

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510114189.8

[51] Int. Cl.

B01J 23/88 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07C 45/35 (2006.01)
C07C 51/25 (2006.01)
F27B 9/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100551528C

[51] Int. Cl. (续)

F27D 7/04 (2006.01)

B01J 19/22 (2006.01)

B01J 6/00 (2006.01)

[22] 申请日 2001.9.20

[21] 申请号 200510114189.8

分案原申请号 01816066.2

[30] 优先权

[32] 2000.9.21 [33] DE [31] 10046957.4

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·阿诺德 S·昂夫里克特

R·费尔德 K·哈斯

K·J·马勒-恩格尔

[56] 参考文献

CN1087290 A 1994.6.1

CN1264617 A 2000.8.30

US4148757 A 1979.4.10

审查员 王旭涛

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 29 页 附图 2 页

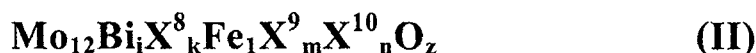
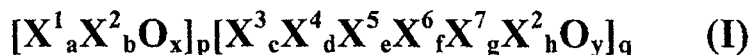
[54] 发明名称

多金属氧化物催化剂的制备方法、不饱和醛
和/或羧酸的制备方法和带式煅烧设备

[57] 摘要

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

1. 一批催化剂, 其含有至少为 100 千克的式 I 或 II 的多金属氧化物材料作为活性相,



其中,

X^1 是铋、碲、铋、锡和/或铜,

X^2 是钼和/或钨,

X^3 是碱金属、铈和/或钐,

X^4 是碱土金属、镍、钴、铜、锰、锌、锡、镉和/或汞,

X^5 是铁、铬、铈和/或钒,

X^6 是磷、砷、硼和/或锑,

X^7 是稀土金属、钛、锆、铌、钽、铪、钨、银、金、铝、镓、铟、硅、锗、铅、钍和/或铀,

a 为 0.01 至 8,

b 为 0.1 至 30,

c 为 0 至 4,

d 为 0 至 20,

e 为 0 至 20,

f 为 0 至 6,

g 为 0 至 15,

h 为 8 至 16,

x 和 y 是由 I 中除氧之外的元素的价数和份数决定的数字,

p 和 q 是满足 p/q 比值为 0.1 至 10 的数字,

X^8 是钴和/或镍,

X^9 是硅和/或铝,

X^{10} 是碱金属,

i 为 0.1 至 2,

k 为 2 至 10,

l 为 0.5 至 10,

m 为 0 至 10,

n 为 0 至 0.5,

z 是由 II 中除氧之外的元素的价数和份数决定的数字,

其中从这批催化剂中随机抽样得到的活性的标准偏差小于 7°C ,
其中催化剂的活性定义为在 100 升(S.T.P)/小时下, 含 5 体积%的丙烯、9.5 体积%的氧气和 85.5 体积%的氮气的混合物通过 100 克催化剂, 丙烯转化率为 95% 时的温度,

其中所述随机抽样的数量至少是 5, 所述随机抽样的大小是 1 千克。

2. 如权利要求 1 所述的一批催化剂, 其中所述多金属氧化物材料具有式 I。

3. 如权利要求 1 所述的一批催化剂, 其中所述多金属氧化物材料具有式 II。

4. 如权利要求 1 所述的一批催化剂, 含有至少 300 千克所述催化剂。

5. 如权利要求 1 所述的一批催化剂, 含有至少 1 吨所述催化剂。

6. 如权利要求 1 所述的一批催化剂, 其中所述活性的标准偏差小于 3.5°C 。

7. 如权利要求 1 所述的一批催化剂, 其中所述活性的标准偏差小于 2.5°C 。

8. 如权利要求 1 所述的一批催化剂，其中所述随机抽样的数量至少是 10。

9. 一种 α,β -单烯不饱和醛和/或羧酸的制备方法，该方法包括：在分子氧存在和升高的温度下，使具有 3 至 6 个碳原子的烷烃、具有 3 至 6 个碳原子的链烷醇、具有 3 至 6 个碳原子的烯烃、具有 3 至 6 个碳原子的烯醛或其混合物的气体流通过至少一个反应区，该反应区包含至少一批如权利要求 1 所述的催化剂。

10. 一种如权利要求 9 所述的方法，其中催化剂上具有 3 至 6 个碳原子的烷烃、具有 3 至 6 个碳原子的链烷醇、具有 3 至 6 个碳原子的烯烃、具有 3 至 6 个碳原子的烯醛或其混合物的加载量至少为 160 升(S.T.P.)每升催化剂每小时。

11. 一种如权利要求 9 所述的方法，其中烯烃为丙烯，并得到丙烯醛。

12. 如权利要求 9 所述的方法，该方法包括：使气流连续地通过第一和第二反应区，第一反应区的温度在 300 至 330℃，而第二反应区的温度在 300 至 365℃且比第一反应区的温度高至少 5℃，在第一反应区内具有 3 至 6 个碳原子的烷烃、具有 3 至 6 个碳原子的链烷醇、具有 3 至 6 个碳原子的烯烃、具有 3 至 6 个碳原子的烯醛或其混合物的转化率在 40 至 80mol%内变化。

多金属氧化物催化剂的制备方法、不饱和醛和/或羧酸的制备方法和带式煅烧设备

本申请是申请日为 2001 年 9 月 20 日、申请号为 01816066.2、发明名称为“多金属氧化物催化剂的制备方法、不饱和醛和/或羧酸的制备方法和带式煅烧设备”的中国专利申请的分案申请。

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

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

丙烯氧化为丙烯醛和/或丙烯酸的反应是个强放热反应。因此装填有非均相催化剂的固定床管式反应器的管柱用冷却介质—通常为一种熔盐例如 KNO_3 和 NaNO_2 的共熔混合物—包裹。反应的热量通过装有催化剂的管柱的壁散至盐浴。尽管有冷却介质的冷却，在装填有催化剂的管柱的整个长度上和/或其横截面上还是不能达到相同的温度。形成了过热区域，例如热点。这样，在装填有催化剂的管柱的进

口附近反应混合物中丙烯的浓度较高，而在出口附近的反应混合物中丙烯的浓度较低，这加速了进口附近过热区域的形成。由于反应速率通常随着温度的升高而升高，一个不均一的温度分布导致较高温度的区域有额外的转化率，随之放出的热量又加剧了温度的不平衡性。

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

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

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

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

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

据发现，在用已知方法制备催化剂的情况下，在工业固定床管式反应器中所含的催化剂颗粒中，个别催化剂颗粒活性的波动超过了给

定的催化剂颗粒，使上述与热点形成有关的问题加剧和恶化。所使用的非均相催化剂包含一个多金属氧化物的活性相，该催化剂有一个能最佳平衡活性、选择性和催化剂寿命的温度范围，该温度范围取决于化学组成和制备条件。如果在一个反应器中催化剂颗粒群中存在活性差别很大的颗粒，部分催化剂不可避免地要在或多或少偏离催化剂颗粒各自的最佳温度范围操作。这与产率、选择性和催化剂的寿命的下降相关。

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

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

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

度变化量和最大局部温差均 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ 。

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

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

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

合物混合，后者构成了多金属氧化物材料的主体相，其中所述的化合物可以转化为氧化物。

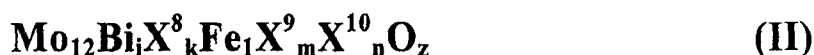
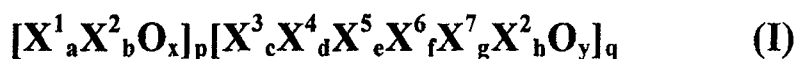
通常可以在存在或不存在氧气的情况下通过加热转化为氧化物的特别合适的化合物为卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、碳酸盐、胺配合物盐、铵盐和/或氢氧化物。可分解和/或可通过煅烧基本上完全分解的化合物，例如氢氧化铵、碳酸铵、硝酸铵、甲酸铵、乙酸铵、草酸铵或乙酸，可另外加入作为致孔剂。氧化物和/或组成多金属氧化物的除氧之外的元素的化合物优选彻底混合，其中的化合物可以转化为氧化物。这种彻底混合可以干燥或湿润的形式完成，如果以干燥形式进行，起始化合物可以很方便地以细致粉碎的粉末形式使用。然而，这种彻底混合优选在湿润的形式下完成。通常，起始化合物以水溶液和/或悬浮液的形式相互混合。然后干燥得到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

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

这些催化剂在制备 α,β -单烯不饱和醛和/或羧酸的高负载过程中特别适用。

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

尤其优选式 I 或 II 表示的多金属氧化物



其中，

X^1 是铋、碲、铟、锡和/或铜，优选铋，

X^2 是钼和/或钨，

X^3 是碱金属、铈和/或钐，优选钾，

X^4 是碱土金属、镍、钴、铜、锰、锌、锡、镉和/或汞, 优选镍和/或钴,

X^5 是铁、铬、铈和/或钒, 优选铁,

X^6 是磷、砷、硼和/或锑,

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

a 为 0.01 至 8,

b 为 0.1 至 30,

c 为 0 至 4,

d 为 0 至 20,

e 为 0 至 20,

f 为 0 至 6,

g 为 0 至 15,

h 为 8 至 16,

x 和 y 是由 I 中除氧之外的元素的价数和份数确定的数字,

p 和 q 为满足 p/q 比值为 0.1 至 10 的数字,

X^8 是钴和/或镍, 优选钴,

X^9 是硅和/或铝, 优选硅,

X^{10} 是碱金属, 优选钾、钠、铯和/或铷, 尤其优选钾,

i 为 0.1 至 2,

k 为 2 至 10,

l 为 0.5 至 10,

m 为 0 至 10,

n 为 0 至 0.5,

z 是由 II 中除氧之外的元素的价数和份数决定的数字。

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

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

作为参考。

式 I 的多金属氧化物含有化学组成为 $X^1_a X^2_b O_x$ 的三维确定的区域，其化学组成不同于其局部环境。确定区域的最大直径优选 1 至 $25\mu\text{m}$ ，特别优选 1 至 $20\mu\text{m}$ ，且尤其优选 5 至 $15\mu\text{m}$ 。以一种合适的方式获得含有式 I 多金属氧化物活性相催化剂的催化剂前体，首先预形成煅烧氧化物 $X^1_a X^2_b O_x$ ，例如，通过在水溶液中将 X^1 的水溶性盐和 X^2 的含氧酸或它们的铵盐混合，干燥该溶液并煅烧干燥物，如果必要的话，粉碎得到的氧化物，并分出需要颗粒等级的颗粒。将分别预形成的氧化物与 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 X^7 和 X^2 的氧化物和/或化合物以需要的当量比例混合，所述的化合物可转化为氧化物，并且，如果在湿润状态下进行混合时，干燥混合物。

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

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

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

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

当使用三个区时, 下列温度曲线是合适的:

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

当使用四个区时, 下列温度曲线是合适的:

1: 100-250℃; 2: 200-350℃;

3: 350-550℃; 4: 400-550℃。

当使用六个区时, 下列温度曲线是合适的:

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

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

当使用 12 个区时, 下列温度曲线是合适的:

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

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

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

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

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

该局部温差认为是在一个煅烧区的热电偶上测得温度的时均值的标准偏差。

煅烧区内的气氛中可以包括惰性气体如氮或氩，惰性气体和氧气的混合物如空气；还原性气体，如烃，例如甲烷、醛，例如丙烯醛、或氨、或氧气和还原性气体的混合物。然而，在还原性条件下煅烧时，应确保金属成分不被还原为单质。因此，有利的是在煅烧区中存在含氧气体、特别是空气。为了在煅烧区得到均一的温度和/或移走任何分解形成的气体，优选在垂直于煅烧区内催化剂前体的前进方向上、在催化剂前体上方通过气流。适当的气体为上面提到的气体，特别是空气。特别是在制备含钼或铋的多金属氧化物催化剂时，如 EP-A-558028 中所述的在含有 1 体积 % 或更多的一氧化氮和 0.5 体积 % 或更多的氧气的气氛中进行煅烧可能更有利。

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

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

在带状煅烧设备的室内，传送带支撑面积的宽度和颗粒状催化剂前体在传送带上的最大床高限定了煅烧区。优选将用于监控煅烧区中温度稳定性的热电偶在传送带的整个面积和整个床高上均匀分布。为了在煅烧区中得到非常高的局部温度稳定性，优选将可加热室里的气体循环。因此，专门为运行该新方法设计的带状煅烧设备，在室里，有在强制对流基础上产生气体循环装置。这样的带状循环装置也是新的，并且是本发明的另一个目的。

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

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

如果需要的话，还可连续通过如上所述的一组带状煅烧设备，例

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

通过该新方法，可以得到大量这样的催化剂：其适于通过气相氧化有机化合物，如 3 至 6 个碳原子的烷烃、链烷醇、烯烃和/或烯醛制备 α,β -单烯不饱和醛和/或羧酸，其具有多金属氧化物活性相，且制得的批催化剂活性分布很窄。出于本发明的目的，在 100 升 (S.T.P)/小时(标准温度(0℃)下的体积)和压力(1013 毫巴)下，催化剂的活性定义为如果含 5 体积%的丙烯、9.5 体积%的氧气和 85.5 体积%的氮气的混合物通过 100 克的催化剂，在丙烯转化率为 95%时的温度。下文所述的实验装置适用于该测定。

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

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

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

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

根据本发明制备的催化剂特别适于制备丙烯醛、丙烯酸、甲基丙

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

另一方面,本发明涉及 α,β -单烯不饱和醛和/或羧酸的制备方法,其中,在分子氧存在和升高的温度下有3至6个碳原子的烷烃、链烷醇、烯烃和/或烯醛的气体流通过至少一个反应区,该反应区包含一批具有上述定义的窄活性分布的催化剂。

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

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

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

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

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

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

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

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

此外, 测定了对目标产物丙烯醛和丙烯酸的选择性。其计算如下:

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

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

对目标产物的选择性计算如下:

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

实施例 1

首先, 制备主体相的起始材料。为了这个目的, 在 60℃下将 244 千克七钼酸铵分批溶解在 660 升水中, 并在 20℃边搅拌边加入 1.12 千克 47.5 重量%浓度的氢氧化钾溶液。将 133.8 千克硝酸铁溶液(铁的浓度为 13.8 重量%)加入到 288.7 千克硝酸钴溶液(钴的浓度为 12.5 重量%)中, 制得第二溶液, 温度保持在 60℃。在 60℃用 30 分钟将第二溶液加入到钼酸盐溶液中。加料结束 15 分钟后, 将 19.16 千克硅溶胶(密度 1.36-1.42 克/毫升, pH 从 8.5 至 9.5, 碱含量不超过 0.5 重量%; SiO₂ 含量 46.80 重量%)加入得到的淤浆中。然后进行搅拌 15 分钟。然后喷雾干燥得到的淤浆, 得到一种灼烧(在 600℃3 小时)损失约 30 重量%的粉末。

然后制备细致分散的助催化剂相。然后边搅拌边将 209.3 千克钨酸(钨 72.94 重量%)分批加入到 775 千克硝酸铋在硝酸中的溶液(游离

硝酸 3-5%，密度 1.22-1.27 克/毫升，铋 11.2 重量%）。将得到的淤浆搅拌 2 小时并通过喷雾干燥法干燥。得到一种灼烧(在 600℃ 3 小时)损失约 12 重量%的粉末。在捏合机中用少量的水将该粉末转化为糊并用挤压机将其转化为压成品。将其切成 6 厘米的块，然后在 700 至 900℃ 下在旋转管式炉中煅烧 2 小时，然后研磨成平均颗粒尺寸约 5 μm ，与 1 重量%的细致分散的硅(摇实密度(tapped density)150 克/升，平均颗粒尺寸 10 μm ，BET 表面积 100 平方米/克)混合。

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

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

表 1

序列号	活性[℃]	S _{ACR+ACA} [mol%]
1	315	92.7
2	317	93
3	317	92.3
4	317	92.3
5	319	92.6
6	319	93.6
7	320	94
8	322	94.7
9	316	93.7
10	319	94.1
11	321	94.1
12	320	92.8
13	322	93.6
14	321	94.9
15	320	92.9
16	317	93
17	317	92.6
18	320	93
19	320	92.7
20	317	92.9
21	318	93.9
22	320	93.2
23	318	92.7
24	322	93.9
25	320	92.3
26	317	94
平均值	319	93.3
标准偏差	0.62 %	0.80 %

对比实施例 1

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

表 2

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

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

对比实施例 2

来自实施例 1 的 300 千克催化剂前体散布在 9 个盘上，这九个盘一个叠一个地放在一个推车上。将推车推入燃烧炉中并在空气流中加热。在一个小时内加热进行至 185°C ，温度在这一值保持 1 小时，然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热至 210°C ，温度在这一值保持 2 小时，然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热至 250°C ，温度在这一值保持 1 小时，然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热至 465°C 并使温度在这一值保持 6 小时。所述温度是指在燃烧炉上设定的需要温度。由此推车的每个盘都有了不同的

温度偏离。从这些批中的每一批里抽取了所有单个盘的平均样品并测试如下：

表 3

批	活性[℃]	$S_{ACR+ACA}$ [mol%]
1	330	94.7
2	339	95.6
3	324	95.2
4	341	94.8
5	334	94.8
6	344	95.1
7	330	95
8	340	94.9
9	345	95.4
10	332	94.6
11	332	94.2
12	346	96.1
13	350	96.2
14	332	96.3
15	331	95.3
16	330	94.8
17	330	95.1
18	323	95.6
19	345	95.6
20	335	95.6
21	328	94.8
22	334	95.8
23	329	95.5
24	328	96.8
25	334	95.3

26	342	96.5
27	331	94.7
28	336	94.9
29	326	95
30	338	95.1
31	326	94.2
32	331	95.3
33	322	94.6
34	330	95.6
35	345	95.4
36	323	96
37	333	95.7
38	337	95.7
39	340	95.8
40	322	94
41	343	95.1
42	334	94.5
43	335	95.1
44	336	94.4
45	345	95.2
46	338	95.6
47	343	95.3
48	344	96.4
49	345	95.8
50	348	96.3
51	350	95.9
52	350	96.4
53	346	96.1
54	345	96.6

55	338	95.3
56	344	96.1
57	342	96.1
58	341	96.4
59	348	96
60	344	94.9
61	348	96.2
62	339	94.4
63	328	93.8
64	340	94.9
65	332	95.5
66	332	95
67	334	95.1
68	344	95.4
69	334	95.1
70	333	94.8
71	337	94.6
72	337	95.5
73	344	94.7
74	328	94.5
75	325	94.3
76	343	95.5
77	329	95.5
78	340	96.3
79	336	96
80	342	95.3
81	331	94.9
82	341	95.1
83	335	94.7

84	341	94.7
85	331	94.8
86	329	95
87	324	94.4
88	333	95.6
89	333	94.1
90	334	94.2
平均值	336.3	95.3
标准偏差	2.168 %	0.703 %

实施例 2

首先，制备主体相的起始物质。出于这个目的，在 60℃ 下将 213 千克七钨酸铵溶解在 600 升水中，并在 20℃ 下边搅拌边加入 0.97 千克 46.8 重量 % 浓度的氢氧化钾溶液。将 80.2 千克硝酸铁溶液(铁的浓度为重量 14.2 %)加入到 262.9 千克硝酸钴溶液(钴的浓度为 12.4 重量 %)中，制得第二溶液，温度保持在 60℃。在 60℃ 用 30 分钟将第二溶液加入到钨酸盐溶液中。加料结束 15 分钟后，将 19.16 千克硅溶胶(密度 1.36-1.42 克/毫升，pH 从 8.5 至 9.5，碱的含量不超过 0.5 重量 %；SiO₂ 含量为 46.80 重量 %)加入得到的淤浆中。然后进行搅拌 15 分钟。然后喷雾干燥得到的淤浆，得到一种灼烧(在 600℃ 3 小时)而损失约 30 重量 % 的粉末。

然后如实施例 1 中那样操作制备细致分散的助催化剂相。

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

表 4

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

对比实施例 3

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

表 5

试验	T _{煅烧} [℃]	活性[℃]	S _{ACR+ACA} [mol%]
1	440	316	83
2	445	312	92.1
3	450	310	93.4
4	460	321	94.2
5	467	327	96.4
6	471	330	96.7
7	475	333	96.8
8	477	340	97.5
9	480	370	96.5

实施例 3

在 60℃ 下将 213 千克七钼酸铵分批溶解在 600 升水中，并在 20℃ 下边搅拌边加入 0.97 千克 46.8 重量 % 浓度的氢氧化钾溶液。将 116.25 千克硝酸铁溶液(铁的浓度为 14.2 重量 %)加入到 333.7 千克硝酸钴溶液(钴的浓度为 12.4 重量 %)中制得第二溶液，温度保持在 60℃，并在加料结束后再继续搅拌 30 分钟。在 60℃ 将 112.3 千克硝酸铋(11.2 % 的铋)计量加入到铁/钴溶液中。在 60℃ 用 30 分钟将第二溶液加入到该钼酸盐溶液中。加料结束 15 分钟后，将 19.16 千克硅溶胶(SiO₂ 含量为 46.80 重量 %)加入所得淤浆中。然后进行搅拌 15 分钟。然后喷雾干燥所得淤浆，得到一种灼烧(在 600℃ 3 小时)损失约 30 重量 % 的粉末。

活性物质的组成为 Mo₁₂Co₇Fe_{2.94}Bi_{0.6}Si_{1.59}K_{0.08}O_z。

喷雾干燥后，起始物与含量 1.5 重量 % 的石墨混合，压缩并形成外径 5 毫米、高 3 毫米和孔径 2 毫米的圆筒状环。在八室带式煅烧设备中煅烧成形的环。这些室分别恒温在 160℃、200℃、230℃、270℃、380℃、430℃、500℃ 和 500℃。第一至第四室每个室的停留时

间分别为 2 小时，第五至第八个室的停留时间分别为 5 小时。所得催化剂如实施例 1 那样进行表征。所得结果如表 6 所示。

表 6

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

对比实施例 4

在通常实验室的马弗炉里分批煅烧实施例 3 得到的催化剂前体，每批 500 克，其中在 6 小时内、不同的所需温度下，作为时间和位置函数的温度波动为 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 。作为煅烧温度函数的催化剂的性能如表 7 所示。

表 7

试验	T _{燃烧} [°C]	活性 [°C]	S _{ACR+ACA} [mol%]
1	461	309	94.3
2	462	307	95.2
3	466	313	94.3
4	467	317	95.1
5	469	313	95.4
6	471	316	96
7	479	324	96.7
8	485	326	96.5
9	491	324	96.9
10	493	331	97.3
11	500	347	97.4

实施例 4

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

表 8

序列号	活性 [°C]	S _{ACR+ACA} [mol%]
1	315	94.7
2	316	93
3	317	94.3
4	317	94.3
5	319	94.6
6	318	93.8
7	319	94.6
8	317	93.7
9	314	93.4
10	318	95
11	320	95.1

12	320	95.2
13	318	94.8
14	317	94.3
15	314	94
16	318	94.8
17	318	94.8
18	318	94.7
19	317	94.3
20	314	94
21	319	94.5
22	320	95
23	320	94.8
24	318	94.7
25	317	94.6
26	316	94.7
27	319	95
28	317	94.5
29	319	95
30	314	94.4
31	316	94.6
32	317	94.7
33	317	94.8
34	318	94.7
35	319	95
平均值	317.4	94.5
标准偏差	0.552 %	0.515 %

实施例 5

在混合器中连续性完全地混合 191.5 千克的 MoO_3 、45.6 千克的 CoO 、27.2 千克的 Fe_2O_3 、10.4 千克的 SiO_2 和 0.4 千克的 K_2O ；以一定比例加入实施例 1 中制得的助催化剂相得到化学计量为 $[(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3)_{0.5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_y]]$ 的物质。所述物质形成外径 5 毫米、高 2 毫米和孔径 2 毫米的圆筒状环。在三室带式煅烧设备中煅烧

成形的环，这些室分别恒温在 270℃、465℃和 465℃。每个室的停留时间为 3 小时。通过这种方法制备了 2.5 吨催化剂。每个容量为 100 千克的容器取 1 千克的局部试样，并用如上方式表征。所得结果如表 9 所示。

表 9

序列号	活性[℃]	S _{ACR+ACA} [mol%]
1	317	93.7
2	318	94
3	317	94.3
4	319	95
5	317	94
6	320	94.5
7	320	94
8	321	94.8
9	317	93
10	316	93
11	317	93.4
12	319	93.8
13	315	93
14	317	93.6
15	318	93.8
16	319	93.8
17	319	94
18	318	93.5
19	317	93.4
20	315	93.8
21	319	93
22	316	93.6
23	320	93.8
24	318	93
25	317	92.8
平均值	317.8	93.7
标准偏差	0.495 %	0.609 %

实施例 6

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

表 10

序列号	活性[℃]	$S_{\text{ACR+ACA}}$ [mol%]
1	317	94.9
2	318	95.8
3	319	94.7
4	317	95.1
5	319	95.2
6	320	94.8
7	321	96
8	318	94.8
9	319	94.8
10	317	95.7
11	316	95
12	318	95.6
13	318	95
14	319	95.7
15	317	94.9
16	319	95.3
17	318	95
18	317	94.7
19	318	95
20	319	95.6
21	319	95.7
22	320	95.7
23	320	95.8
24	318	95
25	317	94.8
平均值	318.3	95.2
标准偏差	0.382 %	0.440 %

实施例 7

在混合器中连续均匀混合 114.4 千克的 MoO_3 、34.5 千克的 CoO 、15.8 千克的 Fe_2O_3 、6.3 千克 SiO_2 、9.2 千克的 Bi_2O_3 和 0.2 千克的 K_2O 。混合物形成外径 5 毫米、高 3 毫米和孔径 2 毫米的圆筒状环。

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

表 11

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

图1

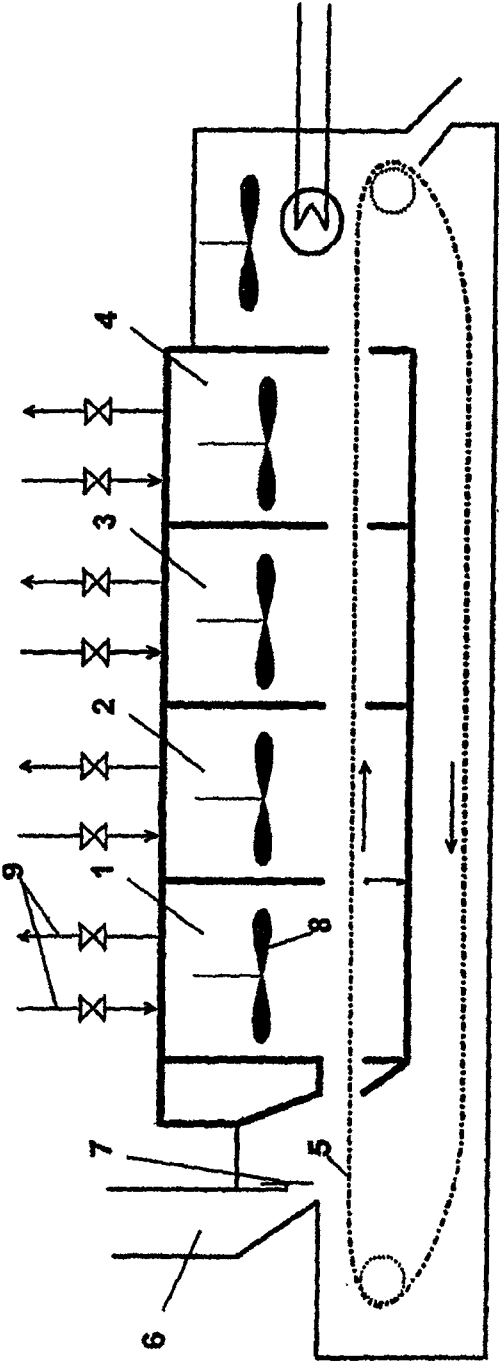


图2

