

申請日期	
案 號	
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 <del>新</del> 型		
一、發明名稱 <del>新</del> 型	中 文	
	英 文	
二、發明人 <del>創作</del> 人	姓 名	3.安 梅伊 蓋夫尼 ANNE MAE GAFFNEY 4.丹尼爾 A. 伯斯 DANIEL A. BORS
	國 籍	3.4.均美國 U.S.A.
	住、居所	3.美國賓州西卻斯特市庫普蘭學院路805號 805 COPELAND SCHOOL ROAD, WEST CHESTER, PA 19380, U.S.A. 4.美國賓州楓格蘭市潘溪路1676號 1676 PEMBROOK ROAD, MAPLE GLEN, PA 19002, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

申請日期	
案 號	
類 別	

A4  
C4

( 以上各欄由本局填註 )

發明 <del>新</del> 型專利說明書		
一、發明 <del>新</del> 型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 <del>創作</del> 人	姓 名	5.麥可 布魯斯 克拉克, 二世 MICHAEL BRUCE CLARK, JR. 6.史考特 漢 SCOTT HAN
	國 籍	5.6.均美國 U.S.A.
	住、居所	5.美國賓州庫伯斯伯格市格蘭路6010號 6010 GLEN ROAD, COOPERSBURG, PA 18036, U.S.A. 6.美國新澤西州羅倫斯維爾市佛勒利街4號 4 VALERIE LANE, LAWRENCEVILLE, NJ 08648, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝  
訂  
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權  
美國 2001年04月25日 60/286,235 ☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 1 )

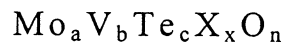
本發明關於一種觸媒，其藉由氣相催化之氧化反應，使烷類或烷類與烯類之混合物氧化為其對應之不飽和羧酸，更特別地，關於一種製造觸媒的方法，及一種使用根據本發明製造觸媒的方法製備的觸媒氣相催化氧化烷類或烷類與烯類之混合物為其對應之不飽和羧酸的方法。本發明亦關於一種方法，係於氨存在下，使用根據本發明製造觸媒的方法製備的觸媒供氣相催化氧化烷類或烷類與烯類之混合物為其對應之不飽和腈。

腈類(例如丙烯腈及甲基丙烯腈)已於工業上製造為供製備纖維、合成纖維、合成橡膠及其類似物之重要的中間物。製造此類腈之最普遍的方法為在高溫下，於觸媒存在下，使烯烴(例如丙烯或異丁烯)與氨及氧經氣相催化反應。進行此反應之已知的觸媒包含Mo-Bi-P-O觸媒、V-Sb-O觸媒、Sb-U-V-Ni-O觸媒、Sb-Sn-O觸媒、V-Sb-W-P-O觸媒及一種藉由機械混合V-Sb-W-O氧化物及Bi-Ce-Mo-W-O氧化物而得到之觸媒。然而，考量到丙烷與丙烯間或異丁烷與異丁烯間價格差異，已注意到發展藉由氨氧化反應製造丙烯腈或甲基丙烯腈的方法，其中較低碳烷類(例如丙烷或異丁烷)用作起始材料，且其係於觸媒存在下，以氣相與氨及氧催化地反應。

特別地，美國專利第5,281,745號揭示一種製造不飽和腈的方法，其包含於滿足以下條件之觸媒存在下，使烷類及氨於氣態下受到催化之氧化反應：

(1)混合金屬氧化物以化學式表示，

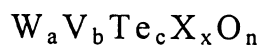
## 五、發明說明 ( 2 )



其中X為選自由鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、銦、鉻、錳、鐵、鈮、鈷、銻、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、硼及鉀所組成之群之至少一種元素，且當a=1時，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，x=0.01至1.0，且n為使得金屬元素之總價數滿足之數目；以及

(2)觸媒在其X-射線繞射圖案中在以下2θ角(±0.3°)具有X-射線繞射峰：22.1°、28.2°、36.2°、45.2°及50.0°。

同樣地，日本專利特許公開申請案第6-228073號揭示一種腈的製備法，係包含在下式之混合金屬氧化物觸媒存在下，以氣相接觸反應使烷類與氮反應



其中X代表選自鈮、鉭、鈦、鋁、銦、鉻、錳、鐵、鈮、鈷、銻、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、錒及鉀中一或多種元素，且當a=1時，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，x=0.01至1.0，且n係藉由元素之氧化物形式而決定。

不飽和羧酸(例如丙烯酸及甲基丙烯酸)為工業上作為許多合成纖維、塗覆材料及增塑劑之重要的起始原料。在商業上，目前丙烯酸製造法涉及自丙烯進料開始之二階段催化氧化反應。在第一階段中，丙烯通過改質的鉬酸鉍觸媒轉化為丙烯醛。在第二階段中，使用主要由氧化鉬及氧化鈮組成之觸媒將自第一階段之丙烯醛產物轉化為丙烯酸。在大部分情形中，觸媒調配物對觸媒供應商而言是專有的，但是技術已充分建立。再者，有動機發展出單一步驟法

## 五、發明說明( 3 )

，自其對應的烯類製備不飽和酸。因此，先前技藝揭示使用絡合金屬氧化物觸媒，以單一步驟自對應烯類製備不飽和酸之例子。

日本專利特許公開申請案第07-053448號揭示一種丙烯酸之製法，其係於含Mo、V、Te、O及X之混合金屬氧化物存在下，藉由丙烯之氣相催化氧化反應進行，其中X為Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B、In、Li、Na、K、Rb、Cs及Ce中至少之一。

使用較低成本的丙烷進料製造丙烯酸之商業動機亦存在。因此，先前技藝揭示使用混合金屬氧化物觸媒，以單一步驟使丙烷轉化為丙烯酸之例子。

美國專利第5,380,933號揭示一種製造不飽和羧酸的方法，其包含在含有混合金屬氧化物存在下，使烷類受到氣相催化氧化反應而進行，該混合金屬氧化物包含作為必要成分之Mo、V、Te、O及X，其中X為選自由鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、銦、鉻、錳、鐵、鈮、鈷、銻、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、硼及銻所組成之群之至少一種元素；且其中個別必要成分之比例，以必要成分之總量為基準(不包含氧)，滿足以下關係：

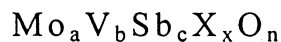
$0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ， $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ， $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 及 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ ，其中 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及 $r(\text{X})$ 分別為Mo、V、Te及X以必要成分之總量為基準(不包含氧)之莫耳分率。

## 五、發明說明( 4 )

如上所述用於製備不飽和羧酸及不飽和腈之混合金屬氧化物，在相同的條件下，可自相同的起始材料形成超過一相。通常一相較其他相表現為佳，因此必須製備專有此相(沒有其他相)之觸媒。

上所述用於製備不飽和羧酸及不飽和腈之混合金屬氧化物形成至少三相：六方晶相(A相)(具活性但相對上無選擇性)；斜方晶相(B相)(具活性及選擇性)；及第三相(C相)(仍然缺乏特徵)。必須選擇地形成斜方晶相(B相)。

形成具實質上減少的六方晶相(A相)含量之斜方晶相(B相)之二種方法為已知。第一種方法關於以適合的溶劑萃取混合相觸媒。更確切地，日本專利特許公開申請案第10-330343號揭示一種以選自水性草酸、乙二醇或水性過氧化氫之溶劑清洗下式之混合金屬氧化物

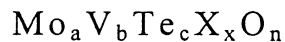


其中X為選自Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ce及鹼土金屬中至少一種元素，

其中當 $a=1$ 時， $0.02 \leq b \leq 0.99$ ， $0.001 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq x \leq 0.89$ ， $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ ，且 $n$ 為藉由其他元素之氧化態決定之值，

如此形成之觸媒用以使烷類進行氫氧化反應，以便形成腈類。日本專利特許公開申請案第11-043314號揭示以選自有機酸水溶液、醇、無機酸水溶液或過氧化氫水溶液中至少一種溶劑清洗下式之混合金屬氧化物

## 五、發明說明 ( 5 )



其中X為選自Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ce及鹼土金屬中至少一種元素，

其中當 $a=1$ 時， $0.02 \leq b \leq 0.99$ ， $0.001 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq x \leq 0.89$ ， $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ ，且 $n$ 為藉由其他元素之氧化態決定之值，

如此形成之材料顯示可有效應用於例如電子材料、電極材料、機械無機材料及作為石油化學中之觸媒等。更確切地，作為例證者為用作乙烷之氧化脫氫反應中，以便製造乙烯。當此方法使斜方晶相分離時，這是不想要的，因為約三分之一原始樣品損失於萃取過程。第二種方法關於觸媒前軀體之水熱合成(Watanabe等人，“New Synthesis Route for Mo-V-Nb-Te Mixed Oxides Catalyst for Propane Ammoxidation (丙烷氨氧化反應用之Mo-V-Nb-Te混合氧化物的新合成法)”，Applied Catalysis A: General，第194-195卷，第479-485頁(2000))。煅燒後，此得到富含斜方晶相(B相)但仍含有六方晶相(A相)之產物。

目前發現藉由對觸媒前軀體溶液提供斜方晶相(B相)材料籽晶，可以定量產率選擇地製備斜方晶相(B相)。

因此，在第一方面，本發明提出一種新穎的觸媒成分，其係由下式之斜方晶相合金屬氧化物所構成



其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，N



## 五、發明說明 ( 6 )

為選自由Te及Se所組成之群之至少一種元素，且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I所組成之群之至少一種元素，

其中當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 $1$ ， $c=0.01$ 至 $1$ ， $d=0.01$ 至 $1$ ，且 $e$ 取決於其他元素之氧化態。

在第二方面，本發明提出製備斜方晶相混合金屬氧化物觸媒的方法，該方法係包含：

(a)使元素A、V、N及X之化合物與至少一種溶劑摻合，以便形成第一混合物，

其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，N為選自由Te、Se及Sb所組成之群之至少一種元素，且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I所組成之群之至少一種元素，

其中A、V、N及X係以使得A:V:N:X之原子比為 $a:b:c:d$ 之量存在，且

## 五、發明說明( 7 )

其中當  $a=1$  時， $b=0.01$  至  $1$ ， $c=0.01$  至  $1$ ， $d=0.01$  至  $1$ ，  
且  $e$  取決於其他元素之氧化態；

(b)使結晶有效量之實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物與該第一混合物摻合，以便形成第二混合物；

(c)自該第二混合物去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前軀體；及

(d)使該觸媒前軀體煅燒，以便得到該實質上不含六方晶相之斜方晶相混合金屬氧化物。

在第三方面，本發明提出一種製造不飽和羧酸的方法，係包含於根據本發明之方法所製造之觸媒存在下，使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應。

在第四方面，本發明提出一種製造不飽和腈的方法，係包含於根據本發明之方法所製造之觸媒存在下，使烷類或烷類與烯類之混合物與氮受到氣相催化之氧化反應。

藉由本發明之方法所製備之混合金屬氧化物具以下化學式



其中  $A$  為選自由  $Mo$  及  $W$  所組成之群之至少一種元素， $N$  為選自由  $Te$ 、 $Sb$  及  $Se$  所組成之群之至少一種元素，且  $X$  為選自由  $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $Al$ 、 $Zr$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Ru$ 、 $Co$ 、 $Rh$ 、 $Ni$ 、 $Pt$ 、 $Bi$ 、 $B$ 、 $In$ 、 $As$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ 、 $Fr$ 、 $Be$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Ra$ 、 $Hf$ 、 $Pb$ 、 $P$ 、 $Pm$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Au$ 、 $Ag$ 、 $Re$ 、 $Pr$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Pd$ 、 $Ir$ 、 $Nd$ 、 $Y$ 、 $Sm$ 、 $Tb$ 、 $Br$ 、 $Cu$ 、 $Sc$ 、 $Cl$ 、 $F$

## 五、發明說明( 8 )

及I所組成之群之至少一種元素，且

其中當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 $1.0$ ， $c=0.01$ 至 $1.0$ ， $d=0.01$ 至 $0.1$ ，且 $e$ 取決於其他元素之氧化態。

較佳地，當 $a=1$ 時， $b=0.1$ 至 $0.5$ ， $c=0.05$ 至 $0.5$ ， $d=0.01$ 至 $0.5$ 。更佳地，當 $a=1$ 時， $b=0.15$ 至 $0.45$ ， $c=0.05$ 至 $0.45$ ， $d=0.01$ 至 $0.1$ 。 $e$ 值(即氧存在量)取決於觸媒中其他元素之氧化態。然而， $e$ 通常在 $3$ 至 $4.7$ 之範圍內。

本發明之新穎的混合金屬氧化物具以下化學式



其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，N為選自由Te及Se所組成之群之至少一種元素，且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I所組成之群之至少一種元素，且

其中當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 $1.0$ ， $c=0.01$ 至 $1.0$ ， $d=0.01$ 至 $0.1$ ，且 $e$ 取決於其他元素之氧化態。

較佳的混合金屬氧化物具有化學式 $Mo_a V_b Te_c Nb_d O_e$ 及 $W_a V_b Te_c Nb_d O_e$ ，其中 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 及 $e$ 定義如前。

實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物可藉由以下方法製備。

在第一步驟中，可藉由使如前述含有A、V、N及X之化

## 五、發明說明 ( 9 )

合物(較佳為其中至少之一含有氧)與至少一種溶劑以適當量摻合，以便形成溶液。

適合的溶劑包含水、醇(包含氮不限於甲醇、乙醇、丙醇及二醇等)以及其他技藝中已知的極性溶劑。通常，水為較佳。水為任何適用於化學合成之水，包含但不限於蒸餾水及去離子水。水存在量較佳為足以維持溶液中的元素夠長時間之量，以避免或使製備步驟期間結構的及/或相的分離作用減到最小。因此，水量將根據合併之材料的量及溶解度而改變。然而，如上述，水量較佳應足以確保水溶液在混合時間形成。

例如，當欲製備式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_e$ 之混合金屬氧化物(其中A為Mo，元素N為Te，且元素X為Nb)時，草酸鈮之水溶液可添加至七鉬酸銨、偏鈮酸銨及碲酸之水溶液中，使得個別金屬元素之原子比將為規定比例。

一旦水溶液形成，則可藉由添加結晶有效量之實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物，使其播種。(結晶有效量表示籽晶材料有效造成斜方晶相成核作用之量，例如以籽晶溶液之重量計為0.01重量%。實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物表示一種含有小於90重量%斜方晶相之材料(以材料之總重量計))。此種實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物可藉由技藝中已知的方法得到。

較佳地，欲用作籽晶之實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物可藉由例如以下步驟製備：

## 五、發明說明( 10 )

取一種具以下化學式之混合金屬氧化物



其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，  
N為選自由Te、Sb及Se所組成之群之至少一種元素，  
且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、  
Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn  
、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba  
、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm  
、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd  
、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I所組成之群之  
至少一種元素，且

其中當a=1時，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，d=0.01至  
0.1，且e取決於其他元素之氧化態；

使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過  
氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸  
混合物；及

自該接觸混合物回收不溶材料，以便得到該實質上不含  
六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物。  
另外，欲用作籽晶之實質上不含六方晶相混合金屬氧化物  
之斜方晶相混合金屬氧化物可藉由例如以下步驟製備：

使元素A、V、N及X之化合物與至少一種溶劑摻合，以  
便形成混合物，

其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，  
N為選自由Te、Se及Sb所組成之群之至少一種元素，

## 五、發明說明 ( 11 )

且 X 為選自由 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F 及 I 所組成之群之至少一種元素，

其中 A、V、N 及 X 係以使得 A:V:N:X 之原子比為 a:b:c:d 之量存在，且

其中當 a=1 時，b=0.01 至 1.0，c=0.01 至 1.0，及 d=0.01 至 1.0；

自該混合物去除該至少一種溶劑，以便形成第一前軀體；  
使該第一前軀體煅燒，以便形成第一煅燒過的前軀體；  
使該第一煅燒過的前軀體與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；及

自該接觸混合物回收不溶材料，以便得到該實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物籽晶。

可進行混合金屬氧化物或第一煅燒過的前軀體與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，而沒有任何的限制(只要六方晶相(A相)幾乎自混合金屬氧化物或第一煅燒過的前軀體去除)。就此方面而言，液態接觸構成之用量通常為混合金屬氧化物或第一煅

## 五、發明說明 ( 12 )

燒過的前軀體之1至100倍體積，較佳為3至50倍體積，更佳為5至25倍體積。(在高溫下接觸將更快速地去除了六方晶相(B相)。然而，倘若不考慮延長的接觸時間，則可利用在室溫下接觸)。通常使用接觸時間溫度為室溫至100℃，較佳為50℃至90℃，更佳為60℃至80℃。如先前所述，接觸時間將受到進行接觸之溫度的影響。通常使用1至100小時之接觸時間，較佳為2至20小時，更佳為5至10小時。接觸混合物較佳在接觸過程攪拌。

對於可用作液態接觸構成之有機酸沒有特別的限制。例如，可使用草酸、甲酸、醋酸、檸檬酸及酒石酸，然而，草酸為較佳。倘若有機酸為液態，則可以如是或以水溶液使用。倘若有機酸為固態，則可以水溶液使用。當使用水溶液時，對於有機酸的濃度沒有特別的限制。通常水溶液中之有機酸的濃度可在0.1至50重量% (較佳為1至15重量%) 改變。

對於可用作液態接觸構成之醇類沒有特別的限制。例如，可使用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇及二醇，然而，具有1至4個碳原子之醇為較佳，以乙二醇為最佳。醇可以水溶液形式使用，但是，倘若如此，則為了最佳有效性，水含量應維持至20重量%或更少。

同樣地，對於可用作液態接觸構成之無機酸沒有特別的限制。例如，可使用碲酸、硝酸、硫酸、磷酸、氫氯酸、過氯酸、氯酸及次氯酸。無機酸通常用作具濃度為在0.1至50重量% (較佳為0.1至10重量%)範圍內之水溶液。

## 五、發明說明 ( 13 )

當過氧化氫用作液態接觸構成時，其係以具濃度為在0.1至50重量%（較佳為1至10重量%）範圍內之水溶液形式使用。

當與液態接觸構成接觸後，自如此所形成的接觸混合物中回收不溶材料。不溶材料可藉由任何習知的方法（例如離心或過濾）回收。倘若在高溫下進行接觸，則於不溶材料回收前，可冷卻接觸混合物。倘若必要，回收的不溶材料可以前述溶劑中之一（較佳為水）清洗。

當溶液已播晶種後，可藉由技藝中已知的方法去除溶劑，以便形成觸媒前軀體。此類方法包含但不限於真空乾燥、冷凍乾燥、噴霧乾燥、旋轉蒸發及空氣乾燥。

例如，在以水為溶劑之情形中：真空乾燥通常在壓力範圍為10毫米Hg至500毫米Hg下進行。冷凍乾燥通常必須使用液態氮使溶液冷凍，並且在真空下乾燥經冷凍的溶液。噴霧乾燥通常在惰性氣壓下（例如氮氣或氬氣），以入口溫度範圍125℃至200℃，出口溫度範圍75℃至150℃進行。旋轉蒸發通常同時在25℃至90℃之溫度下以及在10毫米Hg至760毫米Hg之壓力下進行，較佳為同時在40℃至90℃之溫度下以及在10毫米Hg至350毫米Hg之壓力下進行，更佳為同時在40℃至60℃之溫度下以及在10毫米Hg至40毫米Hg之壓力下進行。空氣乾燥可在25℃至90℃之溫度下進行。旋轉乾燥及空氣乾燥通常為較佳。

一旦得到，則使觸媒前軀體煅燒（之後所揭示之煅燒條件已可用於形成如上述之籽晶材料）。可在含氧氣壓下或



## 五、發明說明 ( 14 )

氧不存在下(例如在惰性氣壓或真空中)進行煅燒。惰性氣壓可為實質上為惰性(即不與觸媒前驅體反應或交互作用)的任何材料。適合的實例包含但不限於氮氣、氫氣、氬氣、氦氣或其混合物。較佳地，惰性氣壓為氮氣或氫氣，更佳為氫氣。惰性氣壓可流過或不流過(靜態環境)觸媒前驅體的表面。當惰性氣壓不流過(靜態環境)觸媒前驅體的表面時，流率可在大範圍內變化，例如以空間速度為1至500 hr<sup>-1</sup>。

煅燒通常在350℃至850℃，較佳為400℃至700℃，更佳為500℃至650℃下進行。煅燒係進行一段適合形成前述觸媒之時間。通常煅燒進行0.5至30小時，較佳為1至25小時，更佳為1至15小時，以便得到所欲之促進過的混合金屬氧化物。

在一個較佳操作模式下，煅燒通常以二階段進行。在第一個階段中，觸媒前驅體在溫度為200℃至400℃，較佳為275℃至325℃之氧化環境中(例如空氣)氧化15分鐘至8小時，較佳為1至3小時。在第二階段中，來自第一階段之材料在溫度為500℃至750℃，較佳為550℃至650℃之不氧化的環境中(例如惰性氣壓)煅燒15分鐘至8小時，較佳為1至3小時。視情況於第二階段煅燒過程可添加還原氣體(例如氬或氫氣)。

在一個最佳操作模式下，在第一個階段中，欲煅燒的材料在室溫下置於所欲之氧化氣壓中，接著提高第一階段煅燒溫度，並且維持所需之第一階段煅燒時間。氣壓接著以

## 五、發明說明 ( 15 )

供第二階段煅燒所需之不氧化氣壓取代，溫度提供至所欲之第二階段煅燒溫度，並且維持所需之第二階段煅燒時間。

雖然在煅燒過程可利用任何的加熱機制，例如加熱爐，但是較佳在指定的流動氣體環境下進行煅燒。因此，較佳為在具有連續流動所欲氣體通過固態觸媒前驅體顆粒之床中進行煅燒。

在一個最佳操作模式下，第一階段煅燒中之觸媒前驅體係在室溫下置於所欲的流動氧化氣壓下，並且接著以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ (較佳 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ )之速率，提高至第一階段煅燒溫度。接著於所欲的流動氧化氣壓中維持在第一階段煅燒溫度達所欲之第一階段煅燒時間。當所欲之第一階段煅燒時間經過後，氣壓以所欲的流動不氧化氣壓取代，較佳同時溫度於第一階段煅燒溫度；接著以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ (較佳 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 至 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ )之速率，提高至所欲的第二階段煅燒溫度。接著於所欲的流動不氧化氣壓中維持在第二階段煅燒溫度達所欲之第二階段煅燒時間。

藉由煅燒，形成具式 $A_aV_bN_cX_dO_e$ 之觸媒，其中A、N、X、O、a、b、c、d及e定義如前。

供上述混合金屬氧化物用之起始材料沒有特別限制。可使用廣泛範圍之材料，含氧化物、硝酸鹽、鹵化物或氧鹵化物、醇化物、乙醯基丙酮酸鹽及有機金屬化合物。例如，可使用七鉬酸鉍作為觸媒中的鉬源。然而，亦可使用例如 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoOCl}_4$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙醯基

## 五、發明說明 ( 16 )

丙酮酸鉬、磷鉬酸及矽鉬酸等化合物取代七鉬酸鉍。同樣地，可使用偏鉬酸鉍作為觸媒中的鉬源。然而，亦可使用例如  $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、乙醯基丙酮酸鉬及乙醯基丙酮酸氧鉬等化合物取代偏鉬酸鉍。碲源可包含碲酸、 $TeCl_4$ 、 $Te(OC_2H_5)_5$ 、 $Te(OCH(CH_3)_2)_4$ 及 $TeO_2$ 。鈮源可包含草酸鉍鈮、 $Nb_2O_5$ 、 $NbCl_5$ 、鈮酸或 $Nb(OC_2H_5)_5$ 以及更多習用的草酸鈮。

因之所得之混合金屬氧化物本身展現極佳的催化活性。然而，藉由研磨，混合金屬氧化物可轉化為具較高活性之觸媒。

關於研磨法，沒有特別的限制，並且可使用習知的方法。作為乾式研磨法，例如可提到使用氣流研磨機的方法，其中粗顆粒容許在高速氣流中彼此碰撞，以供研磨。研磨不僅可機械地進行，亦可藉由研鉢或其類似物(在小規模操作之情形中)進行。

作為濕式研磨法(其中研磨係藉由添加水或有機溶劑至以上之混合金屬氧化物中，以濕態進行)，可提到使用旋轉圓柱型介質磨粉機或介質攪拌型磨粉機之習知方法。旋轉圓柱型介質磨粉機為其中供物體研磨之容器經旋轉的濕式磨粉機，並且其包含例如球式磨粉機及桿式磨粉機。介質攪拌型磨粉機為其中含於容器中欲研磨之物體係藉由攪拌裝置攪拌的濕式磨粉機，並且其包含例如旋轉螺桿式磨粉機及旋轉盤式磨粉機。

可適當地設定研磨條件，以符合上述促進過的混合金屬

## 五、發明說明( 17 )

氧化物之本性、用於濕式研磨之溶劑的黏度、濃度等或研磨裝置之最佳條件。

再者，在一些例子中，藉由另外添加溶劑至磨過的觸媒前驅體，以形成淤漿之溶液，接著再度乾燥，可能進一步改良催化活性。關於溶液或淤漿的濃度，沒有任何限制，且通常調整溶液或淤漿，使得供磨過的觸媒前驅體用之起始材料的總量為10至60重量%。接著，藉由例如噴霧乾燥、冷凍乾燥、蒸發至乾燥或真空乾燥等方法，較佳藉由噴霧乾燥法，乾燥此溶液及淤漿。再者，在濕式研磨進行之例子中，亦可進行類似的乾燥。

藉由上述方法得到之氧化物可用作最終觸媒，但其可進一步經熱處理(通常在200°C至700°C之溫度下處理0.1至10小時)。

因之所得之混合金屬氧化物本身可用作固態觸媒，但可與適合的載體(例如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、鋁矽酸鹽、矽藻土或氧化鋇)一起形成觸媒。再者，取決於反應器之規模或系統，其可模製成適合的形狀及粒度。

另外，本發明觸媒之金屬成分可支持於載體(例如氧化鋁、二氧化矽、鋁矽酸鹽、氧化鋇、二氧化鈦等)。在一個典型的方法中，含有金屬之溶液(無論以斜方晶相混合金屬氧化物材料播種與否)與乾燥的載體接觸，使得載體潤濕，接著例如在溫度為室溫至200°C下乾燥所生成之濕材料，接著如上述煅燒、液體接觸且接著再煅燒。

在第三方面，本發明提出一種製造不飽和羧酸的方法，

## 五、發明說明 ( 18 )

其係包含於根據本發明之觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應，以便製造不飽和羧酸。

於製造此種不飽和羧酸過程，較佳為使用含有蒸氣之起始材料。在此例子中，通常使用氣體混合物(包含含蒸氣之烷類或含蒸氣之烷類及烯類混合物及含氧氣氣體)作為供應至反應系統之起始材料氣體。然而，含蒸氣之烷類或含蒸氣之烷類及烯類混合物及含氧氣氣體可另外供應至反應系統。欲使用之蒸氣可以蒸氣氣體形式存在於反應系統中，並且其引入方式不受特別限制。

再者，可供應惰性氣體(例如氮氣、氫氣或氬氣)作為稀釋氣體。在起始原料中，莫耳比例(烷類及烯類混合物):(氧氣):(稀釋氣體):(H<sub>2</sub>O)較佳為(1):(0.1至10):(0至20):(0.2至70)，更佳為(1):(1至5.0):(0至10):(5至40)。

當蒸氣與烷類或烷類與烯類混合物一起供應作為起始材料時，不飽和羧酸之選擇率明顯地改善，且不飽和羧酸可僅藉由單一階段接觸，以高產率得自烷類或烷類與烯類混合物。然而，為了稀釋起始原料，習用的技術使用稀釋氣體(例如氮氣、氫氣或氬氣)。作為調整空間速度、氧氣分壓及蒸氣分壓之此類稀釋氣體，惰性氣體(例如氮氣、氫氣或氬氣)可與蒸氣一起使用。

較佳使用 C<sub>3-8</sub> 烷類，特別是丙烷、異丁烷或正丁烷，更佳為丙烷或異丁烷，作為起始原料烷類。根據本發明，自此種烷類，可得到高產率之不飽和羧酸(例如  $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸)。例如，當丙烷或異丁烷用作起始原料烷類時，將

## 五、發明說明 ( 19 )

可分別地以高產率得到丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本發明中，可能使用  $C_{3-8}$  烷類與  $C_{3-8}$  烯類之混合物，特別是丙烷與丙烯、異丁烷與異丁烯或正丁烷與正丁烯，作為起始原料烷類與烯類混合物。作為起始原料烷類與烯類混合物，丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯為更佳。更佳為丙烷與丙烯之混合物。根據本發明，自此種烷類與烯類混合物，可得到高產率之不飽和羧酸(例如  $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸)。例如，當丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯用作起始原料烷類與烯類混合物時，將可分別地以高產率得到丙烯酸或甲基丙烯酸。較佳地，在烷類與烯類混合物中，烯類存在量至少為 0.5 重量%，更佳為至少 1.0 重量%至 95 重量%，最佳為 3 重量%至 90 重量%。

作為替代物，烷醇類(例如異丁醇，將在反應條件下脫水，以便形成其對應的烯類，即異丁烯)亦可用作本方法之進料，或與前述進料流混合。

起始原料烷類之純度不特別受限，且可使用含有低碳烷類之烷類(例如甲烷或乙烷)空氣或二氧化碳作為不純物，而沒有任何的問題。同樣地，起始原料烷類與烯類混合物之純度不特別受限，且可使用含有低碳烯類(例如乙烯)、低碳烷類(例如甲烷或乙烷)、空氣或二氧化碳作為不純物，而沒有任何的問題。再者，起始原料烷類與烯類混合物可為多種烷類及烯類之混合物。

對於烯類之來源沒有限制。其可就本身或與烷類及/或其他不純物之摻合物取得。另外，其可以烷類氧化反應之

## 五、發明說明 ( 20 )

副產物得到。同樣地，對於烷類之來源沒有限制。其可就本身或與烯類及/或其他不純物之摻合物取得。再者，烷類(不論來源)與烯類(不論來源)可如所欲地摻合。

本發明之氧化反應的詳細機構未清楚地瞭解，但是氧化反應之進行係藉由存在於以上促進過的混合金屬氧化物之氧原子，或藉由存在於進料氣體中的分子氧。為了合併分子氧至進料氣體，此類分子氧可為純氧氣。然而，通常使用含氧之氣體(例如空氣)更為經濟，因為純度不特別需要。

亦可能實質上於進行氣相催化反應之分子氧不存在下，僅使用烷類或烷類與烯類混合物。在此例子中，較佳為採納一種方法，其中不時自反應區適當地取出部分觸媒，接著送至氧化再生器再生，且接著返回反應器供再利用。就觸媒的再生法而言，可提及的方法例如包含使在再生器中(通常在溫度300°C至600°C下)的觸媒與氧化氣體(例如氧氣、空氣或一氧化氮接觸)。

本發明之第三方面將進一步藉由一個例子(其中丙烷用作起始材料烷類，且空氣用作氧源)詳細說明。反應床系統可為固定床系統或流體化床系統。然而，由於反應係為放熱反應，因此較佳可使用流體化床系統，藉此容易控制反應溫度。供應至反應系統之空氣的比例對所生成丙烯酸之選擇性是重要的，且其通常為至多25莫耳，較佳為0.2至18莫耳(每莫耳丙烷)，藉此可得到丙烯酸之高選擇率。此反應通常可在大氣壓下進行，但可在稍高壓或稍減壓下進行。關於其他烷類(例如異丁烷)或關於其他烷類與烯類

## 五、發明說明 ( 21 )

混合物(例如丙烷與丙烯)，可根據丙烷之條件選擇進料氣體的組成。

於本發明之實務上，可使用供氧化丙烷或異丁烷用之一般的反應條件。可以單一操作模式(僅新鮮進料飼入反應器)或循環模式(至少一部分反應器出料返回反應器)進行本發明。本發明方法之通常的條件如下：反應溫度可在200℃至700℃改變，但通常在200℃至550℃之範圍內，更佳為250℃至480℃，最佳為300℃至400℃；在氣相反應器中之氣體空間速度SV通常在100至10,000 hr<sup>-1</sup>之範圍內，較佳為300至6,000 hr<sup>-1</sup>，更佳為300至2,000 hr<sup>-1</sup>；與觸媒之平均接觸時間可為0.01至10秒或更多，但通常在0.1至10秒之範圍內，較佳為2至6秒；反應區中的壓力通常在0至75 psig之範圍內，但較佳為不超過50 psig。在單一操作模式法中，較佳為氧係自含氧之氣體(例如空氣)供應。單一操作模式法亦可隨著氧添加實施。在循環模式法之實務中，氧氣本身為較佳的來源，以便避免惰性氣體於反應區中建立。

當然，在本發明之氧化反應中，重要的是進料中的碳氫化合物及氧濃度可維持在適當的含量，以便使反應區內(或特別地在反應區之出口處)之可燃狀態減至最小或避免進入。通常，較佳為出口氧含量是低的，以便在燃燒後，以及特別地在循環操作模式中減至最小，同時使循環氣體出料流中的氧氣量減至最小。此外，在低溫下(低於450℃)操作反應器極吸引人，因為後燃燒變成較小的問題，使得達到所欲產物之較高選擇率成為可能。本發明之觸媒在上



## 五、發明說明( 22 )

述較低的溫度範圍下操作更有效率，明顯地降低醋酸及氧化碳的形成。可使用惰性氣體(例如氮氣、氬氣或氦氣)，作為調整空間速度、氧氣分壓及蒸氣分壓之稀釋氣體。

當藉由本發明的方法進行丙烷之氧化反應(且特別地丙烷與丙烯之氧化反應)時，除了丙烯酸外，一氧化碳、二氧化碳、醋酸等可製為副產物。再者，在根據本發明的方法中，不飽和醛有時可取決於反應條件而形成。例如，當丙烷存在於起始原料混合物中時，可形成丙烯醛，且當異丁烷存在於起始原料混合物中時，可形成甲基丙烯醛。在此例子中，此種不飽和醛可轉化為所欲的不飽和羧酸(以本發明之含促進過的混合金屬氧化物觸媒使其再度受到氣相催化氧化反應，或以習知供不飽和醛用的觸媒使其受到氣相催化氧化反應)。

在第四方面，本發明提出一種製造不飽和腈的方法，其係包含於根據本發明製造之觸媒存在下使烷類或烯類與腈類之混合物與氧受到氣相催化之氧化反應，以便製造不飽和腈。

於製造此種不飽和腈之過程，較佳使用 $C_{3-8}$ 烷類(例如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷及庚烷)作為起始原料烷類。然而，考量欲製造之腈的工業應用，較佳使用具3或4個碳原子之低碳烷類，特別是丙烷及異丁烷。

同樣地，可能使用 $C_{3-8}$ 烷類與 $C_{3-8}$ 烯類之混合物(特別是丙烷與丙烯、丁烷與丁烯、異丁烷與異丁烯、戊烷與戊烯、己烷與己烯或庚烷與庚烯)作為起始原料烷類與烯類混

## 五、發明說明 ( 23 )

合物。然而，考量欲製造之腓的工業應用，較佳使用具3或4個碳原子之低碳烷類與具3或4個碳原子之低碳烯類之混合物，特別是丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯。較佳地，在烷類與烯類混合物中，烯類存在量至少為0.5重量%，更佳為至少1.0重量%至95重量%，最佳為3重量%至90重量%。

起始原料烷類之純度不特別受限，且可使用含有低碳烷類之烷類(例如甲烷或乙烷)空氣或二氧化碳作為不純物，而沒有任何的問題。同樣地，起始原料烷類與烯類混合物之純度不特別受限，且可使用含有低碳烯類(例如乙烯)、低碳烷類(例如甲烷或乙烷)、空氣或二氧化碳作為不純物，而沒有任何的問題。再者，起始原料烷類與烯類混合物可為多種烷類及烯類之混合物。

對於烯類之來源沒有限制。其可就本身或與烷類及/或其他不純物之摻合物取得。另外，其可以烷類氧化反應之副產物得到。同樣地，對於烷類之來源沒有限制。其可就本身或與烯類及/或其他不純物之摻合物取得。再者，烷類(不論來源)與烯類(不論來源)可如所欲地摻合。

本發明之氮氧化反應的詳細機構未清楚地瞭解，但是氧化反應之進行係藉由存在於以上促進過的混合金屬氧化物之氧原子，或藉由存在於進料氣體中的分子氧。為了合併分子氧至進料氣體，此類分子氧可為純氧氣。然而，通常使用含氧之氣體(例如空氣)更為經濟，因為純度不特別需要。

亦可能使用含有烷類或烷類與烯類混合物、氮及含氧氣

## 五、發明說明 ( 24 )

體之氣體混合物，作為進料氣體。然而，可另外地供應含有烷類或烷類與烯類混合物、氮及含氧氣體之氣體混合物。

當使用實質上無分子氧之烷類或烷類與烯類混合物及氮作為進料氣體，進行氣相催化反應時，較佳為採納一種方法，其中不時自反應區適當地取出部分觸媒，接著送至氧化再生器再生，且接著返回反應器供再利用。就觸媒的再生法而言，可提及的方法例如包含使在再生器中(通常在溫度300℃至600℃下)的觸媒與氧化氣體(例如氧氣、空氣或一氧化氮接觸)。

本發明之第四方面將進一步藉由一個例子(其中丙烷用作起始材料烷類，且空氣用作氧源)詳細說明。反應床系統可為固定床系統或流體化床系統。然而，由於反應係為放熱反應，因此較佳可使用流體化床系統，藉此容易控制反應溫度。供應至反應系統之空氣的比例對所生成丙烯腈之選擇性是重要的。即，當所供應的空氣在至多25莫耳之範圍內，較佳為1至15莫耳(每莫耳丙烷)，可得到丙烯腈之高選擇率。反應所供應之氮的比例較佳在0.2至5莫耳之範圍內，特別為0.5至3莫耳(每莫耳丙烷)。此反應通常可在大氣壓下進行，但可在稍高壓或稍減壓下進行。關於其他烷類(例如異丁烷)或關於其他烷類與烯類混合物(例如丙烷與丙烯)，可根據丙烷之條件選擇進料氣體的組成。

本發明之這些方面的方法可在250℃至480℃之溫度下進行。更佳地，溫度為300℃至400℃。在氣相反應器中之氣體空間速度SV通常在100至10,000 hr<sup>-1</sup>之範圍內，較佳為

## 五、發明說明 ( 25 )

300至6,000  $\text{hr}^{-1}$ ，更佳為300至2,000  $\text{hr}^{-1}$ 。可使用惰性氣體(例如氮氣、氬氣或氦氣)，作為調整空間速度及氧氣分壓之稀釋氣體。當藉由本發明的方法進行氮氧化反應實，除了丙烯腈外，一氧化碳、二氧化碳、醋酸等可形成為副產物。

比較例1

將Mo-V-Te-Nb混合金屬氧化物(56.60克)添加至23.3克草酸二水合物於215克水中之溶液，並且在70-80°C下攪拌6小時。經冷卻、過濾並且乾燥，以便產生45.28克黑色固形物。此樣品之X-射線繞射圖案顯示在28.3°及36.2°之2 $\theta$ 值具有明顯的強度，代表具六方晶相。

實例1

將七鉬酸銨四水合物(17.03克)、偏鈳酸銨(3.35克)及碲酸(5.09克)溶解於284克水中(伴隨攪拌)。使所生成的橙色溶液冷卻至40°C。將草酸二水合物(0.97克)溶解於6.5重量%之草酸鈳於水中之溶液(99.33克)。將所形成的鈳溶液添加至橙色熱溶液中，接著將100毫克如比較例1中所製備之材料添加至組合的溶液中。首先在旋轉式蒸發器中乾燥混合物，接著在真空下(6毫巴)一整夜。使所生成的前驅體過篩，以便去除>50網目細粒，接著在如下之流動的氣壓中煅燒：在空氣氣壓中，使前驅體以10°C/分鐘自室溫加熱至275°C，且接著維持在275°C達1小時；使氣壓轉為氬氣；在氬氣氣壓中，以2°C/分鐘使前驅體從275°C加熱至600°C，並且維持在600°C下達2小時。此樣品之X-射線繞射圖案

## 五、發明說明 ( 26 )

顯示在  $28.3^\circ$  及  $36.2^\circ$  之  $2\theta$  值具有極弱的強度，代表缺乏六方晶相。

93年3月06日

修正  
補充

I240649

申請日期	91.4.16
案 號	091107754
類 別	B01J23/00, 23/24, 23/28

A4

C4

中文說明書替換頁(93年3月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
新 型

一、發明 名稱	中 文	斜方晶相混合金屬氧化物觸媒及其製備方法與用途
	英 文	ORTHORHOMBIC PHASE MIXED METAL OXIDE CATALYST AND ITS PREPARATION PROCESS AND USES
二、發明 創作人	姓 名	1.里奧納德 艾德華 包根, 二世 LEONARD EDWARD BOGAN, JR. 2.佛納多 安東尼歐 沛索亞 卡佛坎堤 FERNANDO ANTONIO PESSOA CAVALCANTI
	國 籍	1.美國 U.S.A. 2.巴西 BRAZIL
	住、居所	1.美國賓州哈特菲市考沛斯路1229號 1229 COWPATH ROAD, HATFIELD, PA 19440, U.S.A. 2.美國賓州勒菲耶特丘市米契爾街3073號 3073 MITCHELL COURT, LAFAYETTE HILL, PA 19444, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號 100 INDEPENDENCE MALL WEST, PHILADELPHIA, PA 19106-2399, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	詹姆士 G. 謀諾斯 JAMES G. VOUROS

四、中文發明摘要(發明之名稱：斜方晶相混合金屬氧化物觸媒及其製備方法  
與用途)

一種斜方晶相混合金屬氧化物，其係以定量產率選擇地製造。

英文發明摘要(發明之名稱：ORTHORHOMBIC PHASE MIXED METAL OXIDE  
CATALYST AND ITS PREPARATION PROCESS AND  
USES)

An orthorhombic phase mixed metal oxide is produced selectively in quantitative yield.



## 六、申請專利範圍

93-3-26 修正

1. 一種觸媒，其係由下式之斜方晶相混合金屬氧化物所構成



其中 A 為至少一種選自由 Mo 及 W 所組成之群之元素，N 為至少一種選自由 Te 及 Se 所組成之群之元素，且 X 為至少一種選自由 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F 及 I 所組成之群之元素，

其中當  $a=1$  時， $b=0.01$  至  $1$ ， $c=0.01$  至  $1$ ， $d=0.01$  至  $1$ ，且  $e$  取決於其他元素之氧化態。

2. 一種製備斜方晶相混合金屬氧化物觸媒的方法，其中該觸媒具有式  $A_a V_b N_c X_d O_e$ ，該方法係包含：

(a) 使元素 A、V、N 及 X 之化合物與至少一種溶劑摻合，以便形成溶液，

其中 A 為至少一種選自由 Mo 及 W 所組成之群之元素，N 為至少一種選自由 Te、Se 及 Sb 所組成之群之元素，且 X 為選自由 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho



## 六、申請專利範圍

、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I所組成之群之至少一種元素，

其中A、V、N及X係以使得A:V:N:X之原子比為a:b:c:d之量存在，且

其中當a=1時，b=0.01至1，c=0.01至1，d=0.01至1，且e取決於其他元素之氧化態；

(b)使結晶有效量之實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物與該溶液摻合，以便形成籽晶溶液；

(c)自該籽晶溶液去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前軀體；及

(d)使該觸媒前軀體煅燒，以便得到該斜方晶相混合金屬氧化物。

3.如申請專利範圍第2項之製備斜方晶相混合金屬氧化物觸媒的方法，其中N為至少一種選自由Te及Se所組成之群之元素。

4.如申請專利範圍第2項之製備斜方晶相混合金屬氧化物觸媒的方法，其中該實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物籽晶係藉由以下方法製備，其包含：

(i)提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物，



其中A為至少一種選自由Mo及W所組成之群之元素

## 六、申請專利範圍

，N為至少一種選自由Te、Se及Sb所組成之群之元素，且X為至少一種選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I所組成之群之元素，

其中A、V、N及X係以使得A:V:N:X之原子比為a:b:c:d之量存在，且

其中當a=1時，b=0.01至1，c=0.01至1，d=0.01至1，且e取決於其他元素之氧化態；

(ii)使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；及

(iii)自該接觸混合物回收不溶材料，以便得到該實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物籽晶。

5.如申請專利範圍第4項之製備斜方晶相混合金屬氧化物觸媒的方法，其中該液態接觸構成為草酸之水溶液。

6.如申請專利範圍第2項之製備斜方晶相混合金屬氧化物觸媒的方法，其中該實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬氧化物籽晶係藉由以下方法製備，其包含：

## 六、申請專利範圍

(a)使元素A、V、N及X之化合物與至少一種溶劑摻合，以便形成溶液，

其中A為至少一種選自由Mo及W所組成之群之元素，N為至少一種選自由Te、Se及Sb所組成之群之元素，且X為至少一種選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I所組成之群之元素，

其中A、V、N及X係以使得A:V:N:X之原子比為a:b:c:d之量存在，且

其中當a=1時，b=0.01至1，c=0.01至1，d=0.01至1，且e取決於其他元素之氧化態；

(b)自該混合物去除該至少一種溶劑，以便形成第一前軀體；

(c)使該第一前軀體煅燒，以便形成第一煅燒過的前軀體；

(d)使該第一煅燒過的前軀體與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；及

(e)自該接觸混合物回收不溶材料，以便得到該實質上不含六方晶相混合金屬氧化物之斜方晶相混合金屬

## 六、申請專利範圍

氧化物籽晶。

- 7.如申請專利範圍第6項之製備斜方晶相混合金屬氧化物觸媒的方法，其中該液態接觸構成為草酸之水溶液。
- 8.一種製造不飽和羧酸的方法，係包含於藉由如申請專利範圍第2項的方法製造之斜方晶相混合金屬氧化物觸媒存在下，使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應。
- 9.一種製造不飽和腈的方法，係包含於藉由如申請專利範圍第3項的方法製造之斜方晶相混合金屬氧化物觸媒存在下，使烷類或烷類與烯類之混合物與氮受到氣相催化之氧化反應。