



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102215956 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 19

(21) 申请号 200980144927. X

B01J 35/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 09. 02

C07C 45/35 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 51/25 (2006. 01)

102008042061. 1 2008. 09. 12 DE

B01J 37/04 (2006. 01)

61/096, 553 2008. 09. 12 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

W0 02/49757 A2, 2002. 06. 27, 说明书实施例.

2011. 05. 12

CN 1264617 A, 2000. 08. 30, 说明书第2页第

(86) PCT国际申请的申请数据

8段—第4页倒数第1段, 第8页倒数第2段, 第10页第1—2段.

PCT/EP2009/061326 2009. 09. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1882385 A, 2006. 12. 20, 说明书实施例.

W02010/028991 DE 2010. 03. 18

W0 2005/049200 A1, 2005. 06. 02, 说明书实施例.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 郑丽丽

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·雷奇利 C·霍斯特曼

F·罗索斯凯 K·J·穆勒—恩格尔

J·裴措尔特 U·克莱莫

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

B01J 23/888 (2006. 01)

权利要求书5页 说明书37页

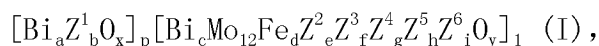
(54) 发明名称

制备几何成型催化剂体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备几何成型催化剂体(K)的方法, 该催化剂体K的活性物质为一种化学计量式为 $[\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x]_p[\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i\text{O}_y]_1$ 的多元素氧化物。所述方法包括形成细颗粒氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 和由元素来源物形成化学计量式为 $\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i$ 的细颗粒混合物, 并将所述混合物以 p : 1 的比例混合, 然后将所述混合物形成为成型体再进行热处理并且 $0 < c \leq 0.8$ 。

1. 一种制备包含一种具有化学计量通式 I 的多元氧化物 I 作为活性物质的几何成型催化剂体 K 的方法，



其中

Z^1 = 钨或钨和钼，条件是 Z^1 的摩尔总量的至少 10mol% 是钨，

Z^2 = 选自镍和钴的一种或多于一种的元素，

Z^3 = 选自碱金属、碱土金属和铈的一种或多于一种的元素，

Z^4 = 选自锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒和铬的一种或多于一种的元素，

Z^5 = 选自硅、铝、钛、钨和锆的一种或多于一种的元素，

Z^6 = 选自铜、银、金、钇、镧和镧系元素的一种或多于一种的元素，

$a=0.1$ 到 3，

$b=0.1$ 到 10，

$d=0.01$ 到 5，

$e=1$ 到 10，

$f=0.01$ 到 2，

$g=0$ 到 5，

$h=0$ 到 10，

$i=0$ 到 1，

$p=0.05$ 到 6，和

x, y = 由 I 中除氧以外的元素的化合价和频率所确定的数值，

其中

预先形成具有粒径 d_{50}^{A1} 的细分散混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}_b^1\text{O}_x$ 作为原料 A1，条件是

$$1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \mu\text{m};$$

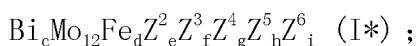
- 在水性介质中使用该多元氧化物 I 的组分 $T=[\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6\text{O}_y]_1$ 中除氧以外的其它元素的来源物，以得到均匀水性混合物 M，条件是

- 在制备水性混合物 M 过程中使用的每一种来源物均符合其直径 $d_{90}^Q \leq 5 \mu\text{m}$ 的分度 Q，

以及

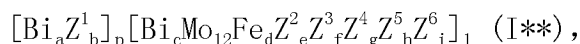
- 水性混合物 M 包含化学计量式 I* 中的元素 Bi、Mo、Fe、

Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6



- 使用该水性混合物 M，通过干燥和调节分度 d_{90}^{A2} ，来获得粒径为 d_{90}^{A2} 的细分散原料 A2，条件是 $400 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10 \mu\text{m}$;

- 见原料 A1 和原料 A2，或者原料 A1、原料 A2 和细分散成型助剂彼此混合从而形成细分散原料 A3，条件是原料 A3 包括通过原料 A1 和 A2 引入到原料 A3 中的多元氧化物 I 中除氧以外的其它具有化学计量式 I** 的元素



- 使用细分散原料 A3 来形成几何成型体 V,

和

- 对几何成型体 V 在高温下进行热处理, 从而获得几何成型催化剂体 K,
其中化学计量系数 c 满足条件 $0 < c \leq 0.8$, 并且

其中粒径通过如下方法测定: 将特定的细分散粉末引导穿过分散通道进入 Sympatec RODOS 干燥分散机, 于其中用压缩空气进行干燥分散并以自由射流吹入测试单元中, 在该测试单元中, 根据 ISO13320 用 Malvern Mastersizer S 激光衍射分光计测定基于体积的粒径分布, 测定中施加 2bar 的绝对分散压。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $c \geq 0.001$ 。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $c \geq 0.002$ 。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $c \geq 0.005$ 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中 $c \leq 0.7$ 。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法, 其中 $c \leq 0.6$ 。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $0.007 \leq c \leq 0.5$ 。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $0.02 \leq c \leq 0.3$ 。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $0.03 \leq c \leq 0.2$ 。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $0.04 \leq c \leq 0.1$ 。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $0.005 \leq c \leq 0.08$ 。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $0.01 \leq c \leq 0.06$ 。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 p 是 0.1 到 4。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 p 是 0.2 到 3。

16. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 p 是 0.3 到 1。

17. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中多元氧化物 I 中存在的 Bi 的总摩尔量 n_{Bi} 和多元氧化物 I 中存在的 Mo 的总摩尔量 n_{Mo} 之比 $n_{Bi}:n_{Mo}$ 是 0.3 到 2:12。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中 $n_{Bi}:n_{Mo}$ 是 0.4 到 1.8:12。

19. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中 $n_{Bi}:n_{Mo}$ 是 0.5 到 1.6:12。

20. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 50 \mu\text{m}$ 。

21. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 10 \mu\text{m}$ 。

22. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $1.5 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6 \mu\text{m}$ 。

23. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中 $2 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3 \mu\text{m}$ 。

24. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $200 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20 \mu\text{m}$ 。

25. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $150 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40 \mu\text{m}$ 。

26. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $100 \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 50 \mu\text{m}$ 。

27. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中细分散原料 A2 的粒径 d_{50}^{A2} 满足条件 $10 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 100 \mu\text{m}$ 。

28. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中细分散原料 A2 的粒径 d_{50}^{A2} 满足条件 $20 \mu\text{m} \leq d_{50}^{A2} \leq 60 \mu\text{m}$ 。

29. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中细分散原料 A2 的粒径 d_{50}^{A2} 与细分散原料 A2 的粒径 d_{10}^{A2} 的比率在 5-20 的范围内。

30. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所用每一种来源物的 $d_{90}^Q \leq 3 \mu\text{m}$ 。

31. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所用每一种来源物的 $d_{90}^Q \leq 1 \mu\text{m}$ 。

32. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所用每一种来源物的 $d_{90}^Q \leq 0.5 \mu\text{m}$ 。

33. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中在制备水性混合物 M 过程中所用的每一种来源物符合胶状溶液或真溶液的状态。

34. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中组分 T 包含元素 Si, 并且在制备水性混合物 M 过程中除所用除硅以外的每一种元素的来源物均符合真溶液的状态并且所用元素 Si 的来源物是硅溶胶。

35. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中细分散原料 A2 通过喷雾-干燥水性混合物 M 制得。

36. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $Z^2 = \text{Co}$ 。

37. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $Z^3 = \text{K}$ 、 Cs 和 / 或 Sr 。

38. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 $Z^5 = \text{Si}$ 。

39. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 a 为 0.5 到 3。

40. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 a 为 1.5 到 2.5。

41. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 b 为 2 到 5。

42. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 b 为 3 到 5。

43. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 Z^1 摩尔总量的至少 20mol% 为钨。

44. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 Z^1 摩尔总量的至少 80mol% 为钨。

45. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 Z^1 的全部摩尔量均为钨。

46. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 e 为 3 到 8。

47. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 e 为 4 到 7。

48. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 f 为 0.03 到 1。

49. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 d 为 1 到 4。

50. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 h 为 0.1 到 8。

51. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中 h 为 0.5 到 3。

52. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中细分散混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}_b^1\text{O}_x$ 为混合氧化物 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ 。

53. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中以下乘积的值 F

$(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (p/2)^{-1} \geq 820$, 其中 d_{50}^{A1} 和 d_{90}^{A2} 两个粒径均以长度单位 μm 报道。

54. 根据权利要求 53 的方法, 其中 $1000 \leq F \leq 5000$ 。

55. 根据权利要求 53 的方法, 其中 $2000 \leq F \leq 4000$ 。

56. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中以下乘积的量值 F^*

$(d_{50}^{41})^{0.7} \bullet (d_{50}^{42})^{0.7} \bullet (p/2)^{-1} \geq 15$, 其中 d_{50}^{41} 和 d_{50}^{42} 两个粒径均以长度单位 μm 报道。

57. 根据权利要求 56 的方法, 其中 $35 \geq F^* \geq 18$ 。

58. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中细分散原料 A1、细分散原料 A2 和包含细分散的疏水性硅石的成型助剂相互混合从而得到细分散原料 A3。

59. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中细分散原料 A1、细分散原料 A2 和包含细分散石墨的成型助剂相互混合从而得到细分散原料 A3。

60. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中几何成型体 V 是用细分散原料 A3 通过压制该细分散原料 A3 而形成的。

61. 根据权利要求 60 的方法, 其中所述压制通过挤出或压片而实现。

62. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述几何成型体 V 是一个环。

63. 根据权利要求 62 的方法, 其中所述环形成型体 V 的侧向抗碎强度 SCS 满足条件 $12\text{N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{N}$ 。

64. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述几何成型体 V 是一个球体。

65. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述几何成型体 V 是一个实心圆柱体。

66. 根据权利要求 62 的方法, 其中所述环的外径 = 2 到 10mm, 高度 = 2 到 10mm 并且壁厚为 1 到 3mm。

67. 根据权利要求 64 的方法, 其中所述球的直径为 2 到 10mm。

68. 根据权利要求 65 的方法, 其中所述实心圆柱体的外径 = 1 到 10mm 并且高度为 2 到 10mm。

69. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述几何成型体 V 是用细分散原料 A3 通过借助液体粘结剂将该细分散原料 A3 涂于几何成型载体的表面而形成的。

70. 据权利要求 1 或 2 的方法, 其中在对所述成型体 V 的热处理过程中温度大于 350°C 且不超过 600°C 。

71. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中在对所述成型体 V 的热处理过程中温度大于 420°C 且不超过 500°C 。

72. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述热处理在空气的存在下实施。

73. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述成型催化剂体 K 是一种成型无载体催化剂体 K, 并且在其制备过程之后进行研磨过程以得到细分散材料, 然后借助液体粘合剂将该细分散材料涂于几何成型载体的表面。

74. 一种根据权利要求 1-73 中任一项的方法制得的成型催化剂体。

75. 一种通过研磨成型催化剂体而制得的催化剂, 其中所述成型催化剂体是成型无载体催化剂体并且可通过权利要求 1-68 中任一项方法制得。

76. 一种用于在催化剂床上非均相催化部分气相氧化包含 3-6 个碳原子的烷烃、烷醇、烷醛、烯烃和 / 或烯醛的方法, 其中所述催化剂床包含一种根据权利要求 74 的成型催化剂体或权利要求 75 的催化剂。

77. 根据权利要求 76 的方法, 其为丙烯到丙烯醛的非均相催化部分气相氧化方法。

78. 根据权利要求 76 的方法, 其为异丁烯到异丁烯醛的非均相催化部分气相氧化方法。

79. 根据权利要求 76 所述的方法, 其为丙烯到丙烯腈的氨氧化方法或异丁烯到甲基丙烯腈的氨氧化方法。

80. 根据权利要求 74 的成型催化剂体或根据权利要求 75 的催化剂在包含 3-6 个碳原子的烷烃、烷醇、烷醛、烯炔和 / 或烯醛的非均相催化部分气相氧化中作为催化剂的用途。

81. 根据权利要求 80 的用途, 其用在丙烯到丙烯醛、异丁烯到异丁烯醛的非均相催化部分气相氧化方法中, 或者用在丙烯到丙烯腈或异丁烯到甲基丙烯腈的氨氧化方法中。

制备几何成型催化剂体的方法

[0001] 本发明涉及一种制备几何成型催化剂体 K^s 的方法,其含有一种化学计量通式 I 的多元素氧化物 I^s 作为活性物质

[0002] $[Bi_a Z_b^1 O_x]_p [Mo_{12} Fe_d Z_e^2 Z_f^3 Z_g^4 Z_h^5 Z_i^6 O_y]_1$ (I^s),

[0003] 其中

[0004] Z^1 = 钨或钨和钼,条件是 Z^1 的摩尔总量中的至少 10mol% 是钨,

[0005] Z^2 = 选自镍和钴的一种或多于一种的元素,

[0006] Z^3 = 选自碱金属、碱土金属和铯的一种或多于一种的元素,

[0007] Z^4 = 选自锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒、铬和铀的一种或多于一种的元素,

[0008] Z^5 = 选自硅、铝、钛、钨、钼的一种或多于一种的元素,

[0009] Z^6 = 选自铜、银、金的一种或多于一种的元素,

[0010] $a = 0.1$ 到 3 ,

[0011] $b = 0.1$ 到 10 ,

[0012] $d = 0.01$ 到 5 ,

[0013] $e = 1$ 到 10 ,

[0014] $f = 0.01$ 到 2 ,

[0015] $g = 0$ 到 5 ,

[0016] $h = 0$ 到 10 ,

[0017] $i = 0$ 到 1 ,

[0018] $p = 0.05$ 到 6 , 和

[0019] x, y = 由 I^s 中除氧以外的元素的化合价和出现频率确定的数值,

[0020] 其中

[0021] - 预先形成具有粒径 d_{50}^{A1} 的细分散混合氧化物 $Bi_a Z_b^1 O_x$ 作为原料 A1, 条件是 **$1 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 100 \mu m$** ;

[0022] - 在水性介质中使用所述多元素氧化物 I^s 的组分 $T^s = [Mo_{12} Fe_d Z_e^2 Z_f^3 Z_g^4 Z_h^5 Z_i^6 O_y]_1$ 中除氧以外的其它元素的来源物,以得到均匀的水性混合物 M, 条件是

[0023] - 在制备水性混合物 M 过程中,所用的每一种来源物均符合直径 $d_{50}^Q \leq 5 \mu m$ 的分度 (degree of division) Q,

[0024] 以及

[0025] - 水性混合物 M 包含化学计量式 I^{s*} 的元素 Mo、Fe、 Z^2 、 $Z^3 Z^4$ 、 Z^5 和 Z^6

[0026] $Mo_{12} Fe_d Z_e^2 Z_f^3 Z_g^4 Z_h^5 Z_i^6$ (I^{s*}),

[0027] - 通过干燥和调节分度 d_{50}^{A2} , 使用该水性混合物 M 获得具有粒径 d_{50}^{A2} 的细分散原料 A2, 条件是 **$400 \mu m \geq d_{50}^{A2} \geq 10 \mu m$** ;

[0028] - 原料 A1 和原料 A2, 或者原料 A1、原料 A2 和细分散成型助剂彼此混合形成细分散原料 A3, 条件是原料 A3 包含化学计量式 I^{s**} 的通过原料 A1 和 A2 引入到原料 A3 中的多元素氧化物 I^s 中除氧以外的其它元素

[0029] $[Bi_a Z_b^1]_p [Mo_{12} Fe_d Z_e^2 Z_f^3 Z_g^4 Z_h^5 Z_i^6]_1$ (I^{s**}),

[0030] - 细分散原料 A3 用于形成几何成型体 V,

[0031] 和

[0032] - 所述几何成型体 V 在高温下经热处理获得几何成型催化剂体 K^S 。

[0033] 本发明还涉及成型催化剂体 K^S 的用途。

[0034] 包含多元素氧化物 I^S 作为活性物质的几何成型催化剂体 K^{S*} 及制备该成型催化剂体的方法是已知的 (参见, 例如德国申请 102007003778.5、EP-A 575 897、W02007/017431、W0 02/24620、W0 2005/42459、W0 2005/47224、W0 2005/49200、W0 2005/113127、德国申请 102008040093.9、德国申请 102008040094.7 和 DE-A 102007005606)。

[0035] 还已知, 催化剂 K^S (几何成型催化剂体 K^S) 适用于在气相中进行包含 3-6 个碳原子的烷烃、烷醇、烯烃和 / 或烯醛 (alkenal) 的非均相催化部分氧化。

[0036] 在本文中, 有机化合物被分子氧完全氧化应理解为意指, 所述有机化合物在分子氧的活性作用下进行转化, 使得有机化合物中存在的所有碳转化为碳的氧化物, 并且有机化合物中存在的所有氢转化为氢的氧化物。有机化合物在分子氧活性作用下的所有不同转化在本文中均概述为有机化合物的部分氧化。

[0037] 具体地, 部分氧化在本文中的含义应理解为, 在有机化合物在分子氧活性作用下的转化中, 待被部分氧化的有机化合物在反应结束后比实施部分氧化前多包含至少一个为化学键合形式的氧原子。

[0038] 然而, 在本文中, 术语“部分氧化”, 还应包含氧化脱氢和部分氨氧化, 即在氨存在下的部分氧化。

[0039] 催化剂 K^S (几何成型催化剂体 K^S) 尤其适用于丙烯到丙烯醛和异丁烯到异丁烯醛的非均相催化部分气相氧化, 以及丙烯到丙烯腈和异丁烯到甲基丙烯腈的非均相催化部分气相氨氧化。

[0040] 一般而言, 如 W0 2005/42459 中所述, 丙烯 (异丁烯) 到丙烯醛 (异丁烯醛) 的非均相催化部分气相氧化构成丙烯 (异丁烯) 到丙烯酸 (异丁烯酸) 的两阶段非均相催化部分气相氧化中的第一阶段。

[0041] 因此, 伴随丙烯 (异丁烯) 到丙烯醛 (异丁烯醛) 的非均相催化部分气相氧化形成的丙烯酸 (异丁烯酸) 副产物一般并非是不希望的并且通常包含在有价值形成的所需产物中。

[0042] 还已知, 在含有 3-6 个碳原子的烷烃、烷醇、烯烃和 / 或烯醛的非均相催化部分气相氧化 (例如至相应的烯键式不饱和醛和 / 或羧酸) 的连续实施期间, 几何成型催化剂体 K^S 的性能 (目标产物形成 (有价值形成产物) 的活性和选择性) 最初随着实施时间的增加而增大, 直至一个最大值 (这尤其适用于由几何成型催化剂体 K^S 非均相催化的丙烯到丙烯醛和 / 或丙烯酸以及异丁烯到异丁烯醛和 / 或异丁烯酸的部分气相氧化的情形; 然而, 对于丙烯到丙烯腈和异丁烯到甲基丙烯腈的非均相催化部分气相氨氧化的情形也是如此)。这种几何成型催化剂体 K^S 性能增加的实施阶段也被称为几何成型催化剂体 K^S 的形成阶段 (或者简称为“形成”)。该实施阶段通常会持续数月的时间并且在某些情况下甚至超过一年, 在此过程中, 目标产物形成的活性和选择性通常在不同的实施时间达到它们的最大值。

[0043] 几何成型催化剂体 K^S 的活性或包含其的催化剂床的活性的一个量度是温度, 该温度是当包含待部分氧化的有机化合物 (例如丙烯或异丁烯) 的反应气体混合物通过催化剂

床时使该有机化合物达到特定转化率所需的温度。例如,当催化剂床存在于周围有盐浴流动的管束反应器的管中时,在其它实施条件不变的情况下,随着催化剂床活性的增加,通常可逐渐降低达到部分氧化的所需转化率所需要的盐浴进口温度,该转化率以反应气体混合物单次通过催化剂床进入管束反应器计。在低温下运行催化剂床通常会延长其寿命。

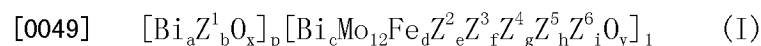
[0044] 目标产物选择性(有价值产物选择性)应理解为意指反应气体混合物单次通过催化剂床所形成的有价值产物的摩尔量与待部分氧化的初始有机化合物所转化的摩尔量的比值($\cdot 100$,以 mol%表示)。换言之,有价值形成产物中起始选择性的增加会降低制备特定量有价值产物所需的原料量。

[0045] 总之,由此通常对这样的几何成型催化剂体 K^s 感兴趣:在连续实施非均相催化部分气相氧化期间,一方面具有最大的起始活性并且另一方面能同时确保有价值形成产物中最大的起始选择性。

[0046] 现有技术中所使用的几何成型催化剂体 K^s 的特征是,它们或者排除在多元素氧化物 I 活性物质的组分 T^s 中存在元素 Bi(参见,例如 EP-A 575 897、WO 02/04620),或者最多在“无关紧要(also rans)”的情况下任选地包含在内(参见,例如 DE-A 10 2007 004 961、WO2007/017431 和德国申请 102008040093.9)。现有技术中实验实施例在所有情况中均排除元素 Bi 作为特定多元素氧化物 I^s 活性物质的 T^s 组分的一个成分。

[0047] 鉴于这些事实,本发明的一个目的是提供几何成型体 K^s 及其制备方法,该几何成型体 K^s 尤其在用于从丙烯到丙烯醛和异丁烯到异丁烯醛的非均相催化气相氧化时,在连续实施部分氧化过程中,既能确保有价值形成产物中增加的起始选择性又能确保具有增加的起始活性,并尽可能地其长期稳定性没有任何显著的降低。

[0048] 所述目的通过提供一种制备几何成型催化剂体 K 的方法而实现,所述催化剂体 K 包含一般化学计量式 I 的多元素氧化物 I 作为活性物质



[0050] 其中

[0051] Z^1 = 钨或钨和钼,条件是 Z^1 的摩尔总量的至少 10mol% 是钨,

[0052] Z^2 = 选自镍和钴的一种或多于一种的元素,

[0053] Z^3 = 选自碱金属、碱土金属和铈的一种或多于一种的元素,

[0054] Z^4 = 选自锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒和铬的一种或多于一种的元素,

[0055] Z^5 = 选自硅、铝、钛、钨和锆的一种或多于一种的元素,

[0056] Z^6 = 选自铜、银、金、钇、镧和镧系元素的一种或多于一种的元素,

[0057] $a = 0.1$ 到 3,

[0058] $b = 0.1$ 到 10,

[0059] $d = 0.01$ 到 5,

[0060] $e = 1$ 到 10,

[0061] $f = 0.01$ 到 2,

[0062] $g = 0$ 到 5,

[0063] $h = 0$ 到 10,

[0064] $i = 0$ 到 1,

[0065] $p = 0.05$ 到 6, 和

[0066] x, y = 由 I 中除氧以外的元素的化合价和出现频率确定的数值,

[0067] 其中

[0068] - 预先形成具有粒径 d_{50}^{A1} 的细分散混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}_b^1\text{O}_x$ 作为原料 A1, 条件是 **$1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 100\ \mu\text{m}$** ;

[0069] - 在水性介质中使用所述多元素氧化物 I 的组分 $T = [\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6\text{O}_y]_1$ 中除氧以外的其它元素的来源物, 以得到均匀水性混合物 M, 条件是

[0070] - 在制备水性混合物 M 过程中, 使用的每一个来源物均符合直径 $d_{90}^Q \leq 5\ \mu\text{m}$ 的分度 Q,

[0071] 以及

[0072] - 水性混合物 M 包含化学计量式 I^* 的元素 Bi、Mo、Fe、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6

[0073] $\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6$ (I^*);

[0074] - 通过干燥和调节分度 d_{90}^{A2} , 使用该水性混合物 M 来获得细分散的具有粒径 d_{90}^{A2} 的原料 A2, 条件是 **$400\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10\ \mu\text{m}$** ;

[0075] - 原料 A1 和原料 A2, 或者原料 A1、原料 A2 和细分散成型助剂彼此混合形成细分散原料 A3, 条件是原料 A3 包含化学计量式 I^{**} 的通过原料 A1 和 A2 引入到原料 A3 中的多元素氧化物 I 中除氧以外的其它元素

[0076] $[\text{Bi}_a\text{Z}_b^1]_p[\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6]_1$ (I^{**}),

[0077] - 细分散原料 A3 用于形成几何成型体 V,

[0078] 和

[0079] - 所述几何成型体 V 在高温下经热处理获得几何成型催化剂体 K,

[0080] 其中化学计量系数 c 满足条件 $0 < c \leq 0.8$ 。

[0081] 依照本发明, c 优选 ≥ 0.001 , 有利地 ≥ 0.002 , 更优选 $c \geq 0.003$ 或 ≥ 0.005 。

[0082] 考虑到本发明的几何成型催化剂体 K 的长期稳定性 (尤其是在丙烯到丙烯醛或异丁烯到异丁烯醛的非均相催化部分气相氧化情况下), 就应用方面而言 c 适宜为 ≤ 0.7 或 ≤ 0.6 。

[0083] 因此, 根据本发明, 尤其有利的 c 值满足, 例如关系式 $0.007 \leq c \leq 0.5$, 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 $0.04 \leq c \leq 0.1$ 。根据本发明, 另一个有利的 c 值范围是 $0.005 \leq c \leq 0.08$, 或 $0.01 \leq c \leq 0.06$ 。

[0084] 此外, 根据本发明, 当 p 是 0.1 到 4、或 0.2 到 3、或 0.2 到 2、或 0.3 到 1 时是有利的。

[0085] 此外, 当多元素氧化物 I 中存在的 Bi 的总摩尔量 (n_{Bi}) 与多元素氧化物 I 中存在的 Mo 的总摩尔量 (n_{Mo}) 的比例, 即 $n_{\text{Bi}} : n_{\text{Mo}}$ 是 (0.3 到 2) : 12, 优选 (0.4 到 1.8) : 12 并且更优选 (0.5 到 1.6) : 12 时, 对本发明目的有利。

[0086] 另外, 当 **$1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 75\ \mu\text{m}$** , 或 **$1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 50\ \mu\text{m}$** , 或 **$1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 25\ \mu\text{m}$** 时, 对本发明过程有利。 d_{50}^{A1} 的其他优选的数值范围是 **$1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 10\ \mu\text{m}$** , **$1.2\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 8\ \mu\text{m}$** , **$1.5\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6\ \mu\text{m}$** , **$1.5\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 4\ \mu\text{m}$** 和 **$2\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3\ \mu\text{m}$** 。

[0087] 以相应的方式, 当 **$300\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 10\ \mu\text{m}$** , 或 **$200\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20$**

μm , 或 $170 \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 30 \mu\text{m}$, 或 $150 \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 40 \mu\text{m}$, 或 $130 \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 40 \mu\text{m}$ 时, 对本发明是有利的。还有利的是, $100 \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 50 \mu\text{m}$ 。

[0088] 此外还发现, 对于细分散原料 A2, 当 $10 \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 100 \mu\text{m}$, 优选 $20 \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 60 \mu\text{m}$ 时, 对本发明方法也是有利的。

[0089] 最后, 当细分散原料 A2 的粒径 d_{90}^{42} 与细分散原料 A2 的粒径 d_{10}^{42} 的比例, 即 $d_{90}^{42} : d_{10}^{42}$ (以相同长度单位报道) 在 5 到 20 的范围内, 优选在 10 到 15 的范围内时, 也对本发明方法有利。

[0090] 为测定干粉末的粒径分布以及可由此获得的粒径, 例如 d_{10} 、 d_{50} 和 d_{90} , 将特定的细分散粉末 (除非另有明确说明) 引导穿过分散通道进入 Sympatec RODOS 干燥分散机 (Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld), 于其中用压缩空气进行干燥分散并以自由射流吹入测试室中。然后在测试室中, 根据 ISO 13320 用 Malvern Mastersizer S 激光衍射分光计 (Malvern Instruments, Worcestershire WR14 1AT, United Kingdom) 测定基于体积的粒径分布。作为测量结果报道的粒径 d_x 被定义为总颗粒体积的 X% 由具有该直径或更小直径的颗粒组成。这意味着总颗粒体积的 (100-X)% 由直径 $> d_x$ 的颗粒组成。在本文中除非另有明确说明, 粒径测定及由此获得的 d_x 值, 例如 d_{90}^0 、 d_{50}^{41} 和 d_{90}^{42} , 均基于测定中所施加的分散压为 2bar 绝对压力 (其决定测定期间干粉末的分散程度)。

[0091] 本文中有关 X 射线衍射图的所有数据均基于采用 Cu-K α 辐射作为 X 辐射所获得的 X 射线衍射图 (Theta-Theta Bruker D8 Advance 衍射计, 管电压: 40kV, 管电流: 40mA, V20 孔径 (可变), V20 瞄准仪 (可变), 检测器孔径 (0.1mm), 检测区间 (2θ): 0.02° , 每个步骤的检测时间: 2.4s, 检测器: Si 半导体检测器)。

[0092] 在本文中, X 射线衍射图中的反射强度的定义是基于 DE-A 198 35247 中公开的定义, 以及 DE-A 100 51 419 和 DE-A 100 46 672 中公开的定义。

[0093] 换言之, 当 A^1 表示反射 1 的峰位置以及当 B^1 表示 X 射线衍射图的线中沿与 2θ 轴成直角的强度轴观测时最靠近峰位置 A^1 的左侧的明显最小值时 (忽略表现为反射肩的最小值), 且当 B^2 相应地表示最靠近峰位置 A^1 右侧的明显最小值, 且 C^1 表示从峰位置 A^1 以与 2θ 轴成直角所画直线与连接 B^1 和 B^2 点的直线相交的点时, 反射 1 的强度是从峰位置 A^1 延伸到 C^1 点的直线段 A^1C^1 的长度。表述“最小值”是指对反射 1 的基本区中的曲线所作切线的斜率由负值变成正值的点, 或者斜率趋于 0 的点, 其使用 2θ 轴与强度轴的坐标系来测定斜率。实施强度测定的图示说明示于 DE-A 100 46 672 的图 6 中。关于 X 射线衍射反射的强度测定的详细论述也可在 DE-A 101 22 027 中找到。在本文中, 关于衍射线半高宽度的陈述相应地基于, 当在直线段 A^1C^1 的中间画与 2θ 轴平行的线时, 在两个交叉点 H^1 和 H^2 之间产生的直线段的长度, 其中 H^1 、 H^2 表示在该平行线各自与如上定义的 X 射线衍射图中的线在 A^1 的左侧和右侧的第一个交点。一般而言, 多元素氧化物 I 活性物质的 X 射线衍射反射的半高宽度 $\leq 1^\circ$, 并且通常为 $\leq 0.5^\circ$ 。

[0094] 在本文中, 除非另有明确说明, 关于固体比表面积的所有数据均基于根据 DIN 66131 的测定 (根据 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 通过气体吸附 (N_2) 测定固体的比表面积)。

[0095] 本发明要求,即在水性混合物 M 制备过程中,多元素氧化物 I 的组分 $T = [\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6\text{O}_y]_1$ 中除氧以外的每一种元素的来源物必须符合直径 $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ 的分度 Q,表示完全可以由较粗的颗粒源(从较粗的颗粒原料)制备。然而,在将该来源物纳入水性混合物 M 的过程中,该来源物必须至少已经满足 $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ 的要求(当然, d_{90}^0 总是 $> 0 \mu\text{m}$)。

[0096] 原则上,当来源物溶解在溶剂中(例如水性介质中;术语“溶解”在这里是指分子或离子意义上的溶解)时,满足条件 $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$,然后使用所得溶液来制备水性混合物 M。

[0097] 这是由于,当来源物(起始化合物,起始物质)溶解于溶剂中时,该来源物以分子或离子形式分布于该溶剂中。这意味着,存在于溶液中的被溶解的起始物质(来源物)的最大几何单位不可避免地具有“分子”尺寸,因此该尺寸必然明显小于 $5 \mu\text{m}$ 。应了解的是,也可以将组分 T 的多于一种的元素来源物(其中一种来源物也可包含组分 T 中多于一种的元素并因此同时是多于一种元素的来源物)溶于一种并且相同的溶液中,然后将所得溶液用于制备水性混合物 M。

[0098] 然而,当组分 T 的元素来源物以胶体溶液的形式存在于溶剂中时,也满足 $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ 的要求。

[0099] 胶体溶液构成了真溶液(分子或离子溶液)和悬浮液之间的联系。在这些胶体分散系统中,存在相对较小的分子或原子的凝聚物,然而,这些凝聚物用肉眼和显微镜均无法检测到。

[0100] 胶体溶液在视觉上看来是完全澄清的(虽然其经常有颜色),这是由于存在于其中的颗粒仅具有 1 到 250nm(优选地到 150nm 且更优选地到 100nm)的直径,且因此相应的 d_{90}^0 必然 $\leq 5 \mu\text{m}$ 。由于这样小的尺寸,不可能通过常规过滤除去呈胶体溶解的颗粒。然而,它们可以通过用植物、动物或合成来源的膜(例如羊皮纸、猪膀胱或玻璃纸)进行超滤而与其“溶剂”分离。与“视觉上空”的真溶液(分子或离子溶液)相比,光束不可能通过胶体溶液而不发生偏转。光束因呈胶体溶解的颗粒而发生散射并偏转。为保持胶体溶液稳定和防止颗粒进一步凝聚,其经常包括添加的湿润和分散助剂和其它添加剂。

[0101] 例如,在本发明方法中,元素硅可以硅溶胶的形式引入来制备水性混合物 M。硅溶胶是非晶型二氧化硅在水中的胶体溶液。其可像水一样流动且不包含任何可形成沉降的组分。其 SiO_2 含量可最高达 50 重量%或更高,且贮存寿命通常为数年(不沉降)。

[0102] 然而,例如,当来源物被干式粉碎(例如通过研磨)至 $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ 粒径时,也满足 $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ 的条件。

[0103] 原则上,该粉末本身可以直接用于制备均匀的水性混合物 M。当然,也可以使其悬浮于液体介质中并随后以该悬浮液的形式用于制备水性混合物 M。

[0104] 根据本发明优选地,用于制备水性混合物 M 的所有来源物(起始化合物,起始物质)的 d_{90}^0 均 $\leq 4 \mu\text{m}$ 或 $\leq 3 \mu\text{m}$,更优选地 $\leq 2 \mu\text{m}$ 或 $\leq 1 \mu\text{m}$,最优选地 $\leq 0.8 \mu\text{m}$ 或 $\leq 0.5 \mu\text{m}$ 。甚至更佳地,用于制备水性混合物 M 的所有来源物(起始化合物,起始物质)的 d_{90}^0 均 $\leq 0.3 \mu\text{m}$ 或 $\leq 0.2 \mu\text{m}$ 。

[0105] 根据本发明特别优选的方法为,在制备水性混合物 M 过程中,所用的组分 T 的元素的所有来源物均为胶体溶液或真溶液(分子或离子溶液)的状态(所得水性混合物 M 在本

文中将被称为水性混合物 M^L)。

[0106] 根据本发明极特别优选的方法为,在制备水性混合物 M 过程中,所用的组分 T 中除硅以外的元素的所有来源物均为真溶液(分子或离子溶液)的状态(所得水性混合物 M 在本文中将被称为水性混合物 M^{L*})。当水性混合物 M 还包含元素硅的来源物时,其胶体溶液(更优选为硅溶胶)较为有利。这类水性混合物 M 在本文中将被称为水性混合物 M^{L**} 。

[0107] 均匀水性混合物 M 在本文中应该理解为是指这样的混合物 M,在由水性混合物 M 转化为细分散原料 A2 时,其以气体形式逸出的组分由其重量的至少 50%、有利地由其重量的至少 60%、特别有利地由其重量的至少 70%、极特别有利地由其重量的至少 80%、甚至更佳地由其重量的至少 90% 的水蒸气组成。除水以外,上述以气体形式逸出的组分还可包含例如以下化合物: HCl 、 HNO_3 、二氧化碳、氨、醇类(例如甲醇、乙醇、乙二醇和丙三醇)、酮类例如丙酮,或其它在标准条件(1atm, 25°C)下溶于水的有机化合物。

[0108] 原则上,所需本发明多元素氧化物活性物质 I 的组分 T 的元素的可用来源物是已经是氧化物的那些化合物和/或那些至少在分子氧的存在下可通过加热转化为氧化物的那些化合物。

[0109] 除氧化物以外,可用的所述起始化合物(来源物)特别是可为卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、碳酸盐、胺复合物、铵盐和/或氢氧化物(及上述盐的水合物)。

[0110] 有利的 Mo 来源物是四水合七钼酸铵。然而,原则上也可以使用例如三氧化钼。根据本发明,有利的 Z^2 来源物是 Z^2 元素的硝酸盐和硝酸盐水合物。根据本发明,有利的 Z^3 来源物是 Z^3 元素的氢氧化物和硝酸盐及其水合物。对于元素铁,在本发明的方法中使用硝酸铁水合物较为有利。用于制备水性混合物 M 的铋来源物优选为铋的水溶性盐,例如铋的硝酸盐、碳酸盐、氢氧化物和/或乙酸盐,或直接为其水溶液。

[0111] 硅溶胶构成本发明优选的硅来源。

[0112] 本发明优选的镧系元素是 Er、Tb、Ho、Eu、Tm、Nd、Lu、Dy、Gd、Ce 和 Sm。正如 La 和 Y 的情况一样,其可用来源物优选地为相应的硝酸盐水合物。

[0113] 除多元素氧化物 I 的组分 T 的元素的相关来源物以外,也可以将以下这样的物质纳入特定的水性混合物 M 中:该物质至少在对几何成型体 V 进行热处理以形成几何成型催化剂体 K 的条件下分解和/或被破坏(化学转化)从而形成以气体形式逸出的化合物。此类物质可例如用作成孔剂,且可为调节有效内表面积而纳入。可用的该(辅助)物质包括,例如 NH_4OH 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $NH_4CH_3CO_2$ 、 NH_4Cl 、 HCl 、 NH_4HSO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、草酸铵,上述化合物的水合物,和有机物例如硬脂酸、丙二酸,上述酸的铵盐,淀粉(例如土豆淀粉和玉米淀粉)、纤维素、粉碎的坚果壳、细研碎的聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯)等。

[0114] 根据本发明优选地,细分散原料 A2 由水性混合物 M(尤其是水性混合物 M^L 、或 M^{L*} 、或 M^{L**})通过喷雾干燥而获得。这意指在此情况下首先将水性混合物 M 分成细小的液滴,然后对其干燥。根据本发明优选的是在热气流中进行干燥。原则上,上述喷雾干燥也可以使用其它热气体(例如氮气、或氮气稀释的空气或其它惰性气体)实现。

[0115] 原则上,喷雾干燥可以以液滴与热气体呈并流或逆流的方式实现。优选地,以液滴与热气体呈逆流的方式实现,更优选地以与热空气呈逆流的方式实现。常用的气体入口温

度在 250–450℃, 优选地 270–370℃ 的范围内。常用的气体出口温度在 100 到 160℃ 的范围内。

[0116] 根据本发明优选地, 实施喷雾干燥的方式是, 通过喷雾干燥直接产生细分散原料 A2 所需的粒径 d_{50}^{42} (即, 所得喷雾粉末的相应 d_{50}), 以使所得喷雾粉末可直接构成用于本发明的原料 A2。

[0117] 当所得喷雾粉末的分度与所需的 d_{50}^{42} 相比过小时, 可以以可控方式, 例如通过随后压制, 使其变粗达到原料 A2 所需的分度。相反地, 喷雾干燥中直接得到的喷雾粉末的细度也可以 (如果需要) 通过研磨而增加, 达到原料 A2 所需的分度。

[0118] 应该了解, 也可首先将均匀水性混合物 M 通过常规蒸发进行干燥 (优选在减压下; 干燥温度通常不应超过 150℃), 然后可将所得干物质通过粉碎来调节至本发明所需的分度 d_{50}^{42} 。原则上, 在本发明方法中, 水性混合物 M 也可以通过冷冻干燥进行干燥。

[0119] Z^2 在本发明方法中优选仅为 Co。

[0120] Z^3 在本发明方法中优选为 K、Cs 和 / 或 Sr, 更优选为 K。

[0121] Z^5 在本发明方法中优选为 Si。

[0122] 化学计量系数 a 有利地为 0.3 到 3, 优选为 0.5 到 3 并且更优选为 1.5 到 2.5。

[0123] 化学计量系数 b 有利地为 1 到 6, 特别有利地为 2 到 5 并且极特别有利地为 3 到 5。

[0124] 根据本发明优选地, Z^1 的摩尔总量的至少 20mol%, 较佳地至少 40mol% 或至少 50mol%, 且甚至更佳地至少 60mol% 或至少 80mol%, 且最好地至少 90mol% 或 100mol% 为钨。

[0125] 化学计量系数 e 优选为 3 到 8, 特别有利地为 4 到 7 并且极特别有利地为 5 到 6。

[0126] 化学计量系数 f 有利地为 0.02 到 2, 且特别有利地为 0.03 到 1 或 0.05 到 0.5。

[0127] 化学计量系数 d 有利地为 0.1 到 4.5, 优选为 0.5 到 4 并且更优选为 1 到 4 或 2 到 4。

[0128] 化学计量系数 h 优选为 > 0 到 10, 更优选为 0.1 到 8 或 0.2 到 7, 甚至更优选为 0.3 到 6 或 0.4 到 5, 且最有利地为 0.5 到 3 或 1 到 3。

[0129] 化学计量系数 g 和 i 可二者同时为 0, 但也可独立地取用除 0 以外的值。

[0130] 这意味着应用实施例 B1 到 B13 以及比较例 V1 到 V15 (其由此变成实施例) 也可以在其它条件不变的情况下 (包括随后用作丙烯部分氧化的催化剂的应用) 使用细分散原料 A2 实施, 该细分散原料 A2 的相应化学计量式 I^* 为 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.01}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 、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 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3$

含在上文化学计量式中的元素用其硝酸盐水合物作为来源物溶解在溶液 B 中。与此不同的是, W 以仲钨酸铵加入到溶液 A 中。

[0131] 同时, 在所有前述结构中, 以及在应用实施例 B1 到 B13 中, d_{50}^{A1} 也可以为 $2.2\ \mu\text{m}$, 或 $2.4\ \mu\text{m}$, 或 $2.6\ \mu\text{m}$, 或 $2.8\ \mu\text{m}$, 或 $3.0\ \mu\text{m}$, 或 $3.5\ \mu\text{m}$, 或 $4.0\ \mu\text{m}$, 或 $4.5\ \mu\text{m}$, 或 $5.0\ \mu\text{m}$, 或 $5.5\ \mu\text{m}$, 或 $6.0\ \mu\text{m}$, 或 $6.5\ \mu\text{m}$, 或 $7.0\ \mu\text{m}$ 。

[0132] 此外, 在所有前述情况中, 包括所有应用实施例 B1 到 B13, d_{90}^{A2} 也可以为 $50\ \mu\text{m}$, 或 $52\ \mu\text{m}$, 或 $54\ \mu\text{m}$, 或 $56\ \mu\text{m}$, 或 $58\ \mu\text{m}$, 或 $60\ \mu\text{m}$, 或 $62\ \mu\text{m}$, 或 $64\ \mu\text{m}$, 或 $66\ \mu\text{m}$, 或 $68\ \mu\text{m}$, 或 $70\ \mu\text{m}$, 或 $72\ \mu\text{m}$, 或 $74\ \mu\text{m}$, 或 $76\ \mu\text{m}$, 或 $78\ \mu\text{m}$, 或 $80\ \mu\text{m}$, 或 $82\ \mu\text{m}$, 或 $84\ \mu\text{m}$, 或 $86\ \mu\text{m}$, 或 $88\ \mu\text{m}$ 或 $90\ \mu\text{m}$ 。例如, 在所有前述情况中, $d_{50}^{A1} = 2.4\ \mu\text{m}$ 且 $d_{90}^{A2} = 68\ \mu\text{m}$ 。化学计量系数 p 也可以为 0.25, 或 0.35, 或 0.4。

[0133] 细分散的混合氧化物 Bi_aZ_b^1 可以本身已知的方式预先形成 (参见, 例如 EP-A 575 897、DE-A 3338380、EP-A 835、WO 02/24620、WO 2007/017431、德国申请 102007003778.5、WO 2005/030393 和德国申请 102008040093.9)。

[0134] 一般地, 将元素 Bi 的至少一种来源物和元素 W 的至少一种来源物以及 (如果适当) 元素 Mo 的一种来源物 (即至少一种包含元素 Bi 的起始化合物和至少一种包含元素 W 的起始化合物和 (如果适当) 一种包含元素 Mo 的起始化合物) 在水性介质中相互均匀混合, 干燥该水性混合物然后将所得干物质在 400 到 900°C (优选 600 到 900°C 且更优选 700 到 900°C) 范围的温度下煅烧 (热处理), 并且通过研磨所得的煅烧产物来建立本发明所需的粒径 d_{50}^{A1} 以得到细分散原料 A1。可用的 Bi、W 和 Mo 的来源物原则上是那些已经为这些元素的氧化物的化合物, 或那些至少在分子氧存在下可通过加热转化成氧化物的化合物。

[0135] 优选地, 铋的水溶性盐, 例如硝酸盐、碳酸盐、氢氧化物和 / 或乙酸盐, 与钨酸 (基本上不溶于水的钨酸优选地以细粉末的形式使用, 就应用方面而言适合地该粉末的 d_{90} 为 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 或 $\leq 2\ \mu\text{m}$, 优选为 0.1 到 $1\ \mu\text{m}$) 和 / 或其铵盐在水中混合, 将该水混合物进行干燥 (优选喷雾干燥) 并且随后对该干燥物质按前文所述进行热处理。如果也用到 Mo, 则所用 Mo 的来源物可以是, 例如三氧化钼或四水合七钼酸铵。

[0136] 当通过喷雾干燥进行干燥后, 有利地在煅烧前使所得喷雾粉末变粗 (例如, 就应用方面而言, 有利地通过添加最高达 20 重量% 的水而制成糊剂, 并且例如通过在挤出机挤出从而得到易于进行煅烧处理的挤出物; 随后对其干燥然后煅烧)。通常, 所述热处理在气流中进行 (例如, 在上述挤出物的情况下, 在如 DE-A 103 25 487 所述的旋转管式炉中进行)。通常通过在研磨机中研磨将所得煅烧的混合氧化物分成本发明所需的粒径 d_{50}^{A1} 。如果需要, 随后将该研磨基料分级成所需的粉碎度。

[0137] 在本发明方法中预先形成的优选的混合氧化物 Bi_aZ_b^1 有混合氧化物 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{W}_{2.5}\text{O}_{10.5}$ ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 1/2\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot \text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_2\text{W}_5\text{O}_{18}$ ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_2\text{W}_6\text{O}_{21}$ ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 4\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_2\text{W}_8\text{O}_{27}$ ($\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 6\text{WO}_3$) 和 $\text{Bi}_2\text{W}_1\text{O}_6$, 其中本发明极特别优选的是 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ (因而, 也可以使用 $\text{Bi}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 、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 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 作为粒径与所用细分散的 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ 相当的细分散原料 A1 来实施应用实施例 B1 到 B13 和比较例 V1 到 V15 (包括将其用于丙烯的部分氧化))。

[0138] 在混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}_b^1\text{O}_x$

用的热处理条件下可分解和 / 或被破坏 (化学转化) 从而得到以气态形式逸出的化合物的物质, 以与将 Bi 来源物、W 来源物 (以及如果合适另外的 Mo 来源物) 纳入水性混合物 M 中相同的方式, 另外纳入于至少一种 Bi 来源物和至少一种 W 来源物 (以及如果合适另外的 Mo 来源物) 的水性混合物中。所述物质可以例如用作成孔剂且可为改变混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}_b\text{O}_x$ 的有效内表面积的目的而纳入。

[0139] 此类可用 (辅助) 物质包括, 例如 NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、脲、 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 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、草酸铵, 上述化合物的水合物, 和有机物质, 例如硬脂酸、丙二酸, 上述酸的铵盐, 淀粉 (例如土豆淀粉和玉米淀粉), 纤维素、粉碎的坚果壳, 细研碎的聚合物 (例如聚乙烯、聚丙烯) 等。

[0140] 在由细分散原料 A1 和 A2 制备细分散原料 A3 的过程中, 就应用方面而言, 可适当地、但并非必须地使用细分散的成型助剂。

[0141] 所述成型助剂可在 A1、A2 这些细分散原料混合之前, 已经混合到两种细分散原料 A1 和 A2 中或者仅混合到这两种细分散原料 A1、A2 中的一种中。

[0142] 应认识到的是, 细分散的成型助剂也可以或仅 (直到此时才) 混合至细分散原料 A1 与细分散原料 A2 的细分散混合物中。

[0143] 细分散的成型助剂类 (尤其当它们包含元素 Z^5 时, 使用 $d_{90} > 5 \mu\text{m}$ 的成型助剂 ; 它们通常不包含多元素氧化物中除氧以外的任何元素) 首先包含所称的防结块剂。

[0144] 它们是, 就应用方面而言, 有利地在混合过程中为了显著抑制例如原料 A1 中和 / 或原料 A2 中颗粒的再凝聚 (“粘结在一起”) 而使用的细分散物质, 因为所述再凝聚可能会影响有效粒径。根据本发明优选的一类细分散的防结块剂是细分散的疏水性硅石, 尤其是细分散的疏水性合成硅石 (二氧化硅)。合成硅石首先可以由砂通过热解的方式直接获得, 其次可以由水玻璃通过沉淀反应获得。特别是, 合成硅石由于其表面的 OH 基而显亲水性, 即其可被水润湿。例如, 这些表面的 OH 基与氯硅烷的反应使得既可由热解硅石和也可由沉淀硅石来制备疏水性产物。例如, 疏水化可以在流化床反应器中 (优选在热解硅石的情况下使用) 在水蒸气的存在下在约 400°C 通过与二甲基二氯硅烷反应而实现。

[0145] 特别地, 在沉淀硅石的情况下, 在剧烈搅拌下将氯硅烷于 50 到 90°C 加入到沉淀悬浮液中。随后将滤饼过滤出, 用水洗至中性, 干燥并在 300 到 400°C 热处理。H. Brunner, D. Schutte, Chem. Ing. Techn. 89, 437 (1965) 和 DT 2435860 和 DT 1117245 详细描述了疏水性细硅石的制备。疏水性沉淀硅石的市售产品是, 例如 SIPERNAT® 商标产品。

[0146] 根据本发明优选地使用购自 Degussa 或购自 EVONIK 公司的细分散的防结块剂 Sipernat® D17。基于其重量计, Sipernat® D17 包含约 2 重量 % 的化学键合的碳且不被水润湿。其堆积密度 (根据 ISO 787-11) 是 150g/l 。其 d_{50} 值为 $10 \mu\text{m}$ (根据 ISO 13320-1, 激光衍射) 且比表面积 (根据 ISO 5794-1, Annex D, 氮吸附) 是 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0147] 有利地, 将细分散的防结块剂, 例如 Sipernat® D17, 在细分散原料 A1 与细分散原料 A2 混合从而得到细分散原料 A3 之前混合到细分散原料 A1 中去。一般而言, 基于细分散原料 A1 的重量计, 加入的细分散防结块剂的量为 0.1-3 重量 %。

[0148] 防结块剂的加入还降低了均匀混合两种原料 A1 和 A2 所需的能量输入, 这尤其对在混合过程中获得细分散原料 A2 的粒径具有有利影响。

[0149] 根据本发明, 有利地当通过压缩 (或压制) 使本发明细分散的原料 A3 成型以得

到几何成型体 V 时,就应用方面而言,适宜向细分散原料 A3 中添加润滑剂作为另外的细分散成型助剂,所述润滑剂例如石墨、炭黑、聚乙二醇、聚丙烯酸、硬脂酸、淀粉、矿物油、植物油、水、三氟化硼和 / 或叠氮化硼。对在相应成型过程中附加使用润滑剂的描述可以在例如文件 DE-A 102007004961、WO 2005/030393、US-A2005/0131253、WO 2007/017431、DE-A 102007005606 和德国申请 102008040093.9 中找到。根据本发明,优选只使用细分散的石墨作为润滑剂。所添加的石墨优选为购自 Asbury Graphite Mills, Inc. New Jersey 08802, USA 的 Asbury 3160 和 Asbury 4012, 和购自 Timcal Ltd., 6743 Bodio, Switzerland 的 Timrex® T44。

[0150] 有利地,首先将细分散的石墨(适宜在本发明中使用的石墨的通常 d_{90} 值为 30-300 μm) 加入到细分散原料 A1 和细分散原料 A2 的混合物中。然而,也可将其在两种细分散的原料 A1、A2 混合之前而混合到它们的每一种中(或仅其中的一种中)。基于细分散原料 A3 的重量计,该原料 A3 可以包含,例如,最高达 15 重量%的细分散润滑剂。然而,细分散原料 A3 中润滑剂的含量通常 ≤ 9 重量%,在许多情况下 ≤ 5 重量%,经常 ≤ 4 重量%;当细分散的润滑剂是石墨时尤其如此。一般而言,上述添加量 ≥ 0.5 重量%,通常 ≥ 2.5 重量%。

[0151] 如果需要,也可以添加到细分散原料 A3 中的其他成型助剂也可为细分散的增强剂,例如玻璃微纤维、石棉、碳化硅或钛酸钾,在压制成型结束后,其对所得压制物(所得成型体 V) 的完整性具有有益影响。

[0152] 在本发明对成型体 V 进行热处理得到成型催化剂体 K 的过程中,附加使用的成型助剂可残留在所得成型催化剂体 K 中或由于热分解和 / 或化学分解成气态化合物(例如, CO 、 CO_2) 而至少部分以气体形式从所述催化剂体中逸出。残留在成型催化剂体 K 中的成型助剂在催化剂体 K 起催化作用的过程中,对多元素氧化物 I 活性物质基本只具有稀释作用。

[0153] 一般而言,通过作用在细分散的前体混合物上的外力(压力)作用将细分散的原料 A3 压制成所希望的成型体 V(几何成型催化剂前体)的几何形状。对待使用的成型设备和待使用的成型方法没有任何限制。

[0154] 例如,压缩成型可以通过挤出或压片实现。在这种情况下,优选使用触感干燥的细分散原料 A3。然而,其可包含,例如,最高达其总重量的 10 重量%的在标准条件(25°C, 1atm) 为液态的添加物。细分散的原料 A3 也可以包含以化学键合 / 或物理键合形式含有这类液体物质的固体溶剂化物(例如水合物)。然而,应认识到的是,细分散的原料 A3 也可以完全不含这类物质。

[0155] 根据本发明优选的用于压制细分散原料 A3 的成型方法是压片。压片的基本内容描述于例如“Die Tablette”, Handbuch der Entwicklung, Herstellung und **Qualitätssicherung** [“The Tablet”, Handbook of Development, Production and Quality Assurance], W. A. Ritschel 和 A. Bauer-Brandl, 第 2 版, Edition Verlag Aulendorf, 2002 中,并可以完全一致的方式施用于本发明的压片方法中。

[0156] 有利地,本发明的压片方法按文献 WO 2005/030393、德国申请 102008040093.9、德国申请 102008040094.7 和 WO 2007/017431 中所述实施。

[0157] 根据本发明,通常适宜的是,并非将细分散的原料 A3 本身直接压制成所希望的成型体 V 的几何形状(在单个压制步骤中)外,而是首先进行一个中间压制,作为第一个成型

步骤,以使细分散的原料 A3 变粗(通常压至粒径为 100–2000 μm ,优选 150–1500 μm ,更优选 400–1250 μm ,或 400–1000 μm ,或 400–800 μm)。

[0158] 甚至在进行中间压制之前,也可以添加,例如细分散的润滑剂(例如石墨)。随后,在变粗的粉末的基础上实现最终成型,如果需要可再次预先添加例如细分散的润滑剂(例如石墨)以及——如果合适——其他的成型和/或增强助剂。

[0159] 正如压制细分散原料 A3 所使用的成型设备和所采用的成型方法一样,对在本发明方法中所得成型体 V 的所希望的几何形状没有任何限制。换言之,成型催化剂前体(成型体 V)可具有规则或不规则的形状,本发明通常优选规则成型体 V。

[0160] 例如,根据本发明方法的成型体 V 可以具有球形几何形状。在这种情况下,球的直径可以为,例如 2 到 10mm,或 4 到 8mm。然而,成型催化剂前体(成型体 V)的几何形状也可以为实心圆柱形或空心圆柱形(环形)。在这两种情况下,外径(E)和高(H)可以为,例如 2 到 10mm,或者 2 或 3 到 8mm。在为空心圆柱形(环形)的情况下,一般合适的壁厚为 1 到 3mm。应认识到的是,可用的催化剂前体的几何形状也包括在 WO 02/062737 中公开和推荐的那些形状。在为实心圆柱形的情况下,外径也可以是 1 到 10mm。

[0161] 在本发明方法中,在压制细分散的原料 A3 过程中施加的成型压力一般是 50kg/cm² 到 5000kg/cm²。该成型压力优选是 200kg/cm² 到 3500kg/cm²,更优选是 600kg/cm² 到 25000kg/cm²。

[0162] 尤其在为环形成型体 V 的情况下,根据文件德国申请 102008040093.9、德国申请 102008040094.7 和 WO 2005/030393 的教导,本发明方法中的成型压制应以这样一种方式进行,即,所得环形成型体 V 的侧向抗碎强度 SCS(side crushing strength)是 $12\text{N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{N}$ 。SD 优选 $\geq 13\text{N}$ 且 $\leq 24\text{N}$,或 $\geq 14\text{N}$ 且 $\leq 22\text{N}$,且最优选 $\geq 15\text{N}$ 且 $\leq 20\text{N}$ 。

[0163] 侧向抗碎强度的测定实验按文献 WO 2005/030393 和 WO2007/017431 中所述实施。应了解的是,本发明极特别优选的是德国申请 102008040093.9 所提出的类环形成型体 V。在本发明方法中,环形或类环形成型体 V 的端面可以是弯曲的或不弯曲的(特别是参见 DE-A102007004961、EP-A 184 790 和德国申请 102008040093.9)。在测定这类几何成型体 V 的高度时,对所述弯曲不予考虑。

[0164] 可根据本发明获得并已通过将压制细分散原料 A3 得到的成型体 V 进行热处理而制得的成型催化剂体 K 被称为无载体催化剂(成型无载体催化剂体 K)。

[0165] 根据本发明通过压制细分散原料 A3 获得的、特别有利的成型体 V 的环形几何形状满足条件 $H/E = 0.3$ 到 0.7 。更优选地, $H/E = 0.4$ 到 0.6 。根据本发明,当 I/E 比率(其中 I 是环形几何形状的内径)为 0.3 到 0.7 ,优选为 0.4 到 0.7 时,对上述环形成型体 V 也有利。

[0166] 当上述环形几何形状同时具有一个所述有利的 H/E 比率和一个所述有利的 I/E 比率时,是尤其有利的。这类可能的组合是,例如, $H/E = 0.3$ 到 0.7 且 $I/E = 0.3$ 到 0.8 或 0.4 到 0.7 。或者, H/E 可以是 0.4 到 0.6 ,且 I/E 可以同时为 0.3 到 0.8 或 0.4 到 0.7 。对于相关的环形几何形状而言,当 H 是 2 到 6mm 并优选是 2 到 4mm 时也是有利的。当环形的 E 是 4 到 8mm,优选为 4 到 6mm 时也是有利的。根据本发明优选的环形几何形状的壁厚是 1 到 1.5mm。

[0167] 因此,上述环形成型体 V 的可能的环形几何形状是 (AxHxI) 5mmx2mmx2mm,或

5mmx3mmx2mm, 或 5mmx3mmx3mm, 或 5.5mmx3mmx3.5mm, 或 6mmx3mmx4mm, 或 6.5mmx3mmx4.5mm, 或 7mmx3mmx5mm, 或 7mmx7mmx3mm, 或 7mmx7mmx4mm。

[0168] 在本发明方法中, 本发明为获得几何成型催化剂体 K 而对成型体 V (尤其是环形成型体 V; 其后的一切描述皆尤其适用于其热处理) 进行的热处理通常在超过 350℃ 的温度 (在本文中, 这通常是指煅烧材料内部的温度) 下实现。然而, 在热处理过程中, 温度通常不超过 650℃。根据本发明有利的是, 在热处理过程中, 温度不超过 600℃, 优选温度不超过 550℃, 并且更优选温度不超过 500℃。

[0169] 此外, 在成型体 V 的热处理过程中, 优选温度不超过 380℃, 有利地温度不超过 400℃, 特别有利地温度不超过 420℃ 并且最优选地温度不超过 440℃。同时, 在热处理持续的整个过程中, 该热处理也可以分为几个阶段。例如, 可以首先在 150 到 350℃、优选 220 到 290℃ 的温度下进行热处理 (阶段 1), 然后在 400 到 600℃、优选 430 到 550℃ 的温度下进行热处理 (阶段 2)。

[0170] 通常, 成型体 V 的热处理需要进行数小时 (经常多于 5h)。在许多情况下, 热处理的总持续时间长达多于 10h。通常, 在成型体 V 的热处理过程中, 处理时间不超过 45h 或 25h。总处理时间经常在 20h 以下。原则上, 热处理可以在较高温度下在较短处理时间内实施, 或在不过高的温度下在较长处理时间内实施。在根据本发明有利的一个成型体 V 的热处理实施方案中, 温度不超过 465℃ 且在 $\geq 440^\circ\text{C}$ 的温度窗 (temperature window) 内的处理时间长达 > 10 到 20h。

[0171] 在所有的实施例和比较例中, 最终煅烧在 $\leq 490^\circ\text{C}$, 尤其 $\leq 475^\circ\text{C}$ 的最终煅烧温度下进行。其一个原因是, 以工业规模, 在较高的最终煅烧温度范围内, 消耗的能量以及石墨着火的风险——对于在空气存在下的最终煅烧而言——增大至大于相对应的程度。此外, 所得几何成型催化剂体 K 的长期稳定性可能因过高的最终煅烧温度和 / 或最终煅烧时间而受损。在根据本发明有利的另一个对成型体 V 的热处理的实施方案中, 温度超过 465℃ (但不超过 490℃) 且在 $\geq 465^\circ\text{C}$ 的温度窗内的处理时间长达 2 到 10h。

[0172] 然而, 原则上, 所有的实施例和比较例也可以在本文中所提出或实施的其它条件不变的情况下, 在以下最终煅烧温度下进行: 430℃, 或 432℃, 或 434℃, 或 436℃, 或 438℃, 或 440℃, 或 442℃, 或 444℃, 或 446℃, 或 448℃, 或 450℃, 或 452℃, 或 454℃, 或 456℃, 或 458℃, 或 460℃, 或 462℃, 或 464℃, 或 466℃, 或 468℃, 或 470℃, 或 472℃, 或 474℃, 或 475℃。

[0173] 然而, 所有应用实施例 B1 到 B13 以及所有比较例 V1 到 V16 (包括随后用作丙烯部分氧化的催化剂的应用) 的最终煅烧也可以在其它条件不变的情况下, 在最终煅烧时间缩短至 9, 或 8, 或 7, 或 6, 或 5, 或 4, 或 3, 或 2, 或 1h, 且每种情况下最终煅烧温度增加 2, 或 4, 或 6, 或 8, 或 10, 或 12, 或 14, 或 16, 或 20℃ 的条件下进行。

[0174] 成型体 V 的热处理 (包括阶段 1 (也称为分解阶段)) 可以在惰性气氛或氧化性气氛例如空气 (又或惰性气体和氧的混合物) 中, 或在还原性气氛 (例如惰性气体、 NH_3 、CO 和 / 或 H_2 的混合物, 或在甲烷、丙烯醛、异丁烯醛) 中进行。当然, 热处理也可以在减压下进行。也可以在煅烧过程中改变煅烧的气氛。根据本发明优选地, 成型体 V 的热处理在氧化气氛中实施。就应用方面而言合适的是, 所述气氛主要由静止或流动的空气组成。然而, 也可以 (例如在所有的实施例和比较例的情况下) 由 25 体积% 的 N_2 和 75 体积% 的空气, 或

50 体积%的 N_2 和 50 体积%的空气,或 75 体积%的 N_2 和 25 体积%的空气,或 100 体积%的 N_2 (尤其是在本文所提出或实施的实施例和比较例的情况下) 的静止或流动的混合物组成。

[0175] 原则上,成型体 V 的热处理可以在多种不同类型的炉中实现,例如可加热强制通风室(强制通风炉)、盘式炉、旋转管式炉,带式煅烧炉或竖炉 (shaft oven)。根据本发明有利的是,成型体 V 的热处理在如 DE-A 10046957 和 WO 02/24620 所述的带式煅烧设备中实现。这可通过借助通风机增加经由载有煅烧材料的可透过气体的传送带传送而经过煅烧材料的煅烧气氛的体积流量,极大程度地防止在煅烧材料内形成热区。

[0176] 在 350℃ 以下对成型体 V 进行热处理通常是为了使以下物质热分解:成型体 V 中存在的、成型催化剂体 K 的所需多元素氧化物 I 活性物质的各元素(元素成分)的来源物,及任何附加使用的成型助剂。该分解阶段通常在将煅烧材料加热到 $\geq 350^\circ\text{C}$ 的温度过程中实现。

[0177] 原则上,热处理可以按 US 2005/0131253 中所述来实现。

[0178] 通常地,可按本发明所述获得的环形成型无载体催化剂体 K 的侧向抗碎强度为 5 到 13N,通常 8 到 11N。

[0179] 根据本发明制备的成型无载体催化剂体 K 并非必须以本身形式用作具有 3 到 6 个碳原子的烷烃、烷醇、烯烃和 / 或烯醛的非均相催化部分气相氧化的催化剂。另外,也可以将它们进行研磨并可所得细分散材料(如果合适在将所得细分散材料分级后)借助适宜的液体粘合剂(例如,水)涂于适宜的例如球形或环形载体(几何成型载体)的表面(例如使用 DE-A 2909671 和 DE-A 100 51 419 中所公开的过程原理)。在活性物质涂料涂于载体之后,立即地或在干燥后,所得经涂覆的催化剂可以用作上述非均相催化气相部分氧化的催化剂,例如 WO 02/49757 和 DE-A 10122027 中对类似活性物质的描述。

[0180] 上述过程中所用的载体材料可以是常规的多孔或无孔的氧化铝、二氧化硅、二氧化锆、碳化硅或例如硅酸镁或硅酸铝等硅酸盐。所述载体可以具有规则或不规则的形状,优选具有明显表面粗糙度的规则成型载体(例如已提及的球形或环形)。特别有利的是使用由滑石构成的基本无孔、表面粗糙的环形,其最长尺寸(连接成型载体表面上两点的最长直线)典型地为 2 到 12mm,通常为 4 到 10mm(另外参见 DE-A 4442346)。上述最长尺寸也适用于其它成型载体,例如球形、实心圆柱形和其它环形。

[0181] 涂至成型载体的活性物质涂料(粉末材料)的层厚应在 10 到 1000 μm , 优选 100 到 700 μm 并更优选 300 到 500 μm 的范围内适当选择。涂层厚度也可以是 10 到 500 μm 或 200 到 300 μm 。成型载体的表面粗糙度 R_z 通常在 40 到 200 μm 的范围内,在许多情况下在 40 到 100 μm 的范围内(根据 DIN 4768 表单 1 使用购自 Hommelwerke, Germany 的“Hommel Tester for DIN-ISO surface parameters”测定)。载体材料适合为无孔的(基于载体体积计,孔的总体积 ≤ 1 体积%)。

[0182] 原则上,细分散原料 A3 到成型体 V 的成型(压制)也可以通过借助适宜的液体粘合剂将细分散原料 A3 涂于上述几何成型载体的表面来实现。干燥后,所得的成型前体 V 可以以本发明方式进行热处理从而获得本发明的经涂覆的成型催化剂体 K。

[0183] 也可以在流化床或移动床中以原态使用通过研磨根据本发明制备的成型无载体催化剂体 K 所得的活性物质粉末,用于实现这些文件中提出的非均相催化部分气相氧化。

[0184] 此外,除关于化学计量系数 c 的本发明条件之外,当以下乘积的值 F (几何成型催化剂体 K 的稳定性值 F)

[0185] $(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{90}^{A2})^{1.5} \cdot (p/2)^{-1} \geq 820$ 时,其中两直径 d_{50}^{A1} , d_{90}^{A2} 均以长度单位 μm 用于形成乘积,这对于本发明几何成型催化剂体 K (尤其当其用作丙烯到丙烯醛或异丁烯到异丁烯醛的非均相催化部分气相氧化的催化剂时) 的极显著的长期稳定性是有利的。

[0186] 根据本发明优选地, $F \geq 830$, 优选 ≥ 840 并且甚至更好地为 ≥ 850 。

[0187] 特别有利地, $F \geq 870$ 或 ≥ 900 , 并且,尤其有利的 $F \geq 950$ 或 ≥ 1000 。极特别有利地, $F \geq 1050$, 或 ≥ 1100 或 ≥ 1500 , 或 ≥ 2000 。

[0188] 考虑到早在催化剂床启动时即使目标产物形成具有令人满意的起始选择性的所述目标, F 优选 ≤ 5000 或 ≤ 4000 , 有时 ≤ 2500 , 或 ≤ 2400 或 ≤ 2200 。

[0189] 有利的 F 值也可以是 ≤ 2000 , 或 ≤ 1800 , 或 ≤ 1600 或 ≤ 1500 。

[0190] 换言之,根据本发明有利的 F 值为 $5000 \geq F \geq 1000$, 或 $4000 \geq F \geq 2000$, 或 $2500 \geq F \geq 850$, 或 $2450 \geq F \geq 900$, 或 $2400 \geq F \geq 950$ 。

[0191] 根据本发明特别有利的 F 值为 $1900 \geq F \geq 1000$, 或 $1800 \geq F \geq 1050$ 。

[0192] 根据本发明极特别有利的 F 值为 $1700 \geq F \geq 1100$, 或 $1500 \geq F \geq 1150$ 。

[0193] 当本发明的几何成型催化剂体 K 在形成过程中产生的活性在进一步的部分氧化操作中尽可能慢地降低时,所述催化剂体 K 或包含其的催化剂床的长期稳定性尤为显著。例如,文献 WO 2005/42459 和 WO2005/49200 所述的周期性反复再生过程可以进一步延长催化剂寿命。

[0194] 增大化学计量系数 c 可降低本发明几何成型催化剂体 K 的长期稳定性。增加 d_{50}^{A1} 、 d_{50}^{A2} 和 d_{90}^{A2} 的值和降低化学计量系数 p 具有相反的效果。

[0195] 本发明的铈掺杂可以使得 d_{50}^{A1} 、 d_{50}^{A2} 和 d_{90}^{A2} 呈现相对较大的值且使化学计量系数 p 呈现相对较小的值,同时不会使起始活性及起始选择性出现任何明显的损失。总之,相对较高的 F 和 F^* 值由此可以实现,同时获得令人满意的起始活性和令人满意的起始选择性。

[0196] 在本发明方法中,除 F 值的条件外,如果还满足以下乘积值 F^* 的条件 ((细分散原料 $A1$ 的) 粒径 d_{50}^{A1} 、(细分散原料 $A2$ 的) d_{50}^{A2} 也以长度单位 μm 报道)

[0197] $(d_{50}^{A1})^{0.7} \cdot (d_{50}^{A2})^{0.7} \cdot (p/2)^{-1}$ 即 $F^* \geq 15$ (优选 ≥ 18), 更优选 35 或 $25 \geq F^* \geq 18$, 这与迄今为止已作出的陈述相比也是有利的。

[0198] 根据本发明获得的成型催化剂体 K 适合用作在本发明中已提及的适于使用几何成型催化剂体 K^s 的所有非均相催化气相氧化的催化剂。然而,根据本发明获得的几何成型催化剂体 K 尤其适于用作丙烯到丙烯醛和异丁烯和 / 或叔丁醇到异丁烯醛的部分氧化的催化剂。对于本发明的环形成型无载体催化剂体 K 尤其如此。所述部分氧化可以按例如以下文献中所述来实施: DE A 102007004961、WO 02/49757、WO02/24620、德国申请 102008040093.9、WO 2005/030393、EP-A 575 897, WO 2007/082827、WO 2005/113127、WO 2005/047224、WO2005/042459 和 WO 2007/017431。

[0199] 还

催化剂负载量 ≥ 1301 (STP)/1 催化剂装料 $\cdot$ h 时 (在本文中考虑负载量时,惰性材料的上游床和 / 或下游床不被视为属于催化剂装料)。

[0200] 然而,按所述获得的环形成型无载体催化剂体 K,在上述催化剂装料的负载量 ≥ 1401 (STP)/1 $\cdot$ h,或 ≥ 1501 (STP)/1 $\cdot$ h,或 ≥ 1601 (STP)/1 $\cdot$ h 时,仍具有此优点。通常,上述催化剂装料的负载量为 ≤ 6001 (STP)/1 $\cdot$ h,经常 ≤ 5001 (STP)/1 $\cdot$ h,在许多情况下 ≤ 4001 (STP)/1 $\cdot$ h 或 ≤ 3501 (STP)/1 $\cdot$ h。负载量在 1601 (STP)/1 $\cdot$ h 到 300 或 250 或 2001 (STP)/1 $\cdot$ h 的范围内是尤其适合的。

[0201] 应认识到的是,按所述获得的环形成型无载体催化剂体 K 也可以作为丙烯到丙烯醛或异丁烯和 / 或叔丁醇 (或其甲基醚) 到异丁烯醛的部分氧化的催化剂,在装载待部分氧化的起始化合物的催化剂负载量 ≤ 1301 (STP)/1 $\cdot$ h,或 ≤ 1201 (STP)/1 $\cdot$ h,或 ≤ 1101 (STP)/1 $\cdot$ h 下根据本发明以一种有利的方式使用。然而,一般而言,该负载量的值为 ≥ 601 (STP)/1 $\cdot$ h,或 ≥ 701 (STP)/1 $\cdot$ h,或 ≥ 801 (STP)/1 $\cdot$ h。

[0202] 原则上,装载待部分氧化的起始化合物 (丙烯、异丁烯和 / 或叔丁醇 (或其甲基醚)) 的催化剂负载量可以通过两个调节螺杆进行调节:

[0203] (a) 装载起始反应气体混合物 (供应至固定催化剂床的反应气体混合物) 的催化剂负载量,

[0204] 和 / 或

[0205] (b) 起始反应气体混合物中待部分氧化的起始化合物的含量。

[0206] 当特别地是通过上述调节螺杆 a) 调节负载量为装载待部分氧化的有机化合物的催化剂负载量在 1301 (STP)/1 $\cdot$ h 以上时,根据本发明获得的成型无载体催化剂体 K,例如环形成型无载体催化剂体 K,尤其适宜。

[0207] 起始反应气体混合物中的丙烯含量 (异丁烯含量或叔丁醇含量 (或甲基醚) 含量) 通常 (即基本与负载量无关) 为 4 到 20 体积%,常常 5 到 15 体积%,或 5 到 12 体积%,或 5 到 8 体积% (每种情况均基于起始反应气体混合物的总体积计)。

[0208] 通常,由按上述获得的成型无载体催化剂体 K,例如环形成型无载体催化剂体 K (或其它几何成型催化剂体 K) 催化的部分氧化的气相部分氧化过程,以起始反应气体混合物中待部分氧化的 (有机) 化合物 (例如丙烯): 氧气: 惰性气体 (包括水蒸气) 的体积比为 1 : (1.0 到 3.0) : (5 到 25)、优选为 1 : (1.5 到 2.3) : (10 到 20) 实施 (基本与负载量无关)。

[0209] 惰性气体是指那些在部分氧化过程中至少 95mol%、优选至少 98mol% 保持化学性质不变的气体。

[0210] 在上述起始反应气体混合物中,惰性气体可以由 ≥ 20 体积%,或 ≥ 30 体积%,或 ≥ 40 体积%,或 ≥ 50 体积%,或 ≥ 60 体积%,或 ≥ 70 体积%,或 ≥ 80 体积%,或 ≥ 90 体积%,或 ≥ 95 体积%的分子氮构成。

[0211] 然而,当装载待部分氧化的有机化合物的催化剂负载量 ≥ 1501 (STP)/1 $\cdot$ h 时,推荐起始反应气体混合物可以使用惰性稀释气体例如丙烷、乙烷、甲烷、戊烷、丁烷、CO₂、CO、水蒸气和 / 或稀有气体。通常,这些惰性气体及其混合物也可以甚至在更低的装载待部分氧化的有机化合物的催化剂负载量下使用。循环气体也可以用作稀释气体。循环气体是指当目标化合物基本有选择地从部分氧化的产物气体混合物中移出后仍剩余的残留气体。应

该考虑的是,使用根据本发明获得的成型催化剂体 K,例如环形成型催化剂体 K 实现到丙烯醛或异丁烯醛的部分氧化仅为到实际目标化合物丙烯酸或异丁烯酸的两阶段部分氧化的第一阶段,在此情况下通常在第二阶段完成后才会形成循环气体。在所述两阶段部分氧化中,第一阶段的产物气体混合物通常以原态,任选地在冷却和 / 或再次添加氧气之后,供给第二部分氧化阶段。

[0212] 在使用按上述获得的成型催化剂体 K,例如环形成型催化剂体 K 实施丙烯到丙烯醛的部分氧化中,在反应器入口处测得的起始反应气体混合物的一般组成(与选择的负载量无关)可包括,例如以下组分:

[0213] 6-6.5 体积%的丙烯,

[0214] 1-3.5 体积%的 H_2O ,

[0215] 0.2-0.5 体积%的 CO ,

[0216] 0.6-1.2 体积%的 CO_2 ,

[0217] 0.015-0.04 体积%的丙烯醛,

[0218] 10.4-11.3 体积%的 O_2 ,和

[0219] 补足至 100 体积%的余量物分子氮,

[0220] 或:

[0221] 5.6 体积%的丙烯,

[0222] 10.2 体积%的氧气,

[0223] 1.2 体积%的 CO_x

[0224] 81.3 体积%的 N_2 ,和

[0225] 1.4 体积%的 H_2O 。

[0226] 前一组成在固定催化剂床的丙烯负载量 ≥ 1301 (STP)/ $1 \cdot h$ 时尤其适宜,后一组成在固定催化剂床的丙烯负载量 < 1301 (STP)/ $1 \cdot h$,特别是 ≤ 1001 (STP)/ $1 \cdot h$ 时尤其适宜。

[0227] 对于起始反应气体混合物的其他组成,可用的组成(与所选择的负载量无关)是那些具有以下组分的组成:

[0228] 4-25 体积%的丙烯,

[0229] 6-70 体积%的丙烷,

[0230] 5-60 体积%的 H_2O ,

[0231] 8-65 体积%的 O_2 ,和

[0232] 0.3-20 体积%的 H_2 ;

[0233] 或

[0234] 4-25 体积%的丙烯,

[0235] 6-70 体积%的丙烷,

[0236] 0-60 体积%的 H_2O ,

[0237] 8-16 体积%的 O_2 ,

[0238] 0-20 体积%的 H_2

[0239] 0-0.5 体积%的 CO ,

[0240] 0-1.2 体积%的 CO_2 ,

[0241] 0-0.04 体积%的丙烯醛,

- [0242] 补足至 100 体积%的余量物主要为 N_1 ;
- [0243] 或
- [0244] 50-80 体积%的丙烷,
- [0245] 0.1-20 体积%的丙烯,
- [0246] 0-10 体积%的 H_2
- [0247] 0-20 体积%的 N_2 ,
- [0248] 5-15 体积%的 H_2O , 和
- [0249] 足够的分子氧, 氧含量与丙烯含量的摩尔比为 1.5 到 2.5 ;
- [0250] 或
- [0251] 6-9 体积%的丙烯,
- [0252] 8-18 体积%的分子氧,
- [0253] 6-30 体积%的丙烷, 和
- [0254] 32-72 体积%的分子氮。
- [0255] 然而, 起始反应气体混合物也可以具有以下组成 :
- [0256] 4-15 体积%的丙烯,
- [0257] 1.5-30 体积% (通常 6-15 体积%) 的水,
- [0258] ≥ 0 到 10 体积% (优选 ≥ 0 到 5 体积%) 的除丙烯、水、氧和氮以外的组分, 和足够的分子氧——存在的分子氧与存在的分子丙烯的摩尔比为 1.5 到 2.5——, 以及补足至 100 体积%总量的余量物分子氮。
- [0259] 另一种可能的起始反应气体混合物组成可包含 :
- [0260] 6 体积%的丙烯,
- [0261] 60 体积%的空气, 和
- [0262] 34 体积%的 H_2O 。
- [0263] 或者, 也可以使用 EP-A 990 636 的实施例 1, 或 EP-A 990 636 的实施例 2, 或 EP-A 1 106 598 的实施例 3, 或 EP-A 1 106 598 的实施例 26, 或 EP-A 1 106 598 的实施例 53 中的起始反应气体混合物组成。
- [0264] 可按上述获得的成型催化剂体 K, 例如环形成型催化剂体 K, 也适用于 DE-A 10246119 和 DE-A 10245585 的方法。
- [0265] 其它适宜本发明的起始反应气体混合物可位于以下组成范围内 :
- [0266] 7-11 体积%的丙烯,
- [0267] 6-12 体积%的水,
- [0268] ≥ 0 到 5 体积%的除丙烯、水、氧和氮以外的组分,
- [0269] 足够的分子氧, 存在的分子氧与存在的丙烯的摩尔比为 1.6 到 2.2, 以及
- [0270] 补足至 100 体积%总量的余量物分子氮。
- [0271] 在异丁烯醛为目标化合物的情况下, 起始反应气体混合物可以特别是具有 DE-A 44 07 020 中所述的组成。
- [0272] 当使用可按上述获得的成型催化剂体 K, 例如环形成型催化剂体 K 时, 丙烯部分氧化的反应温度通常为 300 到 380°C。这同样适用于异丁烯醛为目标化合物的情况。
- [0273] 上述部分氧化的反应压力通常为 0.5 或 1.5 到 3 或 4bar (在本文中除非另有明确

说明,否则总是指绝对压力)。

[0274] 在上述部分氧化中,装载起始反应气体混合物的催化剂总负载量一般为 1000 到 100001(STP)/1·h,通常 1500 到 50001(STP)/1·h 并且经常为 2000 到 40001(STP)/1·h。

[0275] 待在起始反应气体混合物中使用的丙烯特别为聚合物级丙烯和化学级丙烯,例如 DE-A 102 32 748 中所述。

[0276] 所用氧源通常为空气。

[0277] 在最简单的情况下,使用可按上述获得的成型催化剂体 K,例如环形成型催化剂体 K 进行的部分氧化可以在单区多催化剂管固定床反应器中进行,例如 DE-A 44 31 957、EP-A 700 714 和 EP-A 700 893 中所述。

[0278] 通常地,上述管束反应器中的催化剂管由铁素体钢制造且通常具有 1 到 3mm 的壁厚。其内径一般为 20 到 30mm,通常为 21 到 26mm。通常的催化剂管长度为,例如,3.20m。就应用观点而言,管束容器中所容纳的催化剂管的数目适合为至少 1000,优选至少 5000。通常,反应容器中容纳的催化剂管数目为 15000 到 35000。具有 40000 个以上催化剂管数目的管束反应器通常较少。在该容器内,催化剂管通常以均匀分布的方式布置,且适宜对所述分布进行选择,以使中心内轴线与直接相邻的催化剂管的间距(称为催化剂管心距,catalyst tube pitch)为 35 到 45mm(参见 EP-B 468 290)。

[0279] 然而,部分氧化也可以在多区(例如两区)多催化剂管固定床反应器中实施,如 DE-A 199 10 506、DE-A 103 13 213、DE-A 103 13 208 和 EP-A 1 106 598 中所述,尤其是在装载待部分氧化的有机化合物的催化剂负载量较高时。在两区多催化剂管固定床反应器的情况下,催化剂管长度通常为 3.50m。其它方面基本如对单区多催化剂管固定床反应器所述。在其中放置有催化剂装料的催化剂管周围,使热交换介质在各加热区中进行传导。例如,可用的所述介质是例如硝酸钾、亚硝酸钾、亚硝酸钠和/或硝酸钠等盐的熔化物,或者例如钠、汞以及不同金属合金的低熔点金属的熔化物。通常对具体加热区内热交换介质的流速进行选择,以使热交换介质从进入温度区的入口点到该温度区出口点的温度升高 0 到 15°C,通常 1 到 10°C,或 2 到 8°C,或 3 到 6°C。

[0280] 观测整个具体加热区,可以与反应气体混合物呈并流或逆流的方式传导的热交换介质的入口温度优选按文献 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 以及本文中作为现有技术所引用的其它文献中所述进行选择。在加热区中,热交换介质优选以迂曲的方式传导。一般而言,多催化剂管固定床反应器还具有用于测定催化剂床中气体温度的热管。适宜地,对热管的内径和用于容纳热敏元件的内部套筒的直径进行选择,以使对热管和工作管而言产生反应热的体积与移除热量的表面积之比相同或仅略有不同。

[0281] 对于工作管和热管,基于相同 GHSV 的压降应相同。对于热管,压降可以通过向成型催化剂体中添加催化剂碎片进行平衡。适宜沿整个热管长度均匀地实现该平衡。

[0282] 为在催化剂管中准备催化剂装料,如已提及的,可以仅使用可按上述获得的成型催化剂体 K,例如环形成型催化剂体 K,或例如也可以使用可按上述获得的成型催化剂体 K,例如环形成型催化剂体 K 与不含活性组分且对非均相催化部分气相氧化基本呈惰性的成型体的基本均匀的混合物。可用的所述惰性成型体物质包括,例如多孔或无孔的氧化铝、二

氧化硅、二氧化锆、碳化硅、例如硅酸镁或硅酸铝等硅酸盐和 / 或滑石（例如购自 CeramTec, Germany 的 C220 型）。

[0283] 所述惰性成型稀释剂体的几何形状原则上可以是按照需要的。换言之，它们可以是，例如，球形、多角形、实心圆柱形或在环形成型催化剂体 K 的情况下为例如环。通常地，选择的惰性成型稀释剂体是那些几何形状与欲用其稀释的成型催化剂体 K 的几何形状一致的稀释剂体。然而，随着催化剂装料，成型催化剂体 K 的几何形状也可以改变，或者在基本均匀的混合物中使用不同几何形状的成型催化剂体 K。在一个较不优选的过程中，成型催化剂体 K 的活性组分也可以随着催化剂装料而改变。

[0284] 非常普遍地，如已提及的，对催化剂装料进行有利地配置，以使体积 - 比（即标准化为体积单位）活性保持恒定或沿反应气体混合物流向增大（持续地、急剧地或逐步地）。

[0285] 体积 - 比活性的降低可以一种简单方式实现，例如，通过用惰性成型稀释剂体均匀稀释基础量的根据本发明均一制备的成型催化剂体 K，例如环形成型催化剂体 K。选择的成型稀释剂体的比例越高，一定体积装料中存在的活性组分或催化剂活性越低。然而，也可以通过改变可根据本发明获得的成型催化剂体 K 的几何形状，以使反应管单位内体积中存在的活性组分的量变小，从而达到降低的目的。

[0286] 对于使用按所述获得的环形成型无载体催化剂体 K 进行非均相催化气相部分氧化而言，催化剂装料优选仅用一种成型无载体催化剂体 K 在整个长度上统一配置，或按如下构造。在反应器入口开始放置，放置长度为在每一情况下催化剂装料总长度的 10 到 60%，优选 10 到 50%，更优选 20 到 40% 且最优选 25 到 35%（即，例如 0.70 到 1.50m 的长度，优选 0.90 到 1.20m 的长度），所放置的催化剂装料为可根据本发明获得的环形成型无载体催化剂体 K 和惰性成型稀释剂体（二者优选具有基本相同的几何形状）的基本均匀的混合物，所述成型稀释剂体的重量比（成型催化剂体 K 和成型稀释剂体的质量密度一般仅略有不同）一般为 5 到 40 重量%，或 10 到 40 重量%，或 20 到 40 重量%，或 25 到 35 重量%。随后，在该第一装料区的下游直至催化剂装料长度的末端（即，例如至 1.00 到 3.00m 或 1.00 到 2.70m，优选 1.40 到 3.00m，或 2.00 到 3.00m 的长度），有利地具有一个仅经较小程度稀释（与第一段相比）的可按上述获得的环形成型无载体催化剂体 K 的床、或最优选地具有也在第一区中使用的相同环形成型无载体催化剂体 K 的未掺杂的（未稀释的）床。当然，也可以选择对全部装料进行恒定稀释。装料也可以在第一区中仅使用可根据本发明获得且基于其空间要求具有较低活性组分密度的环形成型无载体催化剂体 K 进行，且在第二区中，使用可根据本发明获得且基于其空间要求具有较高活性组分密度的环形成型无载体催化剂体 K 进行（例如，在第一区中为 6.5mm × 3mm × 4.5mm [E × H × I]，在第二区中为 5 × 2 × 2mm）。

[0287] 总之，在使用可按上述获得的成型催化剂体 K，例如环形成型催化剂体 K，作为催化剂来制备丙烯醛或异丁烯醛的部分氧化中，通常对催化剂装料、起始反应气体混合物、负载量和反应温度进行选择，以使反应气体混合物单次通过催化剂装料时，得到的待部分氧化的有机化合物（丙烯、异丁烯、叔丁醇或其甲基醚）的转化率为至少 90mol%，或至少 92mol%，优选至少 94mol%。形成丙烯醛或异丁烯醛的选择性通常为 ≥ 80mol%，或 ≥ 85mol%。当然，期望非常低的热区温度。

[0288] 最后，强调的是，在对反应器装料过程中，可按上述获得的环形成型无载体催化剂

体 K 还具有有利的破碎行为。

[0289] 包含可根据本发明获得的几何成型催化剂体 K 的新鲜催化剂装料（固定催化剂床）可以按例如 DE-A 103 37 788 中所述起动。

[0290] 本发明的几何成型催化剂体 K 的形成也可以通过在增加装载起始反应气体混合物的催化剂负载量的情况下以基本均一的转化率来进行而加速。

[0291] 此外,可根据本发明获得的几何成型催化剂体 K 通常极适宜用作针对下述反应的具有提高的起始活性和提高的目标产物形成选择性的催化剂:含有 3 到 6 个(即 3、4、5 或 6 个)碳原子的烷烃(尤其是丙烷)、烷醇、烷醛、烯炔和烯醛,到例如烯键式不饱和醛和/或羧酸,以及相应的腈(氨氧化,特别是丙烯到丙烯腈和 2-甲基丙烯或叔丁醇(或其甲基醚)到甲基丙烯腈)的气相催化部分氧化;以及包含 3、4、5 或 6 个碳原子的上述有机化合物的气相催化氧化脱氢。

[0292] 就应用方面而言,本发明的成型催化剂体 K(以及所有的应用实施例 B1 到 B13 和比较例 V1 到 V16)适宜根据德国申请 102008040093.9 和 102008040094.7(特别有利的是根据申请 102008040094.7 的实施例 I.3.)中的描述以工业规模制备。

[0293] 因此本申请特别包含以下的发明实施方案:

[0294] 1. 一种制备包含化学计量通式 I 的一种多元素氧化物 I 作为活性物质的几何成型催化剂体 K 的方法,

[0295] $[\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x]_p[\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i\text{O}_y]_1(\text{I})$,

[0296] 其中

[0297] Z^1 = 钨或钨和钼,条件是 Z^1 的摩尔总量的至少 10mol% 是钨,

[0298] Z^2 = 选自镍和钴的一种或多于一种的元素,

[0299] Z^3 = 选自碱金属、碱土金属和铈的一种或多于一种的元素,

[0300] Z^4 = 选自锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒和铬的一种或多于一种的元素,

[0301] Z^5 = 选自硅、铝、钛、钨和锆的一种或多于一种的元素,

[0302] Z^6 = 选自铜、银、金、钇、镧和镧系元素的一种或多于一种的元素,

[0303] $a = 0.1$ 到 3,

[0304] $b = 0.1$ 到 10,

[0305] $d = 0.01$ 到 5,

[0306] $e = 1$ 到 10,

[0307] $f = 0.01$ 到 2,

[0308] $g = 0$ 到 5,

[0309] $h = 0$ 到 10,

[0310] $i = 0$ 到 1,

[0311] $p = 0.05$ 到 6, 和

[0312] x, y = 由 I 中除氧以外的元素的化合价和出现频率确定的数值,

[0313] 其中

[0314] - 预先形成粒径为 d_{50}^{41} 的细分散混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}^1_b\text{O}_x$ 作为原料 A1, 条件是 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{41} \leq 100 \mu\text{m}$;

[0315] - 在水性介质中使用该多元素氧化物 I 的组分 $\text{T} = [\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}^2_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{Z}^6_i\text{O}_y]_1$ 中

除氧以外的元素的来源物,以得到均匀水性混合物 M,条件是

[0316] - 在制备水性混合物 M 过程中,所用的每一种来源物均符合直径 $d_{90}^0 \leq 5 \mu\text{m}$ 的分度 Q,

[0317] 以及

[0318] - 水性氧化物 M 包含化学计量式 I^* 的元素 Bi、Mo、Fe、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 和 Z^6

[0319] $\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6$ (I^*);

[0320] - 使用水性混合物 M,通过干燥和调节分度 d_{90}^{42} ,从而获得粒径为 d_{90}^{42} 的细分散原料 A2,条件是 $400 \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 10 \mu\text{m}$;

[0321] - 将原料 A1 和原料 A2,或者原料 A1、原料 A2 和细分散成型助剂彼此混合,形成细分散原料 A3,条件是原料 A3 包含化学计量式 I^{**} 的通过原料 A1 和 A2 引入到原料 A3 中的多元素氧化物 I 中除氧以外的元素

[0322] $[\text{Bi}_a\text{Z}_b^1]_p[\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_d\text{Z}_e^2\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{Z}_i^6]_1$ (I^{**}),

[0323] 使用细分散原料 A3 来形成几何成型体 V,

[0324] 和

[0325] 所述几何成型体 V 在高温下经热处理获得几何成型催化剂体 K,

[0326] 其中化学计量系数 c 满足条件 $0 < c \leq 0.8$ 。

[0327] 2. 根据实施方案 1 的方法,其中 $c \geq 0.001$ 。

[0328] 3. 根据实施方案 1 的方法,其中 $c \geq 0.002$ 。

[0329] 4. 根据实施方案 1 的方法,其中 $c \geq 0.005$ 。

[0330] 5. 根据实施方案 1-4 中任一项的方法,其中 $c \leq 0.7$ 。

[0331] 6. 根据实施方案 1-4 中任一项的方法,其中 $c \leq 0.6$ 。

[0332] 7. 根据实施方案 1 的方法,其中 $0.007 \leq c \leq 0.5$ 。

[0333] 8. 根据实施方案 1 的方法,其中 $0.01 \leq c \leq 0.4$ 。

[0334] 9. 根据实施方案 1 的方法,其中 $0.02 \leq c \leq 0.3$ 。

[0335] 10. 根据实施方案 1 的方法,其中 $0.03 \leq c \leq 0.2$ 。

[0336] 11. 根据实施方案 1 的方法,其中 $0.04 \leq c \leq 0.1$ 。

[0337] 12. 根据实施方案 1 的方法,其中 $0.005 \leq c \leq 0.08$ 。

[0338] 13. 根据实施方案 1 的方法,其中 $0.01 \leq c \leq 0.06$ 。

[0339] 14. 根据实施方案 1-13 中任一项的方法,其中 p 是 0.1 到 4。

[0340] 15. 根据实施方案 1-13 中任一项的方法,其中 p 是 0.2 到 3。

[0341] 16. 根据实施方案 1-13 中任一项的方法,其中 p 是 0.3 到 1。

[0342] 17. 根据实施方案 1-16 中任一项的方法,其中多元素氧化物 I 中存在的 Bi 的总摩尔量 n_{Bi} 和多元素氧化物 I 中存在的 Mo 的总摩尔量 n_{Mo} 之比 $n_{\text{Bi}} : n_{\text{Mo}}$ 是 0.3 到 2 : 12。

[0343] 18. 根据实施方案 17 的方法,其中 $n_{\text{Bi}} : n_{\text{Mo}}$ 是 0.4 到 1.8 : 12。

[0344] 19. 根据实施方案 17 的方法,其中 $n_{\text{Bi}} : n_{\text{Mo}}$ 是 0.5 到 1.6 : 12。

[0

- [0348] 23. 根据实施方案 1-19 中任一项的方法, 其中 $2\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{41} \leq 3\ \mu\text{m}$ 。
- [0349] 24. 根据实施方案 1-23 中任一项的方法, 其中 $200\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 20\ \mu\text{m}$ 。
- [0350] 25. 根据实施方案 1-23 中任一项的方法, 其中 $150\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 40\ \mu\text{m}$ 。
- [0351] 26. 根据实施方案 1-23 中任一项的方法, 其中 $100\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 50\ \mu\text{m}$ 。
- [0352] 27. 根据实施方案 1-26 中任一项的方法, 其中细分散原料 A2 的粒径 d_{50}^{42} 满足条件 $10\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 100\ \mu\text{m}$ 。
- [0353] 28. 根据实施方案 1-26 中任一项的方法, 其中细分散原料 A2 的粒径 d_{50}^{42} 满足条件 $20\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 60\ \mu\text{m}$ 。
- [0354] 29. 根据实施方案 1-28 中任一项的方法, 其中细分散原料 A2 的粒径 d_{90}^{42} 与细分散原料 A2 的粒径 d_{10}^{42} 的比在 5-20 的范围内。
- [0355] 30. 根据实施方案 1-29 中任一项的方法, 其中所用每一种来源物的 $d_{90}^0 \leq 3\ \mu\text{m}$ 。
- [0356] 31. 根据实施方案 1-29 中任一项的方法, 其中所用每一种来源物的 $d_{90}^0 \leq 1\ \mu\text{m}$ 。
- [0357] 32. 根据实施方案 1-29 中任一项的方法, 其中所用每一种来源物的 $d_{90}^0 \leq 0.5\ \mu\text{m}$ 。
- [0358] 33. 根据实施方案 1-32 中任一项的方法, 其中在制备水性混合物 M 过程中, 所用的每一种来源物均符合胶体溶液或真溶液的状态。
- [0359] 34. 根据实施方案 1-32 中任一项的方法, 其中组分 T 包含元素 Si, 并且制备水性混合物 M 过程中所用的除硅以外的每一种元素的来源物均符合真溶液的状态, 并且所用元素 Si 的来源物是硅溶胶。
- [0360] 35. 根据实施方案 1-34 中任一项的方法, 其中细分散原料 A2 通过喷雾-干燥水性混合物 M 而得到。
- [0361] 36. 根据实施方案 1-35 中任一项的方法, 其中 $Z^2 = \text{Co}$ 。
- [0362] 37. 根据实施方案 1-36 中任一项的方法, 其中 $Z^3 = \text{K}$ 、 Cs 和 / 或 Sr 。
- [0363] 38. 根据实施方案 1-37 中任一项的方法, 其中 $Z^5 = \text{Si}$ 。
- [0364] 39. 根据实施方案 1-38 中任一项的方法, 其中 a 为 0.5 到 3。
- [0365] 40. 根据实施方案 1-38 中任一项的方法, 其中 a 为 1.5 到 2.5。
- [0366] 41. 根据实施方案 1-40 中任一项的方法, 其中 b 为 2 到 5。
- [0367] 42. 根据实施方案 1-40 中任一项的方法, 其中 b 为 3 到 5。
- [0368] 43. 根据实施方案 1-42 中任一项的方法, 其中 Z^1 摩尔总量的至少 20mol% 为钨。
- [0369] 44. 根据实施方案 1-42 中任一项的方法, 其中 Z^1 摩尔总量的至少 80mol% 为钨。
- [0370] 45. 根据实施方案 1-42 中任一项的方法, 其中 Z^1 的摩尔总量全部为钨。
- [0371] 46. 根据实施方案 1-45 中任一项的方法, 其中 e 为 3 到 8。
- [0372] 47. 根据实施方案 1-45 中任一项的方法, 其中 e 为 4 到 7。
- [0373] 48. 根据实施方案 1-47 中任一项的方法, 其中 f 为 0.03 到 1。
- [0374] 49. 根据实施方案 1-48 中任一项的方法, 其中 d 为 1 到 4。
- [0375] 50. 根据实施方案 1-49 中任一项的方法, 其中 h 为 0.1 到 8。
- [0376] 51. 根据实施方案 1-49 中任一项的方法, 其中 h 为 0.5 到 3。
- [0377] 52. 根据实施方案 1-51 中任一项的方法, 其中细分散的混合氧化物 $\text{Bi}_a\text{Z}_b^1\text{O}_x$ 为混

合氧化物 $\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}$ 。

[0378] 53. 根据实施方案 1-52 中任一项的方法,其中以下乘积的值 F

[0379] $(d_{50}^{A1})^{0.7} \bullet (d_{90}^{A2})^{1.5} \bullet (p/2)^{-1} \geq 820$, 其中 d_{50}^{A1} 和 d_{90}^{A2} 两种粒径均以长度单位 μm 报道。

[0380] 54. 根据实施方案 53 的方法,其中 $1000 \leq F \leq 5000$ 。

[0381] 55. 根据实施方案 53 的方法,其中 $2000 \leq F \leq 4000$ 。

[0382] 56. 根据实施方案 1-55 中任一项的方法,其中以下乘积的量值 F^*

[0383] $(d_{50}^{A1})^{0.7} \bullet (d_{50}^{A2})^{0.7} \bullet (p/2)^{-1} \geq 15$, 其中 d_{50}^{A1} 和 d_{50}^{A2} 两种粒径均以长度单位 μm 报道。

[0384] 57. 根据实施方案 56 的方法,其中 $35 \geq F^* \geq 18$ 。

[0385] 58. 根据实施方案 1-57 中任一项的方法,其中细分散原料 A1、细分散原料 A2 和包含细分散疏水硅石的成型助剂相互混合得到细分散原料 A3。

[0386] 59. 根据实施方案 1-58 中任一项的方法,其中细分散原料 A1、细分散原料 A2 和包含细分散石墨的成型助剂相互混合得到细分散原料 A3。

[0387] 60. 根据实施方案 1-59 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是利用细分散原料 A3 通过压制该细分散原料 A3 而形成。

[0388] 61. 根据实施方案 60 的方法,其中压制是通过挤出或压片实现。

[0389] 62. 根据实施方案 1-61 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是环形。

[0390] 63. 根据实施方案 62 的方法,其中环形成形体 V 的侧向抗碎强度 SCS 满足条件 $12\text{N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{N}$ 。

[0391] 64. 根据实施方案 1-61 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是球体。

[0392] 65. 根据实施方案 1-61 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是实心圆柱体。

[0393] 66. 根据实施方案 62 或 63 的方法,其中环的外径 = 2 到 10mm,高度 = 2 到 10mm 并且壁厚为 1 到 3mm。

[0394] 67. 根据实施方案 64 的方法,其中球的直径为 2 到 10mm。

[0395] 68. 根据实施方案 65 的方法,其中实心圆柱体的外径 = 1 到 10mm 并且高度为 2 到 10mm。

[0396] 69. 根据实施方案 1-59 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是利用细分散原料 A3 借助液体粘合剂将该细分散原料 A3 涂于几何成型载体表面而形成。

[0397] 70. 根据实施方案 1-69 中任一项的方法,其中在对成型体 V 进行热处理过程中,温度大于 350°C 且不超过 600°C 。

[0398] 71. 根据实施方案 1-69 任一项的方法,其中在对成型体 V 进行热处理过程中,温度大于 420°C 且不超过 500°C 。

[0399] 72. 根据实施方案 1-71 中任一项的方法,其中所述热处理在空气存在下进行。

[0400] 73. 根据实施方案 1-68 中任一项或根据实施方案 70-72 中任一项的方法,其中所述成型催化剂体 K 是一种成型无载体催化剂体 K,并且在其制备之后进行研磨过程以得到细分散材料,然后借助液体粘合剂将该细分散材料涂于几何成型载体的表面。

[0401] 74. 一种根据实施方案 1-73 中任一项的方法制得的成型催化剂体。

[0402] 75. 一种通过研磨成型催化剂体而制得的催化剂,所述成型催化剂体是成型无载体催化剂体并通过实施方案 1-68 任一项的方法制得。

[0403] 76. 一种在催化剂床上非均相催化部分气相氧化包含 3-6 个碳原子的烷烃、烷醇、烷醛、烯烃和 / 或烯醛的方法,其中所述催化剂床包含根据实施方案 74 的成型催化剂体或根据实施方案 75 的催化剂。

[0404] 77. 根据实施方案 76 的方法,其为丙烯到丙烯醛的非均相催化部分气相氧化方法。

[0405] 78. 根据实施方案 76 的方法,其为异丁烯到异丁烯醛的非均相催化部分气相氧化方法。

[0406] 79. 根据实施方案 76 的方法,其为丙烯到丙烯腈的氨氧化方法或异丁烯到甲基丙烯腈的氨氧化方法。

[0407] 80. 根据实施方案 74 的成型催化剂体或根据实施方案 75 的催化剂在包含 3-6 个碳原子的烷烃、烷醇、烷醛、烯烃和 / 或烯醛的非均相催化部分气相氧化过程中作为催化剂的用途。

[0408] 81. 根据实施方案 80 的用途,其用在丙烯到丙烯醛、异丁烯到异丁烯醛的非均相催化部分气相氧化过程中,或用在丙烯到丙烯腈或异丁烯到甲基丙烯腈的氨氧化过程中。

[0409] 实施例和比较例

[0410] I) 制备具有如下化学计量式的活性物质的环形成型无载体催化剂体 B1 到 B13 和比较用环形成型催化剂体 V1 到 V16 :

[0411] $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_p[\text{Bi}_c\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_e\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。

[0412] 1) 制备比较用环形成型无载体催化剂体 V1 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0413] a) 细分散原料 $\text{AlBi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}(\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3)$ 的制备

[0414] 在一个 1.75m^3 的具有错臂搅拌器的不锈钢夹套容器(控温用水流经夹套空间)中,将 214.7kg 25°C 的钨酸 (74.1 重量%的 W, 平均粒度(制造商根据 ASTM B330 测得)为 0.4 到 $0.8\text{ }\mu\text{m}$, 灼烧损失(在空气中 750°C 下, 2h) 为 $6-8$ 重量%, 堆密度为 $5-8\text{g/英寸}^3$, H. C. Starck, D-38615 Goslar) 在 25°C 下于 20min 内分多份搅拌 (70rpm) 加入 25°C 的在硝酸中的 773kg 硝酸铋水溶液 (11.3 重量%的铋; 3 到 5 重量%的游离硝酸; 使用硝酸和购自 Sidech S.A., 1495 Tilly, Belgium 的金属铋制得, 纯度: $\text{Bi} > 99.997$ 重量%, $\text{Pb} < 7\text{mg/kg}$, Ni 、 Ag 、 Fe 均 $< 5\text{mg/kg}$, Cu 、 Sb 均 $< 3\text{mg/kg}$, Cd 、 Zn 均 $< 1\text{mg/kg}$) 中。然后将所得水性混合物在 25°C 继续搅拌 3h , 之后喷雾-干燥。喷雾-干燥在 Niro FS 15 旋转盘式喷雾塔中借助并流的热空气进行, 气体入口温度为 $300 \pm 10^\circ\text{C}$, 气体出口温度为 $100 \pm 10^\circ\text{C}$, 盘的转速为 18000rpm , 处理量为 $2001/\text{h}$ 并且空气流速为 $1800\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$ 。所得喷雾粉末其灼烧损失为 12.8 重量%(在瓷坩埚(其已在 900°C 下煅烧至恒重)中在空气中、 600°C 下煅烧 3h , 并且(在 1.1bar 的绝对分散压下) d_{50} 为 $28.0\text{ }\mu\text{m}$ ($d_{10} = 9.1\text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 55.2\text{ }\mu\text{m}$)。下表 1 给出了代表性 d_x 值随所用绝对分散压变化的概况:

[0415] 表 1

		2 bar	1.5 bar	1.2 bar	1.1 bar
[0416]	d₁₀ (μm)	0.91	1.17	3.4	9.1
	d₅₀ (μm)	5.8	8.5	19.7	28.0
	d₉₀ (μm)	27.5	34.3	47.2	55.2

[0417] 随后将所得喷雾粉末于卸料捏合机中经 30min 用 25℃ 的 16.7 重量% (基于喷雾粉末的重量计) 的水转化为糊剂, 并且通过挤出机挤出, 挤出物直径为 6mm。将这些挤出物切成 6cm 的小段, 在空气中于 3 区带式干燥机中干燥, 在 90-95℃ (1 区)、115℃ (2 区) 和 125℃ (3 区) 温度下在每个区中停留 120min, 然后在约 830℃ 温度下热处理 (煅烧; 在具有空气流的旋转管式炉中 (减压 0.3mbar, 200m³(STP)/h 的空气, 50kg/h 的挤出物, 转速: 1rpm))。在准确设置煅烧温度中重要的是, 其必须适应所希望的煅烧产物的相组成, 但是, 另一方面, 经煅烧的材料具有 $\geq 0.2\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。所希望的相是 WO_3 (单斜晶系) 和 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (斜方晶系); 此处不希望的是出现 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (钨铋矿)。如果煅烧后 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 化合物的含量大于 5 强度% (根据在 X 射线粉末衍射图中 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 在 $2\Theta = 28.4^\circ$ (CuK α 辐射) 的反射强度与 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 在 $2\Theta = 30.0^\circ$ 的反射强度的比率 (int. r.) 来计算), 应重复制备且应升高煅烧温度或增加同一煅烧温度下的持续时间, 直至该值达到或低于上述限值。将由此获得的预先形成的煅烧混合氧化物使用购自 Hosokawa Alpine AG, Augsburg 的 500BQ 双向交叉流动分级磨机以 2500rpm 进行研磨, 使累积的细分散原料 A1 的 d_{50} 值 (在 2.0bar 的绝对分散压下测得) 为 $d_{50}^{\text{A1}} = 2.45\text{ }\mu\text{m}$ ($d_{10}^{\text{A1}} = 1.05\text{ }\mu\text{m}$, $d_{90}^{\text{A1}} = 5.9\text{ }\mu\text{m}$), BET 表面积为 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 且 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 的含量为 3 强度% ($= 100\% \cdot \text{int. r.}$)。然后将细分散原料 A1 在具有混合桨和切割叶片 (混合桨速度: 60rpm, 切割叶片速度: 3000rpm) 的倾斜式混合器中以 20kg 一份混合, 在 5min 内与购自 Degussa 的 0.5 重量% (基于细分散的原料 A1 计) 的 Sipernat® D17 细分散疏水性 SiO_2 (堆积密度: 150g/l; SiO_2 颗粒的 d_{50} (根据 ISO 13320-1 的激光衍射) = $10\text{ }\mu\text{m}$, 比表面积 (氮气吸附, 根据 ISO 5794-1, Annex D) = $100\text{m}^2/\text{g}$) 均匀混合。

[0418] b) 细分散原料 A2 的制备 ($\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$)

[0419] 在 60℃ 搅拌 (70rpm) 的情况下于 1 分钟内, 将温度 60℃ 的 1.075kg 氢氧化钾水溶液 (47.5 重量% 的 KOH) 以及随后通过差式计量秤以 600kg/h 的计量速度将温度 25℃ 的 237.1kg 四水合七钼酸铵 (白色晶体, 粒径 $d < 1\text{mm}$, 81.5 重量% 的 MoO_3 , 7.0-8.5 重量% 的 NH_3 , 最多 150mg/kg 的碱金属, H. C. Starck, D-38642 Goslar) 计量添加至一个 1.75m³ 的具有错臂搅拌器的水加热不锈钢夹套容器中的温度 60℃ 的 660l 水中, 来制备溶液 A, 然后将所得略微浑浊的溶液在 60℃ 下搅拌 60min (70rpm)。

[0420] 首先在 1.75m³ 的具有错臂搅拌器的水加热不锈钢夹套容器中于 60℃ 装入温度 60℃ 的 282.0kg 硝酸钴 (II) 水溶液 (12.5 重量% 的 Co, 使用硝酸和购自 MFT Metals&Ferro-Alloys Trading GmbH, D-41747 Viersen 的金属钴制备, 纯度 > 99.6 重量%, $\text{Ni} < 0.3$ 重量%, $\text{Fe} < 100\text{mg/kg}$, $\text{Cu} < 50\text{mg/kg}$), 然后在搅拌 (70rpm) 的情况下, 向其中计量添加温度 60℃ 的 142.0kg 的九水合硝酸铁 (III) 熔化物 (13.8 重量% 的 Fe, $< 0.4\%$ 重量% 的碱金属, $< 0.01\%$ 重量% 的氯化物, < 0.02 重量%

后保持在 60℃,将溶液 B 排入初始时装入的溶液 A 中并在 70rpm 下于 60℃再搅拌 15 分钟。随后,将购自 Grace 的 19.9kg LudoxTM 50 硅胶 (50.1 重量%的 SiO₂,密度:1.29g/ml,pH 8.5 到 9.5,碱金属含量最多 0.5 重量%)加入到所得的水性混合物中,然后将其在 70rpm 下于 60℃再搅拌 15 分钟。

[0421] 随后,在 Niro FS-15 旋转喷雾塔中以热空气逆流(气体入口温度:350±10℃,气体出口温度:140±5℃,盘转速:15000rpm,处理量:270kg/h,空气速率为 2100m³(STP)/h)进行喷雾干燥。所得喷雾粉末(=细分散原料 A2)的灼烧损失为 30.0 重量%(600℃在空气中灼烧 3h)且 d_{90}^{42} 值(在 2.0bar 绝对分散压下测得)为 59.6 μm ($d_{10}^{42} = 4.5\mu\text{m}$, $d_{50}^{42} = 26.3\mu\text{m}$)。

[0422] c) 比较用环形成型无载体催化剂体 V1 的制备

[0423] 将添加有 Sipernat[®] D17 的细分散原料 A1 与细分散原料 A2 以化学计量式为

[0424] $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 的多金属氧化物活性物质所需的量(总量:3kg)在具有与板反向旋转的桨叶头(板转速:44rpm,桨叶头转速:2500rpm)的 Eirich 剧烈混合器(R02 型,容量:3-5l,功率:1.9kW, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH&Co KG, D-74736 Hardheim)中于 5min 内均匀混合。基于前述的全部物质计,于 30 分钟内在鼓箍式混合机(drum hoop mixer)(转轮直径:650mm,鼓容积:5l)中再添加购自 Timcal AG 的 1 重量%的 TIMREX[®] T44 石墨($d_{50} = 20.8\mu\text{m}$),以约 30rpm 的速度均匀混合。然后在具有两个逆转钢辊的实验室压延机中于 9bar 的压力下压制所得混合物并迫使其通过筛目大小为 0.8mm 的筛网。随后使压制物在上述鼓箍式混合机中与(以其重量计)另外的 2.5 重量%的所述石墨以约 30rpm 的速度在 30 分钟内混合,然后如德国申请 10 2008 040 093.9 中所述在 Kilian S100 旋转压片机(9 模头的压片机)(购自 Kilian,D-50735 Cologne)中于氮气气氛中压制,以得到几何形状为 5x3x2mm(A(外径)×H(高度)×I(内径))、侧向抗碎强度为 20±1N 且质量为 125mg(填充高度:7.5-9mm,压力:3.0-3.5kN)的环形成型无载体催化剂前体(成型体 V)。

[0425] 为进行最终的热处理,将在每种情况下生产的各 1000g 环形成型无载体催化剂前体 V——均匀分配于彼此并排布置的四格栅之间且每种情况下的正方形底面积为 150mmx150mm(床高:约 15mm)——在强制通风炉(得自 Heraeus Instruments GmbH, D-63450 Hanau,类型:K 750/2)——650l(STP)/h 加热至初始 140℃的空气(也可以使用由 25 体积% N₂ 和 75 体积%空气、或 50 体积% N₂ 和 50 体积%空气、或 75 体积% N₂ 和 25 体积%空气、或 100 体积% N₂ 组成的气流代替空气)流经该强制通风炉——中首先于 120min 内从室温(25℃)加热到 185℃。将此温度保持 1h,然后在 50min 内升至 225℃。在 225℃保持 2h,然后将该温度在 23min 内进一步升至 270℃。同样将该温度保持 1h,然后在 177min 内将其以基本呈直线的方式升至 462±1℃。将该最终煅烧温度保持 10h。然后将其在约 12h 内冷却至 25℃。

[0426] 所得比较用环形成型无载体催化剂体 V1 中,存在的铋的总摩尔量与存在的钼的总摩尔量的比率 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1/12。

[0427] 2) 比较用环形成型无载体催化剂体 V2 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.60}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0428] V2 按 1) 中对 V1 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1c) 中,调节原料 A1 与原料

A2 的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.60}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为 1.2/12。

[0429] 3) 非本发明成型无载体催化剂体 V3 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.45}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0430] V3 按 1) 中对 V1 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1c) 中,调节原料 A1 与原料 A2 的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.45}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为 0.9/12。

[0431] 4) 比较用环形成型无载体催化剂体 V4 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.35}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0432] V4 按 1) 中对 V1 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1c) 中,调节原料 A1 与原料 A2 的混合比,使在煅烧中得到下述化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.35}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为 0.7/12。

[0433] 5) 比较用环形成型无载体催化剂体 V5 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0434] V5 按 1) 中对 V1 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1c) 中,调节原料 A1 与原料 A2 的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为 0.5/12。

[0435] 6) 环形成型无载体催化剂体 V6 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0436] V6 按 1) 中对 V1 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1b) 中制备原料 A2 过程中,将喷雾塔中的雾化器盘的转速增加到 18000rpm。由此所得的喷雾粉末的灼烧损失为 30.0 重量% (在空气中于 600℃煅烧 3h) 且 d_{50}^{A2} 值 (在 2.0bar 绝对分散压下测定) 为 47.1 μm ($d_{10}^{A2} = 3.9\mu\text{m}, d_{90}^{A2} = 20.3\mu\text{m}$)。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1/12。

[0437] 7) 环形成型无载体催化剂体 V7 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0438] V7 按 6) 中对 V6 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1a) 中制备原料 A1 过程中,处理量增加至使 d_{50}^{A1} 值 (在 2.0bar 绝对分散压下测定) 为 3.0 μm ($d_{10}^{A1} = 1.10\mu\text{m}, d_{90}^{A1} = 13.9\mu\text{m}$)。 BET 表面积为 0.5 m^2/g 且 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 含量为 4 强度%。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1/12。

[0439] 8) 比较用环形成型无载体催化剂体 V8 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0440] V8 按 6) 中对 V6 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1a) 中制备原料 A1 过程中,处理量降低至使 d_{50}^{A1} 值 (在 2.0bar 绝对分散压下测定) 为 2.10 μm ($d_{10}^{A1} = 0.92\mu\text{m}, d_{90}^{A1} = 4.7\mu\text{m}$)。 BET 表面积为 1.2 m^2/g 且 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 含量为 4 强度%。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1/12。

[0441] 9) 比较用环形成型无载体催化剂体 V9 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{$

[0444] V10 按 9) 中对 V9 所述来制备, 区别在于, 在操作步骤 1c) 的煅烧过程中, 达到 $457 \pm 1^\circ\text{C}$ 的最终煅烧温度。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1/12。

[0445] 11) 比较用环形成型无载体催化剂体 V11 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0446] V11 按 10) 中对 V10 所述来制备, 区别在于, 在操作步骤 1b) 中制备原料 A2 过程中, 喷雾塔中的雾化器盘转速降低到 12500rpm。由此所得的喷雾粉末的灼烧损失为 30.0 重量% (在空气中于 600°C 煅烧 3h) 且 d_{50}^{A2} 值 (在 2.0bar 绝对分散压下测定) 为 $80.3 \mu\text{m}$ ($d_{10}^{A2} = 7.0 \mu\text{m}, d_{50}^{A2} = 39.4 \mu\text{m}$)。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1/12。

[0447] 12) 比较用环形成型无载体催化剂体 V12 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0448] V12 按 11) 中对 V11 所述来制备, 区别在于, 在操作步骤 1c) 中, 调节原料 A1 与原料 A2 的混合比, 使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 0.2/12。

[0449] 13) 比较用环形成型无载体催化剂体 V13 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.10}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0450] V13 按 12) 中对 V12 所述来制备, 区别在于, 在操作步骤 1c) 的煅烧过程中, 达到 $470 \pm 1^\circ\text{C}$ 的最终煅烧温度。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 0.2/12。

[0451] 14) 环形成型无载体催化剂体 V14 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0452] V14 按 8) 中对 V8 所述来制备, 区别在于, 在操作步骤 1b) 中制备原料 A2 的过程中, 喷雾塔中雾化器盘转速降低到 12500rpm。由此所得的喷雾粉末的灼烧损失为 30.0 重量% (在空气中于 600°C 煅烧 3h) 且 d_{50}^{A2} 值 (在 2.0bar 绝对分散压下测定) 为 $80.3 \mu\text{m}$ ($d_{10}^{A2} = 7.0 \mu\text{m}, d_{50}^{A2} = 39.4 \mu\text{m}$)。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1.0/12。

[0453] 15) 环形成型无载体催化剂体 V15 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0454] V15 按 1) 中对 V1 所述来制备, 区别在于:

[0455] i) 在制备原料 A2 过程中, 在 60°C 边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 中之前, 将得自操作步骤 1a) 的 60°C 温度的硝酸中的 205.7kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60°C 再搅拌 30 分钟。

[0456] ii) 在操作步骤 1c) 中制备 V15 的过程中, 调节原料 A1 与原料 A2 的混合比, 使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为 2/12。 d_{50}^{A2} 为 $59.9 \mu\text{m}$ 。

[0457] 16) 环形成型无载体催化剂体 V16 的制备 ($[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0458] V16 按 1) 中对 V1 所述来制备, 区别在于:

[0459] i) 在用于原料 A2 的溶液 B 的制备中, 将硝酸钴 (II) 水溶液的量增加到 358.9kg。

[0460] ii

料A1的掺合。因而 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{M}}$ 为0.6/12, d_{90}^{42} 为59.4 μm 。

[0462] 17) 环形成型无载体催化剂体B1的制备($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0463] B1按5)中对V5所述来制备,区别在于:

[0464] i) 在制备原料A2过程中,在60℃边搅拌(70rpm)边将溶液B排入溶液A中之前,将得自操作步骤1a)的60℃温度硝酸中的4.2kg硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液B中且随后在60℃再搅拌30分钟。

[0465] ii) 在操作步骤1c)中,在B1的制备中,调节原料A1与原料A2的混合比,使在煅烧中得到化学计量式($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为0.5/12。 d_{90}^{42} 为59.5 μm 。

[0466] 18) 环形成型无载体催化剂体B2的制备($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0467] B2按17)中对B1所述来制备,区别在于,在操作步骤1c)的煅烧过程中,达到470 $\pm$ 1℃的最终煅烧温度。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为0.5/12。

[0468] 19) 环形成型无载体催化剂体B3的制备($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0469] B3按5)中对V5所述来制备,区别在于:

[0470] i) 在原料A2制备过程中,在60℃边搅拌(70rpm)边将溶液B排入溶液A之前,将得自操作步骤1a)的60℃温度硝酸中的6.3kg硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液B中且随后在60℃再搅拌30分钟。

[0471] ii) 在操作步骤1c)中,在B3的制备中,调节原料A1与原料A2的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为0.5/12。 d_{90}^{42} 为59.6 μm 。

[0472] 20) 环形成型无载体催化剂体B4的制备($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235}[\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0473] B4按19)中对B3所述来制备,区别在于,在操作步骤1c)的煅烧过程中,达到470 $\pm$ 1℃的最终煅烧温度。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为0.5/12。

[0474] 21) 环形成型无载体催化剂体B5的制备($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.345}[\text{Bi}_{0.01}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0475] B5按4)中对V4所述来制备,区别在于:

[0476] i) 在制备原料A2中,在60℃边搅拌(70rpm)边将溶液B排入溶液A中之前,将得自操作步骤1a)的60℃温度硝酸中的2.1kg硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液B中且随后在60℃再搅拌30分钟。

[0477] ii) 在操作步骤1c)中,在B5的制备中,调节原料A1与原料A2的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.345}[\text{Bi}_{0.01}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为0.7/12,与V4相同。 d_{90}^{42} 为59.8 μm 。

[0478] 22) 环形成型无载体催化剂体B6的制备($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.34}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0479] B6按4)中对V4所述来制备,区别在于:

[0480] i) 在制备原料 A2 过程中,在 60℃边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 中之前,将得自操作步骤 1a) 的 60℃温度硝酸中的 4.2kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60℃再搅拌 30 分钟。

[0481] ii) 在操作步骤 1c) 中,在 B6 的制备中,调节原料 A1 与原料 A2 的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.34}[\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 率为 0.7/12,与 V4 相同。 d_{90}^{42} 为 60.0 μm。

[0482] 23) 环形成型无载体催化剂体 B7 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.325}[\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0483] B7 按 4) 中对 V4 所述来制备,区别在于:

[0484] i) 在制备原料 A2 过程中,在 60℃边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 之前中,将得自操作步骤 1a) 的 60℃温度硝酸中的 10.6kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60℃再搅拌 30 分钟。

[0485] ii) 在操作步骤 1c) 中,在 B7 的制备中,调节原料 A1 与原料 A2 的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.325}[\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 率为 0.7/12,与 V4 相同。 d_{90}^{42} 为 59.6 μm。

[0486] 24) 环形成型无载体催化剂体 B8 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30}[\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0487] B8 按 4) 中对 V4 所述来制备,区别在于:

[0488] i) 在制备原料 A2 过程中,在 60℃边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 中之前,将得自操作步骤 1a) 的 60℃温度硝酸中的 21.1kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60℃再搅拌 30 分钟。

[0489] ii) 在操作步骤 1c) 中,在 B8 的制备中,调节原料 A1 与原料 A2 的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30}[\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 的比率为 0.7/12,与 V4 相同。 d_{90}^{42} 为 59.4 μm。

[0490] 25) 环形成型无载体催化剂体 B9 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30}[\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0491] B9 按 24) 中对 B8 所述来制备,区别在于,在操作步骤 1c) 的煅烧过程中,达到 $457 \pm 1^\circ\text{C}$ 的最终温度。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 0.7/12。

[0492] 26) 环形成型无载体催化剂体 B10 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0493] B10 按 1) 中对 V1 所述来制备,区别在于:

[0494] i) 在制备原料 A2 过程中,在 60℃边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 中之前,将得自操作步骤 1a) 的 60℃温度硝酸中的 61.7kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60℃下再搅拌 30 分钟。

[0495] ii) 在操作步骤 1c) 中,在 B10 的制备中,调节原料 A1 与原料 A2 的混合比,使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 率为 1.3/12。 d_{90}^{42} 为 59.7 μm。

[0496] 27) 环形成型无载体催化剂体 B11 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0497] B11 按 1) 中对 V1 所述来制备, 区别在于:

[0498] i) 在制备原料 A2 过程中, 在 60℃ 边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 中之前, 将得自操作步骤 1a) 的 60℃ 温度硝酸中的 123.4kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60℃ 再搅拌 30 分钟。

[0499] ii) 在操作步骤 1c) 中, 在 B11 的制备中, 调节原料 A1 与原料 A2 的混合比, 使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 率为 1.6/12。 d_{90}^{42} 为 59.9 μm。

[0500] 28) 环形成型无载体催化剂体 B12 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0501] B12 按 1) 中对 V1 所述来制备, 区别在于:

[0502] i) 在用于原料 A2 的溶液 B 的制备中, 将硝酸钴 (II) 水溶液的量增加到 358.9kg。

[0503] ii) 在制备原料 A2 过程中, 在 60℃ 边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 中之前, 将得自操作步骤 1a) 的 60℃ 温度硝酸中的 123.4kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60℃ 下再搅拌 30 分钟。

[0504] iii) 在操作步骤 1c) 中, 在 B12 的制备中, 调节原料 A1 与原料 A2 的混合比, 使在煅烧中得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 率为 1.1/12。 d_{90}^{42} 为 59.4 μm。

[0505] 29) 环形成型无载体催化剂体 B13 的制备 ($[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)

[0506] B13 按 1) 中对 V1 所述来制备, 区别在于:

[0507] i) 在用于原料 A2 的溶液 B 的制备中, 将硝酸钴 (II) 水溶液的量增加到 358.9kg。

[0508] ii) 在制备原料 A2 过程中, 在 60℃ 边搅拌 (70rpm) 边将溶液 B 排入溶液 A 中之前, 将得自操作步骤 1a) 的 60℃ 温度硝酸中的 123.4kg 硝酸铋水溶液另外计量添加至溶液 B 中且随后在 60℃ 下再搅拌 30 分钟。

[0509] iii) 在操作步骤 1c) 中, 在 B13 的制备中, 调节原料 A1 与原料 A2 的混合比, 使在煅烧之后得到化学计量式 $[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 。 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ 为 1.6/12。 d_{90}^{42} 为 59.4 μm。

[0510] II) 测定环形成型无载体催化剂体 B1 到 B13 和比较用环形成型无载体催化剂体 V1 到 V16 在催化丙烯到丙烯醛的气相部分氧化中的起始性能。

[0511] 为测定环形成型无载体催化剂体 B1 到 B13 和 V1 到 V16 在催化丙烯到丙烯醛的气相部分氧化中的起始性能, 对环形成型无载体催化剂体 B1 到 B13 和 V1 到 V16 实施下述试验过程。

[0512] 沿反应气体混合物的流向从顶部向下按如下填装反应管 (V2A 钢; 外径 21mm, 壁厚 3mm, 内径 15mm, 长度 120cm):

[0513] 第 1 段: 长度约 30cm

[0514] 40g 直径为 1.5 到 2.0mm 的滑石球体 (购自

[0515] CeramTec 的 C220 滑石) 作为预备床 (加热区)。

[0516] 第 2 段: 长度约 70cm

[0517] 装料 100g 具体的环形无载体催化剂体 B1 到 B13 和 V1 到 V16。

[0518] 在每种情况下,反应管的温度均通过喷射分子氮的具有每种情况所需盐浴温度 $T^s(^{\circ}\text{C})$ 的盐浴 (53 重量%的硝酸钾,40 重量%的亚酸钠和 7 重量%的硝酸钠) 进行控制。

[0519] 在性能测试过程中,在反应管中连续装入具有以下组成的起始反应气体混合物 (空气、聚合物级丙烯以及分子氮的气体混合物装料):

[0520] 5 体积%的丙烯 (聚合物级)

[0521] 9.5 体积%的氧气,和

[0522] 85.5 体积%的 N_2 。

[0523] 为测定新鲜引入反应管的固定催化剂床的起始性能,将 100l(STP)/h 的起始反应气体混合物体积流 (其进入反应管的入口温度约为 30°C) 送入反应管中,同时不断调节盐浴温度 $T^s(^{\circ}\text{C})$,使得气体混合物装料单次通过反应管后的丙烯转化率 $C^p(\text{mol}\%)$ 持续地约为 95mol%。作为起始性能的量度,在 60h 的操作时间后,在每种情况下测定 T^s (反映起始活性) 和全部目标产物形成 (丙烯醛 + 丙烯酸) 的选择性 S^{AC+AA} (S^{AC+AA} , 单次通过反应管之后所转化的丙烯的摩尔量,以 mol% 表示)。进入反应管的入口处的压力为 1.2bar 绝对压力。表 2 和 3 示出了测定结果。此外,其另外还示出了每种情况下 60h 的操作时间后所产生的丙烯醛形成选择性 ($S^{AC}(\text{mol}\%)$),以及在环成型无载体催化剂体制备中所使用的 $d_{50}^{A1}(\mu\text{m})$ 和 $d_{90}^{A2}(\mu\text{m})$ 。表 2 和 3 还示出了在环成型无载体催化剂体制备中所使用最终煅烧温度 ($T_{\text{最终煅烧}}(^{\circ}\text{C})$),以及相应的具体多元素氧化物 I 活性物质的化学计量式。

[0524]

表 2

	使用的比较用环形成型催化剂	$d_{50}^{A1}/\mu\text{m}$		$d_{90}^{A2}/\mu\text{m}$	T 最终颗粒/°C	T ^S /°C	S ^{AC} /mol%	S ^{AC+AA} /mol%
V1	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	59.6	462 ± 1	331	86.1	94.3
V2	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.60} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	59.6	462 ± 1	335	86.2	94.7
V3	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.45} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	59.6	462 ± 1	334	85.1	93.8
V4	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.35} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	59.6	462 ± 1	334	81.0	91.9
V5	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.25} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	59.6	59.6	462 ± 1	335	75.5	87.7
V6	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.45	47.1	47.1	462 ± 1	335	85.7	94.2
V7	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	3.0	47.1	47.1	462 ± 1	339	81.6	91.9
V8	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	2.10	47.1	47.1	462 ± 1	336	88.0	95.4
V9	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	1.60	47.1	47.1	462 ± 1	348	88.6	96.4
V10	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	1.60	47.1	47.1	457 ± 1	333	88.3	95.7
V11	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.50} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	1.60	80.3	80.3	462 ± 1	344	87.1	95.4
V12	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.10} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	1.60	80.3	80.3	462 ± 1	334	75.7	87.2
V13	[Bi ₂ W ₄ O ₁₅] _{0.10} [Mo ₁₂ Fe _{3.0} Co _{5.5} Si _{1.6} K _{0.08} O _x] ₁	1.60	80.3	80.3	4			

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

使用的环形无载体催化剂		$d_{50}^{41}/\mu\text{m}$	$d_{50}^{42}/\mu\text{m}$	T 最终煅烧/°C	T ^S /°C	S ^{AC} /mol%	S ^{AC+AA} /mol%
B1	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24} [\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.5	462 ± 1	307	84.5	91.1
B2	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.24} [\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.5	470 ± 1	318	88.2	95.1
B3	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235} [\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	462 ± 1	304	84.5	91.1
B4	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.235} [\text{Bi}_{0.03}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	470 ± 1	321	89.0	95.0
B5	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.345} [\text{Bi}_{0.01}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.8	462 ± 1	321	83.7	92.0
B6	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.34} [\text{Bi}_{0.02}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	60.0	462 ± 1	318	87.4	94.2
B7	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.325} [\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.6	462 ± 1	320	90.6	96.0
B8	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30} [\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.4	462 ± 1	329	91.1	96.6
B9	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.30} [\text{Bi}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.4	457 ± 1	317	91.2	96.2

[0526]

B10	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.7	462 ± 1	328	91.2	95.8
B11	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{5.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.9	462 ± 1	322	89.5	94.5
B12	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.25}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.4	462 ± 1	305	91.5	93.9
B13	$[\text{Bi}_2\text{W}_4\text{O}_{15}]_{0.50}[\text{Bi}_{0.6}\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{3.0}\text{Co}_{7.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$	2.45	59.4	462 ± 1	307	92.1	94.3

[0527] 比较例 V1 到 V16 均明显地示出,在多元氧化物 I 活性物质氧化物的 T 组分不掺杂铋的情况下,即便化学计量式、原料 A1、A2 的粒径及最终煅烧温度有很大范围的改变,仍

不可能产生能使 $T^s \leq 329^\circ\text{C}$ 的催化剂床的起始活性。相比而言,全部应用实施例 B1 到 B13 的情况下的 T^s 值皆 $\leq 329^\circ\text{C}$ 。

[0528] V4 与 B5、B6、B7 及 B8 的比较表明,对于基本在所有的制备方面都相同的环形成型催化剂体,那些组分 T 采用本发明铋掺杂的环形成型催化剂体(除具有增加的起始活性外)还具有增加的起始选择性 S^{AC} 。这对于 S^{AC+AA} 同样适用。V1 与 B11 和 B10 的比较、以及 V5 与 B1 和 B3 的比较同样证实了上述结论。

[0529] V15 与 B10 和 B11 的比较表明,对于基本在所有的制备方面都相同的环形成型催化剂体, T 组分中过度增加的铋掺杂会降低目标产物形成的起始选择性 (S^{AC} , S^{AC+AA})。

[0530] B12 和 B13 与 V16 的比较有力地证实了 $[\text{Bi}_a\text{Z}_b^{\text{I}}\text{O}_x]_p$ 组分的存在对实现本发明目的的必要性。

[0531] 实施例 B2 和 B1, 实施例 B4 和 B3, 以及实施例 B8 和 B9 的比较表明,在其它方面基本相同的生产条件下, $T_{\text{最终煅烧}}$ 的有限增加也会使 S^{AC+AA} 显著增加,但与本发明 Bi 掺杂的情况不同的是,其不能同时促进起始活性。

[0532] B13 与 B11 的比较表明,在其它方面基本不变的制备条件下, T 组分中钴含量的增加对起始活性具有有利影响,且能促进相对于 S^{AA} 的 S^{AC} 的选择性(形成丙烯酸的选择性)。

[0533] 在 2008 年 9 月 12 日提交的美国临时专利申请 61/096553 以文献引用的方式纳入本申请中。参考上述教导内容,可对本发明作出多种改变和变型。因此可以认为的是,在所附权利要求书的范围内,本发明可以不同于本文具体所述的方式实施。