

**公告本****發明專利說明書**

FP14439B

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P4/45442

※申請日期：P4.12.21

※IPC 分類：B01J 23/881, 23/10, C07C 41/00

**一、發明名稱：(中文/英文)**

適用於氧化甲醇成甲醛之觸媒

CATALYST FOR OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE

**二、申請人：(共 1 人)****姓名或名稱：(中文/英文)**南方化學觸媒義大利股份有限公司  
SUD-CHEMIE CATALYSTS ITALIA S.R.L.**代表人：(中文/英文)**

富雷迪皮爾考特/KALT, FREDI PIERRE

**住居所或營業所地址：(中文/英文)**

意大利諾瓦拉 28100 弗什路 36/B 號

Via G. Fauser 36/B, 28100 Novara, Italy

**國籍：(中文/英文)**義大利  
Italy**三、發明人：(共 3 人)****姓名：(中文/英文)**

1. 艾斯特瑞諾康卡/CONCA, ESTERINO
2. 卡羅魯比尼/RUBINI, CARLO
3. 馬西羅麻奇/MARCHI, MARCELLO

**國籍：(中文/英文)**

1. 至 3. 皆為義大利/Italy

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.義大利, 2004 年 12 月 22 日, MI2004A002456

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

一種適用於氧化甲醇成甲醛之觸媒，包括： $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$  的觸媒混合物，其中 Mo/Fe 原子比範圍為自 1.5 至 5；鉬酸鈾和氧的化合物，其量以鈾表示為自 0.1 至 10 重量%。

## 六、英文發明摘要：

Catalysts for oxidation of methanol to formaldehyde, comprising a catalytic mixtures of  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ , wherein the Mo/Fe atomic ratio ranges from 1.5 to 5, and a compound of cerium molybdenum and oxygen in a quantity from 0.1 to 10% by weight expressed as cerium.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 圖。無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：  
無

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用於氧化甲醇成甲醛之觸媒，關於適用於制備觸媒之方法，及其使用於用於製備甲醛之方法中。

### 【先前技術】

工業上在運用於氧化甲醇成甲醛之各種方法中所使用之觸媒(通常稱為鉬酸鐵，因為  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  是主要活性成分之一)，包括均勻分布在觸媒的整體內之  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  和三氧化鉬 ( $\text{MoO}_3$ ) 兩者。

新鮮觸媒中， $\text{Fe}/\text{Mo}$  比通常高於 1.5 但不高於 5；然而，由於失去  $\text{MoO}_3$ ，在氧化期間，使它歷經改變，其主要發生在觸媒床中新鮮反應物的進口處及在熱點溫度區域(反應器內部之最大溫度)中。

失去  $\text{MoO}_3$  確定觸媒性能的降低。在約長期使用後觸媒性能降低需要汰換觸媒，這是長且昂貴之操作。

除去降低觸媒的性能以外，失去  $\text{MoO}_3$  致使觸媒床崩潰而因此增加負載損失。

因此，覺得需要能提供恆定性能歷充分長久時間之觸媒。

### 【發明內容】

出人意料之外，現已發現一種觸媒，其能符合上文中所引述之要求且除去  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$  混合物(下文中稱為“基本觸媒”)其中  $\text{Mo}/\text{Fe}$  原子比高於 1.5 但不高於 5 以外，亦包括鉍、鉬和氧的一種化合物(下文中稱為鉬酸鉍)其數量

以鉬表示為 0.2-10 重量%。該基本觸媒較佳具有  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 2\text{MoO}_3$  組成，而鉬酸鉬以鉬表示之自 0.2 至 5 重量%數量存在。

鉬酸鉬以鉬的鉬酸鹽而添加，其中鉬可能是三價及／或四價。在觸媒之活化期間及／或在使用期間，起始之鉬酸鉬可歷經變換。

在高分辨條件中(使用高信號－雜訊比，40-KV 銅管，40 微安培，具有  $\text{CuK}\alpha = 1.540598\text{\AA}$ ，5 至 125 的  $2\theta$  角的範圍，步進 0.01 及 15 秒／步進的收集時間)，對於成品觸媒的紀錄之 X 射線經射圖顯示在相當低鉬濃度(300ppm)時，經射線在晶格距離  $d=8.44\text{\AA}$ ， $d=6.69\text{\AA}$  和  $d=4.79\text{\AA}$  其不出現在不具有鉬之觸媒的經射圖中，及在較高之鉬濃度(17000ppm)時，各線出現在較短之晶格距離且明確在  $d=4.7\text{\AA}$ ， $d=4.29\text{\AA}$ ， $d=3.37\text{\AA}$ ， $d=3.04\text{\AA}$  和  $d=2.75\text{\AA}$  各距離而且在濃度是 3000ppm 時所見到之各線移動至較高之晶格距離，即： $d=8.53\text{\AA}$ ， $d=6.74\text{\AA}$  和  $d=4.82\text{\AA}$ 。

相對於不含鉬酸鉬之觸媒，添加鉬酸鉬具有顯著降低熱點溫度的效果。因此增加觸媒床的穩定性而因此增加其壽命。其他觸媒性能，例如甲醇之轉化率和對於甲醛之選擇性實際上維持不變。

該觸媒自一種水性懸浮液出發來製備，此水性懸浮液含有根據所熟知之方法所獲得之基本觸媒，舉例而言例如自與一可溶性鉬酸鹽，例如一種鹼金屬及／或銨的鉬酸鹽之溶液中沉澱(懸浮液 1)及自經由趁熱，使三氧化鉬( $\text{MoO}_3$ )與

碳酸鈾 (具有 42 重量 % 的鈾) , 具有 Mo/Ce 莫耳比是 1.5 至 3 , 較佳是 1.6 至 2.1 的含水混合物起反應所獲得之鉬酸鈾之懸浮液 (懸浮液 2) 中沉澱直至 CO<sub>2</sub> 生成停止。

作為替代, 懸浮液 2 可經由使用 1.5 的 Mo/Ce 比, 混合一種鹼金屬及 / 或銨的鉬酸鹽與一種可溶性三價鈾鹽的溶液的懸浮液並用水洗滌該產生之懸浮液直至不需要之離子 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> 等) 消失而獲得。

該鉬酸鈾亦可經由一種鈾鹽和種鉬酸鹽再水溶液中起反應而製備並以四價鈾酸鹽形式添加至基本觸媒中。

然後將懸浮液 1 和 2 混合在一起並將最後產物經由噴霧乾燥來乾燥以使獲得適合於形成粒之一種粉末, 通常該 (顆) 粒成具有一等孔之圓柱體或圓柱體的形式, 具有三葉片之橫剖面, 在葉片上具有等孔, 其具有平行於顆粒的軸之軸或具有其他形狀。該科立具有通常 2 至 7 毫米的高度。

然後將顆粒經由在 450° 至 600°C 之溫度下, 較佳自 480° 至 580°C, 在氧化大氣 (空氣) 中煨燒予以活化。

煨燒通常持續四小時或更多小時。

最後觸媒具有 1-7m<sup>2</sup>/g 的比表面積 (BET), 較佳 3-6m<sup>2</sup>/g

亦可能, 但並非是較佳方法之一, 均勻混合三價及 / 或四價鈾鉬酸鹽的粉末與基本觸媒的粉末或漿體。

現已發現, 且此是根據本發明觸媒的一另外觀點, 即: 可能便利地使用此等觸媒, 尤其具有 3-6m<sup>2</sup>/g 的比表面積者來形成該層的觸媒床其中已達到熱點溫度。該層的觸媒床

與新鮮反應物呈接觸。使用此層容許顯著降低觸媒床中之熱點溫度。

氧化甲醇係根據所熟之方法來實施。

氣體混合物包括濃度自 6 至 10 體積%之甲醇及濃度自 9 自 13 體積%之氧，其餘是惰性氣體（例如氮）。

該反應器是屬於束-管型，反應熱由循環在管外部之一種冷卻液體移除。

此等氣體的線速度是自 1 至 2Nm/sec；浴溫室自 250 至 320°。

將氣體混合物較佳在自 120 至 160°C 之溫度下餵入反應器中。

#### 【實施方式】

示出下列實施以舉例說明本發明但並非限制本發明的範圍實施。

使用於甲醇氧化成爲甲醛之觸媒試驗之實驗工廠由浸沒入熔鹽浴中之管式反應器所構成。該反應器是 1950 毫米長並具有 20.4 毫米的內直徑。將該觸媒置放在反應器的中央部位中以便保證最大等溫性。

供應氣體自反應器的頂部引入。空氣和氮經由質量流量計量而甲醇藉一恆流汞計量並首先送至蒸發器。

至反應器出口之液流及在清洗塔後之氣體由氣相接析來分析。

#### 實例 1

製備鉬酸鈾

試劑：

418.6 克，碳酸鈾 (Ce=42%)

271.0 克，三氧化鉬

將必需之去礦物質水(大致 4 升)及三氧化鉬負載入具有有效機械攪拌，溫度量測和控制系統，氣體進口和出口管之大致 10 升容量之反應器中。在攪拌下加熱實施直至 70 °C 之溫度；於歷經大致 60 分鐘，添加碳酸鈾並繼續攪拌和加熱歷大致 5 小時。形成一種濃且容積大之黃色沉澱物。所獲得之鉬酸鈾的數量足夠製備大致 58.6 仟克之含大致 0.3% 鈾的觸媒。

## 實例 2

### 製備鉬酸鈾

試劑：

2.5 仟克碳酸鈾 (Ce=42%)

1.62 仟克三氧化鉬

將必需之去礦物質水(大致 12 升)連同二氧化鈾負載入配置有效機械攪拌，溫度量測和控制系統，氣體進口和出口管之大致 20 升容量之反應器中。在攪拌下加熱實施直至 70 °C 之溫度；於歷經大致 60 分鐘，添加碳酸鈾並繼續攪拌和

加熱歷大致 5 小時。形成一種濃且容積大黃色沉澱物。產生之鉬酸鈾的數量足夠製備大致 61 仟克之含大致 1.7% 鈾的觸媒。

### 比較實例 1

#### 製備不含鈾之觸媒

試劑：

23.8 仟克 二氧化鉬

40.0 仟克 鉬酸鈉二水化合物

35.2 仟克 氯化鐵六水合物

將大致  $1\text{m}^3$  的去礦物質水，三氧化鉬和鉬酸鈉負載入配有一機械攪拌器、一溫度量測和控制系統之大致  $2.5\text{m}^3$  容量中。實施加熱至  $60^\circ\text{C}$  直到固體完全溶解為止。

於歷經 90 分鐘，添加分開製備之氯化鐵溶液 (大致  $0.5\text{m}^3$ )，保持反應溫度恆定在  $60^\circ\text{C}$ 。

一旦終止添加氯化鐵，繼續攪拌歷 10 分鐘，使用去礦物質水，使整體增至  $2\text{m}^3$  的容積，停止攪拌並容許冷卻直至達到室溫為止。

傾析所沉澱之固體後，使上澄液透明液體溢流，然後將固體在一織物過濾器上過濾，並用去礦物質水洗滌以使移除存在之氯化物。將產生之濾餅傾入一適當槽中，經由機械攪拌轉變成為漿體。

然後將該漿體餵入至一噴霧乾燥器，將它轉化成爲乾粉末。在潤滑後，將產生之粉末轉化成爲具有多圓筒型狀之粒片。在 50°C 下燃燒該粒片歷 4 小時導致形成該使用於甲醇成甲醛之觸媒。

### 實例 3

#### 製備含鈾之觸媒

試劑：

23.8 仟克三氧化鉬

40.0 仟克鉬酸鈉二水化合物

35.2 仟克氯化鐵六水化合物

將大致 1.0m<sup>3</sup> 的去礦物質水，三氧化鉬和鉬酸鈉負載入配有一機械攪拌器，並具有溫度量測和控制系統之大致 2.5m<sup>3</sup> 容量的容器中。實施加熱直至 60°C 之溫度直到固體粒子完全溶解爲止。

於歷經 90 分鐘，添加分開製備之氯化鐵溶液 (大致 0.5m<sup>3</sup>)，保持反應溫度恆定在 60°C。

一旦終止添加氯化鐵，繼續攪拌歷 10 分鐘，使用去礦物質水，使整體增至 2m<sup>3</sup> 的容積，停止攪拌並容許冷卻直至達到室溫爲止。

傾析所沉澱之固體後，使上澄液液體溢流，然後將固體

餾份在一織物過濾器上過濾，並用去礦物質水洗滌以使移除存在之氯化物。將產生之濾餅傾入一適當槽中並經由機械攪拌轉變成為漿體。添加產生之漿體連因根據實例 1 所製備之鉬酸鈾的懸浮液。在強力攪拌歷至少 30 分鐘後，將產生之懸浮液餵入一噴霧乾燥器而獲得乾粉末。在潤滑後，將產生之粉末轉或成為具有三葉面之橫剖面之圓柱形粒片並在葉片上具有穿孔。在 500°C 下煨燒該粒片歷 4 小時導致形成含有成鉬酸鈾行程之 0.3 重量%鈾(自化學分析)之觸媒。

#### 實例 4

#### 製備含鈾之觸媒

試劑：

23.8 仟克三氧化鉬

40.0 仟克鉬酸鈉二水化合物

35.2 仟克氯化鐵六水化合物

得大致 1m<sup>3</sup> 的去礦物質水，三氧化鉬和鉬酸鈉負載入配有一機械攪拌器，溫度量測和控制系統之大致 2m<sup>3</sup> 容量的容器中。實施加熱直至 60°C 之溫度直到獲得固體粒子之完全溶解為止，附以隨後形成二鉬酸鈉。

於歷經 90 分鐘的一段時間，添加分開製備之氯化鐵溶液(大致 0.5m<sup>3</sup>)，保持反應溫度恆定在 60°C。

一旦終止添加氯化鐵，繼續攪拌歷 10 分鐘，使用去礦物質水，使整體增至  $20\text{m}^3$  的容積，停止攪拌，並容許冷卻至室溫。

傾析所沉澱之固體後，使上澄液透明液體溢流，然後將固體在一織物過濾器上過濾並用去礦物質水洗滌以使移除存在之氯化物。將產生之濾餅傾入一適當槽中並經由機械攪拌轉變成為漿體。

產生之漿體和根據實例 2 所製備之鉬酸鈾的懸浮液同時添加。

將兩產物經由強力攪拌均勻混合力至少 30 分鐘，然後餵入一噴霧乾燥器，其容許獲得一種乾粉末。

在潤滑後，將產生之粉末轉化成為實例 3 中所製備之該形成的三葉片粒片。

在  $500^\circ\text{C}$  下煨燒該粒片歷四小時導致形成觸媒，其含有呈鉬酸鈾形式之大致 1.56 重量%的鈾（自化學分析）。

## 比較實例 2

重複比較實例 1 的製備，唯一不同是連同三氧化鉬和鉬酸鈉，負載入 418.6 千克的碳酸鈾及相當數量（271 克）的三氧化鉬。

煨燒後，存在於粉末中之鈾僅是 20% 的存在於起使鈾化合物中之鈾。

## 實例 5

## 觸媒試驗

使用由兩層所構成之一觸媒床：400mm 的陶瓷環之上層及 700mm 的觸媒之下層。

總進口氣流量是 1765Nl/小時。進口處混合物的 O<sub>2</sub> 含量是 95%。

經由使用比較實施 1 的觸媒之試驗結果示於下表中：

操作之小時	浴溫 °C	進口處之 甲醇 %	甲醇轉化 率 %	甲醛產率 %
25	260	6.11	97.40	91.14
55	265	6.10	98.39	91.79
82	265	7.53	98.46	91.48
135	265	9.00	98.95	90.25
155	260	6.12	96.24	89.36

當在 9% 甲醇含量下作時，該觸媒快速降解，而因此中斷該試驗，爲了評估觸媒降解，在 6% 甲醇含量時重複工作。

使用實例 3 的觸媒，試驗的結果示於下表中：

操作之小時	浴溫 °C	進口處之 甲醇 %	甲醇轉化 率 %	甲醛產率 %
49	265	6.01	98.79	92.60

80	265	7.50	98.58	92.26
122	265	7.51	98.57	92.30
482	270	9.08	98.41	91.85
674	275	10.06	98.66	91.82
723	280	7.49	98.75	92.69

經由使用實例 4 的觸媒，試驗的結果示於下表中：

操作之小時	浴溫 °C	進口處之 甲醇 %	甲醇轉化 率 %	甲醛產率 %
120	270	6.05	98.41	93.02
150	270	7.54	98.62	93.33
486	270	9.06	98.43	92.99
492	275	9.04	98.93	93.25
683	275	10.07	98.79	92.53
846	280	7.53	98.11	91.68
876	290	7.55	99.16	92.35

【圖式簡單說明】

無

第 094145442 號「適用於氧化甲醇成甲醛之觸媒」專利案

(2012 年 9 月 27 日修正)

## 十、申請專利範圍：

1. 一種適用於氧化甲醇成甲醛之觸媒，其包括下列混合物：  
式  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$ ，其中 Mo/Fe 原子比範圍為自 1.5 至 5；及一種三或四價鉬之鉬酸鹽，其含量以鉬表示為自 0.1 至 10 重量%，該鉬酸鹽係以一分離相存在，其顯示 x 射線繞射圖中不會存在於不含鉬酸鉬之觸媒的繞射線。
2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中該鉬酸鹽係以鉬表示為自 0.2 至 5 重量%之量存在。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之觸媒，其中該觸媒混合物具有  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 2\text{MoO}_3$  組成。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之觸媒，具有自 1 至  $7\text{m}^2/\text{g}$  的表面積。
5. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中該表面積是  $2-6\text{m}^2/\text{g}$ 。
6. 如申請專利範圍第 4 項之觸媒，其中該表面積是  $3-5\text{m}^2/\text{g}$ 。
7. 如申請專利範圍第 6 項之觸媒，該觸媒呈具有一穿孔之圓筒型顆粒的形式或具有一個三葉片型截面之圓筒型顆粒形式，其在葉片上有一穿孔，及孔之軸係平行於顆粒之軸。
8. 如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其中該顆粒具有自 2 至 7 毫米的高度。

9. 一種多層觸媒床，其中與新鮮試劑氣體的混合物接觸之層係由表面積為自 3 至 6  $\text{m}^2/\text{g}$  如申請專利範圍第 1 至 3 項的任一項之觸媒所形成。
10. 一種用於製備具有如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所示特性之觸媒之方法，包括下列步驟：a) 使一種自與鹼金屬或銨的鉬酸鹽溶液相混合之可溶性鐵鹽溶液沉澱出來混合物  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{MoO}_3$  (其 Mo/Fe 原子比是自 1.5 至 5) 所獲得之懸浮液與趁熱經由三氧化鉬和三價銻的碳酸塩 (其 Mo/Fe 原子比是自 1.5 至 2.1) 起反應直至  $\text{CO}_2$  生成停止所獲得之水性懸浮液混合；b) 在與三氧化鉬和碳酸銻的反應產生之懸浮液混合前，稀釋、傾析、過濾及洗滌，其後經由攪拌轉化成漿體；c) 使已乾之混合物或其糊成形，成為顆粒的形式及 d) 在自 450 至 600 $^\circ\text{C}$  溫度下煨燒該顆粒。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該煨燒係在自 480 至 580 $^\circ\text{C}$  之溫度下實施。
12. 一種適用於氧化甲醇成甲醛的方法，其中特濃度是 6 至 10 體積%之甲醇與濃度是自 9 至 13 體積%之氧而其餘是惰性氣體的氣態混合物使用 1-2 Nm/s 的線速度餵供入束-管型反應器中，其中館內部之觸媒是如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之觸媒且線環管外部之浴溫為自 250 至 320 $^\circ\text{C}$ 。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中與新鮮試劑氣體相接觸之觸媒層係由如申請專利範圍第 9 項之觸媒形成。
14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項中之方法，其中該試劑氣

體系在自 120 至 160° 之溫度下被填入觸媒床。