

公告本

申請日期	91.4.2
案 號	91106649
類 別	B01J 23/00

A4
C4

548133

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書	
一、發明名稱	中 文 經NOx處理之混合金屬氧化物觸媒
	英 文 NOx TREATED MIXED METAL OXIDE CATALYST
二、發明人	姓 名 1.安 梅伊 蓋夫尼 ANNE MAE GAFFNEY 2.米契爾 朵林 海夫納 MICHELE DOREEN HEFFNER 3.羅西 宋 RUOZHI SONG
	國 籍 均美國 U.S.A.
	住、居所 1.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. 2.美國賓州裘逢特市戴安納街223號 223 DIANA DRIVE, CHALFONT, PA 18914, U.S.A. 3.美國德拉瓦州威明頓市普洛斯派克街1344號 1344 PROSPECT DRIVE, WILMINGTON, DE 19808, 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 詹姆士 G. 謀諾斯 姓 名 JAMES G. VOUROS

(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12日 60/283,260 ☒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)

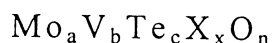
本發明有關一種用於使烷類或烷類與烯類之混合物氣相氧化成其對應不飽和羧酸之改良觸媒；有關製造該觸媒之方法；及有關使烷類或烷類與烯類之混合物氣相氧化成其對應不飽和羧酸之方法。

本發明亦有關使烷類或烷類與烯類之混合物在氮存在下進行氣相催化氧化而製造不飽和腈之方法。

腈類如丙烯腈及甲基丙烯腈為工業生產中製造纖維、合成橡膠等之重要中間物。製造腈類之最普遍方法為使烯烴如丙烯或異丁烯與氮及氧在觸媒存在下於氣相高溫進行催化反應。進行此反應之已知觸媒包含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觸媒及由機械混合V-Sb-W-O氧化物與Bi-Ce-Mo-W-O氧化物所得之觸媒。然而，鑒於丙烷及丙烯間或丁烷或異丁烯間之價格差異，發展藉氮氧化反應製造丙烯腈或甲基丙烯腈之方法備受注意，其中使用低碳烷類如丙烷或異丁烷作為起始物，且其可催化地與氮及氧在觸媒存在下氣相反應。

尤其，USP 5,281,745揭示製造不飽和腈之方法，包括使氣態烷及氮在可滿足下列條件之觸媒存在下進行催化氧化反應：

(1)由下式表示之混合金屬氧化物觸媒：



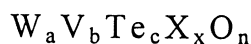
其中X為選自鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、鋯、鉻、錳、鐵、鈷、鈷、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、硼及鉍之至少一種元素，及當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $x=0.01$ 至 1.0 及

五、發明說明(2)

n為可滿足金屬總價數之數；及

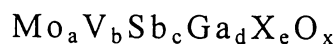
(2)該觸媒之X-射線繞射圖形在下列2θ角度(±0.3°)具有X-射線繞射峰：22.1°、28.2°、36.2°、45.2°及50.0°。

類似地，日本特開平6-228073揭示一種腈之製備方法，包括使烷類在下式之混合金屬氧化物存在下與氨進行氣相接觸反應：



其中X為選自鈮、鉭、鈦、鋁、鎢、鉻、錳、鐵、鈮、鈷、銻、鎳、鈹、鉍、銻、銻及銻之一或多種元素，及當a=1時，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，x=0.01至1.0及n由元素之氧化態決定。

USP 6,043,185亦揭示用藉選自丙烷及異丁烷之烯烴與氧分子及氨於反應區中與觸媒催化性接觸進行催化反應以製造丙烯腈或甲基丙烯腈之觸媒，其中觸媒具有下式：



其中X為選自As、Te、Se、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、B、In、Ce、Re、Ir、Ge、Sn、Bi、Y、Pr及鹼金屬及鹼土金屬之一或多種元素；及當a=1時，b=0.0至0.99，c=0.01至0.9，d=0.01至0.5，e=0.0至1.0及x由存在之陽離子氧化態決定。

不飽和羧酸如丙烯酸及甲基丙烯酸為各種合成樹脂、塗覆材料及塑化劑之工業重要起始物。商業上，現有丙烯酸製造方法包含以丙烯進料之兩步驟催化氧化反應。第一階段中，丙烯在改質之鉬酸鉍觸媒上轉化成丙烯醛。第二步

五、發明說明(3)

驟中，第一步驟中之丙烯醛產物使用主要由鉬及釩氧化物所構成之觸媒轉化成丙烯酸。大部分例中，觸媒調配物由觸媒供應商專有，但技術已充分建立。再者，有動機欲發展自對應烯類製造不飽和酸之單一步驟製程。因此，先前技藝描述之例為利用錯合金屬氧化物觸媒自對應烯類單一步驟製備不飽和酸。

歐洲公開專利公報0 630 879 B1揭示製造不飽和醛及羧酸之方法，包括使丙烯、異丁烯或三級丁醇與氧分子在下列(i)及(ii)觸媒存在下進行氣相催化氧化反應，以獲得對應之不飽和醛及不飽和羧酸，(i)下式所示之觸媒複合物氧化物：



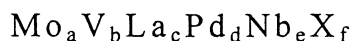
其中A代表Ni及/或Co，B代表選自Mn、Zn、Ca、Mg、Sn及Pb之至少一種元素，C代表選自P、B、As、Te、W、Sb及Si之至少一種元素，及D代表選自K、Rb、Cs及Tl之至少一種元素；及

其中當 $a=12$ 時， $0 < b \leq 10$ ， $0 < c \leq 10$ ， $1 \leq d \leq 10$ ， $0 \leq e \leq 10$ ， $0 \leq f \leq 20$ 及 $0 \leq g \leq 2$ ，及 x 之值與其他元素之氧化態有關；及(ii)本身實質上對該氣相催化氧化反應惰性之氧化鉬。

日本特開平07-053448揭示在含Mo、V、Te、O及X之合金屬氧化物存在下藉氣相催化氧化反應製造丙烯酸之方法，其中X係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之至少一種。

五、發明說明(4)

國際公開申請號 WO 00/09260 揭示使丙烯選擇性氧化成丙烯醛之觸媒，含有具有下列比例之元素 Mo、V、La、Pd、Nb 及 X 之觸媒組合物：



其中 X 為 Cu 或 Cr 或其混合物，

a 為 1，

b 為 0.01 至 0.9，

c > 0 至 0.2，

d 為 0.0000001 至 0.2，

e 為 0 至 0.2，及

f 為 0 至 0.2；及

其中 a、b、c、d、e 及 f 之數值分別代表觸媒中元素 Mo、V、La、Pd、Nb 及 X 之相對原子數，及元素係與氧組合存在。

亦存在有商業動機為使用較低成本之丙烷進料製造丙烯酸。因此，習知技藝描述其中使用混合金屬氧化物觸媒於一步驟使丙烷轉化成丙烯酸。

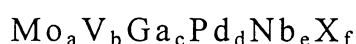
USP 5,380,933 揭示製造不飽和羧酸之方法，包括使烷類在含混合金屬氧化物之觸媒存在下進行氣相催化氧化反應，該混合金屬氧化物包括 Mo、V、Te、O 及 X 作為基本成分，其中 X 為選自鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、鋳、鉻、錳、鐵、鈮、鈷、銻、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、硼、銦、及銻之至少一種元素；且其中各基本元素之比例(以基本元素排除氧之總量為準)滿足下列條件：

$0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ， $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ， $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 及

五、發明說明 (5)

$0.003 < r(X) < 0.5$ ，其中 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及 $r(X)$ 分別為 Mo、V、Te 及 X 之莫耳比例，以基本元素排除氧之總量為準。

國際公開申請號 WO 00/29106 揭示使丙烷選擇性氧化成氧化產物(包含丙烯酸、丙烯醛及乙酸)之觸媒，該觸媒系統含有包括下列之觸媒組成：



其中 X 為選自 La、Te、Ge、Zn、Si、In 及 W 之至少一種元素，

a 為 1，

b 為 0.01 至 0.9，

c > 0 至 0.2，

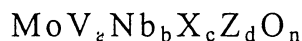
d 為 0.0000001 至 0.2，

e > 0 至 0.2，及

f 為 0 至 0.5；及

其中 a、b、c、d、e 及 f 之數值分別代表觸媒中元素 Mo、V、Ga、Pd、Nb 及 X 之相對原子數，及元素係與氧組合存在。

日本特開 2000-037623 揭示製造不飽和羧酸之方法，包括使烷類在具有下式之觸媒存在下進行氣相催化氧化反應：



其中 X 係選自 Te 及 Sb 之至少一種，Z 係選自 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素之至少一種， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ，

五、發明說明(6)

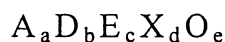
$0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ 及n由其他元素之氧化態決定。

儘管上述嘗試提供使烷類氧化成不飽和羧酸及烷類氮氧化成不飽和腈之新穎及改良觸媒，但此催化氧化反應之商業可用製程之一阻礙為鑑定可提供適當轉化率及適當選擇性因而可提供充分產量之不飽和產物之觸媒。

本發明提供一種觸媒，其中性能之增進係藉以 NO_x 源處理金屬氧化物觸媒前驅物而形成經處理混合物，及鍛燒該經處理混合物同時 NO_x 存在於該混合物中。

因此，第一目的，本發明提供一種改良觸媒性能特性之方法，包括下列步驟：

a)提供具有下式之混合金屬氧化物之前驅物：



其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 及e與其他元素之氧化態有關；

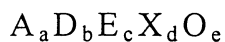
b)於該前驅物中添加 NO_x 源形成混合物；及

c)鍛燒該混合物同時該混合物中存在有該 NO_x 。

第二目的，本發明提供一種製造不飽和羧酸之方法，包括在含有具有下式之混合金屬氧化物之觸媒存在下，使烷

五、發明說明 (7)

類或烷類與烯類之混合物進行氣相催化氧化反應：



其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自X為選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及a=1，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0及e與其他元素之氧化態有關。該觸媒組合物在其前驅物態時以NO_x源如硝酸處理及鍛燒。

第三目的，本發明提供一種製造不飽和腓之方法，包括在含有具有下式之促進之混合金屬氧化物之觸媒存在下，使烷類或烷類與烯類之混合物與氧進行氣相催化氧化反應：

$$A_a D_b E_c X_d O_e$$

其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自X為選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及a=1，b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0及e與其他元素之氧化態有關。該觸媒組合物在其前驅物態時以NO_x源如硝酸處理及鍛燒。

五、發明說明(8)

第四目的，本發明提供一種觸媒組合物，含有具有下式之混合金屬氧化物： $A_aD_bE_cX_dO_e$

其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 及 e 與其他元素之氧化態有關。該觸媒組合物經處理至在X-射線繞射角度(2θ) 22.1° 、 27.1° 、 28.2° 、 36.2° 、 45.2° 及 50.0° 顯現繞射峰，而當與相同化學式而未處理之觸媒相較在 27.1° 之繞射角度(2θ)之繞射峰相對增加。

就此而言，除了上述在 27.1° 之峰以外，較佳之混合金屬氧化物在經處理之混合金屬氧化物之X-射線繞射圖形(使用Cu-K α 放射作為來源)中之特定繞射角度(2θ)顯現下列5個主要峰：

X-射線晶格面		
繞射角度 2θ ($\pm 0.3^\circ$)	間隔中值 (埃)	相對強度
22.1°	4.02	100
28.2°	3.16	20~150
36.2°	2.48	5~60
45.2°	2.00	2~40
50.0°	1.82	2~40

X-射線繞射峰強度可隨測量各結晶而異。然而，強度(相

五、發明說明(9)

對於在 22.1° 之峰強度為100)通常在上述範圍內。一般，在 $2\theta=22.1^\circ$ 及 28.2° 之峰強度明顯看出。然而，只要可觀察到上述五個繞射峰，則基本結晶結構相同，即使除了上述五個繞射峰以外尚觀察到其他峰(如 27.1°)，且此結構可用於本發明。

現在更詳細特定說明本發明第一目的，該混合金屬氧化物藉 NO_x 源處理觸媒前驅物混合物而製備。需了解有關本文之 NO_x 欲涵蓋含氮及氧之化合物，未限制其特定化學計量。然而較佳具體例中， x 範圍達3且更好為選自1或2之整數。

第一步驟中，觸媒前驅物混合物之製備可藉混合適當量之金屬化合物(較好至少一種含氧)及至少一種適當量溶劑而形成混合物，其可為漿液、溶液或其組合。提供 NO_x 源及與至少部分之前驅物混合物接觸。接著移除液體及使前驅物混合物鍛燒。

更詳言之，如前述，雖然可形成漿液，但較好在觸媒此製備階段代之形成前驅物溶液。通常溶液中之金屬化合物將含有前述定義之元素A、D、E、X、Y及O。

前驅物溶液之適宜溶劑包含水；醇類包含(但不限於)甲醇、乙醇、丙醇及二醇等；以及其他本技藝已知之極性溶劑。通常，較佳為水。水為適用於化學合成之任何水，包含(但不限於)蒸餾水及去離子水。存在之水量較好為足以長時間維持元素實質上成溶液之量以避免製備步驟期間組成及/或相分離或使該現象最小化。據此，水量將可依據混

五、發明說明 (10)

合之物質質量及溶解度而變。雖然，如上述較低濃度之水可用以形成漿液，但水量為混合時足以確使形成水溶液者。

前驅物混合物以 NO_x 源處理。較佳具體例中，該處理藉進一步使前驅物混合物與用以導入 NO_x 至前驅物混合物之流體混合，接著使所得混合物乾燥或鍛燒。據此，較好該流體包含 NO_x 源如硝酸、硝酸銨、亞硝酸銨、 NO 、 NO_2 或其混合物。更好，該流體為液體如水溶液，包含溶於或分散於其中之 NO_x 源。另一具體例中，期望包含 NO_x 源之氣體通入或導入該前驅物混合物中用以處理該混合物。高度較佳具體例中，鍛燒前前驅物混合物之製備係使該前驅物混合物與硝酸溶液混合，形成具有0.01至20重量%硝酸且更好0.05至10重量%硝酸之所得混合物。另一較佳具體例中，所得混合物具有0.1至1.5重量%硝酸。另一種表示法，鍛燒前，硝酸存在量較好為混合物之至少500 ppm，更好至少1500 ppm。濃度較佳範圍實例包含1000至15,000 ppm硝酸。

另一具體例中，當 NO_x 源包含 NO_2 ， NO_2 量範圍自500至12,000 ppm且更好1000至9000 ppm。

例如，當欲製備式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_e$ (其中元素A為Mo，元素D為V，元素E為Te及元素X為Nb)時，草酸銨水溶液與硝酸水溶液可添加至七鉬酸銨、偏鉬酸銨及銻酸之水溶液或漿液中，因而各金屬元素之原子比為前述比例。一特定說明中，又期望使5%硝酸與草酸銨溶液以1:10至1.25:1體積份之酸溶液對草酸鹽溶液之比例混合，且更好為1:5

五、發明說明 (11)

至1:1體積份之酸溶液對草酸鹽溶液。

一旦形成所得之 NO_x 處理之混合物，藉本技藝已知之任何適當方法移除其內之液體，而形成觸媒前驅物。此方法包含(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。真空乾燥一般在10 mm Hg至500 mm Hg之壓力範圍進行。冷凍乾燥一般使用例如液態氮使漿液或溶液冷凍，及在真空中使冷凍之漿液或溶液乾燥。噴霧乾燥一般在惰性氣體如氮或氬氣中以入口溫度自125°C至200°C溫度範圍及出口溫度自75°C至150°C之溫度範圍進行。旋轉蒸發一般在25°C至90°C之浴溫及10 mm Hg至760 mm Hg壓力，較好在40°C至90°C之浴溫及10 mm Hg至350 mm Hg壓力，更好在40°C至60°C之浴溫及10 mm Hg至40 mm Hg壓力進行。空氣乾燥可在自25°C至90°C之溫度進行。一般以旋轉蒸發或空氣乾燥較佳。

製備後，鍛燒所得之觸媒前驅物。該鍛燒可在含氧氣體中或實質不含氧如在惰性氣體中或真空中進行。惰性氣體可為對觸媒前驅物實質上惰性(亦即不反應與觸媒前驅物相互反應)之任何物質。適宜實例包含(但不限於)氮、氬、氫、氬或其混合物。較好該惰性氣體為氬或氮氣。惰性氣體可流經觸媒前驅物表面或不流經其表面(靜止環境)。當惰性氣體流經觸媒前驅物表面時，流速可在廣範圍變化如自1至500 hr^{-1} 之空間流速。

鍛燒一般在350°C至850°C，較好400°C至700°C，更好500°C至640°C之溫度進行。鍛燒時間為適於形成前述觸媒

五、發明說明 (12)

者。典型上，鍛燒係進行0.5至30小時，較好1至25小時，更好1至15小時，以獲得所需促進之混合金屬氧化物。

較佳操作模式中，觸媒前驅物以兩階段鍛燒。第一階段中，觸媒前驅物在氧化環境(如空氣)中在275°C至400°C，較好275°C至325°C之溫度鍛燒15分鐘至8小時，較好1至3小時。第二階段中，得自第一階段之物質在非氧化環境(如惰性氣體)中在500°C至700°C，較好550°C至650°C之溫度鍛燒15分鐘至8小時，較好1至3小時。視需要，第二鍛燒階段期間可添加還原氣體如氫或氨。

特佳操作模式中，第一階段之觸媒前驅物置於室溫之所需氧化氣體中接著升至第一階段鍛燒溫度及維持所需之第一階段鍛燒時間。該氣體接著以所需非氧化氣體置換供第二階段鍛燒，溫度升至所需第二階段鍛燒溫度及維持所需之第二階段鍛燒時間。

雖然鍛燒可使用任何加熱機制如加熱爐，但較好在所指定之氣態環境流速下進行鍛燒。因此，宜在床中使所需氣體連續流經固體觸媒前驅物顆粒床而進行鍛燒。

鍛燒時，形成具有式 $A_aD_bE_cX_dO_e$ 觸媒，其中A、D、E、X、O、a、b、c、d及e如前述定義。

上述促進之混合金屬氧化物之起始物並不限於上述。可使用廣範圍物質包含例如氧化物、硝酸鹽、鹵化物或鹽鹵化物、烷醇鹽、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鉬來源。然而亦可使用如 MoO_3 、 MoO_2 、 $MoCl_5$ 、 $MoOCl_4$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、乙醯基丙

五、發明說明 (13)

酮酸鉬、磷鹽鉬酸及矽鉬酸之化合物替代七鉬酸銨。類似地，偏鈳酸銨可使用作為觸媒中鈳之來源。但亦可使用如 V_2O_5 、 V_2O_3 、 $VOCl_3$ 、 VCl_4 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、乙鹽基丙酮酸鈳及鈳酸乙鹽基丙酮酸鹽替代偏鈳酸銨。銻源可包含銻酸、 $TeCl_4$ 、 $Te(OC_2H_5)_5$ 、 $Te(OCH(CH_3)_2)_4$ 及 TeO_2 。鈮源可包含鈮草酸銨、 Nb_2O_5 、 $NbCl_5$ 、鈮酸或 $Nb(OC_2H_5)_5$ 以及更習知之草酸鈮。如前述(但未限制)，較佳 NO_x 源實例包含硝酸、硝酸銨、亞硝酸銨、 NO 、 NO_2 或其混合物。

因而所得之混合金屬氧化物本身展現優異之催化活性。然而該混合金屬氧化物可藉研磨轉化成更高活性之觸媒。研磨方法並無特別限制，且可使用習知方法。至於乾研磨方法，可述及例如使用氣體蒸氣研磨機之方法，其中使粗顆粒於高速氣體蒸氣中彼此碰撞研磨。研磨不僅可藉機械進行且在小規模操作時亦可使用研鉢等進行。

至於其中藉添加水或有機溶劑至上述混合金屬氧化物而使研磨在濕潤態進行之濕研磨方法，可述及使用旋轉圓筒介質研磨或介質攪拌形研磨之習知方法。該旋轉圓筒型介質研磨為其中使標的物欲研磨之容器旋轉之濕研磨型，且包含例如球磨及輥磨。介質攪拌型研磨為其中含於容器中之欲研磨標的物藉攪拌裝置攪拌之濕研磨型且包含例如旋轉雙軸型研磨及旋轉碟型研磨。

研磨條件可適當設定為符合上述促進之混合金屬氧化物性質、濕研磨時所用之溶劑黏度、濃度等，或研磨裝置之最適條件。然而，較好研磨進行至研磨後觸媒前驅物平均

五、發明說明 (14)

粒徑一般至多20微米，更好至多5微米。由於此研磨可改善催化性能。

再者，有些例中，可藉進一步添加溶劑至研磨後之觸媒前驅物而形成溶液或漿液接著再度乾燥而進一步改良催化活性。溶液或漿液濃度並無特別限制，且一般調整溶液或漿液使研磨觸媒前驅物之起始物總量為10至60 wt %。接著此溶液或漿液藉如噴霧乾燥、冷凍乾燥、蒸發乾燥或真空乾燥之方法，較好藉噴霧乾燥方法乾燥。再者，進行濕研磨之例中亦可進行類似乾燥。

上述方法所得之氧化物可作為最終觸媒，但其可在200°至700°C之溫度再進行熱處理0.1至10小時。

所得之混合金屬氧化物本身可使用作為固體觸媒，但其可與適當載體依據本領域揭示之技術形成觸媒。再者，其可使用本技藝揭示之技術加工成適當形狀及粒徑，視反應器規格或系統而定。

現在詳細說明本發明第二目的，本發明提供一種製造不飽和羧酸之方法，包括使烷類或烷類與烯類之混合物(烷類/烯類)在含有上述經促進之混合金屬氧化物之觸媒存在下進行氣相催化氧化反應，製得不飽和羧酸。

製造此不飽和羧酸中，較好利用含有蒸氣之起始物氣體。此例中，做為供應至反應系統之起始物氣體，一般使用包括含蒸氣之烷類、或含蒸氣之烷類與烯類之混合物、及含氧之氣體之氣體混合物。然而，含蒸氣之烷類、或含蒸氣之烷類與烯類之混合物、及含氧之氣體可交替供應至反

五、發明說明 (15)

應系統中。欲使用之蒸氣可以蒸氣氣體存在於反應系統中，且其導入方法並無特別限制。

再者，至於稀釋氣體，可供應惰性氣體如氮氣、氬氣或氦氣。起始物氣體中莫耳比例(烷類或烷類與烯類之混合物):(氧):(稀釋氣體):(H₂O)較好為(1):(0.1至10):(0至20):(0.2至70)，更好(1):(1至5.0):(0至10):(5至40)。

當蒸氣與烷類或烷類與烯類之混合物一起供應作為起始物氣體時，不飽和羧酸之選擇性明顯改良，且可自烷類、或烷類及烯類之混合物藉單一階段簡單接觸以良好產率獲得不飽和羧酸。然而，習知技術使用稀釋氣體如氮氣、氬氣或氦氣作為稀釋起始物之目的。至於此稀釋氣體，為了調整空間速度、氧分壓及蒸氣分壓，惰性氣體如氮、氬或氦可與蒸氣一起使用。

至於起始物烷類，較好使用C₃₋₈烷類，尤其丙烷、異丁烷或正丁烷；更好為丙烷或異丁烷；最好為丙烷。依據本發明，由此烷類，可以良好產率獲得不飽和羧酸如 α,β -不飽和羧酸。例如當使用丙烷或異丁烷作為起始物烷類時，可以良好產率分別獲得丙烯酸或甲基丙烯酸。

本發明中，作為烷類或烯類之起始物混合物，較好使用C₃₋₈烷類及C₃₋₈烯類之混合物，尤其丙烷及丙烯、異丁烷及異丁烯或正丁烷及正丁烯。作為烷類或烯類之起始物混合物，更好為丙烷及丙烯或異丁烷及異丁烯。最好為丙烷與丙烯之混合物。依據本發明，由此烷類及烯類之混合物，可以良好產率獲得不飽和羧酸如 α,β -不飽和羧酸。例如

五、發明說明 (16)

當使用丙烷及丙烯或異丁烷與異丁烯作為烷類及烯類之起始物混合物時，可以良好產率分別獲得丙烯酸或甲基丙烯酸。較好烷類與烯類之混合物中，烷類之存在量至少0.5重量%，更好至少1.0至95重量%，最好3至90重量%。

至於替代物，亦可使用醇類如異丁醇，其可在反應條件下脫氫形成其對應烯類亦即異丁烯作為本方法之進料或與前述進料蒸氣一起進料。

起始物烷類之純度並無特別限制，可使用含低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類而無任何問題。再者，起始物烷類可為各種烷類之混合物。類似地，烷類及烯類之起始物混合物純度並無特別限制，可使用含低碳烯類如乙烯、低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類及烯類之混合物而無任何問題。再者，烷類及烯類之起始物混合物可為各種烷類與烯類之混合物。

烯類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烷類及/或其他雜質之混合物。或者，其可以烷類氧化之副產物獲得。類似地，烷類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烯類及/或其他雜質之混合物。再者，烷類(無關來源)及烯類(無關來源)若需要可摻合。

本發明之氧化反應詳細機制尚不清楚，但氧化反應藉上述之混合金屬氧化物中存在之氧原子或藉進料氣體中存在之分子氧進行。為了將分子氧併入進料氣體中，此分子氧可為純氧氣體。然而，使用含氧之氣體如空氣更經濟，因純度並非特別需要。

五、發明說明 (17)

亦可能僅使用烷類，或烷類與烯類之混合物，實質上氣相催化反應中無氧分子。此例中，較好採用其中部分觸媒隨時間自反應區適當取出，接著送入氧化再生器中，再生及接著回至反應區再利用。至於觸媒再生方法，可述及例如包括使氧化氣體如氧、空氣或一氧化氮與再生器中之觸媒一般在 300° 至 600°C 之溫度接觸。

本發明第二目的將以使用丙烷作為起始物烷類及使用空氣作為氧源為例加以詳細說明。反應系統較好為固定床系統。欲供應至反應系統之空氣比例對所得丙烯酸之選擇性具重要性，且一般每莫耳丙烷至多25莫耳，較好自0.2至18莫耳，因而可獲得高選擇率之丙烯酸。此反應一般可在大氣壓下進行，但可在略高壓或略減壓下進行。有關其他烷類如異丁烷或烷類與烯類如丙烷及丙烯之混合物，進料氣體之組成可依據丙烷條件選擇。

丙烷或異丁烷氧化成丙烯酸或甲基丙烯酸之一般反應條件可用於操作本發明。該方法可以單一通過模式(僅對反應器饋入新鮮進料)或以循環模式(至少部分反應流出物回至反應器)操作。本發明方法之一般條件如下：反應溫度可自 200°C 至 700°C 變化，但一般自 200°C 至 550°C ，更好 250°C 至 480°C ，最好 300°C 至 400°C ；氣體空間速度SV在氣相反應中一般在100至 $10,000\text{ hr}^{-1}$ 之範圍，較好300至 $6,000\text{ hr}^{-1}$ ，更好300至 $2,000\text{ hr}^{-1}$ ；與觸媒之平均接觸時間可自0.01至10秒或更久，但一般自0.1至10秒，較好0.2至6秒；反應區中壓力一般自0至75 psig，但較好不大於50 psig

五、發明說明 (18)

。單一通過模式製程中，較好氧係自含氧氣體如空氣供應。該單一通過模式製程亦可添加氧而操作。循環模式製程中，以氧氣本身為較佳來源而可避免反應區中建立惰性氣體。

當然，本發明氧化反應中，重要地是進料氣體中烴及氧濃度維持在適當量以減少或避免反應區(或尤其反應區之出口)中進入可燃物。通常，較好出口氧量須低而可同時減少燃燒後且尤其是操作循環模式中減少循環氣態流出蒸氣中氧量。此外，在低溫(低於450℃)操作反應及吸引人，因燃燒後變成較少問題而可對所需產物達較高選擇率之故。本發明觸媒在上述低溫範圍可更有效操作，明顯減少乙酸及氧化碳形成，及增加對丙烯酸之選擇率。調整空間速度及氧分壓之稀釋氣體，可使用惰性氣體如氮、氬或氦氣。

藉本發明方法進行丙烷之氧化反應，及尤其是丙烷與丙烯之氧化反應時，除了丙烯酸以外，可產生一氧化碳、二氧化碳、乙酸等副產物。再者，本發明方法中，視反應條件而異，有時可形成不飽和醛。例如，當起始物混合物中存在丙烷時，可形成丙烯醛；及起始物混合物中存在異丁烷時，可形成甲基丙烯醛。此例中，此不飽和醛可藉以本發明之含促進之混合金屬氧化物之觸媒再度進行氣相催化反應或藉習知不飽和醛之習知氧化反應觸媒進行氣相催化氧化反應，而轉化成所需不飽和羧酸。

現在更詳細說明本發明第三目的，本發明提供使烷類或

五、發明說明 (19)

烷類與烯類之混合物在含上述混合金屬氧化物之觸媒存在下與氧進行氣相催化氧化反應製得不飽和腓之方法。

製造此不飽和腓中，起始物烷類較好使用 C_{3-8} 烷類如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷及庚烷。但由所產生之腓工業用途觀之，較好使用含3或4個碳原子之低碳烷類，尤其丙烷及異丁烷。

類似地，起始物烷類與烯類之混合物較好使用 C_{3-8} 烷類與 C_{3-8} 烯類如丙烷與丙烯、丁烷與丁烯、異丁烷與異丁烯、戊烷與戊烯、己烷與己烯、及庚烷與庚烯。但由所產生之腓工業用途觀之，較好使用含3或4個碳原子之低碳烷類及含3或4個碳原子之烯類，尤其丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯。較好，烷類及烯類混合物中，烯類存在量至少0.5重量%，更好至少1.0至95重量%，最好3至90重量%。

起始物烷類之純度並無特別限制，可使用含低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類而無任何問題。再者，起始物烷類可為各種烷類之混合物。類似地，烷類及烯類之起始物混合物純度並無特別限制，可使用含低碳烯類如乙烯、低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類及烯類之混合物而無任何問題。再者，烷類及烯類之起始物混合物可為各種烷類與烯類之混合物。

烯類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烷類及/或其他雜質之混合物。或者，其可以烷類氧化之副產物獲得。類似地，烷類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烯類及/或其他雜質之混合物。再者，烷類(無關來

五、發明說明 (20)

源)及烯類(無關來源)若需要可摻合。

本發明之氮氧化反應詳細機制尚不清楚，但氧化反應藉上述促進之混合金屬氧化物中存在之氧原子或藉進料氣體中存在之分子氧進行。當分子氧併入進料氣體中，此氧可為純氧氣體。然而，使用含氧之氣體如空氣更經濟，因純度並非特別需要。

至於進料氣體，亦可能使用含烷類、或烷類與烯類之混合物、氮及含氧之氣體。但可交替供應包括烷類或烷類與烯類之混合物及氮及含氧氣體。

當使用烷類或烷類與烯類之混合物進行氣相催化反應且氮實質上不含分子氧作為進料氣體時，較好採用其中部分觸媒定期自反應區適當取出，接著送入氧化再生器中供再生，且再生之觸媒接著回至反應區。至於觸媒再生方法，可述及包括使氧化氣體如氧、空氣或一氧化氮與再生器中之觸媒一般在300°C至600°C之溫度接觸。

本發明之第三目的將以使用丙烷作為起始物烷類及使用空氣作為氧源為例加以詳細說明。供應反應之空氣比例對所得丙烯腈之選擇率具重要性。亦即，當每莫耳丙烷供應至多25莫耳，較好自1至15莫耳空氣時，可獲得高選擇率之丙烯腈。供應反應之氮比例較好每莫耳丙烷自0.2至5莫耳範圍，尤其自0.5至3莫耳。此反應一般可在大氣壓下進行，但可在略高壓或略減壓下進行。有關其他烷類如異丁烷或烷類與烯類如丙烷與丙烯之混合物，進料氣體之組成可依據丙烷條件選擇。

五、發明說明 (21)

本發明該等目的之方法可在溫度自250°C至480°C之溫度範圍進行。更好溫度自300°C至400°C。氣體空間速度SV在氣相反應中一般在100至10,000 hr⁻¹之範圍，較好300至6,000 hr⁻¹，更好300至2,000 hr⁻¹。調整空間速度及氧分壓之稀釋氣體，可利用惰性氣體如氮、氬或氦氣。當以本發明方法進行丙烷之氮氧化反應時，除了丙烯腈以外，可形成一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氰酸及丙烯醛副產物。

現在更詳細說明本發明第四目的，該經處理之觸媒在繞射角度(2θ) 22.1°、27.1°、28.2°、36.2°、45.2°及50.0°顯現繞射峰。如與未處理之觸媒相較，本發明之經處理觸媒組合物在X-繞射圖形中在27.1度之繞射角度(2θ)之繞射峰相對增加，該未處理觸媒在27.1度完全未顯現繞射峰。

經處理相對未處理組合物間之相對差異在27.1度之繞射角度(2θ)大於未處理觸媒組合物之強度之5%，更好大於10%，且又更好大於20%。不欲受理論限制，相信在所得混合金屬氧化物觸媒中存在至少兩相(A及B)且觸媒前驅物以NO_x源處理導致所得觸媒B相相對於A相增加。B相增加相信導致以選擇性、反應性及產率表示之觸媒改良性能。

實例

觸媒製備

實例1

含七鉬酸銨四水合物(1.0 M Mo)、偏钒酸銨(0.3 M V)及銻酸(0.23 M Te)之100毫升水溶液(溶解對應鹽於70°C水中而形成)添加至1000毫升旋轉蒸發瓶中。接著於其中添加

五、發明說明 (22)

50 毫升草酸鈮水溶液 (0.25 M Nb) 及草酸 (0.31 M) 水溶液。經由旋轉蒸發器以 50°C 溫水浴及 28 mm/Hg 移除水後，固體物質再於 25°C 真空烘箱中乾燥隔夜接著鍛燒。鍛燒係藉由將固體物質置入空氣氣氛中接著以 10°C / 分鐘加熱至 275°C 及在 275°C 空氣氣氛中維持 1 小時；空氣氣氛接著改變為氫氣及該物質以 2°C / 分鐘自 275°C 加熱至 600°C 及該物質在 600°C 氫氣中維持 2 小時而進行。最終觸媒之公稱組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成 10-20 網目顆粒供反應器評估。

實例 2

含七鉬酸銨四水合物 (1.0 M Mo)、偏釩酸銨 (0.3 M V) 及銻酸 (0.23 M Te) 之 100 毫升水溶液 (溶解對應鹽於 70°C 水中而形成) 添加至 1000 毫升旋轉蒸發瓶中。接著於其中添加 10 毫升 5% HNO_3 水溶液及 50 毫升草酸鈮水溶液 (0.25 M Nb) 及草酸 (0.31 M) 水溶液。經由旋轉蒸發器以 50°C 溫水浴及 28 mm/Hg 移除水後，固體物質再於 25°C 真空烘箱中乾燥隔夜接著鍛燒。鍛燒係藉由將固體物質置入空氣氣氛中接著以 10°C / 分鐘加熱至 275°C 及在 275°C 空氣氣氛中維持 1 小時；空氣氣氛接著改變為氫氣及該物質以 2°C / 分鐘自 275°C 加熱至 600°C 及該物質在 600°C 氫氣中維持 2 小時而進行。最終觸媒之公稱組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成 10-20 網目顆粒供反應器評估。

實例 3

五、發明說明 (23)

含七鉬酸鉍四水合物(1.0 M Mo)、偏釩酸鉍(0.3 M V)及銻酸(0.23 M Te)之100毫升水溶液(溶解對應鹽於70℃水中而形成)添加至1000毫升旋轉蒸發瓶中。接著於其中添加20毫升5% HNO₃水溶液及50毫升草酸鉍水溶液(0.25 M Nb)及草酸(0.31 M)水溶液。經由旋轉蒸發器以50℃溫水浴及28 mm/Hg移除水後，固體物質再於25℃真空烘箱中乾燥隔夜接著鍛燒。鍛燒係藉由將固體物質置入空氣氣氛中接著以10℃/分鐘加熱至275℃及在275℃空氣氣氛中維持1小時；空氣氣氛接著改變為氫氣及該物質以2℃/分鐘自275℃加熱至600℃及該物質在600℃氫氣中維持2小時而進行。最終觸媒之公稱組成為Mo₁V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.125}O_f。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成10-20網目顆粒供反應器評估。

實例 4

含七鉬酸鉍四水合物(1.0 M Mo)、偏釩酸鉍(0.3 M V)及銻酸(0.23 M Te)之100毫升水溶液(溶解對應鹽於70℃水中而形成)添加至1000毫升旋轉蒸發瓶中。接著於其中添加30毫升5% HNO₃水溶液及50毫升草酸鉍水溶液(0.25 M Nb)及草酸(0.31 M)水溶液。經由旋轉蒸發器以50℃溫水浴及28 mm/Hg移除水後，固體物質再於25℃真空烘箱中乾燥隔夜接著鍛燒。鍛燒係藉由將固體物質置入空氣氣氛中接著以10℃/分鐘加熱至275℃及在275℃空氣氣氛中維持1小時；空氣氣氛接著改變為氫氣及該物質以2℃/分鐘自275℃加熱至600℃及該物質在600℃氫氣中維持2小時而進行。

五、發明說明 (24)

最終觸媒之公稱組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成10-20網目顆粒供反應器評估。

實例 5

含七鉬酸銨四水合物(1.0 M Mo)、偏釩酸銨(0.3 M V)及銻酸(0.23 M Te)之100毫升水溶液(溶解對應鹽於70℃水中而形成)添加至1000毫升旋轉蒸發瓶中。接著於其中添加40毫升5% HNO_3 水溶液及50毫升草酸銱水溶液(0.25 M Nb)及草酸(0.31 M)水溶液。經由旋轉蒸發器以50℃溫水浴及28 mm/Hg移除水後，固體物質再於25℃真空烘箱中乾燥隔夜接著鍛燒。鍛燒係藉由將固體物質置入空氣氣氛中接著以10℃/分鐘加熱至275℃及在275℃空氣氣氛中維持1小時；空氣氣氛接著改變為氫氣及該物質以2℃/分鐘自275℃加熱至600℃及該物質在600℃氫氣中維持2小時而進行。最終觸媒之公稱組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成10-20網目顆粒供反應器評估。

實例 6

含七鉬酸銨四水合物(1.0 M Mo)、偏釩酸銨(0.3 M V)及銻酸(0.23 M Te)之100毫升水溶液(溶解對應鹽於70℃水中而形成)添加至1000毫升旋轉蒸發瓶中。接著於其中添加50毫升5% HNO_3 水溶液及50毫升草酸銱水溶液(0.25 M Nb)及草酸(0.31 M)水溶液。經由旋轉蒸發器以50℃溫水浴及28 mm/Hg移除水後，固體物質再於25℃真空烘箱中乾燥

五、發明說明 (25)

隔夜接著鍛燒。鍛燒係藉由將固體物質置入空氣氣氛中接著以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 加熱至 275°C 及在 275°C 空氣氣氛中維持 1 小時；空氣氣氛接著改變為氫氣及該物質以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 自 275°C 加熱至 600°C 及該物質在 600°C 氫氣中維持 2 小時而進行。最終觸媒之公稱組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_f$ 。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成 10-20 網目顆粒供反應器評估。

評估結果

觸媒於 10 公分長 Pyrex 管反應器 (內部直徑：3.9 毫米) 評估觸媒。觸媒床 (4 公分長) 約在反應器中間高度製入玻璃棉及以電熱爐加熱。質量流動控制器及量計調節氣體流速。使用丙烷、蒸氣及空氣之進料氣體蒸氣進行氧化反應，丙烷：蒸氣：空氣進料比例為 1:3:96。反應流出液藉 FTIR 分析。在 390°C 及在 3 秒滯留時間之結果示於表 1。

表 1

實例	溫度 $^{\circ}\text{C}$	C3轉化率%	AA產率%
1	390	41	17
2	350	63	34
3	381	46	34
4	373	55	40
5	389	56	43
6	373	48	37

由上述結果可知，本發明觸媒組合物，當依據本發明處理時，比相同分子式之未處理組合物更佳。經處理之觸媒

五、發明說明 (26)

組合物之反應產物產率比相同分子式之未處理觸媒組合物高至少1.5倍，且更好2倍。

與相同分子式之未處理觸媒組合物相較，使用本發明之經處理組合物觀察到氣相反應物(如烷類或烯類)之轉化率相對改良至少10%，且更好至少20%。

前述揭示之所有公報僅併於此供參考目的。其內揭示之觸媒亦可使用本發明之技術處理。

四、中文發明摘要(發明之名稱：經NO_x處理之混合金屬氧化物觸媒)

一種包括混合金屬氧化物之觸媒，可用於烷類或烷類與烯類之混合物氣相氧化成不飽和羧酸且用於使烷類或烷類與烯類之混合物氣相氨氧化成不飽和腈。

英文發明摘要(發明之名稱：NO_x TREATED MIXED METAL OXIDE CATALYST)

A catalyst comprising a mixed metal oxide is useful for the vapor phase oxidation of an alkane or a mixture of an alkane and an alkene to an unsaturated carboxylic acid and for the vapor phase ammoxidation of an alkane or a mixture of an alkane and an alkene to an unsaturated nitrile.

六、申請專利範圍

1.一種改良觸媒性能特性之方法，包括下列步驟：

a)提供具有下式之混合金屬氧化物之前驅物：



其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及
 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 及e與其他元素之氧化態有關；

b)於該前驅物中添加 NO_x 源形成混合物；及

c)鍛燒該混合物同時該混合物中存在有該 NO_x 。

2.如申請專利範圍第1項之方法，其中該 NO_x 源係選自硝酸、硝酸銨、亞硝酸銨、NO、 NO_2 或其混合物。

3.如申請專利範圍第1項之方法，其中該 NO_x 源為硝酸。

4.如申請專利範圍第1項之方法，其中該提供步驟(a)包含於至少一種溶劑中形成金屬化合物(其至少一種含氧)之混合物。

5.如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加步驟(b)包含添加氣態之該 NO_x 源。

6.一種製造不飽和羧酸之方法，包括在含有具有下式之混合金屬氧化物之觸媒存在下，使烷類或烷類與烯類之混

六、申請專利範圍

合物進行氣相催化氧化反應： $A_aD_bE_cX_dO_e$ 。

其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 及 e 與其他元素之氧化態有關，該觸媒組合物係使包含觸媒前驅物及用以改良觸媒性能之 NO_x 源之混合物鍛燒而得。

- 7.如申請專利範圍第6項之方法，其中該 NO_x 源係選自硝酸、硝酸銨、亞硝酸銨、NO、 NO_2 或其混合物。
- 8.如申請專利範圍第6項之方法，其中該 NO_x 源為硝酸。
- 9.一種製造不飽和腈之方法，包括在含有具有下式之促進之混合金屬氧化物之觸媒存在下，使烷類或烷類與烯類之混合物與氮進行氣相催化氧化反應： $A_aD_bE_cX_dO_e$ 。

其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Ag、Pb、P、Pm

六、申請專利範圍

、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 及 e 與其他元素之氧化態有關，該觸媒組合物係使包含觸媒前驅物及用以改良觸媒性能之 NO_x 源之混合物鍛燒而得。

10.如申請專利範圍第9項之方法，其中該 NO_x 源係選自硝酸、硝酸銨、亞硝酸銨、 NO 、 NO_2 或其混合物。

11.如申請專利範圍第9項之方法，其中該 NO_x 源為硝酸。

12.一種改良之觸媒組合物，含有具有下式之混合金屬氧化物： $\text{A}_a\text{D}_b\text{E}_c\text{X}_d\text{O}_e$

其中A係選自Mo及W所成組群之至少一個元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一個元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一個元素，及X係選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu之至少一種元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $d=0.01$ 至 1.0 及 e 與其他元素之氧化態有關；

其中該觸媒組合物經處理至在X-射線繞射角度(2θ) 22.1° 、 27.1° 、 28.2° 、 36.2° 、 45.2° 及 50.0° 顯現繞射峰，而當與相同化學式而未處理之觸媒相較在 27.1° 之繞射角度(2θ)之繞射峰相對增加。