



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101622066 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 05

(21) 申请号 200880006576. 1

B01J 23/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 02. 28

B01J 23/888 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 37/02 (2006. 01)

102007010422. 9 2007. 03. 01 DE

C07C 51/25 (2006. 01)

60/892, 419 2007. 03. 01 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 08. 28

CN 1462211 A, 2003. 12. 17, 制备实施例 1.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1109803 A, 1995. 10. 11, 说明书第 10 页

PCT/EP2008/052402 2008. 02. 28

第 2 段至最后一段 .

(87) PCT申请的公布数据

US 7019169 B2, 2006. 03. 28, 说明书第 21 栏

W02008/104577 DE 2008. 09. 04

第 63 行至第 23 栏第 25 行 .

审查员 史立红

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 U · 克勒梅 A · 雷奇利

F · 罗索斯凯 U · 汉孟恩

KJ · 缪勒 - 英格尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

B01J 23/00 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

制备由载体和涂覆于该载体表面的催化活性
组合物组成的催化剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备壳型催化剂的方法, 其中一种细粒混合物作为活性物质涂覆于载体的表面, 所述细粒混合物由一种含有元素 Mo 和 V 的多元素氧化物以及一种钼氧化物或钒氧化物形成剂组成。

1. 一种制备由一种载体和一种涂覆于所述载体表面上的催化活性组合物组成的催化剂的方法,其中所述活性组合物通过一种粘合剂粘附于所述载体的表面,其中所述活性组合物为一种下述物质的细分散混合物:

- 至少一种含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物;

以及

- 至少一种选自钼氧化物和在升高的温度和分子氧的作用下形成钼氧化物的钼化合物的细分散物 S,其中所述钼氧化物是 Mo 和氧的含量为至少 98 重量%的物质,并且以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量 >0 且 ≤ 50 重量%。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述细分散物 S 为 MoO_3 。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述细分散物 S 的比表面积 O_M 为 $\geq 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 且 $\leq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述细分散物 S 的粒径 d_{50} 为 $\geq 1 \mu\text{m}$ 且 $\leq 200 \mu\text{m}$ 。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述活性组合物以 100 至 $300 \mu\text{m}$ 的层厚涂覆于所述载体的表面。

6. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量的下限为 ≥ 0.1 重量%。

7. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量的下限为 ≥ 0.5 重量%。

8. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量的下限为 ≥ 1 重量%。

9. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量的上限为 ≤ 40 重量%。

10. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量的上限为 ≤ 30 重量%。

11. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,所述活性组合物包含 ≥ 1 且 ≤ 30 重量%的细分散物 S。

12. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量 ≥ 5 且 ≤ 20 重量%。

13. 权利要求 1 的方法,其中以含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量 ≥ 5 且 ≤ 15 重量%。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述粘合剂为一种由 20 至 90 重量%的水和一种 10 至 80 重量%的有机化合物组成的溶液。

15. 一种由权利要求 1 至 14 之一的方法可得的催化剂。

16. 一种催化剂,由一种载体和一种涂覆于所述载体表面的催化活性组合物、以及任选地还有粘合剂组成,所述催化活性组合物为一种以下物质的细分散混合物:

- 至少一种含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素化合物;

以及

- 至少一种选自钼氧化物和在升高的温度和分子氧的作用下形成钼氧化物的钼化合物的细分散物 S,其中所述钼氧化物是 Mo 和氧的含量为至少 98 重量%的物质,并且以含有 Mo

和 V 的细分散多元素氧化物的总量为基准,细分散物 S 的总用量 >0 且 ≤ 50 重量 %。

17. 一种丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分气相氧化的方法,其中所述非均相催化部分气相氧化中的催化剂为一种权利要求 16 的催化剂。

制备由载体和涂覆于该载体表面的催化活性组合物组成的 催化剂的方法

[0001] 本发明涉及一种制备由载体和涂覆于所述载体表面的催化活性组合物组成的催化剂（涂覆催化剂）的方法，其中所述活性组合物通过粘合剂粘附于所述催化剂的表面。

[0002] 已知制备上述类型的涂覆催化剂的方法（参见例如 WO 95/11081、WO 2004/108267、WO 2004/108284、US-A 2006/0205978、EP-A 714700 和 DE-A 102005010645）。

[0003] 在大多数情况下，所述活性组合物为一种含有元素 Mo 和 V 的多元素氧化物。术语“多元素氧化物”表示所述活性组合物既含有 Mo、V 和 O（氧），又含有至少一种其它化学元素。

[0004] 在所述催化活性多元素氧化物组合物中，元素 Mo 在除氧外的所有元素的总量中所占的摩尔比例通常为 5 至 95 摩尔%，时常为 10 至 90 摩尔%，且在许多情况下为 15 至 85 摩尔%或 20 至 80 摩尔%。所述催化活性多元素氧化物组合物中所存在的 Mo 与所述催化活性多元素氧化物组合物中所存在的 V 的摩尔比，即 Mo/V，通常为 15 : 1 至 1 : 1，时常为 12 : 1 至 2 : 1。

[0005] 上述类型的催化剂特别适用于将丙烯醛非均相催化部分气相氧化为丙烯酸的部分氧化。

[0006] DE-A 10350822 和 DE-A 102004025445 公开了上述将丙烯醛非均相催化气相部分氧化为丙烯酸的方法可在一个且为同一个固定催化剂床上于长时间内基本连续地实施。

[0007] 然而，所述固定催化剂床在运行期间会损失品质。特别是，其活性会劣化。

[0008] 为了即便如此依然能够使制造及更换相当不便且价格昂贵的固定催化剂床在其加入的反应器中运行一段尽可能长的时间，现有技术中尝试了通过多种不同方式对抗固定催化剂床的老化过程。

[0009] EP-A 990636（例如第 8 页第 13 至 15 行）及 EP-A 1106598（例如第 13 页第 43 至 45 行）提出通过以下方式大体补偿固定催化剂床活性的降低：于运行期间在大致恒定的其它操作条件下逐渐增加固定催化剂床的温度，以便在反应气体混合物单程通过固定催化剂床期间保持丙烯醛的转化率基本不变。

[0010] EP-A 990636 及第 EP-A 1106598 中所提出方法的缺点在于，随着固定催化剂床温度的升高，其老化过程日益加快（例如，促进老化进程的催化剂内的一些特定移动过程越来越快）。当固定催化剂床的温度达到最大值时，固定催化剂床最终必须完全更换。

[0011] 然而，这种完全更换的缺点在于其相当昂贵和不便。该丙烯酸制备的过程必须长时间中断，而且催化剂制备的费用也同样可观。

[0012] 因此，所期望的是有助于尽可能地延长反应器中固定催化剂床寿命的方法。

[0013] 在这点上，DE-A 10232748 提出并不完全更换固定催化剂床，而仅用新的催化剂填料替换其中的一部分。该方法的缺点在于，即使一部分催化剂床改变已经相当昂贵和不便，此外还必须中断丙烯醛至丙烯酸的部分氧化。

[0014] DE-A 102004025445 提出，通过逐渐升高气相中的工作压力同时增加固定催化剂床的操作时间来抵消固定催化剂床的失活，以作为将丙烯醛非均相催化部分气相氧化为丙

烯酸的长期作业方法。该方法的缺点在于随着工作压力增加,非均相催化部分气相氧化中的压缩输出也需要增加。

[0015] EP-A 614872 提出,在固定催化剂床运行数年后——其温度随之从 15℃升至 30℃或更高,通过以下方式延长固定催化剂床的寿命:中断部分氧化过程,并在升高的固定催化剂床温度下引导由氧、蒸汽及惰性气体组成的再生气体混合物通过固定催化剂床,然后继续所述部分氧化过程(在这点上,该文献中,在特定条件下被引导通过固定催化剂床的气体混合物中的惰性气体通常应理解为意指在引导气体混合物通过固定催化剂床的过程中保持至少 95 摩尔%、优选至少 98 摩尔%、最优选至少 99 摩尔%或 99.5 摩尔%不变的气体)。

[0016] 然而,EP-A 614872 的方法的缺点在于,直至中断时固定催化剂床的老化一直持续且不被制止地加速。

[0017] DE-A 10350822 尝试通过以下方式弥补 EP-A 614872 的缺点:在操作时间内提高固定催化剂床的温度以补偿固定催化剂床的失活,但在该温度增量达到 8℃之前中断所述部分氧化并以再生方式使含氧气体通过该固定催化剂床。然而,DE-A 10350822 中方法的缺点在于,每次再生都需要使现行的部分氧化过程中断。

[0018] 所有上述现有的延长适用于实施丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分氧化的固定催化剂床之寿命的缺点还在于,没有一种方法尝试事先以预防性的方式对抗固定催化剂床失活的发生,而只是当固定催化剂床的失活已经发生时才着手抵制这种失活的消极后果。

[0019] 因此,本发明的一个目的是提供一种方法,其适用于在丙烯醛非均相催化部分气相氧化为丙烯酸期间预防性地抵制涂覆催化剂的失活(即延迟失活的发生);所述涂覆催化剂的活性组合物为一种细分散的含有 Mo 和 V 的多元素氧化物,并被涂覆于一种载体上。

[0020] 所述目的通过一种制备由载体和涂覆于所述载体表面的催化活性组合物所组成的催化剂的方法实现,其中所述活性组合物通过粘合剂粘附于载体的表面,其中所述活性组合物为以下的细分散混合物:

[0021] - 至少一种含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物,以及

[0022] - 至少一种选自钼氧化物和在升高的温度和分子氧的作用下形成钼氧化物的钼化合物的细分散物 S。

[0023] 本发明方法的一个优点在于,含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物在载体用催化活性组合物涂覆之前单独制备。这使得其对于丙烯醛至丙烯酸的部分氧化而言的催化活性基本不因细分散物 S 的加入而减弱。

[0024] 当细分散物 S 并非即是一种钼氧化物时,可根据本发明选择使用一种在高温和分子氧的作用下形成钼氧化物的钼化合物。在细分散活性混合物涂覆于载体表面之后,高温和分子氧可例如作用于载体的表面。从应用的角度看合适地,所用温度应选择为低于制备含有 Mo 和 V 的多元素氧化物所用的最高温度。为提供分子氧,可在例如分子氧或在分子氧和惰性气体的混合物(例如空气)下进行热处理。

[0025] 除钼氧化物以外适合的本发明的细分散物 S 的实例包括钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$;以及多钼酸铵,例如四水合七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。一个替代实例是氧化钼水合物 $(\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ 。然而,也可使用氢氧化钼作为所述物质 S。

[0026] 但是,所述高温和分子氧也可通过丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分氧化本身作

用于除钼氧化物之外的物质 S。在该情况下,所述钼氧化物实际上是在使用根据本发明制备的涂覆催化剂进行丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分氧化期间形成。

[0027] 然而,本发明优选使用钼的氧化物(例如 MoO_2)作为细分散物 S(在本文中,应了解此意指一种达到 ≥ 98 重量%、优选 ≥ 99 重量%、且更优选 ≥ 99.9 重量%仅由 Mo 和 O 组成的物质)。在本发明的方法中,所用的细分散物 S 更优选为三氧化钼 (MoO_3)。

[0028] 原则上,适用的细分散物 S 还可为诸如 $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ 、 Mo_8O_{23} 和 Mo_4O_{11} 等钼氧化物(参见例如“Synthese und strukturelle Untersuchungen von **Molybdän**-, Vanadium-und Wolframoxiden als Referenzverbindungen für die heterogene Katalyse”[Synthesis and structural investigations of molybdenum oxides, vanadium oxides and tungsten oxides as reference compounds for heterogeneous catalysis], Dr. Andreas Blume 的学术论文, Faculty II Mathematics and Natural Sciences of the Technical University of Berlin, 2004; 或 Surface Science 292(1993)261-6; 或 J. Solid State Chem. 124(1996)104)。

[0029] 从应用的角度看合适地,在本发明的方法中有利地用作细分散物 S 的钼氧化物的比表面积 O_M 根据本发明优选为 $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$, 更优选为 $\leq 5\text{m}^2/\text{g}$, 且最优选为 $\leq 2\text{m}^2/\text{g}$ 。然而,一般而言,比表面积 O_M 为 $\geq 0.01\text{m}^2/\text{g}$, 时常为 $\geq 0.05\text{m}^2/\text{g}$, 且在许多情况下为 $\geq 0.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0030] 所述比表面积应理解为意指 BET 表面积(根据布鲁厄-埃米特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller, BET)通过气体吸附法(N_2)测定)。当所述细分散钼氧化物为 MoO_3 时,以上关于 O_M 的陈述尤其适用。低 O_M 值有利的原因在于具有低 O_M 值的钼氧化物在将丙烯醛非均相催化部分气相氧化为丙烯酸的过程中基本表现为惰性。换句话说,根据本发明特别有利的是,所用细分散物 S 为满足以下的钼氧化物(尤其是 MoO_3):当涂覆催化剂(相同载体、相同涂层厚度、涂覆于载体上的细分散组合物具有相同的粒径)仅使用钼氧化物(尤其是 MoO_3)作为“活性组合物”制备时,在使用仅通过含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物作为活性组合物制备的涂覆催化剂、丙烯醛转化率达到 95 至 100 摩尔%(基于反应气体混合物单程通过用与所述特定的涂覆催化剂填充而其它相同的固定催化剂床)的条件下,丙烯醛转化率仅达到 ≤ 10 摩尔%、优选 ≤ 5 摩尔%、且极特别地为 ≤ 2 摩尔%或 ≤ 1 摩尔%。

[0031] 根据本发明有利的是,细分散物 S 的粒度(粒径及粒径分布)与含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物相同(这使得能与细分散多元素氧化物特别均匀地混合)。当细分散物 S 为钼氧化物(尤其 MoO_3)时尤为如此。

[0032] 然而,应了解,本发明方法中的细分散物 S 的粒度也可不同于含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的粒度。

[0033] 粒径分布及由其得到的粒径 d_x (例如 d_{10} 、或 d_{50} 、或 d_{90})基于 ISO13320 使用 Malvern Mastersizer S 激光衍射光谱仪(Malvern Instruments, Worcestershire WR14 1AT, United Kingdom)测定。报告的测量结果粒径 d_x 定义为总粒子体积的 X%由相同或较小直径的粒子组成。

[0034] 为测定粒径分布,从应用的角度看合适地,将特定的细分散粉末引导通过一个分散通道进入 Sympatec RODOS 干式分散器(Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld)中,并于其中利用压缩空气干分散,并于自

由射流中吹入量测单元。然后于其中进行实际的激光衍射测定。

[0035] 较普遍地,在本发明的方法中,本发明所用的细分散物 S(特别是当其为钼氧化物(例如 MoO_3) 时)的粒度应满足,占有所有粒径总体积 $\geq 50\%$ 、优选 $\geq 75\%$ 的最长尺寸 d_L (连接粒子表面上两点的最长直线)为 $\leq 800 \mu\text{m}$,有利地为 $\leq 600 \mu\text{m}$,更有利地为 $\leq 400 \mu\text{m}$ 或 $\leq 300 \mu\text{m}$,且最有利地为 $\leq 200 \mu\text{m}$ 或 $\leq 100 \mu\text{m}$ 。

[0036] 通常,在本发明的方法中,本发明所用的细分散物 S(尤其当其为钼氧化物(例如 MoO_3) 时)的粒度应满足,占有所有粒子总体积 $\geq 50\%$ 、优选 $\geq 75\%$ 的 d_L 为 $\geq 0.1 \mu\text{m}$,时常为 $\geq 0.5 \mu\text{m}$,并在许多情况下为 $\geq 1 \mu\text{m}$ 。

[0037] 换句话说,适用于本发明方法的细分散物 S(尤其当其为钼氧化物(例如 MoO_3) 时)特别是满足 $0.1 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 800 \mu\text{m}$,有利地 $0.5 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 600 \mu\text{m}$,优选 $0.75 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 400 \mu\text{m}$ (或 $\leq 300 \mu\text{m}$),更优选 $1 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 200 \mu\text{m}$ (或 $\leq 100 \mu\text{m}$)。

[0038] 原则上,在本发明的方法中,将细分散物 S 的粒度(尤其是对于钼氧化物(例如 MoO_3) 而言)调节为载体表面上的活性组合物涂层的所需厚度 D_A 。

[0039] 换句话说,通常, d_{50} 应 $\leq D_A$, 优选 $\leq 0.75 \cdot D_A$, 更优选 $\leq 0.5 \cdot D_A$ 且最优选 $\leq 0.3 \cdot D_A$ 。

[0040] 然而,一般地, d_{50} 应 $\geq 0.001 \cdot D_A$ 或 $\geq 0.01 \cdot D_A$, 时常 $\geq 0.05 \cdot D_A$, 并在许多情况下 $\geq 0.1 \cdot D_A$ 。

[0041] 在本发明方法中,从应用的角度看合适地,以含有 Mo 和 V 的细分散多元氧化物总用量为基准,细分散物 S 的总用量应 ≥ 0 且 ≤ 50 重量%。根据本发明有利地,以相同基准计上述用量应 ≥ 0.1 、通常 ≥ 0.5 且时常 ≥ 1 重量%。在许多情况下,以相同基准计上述用量应 ≤ 40 重量%或 ≤ 30 重量%。根据本发明优选地,以相同基准计上述用量应 ≥ 5 且 ≤ 20 重量%(或 ≤ 15 重量%)。当细分散物 S 是钼氧化物(例如 MoO_3) 时,上述定量数据尤为如此。

[0042] 原则上,适用作本发明方法的细分散物 S 的钼氧化物(例如 MoO_3) 可由含有 Mo 的另一种物质以受控方式获得。

[0043] 为此目的,可由例如四水合七钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 开始进行。例如,在温度为 350°C 的气流中在同样为 350°C 下热处理 3 小时使其转化成 MoO_3 。 MoO_3 的粒度可根据需要通过适当研磨及筛分进行调节。相应地,也可视需要调节 MoO_3 的比表面积。随着热处理持续时间的增加和/或热处理温度的升高(在惰性气体下或在含分子氧的气体氛围下(例如空气)下 MoO_3 制备完成时),比表面积降低。

[0044] 当在 350°C 下完成 MoO_3 制备时,在 550 至 650°C 下于具有合适温度的气流中进行的 4 至 8 小时热处理通常足以使 MoO_3 的比表面积 $0_M \leq 2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0045] 然而,应了解,适用作本发明方法的细分散物 S 的钼氧化物也可商购获得。

[0046] 适用于本发明方法的钼氧化物的一个实例为购自 ClimaxMolybdenum Marketing Corporation(Phoenix, USA) 的 MoO_3 , 其 Mo 含量为 66.60 重量%且比表面积 0_M 为 $3.7\text{m}^2/\text{g}$ (商标名为“pureMoly Oxide Crystalline POC”)。图 1 示出根据 ISO 13320(激光, Malvern) 针对这种 MoO_3 所测定的粒径分布。在该图中,横坐标示出以对数标度表示的直径 $[\mu\text{m}]$ 。纵坐标示出具有该特定直径或较小直径的 MoO_3 的体积分率。市售产品具有图 1 中所示出的粒径分布 X。然而,这些粒子是初级粒子的团块。例如超声波等作用可使所述

团块分解为初级粒子。它们具有图 1 中所示的粒径分布 0。适用于本发明方法的粒径分布为所有可通过将图 1 所示的粒径分布 X 及 0 混杂而得到的粒径分布（以任意定量比（例如 1000 : 1 至 1 : 1000、或 100 : 1 至 1 : 100、或 10 : 1 至 1 : 10、或 5 : 1 至 1 : 5、或 2 : 1 至 1 : 2））。实践中，这些粒径分布可通过例如将初级粒子与团块以合适的定量（重量）比彼此混合而获得。

[0047] 通常，上述 MoO_3 还具有以下外来组分规格：

[0048] $\text{Na} \leq 8\text{ppm}$ （以重量计），

[0049] $\text{K} \leq 29\text{ppm}$ （以重量计），

[0050] $\text{Fe} \leq 4\text{ppm}$ （以重量计），

[0051] $\text{Pb} \leq 1\text{ppm}$ （以重量计），

[0052] $\text{Al} \leq 4\text{ppm}$ （以重量计），

[0053] $\text{Cr} \leq 2\text{ppm}$ （以重量计），

[0054] $\text{Ca} \leq 2\text{ppm}$ （以重量计），

[0055] $\text{Cu} \leq 2\text{ppm}$ （以重量计），

[0056] $\text{Mg} \leq 5\text{ppm}$ （以重量计），

[0057] $\text{Ni} \leq 2\text{ppm}$ （以重量计），

[0058] $\text{Si} \leq 5\text{ppm}$ （以重量计），

[0059] $\text{Sn} \leq 1\text{ppm}$ （以重量计），以及

[0060] $\text{Ti} \leq 2\text{ppm}$ （以重量计）。

[0061] 然而，应了解还可根据本发明使用购自 Climax Molybdenum Marketing Corporation 的市售“POS”型 MoO_3 。

[0062] 或者，用于本发明方法的市售 MoO_3 还可为购自 H. C. Starck, D-38615 Goslar 的 MoO_3 （商标名：“三氧化钼 I”）。其具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积 O_M 。这种 MoO_3 的 Mo 含量为 66.6 重量%。

[0063] 另外，该适用于本发明的购自 H. C. Starck 的 MoO_3 具有以下外来组分规格：

[0064] $\text{NH}_4 \leq 0.01$ 重量%，

[0065] $\text{Al} \leq 10\text{ppm}$ （以重量计），

[0066] $\text{Ca} \leq 5\text{ppm}$ （以重量计），

[0067] $\text{Co} \leq 10\text{ppm}$ （以重量计），

[0068] $\text{Cr} \leq 5\text{ppm}$ （以重量计），

[0069] $\text{Cu} \leq 5\text{ppm}$ （以重量计），

[0070] $\text{Fe} \leq 10\text{ppm}$ （以重量计），

[0071] $\text{K} \leq 80\text{ppm}$ （以重量计），

[0072] $\text{Mg} \leq 5\text{ppm}$ （以重量计），

[0073] $\text{Mn} \leq 10\text{ppm}$ （以重量计），

[0074] $\text{Na} \leq 20\text{ppm}$ （以重量计），

[0075] $\text{Ni} \leq 5\text{ppm}$ （以重量计），

[0076] $\text{P} \leq 10\text{ppm}$ （以重量计），

[0077] $\text{Pb} \leq 10\text{ppm}$ （以重量计），

[0078] Si $\leq$ 10ppm(以重量计),

[0079] Sn $\leq$ 10ppm(以重量计),

[0080] Ti $\leq$ 5ppm(以重量计),

[0081] V $\leq$ 10ppm(以重量计),

[0082] Zn $\leq$ 10ppm(以重量计),以及

[0083] Zr $\leq$ 10ppm(以重量计)。

[0084] 附随的粒径分布由图 2 示出。在该图中,横坐标示出以对数标度表示的直径 [μm]。纵坐标示出具有该特定直径或较小直径的 MoO_3 的体积分率。

[0085] 购自 H. C. Starck 的 MoO_3 的 MoO_3 粒子同样是初级粒子的团块。然而,与购自 Climax 的 MoO_3 的 MoO_3 粒子不同的是,这些初级粒子高度粘结,这就是为何例如超声波等作用不能将其分解为初级粒子的原因。

[0086] 应了解,还可根据本发明使用购自 H. C. Starck 的“II”型三氧化钼。

[0087] 另外,购自以下制造商的 MoO_3 也可用于本发明的方法:

[0088] -Metal-Tech.-Ltd. (Israel),纯度 > 98 重量%, $O_M = 1.1\text{m}^2/\text{g}$;

[0089] -Gulf Chemical (Texas, USA), 65.76 重量% Mo, $O_M = 1.2\text{m}^2/\text{g}$;

[0090] -南京化学工业公司(中国), 66.6 重量% Mo, $O_M = 0.8\text{m}^2/\text{g}$;

[0091] -Kankal Exports (India),纯度 ≥ 99 重量%, $O_M = 1.7\text{m}^2/\text{g}$;

[0092] -Taiyo Koko Co., Ltd. (Japan),纯度 ≥ 99.7 重量%, $O_M = 1.6\text{m}^2/\text{g}$;

[0093] -安徽池州黄山岭铅锌矿(中国),纯度 ≥ 99.7 重量%, 66.5 重量% Mo, $O_M = 0.3\text{m}^2/\text{g}$;

[0094] -CCI Moly B. V. (The Netherlands),纯度 > 99.5 重量%, > 66 重量% Mo, $O_M = 2.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0095] 适用的含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物包括所有现有技术中已知的能够催化丙烯醛至丙烯酸的部分氧化的多元素氧化物组合物。

[0096] 具体而言,有以下文献中的含有 Mo 和 V 的多元素氧化物组合物:DE-A 102005010645、WO 95/11081、DE-A 10350822、US-A2006/0205978、EP-A 714700、DE-A 102004025445、WO 2004/108267、WO 2004/108284 以及上述现有技术文献中所引用的所有文献。特别优选的用于本发明方法的含有 Mo 和 V 的多元素氧化物为 WO2004/108267 中的示例性实施方案(尤其是操作实施例 1)。也可使用这些文献中公开的所有制备方法来制备适用于本发明的含有 Mo 和 V 的多元素氧化物组合物。同样可使用根据本发明可得的涂覆催化剂来构建用于上述文献所公开的将丙烯醛非均相催化部分气相氧化为丙烯酸的所有方法的固定催化剂床。适用于本发明方法的载体原则上为上述文献中所介绍的所有载体。

[0097] 在适用于本发明的含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物中,元素 Mo 在除氧外的所有元素总量中所占的摩尔比例通常为 5 至 95 摩尔%,时常为 10 至 90 摩尔%,且在许多情况下为 15 至 85 摩尔%或 20 至 80 摩尔%。在适用于本发明方法的含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物组合物中,Mo 与 V 的摩尔比通常为 15 : 1 至 1 : 1,时常为 12 : 1 至 2 : 1。

[0098] 除 Mo、V 和 O 外,适用于本发明的细分散多元素氧化物时常还含有元素 Nb 和 W 中的至少一种。许多情况下,这种多元素氧化物中的 Mo/(W 和 Nb 的总量)的摩尔比为 80 : 1 至 1 : 4。经常地,这种适用于本发明的多元素氧化物组合物还含有以 30 : 1 至 1 : 3 的

合适 Mo/Cu 摩尔比存在的 Cu。除元素 Nb 和 / 或 W 及 Mo、V、O 以及如果合适还有 Cu 外,适用于本发明方法的细分散多元素氧化物还可另外含有例如以下元素中的至少一种:Ta、Cr、Ce、Ni、Co、Fe、Mn、Zn、Sb、Bi、碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs)、H、碱土金属 (Mg、Ca、Sr、Ba)、Si、Al、Ti 和 Zr。当然,用于本发明的细分散多元素氧化物组合物也可仅由元素 Nb 和 / 或 W、或者 Mo、V、O 以及如果合适 Cu 组成。

[0099] 用于本发明的含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物原则上可通过以下获得:由含有多元素氧化物组合物中除氧外的元素成份的起始化合物制备一种均匀 (intimate) 的干燥混合物 (也称为前体组合物) 并将其在 200 至 600°C、优选 300 至 450°C 的温度 (材料温度) 下热处理 (煅烧)。所述热处理优选在含有 O₂ 和 NH₃ 的气氛中实施。NH₃ 可由前体组合物本身借助掺入其中的合适量的铵离子析出。更优选地 (参见 EP-A 72448、WO 2004/108267 和 WO 95/11081), 实施热处理使该热处理所实施的氛围包含:

[0100] - 始终为 0.5 至 4 体积%的 O₂,

[0101] - 整个热处理期间平均为 1 至 8 体积%的 NH₃, 以及

[0102] - 作为残留物的蒸汽和 / 或惰性气体,

[0103] 其中在所述热处理期间,气氛中的 NH₃ 含量的最大值低于 20 体积%。

[0104] 一些本发明有利的含有 Mo 和 V 的多元素氧化物组合物满足以下化学计量通式 I:

[0105] $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{X}_b^1\text{X}_c^2\text{X}_d^3\text{X}_e^4\text{X}_f^5\text{X}_g^6\text{O}_n$ (I)

[0106] 其中变量各自定义如下:

[0107] $\text{X}^1 = \text{W、Nb、Ta、Cr 和 / 或 Ce,}$

[0108] $\text{X}^2 = \text{Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和 / 或 Zn,}$

[0109] $\text{X}^3 = \text{Sb 和 / 或 Bi,}$

[0110] $\text{X}^4 = \text{一种或多种碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs) 和 / 或 H,}$

[0111] $\text{X}^5 = \text{一种或多种碱土金属 (Mg、Ca、Sr、Ba),}$

[0112] $\text{X}^6 = \text{Si、Al、Ti 和 / 或 Zr,}$

[0113] $a = 1 \text{ 至 } 6,$

[0114] $b = 0.2 \text{ 至 } 4,$

[0115] $c = 0 \text{ 至 } 18, \text{ 优选 } 0.5 \text{ 至 } 18,$

[0116] $d = 0 \text{ 至 } 40,$

[0117] $e = 0 \text{ 至 } 2,$

[0118] $f = 0 \text{ 至 } 4,$

[0119] $g = 0 \text{ 至 } 40, \text{ 以及}$

[0120] $n = \text{由 I 中除氧外的元素的化合价和数量所确定的数值。}$

[0121] 在所述适用于本发明的细分散多元素氧化物组合物 (I) 中,优选其中变量在以下范围内的细分散多元素氧化物组合物:

[0122] $\text{X}^1 = \text{W、Nb 和 / 或 Cr,}$

[0123] $\text{X}^2 = \text{Cu、Ni、Co 和 / 或 Fe,}$

[0124] $\text{X}^3 = \text{Sb,}$

[0125] $\text{X}^4 = \text{Na 和 / 或 K,}$

[0126] $\text{X}^5 = \text{Ca、Sr 和 / 或 Ba,}$

[0127] $X^6 = \text{Si、Al 和 / 或 Ti}$,

[0128] $a = 2.5$ 至 5 ,

[0129] $b = 0.5$ 至 2 ,

[0130] $c = 0.5$ 至 3 ,

[0131] $d = 0$ 至 2 ,

[0132] $e = 0$ 至 0.2 ,

[0133] $f = 0$ 至 1 ,

[0134] $g = 0$ 至 15 , 以及

[0135] n 是由 I 中除氧外的元素的化合价和数量所确定的数值。

[0136] 极特别优选的适用于本发明的多元素氧化物活性组合物满足化学计量通式 II

[0137] $\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{X}^1_b\text{X}^2_c\text{X}^5_f\text{X}^6_g\text{O}_n$ (II)

[0138] 其中变量各自定义如下:

[0139] $X^1 = \text{W 和 / 或 Nb}$,

[0140] $X^2 = \text{Cu 和 / 或 Ni}$,

[0141] $X^5 = \text{Co 和 / 或 Sr}$,

[0142] $X^6 = \text{Si 和 / 或 Al}$,

[0143] $a = 3$ 至 4.5 ,

[0144] $b = 1$ 至 1.5 ,

[0145] $c = 0.75$ 至 2.5 ,

[0146] $f = 0$ 至 0.5 ,

[0147] $g = 0$ 至 8 ; 以及

[0148] n 是由 II 中除氧外的元素的化合价和数量所确定的数值。

[0149] 为制备所述细分散多元素氧化物组合物以及适用于本发明的其它细分散多元素氧化物组合物, 起始原料为已经以本身已知的方式阐述的所需多元素氧化物组合物中除氧外其它元素成分的合适来源(起始化合物), 其中所述其它元素成分具有所述多元素氧化物组合物中所需的特定化学计量比, 并由所述起始原料获得一种较均匀、优选细分散的干燥混合物, 然后进行热处理。所述来源可已经是氧化物, 或可为至少在氧的存在下可通过加热转化为氧化物的化合物。因此, 除氧化物以外, 合适的起始化合物特别为卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、乙酸盐、碳酸盐或氢氧化物。

[0150] Mo、V、W 和 Nb 的合适的起始化合物还有它们的氧基化合物(oxocompound)(钼酸盐、钒酸盐、钨酸盐及铌酸盐)及由它们衍生的酸。同样有利的为含氧的来源。

[0151] 如上所述有利的铵离子于所述均匀干燥混合物中的含入可简单地通过将合适量的铵离子掺入均匀干燥混合物中实现。合适地, 所述铵离子可通过例如使用作为元素 Mo、V、W 或 Nb 来源的相应的金属含氧酸铵而引入均匀干燥混合物中。其实例为偏铌酸铵、偏钒酸铵、四水合七钼酸铵和七水合仲钨酸铵。应了解, 还可将铵供应剂(例如 NH_4NO_3 、或 NH_4Cl 、或乙酸铵、或碳酸铵、或碳酸氢铵、或 NH_4OH 、或 NH_4CHO_2 、或草酸铵)引入所述要热处理的均匀干燥混合物中, 而不管作为多元素氧化物组合物成分来源所需的起始化合物为何。

[0152] 起始化合物的均匀混合原则上可干式或湿式进行。

[0153] 优选以湿式进行所述均匀混合。通常, 所述起始化合物以水溶液和 / 或水悬浮液

的形式彼此混合。当所用起始原料为专有的来源并且起始化合物以溶解形式存在时,所述混合方法中可获得特别均匀的干燥混合物。所用溶剂优选为水。随后,将水性组合物(溶液或悬浮液)干燥,并且如果合适,对所得的均匀干燥混合物立即进行热处理。所述干燥处理优选通过喷雾干燥(出口温度通常为 100 至 150℃)并在水溶液或悬浮液形成后立即进行。时常发现所得粉末过于细分散而无法直接接着使用,这就是为何适当地再加入例如水进行捏和的原因。在许多情况下,发现低级有机羧酸(例如乙酸)的添加有利于进行捏和(以所用的粉末组合物为基准,加入量通常为 5 至 10 重量%)。

[0154] 然后,从应用的角度看合适地,将所得捏和材料成型成为挤出物,如上文所述热处理,然后研磨成可如此用于本发明方法的细分散粉末或浓缩至所需粒径。

[0155] 适用于可根据本发明获得的涂覆催化剂的载体材料为例如,多孔或无孔(优选)的铝氧化物、二氧化硅、二氧化钍、二氧化锆、碳化硅或诸如硅酸镁或硅酸铝(例如购自 CeramTec 的 C 220 滑石)等硅酸盐。所述载体材料优选呈化学惰性,即它们基本不介入使用根据本发明制备的涂覆催化剂所催化的气相部分氧化过程。

[0156] 所述载体可具有规则或不规则的形状,优选为表面明显粗糙的规则形状载体,例如具有砂砾层的球形物、圆柱形物或中空圆筒形物。它们的最长尺寸通常为 1 至 10mm。

[0157] 所述载体材料可为多孔或无孔。所述载体材料优选无孔(以载体体积为基准,孔的总体积有利地为 ≤ 1 体积%)

[0158] 载体表面粗糙度的增加通常会造成涂覆的细分散活性组合物涂层的粘着强度增加。

[0159] 所述载体的表面粗糙度 R_z 优选在 30 至 100 μm 的范围内,优选 50 至 70 μm (按照 DIN 4768 板 1 使用购自 Hommelwerke 的“HommelTester for DIN-ISO surface area parameters”测定)。特别优选购自 CeramTec 的由滑石 C 220 组成的糙面载体。

[0160] 根据本发明特别适合使用由滑石(例如购自 CeramTec 的 C 220 滑石)组成的基本无孔、表面粗糙的球形载体,其直径为 1 至 8mm、优选 4 至 5mm。还适合使用圆柱形物作为载体,其长度为 2 至 10mm 且外径为 4 至 10mm。对于环形物载体而言,另外壁厚通常为 1 至 4mm。优选使用的环形载体长度为 2 至 6mm,外径为 4 至 8mm,且壁厚度为 1 至 2mm。特别地,合适的载体还有具有 7mm $\times$ 3mm $\times$ 4mm(外径 $\times$ 长度 $\times$ 内径)几何形状的环境物。

[0161] 根据本发明待涂覆于载体表面的包括至少一种含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物和至少一种细分散物 S 的细分散混合物应为一种非常均相的混合物。为了由细分散的起始原料制备这种均相混合物,可使用例如一种购自亚琛(德国)AMK 的 R 645 混合机。这是一种具有切割瓣轮的倾斜式混合机(强力混合机)。其混合臂为例如每分钟 39 转旋转且切割瓣轮为每分钟 3000 转。应了解还可使用其它混合机。例如还可使用购自 Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH&Co. KG, D-74736 Hardheim 的 Eirich 强力混合机(R 02 型)。

[0162] 在本发明方法中,涂覆于载体上的活性组合物的(涂层)厚度 D_A 通常合适地为 10 至 1000 μm 。特别是对于环形载体而言,优选为 10 至 500 μm ,更优选 100 至 500 μm ,且最优选 200 至 300 或 150 至 250 μm 。

[0163] 从应用的角度看合适地,含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的粒度(细度)自然应与细分散物 S 的粒度同样地进行调节以达到所需的涂层厚度 D_A 。因此,关于细分散物 S

最长尺寸 d_L 所作的所有阐述均相应地适用于含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的最长尺寸 d_L 。

[0164] 对于 100 至 500 μm 的优选涂层厚度范围 D_A 而言,合适的多元素氧化物特别为满足以下条件的含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物:所有粒子总体积的 $\geq 50\%$ 、优选 $\geq 75\%$ 通过网目尺寸为 1 至 20 μm 、优选 1 至 10 μm 的筛子,并且最长尺寸 d_L 大于 50 μm 且低于 0.2 μm 的粒子的分率应小于所有粒子总体积的 1%。通常,作为制备的产物,细分散物 S 以及含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物二者的最长尺寸 d_L 的分布符合高斯分布 (Gaussian distribution)。根据本发明最优选地,对于范围在 100 至 500 μm 的涂层厚度 D_A 而言,含有 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物具有图 3 所示的粒径分布。其横坐标示出以对数标度表示的直径 [μm]。纵坐标示出具有特定直径或较小直径的体积分率。

[0165] 在本发明方法中,细分散活性组合物至载体表面的附着(涂覆)可根据现有技术中为此目的所阐述的方法实施(参见例如 US-A2006/0205978 和 EP-A 714700,以及这两篇文献中所引用的现有技术)

[0166] 根据本发明方法合适地,所述活性组合物对载体表面的涂覆可借助液体粘合剂实施。适用的这种液体粘合剂包括例如,水、有机溶剂、或有机物质(例如有机溶剂)于水或有机溶剂中的溶液。

[0167] 有机粘合剂的实例包括:单-或多羟基有机醇,例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或甘油;单-或多元有机羧酸,例如丙酸、草酸、丙二酸、戊二酸或马来酸;氨基醇,例如乙醇胺或二乙醇胺;以及单-或多官能有机酰胺,例如甲酰胺。合适的可溶于水、有机液体或水和有机液体的混合物的有机粘合剂促进剂为例如,单糖和低聚糖,例如葡萄糖、果糖、蔗糖和/或乳糖。

[0168] 特别有利地,所用液体粘合剂是一种由 20 至 90 重量%的水与 10 至 80 重量%的有机化合物所组成的溶液。前述液体粘合剂中的有机物比例优选为 10 至 50 重量%,且更优选为 20 至 30 重量%。

[0169] 通常优选标压 (1atm) 下沸点或升华温度 $\geq 100^\circ\text{C}$ 、优选 $\geq 150^\circ\text{C}$ 的有机粘合剂或粘合剂馏分。更优选地,所述有机粘合剂或粘合剂馏分在标压下的沸点或升华温度同时低于在含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物的制备过程中所使用的最高(煅烧)温度。通常,所述最高煅烧温度 $\leq 600^\circ\text{C}$,时常 $\leq 500^\circ\text{C}$ 或 $\leq 400^\circ\text{C}$,在许多情况下甚至 $\leq 300^\circ\text{C}$ 。特别优选的液体粘合剂为由 20 至 90 重量%的水和 10 至 80 重量%的甘油所组成的溶液。这些水溶液中的甘油含量优选为 10 至 50 重量%,且更优选为 20 至 30 重量%。本发明的优选粘合剂有利的一个原因在于,其能够完全令人满意地同时润湿细分散活性组合物和载体二者。

[0170] 由至少一种含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物和至少一种细分散物 S 组成的细分散混合物的涂覆(附着)可特别简单地通过以下方式进行:将所述细分散混合物分散于液体粘合剂中,并将所得悬浮液喷涂于移动着的、并且如果合适为热的载体上(参见例如 DE-A1642921、DE-A 2106796 和 DE-A 2626887)。

[0171] 喷涂结束后,根据 DE-A 2909670 的教导,可通过流过热空气而减少所得涂覆催化剂的含水量。从应用的角度看合适地,对于根据本发明所制备的涂覆催化剂中所残留的残留水分而言,可根据 DE-A102005010645 的教导。

[0172] 然而,根据本发明优选地,在本发明的方法中细分散活性组合物对载体表面的附着通过以下方式实施(参见 DE-A 2526238、US-A3956377、DE-A 235151、DE-A 2909671 和 EP-A 714700 号):首先将载体用液体粘合剂润湿,然后通过使润湿的载体材料在细分散的活性组合物中滚压而将细分散的活性组合物粘附于粘合剂润湿的载体材料上(涂覆于其表面)。为了获得所需的涂层厚度,有利地周期性地重复上述过程。换句话说,所述基底涂覆的载体再在下一周期中构成首先被润湿、而后通过与干燥的细分散活性组合物接触而被涂覆的载体。

[0173] 因此,为了以工业规模实施本发明方法,推荐有利地应用 DE-A2909671 所公开的方法原理,不同之处在于优选使用 EP-A 714700 中提出的粘合剂。

[0174] 换句话说,将待涂覆载体装载于优选倾斜的(倾斜角度通常为 30° 至 90°) 旋转容器(例如旋转盘或涂覆筒)中。旋转容器在以特定距离连续排布的两个计量装置下处理特别为球形或圆柱形、特别是中空圆筒形的载体。所述两个计量装置中的第一装置适当地对应于喷嘴,借助它使在旋转盘中滚压的载体用所用的液体粘合剂喷涂并以受控方式润湿。第二计量装置位于喷涂液体粘合剂的雾化锥体的外部,并用于提供细分散的活性组合物(例如经由搅拌通道)。以受控方式润湿的载体球吸纳所供给的活性组合物粉末,并通过滚动将其在圆柱载体或球形载体外表面上压实,以形成粘结涂层(中空圆筒形载体的内环中不发生所述压实运动,这就使其仍保持基本未涂覆)。

[0175] 如果需要,使按此基底涂覆的载体在下一个旋转过程中再次通过喷嘴,并同时以受控方式将其润湿,以在接下来的运动等(通常不需要中间干燥)过程中吸纳又一层细分散的氧化活性组合物。根据 DE-A102005010645 的教导,本发明所用的液体粘合剂可通过例如最终的供热——例如通过诸如 N_2 或空气等热气体的作用——部分或完全除去。本发明方法的上述实施方案的具体优点在于,其能够在一个工作步骤中制备具有由两种或更多种不同的涂层状活性组合物所组成的涂层的涂覆催化剂。显著地,本发明的方法提供了完全令人满意的连续层与另一连续层之间的、以及基层在载体表面上的粘合性。对于环形载体而言也是如此。对于本发明方法的上述实施方案而言,以受控方式润湿待涂覆载体的表面是必要的。简言之,这意味着所述载体表面合适地以确实已吸附了液体粘合剂,但在载体表面上看不到明显的液相的方式润湿。当载体表面过于湿润时,细分散活性组合物会聚结形成单独的团块,而不会附着于所述表面。关于该主题的更加详细的信息可参见 DE-A 2909671。

[0176] 上述方法的一个优点在于,所用液体粘合剂的去除可通过例如蒸发和/或升华而以受控方式进行。在最简单的情形下,其可通过温度合适(例如 50 至 200°C ,时常为 100 至 150°C) 的热气作用而进行。然而,根据 DE-A 102005010645 的教导,热气的作用还可导致仅部分的干燥。然后可在例如用于相关部分氧化的反应器中进行最终干燥(当然,随后的干燥至完全干也可在任意类型的干燥烘箱(例如带式干燥器)中进行)。原则上,根据本发明有利地,作用于所述干燥过程的温度不应高于制备含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物组合物所使用的煅烧温度。

[0177] 在这点上,应着重指出,适用于本发明方法的细分散多元素氧化物组合物还可为那些含有以下元素作为除氧外的元素并以组合的形式存在的组合物:两种元素 Te 和 Sb 中的至少一种;及元素 Mo 和 V;以及至少一种选自以下的元素:Nb、Pb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、

Mn、Ga、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、La、Bi、B、Ce、Sn、Zn、Si、Na、Li、K、Mg、Ag、Au 和 In。

[0178] 它们的制备可根据例如 WO 2004/108267 第 25 和 26 页所描述的方式进行。

[0179] 对于后面的元素组而言,所述组合优选含有元素 Nb、Ta、W 和 / 或 Ti,且更优选含有元素 Nb。

[0180] 前述细分散的多元素氧化物组合物优选包括符合化学计量式 III 的前述元素的组合。

[0181] $\text{Mo}_1\text{V}_b\text{M}_c^1\text{M}_d^2$ (III)

[0182] 其中

[0183] $\text{M}^1 = \text{Te}$ 和 / 或 Sb,

[0184] $\text{M}^2 =$ 至少一种选自以下的元素: Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Ga、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、La、Bi、Ce、Sn、Zn、Si、Na、Li、K、Mg、Ag、Au 和 In,

[0185] $b = 0.01$ 至 1,

[0186] $c = > 0$ 至 1, 以及

[0187] $d = > 0$ 至 1。

[0188] 优选地, $\text{M}^1 = \text{Te}$ 且 $\text{M}^2 = \text{Nb}$ 、Ta、W 和 / 或 Ti。优选地, $\text{M}^2 = \text{Nb}$ 。

[0189] 化学计量系数 b 有利地为 0.1 至 0.6。相应地,化学计量系数 c 的优选范围为 0.01 至 1 或 0.05 至 0.4,且 d 的有利值为 0.01 至 1 或 0.1 至 0.6。

[0190] 特别优选化学计量系数 b、c 和 d 同时在前述优选范围内。

[0191] 当活性组合物中对于除氧外的元素由一种前述元素组合组成时,前述内容尤为如此。

[0192] 在该情况下,它们特别是化学计量通式 IV 的多元素氧化物活性组合物,

[0193] $\text{Mo}_1\text{V}_b\text{M}_c^1\text{M}_d^2\text{O}_n$ (IV)

[0194] 其中变量各自如化学计量式 III 所定义,且 n = 通过 (IV) 中除氧外的元素的化合价和数量所确定的数值。

[0195] 同样适用于本发明方法的是满足以下的多元素氧化物组合物:其首先含有前述元素组合的一种,或者对于除氧外的元素而言由前述元素组合组成,并同时具有下述 X-射线衍射图,所述 X-射线衍射图具有反射峰 h 和 i,其峰位于反射角 (2θ) $22.2 \pm 0.5^\circ$ (h) 和 $27.3 \pm 0.5^\circ$ (i) 处 (本文中于 X-射线衍射的所有数据均基于使用 Cu-K α 辐射作为 X-射线源所产生的 X-射线衍射图 (Theta-Theta D-5000 Siemens 衍射仪,管电压:40kV,管电流:40mA,孔 V20 (可变),准直仪 V20 (可变),二级单色器孔 (0.1mm),检测器孔 (0.6mm),量测间隔 (2θ): 0.02° ,量测时间 / 步长:2.4 秒,检测器:闪烁计数管))。

[0196] 这些反射峰的半高宽可极小或极明显。

[0197] 特别合适的本发明方法的前述多元素氧化物组合物为 X-射线衍射图除反射峰 h 和 i 外还具有反射峰 k、且峰位于 $28.2 \pm 0.5^\circ$ (k) 处的多元素氧化物组合物。

[0198] 对于本发明的使用而言,在后者中,进而优选其中反射峰 h 在 X-射线衍射图中具有最高强度、且半高宽最多为 0.5° 的多元素氧化物组合物,并且本发明方法最优选适合的为其中反射峰 i 和反射峰 k 的半高宽各自同时 $\leq 1^\circ$ 、且反射峰 k 的强度 P_k 和反射峰 i 的强度 P_i 满足关系 $0.2 \leq R \leq 0.85$ 、较优 $0.3 \leq R \leq 0.85$ 、优选 $0.4 \leq R \leq 0.85$ 、更优选 $0.65 \leq R \leq 0.85$ 、甚至更优选 $0.67 \leq R \leq 0.75$ 、且最优选 $R = 0.70$ 至 0.75 或 $R = 0.72$

的多元素氧化物组合物,其中 R 为由下式定义的强度比

[0199] $R = P_i / (P_i + P_k)$ 。

[0200] 前述 X-射线衍射图优选不含最大值在 $2\theta = 50 \pm 0.3^\circ$ 处的反射峰。

[0201] 在本文中, X-射线衍射图中反射峰强度的定义是基于 DE-A19835247、DE-A10122027、和 DE-A 10051419 以及 DE-A 10046672 中所规定的定义。这同样适用于对半高宽的定义。

[0202] 除反射峰 h、i 和 k 以外,根据本发明有利使用的多元素氧化物活性组合物的前述 X-射线衍射图还可含有峰位移在以下反射角 (2θ) 处的反射峰:

[0203] $9.0 \pm 0.4^\circ$ (l)

[0204] $6.7 \pm 0.4^\circ$ (o) 以及

[0205] $7.9 \pm 0.4^\circ$ (p)。

[0206] 当所述 X-射线衍射图另外包括峰位移在反射角 (2θ) = $45.2 \pm 0.4^\circ$ (q) 处的反射峰时也是优选的。

[0207] 经常地,所述 X-射线衍射图还包括反射峰 $29.2 \pm 0.4^\circ$ (m) 和 $35.4 \pm 0.4^\circ$ (n)。

[0208] 当式 III 和 IV 中定义的元素组合以纯 i 相存在时也是优选的。当所述多元素氧化物组合物还含有 k 相时,其 X-射线衍射图除上述反射峰外还包括峰位移在反射角 (2θ) $36.2 \pm 0.4^\circ$ (m) 和 $50 \pm 0.4^\circ$ 处的反射峰(本文所用术语“i 和 k 相”如 DE-A10122027 和 DE-A 10119933 中所定义)。

[0209] 如果指定反射峰 h 的强度为 100,则优选相同强度标度下的反射峰 i、l、m、n、o、p、q 具有以下强度:

[0210] i:5 至 95,时常为 5 至 80,在某些情况下为 10 至 60;

[0211] l:1 至 30;

[0212] m:1 至 40;

[0213] n:1 至 40;

[0214] o:1 至 30;

[0215] p:1 至 30;以及

[0216] q:5 至 60。

[0217] 当该 X-射线衍射图包括除上述反射峰外的其它反射峰时,其半高宽通常 $\leq 1^\circ$ 。

[0218] 本发明所用的通式 IV 的多元素氧化物组合物或含有通式 III 的元素组合的多元素氧化物组合物的比表面积在许多情况下为 1 至 $30\text{m}^2/\text{g}$ (BET 表面积,氮气),当其 X-射线衍射图如上文设定时尤为如此。

[0219] 如已提及的,根据本发明可得的涂覆催化剂特别适于进行丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分气相氧化。它们特别突出是因为用其填装的固定催化剂床在实施上述部分氧化时寿命增加。

[0220] 当丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分气相氧化在高的丙烯醛填充量下如例如 DE-A 10307983、DE-A 19948523 和 DE-A 19910508 所述实施时尤为如此。

[0221] 通常,丙烯醛的气相部分氧化在具有一个或多个温区的管束反应器中进行,例如 EP-A 700714、EP-A 700893、DE-A 19910508、DE-A19948523、DE-A 19910506、DE-A 19948241、DE-C 2830765、DE-C2513405、US-A 3147084、DE-A 2201528、EP-A 383224 和

DE-A 2903218 中所述。

[0222] 将固体催化剂填料置于管束反应器的金属管（催化剂管）中，并使加热介质环绕该金属管（在温度区多于一个的情况下，使相应数量的空间分隔的加热介质环绕金属管）。该加热介质通常为一种盐熔体。使反应混合物通过所述催化剂管。

[0223] 该固定床的催化剂填料可仅由根据本发明可得的催化剂组成，但也可由经惰性成型载体稀释的这些催化剂组成。所用惰性成型载体可为例如用于制备本发明涂覆催化剂的成型载体（载体）。在固定床催化剂填料的上游和 / 或远处可放置纯惰性成型体床（这些纯惰性成型体床通常不包含在用反应气、或一种反应气体组分对所述固定催化剂床的填充量所进行的计算内）。

[0224] 所述催化剂管通常由铁素体钢制，且壁厚通常为 1 至 3mm。它们的内径通常为 20 至 30mm，时常为 21-26mm。它们的合适长度为 2 至 4m。

[0225] 从应用的角度看合适地，管束容器中所容纳的催化剂管的数量至少为 5,000，优选至少为 10,000。时常地，反应容器中所容纳的催化剂管的数量为 15,000 至 40,000。催化剂管数量为 50,000 以上的管束反应器不常见。在所述容器中，催化剂管通常均匀分布排布（优选每个催化剂管有 6 个等距相邻管），合适的分布方式选择为相邻催化剂管的中心内轴之间的间距（所谓的催化剂管间距）为 35 至 45mm（参见例如 EP-B 468290）。

[0226] 特别优选的热交换介质使用盐（例如，硝酸钾、亚硝酸钾、亚硝酸钠和 / 或硝酸钠）的熔体或低熔点金属（例如，钠、汞和不同金属的合金）的熔体。

[0227] 当管束反应器在如下的催化剂填料的丙烯醛负载量下操作时，管束反应器的催化剂管中装入根据本发明可得的催化剂是有利的： $\geq 1351 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\geq 1501 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\geq 1601 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\geq 1701 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\geq 1801 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\geq 2001 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\geq 2201 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\geq 2401 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 。应了解，此一催化剂填料在较低（例如， $\leq 1301 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\leq 1001 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\leq 801 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ ）丙烯醛负载量下也有利。

[0228] 然而，通常，所述催化剂填料的丙烯醛负载量为 $\leq 3501 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\leq 3001 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 、或 $\leq 2501 \text{ (STP) / l} \cdot \text{h}$ 。

[0229] 该固定催化剂床的体积 - 比活性 (volume-specific activity) 通常设定为使其在反应气体的流动方向上增加。

[0230] 这可简单地通过例如设定用惰性成型体稀释固定催化剂床的程度以使其在反应器的流动方向上减小而实现。

[0231] 另外，使用根据本发明可得的涂覆催化剂的非均相催化部分氧化可完全按照 DE-A 10350822 中详述的内容实施。反应气体输入混合物中的丙烯醛的含量可为例如 3 或 6 至 15 体积%，时常为 4 或 6 至 10 体积%，或 5 至 8 体积%（分别以总体积为基准）。

[0232] 反应气体输入混合物中的 O_2 ：丙烯醛的摩尔比通常为 ≥ 1 。典型地，该比值为 ≤ 3 。许多情况下，丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分氧化在反应气体输入混合物中存在的丙烯醛：氧气：蒸汽：惰性气体的体积比 (1(STP)) 为 1：(1 至 3)：(0 至 20)：(3 至 30)、优选 1：(1 至 3)：(0.5 至 10)：(7 至 10) 的情况下实施。

[0233] 适用的惰性稀释气体包括 N_2 、 CO_2 、CO、稀有气体、丙烷、乙烷、甲烷、丁烷和 / 或戊烷（即各自作为唯一的稀释气体，或与另一种惰性稀释气体或多种这些气体中的其它惰性稀释气体混合）。这种丙烯醛的非均相催化部分氧化的反应温度典型地为 200 至 380℃，通常

为 220 至 350℃,时常为 245 至 285℃,或 245 至 265℃。工作压力通常为 1 至 3bar。

[0234] 以反应气体混合物单程通过固定催化剂床为基准,丙烯醛转化率通常 ≥ 96 摩尔%,时常 ≥ 98 摩尔%,且在许多情况下 ≥ 99 摩尔%。

[0235] 总之,本申请包括特别是由一种载体和一种涂覆在所述载体表面的催化活性组合物、以及如果合适还有粘合剂组成的(涂覆)催化剂,所述催化活性组合物为一种以下的细分散混合物:

[0236] - 至少一种含有元素 Mo 和 V 的细分散多元素氧化物;以及

[0237] - 至少一种选自钼氧化物和在升高的温度和分子氧的作用下形成钼氧化物的钼化合物的细分散物 S。

[0238] 本发明类型的涂覆催化剂以增加的使用寿命特别适用于丙烯醛至丙烯酸的非均相催化部分氧化。但是原则上,由于催化剂寿命的增加,它们也同样适用作 EP-A 714700、DE-A 10350822 和 WO 2004/108267 中详述的所有其它非均相催化部分氧化的催化剂。

[0239] 通过本发明方法可得的催化剂特别适用于 US 2006/0161019 中所详述的所有部分氧化和再生方法(尤其适用于其中所述的丙烯醛至丙烯酸的部分氧化)。

[0240] 实施例和比较例

[0241] 1. 比较例

[0242] 如 WO 2004/108267 的操作实施例 1 中所述,制备了化学计量为 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$ 的多元素氧化物组合物。

[0243] 使用双工交叉流分级磨机(biplex crossfiow classifying mill)(BQ500)(购自 Hosokawa-Alpine Augsburg)对所得的催化活性多元素氧化物研磨,获得一种具有图 3 中所示粒径分布的细分散粉末。

[0244] 按照 EP-A 714700 的实例 S1,使用所述研磨粉末涂覆环形载体(外径 7mm,长 3mm,内径 4mm(7x3x4mm),购自 Ceram Tec 的表面粗糙度 R_z 为 $62\mu\text{m}$ 的滑石 C 220,名为"Steatitring 7x3x4 **porös** beschichtet")。如 EP-A 714700 的实例 S1 中所述,粘合剂为一种 75 重量%水和 25 重量%甘油的水溶液。然而,与上述实例 S1 不同,所得涂覆催化剂的活性组合物含量选择为 20 重量%(以载体和活性组合物的总重量为基准)。成比例调节粉末与粘合剂的定量比。然而,进一步的干燥并非如实施例 S1 所述在塔盘干燥炉中于 250℃下进行,而是在 Memmert 强迫通风干燥箱中于 300℃下进行(2h)。由此制得了一种比较涂覆催化剂 CC1。

[0245] 2. 实施例

[0246] 该方法与比较例相同。但是,以研磨后的 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$ 粉末的重量为基准,将该研磨的 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$ 粉末(400 克)与 15 重量%的细分散 MoO_3 (60 克)(MoO_3 ("三氧化钼 I"),购自 H. C. Starck, Mo 含量= 66.6 重量%, $O_M = 1\text{m}^2/\text{g}$,粒径分布对应于图 2)混合。

[0247] 最后,将混合物在购自 Rotor Lips AG, CH-3661 Uetendorf 的 GT550 多混合机中于 8 档下均匀混合 1 分钟。与比较实施例类似地使用所得的细分散混合物制备环形涂覆催化剂。但是,涂层含量选择为 22.33 重量%(以载体与涂层的总重量为基准)。相应地调节粉末与粘合剂的定量比。制得了一种操作实例涂覆催化剂 WC1。

[0248] 3. 涂覆催化剂 CC1 和 WC1 测试

[0249] 将所得的涂覆催化剂各自如下在盐浴(53 重量%的硝酸钾、40 重量%的亚硝酸钠

和 7 重量%的硝酸钠的混合物) 环绕流动的模式催化剂管中测试：

[0250] 模型催化剂管：V2A 钢，壁厚 2mm，内径 26mm，外径 4mm 的中心热电偶套管（用于容纳热电偶），管长 320cm。在装入长 20cm 的惰性环状物（滑石 C220， $7\times 3\times 4\text{mm}$ ）预备床之后，在流动方向上的头 100cm 装入 70 重量%的特定涂覆催化剂和 30 重量%的环形惰性成型体滑石 C 220（外径 7mm，长 3mm，内径 4mm）的混合物。在流动方向上之后的 200cm 装入未稀释的特定涂覆催化剂。

[0251] 反应气体混合物具有以下初始组成：

[0252] 丙烯醛 4.4 体积%，

[0253] O_2 5.4 体积%，

[0254] H_2O 10.8 体积%，

[0255] CO 0.5 体积%，

[0256] CO_2 0.9 体积%，

[0257] 丙烯酸 0.4 体积%，

[0258] 丙烯 0.3 体积%，以及余量为 N_2 补足至 100

[0259] 体积%。

[0260] 固定催化剂床的丙烯醛负载量分别设定为 $901(\text{STP})/1\cdot\text{h}$ （反应气体或一种反应气体组分对催化反应步骤的固定催化剂床的负载量应理解为，意指每小时通过 1 升固定催化剂床的以标准体积升（ $=1(\text{STP})$ ；相应量的反应气体或反应气体组分在标准条件、即 25°C 和 1bar 下占据的体积，以升计）计量的反应气体或反应气体组分的量。

[0261] 盐浴的温度分别调节为使丙烯醛的转化率以反应气体混合物单程通过固定催化剂床计达到 99.6mol%（不考虑所使用的涂覆催化剂，为此目的所需的初始盐浴温度为 261°C ）。将反应气体混合物的进口温度调节至该特定的盐浴温度。

[0262] 当使用涂覆催化剂 WC1 时，在 58 天的运行时间内无需为此目的增加盐浴温度。丙烯酸形成的选择性在整个运行时间内为 94.8 摩尔%。

[0263] 当使用涂覆催化剂 CC1 时，甚至在 54 天的运行时间内即需要使盐浴温度增加 1°C 以抵消伴随的催化剂失活，并维持丙烯醛的 99.6 摩尔%的转化率。

[0264] 将于 2007 年 3 月 1 日提交的美国临时专利申请 No. 60/829419 通过文献引用的方式纳入本说明书中。结合上述教导，对本发明的多种变化和偏离都是可行的。因此可认为，在所附权利要求的范围内，可以不同于本文具体描述的方式实施本发明。

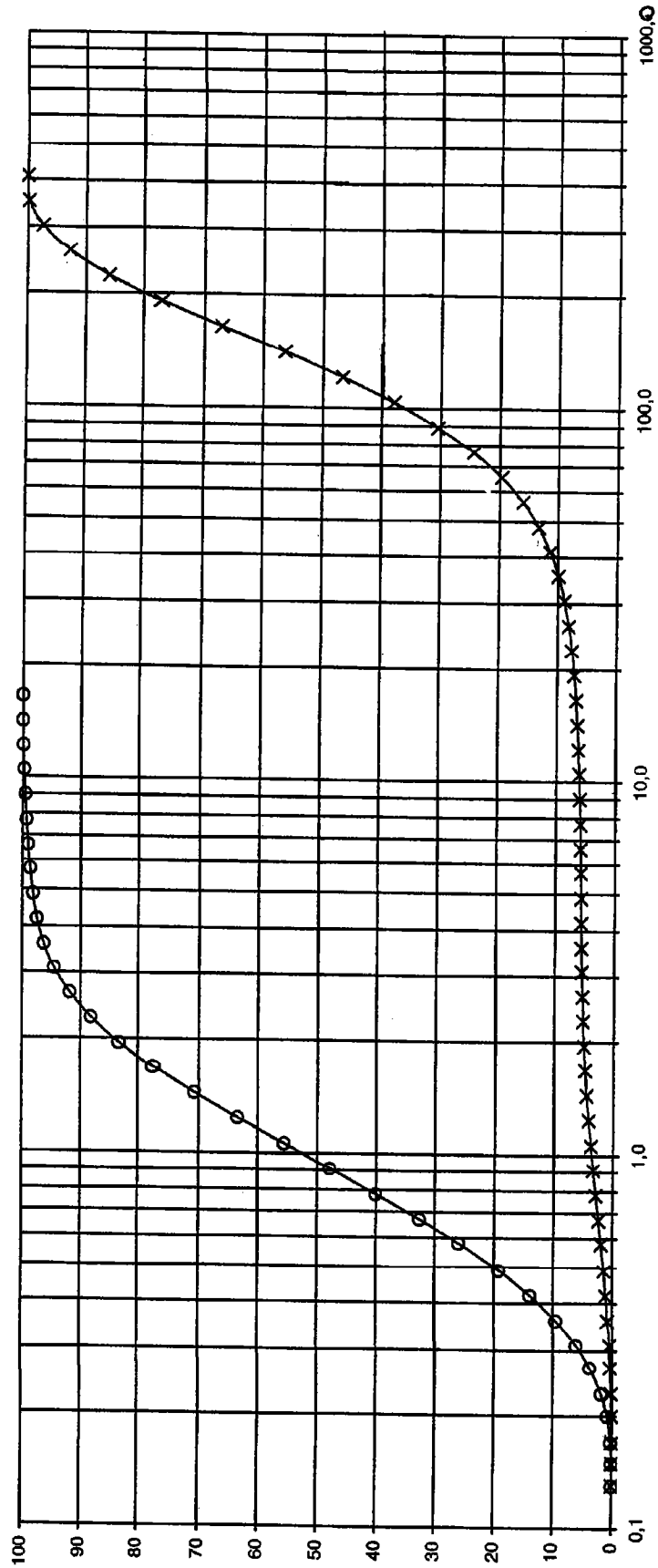


图 1

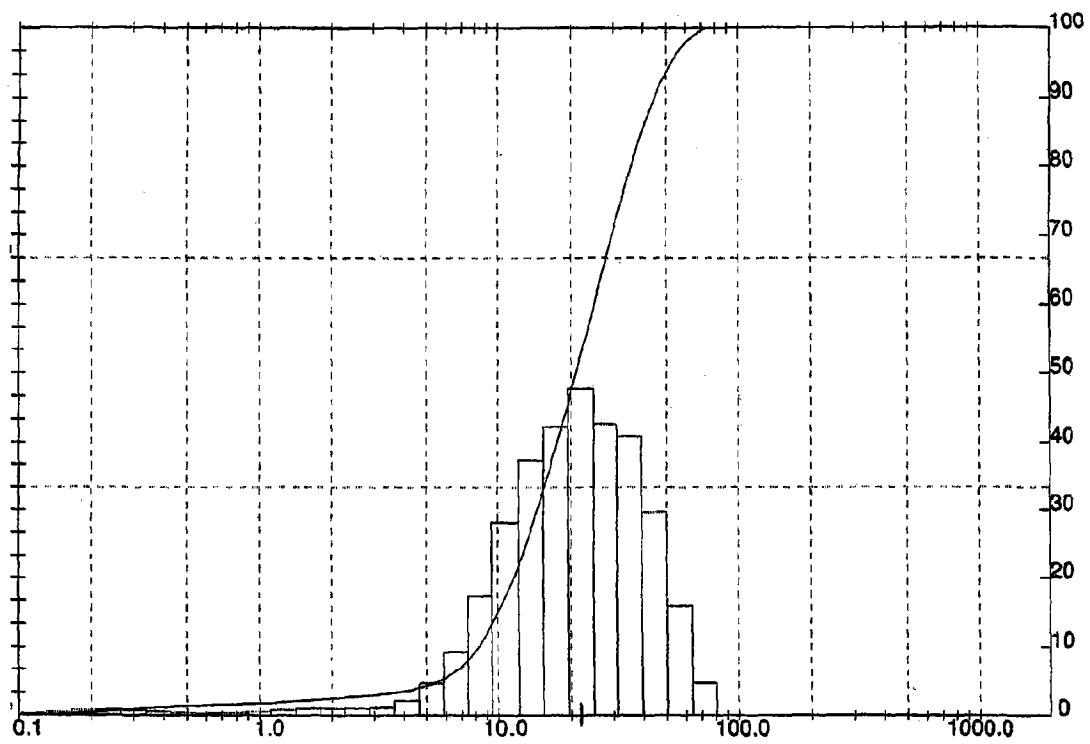


图 2

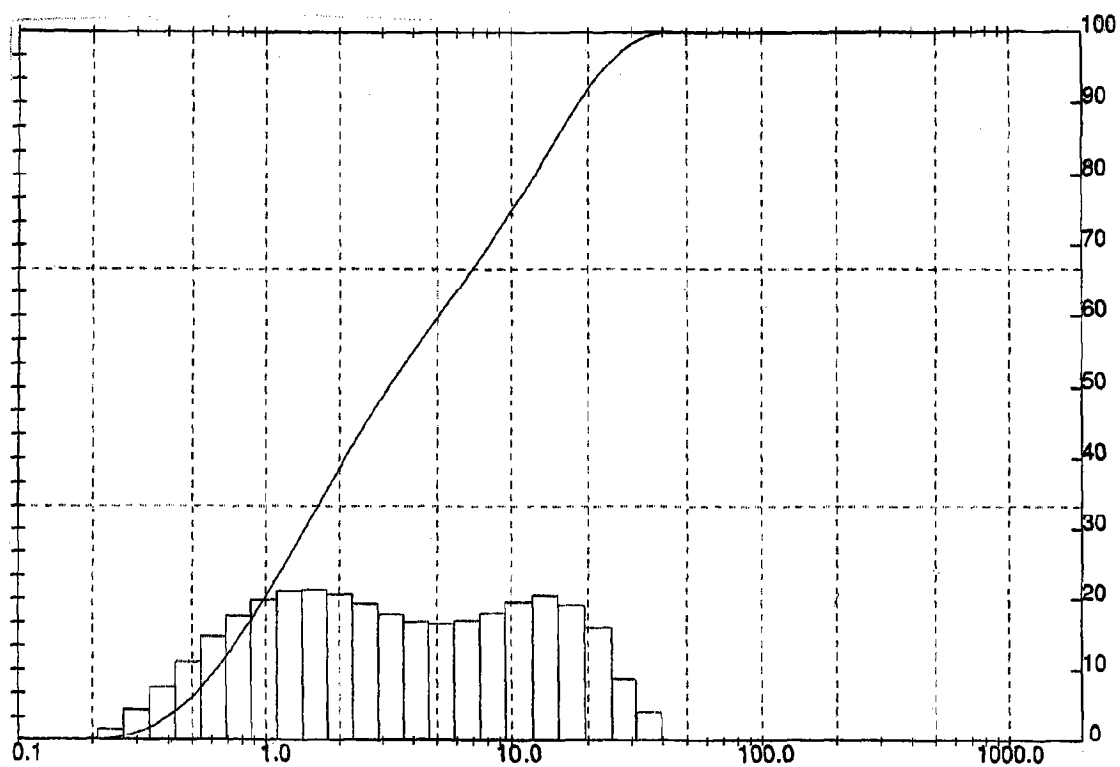


图 3