



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102264468 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 200980145212. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 09. 01

B01J 23/888 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 35/02 (2006. 01)

102008042064. 6 2008. 09. 12 DE

C07C 45/35 (2006. 01)

61/096, 537 2008. 09. 12 US

C07C 51/25 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 05. 12

DE 102007005606 A1, 2008. 04. 03, 说明书第
[0170]—[0180] 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 刘浩英

PCT/EP2009/061234 2009. 09. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/028977 DE 2010. 03. 18

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·雷奇利 C·霍斯特曼

F·罗索斯凯 K·J·穆勒—恩格尔

H·博尔谢特 G·考克斯

U·克勒梅

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 吴晓萍 钟守期

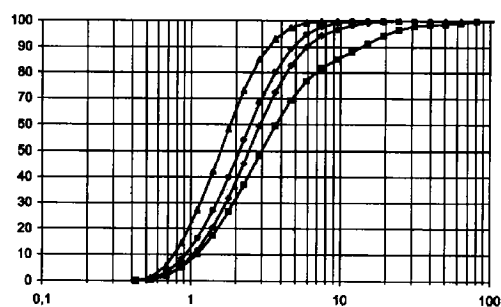
权利要求书5页 说明书38页 附图4页

(54) 发明名称

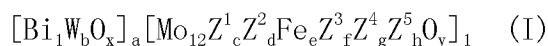
制备几何形催化剂成型体的方法

(57) 摘要

一种制备几何形催化剂成型体K的方法, 其中催化剂成型体K的活性材料是化学计量式 $[\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x]_a[\text{Mo}_{12}\text{Z}^1_c\text{Z}^2_d\text{Fe}_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{O}_y]_1$ 的多元素氧化物, 其中将具有粒径(i)的细碎的氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 和由元素源形成的化学计量式 $\text{Mo}_{12}\text{Z}^1_c\text{Z}^2_d\text{Fe}_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h$ 的粒径为(ii)的细碎的均匀混合物以 $a : 1$ 的比例混合, 用混合物形成成型体并将该成型体进行热处理, 其中 $(\text{iii}) \cdot (\text{iv}) \cdot (\text{a})^{-1} \geq 820$ 。

 d_{50}^{41} (i) d_{50}^{42} (ii) $(d_{50}^{41})^{0.7}$ (iii) $(d_{50}^{42})^{1.5}$ (iv)


1. 一种制备几何形催化剂成型体 K 的方法, 该催化剂成型体 K 包括化学计量通式 I 的多元素氧化物 I 作为活性材料



其中

Z^1 = 选自镍和钴的一种或多种元素,

Z^2 = 选自碱金属、碱土金属和铈的一种或多种元素,

Z^3 = 选自磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒、铬和铋的一种或多种元素,

Z^4 = 选自硅、铝、钛、钨和锆的一种或多种元素,

Z^5 = 选自铜、银、金、钨和镧系元素的一种或多种元素,

$a=0.1$ 至 3 ,

$b=0.1$ 至 10 ,

$c=1$ 至 10 ,

$d=0.01$ 至 2 ,

$e=0.01$ 至 5 ,

$f=0$ 至 5 ,

$g=0$ 至 10 ,

$h=0$ 至 1 , 且

x, y = 由 I 中除氧以外的元素的化合价及出现频次决定的数值,

其中

—预先形成具有以长度单位 μm 计粒径 d_{50}^{A1} 的细碎的混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 作为起始材料

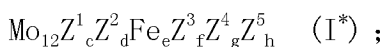
A1, 条件为 $1\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 10\ \mu\text{m}$;

—在水性介质中使用多元素氧化物 I 的组分 $T=[\text{Mo}_{12}\text{Z}^1_c\text{Z}^2_d\text{Fe}_e\text{Z}^3_f\text{Z}^4_g\text{Z}^5_h\text{O}_y]_1$ 中除氧以外的元素的源以获得均匀的水性混合物 M, 条件为:

—在制备水性混合物 M 时所使用的每种源均通过直径 $d_{90}^Q \leq 5\ \mu\text{m}$ 的分散度 Q,

且

—该水性混合物 M 包括化学计量式 I^* 的元素 Mo、 Z^1 、 Z^2 、Fe、 Z^3 、 Z^4 及 Z^5



—通过干燥和调节分散度 d_{90}^{A2} , 使用该水性混合物 M 以获得具有以长度单位为 μm 计粒径 d_{90}^{A2} 的细碎的起始材料 A2, 条件为 $200\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20\ \mu\text{m}$;

—将起始材料 A1 和起始材料 A2, 或起始材料 A1、起始材料 A2 和细碎的成型助剂, 彼此混合以形成细碎的起始材料 A3, 条件为该起始材料 A3 包括通过起始材料 A1 和 A2 引入起始材料 A3 的多元素氧化物 I 中除氧以外的化学计量式 I^{**} 的元素



—使用细碎的起始材料 A3 来形成几何形成型体 V, 且

—在提高的温度下热处理该成型体 V 以获得几何形催化剂成型体 K,

其中产物的 F 值

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \bullet (d_{90}^{A2})^{1.5} \bullet (a^{-1}) \geq 820.$$

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 830$ 。
3. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 840$ 。
4. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 850$ 。
5. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 870$ 。
6. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 900$ 。
7. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 950$ 。
8. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 1000$ 。
9. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 1050$ 。
10. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 1100$ 。
11. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \geq 1150$ 。
12. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 2500$ 。
13. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 2400$ 。
14. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 2200$ 。
15. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 2000$ 。
16. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 1900$ 。
17. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 1800$ 。
18. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 1700$ 。
19. 根据权利要求 1 的方法, 其中 $F \leq 1500$ 。
20. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中化学计量系数 a 为 0.2 至 2。
21. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中化学计量系数 a 为 0.4 至 1.5。
22. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中化学计量系数 a 为 0.5 至 1。
23. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中 $1.2 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 8 \mu m$ 。
24. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中 $1.5 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 6 \mu m$ 。
25. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中 $1.5 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 4 \mu m$ 。
26. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中 $2 \mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 3 \mu m$ 。
27. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中 $170 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 30 \mu m$ 。
28. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中 $150 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 40 \mu m$ 。
29. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中 $130 \mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 50 \mu m$ 。
30. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中所使用的每种源的 $d_{90}^G \leq 4 \mu m$ 。
31. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中所使用的每种源的 $d_{90}^G \leq 3 \mu m$ 。
32. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中所使用的每种源的 $d_{90}^G \leq 2 \mu m$ 。
33. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中所使用的每种源的 $d_{90}^G \leq 1 \mu m$ 。
34. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法, 其中所使用的每种源的 $d_{90}^G \leq 0.8 \mu m$ 。

35. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^0 \leq 0.5 \mu m$ 。
36. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^0 \leq 0.3 \mu m$ 。
37. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^0 \leq 0.2 \mu m$ 。
38. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中在该水性混合物 M 的制备期间,所使用的每种源都经过胶态溶液或真溶液的状态。
39. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该组分 T 包括元素 Si,且在该水性混合物 M 的制备期间,所使用的除硅以外的元素的每种源都经过真溶液的状态,且所使用的元素 Si 的源为硅溶胶。
40. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中细碎的起始材料 A2 通过喷雾干燥水性混合物 M 而获得。
41. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中水性混合物 M 包括至少一种选自以下的辅助物质: 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 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、草酸铵和上述化合物的水合物。
42. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 $Z^1=Co$ 。
43. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 $Z^2=K$ 、Cs 和 / 或 Sr。
44. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 $Z^4=Si$ 。
45. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 b 为 0.5 至 3。
46. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 b 为 1 至 2.5。
47. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 c 为 3 至 8。
48. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 c 为 4 至 7。
49. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 d 为 0.02 至 2。
50. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 d 为 0.03 至 1。
51. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 d 为 0.05 至 0.5。
52. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 e 为 0.1 至 4.5。
53. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 e 为 1 至 4。
54. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 g 为 0.1 至 8。
55. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中 g 为 0.5 至 3。
56. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中细碎的混合氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 为混合氧化物 $Bi_1W_2O_{7.5}$ 。
57. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中使细碎的起始材料 A1、细碎的起始材料 A2 和包括细碎的疏水硅石的成型助剂彼此混合,以得到该细碎的起始材料 A3。
58. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中使细碎的起始材料 A1、细碎的起始材料 A2 和包括细碎的石墨的成型助剂彼此混合,以得到该细碎的起始材料 A3。
59. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是通过压实细碎的起始材料 A3 而由该细碎的起始材料 A3 形成的。
60. 根据权利要求 59 的方法,其中该压实通过挤出或压片而实现。
61. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该几何成型体 V 是环。
62. 根据权利要求 61 的方法,其中该环成型体 V 的侧向抗碎强度 SCS 满足条件

12N $\leq$ SCS $\leq$ 25N。

63. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该几何成型体 V 是球体。

64. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该几何成型体 V 是实心圆柱体。

65. 根据权利要求 61 的方法,其中该环的外径 =2 至 10mm,高度 =2 至 10mm 且壁厚为 1 至 3mm。

66. 根据权利要求 63 的方法,其中该球体直径为 2 至 10mm。

67. 根据权利要求 64 的方法,其中该实心圆柱体的外径 =1 至 10mm 且高度为 2 至 10mm。

68. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是通过将细碎的起始材料 A3 借助液体黏结剂涂覆至几何形载体成型体的表面而由该细碎的起始材料 A3 形成的。

69. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中在该成型体 V 的热处理期间,超过 350℃ 的温度但不超过 600℃ 的温度。

70. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中在该成型体 V 的热处理期间,超过 420℃ 的温度但不超过 500℃ 的温度。

71. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该热处理是在空气存在下进行的。

72. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该催化剂成型体 K 是非负载型催化剂成型体 K,且在其制备过程之后进行研磨过程以得到细碎的材料,并将该细碎的材料借助液体黏结剂涂覆至几何形载体成型体的表面。

73. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{50}^{A2} 满足条件 $10 \mu m \leq d_{50}^{A2} \leq 50 \mu m$ 。

74. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中该细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{50}^{A2} 满足条件 $20 \mu m \leq d_{50}^{A2} \leq 40 \mu m$ 。

75. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中产物的 F^* 值

$$(d_{50}^{A1})^{0.7} \bullet (d_{50}^{A2})^{0.7} \bullet (a^{-1})$$

满足条件 $F^* \geq 15$,其中这两种粒径 d_{50} 均以长度单位 μm 计。

76. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的方法,其中细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{90}^{A2} 与细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{10}^{A2} 的比率在 5 至 20 的范围内。

77. 根据权利要求 1 的方法,其中所述镧系元素为镧。

78. 一种催化剂成型体,其可通过权利要求 1 至 77 中任一项的方法获得。

79. 一种可通过将催化剂成型体研磨而获得的催化剂,该催化剂成型体是非负载型催化剂成型体,且可通过权利要求 1 至 67 中任一项的方法获得。

80. 一种用于在催化剂床上非均相催化部分气相氧化包括 3 至 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括根据权利要求 78 的催化剂成型体或根据权利要求 79 的催化剂。

81. 根据权利要求 80 的方法,其是用于将丙烯非均相催化部分气相氧化至丙烯醛的方法。

82. 根据权利要求 80 的方法,其是用于将异丁烯非均相催化部分气相氧化至甲基丙烯醛的方法。

83. 根据权利要求 80 的方法,其是用于将丙烯氨氧化至丙烯腈的方法或用于将异丁烯氨氧化至甲基丙烯腈的方法。

84. 一种根据权利要求 78 的催化剂成型体或根据权利要求 79 的催化剂的用途,作为催化剂用于包括 3 至 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的方法中。

85. 根据权利要求 84 的用途,用于将丙烯非均相催化部分气相氧化至丙烯醛、将异丁烯非均相催化部分气相氧化至甲基丙烯醛的方法中,或者用于将丙烯氨氧化至丙烯腈或将异丁烯氨氧化至甲基丙烯腈的方法中。

制备几何形催化剂成型体的方法

[0001] 本发明涉及一种制备几何形催化剂成型体 K^* 的方法,该催化剂成型体 K^* 包括:具有化学计量式 I 的多元素氧化物 I 作为活性材料

[0002] $[Bi_1W_bO_x]_a[Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hO_y]_1$ (I)

[0003] 其中

[0004] Z^1 = 选自镍和钴的一种或多种元素,

[0005] Z^2 = 选自碱金属、碱土金属和铈的一种或多种元素,

[0006] Z^3 = 选自锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒、铬和铋的一种或多种元素,

[0007] Z^4 = 选自硅、铝、钛、钨和锆的一种或多种元素,

[0008] Z^5 = 选自铜、银、金、钇、镧和镧系元素的一种或多种元素,

[0009] $a = 0.1$ 至 3 ,

[0010] $b = 0.1$ 至 10 ,

[0011] $c = 1$ 至 10 ,

[0012] $d = 0.01$ 至 2 ,

[0013] $e = 0.01$ 至 5 ,

[0014] $f = 0$ 至 5 ,

[0015] $g = 0$ 至 10 ,

[0016] $h = 0$ 至 1 , 且

[0017] x, y = 由 I 中除氧以外的元素的化合价及出现频次而决定的数值,

[0018] 其中

[0019] - 预先形成以长度单位 μm 计粒径为 d_{50}^{A1} 的细粒混合氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 作为起始材料 A1, 条件为 $1\mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 10\mu m$;

[0020] - 多元素氧化物 I 的组分 $T = [Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hO_y]_1$ 中除氧以外的元素的源在水性介质中使用, 以获得均匀的水性混合物 M, 条件为:

[0021] - 在制备水性混合物 M 时所使用的每一个源均通过一个直径 $d_{90}^Q \leq 5\mu m$ 的分散度 (degree of division) Q,

[0022] 且

[0023] - 该水性混合物 M 包括化学计量式 I^* 中的元素 Mo、Z1、Z2、Fe、 Z^3 、 Z^4 及 Z^5

[0024] $Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_h$ (I^*);

[0025] - 通过干燥和调节分散度 d_{90}^{A2} , 使用该水性混合物 M 获得以长度单位 μm 计粒径为 d_{90}^{A2} 的细粒起始材料 A2, 条件为 $200\mu m \geq d_{90}^{A2} \geq 20\mu m$;

[0026] - 将起始材料 A1 和起始材料 A2, 或者起始材料 A1、起始材料 A2 和细粒成型助剂, 彼此混合以形成细粒起始材料 A3, 条件为该起始材料 A3 包括通过起始材料 A1 和 A2 引入起始材料 A3 的该多元素氧化物 I 中除氧以外的化学计量式 I^{**} 中的元素

[0027] $[Bi_1W_b]_a[Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_h]_1$ (I^{**}),

[0028] - 使用细粒起始材料 A3 来形成几何形成型体 V, 且

[0029] - 在高温下热处理该成型体 V 以获得几何形催化剂成型体 K*。

[0030] 本发明还涉及催化剂成型体 K* 的用途。

[0031] 包括多元素氧化物 I 作为活性材料的合适的催化剂成型体 K* 和制备该催化剂成型体的的方法是已知的（参见，例如德国申请 102007003778.5、EP-A 575897、WO 2007/017431、WO 02/24620、WO 2005/42459、WO 2005/47224、WO 2005/49200、WO 2005/113127、德国申请 102008040093.9、德国申请 102008040094.7 及 DE-A102007005606）。

[0032] 另外，也已知催化剂 K*（几何形催化剂成型体 K*）适合在气相中进行具有 3 至 6 个碳原子的烷烃、烷醇、烯烃和 / 或烯醛（alkenal）的多相催化部分氧化。

[0033] 本文中用分子氧完全氧化有机化合物应理解为：有机化合物在分子氧的反应性作用下进行转化，从而使得有机化合物中所存在的所有碳都转化为碳的氧化物形式，并且有机化合物中所存在的所有氢都转化为氢的氧化物形式。本文中将有机化合物在分子氧的反应性作用下的所有不同的转化概括称为有机化合物的部分氧化。

[0034] 具体而言，本文中的部分氧化应该理解为：有机化合物在分子氧的反应性作用下的这样的转化，其中在反应结束后，被部分氧化的有机化合物包括比部分氧化实施前多至少一个化学结合形式的氧原子。

[0035] 然而，本文中术语“部分氧化”也应该包括氧化脱氢和部分氨氧化（即氨存在下的部分氧化）。

[0036] 催化剂 K*（几何形催化剂成型体 K*）尤其适用于多相催化部分气相氧化丙烯至丙烯醛和异丁烯至甲基丙烯醛，以及适用于多相催化部分气相氨氧化丙烯至丙烯腈和异丁烯至甲基丙烯腈。

[0037] 一般而言，多相催化部分气相氧化丙烯（异丁烯）至丙烯醛（甲基丙烯醛）构成两阶段多相催化部分气相氧化丙烯（异丁烯）至丙烯酸（甲基丙烯酸）的第一阶段，例如 WO 2005/42459 中所述。

[0038] 因此，伴随着多相催化部分气相氧化丙烯（异丁烯）至丙烯醛（甲基丙烯醛）的副产物丙烯酸（甲基丙烯酸）的生成通常是不希望的，且通常包含于期望的有价值的产物的形成中。

[0039] 另外，已知在具有 3 至 6 个碳原子的烷烃、烷醇、烯烃和 / 或烯醛的多相催化部分气相氧化（例如至相应的烯属不饱和醛和 / 或羧酸）的连续运行期间，几何形催化剂成型体 K* 的性能随着运行时间的增加而降低（这尤其适用于由几何形催化剂成型体 K* 多相催化的丙烯至丙烯醛和 / 或丙烯酸、及异丁烯至甲基丙烯醛和 / 或甲基丙烯酸的部分气相氧化反应；然而，对于多相催化部分气相氨氧化丙烯至丙烯腈和异丁烯至甲基丙烯腈的情况也是如此）。当在多相催化部分气相氧化的连续运行期间对几何形催化剂成型体 K* 进行定期反复再生处理时，上述观点也成立，如例如 WO 2005/42459 和 WO 2005/49200 的说明书中所建议。

[0040] 原本，在有机化合物的多相催化部分气相氧化运行期间（其通常延续数年），几何形催化剂成型体 K* 的活性会降低。

[0041] 对几何形催化剂成型体 K* 或包括其的催化剂床的活性的一种量度是当包括需要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达到该有

机化合物的特定转化率所需的温度。

[0042] 当包括几何形催化剂成型体 K^* 的催化剂床中该催化剂成型体 K^* 的活性在其它方面不变的反应条件下随部分氧化的运行时间的增加而下降的程度增加时,需要逐渐提高温度以在反应气体混合物单次通过催化剂床期间获得同样的有机化合物转化率(当催化剂床存在于例如盐浴绕其流动的管束反应器的管中时,通常在其他方面不变的运行条件下随着催化剂床的失活增加而逐渐增加进入管束反应器的盐浴的入口温度,用以维持反应气体混合物单次通过催化剂床的部分氧化的转化率(参见,例如,EP-A 1 734 030、WO 2007/82827、WO2005/47224 及 WO 2005/42459))。

[0043] 然而上述方法的缺点在于,催化剂的失活随反应温度的增加而逐渐加快,直至失效的催化剂床不得不用包括新鲜几何形催化剂成型体 K^* 的催化剂床至少部分或全部替换(参见,例如 WO 2004/9525、DE-A102006000996 及 WO 2007/77145)。

[0044] 然而,至少部分或全部催化剂床的更换由于其必然伴随着目标产物制备过程的中断而带来相应的缺点。

[0045] 此外,对于工业规模制备目标产物而言,新鲜催化剂的制备涉及到相当大的投资,这是由于为该目的而消耗的原料和制造的复杂性都是相当大的。

[0046] 总之,因此在多相催化部分气相氧化的连续运行期间具有最小失活速率的几何形催化剂成型体 K^* 引起人们的普遍兴趣。

[0047] 在几何形催化剂成型体 K^* 的制备中,使长期稳定性最大程度延长的实际原因基本上还是未知的。

[0048] 致力于解决该问题的研究项目非常耗时,这是由于该研究项目所解决的问题一看就知是只有经过非常长的观察期才能显现。此外,使用一种或同一催化剂床的多相催化部分气相氧化的运行中的失误也可使失活速率增大。

[0049] 本发明的基本依据由以下观察结果形成:几何形催化剂成型体 K^* ,即使在其活性材料具有相同的化学组成的情况下,也可能具有不同的失活行为。

[0050] 本发明的进一步依据由以下的观察结果形成:在其它方面预先确定的条件下,当固定催化剂床的反应气体混合物负载量增大时,固定催化剂床失活得更快。

[0051] 在本文中,催化反应步骤的固定催化剂床的反应气体混合物负载量应理解为:以固定催化剂床的体积计,即以固定催化剂床体积计(不包含纯惰性材料部分),每小时供应至固定催化剂床的以标准升计的反应气体混合物的量(= 1(STP));相应量的反应气体混合物在标准条件下,即在 0°C 和 1atm 下所占的以升表示的体积)($\rightarrow$ 单位 = 1(STP)/l · h)。

[0052] 负载量也可以仅以反应气体混合物的一种成分(例如,仅以要部分氧化的起始有机化合物)计。

[0053] 此时为基于固定催化剂床的体积计,每小时进料至固定催化剂床的该成分(例如,部分氧化的起始有机化合物)的体积。

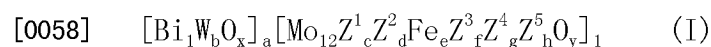
[0054] 本发明的其它基本依据通过相应的用于工业规模生产的几何形催化剂成型体 K^* 对照样品的实验发现形成:当用对照样品进行需要相对明显较少的时间投入的过载测试(stress test)时,可以相应等级顺序反映出:在工业规模长期运行期间,在相当的运行条件下,对于单个反应器的不同催化剂装料所观察到的失活速率的相对顺序,其中主要是使用同一反应气体混合物在固定催化剂床的较高温度以及较高负载量下实施同一多相催化

气相部分氧化。已经发现,在过载测试实施前于实际预期运行条件下为建立所期望的部分氧化转化率所需要的温度、与在过载测试实施后在除温度以外其它条件均相同的运行条件下为建立相同的部分氧化转化率所需要的温度之间的差值,是与催化剂床的长期稳定性相关的等级顺序的可靠参数。

[0055] EP-A 575897 中揭示,在几何形催化剂成型体 K^* 的制备中,当其用于多相催化部分气相氧化丙烯至丙烯醛时,预先形成的细粒混合氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 的粒径会影响所述催化剂成型体的初始活性。

[0056] 鉴于现有技术,本发明的目的是提供几何形成型体 K^* 和制备其的方法,该几何形成型体 K^* 尤其是在以基本相等的初始活性(在其形成结束后)用于多相催化部分气相氧化丙烯至丙烯醛时,在部分氧化的连续运行期间具有降低的失活速率。

[0057] 该目的通过提供用于制备几何形催化剂成型体 K 的方法来实现,该催化剂成型体 K 包括如下化学计量通式 I 的多元素氧化物 I 作为活性材料:



[0059] 其中

[0060] Z^1 = 选自镍和钴的一种或多种元素,

[0061] Z^2 = 选自碱金属、碱土金属和铈的一种或多种元素,

[0062] Z^3 = 选自锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒、铬和铋的一种或多种元素,

[0063] Z^4 = 选自硅、铝、钛、钨和锆的一种或多种元素,

[0064] Z^5 = 选自铜、银、金、钇、镧和镧系元素(稀土金属)的一种或多种元素,

[0065] $a = 0.1$ 至 3 ,

[0066] $b = 0.1$ 至 10 ,

[0067] $c = 1$ 至 10 ,

[0068] $d = 0.01$ 至 2 ,

[0069] $e = 0.01$ 至 5 ,

[0070] $f = 0$ 至 5 ,

[0071] $g = 0$ 至 10 ,

[0072] $h = 0$ 至 1 , 且

[0073] x, y = 由 I 中除氧以外的元素的化合价及出现频次来决定的数值,

[0074] 其中

[0075] - 预先形成以长度单位 μm 计粒径为 d_{50}^{A1} 的细粒混合氧化物 $Bi_1W_bO_x$ 作为起始材料 A1, 条件为 $1\mu m \leq d_{50}^{A1} \leq 10\mu m$;

[0076] - 多元素氧化物 I 的组分 $T = [Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_hO_y]_1$ 中除氧以外的元素的源在水性介质中使用,以获得均匀的水性混合物 M, 条件为:

[0077] - 在制备水性混合物 M 时所使用的每一个源均通过一个直径 $d_{90}^Q \leq 5\mu m$ 的分散度 Q,

[0078] 且

[0079] - 该水性混合物 M 包括化学计量式 I^* 中的元素 Mo 、 Z^1 、 Z^2 、 Fe 、 Z^3 、 Z^4 及 Z^5

[0080] $Mo_{12}Z^1_cZ^2_dFe_eZ^3_fZ^4_gZ^5_h$ (I^*);

[0081] - 通过干燥和调节分散度 d_{90}^{A2} , 使用该水性混合物 M 以获得以长度单位 μm 计粒径

为 d_{90}^{A2} 的细粒起始材料 A2, 条件为 $200\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 20\mu\text{m}$;

[0082] - 将起始材料 A1 和起始材料 A2, 或起始材料 A1、起始材料 A2 和细碎的成型助剂, 彼此混合以形成细粒起始材料 A3, 条件为该起始材料 A3 包括通过起始材料 A1 和 A2 引入起始材料 A3 的该多元素氧化物 I 中除氧以外的化学计量式 I^{**} 中的元素

[0083] $[\text{Bi}_1\text{W}_b]_a[\text{Mo}_{12}\text{Z}_c^1\text{Z}_d^2\text{Fe}_e\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5]$ (I^{**}),

[0084] - 使用细粒起始材料 A3 来形成几何成型体 V, 且

[0085] - 在高温下热处理该成型体 V 以获得几何形催化剂成型体 K,

[0086] 其中产物的 F 值 (几何形催化剂成型体 K 的稳定性值 F)

[0087] $(d_{50}^{A1})^{0.7} \bullet (d_{90}^{A2})^{1.5} \bullet (a^{-1}) \geq 820$.

[0088] 优选地, 依据本发明, $F \geq 830$, 优选地 ≥ 840 , 且甚至更优选 ≥ 850 。

[0089] 尤其有利地, $F \geq 870$ 或 ≥ 900 ; 且尤其有利地, $F \geq 950$ 或 ≥ 1000 。

[0090] 极其有利地, $F \geq 1050$ 、或 ≥ 1100 或 ≥ 1150 。

[0091] 考虑到早在催化剂床启动时目标产物形成过程中令人满意的起始选择性的方面, F 优选 ≤ 2500 、通常 ≤ 2400 或 ≤ 2200 。

[0092] 有利的 F 值也为 ≤ 2000 、或 ≤ 1800 、或 ≤ 1600 或 ≤ 1500 的那些。

[0093] 换句话说, 根据本发明有利的 F 值为 $2500 \geq F \geq 850$ 、或 $2450 \geq F \geq 900$ 、或 $2400 \geq F \geq 950$ 。

[0094] 根据本发明尤其有利的 F 值为 $1900 \geq F \geq 1000$ 、或 $1800 \geq F \geq 1050$ 。

[0095] 根据本发明极其有利的 F 值为 $1700 \geq F \geq 1100$ 、或 $1500 \geq F \geq 1150$ 。

[0096] 根据本发明有利地, 化学计量系数 a 为 0.2 至 2, 尤其有利的是 0.4 至 1.5 且极其有利的是 0.5 至 1。

[0097] 根据本发明有利地, 粒径 d_{50}^{A1} 为 $1.2\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 8\mu\text{m}$, 尤其有利的是 $1.5\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6\mu\text{m}$, 且极其有利的是 $1.5\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 4\mu\text{m}$ 、或 $2\mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3\mu\text{m}$ 。

[0098] 根据本发明有利地, 粒径 d_{90}^{A2} 为 $170\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 30\mu\text{m}$, 尤其有利地 $150\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40\mu\text{m}$, 且极其有利地 $130\mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 50\mu\text{m}$ 。

[0099] 为了测定干燥粉末的粒径分布和可由此获得的粒径 (例如 d_{10} 、 d_{50} 及 d_{90}), 引导特定细粒的粉末 (除非另有明确说明) 穿过分散通道进入 Sympatec RODOS 干式分散器 (Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld), 在其中采用压缩空气进行干式分散并以自由射流吹入测试槽中。然后, 在该测试槽中, 根据 ISO 13320 采用 Malvern Mastersizer S 激光衍射光谱计 (Malvern Instruments, Worcestershire WR141AT, United Kingdom) 测定基于体积的粒径分布。作为测量结果报告的粒径 d_x 定义成总粒子体积的 X% 由具有此直径或更小直径的粒子组成。其含义为总粒子体积的 (100-X)% 由直径 $> d_x$ 的粒子组成。除非在本文中另有明确说明, 否则粒径测定和由此获得的 d_x 值 (例如 d_{90}^O 、 d_{50}^{A1} 及 d_{90}^{A2}) 都基于测定中所施加的 2 巴绝对分散压力 (其决定测定期间干燥粉末的分散程度)。

[0100] 在本文中, 与 X-射线衍射图有关的所有数据都是基于使用 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 diffractometer, 管电压: 40kV, 管电流: 40mA, V20 孔口 (可变), V20 准直仪 (可变), 检测器孔口 (0.1mm), 测量区间

($2\Theta = 2\theta$): 0.02° , 每步测量时间:2.4s, 检测器:Si 半导体检测器)。

[0101] 在本文中,X-射线衍射图中反射强度的定义为基于 DE-A 19835247 中拟定的定义以及 DE-A 100 51 419 及 DE-A 100 46 672 中拟定的定义。

[0102] 换句话说,当 A^1 表示反射 1 的峰位置并且 B^1 表示 X-射线衍射图的线中当沿强度轴以与 2θ 轴成直角观看时峰位置 A^1 左侧最近的突出的最小峰(忽略显示反射肩峰的最小峰),且当 B^2 相应地表示峰位置 A^1 右侧最近的突出的最小峰,且 C^1 表示自峰位置 A^1 以与 2θ 轴成直角所画直线与连接点 B^1 和 B^2 的直线相交的点时,反射 1 的强度是自峰位置 A^1 延伸至点 C^1 的直线段 A^1C^1 的长度。表述“最小峰”的含义为对反射 1 的底部区域中的曲线所做的切线的斜率由负值变为正值的点,或者斜率趋向于零的点,其中使用 2θ 轴和强度轴的坐标来确定斜率。强度测定的示例性方法由 DE-A 100 46 672 中的图 6 所示。对于 X-射线衍射反射的强度测定的详细说明也可参见 DE-A 101 22 027。在本文中,对于衍射线的半高宽度的论述相应地基于:当在直线段 A^1C^1 的中间画与 2θ 轴平行的直线时,在两个交点 H^1 和 H^2 之间产生的直线段的长度,其中 H^1 、 H^2 指的是该平行线分别与上述 X-射线衍射图中 A^1 的左侧和右侧的线的第一交点。通常,多元素氧化物 I 活性材料的 X-射线衍射反射的半高宽度 $\leq 1^\circ$, 且通常 $\leq 0.5^\circ$ 。

[0103] 在本文中除非另有明确说明,否则固体的比表面积的所有数据都是基于 DIN 66131 测定(根据 Brunauer-Emmet-Teller(BET) 由气体吸附量(N_2)测得固体比表面积)。

[0104] 本发明要求:在水性混合物 M 的制备期间,多元素氧化物 I 的组分 $T = [Mo_{12}Z_c^1Z_d^2Fe_eZ_f^3Z_g^4Z_h^5O_y]_1$ 中除氧以外的元素的每种源必须通过其直径 $d_{90}^Q \leq 5 \mu m$ 的分散度 Q,这表示完全可由较粗颗粒源(由较粗颗粒起始材料)进行。然而,在将该源纳入水性混合物 M 中的途径中,该源必须至少一次满足要求 $d_{90}^Q \leq 5 \mu m$ (当然, d_{90}^Q 总是 $> 0 \mu m$)。

[0105] 原则上,当将一种源溶于溶剂中(例如水性介质中;术语“溶解”在此含义为在分子或离子意义上的溶解)时,满足条件 $d_{90}^Q \leq 5 \mu m$,且使用所得溶液来制备水性混合物 M。

[0106] 这由以下事实促成:当将一种源(起始化合物,起始物质)溶解于溶剂中时,该源以分子或离子形式分散于溶剂中。这意味着,存在于溶液中的溶解的起始物质(源)的最大几何单元不可避免地具有“分子”尺寸,从而其必然明显小于 $5 \mu m$ 。将理解的是:也可将组分 T 中元素的多于一种源(其中一种源也可包括组分 T 中多于一种的元素且因此同时是多于一种元素的源)溶于一种溶液和同一溶液中,且所得溶液可用来制备水性混合物 M。

[0107] 然而,当组分 T 的元素的源以胶态溶液存在于溶剂中时,也满足 $d_{90}^Q \leq 5 \mu m$ 的要求。

[0108] 胶态溶液介于真(分子或离子)溶液与悬浮液之间。在该胶态分散体系中,存在相对较小的分子或原子的积聚物,然而,该积聚物不能用肉眼也不能用显微镜检测到。

[0109] 胶态溶液在视觉上呈现的是完全澄清(尽管其通常会有颜色),这是因为存在于其中的粒子仅具有 1 至 250 纳米(优选至 150 纳米且更优选至 100 纳米)的直径,且因此相应的 d_{90}^Q 必然 $\leq 5 \mu m$ 。由于该小尺寸,不可能通过常规的过滤而将以胶态形式溶解的粒子除去。然而,其可通过用植物、动物或合成源(例如羊皮纸、猪的膀胱或玻璃纸)的膜超滤而与其“溶剂”分离。与“视觉上空”真(分子或离子)溶液相反,光束不可能通过胶态溶液而不发生偏转。光束被以胶态形式溶解的粒子散射并偏转。为了保持胶态溶液的稳定

且为了阻止粒子进一步附聚,其经常包括添加的湿润及分散助剂和其他添加剂。

[0110] 例如,本发明方法中元素硅可以硅溶胶形式引入以制备水性混合物M。硅溶胶是无定形二氧化硅于水中的胶态溶液。其像水一样流动且不包括任何可沉降成分。其SiO₂含量可高达50重量%及以上,且其贮存期限通常为数年(而不沉降)。

[0111] 然而,当将源例如干式粉碎(例如通过研磨)至此粒径时,也满足 $d_{50}^G \leq 5 \mu m$ 的要求。

[0112] 原则上,可以以原状态直接使用该粉末来制备均匀水性混合物M。当然,也可将其悬浮于液体介质中且随后以此悬浮液的形式加以使用来制备水性混合物M。

[0113] 根据本发明优选的是,用来制备水性混合物M的所有源(起始化合物,起始物质)的 $d_{50}^G \leq 4 \mu m$ 或 $\leq 3 \mu m$,更优选 $\leq 2 \mu m$ 或 $\leq 1 \mu m$ 且最优选 $\leq 0.8 \mu m$ 或 $\leq 0.5 \mu m$ 。甚至更好地,用来制备水性混合物M的所有源(起始化合物,起始物质)的 $d_{50}^G \leq 0.3 \mu m$ 或 $\leq 0.2 \mu m$ 。

[0114] 非常优选的是以下的本发明方法:其中在水性混合物M的制备期间,组分T的各元素所使用的所有源都经过胶态溶液或真(分子或离子)溶液的状态(所得水性混合物M在本文中应称为水性混合物M^l)。

[0115] 极其优选的是以下的本发明方法:其中在水性混合物M的制备期间,组分T中除硅之外的各元素所使用的所有源都经过真(分子或离子)溶液的状态(所得水性混合物M在本文中应称为水性混合物M^{l*})。当水性混合物M进一步包括元素硅源时,其胶态溶液(更优选为硅溶胶)是有利的。所述水性混合物M在本文中应称为水性混合物M^{l**}。

[0116] 均匀的水性混合物M在本文中应该理解为以下的混合物M:其在水性混合物M转化为细碎的起始材料A2时以气体形式释放的组分包含占其重量至少50%,有利的是占其重量的至少60%,更有利的是占其重量的至少70%,极其有利的是占其重量的80%且甚至更好的为占其重量的至少90%的水蒸气。除水以外,以气体形式释放的上述组分也可包括如下的化合物:HCl、HNO₃、二氧化碳、氨气、醇类(例如,甲醇、乙醇、乙二醇和丙三醇)、酮类(例如丙酮)或在标准条件(1atm, 25°C)下可溶于水的其它有机化合物。

[0117] 期望的本发明多元素氧化物活性材料I中的组分T的各元素的可用源原则上是已为氧化物的化合物和/或至少在分子氧存在下可通过加热转化为氧化物的化合物。

[0118] 除氧化物以外,可用的所述起始化合物(源)特别可以为卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、碳酸盐、胺络合物、铵盐和/或氢氧化物(和上述盐的水合物)。

[0119] 有利的Mo源是四水合七钼酸铵。然而,原则上也可以使用例如三氧化钼。根据本发明,有利的Z¹源是Z¹元素的硝酸盐和硝酸盐水合物。根据本发明,有利的Z²源是Z²元素的氢氧化物和硝酸盐及其水合物。对于元素铁,硝酸铁水合物用于本发明方法中是有利的。

[0120] 硅溶胶构成本发明优选的Si源。本发明优选的镧系元素是Er、Tb、Ho、Eu、Tm、Nd、Lu、Dy、Gd、Ce和Sm。正如在La和Y的情况下,其所用的源优选为相应的硝酸盐水合物。

[0121] 除多元素氧化物I的组分T的各元素的相关源之外,也可将如下的物质纳入特定水性混合物M中:该物质至少在几何成型体V的热处理条件下分解和/或被破坏(化学转化)以形成气体形式释放的化合物,从而形成几何形催化剂成型体K。此类物质可例如用作成孔剂,且出于调节活性内表面积的目的而纳入。可用的该(辅助)物质包含例如NH₄OH、(NH₄)₂CO₃、NH₄HCO₃、NH₄NO₃、尿素、NH₄CHO₂、H₂CO₃、HNO₃、H₂SO₄、NH₄CH₃CO₂、NH₄Cl、HCl、NH₄HSO₄、

(NH_4)₂SO₄、草酸铵,上述化合物的水合物和诸如下列的有机物质:硬脂酸、丙二酸、上述酸的铵盐、淀粉类(例如,马铃薯淀粉和玉米淀粉)、纤维素、经研磨的坚果壳、细粉状聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯)等。

[0122] 根据本发明优选地,细碎的起始材料 A2 通过将水性混合物 M(尤其在水性混合物 M^L、或 M^{L*}、或 M^{L**}情况下)喷雾干燥而获得。这意味着,在此情况下水性混合物 M 首先被分散成细的液滴且随后对其干燥。根据本发明,优选的是在热空气流中进行干燥。原则上,上述喷雾干燥也可使用其它热气体(例如,氮气或经氮气稀释的空气,或其它惰性气体)完成。

[0123] 喷雾干燥在原则上可以以液滴与热气体并流或逆流进行。优选地,液滴与热气体逆流进行,更优选与热空气逆流进行。典型的气体入口温度在 250–450℃、优选在 270–370℃ 的范围内。典型的气体出口温度在 100–160℃ 的范围内。

[0124] 根据本发明优选的是以这样一种方式实施喷雾干燥:作为喷雾干燥的结果直接得到细碎的起始材料 A2 所需要的粒径 d_{90}^{42} (即,所得喷雾粉末的相应 d_{90}),以使得所得喷雾粉末可直接组成用于本发明的起始材料 A2。

[0125] 当所得喷雾粉末的分散度与所需 d_{90}^{42} 相比很小时,其可以以控制的方式变粗(例如通过随后压缩)至起始材料 A2 所需要的分散度。相反地,喷雾干燥中直接所得的喷雾粉末的细度如果需要也可通过研磨而增大至起始材料 A2 所需要的分散度。

[0126] 将理解的是:均匀水性混合物 M 也可以首先通过常规的蒸发(优选是在减压下;干燥温度通常不超过 150℃)干燥,且可以通过随后粉碎将所得干燥材料调节到本发明所需的分散度 d_{90}^{42} 。原则上,在本发明方法中水性混合物 M 也可通过冷冻干燥进行干燥。

[0127] Z^1 在本发明的方法中优选仅为 Co。

[0128] Z^2 在本发明的方法中优选为 K、Cs 和 / 或 Sr,更优选 K。

[0129] Z^4 在本发明的方法中优选为 Si。

[0130] 化学计量系数 b 有利地为 0.5 至 4 或至 3,尤其有利地为 1 至 2.5 且极其特别有利地是 1.5 至 2.5。

[0131] 化学计量系数 c 优选为 3 至 8,尤其有利地为 4 至 7 且极其有利地为 5 至 6。

[0132] 化学计量系数 d 有利地是 0.02 至 2,且尤其有利地为 0.03 至 1 或 0.05 至 0.5。

[0133] 化学计量系数 e 有利地为 0.1 至 4.5,优选 0.5 至 4 且更优选为 1 至 4 或 2 至 4。

[0134] 化学计量系数 g 优选为 > 0 至 10,更优选为 0.1 至 8 或 0.2 至 7,甚至更优选为 0.3 至 6 或 0.4 至 5,且最有利地为 0.5 至 3 或 1 至 3。

[0135] 化学计量系数 h 和 f 二者可以同时为 0,但也可独立地为 0 除外的值。有利地,组分 T 不包括任何 Bi。

[0136] 这意味着工作实施例 B1 至 B8 和比较实施例 V1 至 V6(包含随后作为催化剂用于丙烯部分氧化)也可在其他方面不变的条件下使用如下的细碎的起始材料 A2 来实施,该细碎的起始材料 A2 的相应化学计量式 I^{*}为: $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{4.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{4.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7.0}\text{Fe}_{4.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.0}\text{Fe}_{3.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{7.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{6.0}\text{Fe}_{2.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{0.5}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_3\text{K}_{0.08}$, 或

$\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.04}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.2}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_4\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Sb}_{0.2}\text{Co}_{4.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.1}\text{K}_{0.06}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Sb}_{0.2}\text{Co}_{4.2}\text{Fe}_{1.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Bi}_{0.9}\text{W}_{0.1}\text{K}_{0.06}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{Fe}_{1.8}\text{K}_{0.1}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{1.7}\text{K}_{0.1}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_5\text{Fe}_1\text{Ni}_3\text{W}_{0.5}\text{K}_{0.1}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_5\text{Fe}_1\text{Ni}_3\text{W}_{0.5}\text{Bi}_1\text{K}_{0.1}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.02}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.1}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.2}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.5}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_7\text{Fe}_{3.0}\text{Bi}_{0.06}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Gd}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Y}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Er}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Er}_{0.25}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Sm}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Dy}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Yb}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Tb}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Ho}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Ce}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$, 或 $\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{La}_{0.05}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}$ 。实施例 B4 的细碎的起始材料 A2-4 中不存在但包含于上文化学计量式中的元素通过使用其硝酸盐水合物作为源而溶解在溶液 B 中。在与此不同的情况下, 将 W 以仲钨酸铵形式添加至溶液 A 中。化学计量系数 a 也各自可以为 0.5、或 0.7、或 0.8。同时, 在所有上述结构中, d_{50}^{Al} 可以为 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ 且 d_{90}^{Al} 可以为 $68\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0137] 细碎的混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 可以以本身已知的方法预先形成 (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)。

[0138] 通常, 将元素 Bi 的至少一种源与元素 W 的至少一种源 (即, 至少一种包括元素 Bi 的起始化合物和至少一种包括元素 W 的起始化合物) 在水性介质中彼此均匀混合, 将该水性混合物干燥且在 400 至 900°C (优选为 600 至 900°C 且更优选为 700 至 900°C) 范围内的温度下将所得到的干燥材料进行煅烧 (热处理), 且根据本发明所需要的粒径 d_{50}^{Al} 为通过粉碎所得的煅烧产物以获得细碎的起始材料 A1 来确定。Bi 和 W 的可用源原则上是已为所述元素的氧化物的化合物, 或至少在分子氧存在下通过加热可转化为氧化物的化合物。

[0139] 优选地, 将铋的水溶性盐 (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以细粉形式使用, 就应用而言, 该粉的合适 d_{90} 为 $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$ 或 $\leq 2\text{ }\mu\text{m}$ 、优选 0.1 至 $1\text{ }\mu\text{m}$) 和 / 或其铵盐混合在水中, 将该水性混合物干燥 (优选喷雾干燥), 且随后如上所述地对干燥材料实施热处理。

[0140] 当干燥通过喷雾干燥实现时, 有利地在煅烧前使所得的喷雾粉末粗化 (例如, 就应用而言, 有利地添加最高达 20 重量%的水变成浆糊, 且例如借助于挤出机挤出以得到就煅烧目的而言易于处理的挤出物; 随后对其实施干燥且然后实施煅烧)。通常, 在空气流中实施热处理 (例如, 在上述挤出物的情况下, 在如 DE-A 103 25 487 中所述的旋转管式炉中实施)。将所得的煅烧混合氧化物分散成粒径 d_{50}^{Al} 的过程 (根据本发明所必需的) 通常通过在磨机中研磨来实现。如果需要, 随后将研磨料分级至所需粉碎度。

[0141] 本发明方法中预先形成的优选混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 是如下的混合氧化物: $\text{Bi}_1\text{W}_{2.5}\text{O}_9$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 1.5\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_3\text{O}_{10.5}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_4\text{O}_{13.5}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{WO}_3$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_1\text{W}_{0.45}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$)、 $\text{Bi}_1\text{W}_{2.075}$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 1\text{WO}_3$) 和 $\text{Bi}_1\text{W}_{1.5}\text{O}_6$ ($1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 1/2\text{WO}_3$), 其中根据本发明 $\text{Bi}_1\text{W}_{2.075}$ 是极特别优选的 (因此也可使用 $\text{Bi}_1\text{W}_{1.5}\text{O}_6$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_{2.5}\text{O}_9$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_3\text{O}_{10.5}$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_4\text{O}_{13.5}$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_{0.5}\text{O}_3$ 、或 $\text{Bi}_1\text{W}_{0.45}$ 作为粒径与所使用的细碎 $\text{Bi}_1\text{W}_{2.075}$ 相当的细碎起始材料 A1, 来实施工作实施例 B1 至 B8 和比较实施例 V1 至 V6 (包含用于丙烯部分氧化))。

[0142] 在混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 的制备期间,也可通过与其纳入水性混合物 M 中相同的方式,将在用以形成混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 的热处理条件下分解和 / 或被破坏(化学转化)而得到呈气体形式释放的化合物的物质另外纳入至少一种 Bi 源和至少一种 W 源的水性混合物中。该物质可例如作为成孔剂且出于影响混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 活性内表面积的目的纳入。可用的此类(辅助)物质包含例如: NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 NH_4HSO_4 、 NH_4Cl 、 HCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、草酸铵,上述化合物的水合物和诸如下列的有机物:硬脂酸、丙二酸、上述酸的铵盐、淀粉类(例如,马铃薯淀粉和玉米淀粉)、纤维素、经研磨的坚果壳、细粉状聚合物(例如,聚乙烯、聚丙烯)等。

[0143] 在从细碎的起始材料 A1 和 A2 制备细碎的起始材料 A3 的过程中,就应用而言适当的是(但不是必须的)使用细碎的成型助剂。

[0144] 细碎的成型助剂可已混合至两种细碎的起始材料 A1 和 A2 中,或仅混合至两种细碎的起始材料 A1、A2 的一种中,然后混合该细碎的起始材料。

[0145] 应该了解的是,细碎的成型助剂也可以或者仅(到此时才)混合至细碎的起始材料 A1 与细碎的起始材料 A2 的细碎的混合物中。

[0146] 细碎的成型助剂(尤其是当其包括元素 Z^4 时,使用 $d_{90} > 5 \mu\text{m}$ 的成型助剂;其通常不包括多元素氧化物 I 的任何元素,氧除外)首先包含所谓的抗结剂。

[0147] 就应用方面而言,有利的是使用该细碎的材料,以在混合期间极大地抑制例如起始材料 A1 内和 / 或起始材料 A2 内的粒子的再附聚(“结块在一起”),这是因为再附聚可能影响有效粒径。根据本发明,优选的细碎的抗结剂是细碎的疏水硅石,尤其是细碎的疏水合成硅石(二氧化硅)。合成硅石可首先直接通过由沙的热解方式获得且其次可通过水玻璃沉淀反应来获得。合成硅石特别由于其表面 OH 基团而具有亲水性,即其可被水润湿。举例而言,该表面 OH 基团与氯硅烷的反应使得从发烟硅石和自沉淀硅石制备疏水产物成为可能。例如,可通过在水蒸气存在下于约 400°C 在流化床反应器(在发烟硅石的情况下优选使用)中与二甲基二氯硅烷的反应来实现疏水化。

[0148] 尤其在沉淀硅石的情况下,在 50 至 90°C 的温度下边剧烈搅拌边将氯硅烷添加至沉淀悬浮液中。此后实施过滤,用水洗涤至中性,干燥滤饼并在 300 至 400°C 进行热处理。H. Brunner、D. Schutte, Chem. Ing. Techn. 89, 437 (1965) 和 DT 2435860 和 DT 1117245 详细阐述了疏水的细碎硅石的制备。疏水沉淀硅石的市售产品例如为商标 **SIPERNAT[®]** 的产品。

[0149] 根据本发明优选地,使用来自 Degussa 或来自 EVONIK Industries 的细碎的抗结剂 **Sipernat[®]** D17。以其重量计, **Sipernat[®]** D17 包括约 2% 重量的化学键合的碳且不能被水润湿。其堆积密度(根据 ISO 787-11)为 150 克/升 。其 d_{50} 值为 $10 \mu\text{m}$ (根据 ISO 13320-1 激光衍射)和比表面积(根据 ISO 5794-1 附录 D 的氮气吸附)为 100 平方米/克 。

[0150] 有利地,将细碎的抗结剂(例如 **Sipernat[®]** D17)混合至细碎的起始材料 A1 中,然后使其与细碎的起始材料 A2 混合,以得到细碎的起始材料 A3。通常,以细碎的起始材料 A1 的重量计,所添加的细碎的抗结剂的量为 0.1 至 3 重量%。

[0151] 抗结剂的加入也会减少均匀混合两种起始材料 A1 和 A2 所需要的能量输入,这尤

其对于混合期间获得细碎的起始材料 A2 的粒径具有有利的影响。

[0152] 当本发明将细碎的起始材料 A3 成型以得到几何成型体 V 有利地根据本发明通过压实（或压制）进行时，就应用而言，适当地将润滑剂作为另一细碎的成型助剂添加至细碎的起始材料 A3 中，该润滑剂例如为石墨、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 / 或三氮化硼。另外使用润滑剂的描述可在例如文件 DE-A 102007004961、WO 2005/030393、US-A 2005/0131253、WO 2007/017431、DE-A 102007005606 中和在德国申请 102008040093.9 中找到。根据本发明，优选仅使用细碎的石墨作为润滑剂。所添加的石墨优选为来自 Asbury Graphite Mills, Inc., New Jersey 08802, USA 的 Asbury 3160 和 Asbury 4012，以及来自 Timcal Ltd., 6743 Bodio, Switzerland 的 **Timrex**[®] T44。

[0153] 有利地，首先将细碎的石墨（根据本发明适合的石墨的典型 d_{90} 值为 30 至 300 μm ）添加至细碎的起始材料 A1 与细碎的起始材料 A2 的混合物中。然而，也可将其混合至两种细碎的起始材料 A1、A2 的每一种中（或仅混合至二者之一中），然后使其混合。以细碎的起始材料 A3 的重量计，可包括例如高至 15 重量%的细碎的润滑剂。然而，通常，细碎的起始材料 A3 中润滑剂含量为 ≤ 9 重量%，在很多情况下 ≤ 5 重量%，通常 ≤ 4 重量%；当细碎的润滑剂为石墨时，尤其如此。一般而言，上述添加量 ≥ 0.5 重量%，通常 ≥ 2.5 重量%。

[0154] 如果需要，也可以添加至细碎的起始材料 A3 中的另外的成型助剂还为细碎的增强剂，例如玻璃微纤维、石棉、碳化硅或钛酸钾；在压实成型结束后，其对所得的压实体（所得的成型体 V）的完整性具有有益的影响。

[0155] 在本发明成型体 V 的热处理（由此产生催化剂成型体 K）期间，另外所使用成型助剂可残留在所得催化剂成型体 K 中或者因为热和 / 或化学分解成气体化合物（例如，CO、CO₂）而至少部分以气体形式从其释放。在催化剂成型体 K 催化使用期间，残留在其中的成型助剂对多元素氧化物 I 活性材料基本上仅仅具有稀释作用。

[0156] 通常，经作用在细碎的前体混合物上的外力（压力）将细碎的起始材料 A3 压缩成所期望的几何形状的成型体 V（几何形催化剂预成型体）。所使用的成型装置和所使用的成型方法不受任何限制。

[0157] 例如，压实成型可通过挤出或压片来实现。在这种情况下，优选使用触感干燥的细碎的起始材料 A3。然而，其可包括例如占其总重量高至 10% 重量的且在标准条件（25℃，1atm）下呈液体的所添加的物质。细碎的起始材料 A3 也可包括以化学和 / 或物理键合形式含有该液体物质的固体溶剂合物（例如水合物）。然而，应该了解的是该细碎的起始材料 A3 也可完全不含所述物质。

[0158] 根据本发明，用来压实细碎的起始材料 A3 的优选成型方法为压片。压片的基本原理阐述于，例如“Die Tablette”, Handbuch der Entwicklung, Herstellung und **Qualitätssicherung** [“The Tablet”, Handbook of Development, Production and Quality Assurance], W. A. Ritschel and A. Bauer-Brandl, 2nd edition, Edition Verlag Aulendorf, 2002 中，且可以完全对应的方式应用于本发明的压片方法中。

[0159] 有利地，如文献 WO 2005/030393、德国申请 102008040093.9、德国申请 102008040094.7 和 WO 2007/017431 中所描述的来实施本发明的压片过程。

[0160] 并非将细碎的起始材料 A3 以其本身直接压实成成型体 V 的期望几何形状（在一

个压实步骤中), 本发明通常适当地首先实施中间压实(作为第一成型步骤)以使细碎的起始材料 A3 粗化(通常为 100 至 2000 μm 、优选为 150 至 1500 μm 、更优选为 400 至 1250 μm 、或 400 至 1000 μm 、或 400 至 800 μm 的粒径)。

[0161] 甚至在中间压实之前, 也可以添加例如细碎的润滑剂(例如, 石墨)。随后, 基于粗化粉末实施最终成型, 如果需要, 再次预先添加例如细碎的润滑剂(例如石墨)及如果合适另外的成型助剂和/或增强助剂。

[0162] 正如用来压实细碎的起始材料 A3 的成型装置和要使用的成型方法, 在本发明的方法中所得成型体 V 的期望的几何形状也不受任何限制。换句话说, 催化剂预成型体(成型体 V) 可具有规则或不规则的形状, 根据本发明通常优选规则的成型体 V。

[0163] 例如, 在本发明方法中的成型体 V 可具有球形几何形状。在该情况下, 球体直径可为例如 2 至 10mm、或 4 至 8mm。然而, 催化剂预成型体(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)。在两种情况下, 外径(E) 和高度(H) 可以为例如从 2 至 10mm、或从 2 或 3 至 8mm。在实心圆柱体情况下, 外径也可以为 1 至 10mm。在空心圆柱体(环) 的情况下, 1 至 3mm 的壁厚通常是合适的。应该了解的是, 可用的催化剂前体的几何形状也包括 WO 02/062737 中所揭示和推荐的几何形状。

[0164] 在本发明的方法中, 细碎的起始材料 A3 的压实期间所施加的成型压力通常为 50kg/cm² 至 5000kg/cm²。成型压力优选为 200 至 3500kg/cm², 更优选为 600 至 25000kg/cm²。

[0165] 尤其是在环形成型体 V 的情况下, 按照文献德国申请 102008040093.9、德国申请 102008040094.7 和 WO 2005/030393 中所教导的那样, 本发明方法中的成型压实应该以以下方式实施: 所得环形成型体 V 的侧向抗碎强度 SCS 为 $12\text{N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{N}$ 。SD 优选为 $\geq 13\text{N}$ 且 $\leq 24\text{N}$ 、或 $\geq 14\text{N}$ 且 $\leq 22\text{N}$ 、且最优选 $\geq 15\text{N}$ 且 $\leq 20\text{N}$ 。

[0166] 如文件 WO 2005/030393 及 WO 2007/017431 中所述实施侧向抗碎强度的实验测定。应该了解的是, 根据本发明, 以德国申请 102008040093.9 中所推荐的环状成型体 V 为最特别优选的。在本发明的方法中, 环形或环状成型体 V 的端面可弯曲或不弯曲(参见, 尤其是 DE-A 102007004961、EP-A 184 790 和德国申请 102008040093.9)。在测定该几何形成型体 V 的高度时, 不考虑此弯曲。

[0167] 根据本发明可获得的通过成型体 V(其通过压实细碎的起始材料 A3 获得) 的热处理而产生的催化剂成型体 K 被称为非负载型催化剂(非负载型催化剂成型体 K)。

[0168] 通过压实细碎的起始材料 A3 可以获得且根据本发明尤其有利的成型体 V 的环几何形状满足条件 $H/E = 0.3$ 至 0.7 。更优选, $H/E = 0.4$ 至 0.6 。

[0169] 根据本发明, 还有利的是: 上述环形成型体 V 的 I/E 的比值(其中 I 为环几何形状的内径) 为 0.3 至 0.7 、优选为 0.4 至 0.7 时。

[0170] 当上述环几何形状同时具有有利的 H/E 的比率之一和有利的 I/E 的比率之一时, 其是尤其有利的。所述可能的组合为例如: $H/E = 0.3$ 至 0.7 且 $I/E = 0.3$ 至 0.8 或 0.4 至 0.7 。或者, H/E 可为 0.4 至 0.6 , 且同时 I/E 可为 0.3 至 0.8 或 0.4 至 0.7 。对于相关环几何形状, 当 H 为 2 至 6mm 且优选为 2 至 4mm 时, 其也是有利的。还优选其 E 为 4 至 8mm、优选为 4 至 6mm。根据本发明优选的环几何形状的壁厚为 1 至 1.5mm。

[0171] 上述环形成型体 V 的可能的环几何形状例如为 $(A \times H \times I) 5\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 、或 $5\text{mm} \times 3\text{mm} \times 2\text{mm}$ 、或 $5\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3\text{mm}$ 、或 $5.5\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 、或 $6\text{mm} \times 3\text{mm} \times 4\text{mm}$ 、或

6. 5mm×3mm×4.5mm、或 7mm×3mm×5mm、或 7mm×7mm×3mm、或 7mm×7mm×4mm。

[0172] 在本发明的方法中,热处理本发明成型体 V(尤其是环形成型体 V,下文所述尤其适用于环形成型体 V 的热处理)以获得几何形催化剂成型体 K,通常是在超过 350℃ 的温度(在本文中,此通常指的是煅烧材料内的温度)进行。但通常在热处理期间温度不超过 650℃。根据本发明有利地,在热处理期间,温度不超过 600℃、优选温度不超过 550℃ 且更优选温度不超过 500℃。

[0173] 此外,在成型体 V 的热处理期间,优选温度不超过 380℃,有利地温度不超过 400℃,尤其有利地温度不超过 420℃ 且最优选温度不超过 440℃。同时,在热处理持续期间,也可以将其分成几个部分。例如,可首先在 150 至 350℃、优选 220 至 290℃ 的温度(阶段 1)实施热处理,然后在 400 至 600℃、优选 430 至 550℃ 的温度(阶段 2)实施热处理。

[0174] 通常,成型体 V 的热处理需要数小时(经常 5 小时以上)。在很多情况下,热处理的总持续时间延长至 10 小时以上。通常,在成型体 V 的热处理期间,处理时间不超过 45 小时或 25 小时。总处理时间通常少于 20 小时。原则上,可在较高温度下于较短处理时间内或在不过度高的温度下于较长处理时间内实施热处理。在根据本发明有利的成型体 V 的热处理的实施方案中,不超过 465℃ 且在 $\geq 440^\circ\text{C}$ 的温度范围内的处理时间延长至 > 10 至 20 小时。在根据本发明有利的(且本发明优选的)成型体 V 的热处理的另一实施方案中,超过 465℃(但不超过 500℃)且在 $\geq 465^\circ\text{C}$ 的温度范围内的处理时间延长至 2 至 10 个小时。

[0175] 这意味着,在全部工作实施例 B1 至 B8 中和在全部比较实施例 V1 至 V6 中,最终煅烧也可以在其他方面条件不变的条件下(包含随后作为催化剂用于丙烯部分氧化)在 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 476、或 478、或 480、或 485、或 490、或 495、或 500、或 505 或 510℃ 的最终温度下实施。

[0176] 然而,全部工作实施例 B1 至 B8 中和全部比较实施例 V1 至 V6(包含随后作为催化剂用于丙烯部分氧化)中的最终煅烧也可在其他方面条件不变的条件下在缩短至 9、或 8、或 7、或 6、或 5、或 4、或 3、或 2、或 1 小时的最终煅烧时间内且在各自升高 2、或 4、或 6、或 8、或 10、或 12、或 14、或 16、或 20℃ 的最终煅烧温度下实施。

[0177] 成型体 V 的热处理(包含阶段 1(也称为分解阶段))可在惰性气体或在氧化气氛(例如,空气(或惰性气体与氧气的另一混合物))或者在还原气氛(例如,惰性气体、 NH_3 、CO 和 / 或 H_2 之混合物,或在甲烷、丙烯醛、甲基丙烯醛中)下进行。当然,也可在减压下实施热处理。也可在煅烧时间内改变煅烧气氛。根据本发明优选,成型体 V 的热处理是在氧化气氛中完成。就应用而言,合适地该气氛主要是由静止或运动空气组成。

[0178] 原则上,成型体 V 的热处理可在多种不同类型的炉中完成,例如可加热的强制通风室(强制通风炉)、盘炉、旋转管式炉、带式煅烧炉或竖炉。根据本发明有利地,在带式煅烧装置中完成成型体 V 的热处理,如 DE-A 10046957 和 WO 02/24620 中推荐的。这极其显著地避免了在煅烧材料内形成热点,这是由于借助通风机增加了煅烧气氛经载有煅烧材料的可透气传送器带输送过煅烧材料的体积流量。

[0179] 成型体 V 在 350℃ 以下的热处理通常实现以下物质的热分解的目标:成型体 V 中存在的(构成成分)的各元素源、催化剂成型体 K 的期望的多元素氧化物 I 活性材料和任何额外使用的成型助剂。该分解阶段通常在将煅烧材料加热至 $\geq 350^\circ\text{C}$ 的温度期间完成。

[0180] 原则上,可按照 US 2005/0131253 所描述的来完成热处理。

[0181] 典型地,如上所述的根据本发明可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 的侧向抗碎强度为 5 至 13N、通常为 8 至 11N。

[0182] 根据本发明制备的非负载型催化剂成型体 K 未必一定以原状态作为催化剂用于具有 3 至 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。相反地,也可对其进行研磨并可将其所得的细碎的材料(如果合适,在所得细碎的材料分级后)借助于合适的液体黏结剂(例如水)涂覆至适宜的——例如球形或环形——载体(几何形载体成型体)表面(例如使用 DE-A 2909671 及 DE-A 100 51 419 中所揭示的方法原理)。可在将活性材料涂料涂覆至载体干燥后或涂覆后立即将所得涂覆催化剂用作上述的非均相催化气相部分氧化的催化剂,如例如 WO 02/49757 和 DE-A 10122027 针对类似活性材料的描述。

[0183] 以上步骤中所使用的载体材料可以为常用的多孔或无孔的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、碳化硅或硅酸盐(例如硅酸镁或硅酸铝)。载体可具有规则或不规则的形状,优选为具有不同表面粗糙度的规则的载体成型体(例如已提及的球形或环)。尤其有利的是使用由滑石制成的基本上无孔的粗糙表面环,其最长尺寸(连接载体成型体表面上两点的最长直线)通常为 2 至 12mm、通常为 4 至 10mm(也参见 DE-A4442346)。上述最长尺寸对其他载体成型体(例如球体、实心圆柱体和其他环)也有用。

[0184] 涂覆至载体成型体的活性材料涂层(粉末材料)的层厚度合适地在 10 至 1000 μm 范围内、优选地在 100 至 700 μm 范围内、且更优选地在 300 至 500 μm 范围内选择。可能的涂层厚度也可以为 10 至 500 μm 或 200 至 300 μm 。载体成型体的表面粗糙度 R_z 通常在 40 至 200 μm 范围内,多数情况下在 40 至 1000 μm 范围内(根据 DIN 4768 图表 1 使用来自 Hommelwerke, Germany 的“Hommel Tester for DIN-ISO surfaceparameters”测定)。合适地,载体材料无孔(以载体的体积计,孔的总体积 ≤ 1 体积%)。

[0185] 原则上,细碎的起始材料 A3 至成型体 V 的成型(压实)也可以借助于合适的液体黏结剂通过将细碎的起始材料 A3 涂覆至如上所述的几何形载体成型体的表面来完成。干燥后,所得的预成型体 V 可以通过本发明的方式进行热处理,以获得本发明的涂覆的催化剂成型体 K。

[0186] 也可以将通过研磨根据本发明制备的非负载型催化剂成型体 K 所获得的活性材料粉末原样用于这些文献中非均相催化部分气相氧化的流化床或移动床中。

[0187] 对于细碎的起始材料 A2,发现当 $10\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 50\ \mu\text{m}$ 、优选 $20\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 40\ \mu\text{m}$ 时,其也对本发明制备方法有利。

[0188] 除了满足 F 值外,产品的 F^* 值(粒径 d_{50}^{41} (细碎的起始材料 A1 的)、 d_{50}^{42} (细碎的起始材料 A2 的))也以长度单位 μm 报道)

[0189] $(d_{50}^{41})^{0.7} \cdot (d_{50}^{42})^{0.7} \cdot (a^{-1})$

[0190] 还满足 $F^* \geq 15$ (优选 ≥ 18)、更优选 $25 \geq F^* \geq 18$ 时,对于本发明制备方法也是有利的。

[0191] 另外发现,对本发明有利的是,细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{90}^{42} 与细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{10}^{42} 的比率——即 $d_{90}^{42} : d_{10}^{42}$ (以相同长度单位报道)——在 5 至 20 范围内、优选在 10 至 15 范围内。

[0192] 根据本发明可获得的催化剂成型体 K 作为催化剂适用于在本文中已提及的几何形催化剂成型体 K* 合适的所有非均相催化气相氧化。然而,根据本发明可获得的几何形催化剂成型体 K 作为催化剂,尤其适用于丙烯至丙烯醛和异丁烯和 / 或叔丁醇至甲基丙烯醛的部分氧化。本发明环形非负载型催化剂成型体 K 尤其如此。部分氧化可如例如文献 DE-A 102007004961、WO 02/49757、WO 02/24620、德国申请 102008040093.9、WO 2005/030393、EP-A 575 897、WO 2007/082827、WO 2005/113127、WO 2005/047224、WO 2005/042459 和 WO2007/017431 中所描述的来实施。

[0193] 在起始反应气体混合物中存在丙烯、异丁烯和 / 或叔丁醇 (或其甲基醚) 且催化剂装料的负载 ≥ 130 升 (STP)/升催化剂装料·小时的情况下 (在本文中考虑负载时,上游和 / 或下游的惰性材料床不应该认为属于催化剂装料),发现如上所述可获得的环形非负载型催化剂的在本文中个别强调的环几何形状尤其有利。

[0194] 然而,当催化剂装料的上述负载 ≥ 140 升 (STP)/升·小时、或 ≥ 150 升 (STP)/升·小时、或 ≥ 160 升 (STP)/升·小时时,所述可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 仍具有该优点 (“低失活速率”)。通常,催化剂装料的上述负载为 ≤ 600 升 (STP)/升·小时、经常 ≤ 500 升 (STP)/升·小时、很多情况下 ≤ 400 升 (STP)/升·小时或 ≤ 350 升 (STP)/升·小时。在 160 升 (STP)/升·小时至 300 或 250 或 200 升 (STP)/升·小时范围内的负载尤其合适。

[0195] 应该了解的是,所述可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 可以以下方式进行操作:根据本发明有利的是作为丙烯至丙烯醛或异丁烯和 / 或叔丁醇 (或其甲基醚) 至甲基丙烯醛的部分氧化的催化剂,并且对于待部分氧化的起始化合物,催化剂装料的负载 ≤ 130 升 (STP)/升·小时、或 ≤ 120 升 (STP)/升·小时、或 ≤ 110 升 (STP)/升·小时。然而,一般而言,该负载的值 ≥ 60 升 (STP)/升·小时、或 ≥ 70 升 (STP)/升·小时、或 ≥ 80 升 (STP)/升·小时。

[0196] 原则上,对于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)),催化剂装料的负载可通过两个调节螺杆进行调节:

[0197] a) 对于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) 催化剂装料的负载,

[0198] 和 / 或

[0199] 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。

[0200] 当通过上述调节螺杆 a) 调节负载,使得对于待部分氧化的有机化合物,催化剂装料的负载大于 130 升 (STP)/升·小时时,根据本发明可获得的非负载型催化剂成型体 K (例如环形非负载型催化剂成型体 K) 尤其合适。

[0201] 起始反应气体混合物中丙烯含量 (异丁烯含量或叔丁醇含量 (或甲基醚含量)) 通常为 (即,实际上与负载无关) 4 至 20 体积%,通常为 5 至 15 体积%,或 5 至 12 体积%,或 5 至 8 体积% (各自均基于起始反应气体混合物的总体积计)。

[0202] 通常,通过所述可获得的非负载型催化剂成型体 K (例如环形非负载型催化剂成型体 K) (或其它几何形催化剂成型体 K) 催化的部分氧化的气相部分氧化方法是在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: 惰性气体 (包含水蒸气) 的体积比率为 1 : (1.0 至 3.0) : (5 至 25)、优选 1 : (1.5 至 2.3) : (10 至 20) 下

实施（基本上与负载无关）。

[0203] 惰性气体是指在部分氧化期间至少 95 摩尔%、优选至少 98 摩尔%化学上保持不变的那些气体。

[0204] 在上述起始反应气体混合物中，惰性气体可由 ≥ 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%的分子氮组成。

[0205] 然而，当对于待部分氧化的有机化合物，催化剂装料的负载 ≥ 150 升 (STP)/升·小时，可取的是起始反应气体混合物使用诸如丙烷、乙烷、甲烷、戊烷、丁烷、 CO_2 、 CO 、水蒸气和 / 或稀有气体等惰性稀释气体。通常，甚至在对于待部分氧化的有机化合物，催化剂装料的负载更低时，也可使用这些惰性气体和其混合物。循环气体也可作为稀释气体。循环气体是指当目标化合物从部分氧化的产物气体混合物中大体上选择性除去时剩余的残留气体。应考虑到的是，使用根据本发明可获得的催化剂成型体 K（例如环形催化剂成型体 K）实施的至丙烯醛或甲基丙烯醛的部分氧化可能仅为至丙烯酸或甲基丙烯酸（作为实际目标化合物）的两阶段部分氧化中的第一阶段，在此情况下通常在第二阶段后才会形成循环气体。在此两阶段部分氧化中，第一阶段的产物气体混合物通常以原样（任选在冷却和 / 或二次添加氧气后）供给第二部分氧化阶段。

[0206] 在使用所述可获得的催化剂成型体 K（例如环形催化剂成型体 K）实施的丙烯至丙烯醛的部分氧化中，在反应器入口处所测量的起始反应气体混合物的典型组成（与所选的负载无关）可包括例如以下组分：

[0207] 6 至 6.5 体积%的 丙烯，

[0208] 1 至 3.5 体积%的 H_2O ，

[0209] 0.2 至 0.5 体积%的 CO ，

[0210] 0.6 至 1.2 体积%的 CO_2 ，

[0211] 0.015 至 0.04 体积%的丙烯醛，

[0212] 10.4 至 11.3 体积%的 O_2 及，

[0213] 作为剩余组分补充至 100 体积%的，分子氮，

[0214] 或者：

[0215] 5.6 体积%的 丙烯，

[0216] 10.2 体积%的 氧气，

[0217] 1.2 体积%的 CO_x ，

[0218] 81.3 体积%的 N_2 及

[0219] 1.4 体积%的 H_2O 。

[0220] 前一组成在固定催化剂床的丙烯负载 ≥ 130 升 (STP)/升·小时尤其合适，而后一组成在固定催化剂床的丙烯负载 < 130 升 (STP)/升·小时、尤其 ≤ 100 升 (STP)/升·小时尤其合适。

[0221] 作为起始反应气体混合物的替代组成，可用的组成（与所选负载无关）是具有以下组分的组成：

[0222] 4 至 25 体积%的 丙烯，

[0223] 6 至 70 体积%的 丙烷，

- [0224] 5 至 60 体积%的 H_2O ,
- [0225] 8 至 65 体积%的 O_2 , 及
- [0226] 0.3 至 20 体积%的 H_2 ;
- [0227] 或者
- [0228] 4 至 25 体积%的 丙烯,
- [0229] 6 至 70 体积%的 丙烷,
- [0230] 0 至 60 体积%的 H_2O ,
- [0231] 8 至 16 体积%的 O_2 ,
- [0232] 0 至 20 体积%的 H_2
- [0233] 0 至 0.5 体积%的 CO ;
- [0234] 0 至 1.2 体积%的 CO_2 ;
- [0235] 0 至 0.04 体积%的 丙烯醛 ;
- [0236] 作为剩余组分补足至 10 体积%,基本上为 N_1 ;
- [0237] 或者
- [0238] 50 至 80 体积%的 丙烷,
- [0239] 0.1 至 20 体积%的 丙烯,
- [0240] 0 至 10 体积%的 H_2 ,
- [0241] 0 至 20 体积%的 N_2 ,
- [0242] 5 至 15 体积%的 H_2O , 和
- [0243] 足够的分子氧,氧含量与丙烯含量的摩尔比为 1.5 至 2.5 ;
- [0244] 或者
- [0245] 6 至 9 体积%的 丙烯,
- [0246] 8 至 18 体积%的 分子氧,
- [0247] 6 至 30 体积%的 丙烷, 和
- [0248] 32 至 72 体积%的 分子氮。
- [0249] 然而,起始反应气体混合物也可具有以下组成 :
- [0250] 4 至 15 体积%的 丙烯,
- [0251] 1.5 至 30 体积% (经常 6 至 15 体积%) 的水,
- [0252] ≥ 0 至 10 体积% (优选 ≥ 0 至 5 体积%) 的除丙烯、水、氧及氮以外的成份, 及充足的分子氧 (其应使存在的分子氧与存在的分子丙烯的摩尔比为 1.5 至 2.5), 及作为剩余组分补足至总量 100 体积%的分子氮。
- [0253] 另一可能的起始反应气体混合物的组成可包括 :
- [0254] 6.0 体积%的 丙烯,
- [0255] 60 体积%的 空气和
- [0256] 34 体积%的 H_2O 。
- [0257] 或者,也可使用具有 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 的组成的起始反应气体混合物。
- [0258] 所述可获得的催化剂成型体 K (例如环形催化剂成型体 K) 也适于 DE-A 10246119

和 DE-A 10245585 的方法。

[0259] 根据本发明合适的其它起始反应气体混合物可在以下组成范围内：

[0260] 7 至 11 体积%的 丙烯，

[0261] 6 至 12 体积%的 水，

[0262] ≥ 0 至 5 体积%的除丙烯、水、氧及氮以外的成份，

[0263] 充足的分子氧，其应该使得存在的分子氧与存在的丙烯的摩尔比为 1.6 至 2.2，和

[0264] 作为剩余组分补足至总量 100 体积%的分子氮。

[0265] 在甲基丙烯醛作为目标化合物的情况下，起始反应气体混合物尤其可具有 DE-A 44 07 020 中所描述的组成。

[0266] 当使用所述可获得的催化剂成型体 K（例如环形催化剂成型体 K）时，丙烯部分氧化的反应温度通常为 300 至 380°C。在甲基丙烯醛作为目标化合物的情况下也同样适用。

[0267] 上述部分氧化的反应压力通常为 0.5 或 1.5 至 3 或 4 巴（除非另有明确说明，否则本文中总是指绝对压力）。

[0268] 在上述部分氧化中，对于起始反应气体混合物，催化剂装料的总负载通常为 1000 至 10000 升 (STP)/升·小时、通常 1500 至 5000 升 (STP)/升·小时且经常 2000 至 4000 升 (STP)/升·小时。

[0269] 起始反应气体混合物中待使用的丙烯特别是聚合级丙烯和化学级丙烯，如例如 DE-A 102 32 748 中所描述的。

[0270] 所用氧源通常为空气。

[0271] 在最简单的情况下，使用所述可获得的催化剂成型体 K（例如环形催化剂成型体 K）的部分氧化可在例如单区多催化剂管固定床反应器中实施，如 DE-A 44 31 957、EP-A 700 714 和 EP-A 700 893 中所述。

[0272] 典型地，上述管束反应器中的催化剂管由铁素体钢制造且通常壁厚为 1 至 3mm。其内径通常为 20 至 30mm，经常为 21 至 26mm。典型的催化剂管长度为例如 3.20m。从应用角度出发，管束容器中所容纳的催化剂管的数量适当地为至少 1000，优选为至少 5000。经常地，反应容器中所容纳的催化剂管的数量为 15000 至 35000。通常，催化剂管数量大于 40000 的管束反应器不常见。在该容器内，催化剂管通常以均匀分布的方式布置，且该分布方式经适当选择以使直接相邻的催化剂管的中心内轴间距（称为催化剂管心距）介于 35 至 45mm 之间（参见，EP-B 468 290）。

[0273] 然而，部分氧化也可在多区（例如，双区）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 所推荐的，尤其是在对于待部分氧化的有机化合物，催化剂装料的负载较高时。在双区多催化剂管固定床反应器的情况下，典型的催化剂管长度为 3.50m。其它的各项基本如针对单区多催化剂管固定床反应器所述。在其中放置催化剂装料的催化剂管周围，热交换介质被引导至各个热区。有用的介质为例如：诸如硝酸钾、亚硝酸钾、亚硝酸钠和 / 或硝酸钠等盐的熔融物，或如钠、汞等低熔点金属以及不同金属的合金的熔融物。特定热区内热交换介质的流速通常选择为使得热交换介质的温度从进入温区的入口点至温区的出口点升高 0 至 15°C、通常 1 至 10°C、或 2 至 8°C、或 3 至 6°C。

[0274] 热交换介质（从特定热区上方来看，其可以与反应气体混合物并流或逆流导入）

的入口温度优选选择为,如文献 EP-A 1 106 598、DE-A199 48 523、DE-A 199 48 248、DE-A 103 13 209、EP-A 700 714、DE-A103 13 208、DE-A 103 13 213、WO 00/53557、WO 00/53558、WO01/36364、WO 00/53557 以及其它在本文中作为现有技术所引用的文献中所推荐的。在热区内,热交换介质优选以迂回的方式传导。通常地,多催化剂管固定床反应器还具有热管以确定催化剂床中的气体温度。合适地,热管内径和用于容纳热元件的内部套管的直径选择为使得产生反应热的体积与移除热量的表面积的比对热管和工作管而言相同或者仅稍稍不同。

[0275] 以同一 GHSV 计,就工作管与热管而言,压降应相同。就热管而言,可通过向催化剂成型体中添加磨碎的催化剂来使压降均衡。适当地在整个热管长度上均匀实现该均衡。

[0276] 为了制备催化剂管中的催化剂装料(如上述提及的),可仅使用如上所述获得的催化剂成型体 K(例如环形催化剂成型体 K),或也可使用例如如上所述获得的催化剂成型体 K(例如环形催化剂成型体 K)与不含活性成分且相对于非均相催化部分气相氧化实际上呈惰性的成型体的大体上均匀的混合物。用于该惰性成型体的有用材料包含例如:多孔或无孔氧化铝、二氧化硅、二氧化锆、碳化硅、硅酸盐(例如,硅酸镁或硅酸铝)和/或滑石(例如,得自 CeramTec, Germany 的 C220 型)。

[0277] 该惰性稀释剂成型体的几何形状原则上可根据需要。换句话说,其可为例如球形、多边形、实心圆柱体或在环形催化剂成型体 K 的情况下为例如环。经常地,所选惰性稀释剂成型体应该为其几何形状与待用其稀释的催化剂成型体 K 的几何形状一致。然而,沿催化剂装料的方向,催化剂成型体 K 的几何形状也可改变,或可将不同几何形状的催化剂成型体 K 用于大体上均匀的混合物中。在一个欠优的方法中,催化剂成型体 K 的活性成分也可沿催化剂装料方向变化。

[0278] 通常,如上所述,催化剂装料有利地以下述方式构造:使比容(即,标准化至单位体积)活性在反应气体混合物流动方向上保持恒定或增大(持续、急剧或逐步增大)。

[0279] 比容活性的降低可以简单的方式来实现,例如通过用惰性稀释剂成型体均匀稀释基本量的根据本发明均一制备的催化剂成型体 K(例如环形催化剂成型体 K)来实现。所选的稀释剂成型体的比例越高,一定体积装料中存在的活性成分或催化剂活性越低。然而,也可通过改变根据本发明可获得的催化剂成型体 K 的几何形状,使得存在于反应管单位内部容积内的活性成分的量减少来实现降低。

[0280] 对于使用如上所述可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 实施的非均相催化气相部分氧化而言,催化剂装料优选在整个长度上仅用一种非负载型催化剂成型体 K 均一构造或如下构造。在反应器入口放置长度为催化剂装料总长度的 10 至 60%、优选 10 至 50%、更优选 20 至 40% 且最优选 25 至 35%(即,例如,长度为 0.70 至 1.50m、优选为 0.90 至 1.20m)的根据本发明可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 与惰性稀释剂成型体(二者优选为具有基本相同的几何形状)的大体上均匀的混合物,该稀释剂成型体的重量比(催化剂成型体 K 和稀释剂成型体的质量密度差异很小)通常为 5 至 40 重量%、或 10 至 40 重量%、或 20 至 40 重量%、或 25 至 35 重量%。而在该第一装料段的下游,直至催化剂装料长度的末端(即,例如至长度为 1.00 至 3.00m 或 1.00 至 2.70m,优选为 1.40 至 3.00m、或 2.00 至 3.00m),有利地为仅经较小程度稀释(与第一段相比)的如上所述可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 的床,或最优选地,为已在第一段中使用的环形非负

载型催化剂成型体 K 的非伴随（未稀释的）床。当然，也可对整个装料选择恒定的稀释。也可在第一段中仅使用基于其空间要求具有较低活性成分密度的根据本发明可获得的环形非负载型催化剂成型体 K，而在第二阶段中使用基于其空间要求具有较高活性成分密度的根据本发明可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 而进行装料（例如，在第一阶段中为 $6.5\text{mm} \times 3\text{mm} \times 4.5\text{mm}$ [E×H×I]，在第二阶段中为 $5 \times 2 \times 2\text{mm}$ ）。

[0281] 总而言之，当使用如上所述可获得的催化剂成型体 K（例如环形催化剂 K）作为催化剂来进行部分氧化以制备丙烯醛或甲基丙烯醛时，催化剂装料、起始反应气体混合物、负载和反应温度通常通过以下方式选择：使反应气体混合物单次通过催化剂装料时，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 90 摩尔%，或至少 92 摩尔%，优选至少 94 摩尔%。丙烯醛或甲基丙烯醛形成的选择性常常 ≥ 80 摩尔%，或 ≥ 85 摩尔%。当然，期望热点温度很低。

[0282] 最后，强调的是，如上所述可获得的环形非负载型催化剂成型体 K 在反应器装料期间也具有有利的破碎行为。

[0283] 包括根据本发明可获得的几何形催化剂成型体 K 的新鲜催化剂装料（固定催化剂床）的开车可如 DE-A 103 37 788 中所述进行。

[0284] 通常，目标产物形成的活性和选择性开始时随着催化剂装料的运行时间增大，然后随着老化开始降低。该形成过程也可通过以下方式促进：通过增大催化剂装料的起始反应气体混合物负载而使其以基本均一的转化率进行，在形成过程基本完成后，将负载降至其目标值。

[0285] 另外，根据本发明可获得的几何形催化剂成型体 K，通常适合作为具有低失活速率的催化剂，用于包括 3 至 6（即 3、4、5 或 6）个碳原子的烷烃（尤其丙烷）、烷醇、烷醛、烯烃及烯醛至例如烯键系不饱和醛和 / 或羧酸，和相应腈（氨氧化，特别是丙烯至丙烯腈和 2-甲基丙烯或叔丁醇（或其甲基醚）至甲基丙烯腈的氨氧化）的气相催化部分氧化，以及用于包括 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。

[0286] 当在反应管中的固定催化剂床上实施明显放热的非均相催化部分气相氧化时，该反应管借助于流体的载热体（例如盐熔融物）进行外部冷却，沿反应气体流动方向，反应气体混合物（以及因此还有固定催化剂床）的温度（基本上与载热体相对于反应气体混合物流动方向的具体流动方式无关）经常经历一个温度最大值，其被称为所谓的热点温度（参见，例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 5. Ed, Volume B4, 1992, 221）。

[0287] 为了最小化热点温度的值，在多数情况下，使反应管中的固定催化剂床的活性结构经如下构造：沿反应气体混合物的流动方向且基于固定催化剂床的总长度 L（纯惰性材料段不应视为属于固定催化剂床），热点范围是在总长度 L 的约第一个四分之一内，固定催化剂床的该长度区域（长度段）在本文中也被称为“热点区”，而在反应气体混合物流动方向上固定催化剂床的长度区域的所有剩余部分 ($3/4 \cdot L$) 被称为“主区”。通常，热点区中的几何形催化剂成型体 K 的失活比主区中相同类型的几何形催化剂成型体 K 的失活进展更快。也可使用热板反应器容纳固定催化剂床，替代管束反应器（参见，例如 DE-A 10361 456）。

[0288] 此外，已经公开的研究结果（例如，已引用的现有技术和以下科学出版物中：

O. V. Udalova, D. P. Shashkin, M. D. Shibanova, O. V. Krylov, *Kinetics and Catalysis* 46(2005), 535-544 ;D. P. Shashkin, O. V. Udalova, M. D. Shibanova, O. V. Krylov, *Kinetics and Catalysis* 46(2005), 545-549 ;Y. Moro-Oka, W. Ueda, *Adv. Catal.* 40(1994), 233-273 ; M. W. J. Wolfs, P. A. Batist, *J. Catal.* 32(1974) 25-36 ;D. -H. He, W. Ueda, Y. Moro-Oka, *Catal. Lett.* 12(1992), 35-44 ;Y. Haykawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Fukuda, K. Takehira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*(1987), 780-782 ;M. T. Le, W. J. M. v. Well, P. Stoltze, I. v. Driessche, S. Haste, *Appl. Catal. A. Gen.* 282(2005), 189-194 ; W. J. M. v. Well, M. T. Le, N. C. Schiedt, S. Hoste, P. Stolzte, *J. Mol. Catal. A. Chemical* 256(2006), 1-8 ; 及 J. M. M. Millet, G. Coudurier, J. M. Herrmann, J. C. Védrine, *J. Catal.* 142(1993), 381-391) 与本申请中实施的各实施例及比较例的结果,以及除本申请中实施的各实施例和比较实施例外部的内部实验研究结果的组合使得可进行以下的陈述:

[0289] 1. 在用来获得催化剂成型体 K^* 的对成型体 V 所进行的热处理结束后,借助于扫描电子显微镜 (SEM) 与能量色散 X-射线分析 (EDX) 组合实施的几何形催化剂成型体 K^* 的研究表明:在每一种情况下预形成的细碎的起始材料 A1 粒子在所得催化剂成型体 K^* 中外观上保持不变。

[0290] 2. 对除不使用细碎的起始材料 A1 外以相同方式生产的几何形催化剂成型体 K^* 和对照成型体 K^{*v} 的 X-射线衍射图的研究表明:催化剂成型体 K^* 的活性材料中组分 T 及对照成型体 K^{*v} 中所形成的多元素氧化物材料都基本上由相同晶相组成,对于这些晶相的类型或对于其定量分布(重量%,以特定总重量计)几乎不存在任何差别。起始材料 A1、A2 的粒径最多以微小程度影响上述晶相的形成。

[0291] 3. 就根据本发明生产的几何形催化剂成型体 K 和非根据本发明生产的几何形催化剂成型体 K^* 的使用而言,其制备过程的区别特别在于:粒径 d_{50}^{A1} 和 d_{50}^{A2} 的值不同,且特定组分 T 具有基本上相同的化学计量式,特定起始材料 A1 具有基本上相同的化学计量式,化学计量系数 a 仅稍有不同;当二者作为催化剂用于丙烯至丙烯醛的非均相催化部分气相氧化时,从长期运行来看,除几乎察觉不到的 Mo 损失外,皆呈现出,特定多元素氧化物活性材料 I 的经验化学计量式基本上保持不变,但起始活性相当时失活速率明显不同。更详细的研究表明:达到相同失活程度时特定 Mo 损失彼此明显不同,但大体上与达到该点时各自所需的部分氧化的操作时间有关。因此,技术文献中也多次报告的 Mo 的流失不能构成失活的主要机理。

[0292] 4. 在独立生产未使用过的几何形催化剂成型体 K 和 K^* 的多元素氧化物 I 活性材料中存在的晶相,并独立使用每种晶相作为活性材料用于丙烯至丙烯醛的非均相催化部分氧化的情况下,得到的丙烯醛形成的活性和选择性远低于使用几何形催化剂成型体 K 和 K^* 的每一种时的情况。使用对照成型体 K^{*v} (参见“2”)作为催化剂用于丙烯至丙烯醛的非均相催化部分气相氧化,得到了定性的类似结果。

[0293] 5. 在通过几何形催化剂成型体 K^* 和 K 催化的丙烯至丙烯醛的部分气相氧化的长期运行中,催化剂成型体的多元素氧化物 I 活性材料中随时间形成新的晶相,其在新制得的、未使用过的催化剂成型体 K^* 和 K 中检测不到,并且其具有化学计量式 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 。

[0294] 6. 根据“5”,长期运行中固定催化剂床的失活速率与结晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的形成速率有关。

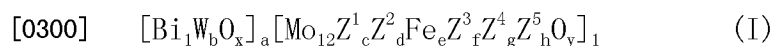
[0295] 7. 在独立制备结晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 并用其作为活性材料用于丙烯至丙烯醛的非均相催化部分气相氧化的情况下, 所得的活性远低于使用几何形催化剂成型体 K 和 K^* 的情况。然而, 得到的丙烯醛形成的选择性与使用几何形催化剂成型体 K 和 K^* 的情况下所确立的类似。

[0296] 总之, 上文中的陈述使得可进行以下解释。在几何形催化剂成型体 K 和 K^* 的生产期间, 使待部分氧化的有机物质 (例如丙烯) 活化的实际的催化活性材料通过迁移过程在组分 T 的内表面上形成非晶态钼酸铋的薄层。氧由组分 T 供应至该层, 这样能使气相中存在的分子氧活化。 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 组分作为 Bi 储存物起作用, 且 T 组分作为 Mo 储存物起作用。在部分氧化期间持续进行的迁移过程的基础上, 催化活性非晶态钼酸铋不断重新形成, 但其本身同时连续转化为基本上没有活性的结晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 。随着已形成的结晶 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 总量增加, 催化活性非晶态钼酸铋的重新形成和 / 或其供应活性氧的能力明显减弱。该关系支配几何形催化剂成型体 K^* 和 K 的失活。构成失活现象基础的迁移和相转化过程由化学计量系数 a (由 Bi : Mo 的摩尔比) 和粒径 d_{50}^{41} 及 d_{50}^{42} 二者决定。起始材料 A2 中相对较粗的粒子减弱消耗过程。起始材料 A2 中小粒子促进目标产物形成的初始选择性。高 a 值促进结晶钼酸铋的形成。

[0297] 就应用而言合适的是, 如德国申请 102008040093.9 和 102008040094.7 (尤其有利地根据申请 102008040094.7 的实施例 I.3) 中所述以工业规模生产本发明催化剂成型体 K (和全部工作实施例 B1 至 B8 和比较实施例 V1 至 V6), 。

[0298] 因而, 本申请尤其包括下列本发明实施方案:

[0299] 1. 一种制备几何形催化剂成型体 K 的方法, 该催化剂成型体 K 包括化学计量通式 I 的多元素氧化物 I 作为活性材料



[0301] 其中

[0302] Z^1 = 选自镍和钴的一种或多种元素,

[0303] Z^2 = 选自碱金属、碱土金属和铈的一种或多种元素,

[0304] Z^3 = 选自磷、砷、硼、锑、锡、铈、钒、铬和铋的一种或多种元素,

[0305] Z^4 = 选自硅、铝、钛、钨和锆的一种或多种元素,

[0306] Z^5 = 选自铜、银、金、钇、镧和镧系元素的一种或多种元素,

[0307] $a = 0.1$ 至 3 ,

[0308] $b = 0.1$ 至 10 ,

[0309] $c = 1$ 至 10 ,

[0310] $d = 0.01$ 至 2 ,

[0311] $e = 0.01$ 至 5 ,

[0312] $f = 0$ 至 5 ,

[0313] $g = 0$ 至 10 ,

[0314] $h = 0$ 至 1 , 且

[0315] x, y = 由 I 中除氧以外的元素的化合价及出现频次决定的数值,

[0316] 其中

[0317] - 预先形成具有以长度单位 μm 计粒径 d_{50}^{41} 的细碎的混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 作为起始

材料 A1, 条件为 $1 \mu\text{m} \leq d_{50}^{41} \leq 10 \mu\text{m}$;

[0318] - 在水性介质中使用多元素氧化物 I 的组分 $T = [\text{Mo}_{12}\text{Z}_c^1\text{Z}_d^2\text{Fe}_e\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5\text{O}_y]_1$ 中除氧以外的元素的源以获得均匀的水性混合物 M, 条件为:

[0319] - 在制备水性混合物 M 时所使用的每种源均通过直径 $d_{90}^Q \leq 5 \mu\text{m}$ 的分散度 Q,

[0320] 且

[0321] - 该水性混合物 M 包括化学计量式 I^* 的元素 Mo、 Z^1 、 Z^2 、Fe、 Z^3 、 Z^4 及 Z^5

[0322] $\text{Mo}_{12}\text{Z}_c^1\text{Z}_d^2\text{Fe}_e\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5$ (I^*);

[0323] - 通过干燥和调节分散度 d_{90}^{42} , 使用该水性混合物 M 以获得具有以长度单位为 μm 计粒径 d_{90}^{42} 的细碎的起始材料 A2, 条件为 $200 \mu\text{m} \geq d_{90}^{42} \geq 20 \mu\text{m}$;

[0324] - 将起始材料 A1 和起始材料 A2, 或起始材料 A1、起始材料 A2 和细碎的成型助剂, 彼此混合以形成细碎的起始材料 A3, 条件为该起始材料 A3 包括通过起始材料 A1 和 A2 引入起始材料 A3 的多元素氧化物 I 中除氧以外的化学计量式 I^{**} 的元素

[0325] $[\text{Bi}_1\text{W}_b]_a[\text{Mo}_{12}\text{Z}_c^1\text{Z}_d^2\text{Fe}_e\text{Z}_f^3\text{Z}_g^4\text{Z}_h^5]_1$ (I^{**}),

[0326] - 使用细碎的起始材料 A3 来形成几何成型体 V, 且

[0327] - 在提高的温度下热处理该成型体 V 以获得几何形催化剂成型体 K,

[0328] 其中产物的 F 值

[0329] $(d_{50}^{41})^{0.7} \bullet (d_{90}^{42})^{1.5} \bullet (a^{-1}) \geq 820$.

[0330] 2. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 830$ 。

[0331] 3. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 840$ 。

[0332] 4. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 850$ 。

[0333] 5. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 870$ 。

[0334] 6. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 900$ 。

[0335] 7. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 950$ 。

[0336] 8. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 1000$ 。

[0337] 9. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 1050$ 。

[0338] 10. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 1100$ 。

[0339] 11. 根据实施方案 1 的方法, 其中 $F \geq 1150$ 。

[0340] 12. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 2500$ 。

[0341] 13. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 2400$ 。

[0342] 14. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 2200$ 。

[0343] 15. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 2000$ 。

[0344] 16. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 1900$ 。

[0345] 17. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 1800$ 。

[0346] 18. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 1700$ 。

[0347] 19. 根据实施方案 1 至 11 中任一项的方法, 其中 $F \leq 1500$ 。

[0348] 20. 根据实施方案 1 至 19 中任一项的方法, 其中化学计量系数 a 为 0.2 至 2。

[0349] 21. 根据实施方案 1 至 19 中任一项的方法, 其中化学计量系数 a 为 0.4 至 1.5。

[0350] 22. 根据实施方案 1 至 19 中任一项的方法, 其中化学计量系数 a 为 0.5 至 1。

- [0351] 23. 根据实施方案 1 至 22 中任一项的方法,其中 $1.2\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 8\ \mu\text{m}$ 。
- [0352] 24. 根据实施方案 1 至 22 中任一项的方法,其中 $1.5\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 6\ \mu\text{m}$ 。
- [0353] 25. 根据实施方案 1 至 22 中任一项的方法,其中 $1.5\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 4\ \mu\text{m}$ 。
- [0354] 26. 根据实施方案 1 至 22 中任一项的方法,其中 $2\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{A1} \leq 3\ \mu\text{m}$ 。
- [0355] 27. 根据实施方案 1 至 26 中任一项的方法,其中 $170\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 30\ \mu\text{m}$ 。
- [0356] 28. 根据实施方案 1 至 26 中任一项的方法,其中 $150\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 40\ \mu\text{m}$ 。
- [0357] 29. 根据实施方案 1 至 26 中任一项的方法,其中 $130\ \mu\text{m} \geq d_{90}^{A2} \geq 50\ \mu\text{m}$ 。
- [0358] 30. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 4\ \mu\text{m}$ 。
- [0359] 31. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 3\ \mu\text{m}$ 。
- [0360] 32. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 2\ \mu\text{m}$ 。
- [0361] 33. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 1\ \mu\text{m}$ 。
- [0362] 34. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 0.8\ \mu\text{m}$ 。
- [0363] 35. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 0.5\ \mu\text{m}$ 。
- [0364] 36. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 0.3\ \mu\text{m}$ 。
- [0365] 37. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中所使用的每种源的 $d_{90}^O \leq 0.2\ \mu\text{m}$ 。
- [0366] 38. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中在该水性混合物 M 的制备期间,所使用的每种源都经过胶态溶液或真溶液的状态。
- [0367] 39. 根据实施方案 1 至 29 中任一项的方法,其中该组分 T 包括元素 Si,且在该水性混合物 M 的制备期间,所使用的除硅以外的元素的每种源都经过真溶液的状态,且所使用的元素 Si 的源为硅溶胶。
- [0368] 40. 根据实施方案 1 至 39 中任一项的方法,其中细碎的起始材料 A2 通过喷雾干燥水性混合物 M 而获得。
- [0369] 41. 根据实施方案 1 至 40 中任一项的方法,其中水性混合物 M 包括至少一种选自以下的辅助物质: NH_4OH 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4NO_3 、尿素、 NH_4CHO_2 、 H_2CO_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 NH_4Cl 、 HCl 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、草酸铵和上述化合物的水合物。
- [0370] 42. 根据实施方案 1 至 41 中任一项的方法,其中 $Z^1 = \text{Co}$ 。
- [0371] 43. 根据实施方案 1 至 42 中任一项的方法,其中 $Z^2 = \text{K}$ 、 Cs 和 / 或 Sr 。
- [0372] 44. 根据实施方案 1 至 43 中任一项的方法,其中 $Z^4 = \text{Si}$ 。
- [0373] 45. 根据实施方案 1 至 44 中任一项的方法,其中 b 为 0.5 至 3。
- [0374] 46. 根据实施方案 1 至 44 中任一项的方法,其中 b 为 1 至 2.5。
- [0375] 47. 根据实施方案 1 至 46 中任一项的方法,其中 c 为 3 至 8。
- [0376] 48. 根据实施方案 1 至 46 中任一项的方法,其中 c 为 4 至 7。
- [0377] 49. 根据实施方案 1 至 48 中任一项的方法,其中 d 为 0.02 至 2。

- [0378] 50. 根据实施方案 1 至 48 中任一项的方法,其中 d 为 0.03 至 1。
- [0379] 51. 根据实施方案 1 至 48 中任一项的方法,其中 d 为 0.05 至 0.5。
- [0380] 52. 根据实施方案 1 至 51 中任一项的方法,其中 e 为 0.1 至 4.5。
- [0381] 53. 根据实施方案 1 至 51 中任一项的方法,其中 e 为 1 至 4。
- [0382] 54. 根据实施方案 1 至 53 中任一项的方法,其中 g 为 0.1 至 8。
- [0383] 55. 根据实施方案 1 至 53 中任一项的方法,其中 g 为 0.5 至 3。
- [0384] 56. 根据实施方案 1 至 55 中任一项的方法,其中细碎的混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_b\text{O}_x$ 为混合氧化物 $\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}$ 。
- [0385] 57. 根据实施方案 1 至 56 中任一项的方法,其中使细碎的起始材料 A1、细碎的起始材料 A2 和包括细碎的疏水硅石的成型助剂彼此混合,以得到该细碎的起始材料 A3。
- [0386] 58. 根据实施方案 1 至 57 中任一项的方法,其中使细碎的起始材料 A1、细碎的起始材料 A2 和包括细碎的石墨的成型助剂彼此混合,以得到该细碎的起始材料 A3。
- [0387] 59. 根据实施方案 1 至 58 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是通过压实细碎的起始材料 A3 而由该细碎的起始材料 A3 形成的。
- [0388] 60. 根据实施方案 59 的方法,其中该压实通过挤出或压片而实现。
- [0389] 61. 根据实施方案 1 至 60 中任一项的方法,其中该几何成型体 V 是环。
- [0390] 62. 根据实施方案 61 的方法,其中该环成型体 V 的侧向抗碎强度 SCS 满足条件 $12\text{N} \leq \text{SCS} \leq 25\text{N}$ 。
- [0391] 63. 根据实施方案 1 至 60 中任一项的方法,其中该几何成型体 V 是球体。
- [0392] 64. 根据实施方案 1 至 60 中任一项的方法,其中该几何成型体 V 是实心圆柱体。
- [0393] 65. 根据实施方案 61 或 62 的方法,其中该环的外径 = 2 至 10mm,高度 = 2 至 10mm 且壁厚为 1 至 3mm。
- [0394] 66. 根据实施方案 63 的方法,其中该球体直径为 2 至 10mm。
- [0395] 67. 根据实施方案 64 的方法,其中该实心圆柱体的外径 = 1 至 10mm 且高度为 2 至 10mm。
- [0396] 68. 根据实施方案 1 至 58 中任一项的方法,其中几何成型体 V 是通过将细碎的起始材料 A3 借助液体黏结剂涂覆至几何形载体成型体的表面而由该细碎的起始材料 A3 形成的。
- [0397] 69. 根据实施方案 1 至 68 中任一项的方法,其中在该成型体 V 的热处理期间,超过 350°C 的温度但不超过 600°C 的温度。
- [0398] 70. 根据实施方案 1 至 68 中任一项的方法,其中在该成型体 V 的热处理期间,超过 420°C 的温度但不超过 500°C 的温度。
- [0399] 71. 根据实施方案 1 至 70 中任一项的方法,其中该热处理是在空气存在下进行的。
- [0400] 72. 根据实施方案 1 至 67 中任一项或根据实施方案 69 至 71 中任一项的方法,其中该催化剂成型体 K 是非负载型催化剂成型体 K,且在其制备过程之后进行研磨过程以得到细碎的材料,并将该细碎的材料借助液体黏结剂涂覆至几何形载体成型体的表面。
- [0401] 73. 根据实施方案 1 至 72 中任一项的方法,其中该细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{50}^{42} 满足条件 $10\ \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 50\ \mu\text{m}$ 。
- [0402] 74. 根据实施方案 1 至 72 中任一项的方法,其中该细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{50}^{42}

满足条件 $20 \mu\text{m} \leq d_{50}^{42} \leq 40 \mu\text{m}$ 。

[0403] 75. 根据实施方案 1 至 74 中任一项的方法, 其中产物的 F^* 值

[0404] $(d_{50}^{41})^{0.7} \cdot (d_{50}^{42})^{0.7} \cdot (a^{-1})$

[0405] 满足条件 $F^* \geq 15$, 其中这两种粒径 d_{50} 均以长度单位 μm 计。

[0406] 76. 根据实施方案 1 至 75 中任一项的方法, 其中细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{90}^{42} 与细碎的起始材料 A2 的粒径 d_{10}^{42} 的比率在 5 至 20 的范围内。

[0407] 77. 一种催化剂成型体, 其可通过实施方案 1 至 76 中任一项的方法获得。

[0408] 78. 一种可通过将催化剂成型体研磨而获得的催化剂, 该催化剂成型体是非负载型催化剂成型体, 且可通过实施方案 1 至 67 中任一项的方法获得。

[0409] 79. 一种用于在催化剂床上非均相催化部分气相氧化包括 3 至 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括根据实施方案 77 的催化剂成型体或根据实施方案 78 的催化剂。

[0410] 80. 根据实施方案 79 的方法, 其是用于将丙烯非均相催化部分气相氧化至丙烯醛的方法。

[0411] 81. 根据实施方案 79 的方法, 其是用于将异丁烯非均相催化部分气相氧化至甲基丙烯醛的方法。

[0412] 82. 根据实施方案 79 的方法, 其是用于将丙烯氨氧化至丙烯腈的方法或用于将异丁烯氨氧化至甲基丙烯腈的方法。

[0413] 83. 一种根据实施方案 77 的催化剂成型体或根据实施方案 78 的催化剂的用途, 作为催化剂用于包括 3 至 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的方法中。

[0414] 84. 根据实施方案 83 的用途, 用于将丙烯非均相催化部分气相氧化至丙烯醛、将异丁烯非均相催化部分气相氧化至甲基丙烯醛的方法中, 或者用于将丙烯氨氧化至丙烯腈或将异丁烯氨氧化至甲基丙烯腈的方法中。

[0415] 实施例和对比例:

[0416] 1) 具有以下化学计量式的活性材料的本发明的环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和对照的环形非负载型催化剂成型体 V1 至 V6 的制备:

[0417] $[\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}]_a [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_{1-a}$

[0418] a) 细碎的起始材料 A1-1 至 A1-5 ($\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5} = 1/2\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \cdot 1\text{WO}_3$) 的制备

[0419] 在具有错臂搅拌器的 1.75m^3 不锈钢夹套容器 (水流经夹套空间用来控温) 中, 在 25°C 下于 20 分钟内将 25°C 的 241.7kg 钨酸 (74.1 重量%的 W, 平均粒径 (制造商根据 ASTM B330 测定) 为 0.4 至 $0.8 \mu\text{m}$, 灼烧损失 (在 750°C 下于空气中 2 小时) $6-8$ 重量%, 堆积密度 $5-8$ 克 / 英寸³, H. C. Starck, D-38615 Goslar) 分批搅拌 (70rpm) 至 25°C 的 780kg 存在于硝酸中的硝酸铋水溶液 (11.2 重量%的 Bi; 游离的硝酸: 3 至 5 重量%; 使用硝酸由 Sidech S. A., 1495 Tilly, Belgium 的铋金属制备, 铋金属纯度: > 99.997 重量%的 Bi, $< 7\text{mg/kg}$ 的 Pb, 各自 $< 5\text{mg/kg}$ 的 Ni、Ag、Fe, 各自 $< 3\text{mg/kg}$ 的 Cu、Sb, 及各自 $< 1\text{mg/kg}$ 的 Cd、Zn) 中。随后将所得的水性混合物在 25°C 下再搅拌 3 小时且随后进行喷雾干燥。喷雾干燥是在 Niro FS 15 旋转盘式喷雾塔中以热空气并流的形式来实现, 该喷雾塔的气体入口温度为 $300 \pm 10^\circ\text{C}$, 气体出口温度为 $100 \pm 10^\circ\text{C}$, 圆盘转速为 18000rpm, 通过量为 $200\text{l} / \text{小时}$ 且空气

流率为 $1800\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$ 。所得喷雾粉末的灼烧损失为 12.8 重量% (在瓷坩埚 (其在 900°C 下已煅烧至恒重) 中在空气气氛下在 600°C 煅烧 3 小时) 且 (在分散压力为 1.1 巴绝压时) d_{50} 为 $28.0\text{ }\mu\text{m}$ ($d_{10} = 9.1\text{ }\mu\text{m}$, $d_{90} = 55.2\text{ }\mu\text{m}$)。下文中表 1 给出了喷雾粉末的代表性 d_x 值与所使用的绝对分散压力的关系概述:

[0420] 表 1

[0421]

	2巴	1.5巴	1.2巴	1.1巴
$d_{10} (\text{ }\mu\text{m})$	0.91	1.17	3.4	9.1
$d_{50} (\text{ }\mu\text{m})$	5.8	8.5	19.7	28.0
$d_{90} (\text{ }\mu\text{m})$	27.5	34.3	47.2	55.2

[0422] 随后在 25°C 下于排出捏和机中经过 30 分钟用 16.7 重量% (基于喷雾粉末的重量计) 的水将所得的喷雾粉末转化为膏糊, 并借助于挤出机挤出至直径 6mm 的挤出物。将其切成 6cm 段, 在空气气氛下于 3- 区带式干燥器上实施干燥, 且在每个区中于 $90\text{--}95^\circ\text{C}$ (1 区)、 115°C (2 区) 和 125°C (3 区) 的温度下的停留时间为 120 分钟, 且随后在 830°C 范围的温度下实施热处理 (煅烧; 在具有空气流的旋转管式炉中 (减压 0.3 毫巴, $200\text{米}^3(\text{STP})/\text{小时}$ 的空气, $50\text{kg}/\text{小时}$ 的挤出物, 速度: 1rpm))。在精确设定煅烧温度中重要的是, 其必须根据期望的煅烧产物的相组成调节, 但另一方面煅烧材料具有 $\geq 0.2\text{米}^2/\text{克}$ 的 BET 表面积。期望相是 WO_3 (单斜晶系) 及 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ (斜方晶系); 此处不希望存在 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ (钨铋矿)。煅烧后 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 化合物的含量应大于 5 强度% (以 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 在 X- 射线粉末衍射图中在 $2\theta = 28.4^\circ$ (CuK α 辐射) 处反射强度与 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 在 $2\theta = 30.0^\circ$ 处反射强度的比率 (int. r.) 来计算), 因此制备过程应重复进行, 且应该升高煅烧温度或同一煅烧温度下的停留时间, 直至该值达到或低于上述限值为止。使用来自 Hosokawa Alpine AG, Augsburg 的 500BQ 双向交叉流动分级磨机以 2500rpm 和不同通量研磨如此获得的预形成的煅烧混合氧化物, 以产生表 2 中针对起始材料 A1-1 至 A1-5 所指定的值, 作为粒径分布参数 (在分散压力为 2.0 巴绝压下测得)、作为 BET 表面积 (BET) 和作为 $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$ 含量 (int. r.)。图 1 还详细示出了在 2.0 巴绝压的分散压力下所测量的 A1-1 至 A1-4 的粒径分布 (横坐标表示以对数刻度表示的粒径 $d_x^{41} (\text{ }\mu\text{m})$); 纵坐标表示具有特定直径或较小直径的特定细碎起始材料 A1 (A1-1 (▲); A1-2 (●); A1-3 (◆) 和 A1-4 (■)) 的体积比 (体积%))。表 3 以起始材料 A1-2 为例, 列出了分散压力对起始材料 A1 的粒径分布的影响。在起始材料 A1-1 的情况下, 在交叉流动分级磨机中研磨之后, 在螺旋喷射磨机中实施进一步研磨; 在起始材料 A1-5 的情况下, 仅在冲击板磨机中温和磨碎。在下文 c) 中所述的进一步处理之前, 使不同的细碎的起始材料 A1-1 至 A1-5 分多份每份 20kg, 在具有混合刀片和切割刀片 (混合刀片速度: 60rpm , 切割刀片速度: 3000rpm) 的倾斜式混合器中混合, 在 5 分钟内与来自 Degussa 的 0.5 重量% (以特定的细碎起始材料 A1 计) 的 Sipernat[®] D17 细碎的疏水 SiO_2 (堆积密度: $150\text{克}/\text{升}$; SiO_2 粒子的 d_{50} (根据 ISO 13320-1 激光衍射) = $10\text{ }\mu\text{m}$, 比表面积 (根据 ISO 5794-1, Annex D 氮气吸附) = $100\text{米}^2/\text{克}$) 均匀混合。

[0423] 表 2

[0424]

起始材料 1	磨碎	$d_{10}^{A1} / \mu m$	$d_{50}^{A1} / \mu m$	$d_{90}^{A1} / \mu m$	BET $/m^2 \cdot g^{-1}$	Int. r./ Int.-%
A1-1	另外的螺旋 喷射研磨机	0.78	1.60	3.3	1.9	4
A1-2	分级磨机, 低 通量	0.92	2.10	4.7	1.2	4
A1-3	分级磨机, 中 等通量	1.05	2.45	5.9	0.8	3
A1-4	分级磨机, 高 通量	1.10	3.0	13.9	0.5	4
A1-5	冲击板磨机	1.45	5.0	21	0.1	0

[0425] 表 3

[0426]

分散压力/巴绝压	$d_{10}^{A1-2} / \mu m$	$d_{50}^{A1-2} / \mu m$	$d_{90}^{A1-2} / \mu m$
1.1	0.70	1.25	3.0
2.0	0.92	2.10	4.7
4.5	1.20	4.5	62

[0427] b) 细碎的起始材料 A2-1 至 A2-7 ($Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{3.0}Si_{1.6}K_{0.08}$) 的制备

[0428] 在具有错臂搅拌器的 1.75 米³ 水加热不锈钢夹套容器中, 通过在 60°C 下于 1 分钟内边搅拌 (70rpm) 边将温度为 60°C 的 1.075kg 氢氧化钾水溶液 (47.5 重量% KOH) 和随后经由差式计量称以 600kg/h 的计量流率将温度为 25°C 的 237.1kg 四水合七钼酸铵 (粒径 $d < 1mm$ 的白色晶体, 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-38642Goslar) 计量至在温度为 60°C 的 660 升水中来制备溶液 A, 且将所得略微浑浊溶液在 60°C 下搅拌 60 分钟 (70rpm)。

[0429] 通过在具有错臂搅拌器的 1.75 米³ 水加热不锈钢夹套容器中在 60°C 下初始引入为温度 60°C 的 282.0kg 的硝酸钴 (II) 水溶液 (12.5 重量%的 Co, 使用硝酸由得自 MFT Metals&Ferro-Alloys Trading GmbH, D-41747Viersen 的钴金属制备, 纯度 > 99.6 重量%, < 0.3 重量%的 Ni, $< 100mg/kg$ 的 Fe, $< 50mg/kg$ 的 Cu) 来制备溶液 B, 且边搅拌 (70rpm) 边将 60°C 的 142.0kg 九水合硝酸铁 (III) 熔融物 (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%的硫酸盐, Dr. Paul Lohmann GmbH, D-81857Emmerthal) 计量至其中。随后, 将混合物再搅拌 30 分钟, 同时保持在 60°C。随后, 在保持 60°C 的同时, 将溶液 B 排放至初始引入的溶液 A 中并在 70rpm 下于 60°C 下再搅拌 15 分钟。随后, 将 25°C 的来自 Grace 的 19.9kg Ludox TM 50 的硅溶胶 (50.1 重量%的 SiO_2 ,

密度 :1.29 克 / 毫升, pH 8.5 至 9.5, 碱金属含量最高 0.5 重量%) 添加至所得水性混合物中, 随后使其在 70rpm、60℃ 再搅拌 15 分钟。

[0430] 此后, 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℃, 通量 :270kg/h) 实施喷雾干燥。通过确立表 4 中所指定的圆盘转速和空气流率, 得到喷雾粉末 (细碎的起始材料) A2-1 至 A2-6, 其粒径分布 (在分散压力为 2.0 巴绝压测得) 和灼烧损失 IL (在 600℃ 在空气气氛下灼烧 3 小时) 也示于表 4 中。另外图 2 详细示出了在 2.0 巴绝压的分散压力下测得的所选起始材料 A2 的粒径分布 (横坐标表示以对数刻度表示的粒径 d_x^{A2} (μm); 纵坐标表示具有特定直径或较小直径的特定的细碎起始材料 A2 (A2-1 (▲); A2-2 (◆) 和 A2-4 (■)) 的体积比 (体积%))。对于起始材料 A2-6, 表 5 也以举例方式示出了分散压力对起始材料 A2 的粒径分布的影响。通过对起始材料 A2-2 的反复分级以获得基本上均一的 30 μm 的粒径, 来生产起始材料 A2-7。

[0431] 表 4

[0432]

起始材料 2	喷雾器圆盘 转速 /rpm	空气速率 /m ³ (STP) · h ⁻¹	IL /重量%	d_{10}^{A2} /μm	d_{50}^{A2} /μm	d_{90}^{A2} /μm
A2-1	18 000	2100	30.0	3.9	20.3	47.1
A2-2	15 000	2100	30.0	4.5	26.3	59.6
A2-3	14 000	2100	30.0	5.6	32.5	69.1
A2-4	12 500	2100	30.0	7.0	39.4	80.3
A2-5	18 000	2000	31.5	3.2	19.7	51.5
A2-6	18 000	2200	30.5	5.2	23.6	49.5
A2-7	A2-2 的多重分级		30.0	26.1	30.0	35.0

[0433] 表 5

[0434]

分散压力/巴绝压	d_{10}^{A2-6} / μm	d_{50}^{A2-6} / μm	d_{90}^{A2-6} / μm
1.1	9.9	28.5	56.3
2.0	5.2	23.6	49.5

[0435] c) 环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和 V1 至 V6 的制备

[0436] 在具有与板方向相反旋转的刀片头 (板速度 :44rpm, 刀片头速度 :2500rpm) 的 Eirich 强力混合器 (R02 型, 容量 :3-5 升, 功率 :1.9kW, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, D-74736 Hardheim) 中使包括添加的 Sipernat[®] D17 的细碎的起始材料 A1-1 至 A1-5 与细碎的起始材料 A2-1 至 A2-7 以表 6 中所指定的组合方式, 并以其中指明的化学计量式的多金属氧化物活性材料所需的量 (报道了特定的系数 a) (总量 :在每种情况下为

3 千克) 于 5 分钟内均匀混合物。以上述全部材料计, 在每一种情况下, 另将 1 重量% 的获自 Timcal AG 的 **TIMREX**[®] T44 石墨 ($d_{50} = 20.8 \mu\text{m}$) 在轮箍混合器 (drum hoop mixer) (轮直径: 650mm, 轮筒体积: 5 升) 中以约 30rpm 的速度在 30 分钟内均匀混入。随后, 在具有两个反向旋转钢轮轴的实验室压延机中在 9 巴的压力下压实所得的混合物并使其通过网格大小为 0.8mm 的筛。随后使压实物在上述轮箍混合器中以约 30rpm 的速度在 30 分钟内与 (基于所述压实物的重量计) 另外 2.5 重量% 的所述石墨混合, 且随后如德国申请 102008040093.9 中所述在 Kilian S100 旋转压片压制机 (9- 模具压片机) (来自 Kilian, D-50735Cologne) 中在氮气气氛下压实, 从而得到几何形状为 $5 \times 3 \times 2\text{mm}$ (A (外径) $\times$ H (高度) $\times$ I (内径)) 且侧向抗碎强度 SCS 为 $20 \pm 1\text{N}$ 且质量是 125 毫克 (填充高度: 7.5–9mm, 压制力: 3.0–3.5kN) 的环形非负载型催化剂预成型体 (成型体 V)。

[0437] 对于最终的热处理, 在每一种情况下, 将在每种情况下生产的 1000 克环形非负载型催化剂预成型体 V 均匀分配于彼此并排布置的且在每一种情况下正方形底面积为 $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ (床高度: 约 15mm) 的 4 个格子之间, 首先将其在强制通风炉 (得自 Heraeus Instruments GmbH, D-63450 Hanau, 类型: K 750/2) 中在 120 分钟内从 25°C 加热至 185°C , 初始加热至 140°C 的 650 升 (STP) / 小时的空气 (代替空气流, 亦可使用由 25 体积% N_2 及 75 体积% 空气、或由 50 体积% N_2 和 50 体积% 空气、或由 75 体积% N_2 和 25 体积% 空气组成的气体流) 流经该强制通风炉。将此温度保持 1 小时且随后在 50 分钟内升高至 225°C 。在 225°C 下保持 2 小时, 然后在 23 分钟内将温度进一步升高至 270°C 。同样在该温度下保持 1 小时, 然后以 $1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的加热梯度将其升高至表 6 中所指定的最终温度 ($T_{\text{最终煅烧}}$)。将此最终温度保持 10 小时。此后, 在约 12 小时内将其冷却至 25°C 。在所有情况下最终温度都在 $(463 \pm 6)^\circ\text{C}$ 的范围内进行选择, 以在 II 中所述的负荷测试中, 在各种情况下获得基本上相同的起始活性 ($T_{210\text{h}}^s = 328 \pm 3^\circ\text{C}$)。表 6 另外示出了所制备的环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和 V1 至 V6 的重要的其它制备特征。

[0438] 表 6: 多元素氧化物活性材料具有化学计量式 $[\text{Bi}_1\text{W}_2\text{O}_{7.5}]_a [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{1.6}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$ 的不同环形非负载型催化剂成型体的制备特征

[0439]

	粉末A1	d_{50}^{A1} / μm	粉末A2	d_{90}^{A2} / μm	a	F	T _{最终煅烧} / $^{\circ}\text{C}$
V1	A1-1	1.60	A2-1	47.1	1.0	449	457
B1	A1-1	1.60	A2-4	80.3	1.0	1000	457
V2	A1-2	2.10	A2-1	47.1	1.0	543	459
B2	A1-2	2.10	A2-4	80.3	1.0	1210	459
V3	A1-3	2.45	A2-2	59.6	1.1	783	462
B3	A1-3	2.45	A2-2	59.6	1.0	862	462
B4	A1-3	2.45	A2-2	59.6	0.7	1231	465
B5	A1-3	2.45	A2-2	59.6	0.5	1723	468
B6	A1-4	3.0	A2-2	59.6	1.0	993	465
B7	A1-4	3.0	A2-3	69.1	1.0	1239	465
B8	A1-4	3.0	A2-4	80.3	1.0	1553	465
V4	A1-3	2.45	A2-5	51.5	0.96	721	464
V5	A1-3	2.45	A2-6	49.5	0.8	815	460
V6	A1-5	5.0	A2-7	35.0	1.0	639	465

[0440] II. 环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和 V1 至 V6 在通过其催化的丙烯至丙烯醛的气相部分氧化中的长期稳定性的测定

[0441] 为了测定环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和 V1 至 V6 在通过其催化的丙烯至丙烯醛的气相部分氧化中的长期稳定性,对环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和 V1 至 V6 进行下文所述的负荷测试:

[0442] 在每一种情况下,在反应气体混合物的流动方向上从顶部向下如下装添反应管(V2A 钢;外径 21mm,壁厚 3mm,内径 15mm,长度 120cm):

[0443] 第 1 段:长度约 30cm

[0444] 40 克直径为 1.5 至 2.0mm 的滑石球体(得自 CeramTec 的 C220 滑石)作为预备床(热区)。

[0445] 第 2 段:长度约 70cm

[0446] 90 克特定环形非负载型催化剂成型体和 10 克与特定非负载型催化剂成型体具有相同的环几何形状的滑石环(得自 CeramTec 的 C220 滑石)的均匀混合物作为固定催化剂床。

[0447] 在每一种情况下,反应管的温度都借助于具有在每一种情况下所需要的盐浴温度 $T^s(^{\circ}\text{C})$ 的分子氮搅动的盐浴(53 重量%的硝酸钾、40 重量%的亚硝酸钠及 7 重量%的硝酸钠)来控制。

[0448] 在负荷测试期间,反应管中连续引入具有以下组成的起始反应气体混合物(空

气、聚合级丙烯和分子氮的装料气体混合物)：

[0449] 5 体积%的丙烯(聚合级)，

[0450] 9.5 体积%的分子氮，及

[0451] 85.5 体积%的 N_2 。

[0452] 出于形成新引入反应管的固定催化剂床的目的，在最初 210 小时的运行时间内，在起始反应气体混合物通过反应管的体积流率为 90 升(STP)/小时(其进入反应管的入口温度约为 30℃)时，调节 T^S 从而使得进料气体混合物单次通过反应管的丙烯转化率 C^P 连续为约 95 摩尔%(在 90 小时运行时间后，总的目标产物形成(丙烯醛+丙烯酸)的初始选择性(以单次通过反应管所转化的丙烯的摩尔量的摩尔%计)为：96(V1)；94.5(B1)；95.8(V2)；94.5(B2)；94.5(V3)；94.6(B3)；94.2(B4)；93.8(B5)；94.4(B6)；94.5(B7)；93.6(B8)；94.9(V4)；94.3(V5)及 94.9(V6))。进入反应管时的压力为 1.2 巴绝压。在相形成结束时，获得目标转化率(95 摩尔%)所需要的盐浴温度 $T_{210h}^S(^{\circ}C)$ 是对特定的固定催化剂床的特定初始活性的量度。表 7 表明，环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和 V1 至 V6 具有基本相同的初始活性。

[0453] 形成后，将引入反应管的起始反应气体混合物的体积流量升高至 200 升(STP)/小时且保持 216 小时的时段。在上述时段内，盐浴温度 T^S (与在此情况下所确定的丙烯转化率无关)保持在 380℃的恒定值(进入反应管时的压力为 1.6 巴绝压)。

[0454] 在上述压力阶段结束以后，将引入反应管的起始反应气体混合物的体积流量再次降低至为实际正常操作丙烯部分氧化而预设的 90 升(STP)/小时。将该体积流量再保持 94 小时的运行时间，与此同时再次调节盐浴温度 T^S ，从而达到预设的约 95 摩尔%的丙烯目标转化率(C^P)(以起始反应气体混合物单次通过反应管计)。

[0455] 在随后经历的共计 520 个小时的运行时间结束时，为获得目标转化率(95 摩尔%)所需的盐浴温度 $T_{520h}^S(^{\circ}C)$ 反映了负荷测试结束时每种情况下存在的特定固定催化剂床的最终活性。

[0456] 差 $T_{520h}^S(^{\circ}C) - T_{210h}^S(^{\circ}C) = \Delta T^S$ 确定了环形催化剂成型体 B1 至 B8 及 V1 至 V6 在通过其催化的丙烯部分氧化至丙烯醛(主产物)和丙烯酸(副产物)过程中的长期稳定性顺序。 ΔT^S 越小，部分氧化运行期间固定催化剂床和其中存在的环形非负载型催化剂成型体的失活速率越低。表 7 表明，本发明的特定环形非负载型催化剂成型体的稳定性值 F 越大，特定环形非负载型催化剂成型体的失活速率越低，并且其具有基本均匀的起始活性($T_{210h}^S(^{\circ}C)$)及基本均匀的总目标产物形成的最终选择性 S_{520h} (丙烯醛+丙烯酸，以单次通过反应管所转化的丙烯的摩尔量的摩尔%表示)。

[0457] 表 7

[0458]

催化剂成型 体	F	$T_{210h}^S/^\circ\text{C}$	$\Delta T^S/^\circ\text{C}$	S _{520 h} /摩尔%
V1	449	326	14	96.7
B1	1000	330	10	96.4
V2	543	326	12	96.7
B2	1210	328	8	97.0
V3	783	327	11	96.8
B3	862	326	9	96.7
B4	1231	325	5	96.7
B5	1723	325	2	96.8
B6	993	328	7	96.9
B7	1239	329	6	96.9
B8	1553	331	4	96.8
V4	721	328	11	96.8
V5	815	326	11	96.7
V6	639	325	12	96.6

[0459] 图 3(横坐标表示 d_{50}^{42} (以 μm 为单位)), 且纵坐标表示 ΔT^S (以 $^\circ\text{C}$ 为单位)) 表明, 作为对环形非负载型催化剂成型体 V1、B1、V2、B2、B3、B6、B7、B8 和 V6 的一种评价, 在每种情况下从左至右看, 各自使用的是相同的细碎的起始材料 A1 (A1-1 (▲); A1-2 (●); A1-3 (◆); A1-4 (■) 和 A1-5 (X)), 且具有恒定系数 a 和相同化学特性的细碎的起始材料 A2, 在具有基本均匀的起始活性 (T_{210h}^S) 时, 细碎的起始材料 A2 的粗化 (d_{50}^{42} 增大) 可明显降低失活速率 (ΔT^S)。

[0460] 相反, 同样考虑图 3, 在每种情况下从上至下观察表明, 各自使用的是相同的细碎的起始材料 A2, 且具有恒定系数 a 和相同化学性质的细碎的起始材料 A1, 在具有基本均匀的起始活性 (T_{210h}^S) 时, 细碎的起始材料 A1 的粗化 (d_{50}^{41} 增大) 同样可降低失活速率 (ΔT^S)。在上下文中, 失活速率对 d_{50}^{42} 的依赖性尤其明显。显然, 对照的环形非负载型催化剂 V6 也完全适合该体系, 其使用相对单分散的细碎的起始材料 A2 精心制得。由对照的非负载型催化剂 V6 不能相应地完全拟合至针对 d_{50}^{42} 的相应图中的事实可以得出以下结论: 细碎的起始材料 A2 中存在一部分相对较大的粒子对失活速率的减弱是必要的。换句话说, 在细碎的起始材料 A2 具有基本均一粒径的情况下, 出于本发明的目的, 应对此粒径进行选择以得到相对较粗的粒子。

[0461] 图 4 表明, 作为对环形非负载型催化剂预成型体 V3、B3、B4 和 B5 的一种评价 (横坐标表示化学计量系数 a 且纵坐标表示 ΔT^S (以 $^\circ\text{C}$ 表示)), 在使用相同的细碎的起始材料 A1 (A1-3) 和相同的细碎的起始材料 A2 (A2-2) 的情况下, 失活速率 (ΔT^S) 随着化学计量系

数 a 降低而明显降低。这意味着在基本相同的起始活性($T_{210h}^S=(326\pm1)^\circ\text{C}$)时,降低形成相关非负载型催化剂成型体的活性材料的多元素氧化物的摩尔比率 $n_{\text{Bi}}/n_{\text{Mo}}$ (n = 所指定特定元素的摩尔量),即使仅采取此一项措施也可使得 ΔT^S 由 11 降低至 2。在 B4 及 B5 的制备中保持 V3 制备中所使用的最终煅烧温度将进一步增大 ΔT^S 差值。

[0462] 对于具有相同化学特性的细碎的起始材料 A1 和 A2,但其粒径可变化且化学计量系数 a 也可变化,其它方面与环形非负载型催化剂成型体 B1 至 B8 和 V1 至 V6 的制备方式相同,可确定本发明稳定性值 F ,表 8 示出了其范围。

[0463] 表 8

[0464]

d_{50}^{A1} μm	d_{50}^{A2} μm	d_{90}^{A2} μm	a	F	d_{50}^{A1} μm	d_{50}^{A2} μm	d_{90}^{A2} μm	a	F
2	36.3	72.3	1	999	2.6	27.2	59.2	1	889
2	38.6	78	1	1119	2.6	29.1	60.2	1	912
2.2	36.3	72.3	1	1068	2.6	36.3	72.3	1	1200
2.2	38.6	78	1	1196	2.6	38.6	78	1	1345
2.2	27.2	59.2	0.9	879	2.6	27.2	59.2	0.9	988
2.2	29.1	60.2	0.9	901	2.6	29.1	60.2	0.9	1013
2.2	36.3	72.3	0.9	1186	2.6	36.3	72.3	0.9	1333
2.2	38.6	78	0.9	1329	2.6	38.6	78	0.9	1494
2.2	27.2	59.2	0.8	989	2.6	27.2	59.2	0.8	1111
2.2	29.1	60.2	0.8	1014	2.6	29.1	60.2	0.8	1140
2.2	36.3	72.3	0.8	1334	2.6	36.3	72.3	0.8	1500
2.2	38.6	78	0.8	1495	2.6	38.6	78	0.8	1681
2.2	27.2	59.2	0.7	1130	2.6	27.2	59.2	0.7	1270
2.2	29.1	60.2	0.7	1159	2.6	29.1	60.2	0.7	1303
2.2	36.3	72.3	0.7	1525	2.6	36.3	72.3	0.7	1714
2.2	38.6	78	0.7	1709	2.6	38.6	78	0.7	1921
2.2	27.2	59.2	0.6	1318	2.6	27.2	59.2	0.6	1482
2.2	29.1	60.2	0.6	1352	2.6	29.1	60.2	0.6	1520
2.2	36.3	72.3	0.6	1779	2.6	36.3	72.3	0.6	2000
2.2	38.6	78	0.6	1994	2.6	38.6	78	0.6	2241
2.4	27.2	59.2	1	841	2.8	27.2	59.2	1	936
2.4	29.1	60.2	1	862	2.8	29.1	60.2	1	960
2.4	36.3	72.3	1	1135	2.8	36.3	72.3	1	1264
2.4	38.6	78	1	1271	2.8	38.6	78	1	1416
2.4	27.2	59.2	0.9	934	2.8	27.2	59.2	0.9	1041
2.4	29.1	60.2	0.9	958	2.8	29.1	60.2	0.9	1067
2.4	36.3	72.3	0.9	1261	2.8	36.3	72.3	0.9	1404
2.4	38.6	78	0.9	1413	2.8	38.6	78	0.9	1574
2.4	27.2	59.2	0.8	1051	2.8	27.2	59.2	0.8	1171
2.4	29.1	60.2	0.8	1078	2.8	29.1	60.2	0.8	1200
2.4	36.3	72.3	0.8	1418	2.8	36.3	72.3	0.8	1580
2.4	38.6	78	0.8	1589	2.8	38.6	78	0.8	1770
2.4	27.2	59.2	0.7	1201	2.8	27.2	59.2	0.7	1338
2.4	29.1	60.2	0.7	1232	2.8	29.1	60.2	0.7	1372
2.4	36.3	72.3	0.7	1621	2.8	36.3	72.3	0.7	1806
2.4	38.6	78	0.7	1816	2.8	38.6	78	0.7	2023
2.4	27.2	59.2	0.6	1401	2.8	27.2	59.2	0.6	1561
2.4	29.1	60.2	0.6	1437	2.8	29.1	60.2	0.6	1600
2.4	36.3	72.3	0.6	1891	2.8	36.3	72.3	0.6	2107
2.4	38.6	78	0.6	2119	2.8	38.6	78	0.6	2360

[0465] 图5概要性地示出了环形非负载型催化剂成型体B1至B8(◆)及V1至V6(◇)的所述负荷测试中所测定的 ΔT^s (以℃表示,作为纵坐标)与相应稳定性值F(作为横坐标)

的关系曲线。

[0466] III. 根据本发明制备的环形催化剂成型体 K ($F = 1091$) 和未根据本发明制备的环形催化剂成型体 K* ($F = 803$) 在其失活状态下和在其未使用过的状态下的晶相组成的测定。

[0467] 在两种情况下,失活是在其作为催化剂用于丙烯至丙烯醛的非均相催化部分气相氧化期间在相当的运行条件下于盐浴冷却的管状反应器中完成,如文件 WO 2005/42459 和 WO 2005/49200 中所述。如 I 中所述生产这两种环形催化剂成型体。对于催化剂成型体 K, d_{90}^{41} 为 $2\ \mu\text{m}$, d_{90}^{42} 为 $72\ \mu\text{m}$ 且 a 为 0.91。在催化剂成型体 K* 的情况下, d_{50}^{41} 为 $2\ \mu\text{m}$, d_{90}^{42} 为 $60\ \mu\text{m}$ 且 a 为 0.94。

[0468] 如 II 中所述测定的两种催化剂成型体的起始活性在 $T_{210h}^S = 317 \pm 5^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0469] 图 6 示例性地示出了环形催化剂成型体 K 在未使用过的状态下的 X-射线粉末衍射图,而图 7 则示例性地示出了环形催化剂成型体 K 在失活状态下的 X-射线粉末衍射图,该环形催化剂成型体 K 在丙烯至丙烯醛的非均相催化部分气相氧化期间失活(从热点区卸载的样品)。横坐标表示以 2θ 刻度的衍射角度且纵坐标表示衍射的 X-辐射的绝对强度。

[0470] X-射线衍射图的分析(参见,例如 Moderne **Röntgenbeugung** [Modern X-ray Diffraction], Spieß-Schwarzer-Behnken-Teichert, Vieweg+Teubner(2005); R. A. Young, The Rietveld Methode, IUCr, Oxford University Press(1995); 和 H. Krischner, **Röntgenstrukturanalyse** und Rietveldmethode [X-Ray structural analysis and Rietveld method], Vieweg Lehrbuch, 5th edition, Brunswick(1994)) 使得可确定定性和定量的晶相组成。确定定性晶相组成的基础在于以下事实:晶相混合物的 X-射线衍射图是其中存在的不同单一晶相的 X-射线衍射图的加权和。由于多元素氧化物 I 活性材料的元素组成已知,因此可限定在上述元素存在时原则上可能形成的那些晶相。

[0471] 其 X-射线粉末衍射图于相应数据收集资料中对于公众而言是可获得的(例如, The International Centre of Diffraction Data(ICDD),其总部位于 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA, USA, 19073-3273)。因而, X-射线衍射图中存在的反射峰的位置与来自数据收集资料的简单比较,使得可以确定定性晶相组成(即,所存在的单一相的类型)。为了定量确定晶相组成还需要的(特定相的)晶体结构同样可以取自相应资料库(例如 the Inorganic Crystal Structure Database(ICSD) of the Fachinformationszentrum(FIZ) D-76102 Karlsruhe)。

[0472] 定量相组成的常规方法是在 X-射线衍射图中找出所存在的特定单一晶相的分离较好的反射峰,且参照标准品由其相对强度确定单一相的相对重量比。

[0473] 然而,在含有多个相的更为复杂的情况下,单一衍射线的分离经常是不可能的。因此,此时,对定性相分析中发现的那些晶相的粉末衍射图的重叠部分根据 Rietveld 进行模拟。该包络线优选与通过“最小二乘”法所测的混合物的 X-射线粉末衍射图匹配,其中单一粉末衍射图的结构模型的参数可变(多相 Rietveld 方法)。

[0474] 因而,应该以相特异性“比例因子(scaling factor)”的形式来考虑特定晶相的粉末衍射图全部线的强度,而非特定晶相的单一线强度。

[0475] 根据 Hill 和 Howard 提出的关联式(J. Appl. Cryst. 20(1987)467-474),特定比例

因子通过相应相的晶体结构（其单元晶格的构造）的特征常数（该常数储存在 ICSD 数据库中）与相混合物中特定晶相的相对重量比相关联，这使得可由比例因子确定相对重量比。多相 Rietveld 方法用于定量相组成的分析具有相当大的优点的原因在于：在 X-射线衍射图的记录中，不需要另外使用材料标准品，这是因为在该方法中“标准品”存在于单一相的已知晶体结构中。

[0476] 在该情况下，X-射线衍射图借助于 Bruker AXS GmbH, D-76187 Karlsruhe 为此所开发的 DIFFRAC^{plus}TOPAS 软件包进行分析。

[0477] 对于未使用过的环形催化剂成型体 K、K* 而言，得到以下晶相组成（以基于特定总重的重量%表示）：

[0478]

晶相	K	K*
$\beta - (\text{Co}, \text{Fe}^{\text{II}}) \text{MoO}_4$	44	38
$\text{Bi}_1\text{W}_1\text{O}_{4.5}$	13	11
WO_3	8	7
MoO_3	9	7
$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$	20	29
$\alpha - (\text{Co}, \text{Fe}^{\text{II}}) \text{MoO}_4$	7	8
CoWO_4	0	0
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0	0

[0479] 在特定非均相催化丙烯部分氧化运行多年后（在两种情况下均 > 2 年），在特定固定催化剂床的相当失活程度下相应的晶相分析得到以下结果（数值“1”表示该分析是基于从固定催化剂床的热点区卸载的样品；数值“2”表示该分析是基于从固定催化剂床的主区卸载的样品），所报道的数字同样是以基于特定总重的重量%计：

[0480]

晶相	K-1	K*-1	K-2	K*-2
$\beta - (\text{Co}, \text{Fe}^{\text{II}}) \text{MoO}_4$	46	46	47	38
WO_3	2	7	7	8
$\alpha - (\text{Co}, \text{Fe}^{\text{II}}) \text{MoO}_4$	8	13	6	11
MoO_3	0	4	7	8
$\text{Bi}_1\text{W}_1\text{O}_{4.5}$	-0.7/J	-2.5/J	-0.6/J	-1.5/J

$\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$	-2/J	-9/J	-0.7/J	-3.5/J
CoWO_4	+2.7/J	+3/J	+0.6/J	$\pm 0/J$
$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	+1.1/J	+3.5/J	+0.7/J	+2.5/J

[0481] 在最后四种晶相的情况下,平均形成(+)及降解(-)速率是以重量%/年报道。

[0482] 在环形催化剂成型体 K^* 的情况下, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的明显较高的形成速率尤其较好地与明显较高的失活速率相关。

[0483] 考虑到特定 α -、 β - MoO_4 相中定量的Co和 Fe^{II} 含量以及该比例随特定运行时间而变化,所以不可能精确阐述。

[0484] CoWO_4 及 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的形成和 $\text{Bi}_1\text{W}_1\text{O}_{4.5}$ 的降解表明,环形非负载型催化剂的起始材料间已发生了转移的过程。除多种不同的其它转移和相转化过程以外,其对于催化活性的影响比较有限, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的形成控制失活。在所述的其它过程中应强调的过程是 MoO_3 经过气相的损失, $\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$ 中存在的三价铁的减少(其与 β -(Co, Fe^{II}) MoO_4 中铁富集有关)及富含Co的相 α -(Co, Fe^{II}) MoO_4 和 CoWO_4 的形成,和 β -(Co, Fe^{II}) MoO_4 相中的晶体生长(这可由线宽的变化来识别)(在未使用过的环形催化剂成型体K、 K^* 的情况下约40至60纳米,且在失活的环形催化剂成型体K、 K^* 的情况下约70至110纳米)。

[0485] 除上文的论述外,图8显示出,对于与上文中环形非负载型催化剂成型体K和 K^* 相应的方法生产的多种环形催化剂成型体(如II中所述的针对其未使用过的状态所测定的起始活性是在 $T_{210h}^S=317\pm 5^\circ\text{C}$ 范围内;其稳定性F值是在 $800 \leq F \leq 1500$ 范围内),在通过其催化的丙烯至丙烯醛的部分气相氧化期间存在的多种失活状态的 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 的重量比(以重量%(以特定非负载型催化剂成型体的总重量计)绘制在纵坐标上且如所述由相应X-射线衍射图确定)(出于此目的,在每一种情况下所研究的非负载型催化剂成型体都是取自主区(■)或取自热点区(▲)且随后在每一种情况下都如II中所述对未使用过的非负载型催化剂成型体的 T_{210h}^S 进行测定;横坐标表示以 $^\circ\text{C}$ 表示的 T_{210h}^S ,其可再现特定的活性状态)。

[0486] 图8证实, $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 存在的比例越大,失活程度越大(T_{210h}^S)。

[0487] 在2008年9月12日提交的美国临时专利申请61/096537以参引的方式纳入本申请。参照上述教导的内容,可对本发明做出多种改变和偏离。因此可以认为,本发明可以在所附权利要求的范围之内与本文具体描述的方式不同地实施。

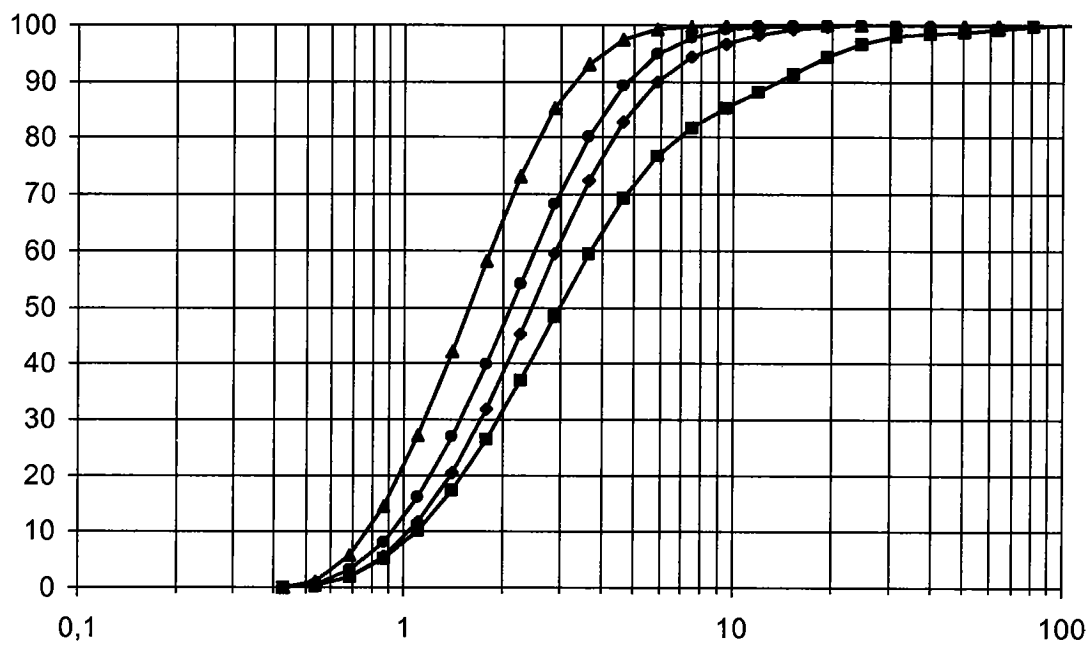


图 1

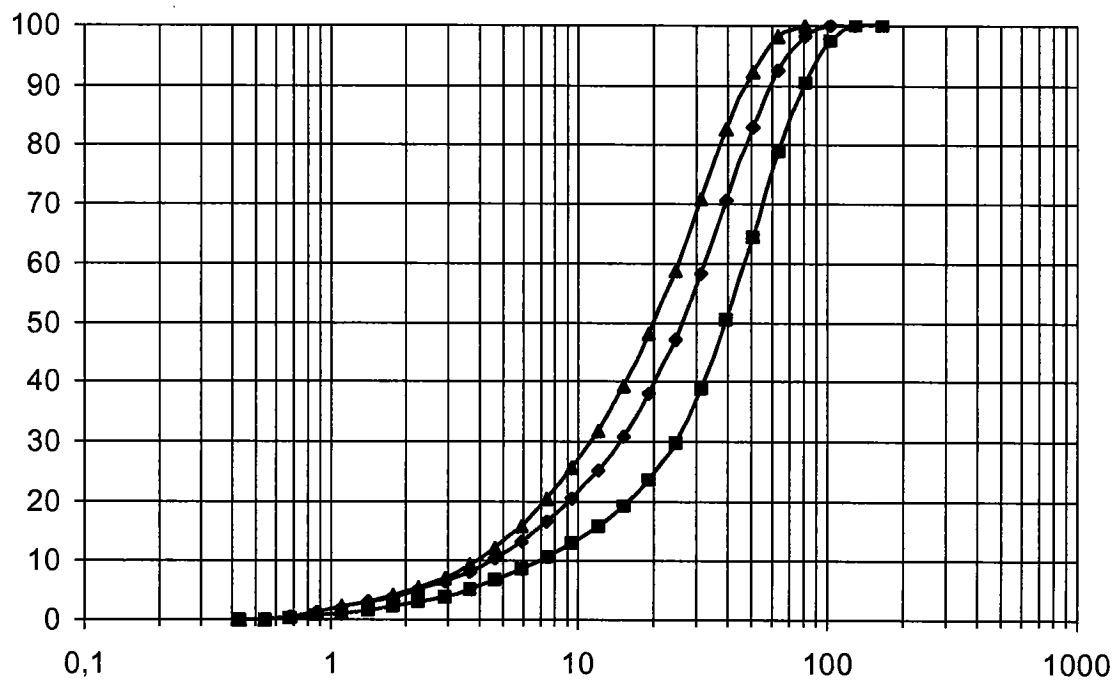


图 2

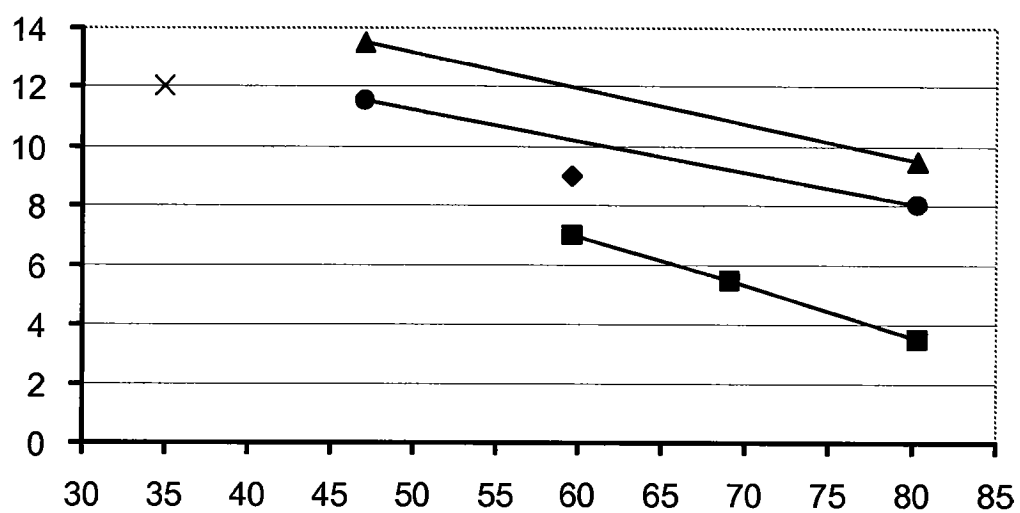


图 3

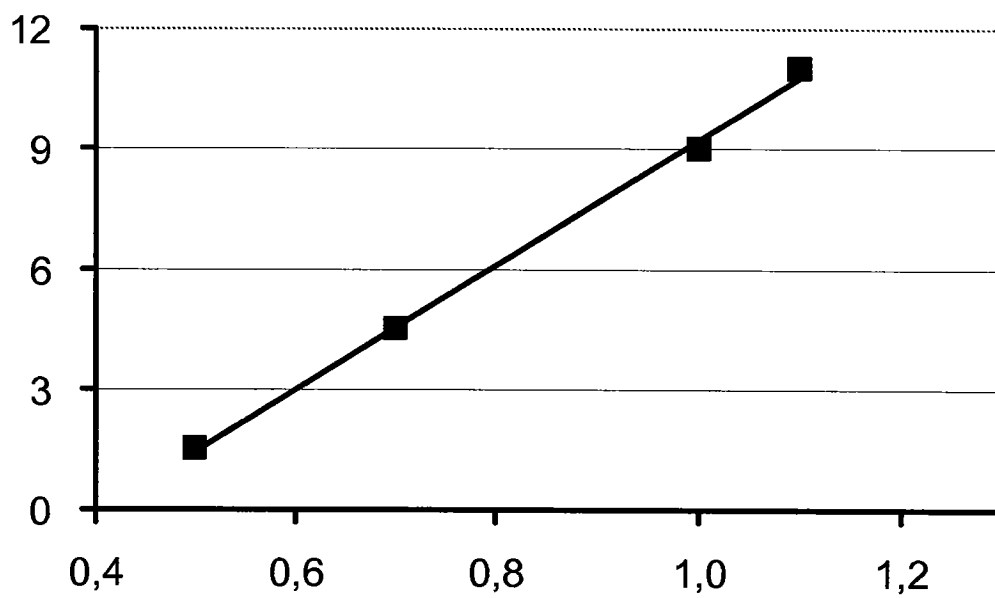


图 4

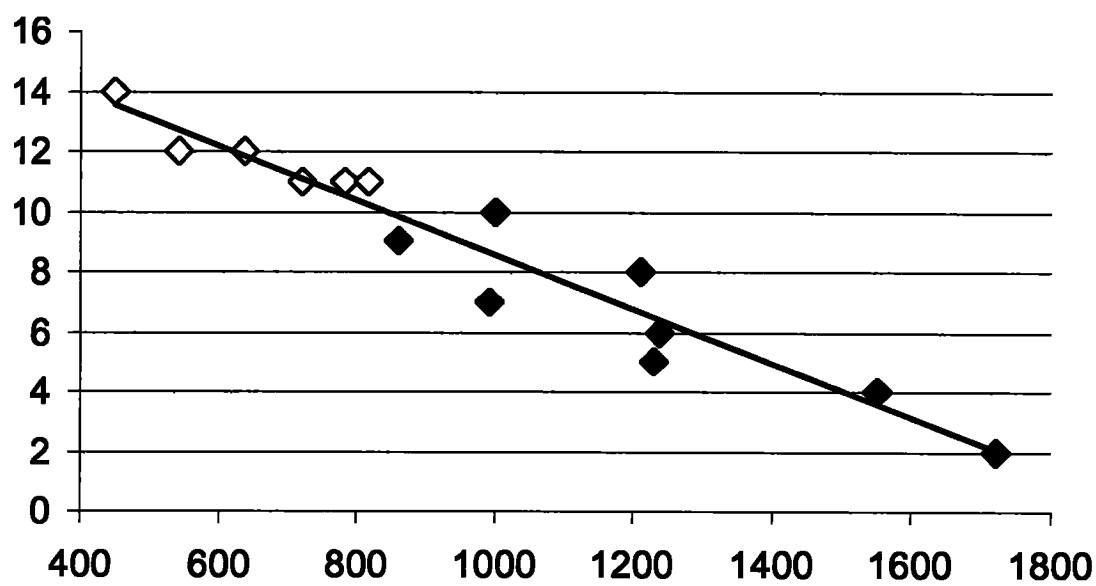


图 5

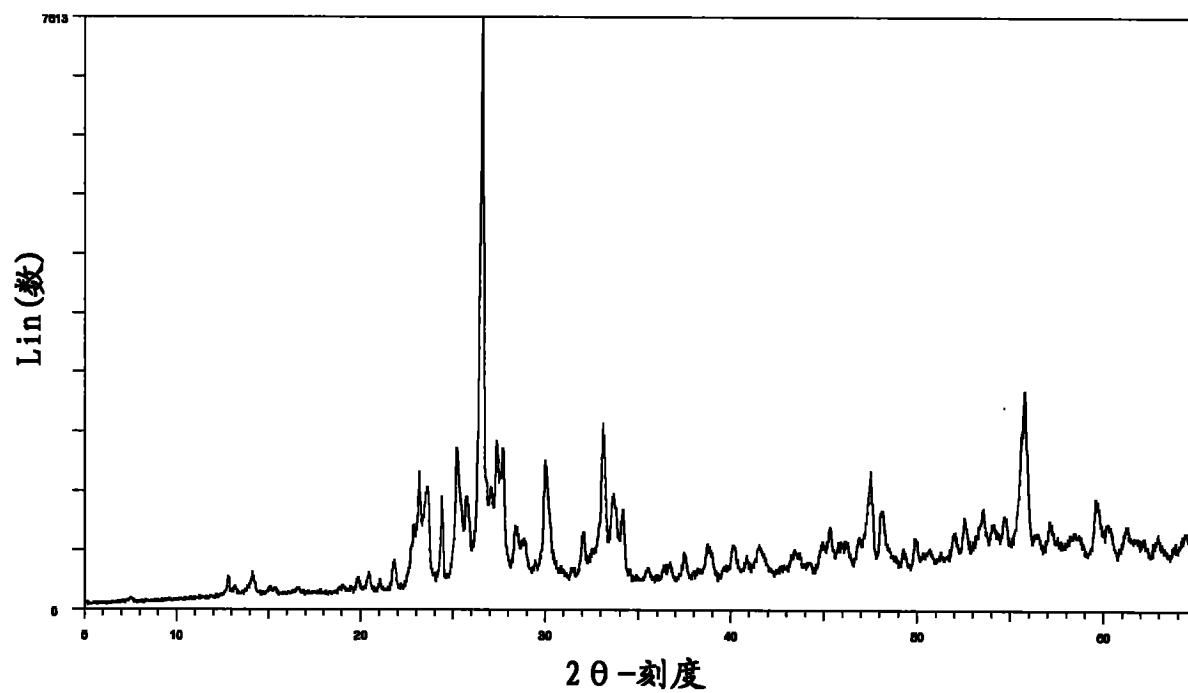


图 6

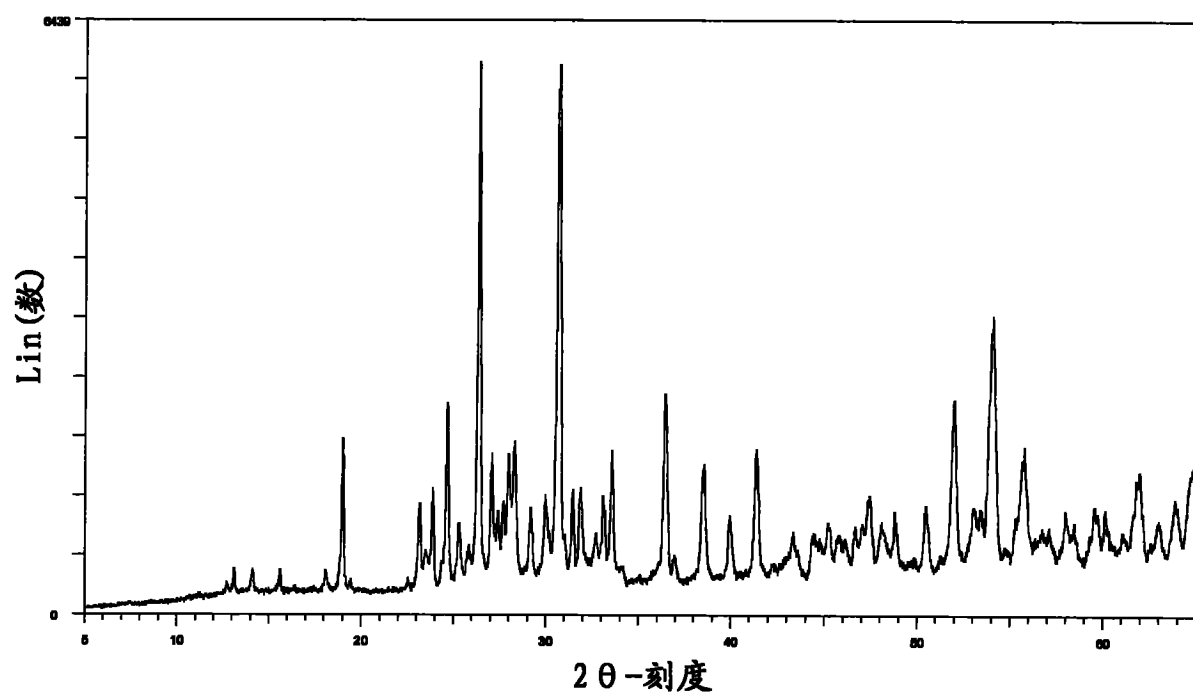


图 7

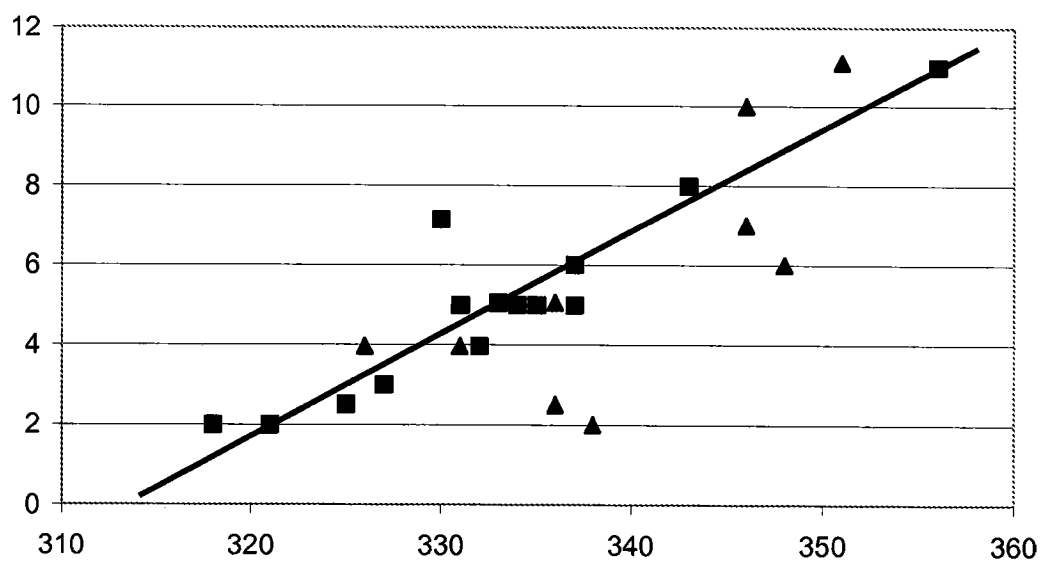


图 8