



- (21)申請案號：098130589 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 10 日
- (51)Int. Cl. : *B01J23/31 (2006.01)* *B01J23/84 (2006.01)*
B01J35/02 (2006.01) *C07C45/35 (2006.01)*
C07C253/18 (2006.01)
- (30)優先權：2008/09/12 德國 102008042061.1
 2008/09/12 美國 61/096,553
- (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)；繆勒 英格爾 克勞斯 裘泰 MUELLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM (DE)；佩特洛得 裘辰 PETZOLDT, JOCHEN (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
 WO 2005/049200A1
- 審查人員：周志浩
- 申請專利範圍項數：84 項 圖式數：0 共 90 頁

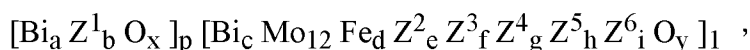
(54)名稱

生產幾何成形觸媒體之方法

PROCESS FOR PRODUCING GEOMETRIC SHAPED CATALYST BODIES

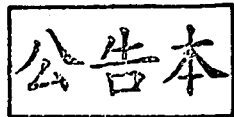
(57)摘要

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：



其中將細粉狀氧化物 $\text{Bi}_a \text{Z}^1_b \text{O}_x$ 及由元素源形成之具有化學計量式 $\text{Bi}_c \text{Mo}_{12} \text{Fe}_d \text{Z}^2_e \text{Z}^3_f \text{Z}^4_g \text{Z}^5_h \text{Z}^6_i$ 之細粉狀混合物以 p: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 $0 < c \leq 0.8$ 。

A process for producing geometric shaped catalyst bodies K whose active material is a multielement oxide of stoichiometry $[\text{Bi}_a \text{Z}^1_b \text{O}_x]_p [\text{Bi}_c \text{Mo}_{12} \text{Fe}_d \text{Z}^2_e \text{Z}^3_f \text{Z}^4_g \text{Z}^5_h \text{Z}^6_i \text{O}_y]_1$, in which a finely divided oxide $\text{Bi}_a \text{Z}^1_b \text{O}_x$ and, formed from element sources, a finely divided mixture of stoichiometry $\text{Bi}_c \text{Mo}_{12} \text{Fe}_d \text{Z}^2_e \text{Z}^3_f \text{Z}^4_g \text{Z}^5_h \text{Z}^6_i$ are mixed in a ratio of p:1, this mixture is used to form shaped bodies and these are treated thermally, where $0 < c \leq 0.8$.



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：98130589 B01J 23/91 (2006.01)

※ 申請日：98.9.10 ※IPC 分類：B01J 23/94 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

生產幾何成形觸媒體之方法

PROCESS FOR PRODUCING GEOMETRIC SHAPED CATALYST

BODIES

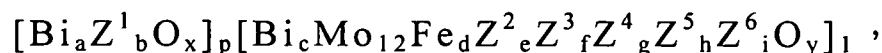
B01J 35/02 (2006.01)

C07C 47/35 (2006.01)

C07C 257/18 (2006.01)

二、中文發明摘要：

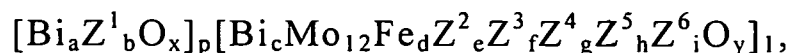
本發明係關於生產幾何成形觸媒體K之方法，該等觸媒體K之活性材料係具有以下化學計量式之多元氧化物：



其中將細粉狀氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 及由元素源形成之具有化學計量式 $\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i$ 之細粉狀混合物以 p: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 $0 < c \leq 0.8$ 。

三、英文發明摘要：

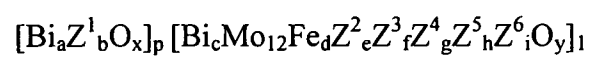
A process for producing geometric shaped catalyst bodies K whose active material is a multielement oxide of stoichiometry



in which a finely divided oxide $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ and, formed from element sources, a finely divided mixture of stoichiometry $\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i$ are mixed in a ratio of p:1, this mixture is used to form shaped bodies and these are treated thermally, where $0 < c \leq 0.8$.

四、指定代表圖：

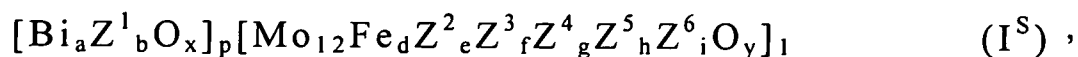
- (一)本案指定代表圖為：(無)
- (二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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^S 之方法，該等觸媒體 K^S 包括具有一般化學計量式I之多元氧化物 I^S 作為活性材料



其中

Z^1 = 鎢或鎢及鉬，其中限制條件係 Z^1 莫耳總量之至少10莫耳%係鎢，

Z^2 = 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^3 = 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^4 = 來自由鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、釩、鉻及鈹組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^5 = 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^6 = 來自由銅、銀及金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，

d = 0.01至5，

e = 1至10，

f = 0.01至2，

g = 0至5，

$h = 0$ 至 10 ,

$i = 0$ 至 1 ,

$p = 0.05$ 至 6 , 且

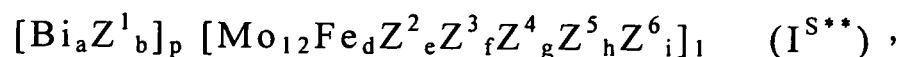
x 、 y = 由 I^S 中除氧以外的該等元素之化合價及頻次所確定之數值 ,

其中

- 預先形成具有粒徑 d_{50}^{A1} 之細粉狀混合氧化物 $Bi_aZ^1_bO_x$ 作為起始材料 A1 , 其中限制條件係 1 微米 $\leq d_{50}^{A1} \leq 100$ 微米 ;
- 在水性介質中使用該多元氧化物 I^S 之組份 $T^S = [Mo_{12}Fe_dZ^2_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hZ^6_iO_y]_1$ 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 之製備期間 , 所使用該等源中之每一者皆通過其直徑 $d_{90}^0 \leq 5$ 微米之分度 Q ,
 - 及
 - 該水性混合物 M 包括化學計量式 I^{S*} 中之該等元素 Mo、Fe、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6

$$Mo_{12}Fe_dZ^2_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hZ^6_i \quad (I^{S*}) ,$$
- 借助於乾燥及調節該分度 d_{90}^{A2} , 使用該水性混合物 M 來獲得具有粒徑 d_{90}^{A2} 之細粉狀起始材料 A2 , 其中限制條件係 400 微米 $\geq d_{90}^{A2} \geq 10$ 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^S 中除氧以外的呈化學計量式 I^{S**} 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 以獲得幾何成形觸媒體 K^S 。

本發明進一步係關於成形觸媒體 K^S 之用途。

【先前技術】

包括多元氧化物 I^S 作為活性材料之幾何成形觸媒體 K^{S*} 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^S (幾何成形觸媒體 K^S) 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氫氧化，即氫存在下之部分氧化。

觸媒 K^S (幾何成形觸媒體 K^S)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氫氧化。

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^S 之性能(目標產物形成(有價值產物形成)之活性及選擇性)開始時隨作業時間增加而增大至最大值(此尤其適用於以下情況：藉由幾何成形觸媒體 K^S 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氣氧化之情況亦係如此)。此伴有幾何成形觸媒體 K^S 之性能增加之作業階段亦稱為幾何成形觸媒體 K^S 之形成階段(或者，簡言之，簡單地稱為「形成」)。通常在不同作業時間下，在目標產物形成之活性及選擇性達到其最大值的過程中，通常會延續數月且在一些情況下甚至會延續一年以上的時間。

幾何成形觸媒體 K^S 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。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，隨著觸媒床之活化增加可逐漸降低為達成期望的部分氧化轉化率(以單次通過觸媒床進入管束反應器中之反應氣體混合物計)所需之鹽浴的入口溫度。觸媒床在較低溫度下之作業通常會延長其壽命。

目標產物選擇性(有價值產物之選擇性)應理解為意指，反應氣體混合物單次通過觸媒床時所形成之有價值產物的莫耳量與欲部分氧化之有機起始化合物之所轉化的莫耳量之比率($\bullet 100$ ，以莫耳%表示)。換言之，有價值產物形成之起始選擇性增大可減少製備特定量有價值產物所需的原料量。

因而，總之，業內通常對幾何成形觸媒體 K^S 感興趣，其

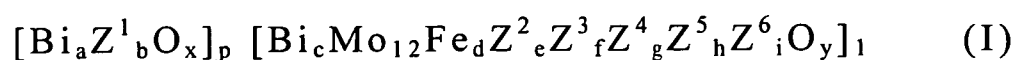
在非均相催化部分氣相氧化之連續作業期間，一方面具有最大起始活性且另一方面可同時確保有價值產物形成之最大起始選擇性。

先前技術中所推薦之幾何成形觸媒體 K^S 的特性特徵係多元氧化物I活性材料之組份 T^S 中不存在元素Bi(參見，例如EP-A 575 897、WO 02/04620)或至多在「備選(also rans)」的情況下包含元素Bi作為可選方案(參見，例如DE-A 10 2007 004 961、WO 2007/017431及德國申請案第102008040093.9號)。先前技術之實驗工作實例在所有情況下皆不包含Bi作為特定多元氧化物 I^S 活性材料之 T^S 組份的成份。

鑒於該等事實，本發明目的係提供幾何成形體 K^S 及製備其之方法，該等幾何成形體 K^S 在上下文中尤其用於丙烯至丙烯醛及異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化氣相氧化，在部分氧化之連續作業期間，於其長期穩定性盡可能不出現任何明顯降低時，其不但確保有價值產物形成之起始選擇性增大而且具有增大的起始活性。

【發明內容】

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

$Z^1 =$ 鎢或鎢及鉬，其中限制條件係 Z^1 莫耳總量之至少

10莫耳%係鎢，

Z^2 = 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^3 = 來自由鹼金屬、鹼土金屬及鉍組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^4 = 來自由鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、釩及鉻組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^5 = 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^6 = 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，

d = 0.01至5，

e = 1至10，

f = 0.01至2，

g = 0至5，

h = 0至10，

i = 0至1，

p = 0.05至6，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} 之細粉狀混合氧化物 $Bi_aZ^1_bO_x$ 作

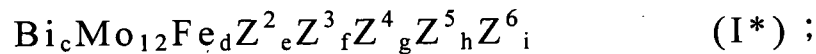
為起始材料 A1，其中限制條件係 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \text{ 微米}$ ；

- 在水性介質中使用多元氧化物 I 之組份 $T = [\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i\text{O}_y]_1$ 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 $d_{90}^0 \leq 5 \text{ 微米}$ 之分度 Q，

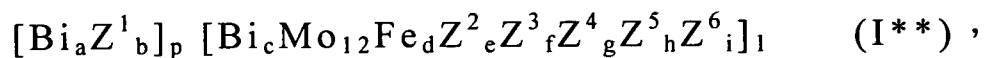
及

- 水性混合物 M 包括化學計量式 I* 中之元素 Bi、Mo、Fe、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6



- 借助於乾燥及調節分度 d_{90}^{A2} ，使用水性混合物 M 來獲得具有粒徑 d_{90}^{A2} 之細粉狀起始材料 A2，其中限制條件係 $400 \text{ 微米} \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \text{ 微米}$ ；

- 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，及
- 在高溫下熱處理該等成形體 V 以獲得幾何成形觸媒體 K，

其中化學計量係數 c 滿足條件 $0 < c \leq 0.8$ 。

根據本發明，較佳地 $c \geq 0.001$ ，有利地 ≥ 0.002 ，且更佳地 $c \geq 0.003$ 或 ≥ 0.005 。

【實施方式】

考慮到本發明幾何成形觸媒體 K 之長期穩定性之態樣(在上下文中，尤其丙烯至丙烯醛或異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化)，就應用方面而言 c 適當地為 ≤ 0.7 或 ≤ 0.6 。

因而，根據本發明尤其有利的 c 值滿足(例如)關係 $0.007 \leq c \leq 0.5$ 、或 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 、或 $0.02 \leq c \leq 0.3$ 、或 $0.03 \leq c \leq 0.2$ 、或 $0.04 \leq c \leq 0.1$ 。根據本發明有利的其他值範圍係 $0.005 \leq c \leq 0.08$ 、或 $0.01 \leq c \leq 0.06$ 之範圍。

另外，根據本發明當 p 為 0.1 至 4、或 0.2 至 3、或 0.2 至 2、或 0.3 至 1 時，此頗為有利。

此外，當多元氧化物 I 中存在之 Bi 之總莫耳量 (n_{Bi}) 與多元氧化物 I 中存在之 Mo 之總莫耳量 (n_{Mo}) 的比率即 $n_{Bi}:n_{Mo}$ 為 (0.3 至 2):12、較佳地 (0.4 至 1.8):12 且更佳地 (0.5 至 1.6):12 時，此對本發明目的有利。

另外，當 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 75 \text{ 微米}$ 、或 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 50 \text{ 微米}$ 、或 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 25 \text{ 微米}$ 時，此對本發明程序有利。 d_{50}^{A1} 之其他較佳值範圍係 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 10 \text{ 微米}$ 、 $1.2 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 8 \text{ 微米}$ 、 $1.5 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 6 \text{ 微米}$ 、 $1.5 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 4 \text{ 微米}$ 及 $2 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 3 \text{ 微米}$ 之範圍。

以相對應之方式，根據本發明當 $300 \text{ 微米} \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \text{ 微米}$ 、或 $200 \text{ 微米} \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \text{ 微米}$ 、或 $170 \text{ 微米} \geq d_{90}^{A2} \geq 30 \text{ 微米}$ 、或 $150 \text{ 微$

米 $\geq d_{90}^{42} \geq 40$ 微米、或 $130 \text{ 微米} \geq d_{90}^{42} \geq 40$ 微米時，此頗為有利。亦有有利的是， $100 \text{ 微米} \geq d_{90}^{42} \geq 50$ 微米。

對於細粉狀起始材料 A2，當亦 $10 \text{ 微米} \leq d_{50}^{42} \leq 100$ 微米、較佳地 $20 \text{ 微米} \leq d_{50}^{42} \leq 60$ 微米時，發現其亦對本發明過程有利。

最後，當細粉狀起始材料 A2 之粒徑 d_{90}^{42} 與細粉狀起始材料 A2 之粒徑 d_{10}^{42} 之比率即 $d_{90}^{42} : d_{10}^{42}$ (以相同長度單位記載) 在 5 至 20 範圍內、較佳地在 10 至 15 範圍內時，此亦對本發明過程有利。

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。作為量測結果所報告之粒徑 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}^0 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 $T=[Bi_c Mo_{12} Fe_d Z_e^2 Z_f^3 Z_g^4 Z_h^5 Z_i^6 O_y]_1$ 中除氧以外的元素之各源必須通過其直徑 $d_{90}^0 \leq 5$ 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 $d_{90}^0 \leq 5$ 微米(當然， d_{90}^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 $d_{90}^0 \leq 5$ 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 $d_{50}^0 \leq 4$ 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 $d_{50}^0 \leq 0.3$ 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、HNO₃、二氧化碳、氨氣、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^2 源係 Z^2 元素之硝酸鹽及硝酸鹽水合物。根據本發明，有利的 Z^3 源係 Z^3 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。用來製備水性混合物M之鈹源較佳地係溶於水的鈹鹽，例如硝酸鹽、碳酸鹽、氫氧化物及/或乙酸鹽、或直接其水溶液。

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 M^{L*} 、或 M^{L**} 情況下)噴霧乾燥而自其獲得。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^2 在本發明製程中較佳地僅為 Co。

Z^3 在本發明製程中較佳地為 K、Cs 及 / 或 Sr，更佳地 K。

Z^5 在本發明製程中較佳地為 Si。

化學計量係數 a 較佳地為 0.3 至 3、較佳地 0.5 至 3 且更佳地 1.5 至 2.5。

化學計量係數 b 有利地為 1 至 6，尤其有利地為 2 至 5 且極其有利地為 3 至 5。

較佳地根據本發明， Z^1 莫耳總量之至少 20 莫耳%、更好地至少 40 莫耳%或至少 50 莫耳%、且甚至更好地至少 60 莫耳%或至少 80 莫耳%、且最好至少 90 莫耳%或 100 莫耳%係鎢。

化學計量係數 e 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 f 有利地為 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 d 有利地為 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 h 較佳地為 >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 g 及 i 二者可同時為 0，但亦可獨立地假定除 0 以外的值。

此意味著工作實例 B1 至 B13 及比較實例 V1 至 V15 (因而該等成為實例) 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) 使用細粉狀起始材料 A2 實施，該細粉狀起始材料 A2 之相應的化學計量式 I* 係 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.01}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{4}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.02}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Sb}_{0.2}\text{Co}_{4.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Bi}_{0.03}\text{W}_{0.1}\text{K}_{0.06}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Sb}_{0.2}\text{Co}_{4.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{W}_{0.1}\text{K}_{0.06}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.05}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.7}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_5\text{Fe}_1\text{Ni}_3\text{W}_{0.5}\text{Bi}_{0.1}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_5\text{Fe}_1\text{Ni}_3\text{W}_{0.5}\text{Bi}_{0.8}\text{K}_{0.1}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.02}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.1}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.2}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.01}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.02}\text{Gd}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.03}\text{Y}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.01}\text{Er}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.02}\text{Sm}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.06}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.03}\text{Dy}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.02}\text{Yb}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.03}\text{Tb}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.05}\text{Ho}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.04}\text{Ce}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.06}\text{La}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 。使用實例 B1 之細粉狀

起始材料A2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作為偏鎢酸銨添加至溶液A中。

同時，在所有上述構造中，且在工作實例B1至B13中， d_{50}^{A1} 亦可為2.2微米、或2.4微米、或2.6微米、或2.8微米、或3.0微米、或3.5微米、或4.0微米、或4.5微米、或5.0微米、或5.5微米、或6.0微米、或6.5微米、或7.0微米。

此外，在所情況上述情況下，包含全部工作實例B1至B13， d_{90}^{A2} 亦可為50微米、或52微米、或54微米、或56微米、或58微米、或60微米、或62微米、或64微米、或66微米、或68微米、或70微米、或72微米、或74微米、或76微米、或78微米、或80微米、或82微米、或84微米、或86微米、或88微米或90微米。作為實例，在所有上述情況下， $d_{50}^{A1}=2.4$ 微米且 $d_{90}^{A2}=68$ 微米。化學計量係數p亦可為0.25、或0.35、或0.4。

細粉狀混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 可以本身習知之方式預先形成(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之至少一種源及(若適宜)元素Mo之源(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之起始化合物及(若適宜)包括元素Mo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}^{A1} 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、W及Mo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。若亦使用Mo，則所使用Mo源可係(例如)三氧化鉬或四水合七鉬酸鉍。

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}^{A1} (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 $Bi_aZ^1_bO_x$ 係

混合氧化物 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 2 \text{WO}_3)$ 、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{W}_{2.5}\text{O}_{10.5}(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet \frac{1}{2} \text{WO}_3)$ 、 $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet \text{WO}_3)$ 、 $\text{Bi}_2\text{W}_5\text{O}_{18}(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 3 \text{WO}_3)$ 、 $\text{Bi}_2\text{W}_6\text{O}_{21}(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 4 \text{WO}_3)$ 、 $\text{Bi}_2\text{W}_8\text{O}_{27}(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \bullet 6 \text{WO}_3)$ 及 $\text{Bi}_2\text{W}_1\text{O}_6$ ，其中根據本發明 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ 極佳(因此，亦可使用 $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 、或 $\text{Bi}_2\text{W}_5\text{O}_{18}$ 、或 $\text{Bi}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ 、或 $\text{Bi}_2\text{W}_8\text{O}_{27}$ 、或 $\text{Bi}_2\text{W}_1\text{O}_6$ 、或 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 作為粒徑相當於所使用細粉狀 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ 之細粉狀起始材料 A1 來實施工作實例 B1 至 B13 及比較實例 V1 至 V15(包含其用於丙烯部分氧化之用途))。

在混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 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 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 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(及若適宜額外的 Mo 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 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 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Z⁵時，使用d₉₀>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砂石、尤其細粉狀疏水合成砂石(二氧化矽)者。合成砂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，合成砂石由於其表面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砂石及自沉澱砂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(在發煙砂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。

尤其在沉澱砂石之情況下，在50至90°C之溫度下邊劇烈攪拌邊將氣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砂石之製備。疏水沉澱砂石之市售產品係(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 d_{50} 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米²/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/或三氮化硼。在相應成形之上下文中額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，額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)而至少部分以氣體形式自觸媒體散逸。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劑合物(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本身直接壓縮成成形體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

空心圓柱體(環)之情況下，1至3毫米之壁厚通常係適宜的。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。在實心圓柱體情況下，外徑亦可為1至10毫米。

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 $12\text{ N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{ N}$ 。SD較佳地 $\geq 13\text{ N}$ 且 $\leq 24\text{ N}$ 、或 $\geq 14\text{ N}$ 且 $\leq 22\text{ N}$ 、且最佳地 $\geq 15\text{ N}$ 且 $\leq 20\text{ N}$ 。

側向抗碎強度之實驗測定係如文件WO 2005/030393及WO 2007/017431中所述來實施。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 184790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被稱為未承載觸媒(成形未承載觸媒體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 。

另外，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。

在全部實例及比較實例中，最終煅燒係在 $\leq 490^{\circ}\text{C}$ 、尤其 $\leq 475^{\circ}\text{C}$ 之最終煅燒溫度下達成。其一種原因在於，在工業規模上，於較高最終煅燒溫度範圍內，能量消耗及在存在空氣之最終煅燒情況下石墨燃燒之危險增加至較大比例程度。此外，所得幾何成形觸媒體K之長期穩定性可因最終煅燒溫度及/或最終煅燒時間過高而受損。在根據本發明

有利的成形體V熱處理之另一實施例中，超過465°C(但不超過490°C)且在 $\geq 465^\circ\text{C}$ 之溫度窗下之處理時間延長至2至10小時。

然而，原則上，全部實例及比較實例亦可在該文件中所達成或實施之其他方面不變的條件下於430°C、或432°C、或434°C、或436°C、或438°C、或440°C、或442°C、或444°C、或446°C、或448°C、或450°C、或452°C、或454°C、或456°C、或458°C、或460°C、或462°C、或464°C、或466°C、或468°C、或470°C、或472°C、或474°C或475°C之最終煅燒溫度下實施。

然而，全部工作實例B1至B13中及全部比較實例V1至V16(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。然而，其同樣(例如，在全部實

例及比較實例之情況下)可由25體積% N₂及75體積%空氣、或50體積% N₂及50體積%空氣、或75體積% N₂及25體積%空氣、或100體積% N₂(尤其在該文件中所達成或實施之實例及比較實例之情況下)之靜止或運動混合物組成。

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。有利地根據本發明，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。此可極為實質地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所使用的成形助劑。此分解階段經常在將煅燒材料加熱至≥350°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。

根據本發明產生之成形未承載觸媒體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承載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，承載材料無孔(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產生之成形未承載觸媒體K所獲得之活性材料粉末。

此外，除本發明條件滿足化學計量係數c之外，當乘積之值F(幾何成形觸媒體K之穩定性值F)

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (p/2)^{-1}$$

≥ 820 時，其中兩直徑 d_{50}^{A1} 、 d_{90}^{A2} 皆以長度單元微米使用以形成產物，此對於本發明幾何成形觸媒體K(尤其當其作為觸媒用於丙烯至丙烯醛或異丁烯至甲基丙烯醛之非均相催化部分氣相氧化時)之極為顯著的長期穩定性頗為有利。

較佳地根據本發明， $F \geq 830$ ，較佳地 ≥ 840 且甚至更佳地 ≥ 850 。

尤其有利地， $F \geq 870$ 或 ≥ 900 、且尤其有利地， $F \geq 950$ 或 ≥ 1000 。極其有利地， $F \geq 1050$ 、或 ≥ 1100 或 ≥ 1500 、或 ≥ 2000 。

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所述目標，F較佳地 ≤ 5000 或 ≤ 4000 ，有時 ≤ 2500 、或 ≤ 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 $5000 \geq F \geq 1000$ 、或 $4000 \geq F \geq 2000$ 、或 $2500 \geq F \geq 850$ 、或 $2450 \geq F \geq 900$ 、或 $2400 \geq F \geq 950$ 。

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

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

當形成期間所產生之活性在部分氧化之其他作業中盡可能慢地降低時，本發明幾何成形觸媒體K或包括其之觸媒床的長期穩定性尤為顯著。如(例如)由文件WO 2005/42459及WO 2005/49200所推薦之定期重複再生處理可額外延長觸媒壽命。

增大之化學計量係數c可降低本發明幾何成形觸媒體K之長期穩定性。增大之 d_{50}^{A1} 、 d_{50}^{A2} 及 d_{90}^{A2} 值及減小之化學計量係數p具有反面影響。

本發明鈹摻雜可使 d_{50}^{A1} 、 d_{50}^{A2} 及 d_{90}^{A2} 採用相對較大的值且使化學計量係數p採用相對較小的值，但不會使起始活性及起始選擇性出現任何明顯損失。總之，因而，相對較高的F及F*值可借助令人滿意的起始活性及令人滿意的起始選擇性獲得。

在本發明製程中，除條件滿足F值外，若該條件亦滿足產物之值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)，

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0.7} \cdot (p/2)^{-1}$$

$F^* \geq 15$ (較佳地 ≥ 18)、更佳地 35 或 $25 \geq F^* \geq 18$ ，則與迄今為止已作出之論述相比其亦有利。

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^S 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)，人們亦發現，如上所述可獲得之環形未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承載觸媒體 K 仍具有此優點。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承載觸媒體 K(例如環形成形未承載觸媒體 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承載觸媒體K(例如環形成形未承載觸媒體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_2O ，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_2O 。

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°C。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，或不同幾何形狀之成形觸媒體K可以實質上均勻的混合物使用。在欠佳程序中，成形觸媒體K之活性組成亦可沿觸媒裝料方向改變。

通常，如上所述，觸媒裝料適當地經配置，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合物流向增大(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合物之量減少。

對於使用如上所述可獲得之環形成形未承載觸媒體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，當使用如作為觸媒所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。

本發明幾何成形觸媒體K之形成亦可藉由在基本上均一的轉化率下於裝載起始反應氣體混合物之觸媒裝料之負載增大情況下實施之來加速。

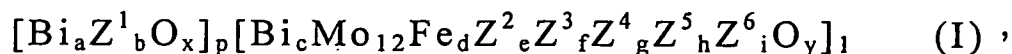
另外，根據本發明可獲得之幾何成形觸媒體K通常非常適合作為具有增大之起始活性及增大之目標產物形成選擇性之觸媒，用於包括3至6(即3、4、5或6)個碳原子之烷烴(尤其丙烷)、烷醇、烷醛、烯烴及烯醛至(例如)烯系不飽和醛及/或羧酸、及相應腈(具體而言丙烯至丙烯腈及2-甲

基丙烯或第三丁醇(或其甲基醚)至甲基丙烯腈之氫氧化)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。

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B13及比較實例V1至V16)，如德國申請案第102008040093.9號及第102008040094.7號(尤其有利地根據申請案第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之多元氧化物I作為活性材料



其中

Z^1 = 鎢或鎢及鉬，其中限制條件係 Z^1 莫耳總量之至少10莫耳%係鎢，

Z^2 = 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^3 = 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^4 = 來自由鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、釩及鉻組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^5 = 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^6 = 來自由銅、銀、金、鈇、鏷及鏷系元素組成之群

102年1月4日修正替換頁

之一種元素或一種以上的元素，

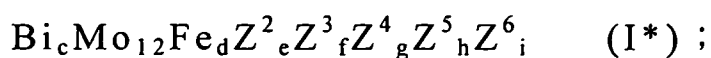
- a = 0.1至3，
- b = 0.1至10，
- d = 0.01至5，
- e = 1至10，
- f = 0.01至2，
- g = 0至5，
- h = 0至10，
- i = 0至1，
- p = 0.05至6，且

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，

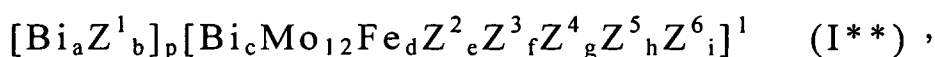
其中

- 預先形成具有粒徑 d_{50}^{A1} 之細粉狀混合氧化物 $Bi_aZ^1_bO_x$ 作為起始材料A1，其中限制條件係 $1\text{微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 100\text{微米}$ ；
- 在水性介質中使用該多元氧化物I之組份 $T = [Bi_cMo_{12}Fe_dZ^2_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hZ^6_iO_y]_1$ 中除氧以外的該等元素之源，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 Bi、Mo、Fe、Z²、Z³、Z⁴、Z⁵及 Z⁶



- 借助於乾燥及調節該分度 d_{90}^{42} ，使用該水性混合物 M 來獲得具有粒徑 d_{90}^{42} 之細粉狀起始材料 A2，其中限制條件係 $400 \text{ 微米} \geq d_{90}^{42} \geq 10 \text{ 微米}$ ；
- 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，

其中化學計量係數 c 滿足條件 $0 < c \leq 0.8$ 。

2. 根據實施例 1 之方法，其中 $c \geq 0.001$ 。
3. 根據實施例 1 之方法，其中 $c \geq 0.002$ 。
4. 根據實施例 1 之方法，其中 $c \geq 0.005$ 。
5. 根據實施例 1 至 4 中任一實施例之方法，其中 $c \leq 0.7$ 。
6. 根據實施例 1 至 4 中任一實施例之方法，其中 $c \leq 0.6$ 。
7. 根據實施例 1 之方法，其中 $0.007 \leq c \leq 0.5$ 。
8. 根據實施例 1 之方法，其中 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。
9. 根據實施例 1 之方法，其中 $0.02 \leq c \leq 0.3$ 。

10. 根據實施例1之方法，其中 $0.03 \leq c \leq 0.2$ 。
11. 根據實施例1之方法，其中 $0.04 \leq c \leq 0.1$ 。
12. 根據實施例1之方法，其中 $0.005 \leq c \leq 0.08$ 。
13. 根據實施例1之方法，其中 $0.01 \leq c \leq 0.06$ 。
14. 根據實施例1至13中任一實施例之方法，其中p為0.1至4。
15. 根據實施例1至13中任一實施例之方法，其中p為0.2至3。
16. 根據實施例1至13中任一實施例之方法，其中p為0.3至1。
17. 根據實施例1至16中任一實施例之方法，其中該多元氧化物I中存在之Bi之總莫耳量 n_{Bi} 與該多元氧化物I中存在之Mo之總莫耳量 n_{Mo} 的 $n_{Bi}:n_{Mo}$ 比率為0.3至2:12。
18. 根據實施例17之方法，其中 $n_{Bi}:n_{Mo}$ 為0.4至1.8:12。
19. 根據實施例17之方法，其中 $n_{Bi}:n_{Mo}$ 為0.5至1.6:12。
20. 根據實施例1至19中任一實施例之方法，其中1微米 $\leq d_{50}^{A1} \leq 50$ 微米。
21. 根據實施例1至19中任一實施例之方法，其中1微米 $\leq d_{50}^{A1} \leq 10$ 微米。
22. 根據實施例1至19中任一實施例之方法，其中1.5微米 $\leq d_{50}^{A1} \leq 6$ 微米。
23. 根據實施例1至19中任一實施例之方法，其中2微米 $\leq d_{50}^{A1} \leq 3$ 微米。
24. 根據實施例1至23中任一實施例之方法，其中200微米

$\geq d_{90}^{A2} \geq 20$ 微米。

25. 根據實施例 1 至 23 中任一實施例之方法，其中 150 微米 $\geq d_{90}^{A2} \geq 40$ 微米。
26. 根據實施例 1 至 23 中任一實施例之方法，其中 100 微米 $\geq d_{90}^{A2} \geq 50$ 微米。
27. 根據實施例 1 至 26 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 $10 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 100$ 微米。
28. 根據實施例 1 至 26 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 $20 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A2} \leq 60$ 微米。
29. 根據實施例 1 至 28 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_{90}^{A2} 與該細粉狀起始材料 A2 之該粒徑 d_{10}^{A2} 的比率係在 5 至 20 之範圍內。
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 $d_{90}^0 \leq 3$ 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 $d_{90}^0 \leq 1$ 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 $d_{90}^0 \leq 0.5$ 微米。
33. 根據實施例 1 至 32 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。
34. 根據實施例 1 至 32 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。

35. 根據實施例1至34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。
36. 根據實施例1至35中任一實施例之方法，其中 $Z^2=Co$ 。
37. 根據實施例1至36中任一實施例之方法，其中 $Z^3=K$ 、 Cs 及/或 Sr 。
38. 根據實施例1至37中任一實施例之方法，其中 $Z^5=Si$ 。
39. 根據實施例1至38中任一實施例之方法，其中 a 為0.5至3。
40. 根據實施例1至38中任一實施例之方法，其中 a 為1.5至2.5。
41. 根據實施例1至40中任一實施例之方法，其中 b 為2至5。
42. 根據實施例1至40中任一實施例之方法，其中 b 為3至5。
43. 根據實施例1至42中任一實施例之方法，其中該 Z^1 莫耳總量之至少20莫耳%係鎢。
44. 根據實施例1至42中任一實施例之方法，其中該 Z^1 莫耳總量之至少80莫耳%係鎢。
45. 根據實施例1至42中任一實施例之方法，其中該 Z^1 之莫耳總量係鎢。
46. 根據實施例1至45中任一實施例之方法，其中 e 為3至8。

47. 根據實施例 1 至 45 中任一實施例之方法，其中 e 為 4 至 7。
48. 根據實施例 1 至 47 中任一實施例之方法，其中 f 為 0.03 至 1。
49. 根據實施例 1 至 48 中任一實施例之方法，其中 d 為 1 至 4。
50. 根據實施例 1 至 49 中任一實施例之方法，其中 h 為 0.1 至 8。
51. 根據實施例 1 至 49 中任一實施例之方法，其中 h 為 0.5 至 3。
52. 根據實施例 1 至 51 中任一實施例之方法，其中該細粉狀混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 係混合氧化物 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ 。
53. 根據實施例 1 至 52 中任一實施例之方法，其中該產物之值 F

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (p/2)^{-1}$$

≥ 820 ，其中該兩粒徑 d_{50}^{A1} 及 d_{90}^{A2} 皆以長度單位微米記載。

54. 根據實施例 53 之方法，其中 $1000 \leq F \leq 5000$ 。
55. 根據實施例 53 之方法，其中 $2000 \leq F \leq 4000$ 。
56. 根據實施例 1 至 55 中任一實施例之方法，其中該乘積之值 F^*

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0.7} \cdot (p/2)^{-1}$$

≥ 15 ，其中該兩粒徑 d_{50}^{A1} 及 d_{50}^{A2} 皆以長度單位微米記載。

57. 根據實施例 56 之方法，其中 $35 \geq F^* \geq 18$ 。
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。
59. 根據實施例 1 至 58 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。
60. 根據實施例 1 至 59 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。
61. 根據實施例 60 之方法，其中該壓縮係藉由擠出或製錠達成。
62. 根據實施例 1 至 61 中任一實施例之方法，其中該幾何成形體 V 係環。
63. 根據實施例 62 之方法，其中該環形成形體 V 之側向抗碎強度 SCS 滿足條件 $12\text{ N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{ N}$ 。
64. 根據實施例 1 至 61 中任一實施例之方法，其中該幾何成形體 V 係球體。
65. 根據實施例 1 至 61 中任一實施例之方法，其中該幾何成形體 V 係實心圓柱體。
66. 根據實施例 62 或 63 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. 根據實施例 64 之方法，其中該球體直徑為 2 至 10 毫米。
68. 根據實施例 65 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。

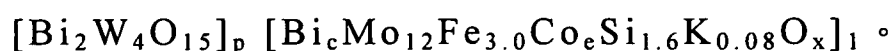
69. 根據實施例1至59中任一實施例之方法，其中幾何成形體V係利用細粉狀起始材料A3借助於液體黏結劑藉由將該細粉狀起始材料A3塗覆至該幾何成形承載體之表面而形成。
70. 根據實施例1至69中任一實施例之方法，其中在該等成形體V之熱處理期間，溫度超過350°C但該溫度不超過600°C。
71. 根據實施例1至69中任一實施例之方法，其中在該等成形體V之熱處理期間，該溫度超過420°C但該溫度不超過500°C。
72. 根據實施例1至71中任一實施例之方法，其中該熱處理係在空氣存在下達成。
73. 根據實施例1至68中任一項或根據實施例70至72中任一實施例之方法，其中該成形觸媒體K係成形未承載觸媒體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. 一種成形觸媒體，其可藉由根據實施例1至73中任一實施例之方法獲得。
75. 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承載觸媒體且可藉由根據實施例1至68中任一實施例之方法獲得。
76. 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74之成形觸媒體或根據實施例75之觸媒。

77. 根據實施例76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。
78. 根據實施例76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。
79. 根據實施例76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。
80. 一種根據實施例74之成形觸媒體或根據實施例75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。
81. 根據實施例80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產生環形成形未承載觸媒體B1至B13及環形比較成形觸媒體V1至V16：



- 1) 比較環形成形未承載觸媒體V1($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生
 - a) 細粉狀起始材料A1 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3$)之產生

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°C 下於20分鐘內將 25°C 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°C 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°C 硝酸中之773公斤硝酸鉍水溶液(11.3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°C 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 $300 \pm 10^\circ\text{C}$ ，氣體出口溫度為 $100 \pm 10^\circ\text{C}$ ，盤速為18 000 rpm，通量為200升/小時且空氣速率為 $1800\text{米}^3(\text{STP})/\text{小時}$ 。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 2θ=28.4°(CuKα 輻射)處之反射強度與 Bi₂W₂O₉ 在 2θ=30.0° 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 研磨如此獲得之預先形成的煅燒混合氧

化物，以使所累積細粉狀起始材料A1之 d_{50} 值(在2.0巴絕對分散壓力下量測)為 $d_{50}^{A1}=2.45$ 微米($d_{10}^{A1}=1.05$ 微米， $d_{90}^{A1}=5.9$ 微米)，BET表面積為 0.8 米²/克且 γ -Bi₂WO₆含量為3強度%(=100%•int. r.)。隨後使細粉狀起始材料A1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%(以細粉狀起始材料A1計)的Sipernat[®] D17細粉狀疏水SiO₂(堆積密度：150克/升；SiO₂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。

b) 細粉狀起始材料A2 (Mo₁₂Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08})之產生

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MoO₃，7.0-8.5重量%的NH₃，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)。

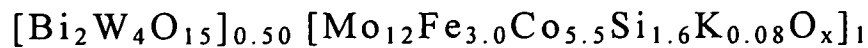
藉由在具有錯臂攪拌器之1.75米³水加熱不銹鋼夾套容器中於60°C下首先裝入溫度60°C下的282.0公斤硝酸鈷(II)水溶液(12.5重量%的Co，使用硝酸由得自MFT Metals &

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°C 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°C 下。隨後，在保持 60°C 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°C 下再攪拌15分鐘。隨後，將得自Grace之19.9公斤Ludox TM 50矽石溶膠(50.1重量%的 SiO_2 ，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°C 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： $350\pm 10^{\circ}\text{C}$ ，氣體出口溫度： $140\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，盤速：15000 rpm，通量：270公斤/小時，空氣速率 2100米^3 (STP)/小時)實施噴霧乾燥。所得噴霧粉末(=細粉狀起始材料A2)之灼燒損失為30.0重量%(在 600°C 下於空氣中灼燒3小時)且 d_{90}^{A2} 值(在2.0巴絕對分散壓力下量測)為59.6微米($d_{10}^{A2}=4.5$ 微米， $d_{50}^{A2}=26.3$ 微米)。

c) 比較環形成形未承載觸媒體V1之產生

使包括所添加Sipernat[®] D17之細粉狀起始材料A1與細粉狀起始材料A2以具有以下化學計量式之多金屬氧化物活性材料所需之量



(總量：3公斤)在具有與平板反向旋轉之刀片頭(平板速度：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)中於5分鐘內均勻混合。以先前所述之整體材料計，以約30 rpm之速度在筒箍混合器(輪直徑：650毫米，筒體積：5升)中經30分鐘另外均勻混合1重量%的得自Timcal AG之TIMREX® T44石墨($d_{50}=20.8$ 微米)。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10 2008 040 093.9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5×3×2毫米(A(外徑)×H(高度)×I(內徑))且側向抗碎強度為 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 x 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分鐘內自室溫(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% N₂及75體積%空氣、或50體積% N₂及50體積%空氣、或75體積% N₂及25體積%空氣、或100體積% N₂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°C。將225°C保持2小時，然後在23分鐘內將溫度進一步升高至270°C。同樣將該溫度保持1小時，然後在177分鐘內將其實質上以直線方式升高至462±1°C。將此最終煅燒溫度保持10小時。此後，在約12小時內冷卻至25°C。

所得環形比較成形未承載觸媒體V1中存在之鉍之總莫耳量與存在之鉬之總莫耳量的比率 n_{Bi}/n_{Mo} 為1/12。

2) 環形比較成形未承載觸媒體V2($[Bi_2W_4O_{15}]_{0.60} [Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$)之產生

V2係如1)中針對V1所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟1c)中，調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[Bi_2W_4O_{15}]_{0.60} [Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$ 。 n_{Bi}/n_{Mo} 比率為1.2/12。

3) 非本發明成形未承載觸媒體V3($[Bi_2W_4O_{15}]_{0.45} [Mo_{12}Fe_{3.0}Co_{5.5}Si_{1.6}K_{0.08}O_x]_1$)之產生

V3係如1)中針對V1所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟1c)中，調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.45}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.9/12。

4) 環形比較成形未承載觸媒體 V4($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.35}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V4係如 1) 中針對 V1 所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟 1c) 中，調節起始材料 A1 與起始材料 A2 之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.35}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.7/12。

5) 環形比較成形未承載觸媒體 V5($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V5係如 1) 中針對 V1 所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟 1c) 中，調節起始材料 A1 與起始材料 A2 之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.5/12。

6) 環形成形未承載觸媒體 V6($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V6係如 1) 中針對 V1 所述來產生，只是不同之處在於，在起始材料 A2 之製備中，在製程步驟 1b) 中，噴霧塔中霧化器盤之速度增大至 18 000 rpm。如此所得之噴霧粉末的灼燒損失為 30.0 重量%(在空氣中於 600°C 下煅燒 3 小時)且 d_{50}^{42} 值(在 2.0 巴絕對分散壓力下量測)為 47.1 微米 ($d_{10}^{42}=3.9$ 微米， $d_{50}^{42}=20.3$ 微米)。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 1/12。

7) 環形成形未承載觸媒體 V7($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V7係如6)中針對V6所述來產生，只是不同之處在於，在起始材料A1之製備中，在製程步驟1a)中，增大通量以得到3.0微米之 d_{50}^{A1} 值(在2.0巴絕對分散壓力下量測)($d_{10}^{A1}=1.10$ 微米， $d_{90}^{A1}=13.9$ 微米)。BET表面積為0.5米²/克且 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 含量為4強度%。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1/12。

8) 環形比較成形未承載觸媒體 V8($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V8係如6)中針對V6所述來產生，只是不同之處在於，在起始材料A1之製備中，在製程步驟1a)中，降低通量以產生2.10微米之 d_{50}^{A1} 值(在2.0巴絕對分散壓力下量測)($d_{10}^{A1}=0.92$ 微米， $d_{90}^{A1}=4.7$ 微米)。BET表面積為1.2米²/克且 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 含量為4強度%。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1/12。

9) 環形比較成形未承載觸媒體 V9($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V9係如6)中針對V6所述來產生，只是不同之處在於，在起始材料A1之製備中，在製程步驟1a)中，在交叉流動分級磨機中研磨之後於螺旋射流磨機(注射壓力：8巴)中進一步研磨，以產生1.60微米之 d_{50}^{A1} 值(在2.0巴絕對分散壓力下量測)($d_{10}=0.78$ 微米， $d_{90}=3.3$ 微米)。BET表面積為1.9米²/克且 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 含量為4強度%。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1/12。

10) 環形比較成形未承載觸媒體 V10($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V10係如9)中針對V9所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟1c)之煅燒中，最終煅燒溫度確定為 $457\pm 1^\circ\text{C}$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1/12。

11) 環形比較成形未承載觸媒體 V11($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V11係如10)中針對V10所述來產生，只是不同之處在於，在起始材料A2之製備中，在製程步驟1b)中，將噴霧塔中霧化器盤之速度降低至12 500 rpm。如此所得之噴霧粉末的灼燒損失為30.0重量%(在空氣中於 600°C 下煅燒3小時)且 d_{90}^{42} 值(在2.0巴絕對分散壓力下量測)為80.3微米($d_{10}^{42}=7.0$ 微米， $d_{50}^{42}=39.4$ 微米)。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1/12。

12) 環形比較成形未承載觸媒體 V12($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V12係如11)中針對V11所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟1c)中，調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為0.2/12。

13) 環形比較成形未承載觸媒體 V13($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V13係如12)中針對V12所述來產生，只是不同之處在於，在煅燒中，在製程步驟1c)中，最終煅燒溫度確定為 $470\pm 1^\circ\text{C}$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為0.2/12。

14) 環形成形未承載觸媒體 V14($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}$

$[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 之產生

V14係如8)中針對V8所述來產生，只是不同之處在於，在起始材料A2之製備中，在製程步驟1b)中，將噴霧塔中霧化器盤之速度降低至12 500 rpm。如此所得之噴霧粉末的灼燒損失為30.0重量%(在空氣中於600°C下煅燒3小時)且 d_{90}^{A2} 值(在2.0巴絕對分散壓力下量測)為80.3微米($d_{10}^{A2}=7.0$ 微米， $d_{50}^{A2}=39.4$ 微米)。n_{Bi}/n_{Mo}為1.0/12。

15) 環形成形未承載觸媒體 V15($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}$
 $[\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V15係如1)中針對V1所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之205.7公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

ii) 在V15之產生中，在製程步驟1c)中，調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。n_{Bi}/n_{Mo}為2/12。 d_{90}^{A2} 為59.9微米。

16) 環形成形未承載觸媒體 V16($[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}$
 $\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

V16係如1)中針對V1所述來產生，只是有以下不同：

i) 在用於起始材料A2之溶液B之產生中，將硝酸鈷(II)水溶液之量增大至358.9公斤。

ii) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之123.4公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

iii) 在V16之產生中，在製程步驟1c)中，省去在Eirich強烈混合器中與起始材料A1摻和。因而 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為0.6/12。 d_{90}^{42} 為59.4微米。

17) 環形成形未承載觸媒體 B1($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B1係如5)中針對V5所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之4.2公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

ii) 在B1之產生中，在製程步驟1c)中，調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$([\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1)$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為0.5/12。 d_{90}^{42} 為59.5微米。

18) 環形成形未承載觸媒體 B2($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B2如17)中針對B1所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟1c)之煅燒中，最終煅燒溫度確定為 $470 \pm 1^\circ\text{C}$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為0.5/12。

19) 環形成形未承載觸媒體 B3($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B3係如 5) 中針對 V5 所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料 A2 之產生中，在 60°C 下邊攪拌 (70 rpm) 邊將溶液 B 排放至溶液 A 之前，將得自製程步驟 1a) 在 60°C 之溫度下溶於硝酸之 6.3 公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液 B 中且隨後在 60°C 下再攪拌 30 分鐘。

ii) 在 B3 之產生中，在製程步驟 1c) 中，調節起始材料 A1 與起始材料 A2 之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.5/12。 d_{90}^{42} 為 59.6 微米。

20. 環形成形未承載觸媒體 B4($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B4係如 19) 中針對 B3 所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟 1c) 之煅燒中，最終溫度確定為 $470 \pm 1^\circ\text{C}$ 。
 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.5/12。

21. 環形成形未承載觸媒體 B5($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.345}[\text{Bi}_{0.01}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B5係如 4) 中針對 V4 所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料 A2 之產生中，在 60°C 下邊攪拌 (70 rpm) 邊將溶液 B 排放至溶液 A 之前，將得自製程步驟 1a) 在 60°C 之溫度下溶於硝酸之 2.1 公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液 B 中且隨後在 60°C 下再攪拌 30 分鐘。

ii) 在B5之產生中，在製程步驟1c)中調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.345}[\text{Bi}_{0.01}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.7/12，其與V4相同。 $d_{\%}^{A2}$ 為 59.8微米。

22. 環形成形未承載觸媒體 B6($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.34}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B6係如4)中針對V4所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之4.2公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

ii) 在B6之產生中，在製程步驟1c)中，調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.34}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.7/12，其與V4相同。 $d_{\%}^{A2}$ 為 60.0微米。

23. 環形成形未承載觸媒體 B7($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.325}[\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B7係如4)中針對V4所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之10.6公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

ii) 在B7之產生中，在製程步驟1c)中調節起始材料A1

與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.325}[\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.7/12，其與V4相同。 d_{90}^{42} 為 59.6 微米。

24. 環形成形未承載觸媒體 B8($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30}[\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B8係如4)中針對V4所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之21.1公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

ii) 在B8之產生中，在製程步驟1c)中調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30} [\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.7/12，其與V4相同。 d_{90}^{42} 為 59.4 微米。

25. 環形成形未承載觸媒體 B9($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30} [\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B9係如24)中針對B8所述來產生，只是不同之處在於，在製程步驟1c)之煅燒中，最終溫度確定為 $457 \pm 1^\circ\text{C}$ 。
 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為 0.7/12。

26) 環形成形未承載觸媒體 B10($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B10係如1)中針對V1所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之

溫度下溶於硝酸之61.7公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

ii) 在B10之生產中，在製程步驟1c)中調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1.3/12。 d_{90}^{A2} 為59.7微米。

27) 環形成形未承載觸媒體 B11($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B11係如1)中針對V1所述來產生，只是有以下不同：

i) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之123.4公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

ii) 在B11之產生中，在製程步驟1c)中調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1.6/12。 d_{90}^{A2} 為59.9微米。

28) 環形成形未承載觸媒體 B12($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25} [\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B12係如1)中針對V1所述來產生，只是有以下不同：

i) 在用於起始材料A2之溶液B之產生中，將硝酸鈷(II)水溶液之量增大至358.9公斤。

ii) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C

之溫度下溶於硝酸之123.4公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

iii) 在B12之產生中，在製程步驟1c)中調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒時產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1.1/12。 d_{90}^{A2} 為59.4微米。

29) 環形成形未承載觸媒體 B13($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之產生

B13係如1)中針對V1所述來產生，只是有以下不同：

i) 在用於起始材料A2之溶液B之產生中，將硝酸鉍(II)水溶液之量增大至358.9公斤。

ii) 在起始材料A2之產生中，在60°C下邊攪拌(70 rpm)邊將溶液B排放至溶液A之前，將得自製程步驟1a)在60°C之溫度下溶於硝酸之123.4公斤硝酸鉍水溶液另外計量至溶液B中且隨後在60°C下再攪拌30分鐘。

iii) 在B13之產生中，在製程步驟1c)中調節起始材料A1與起始材料A2之混合比率以在煅燒後產生以下化學計量式

$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 為1.6/12。 d_{90}^{A2} 為59.4微米。

II) 測定環形成形未承載觸媒體B1至B13及比較環形成形未承載觸媒體V1至V16在藉由其催化之丙烯至丙烯醛之氣相部分氧化中之起始性能。

為了測定環形成形未承載觸媒體B1至B13及V1至V16在藉由其催化之丙烯至丙烯醛之氣相部分氧化中的起始性

能，使環形成形未承載觸媒體B1至B13及V1至V16經受下文所述之測試程序。

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

100克特定環形未承載觸媒B1至B13及V1至V16之觸媒裝料。

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%	之氧，及
85.5體積%	之 N_2 。

出於測定新鮮引入反應管中之固定觸媒床之起始性能之目的，將100升(STP)/小時之起始反應氣體混合物的體積流

(其進入反應管之入口溫度為約30°C)送入反應管中，同時不斷調節鹽浴溫度 T^S (°C)，以使裝料氣體混合物單次通過反應管之丙烯轉化率 C^P (莫耳%)連續地為約95莫耳%。作為起始性能之一種量度，在60小時之作業時間後，在每一情況下皆測定整體目標產物形成(丙烯醛+丙烯酸)之 T^S (反映起始活性)及選擇性 S^{AC+AA} (S^{AC+AA} ，以單次通過反應管所轉化之丙烯之莫耳量的莫耳%表示)。進入反應管之入口壓力為1.2巴絕對壓力。表2及3展示所測定之結果。此外，其另外展示每一情況下60小時之作業時間後所產生之丙烯醛形成之選擇性(S^{AC} (莫耳%))，以及環形成形未承載觸媒體產生中所使用之 d_{50}^{41} (微米)及 d_{90}^{42} (微米)。表2、3亦展示環形成形未承載觸媒體之產生中所使用之最終煅燒溫度($T_{最終煅燒}$ (°C))、及特定相應多元氧化物I活性材料之化學計量式。

表 2

所用環形比較成形觸媒體	d_{50}^{d1} /微米	d_{90}^{d2} /微米	$T_{\text{昇降機}}/^{\circ}\text{C}$	$T^{\text{S}}/^{\circ}\text{C}$	$S^{\text{AC}}/\text{莫耳}\%$	$S^{\text{AC+AA}}/\text{莫耳}\%$
V1 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	462 ± 1	331	86.1	94.3
V2 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.60} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	462 ± 1	335	86.2	94.7
V3 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.45} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	462 ± 1	334	85.1	93.8
V4 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.35} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	462 ± 1	334	81.0	91.9
V5 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	462 ± 1	335	75.5	87.7
V6 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	47.1	462 ± 1	335	85.7	94.2
V7 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	3.0	47.1	462 ± 1	339	81.6	91.9
V8 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.10	47.1	462 ± 1	336	88.0	95.4
V9 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	1.60	47.1	462 ± 1	348	88.6	96.4
V10 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	1.60	47.1	457 ± 1	333	88.3	95.7
V11 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	1.60	80.3	462 ± 1	344	87.1	95.4
V12 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	1.60	80.3	462 ± 1	334	75.7	87.2
V13 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	1.60	80.3	470 ± 1	330	86.4	94.3
V14 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3.0\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.10	80.3	462 ± 1	341	86.1	94.4
V15 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50} [\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.9	462 ± 1	315	86.7	92.7
V16 $\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$	-	59.4	462 ± 1	306	90.9	93.3

表 3

所用環形未承載觸媒	d_{50}^{A1} /微米	d_{50}^{A2} /微米	$T_{最終煅燒}/^{\circ}\text{C}$	$T^S/^{\circ}\text{C}$	$S^{AC}/\text{莫耳}\%$	$S^{AC+AA}/\text{莫耳}\%$	
B1	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.24} [Bi _{0.02} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.5	462 ± 1	307	84.5	91.1
B2	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.24} [Bi _{0.02} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.5	470 ± 1	318	88.2	95.1
B3	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.235} [Bi _{0.03} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	462 ± 1	304	84.5	91.1
B4	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.235} [Bi _{0.03} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	470 ± 1	321	89.0	95.0
B5	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.345} [Bi _{0.01} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.8	462 ± 1	321	83.7	92.0
B6	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.34} [Bi _{0.02} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	60.0	462 ± 1	318	87.4	94.2
B7	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.325} [Bi _{0.05} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	462 ± 1	320	90.6	96.0
B8	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.30} [Bi _{0.1} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.4	462 ± 1	329	91.1	96.6
B9	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.30} [Bi _{0.1} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.4	457 ± 1	317	91.2	96.2
B10	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Bi _{0.3} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.7	462 ± 1	328	91.2	95.8
B11	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Bi _{0.6} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.9	462 ± 1	322	89.5	94.5
B12	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.25} [Bi _{0.6} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{7.0} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.4	462 ± 1	305	91.5	93.9
B13	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Bi _{0.6} Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{7.0} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.4	462 ± 1	307	92.1	94.3

比較實例 V1 至 V16 之全部明顯地表明，在多元氧化物 I 活性材料氧化物之 T 組份不摻雜鈹情況下，不管化學計量式、起始材料 A1、A2 之粒徑及最終煅燒溫度是否存在較大變化，仍不可能產生能使 $T^S \leq 329^\circ\text{C}$ 之觸媒床之起始活性。相比而言，全部工作實例 B1 至 B13 之情況下的 T^S 皆為相似的 $\leq 329^\circ\text{C}$ 之值。

V4 與 B5、B6、B7 及 B8 之比較說明，在基本上全部生產態樣中，在具有相同環形成形觸媒體情況下，其組份 T 採用本發明鈹摻雜之彼等具有增大之起始選擇性 S^{AC} (以及增大之起始活性)。對於 S^{AC+AA} ，此同樣適用。V1 與 B11 及 B10、及 V5 與 B1 及 B3 之比較同樣證實了上述發現。

V15 與 B10 及 B11 比較表明，在基本上全部生產態樣中，在具有相同環形成形觸媒體情況下，T 組份中過度增大之鈹摻雜會降低目標產物形成之起始選擇性 (S^{AC} 、 S^{AC+AA})。

B12 及 B13 與 V16 之比較有力地證實了 $[\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x]_p$ 組份之存在對達成本發明目的之必要性。

實例 B2 與 B1、實例 B4 與 B3、及實例 B8 與 B9 之比較說明，在其他方面基本上相同的生產條件下， $T_{\text{最終煅燒}}$ 之有限增大亦顯著地增大 S^{AC+AA} ，但與本發明 Bi 摻雜相比，其不能同時促進起始活性。

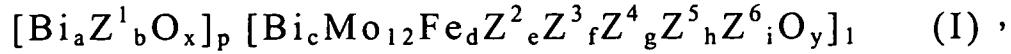
B13 與 B11 之比較表明，在其他方面基本上不變的生產條件下，T 組份中鈷含量增加對起始活性具有有利影響，且相對於 S^{AA} 促進 S^{AC} (丙烯酸形成之選擇性)。

在 2008 年 9 月 12 日提出申請之美國臨時專利申請案第

61/096553號係以文獻參考方式併入本發明申請案中。參照上述教示內容，可對本發明作出多種改變及偏離。因此，可假定，在隨附申請專利範圍之範圍內，本發明可以不同於本文具體所述之方式實施。

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 = 鎢或鎢及鉬，其中限制條件係 Z^1 莫耳總量之至少 10 莫耳%係鎢，

Z^2 = 來自由鎳及鈷組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^3 = 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^4 = 來自由鋅、磷、砷、硼、銻、錫、銻、釩及鉻組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^5 = 來自由矽、鋁、鈦、鎢及鈳組成之群之一種元素或一種以上的元素，

Z^6 = 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，

d = 0.01 至 5，

e = 1 至 10，

f = 0.01 至 2，

g = 0 至 5，

h = 0 至 10，

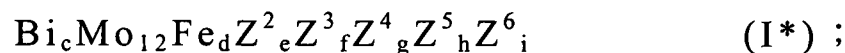
$i = 0$ 至 1 ,

$p = 0.05$ 至 6 , 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 ,

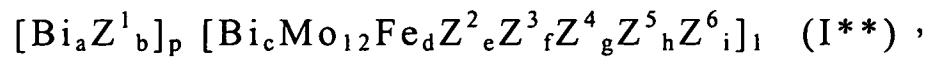
其中

- 預先形成具有粒徑 d_{50}^{A1} 之細粉狀混合氧化物 $Bi_a Z^1_b O_x$ 作為起始材料 $A1$, 其中限制條件係 $1 \text{ 微米} \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \text{ 微米}$;
- 在水性介質中使用該多元氧化物 I 之組份 $T = [Bi_c Mo_{12} Fe_d Z^2_e Z^3_f Z^4_g Z^5_h Z^6_i O_y]_1$ 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 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 Bi 、 Mo 、 Fe 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 及 Z^6



- 借助於乾燥及調節該分度 d_{90}^{A2} , 使用該水性混合物 M 來獲得具有粒徑 d_{90}^{A2} 之細粉狀起始材料 $A2$, 其中限制條件係 $400 \text{ 微米} \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \text{ 微米}$;
- 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，

其中化學計量係數c滿足條件 $0 < c \leq 0.8$ 。

2. 如請求項1之方法，其中 $c \geq 0.001$ 。
3. 如請求項1之方法，其中 $c \geq 0.002$ 。
4. 如請求項1之方法，其中 $c \geq 0.005$ 。
5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中 $c \leq 0.7$ 。
6. 如請求項1至4中任一項之方法，其中 $c \leq 0.6$ 。
7. 如請求項1之方法，其中 $0.007 \leq c \leq 0.5$ 。
8. 如請求項1之方法，其中 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。
9. 如請求項1之方法，其中 $0.02 \leq c \leq 0.3$ 。
10. 如請求項1之方法，其中 $0.03 \leq c \leq 0.2$ 。
11. 如請求項1之方法，其中 $0.04 \leq c \leq 0.1$ 。
12. 如請求項1之方法，其中 $0.005 \leq c \leq 0.08$ 。
13. 如請求項1之方法，其中 $0.01 \leq c \leq 0.06$ 。
14. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中p為0.1至4。
15. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中p為0.2至3。
16. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中p為0.3至1。

17. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該多元氧化物I中存在之Bi之總莫耳量 n_{Bi} 與該多元氧化物I中存在之Mo之總莫耳量 n_{Mo} 之 $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Mo}}$ 比率為0.3至2:12。
18. 如請求項17之方法，其中 $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Mo}}$ 為0.4至1.8:12。
19. 如請求項17之方法，其中 $n_{\text{Bi}}:n_{\text{Mo}}$ 為0.5至1.6:12。
20. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中1微米 $\leq d_{50}^{41} \leq 50$ 微米。
21. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中1微米 $\leq d_{50}^{41} \leq 10$ 微米。
22. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中1.5微米 $\leq d_{50}^{41} \leq 6$ 微米。
23. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中2微米 $\leq d_{50}^{41} \leq 3$ 微米。
24. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中200微米 $\geq d_{90}^{42} \geq 20$ 微米。
25. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中150微米 $\geq d_{90}^{42} \geq 40$ 微米。
26. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中100微米 $\geq d_{90}^{42} \geq 50$ 微米。
27. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該細粉狀起始材料A2之粒徑 d_{50}^{42} 滿足條件10微米 $\leq d_{50}^{42} \leq 100$ 微米。
28. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該細粉狀起始材料A2之粒徑 d_{50}^{42} 滿足條件20微米 $\leq d_{50}^{42} \leq 60$ 微米。
29. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該細粉狀

起始材料 A2 之粒徑 d_{90}^{A2} 對該細粉狀起始材料 A2 之粒徑 d_{10}^{A2} 之比率係在 5 至 20 範圍內。

30. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90}^0 \leq 3$ 微米。
31. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90}^0 \leq 1$ 微米。
32. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中所用該等源中每一者之 $d_{90}^0 \leq 0.5$ 微米。
33. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 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。
34. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 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。
35. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 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。
36. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中 $Z^2 = \text{Co}$ 。
37. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中 $Z^3 = \text{K}$ 、 Cs 及 / 或 Sr 。
38. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中 $Z^5 = \text{Si}$ 。
39. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中 a 為 0.5 至 3。
40. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中 a 為 1.5 至

2.5。

41. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中b為2至5。
42. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中b為3至5。
43. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該 Z^1 莫耳總量之至少20莫耳%係鎢。
44. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該 Z^1 莫耳總量之至少80莫耳%係鎢。
45. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該 Z^1 之莫耳總量係鎢。
46. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中e為3至8。
47. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中e為4至7。
48. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中f為0.03至1。
49. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中d為1至4。
50. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中h為0.1至8。
51. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中h為0.5至3。
52. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該細粉狀混合氧化物 $Bi_aZ^1_bO_x$ 係混合氧化物 $Bi_2W_4O_{15}$ 。
53. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該產物之值F

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (p/2)^{-1}$$

≥820，其中該兩粒徑 d_{50}^{A1} 及 d_{90}^{A2} 均以長度單位微米記載。

54. 如請求項 53 之方法，其中 $1000 \leq F \leq 5000$ 。
55. 如請求項 53 之方法，其中 $2000 \leq F \leq 4000$ 。
56. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中該乘積之值 F^*

$$(d_{50}^{41})^{0.7} \cdot (d_{50}^{42})^{0.7} \cdot (p/2)^{-1}$$

≥ 15 ，其中該兩粒徑 d_{50}^{41} 及 d_{50}^{42} 均應以長度單位微米記載。

57. 如請求項 56 之方法，其中 $35 \geq F^* \geq 18$ 。
58. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中將細粉狀起始材料 A1、細粉狀起始材料 A2 及包括細粉狀疏水砂石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 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中將細粉狀起始材料 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。
60. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 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。
61. 如請求項 60 之方法，其中該壓縮係藉由擠出或製錠達成。
62. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中該幾何成形體 V 係環。
63. 如請求項 62 之方法，其中該環形成形體 V 之側向抗碎強度 SCS 滿足條件 $12 \text{ N} \leq \text{SCS} \leq 25 \text{ N}$ 。
64. 如請求項 1 至 4 及 7 至 13 中任一項之方法，其中該幾何成形體 V 係球體。

65. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該幾何成形體V係實心圓柱體。
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。
68. 如請求項64之方法，其中該球體直徑為2至10毫米。
69. 如請求項65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。
70. 如請求項1至4及7至13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。
71. 如請求項1至4及7至13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。
72. 如請求項1至4及7至13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。
73. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該熱處理係在空氣存在下達成。
74. 如請求項1至4及7至13中任一項之方法，其中該成形觸媒體K係成形未承載觸媒體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

狀材料施加至該幾何成形承載體之表面。

75. 如請求項71之方法，其中該成形觸媒體K係成形未承載觸媒體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施加至該幾何成形承載體之表面。
76. 如請求項73之方法，其中該成形觸媒體K係成形未承載觸媒體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施加至該幾何成形承載體之表面。
77. 一種可藉由如請求項1至76中任一項之方法獲得之成形觸媒體。
78. 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承載觸媒體且可藉由如請求項1至69中任一項之方法獲得。
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，其中該觸媒床包括如請求項77之成形觸媒體或如請求項78之觸媒。
80. 如請求項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. 如請求項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. 如請求項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. 一種如請求項77之成形觸媒體或如請求項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方法中。
84. 如請求項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方法中，或用於丙烯至丙烯腈或異丁烯至甲基丙烯腈之氣相氧化方法中。