

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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
 日本 1999年 5月 25日 特願平 11-144296號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()¹

[本發明之技術領域]

本發明乃有關製造(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之方法及所需之錯合氧化物觸媒。更具體而言,本發明提供適用於製造(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之含鉬-鈹的錯合氧化物觸媒,及在一種本觸媒之存在下,由選自丙烯、異丁烯、第三丁醇及甲基第三丁醚之至少一種化合物進行氣相氧化而得(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之製法。

[以往之技術]

使丙烯、異丁烯等進行氣相催化氧化而成為(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯醛所用之觸媒的改良已有許方案。例如日本專利特公昭50(19750)-1330A1,及特公昭50-47915A1提出之觸媒含至少一種選自鉀、銣及鉍之元素做為主要成分,配合鉬、鈹、鐵、銻及鎳,而特公昭64(1989)-56634A1則提出主要成分為選自鎳及鈷之至少一成分,並配用鉬、鈹及鐵。此外,特公昭56(1981)-52013B1發表之觸媒含選自鎂、鈣、鎳及銀之至少一元素為主要成分,配合鉬、鈹及鐵;而特公昭56-23969B1之觸媒則含至少一元素選自II A及II B族元素為主要成分,配方鉬、鈹及鐵。

在以往的觸媒中,鈹之水溶性化合物,尤指硝酸鹽,是做為鈹之供應源。但採用硝酸鈹為鈹之供應源以製造高鈹含量(如鉬對鈹之原子比是鉬為12時,鈹是3-7)觸媒是有問題的。為解決此問題,特公昭62(1987)-

五、發明說明()²

234548A1所用之錯合氧化物觸媒之製法中，鉍供應源是氧化鉍或碳酸氧化鉍。

[本發明之目的]

雖然前述技藝之含鉬-鉍錯合氧化物觸媒可克服採用硝酸鉍所伴隨而來之問題，但仍然有一些缺點必須改善。更具體而言，例如①藉助此等觸媒，由丙烯，異丁烯等做氣相氧化而得(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之場合下，目標產物之產率不盡令人滿意，及②由於在丙烯、異丁烯等之氣相氧化反應時，觸媒中之鉬成分的昇華，會導致催化活性下降及觸媒壽命不令人滿意。

因此，本發明之一個目的是提供製造(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸所需之錯合氧化物觸媒，其具極佳的活性，選擇率及觸媒壽命及長期使用後仍有平穩的性能。

本發明之另一目的是提供(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之高產率及安定的製法，亦即在前述的錯合氧化物觸媒存在下，使至少一種選自丙烯、異丁烯、第三丁醇及甲基-第三丁醚之化合物和分子氧或含分子氧之氣體進行氣相氧化而得。

[解決問題之方法]

我們已專注研究錯合氧化物觸媒，而發現在鉍、鐵、鈷及鎳量相當多時，丙烯、異丁烯等在進行氣相氧化反應過程中，鉬之昇華量可以加以抑制。然而亦發現在觸媒製備時，大量的鉍、鐵、鈷及鎳亦可提升硝酸根陰離子量，但會妨害觸媒組成物之可塑性及減損觸媒之性能

五、發明說明()³

。為解決此問題，牛們繼續探討，而發現在觸媒製備時，降低硝酸根陰離子對釩之莫耳比，即可得活性，選擇率等極佳之觸媒。

於是依照本發明，提供通式(I)所示之錯合氧化物觸媒：



式中 Mo 係鉬；

W 係鎢；

Bi 係鉍；

Fe 係鐵；

A 係選自鎳或鈷之至少一種元素；

B 係選自鈉、鉀、銣、銇或銩之至少一種元素；

C 係選自鹼土金屬之至少一種元素；

D 係選自磷、碲、銻、錫、銻、鉛、銻、錳、砷、硼及鋅之至少一種元素；

E 係選自矽、鋁、鈦或鉛之至少一種元素；

O 係氧；

a, b, c, d, e, f, g, h, i 及 x 分別係 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E 及 O 之原子比；其中 a 係 12, $0 \leq b \leq 10$, $0 < c \leq 10$ (較佳為 $0.1 \leq c \leq 10$), $0 < d \leq 10$ (較佳為 $0.01 \leq d \leq 10$), $2 \leq e \leq 15$, $0 < f \leq 10$ (較佳為 $0.001 \leq f \leq 10$), $0 \leq g \leq 10$, $0 \leq h \leq 4$ 及 $0 \leq i \leq 30$, 而 x 係由諸元素的氧化度決定之；

該觸媒之特徵為在製備觸媒時，全部硝酸根陰離子對

五、發明說明()⁴

鉬之莫耳比係調整為大於1，但不大於1.8。

本發明更提供(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸之製法，亦即使選自丙烯、異丁烯、第三丁醇及甲基-第三丁醚之至少一種化合物，和分子氧或含分子氧之氣體進行氣相反應而得，其特徵為採用前述之錯合氧化物觸媒進行催化。

[本發明之體系]

本發明之觸媒為錯合氧化物觸媒，其在製備時，硝酸根陰離子 $[NO_3]$ 之全部莫耳量對鉬 $[Mo]$ 之莫耳量的比調成大於1，但不大於1.8，亦即 $1 < [NO_3] / [Mo] \leq 1.8$ 。較佳之比值為 $1.1 \leq [NO_3] / [Mo] \leq 1.8$ 。

"在觸媒製備時之全部硝酸根陰離子莫耳量"係指含於用來製備觸媒之所有原料中之硝酸根陰離子莫耳數及製備觸媒必要時所用之硝酸中之硝酸根陰離子莫耳數之和。例如在下述的實施例1中，硝酸根陰離子之全部莫耳量乃衍生自硝酸鈷、硝酸鎳等原料之陰離子及用來溶解硝酸鉍之硝酸中的硝酸根陰離子之總和。

若 $[NO_3]$ 對 $[Mo]$ 之比值大於1.8，則觸媒之模塑性差，且易降解，而不能完成本發明之目的。亦即在觸媒製備時，若有大量的硝酸根陰離子，則pH值變得很小，在此強酸的條件下，鉬及鎢之安定性及反應性會受到妨害。此外，經蒸發，乾固，並研磨而得之粉末會含大量硝酸根陰離子，在模塑時會吸收水分，而使模塑性變劣。反之，若 $[NO_3]$ 對 $[Mo]$ 之比值為1或更小，則所用元素

五、發明說明(5)

之反應性下降，導致催化活性下降。

在製造觸媒時，為控制硝酸根陰離子全莫耳量對鉬莫耳量之比大於1，但不大於1.8，則例如基本硝酸鉍須用為至少一部分的鉍源。"鹼式硝酸鉍"之化學式可包含硝酸氧鉍或氫氧化氧鉍，其硝酸根陰離子含量低於硝酸鉍 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。此外為保持此值在特定的範圍，可採用硝酸鹽以外之化合物(如不含硝酸之化合物，例如氫氧化物，碳酸鹽，醋酸鹽或硫酸鹽為其他元素之來源。

在本發明之觸媒中，較佳為採用高鉍、鐵及A成分(鎳及/或鈷)含量之化合物，因為其在氧化反應中較可抑制鉬之昇華。更具體而言，在通式(I)中，式中 $9 \leq c+d+e$ ，特別是 $9 \leq c+d+e \leq 20$ 之錯合氧化物組成物較佳。於是，方便上是採用鹼式硝酸鉍為至少一部分的鉍供應源，並採用無或含較少的硝酸之化合物為鐵及A成分供應源，使得在製備觸媒時，全部硝酸根陰離子對鉬之莫耳比不大於1.8。詳而言之，較佳為採用氫氧化鐵等為鐵源，並採用碳酸鎳，醋酸鎳，醋酸鈷等為A成分之來源。

本發明之觸媒可由常用之原料，利用此型觸媒通用之製法製備之。

原料可為在煨燒時能得氧化物之銨鹽、硝酸鹽等。製法通常包含在水液介質中溶解或分散預定量含元素成分之原料，加熱並攪拌溶液或分散液，然後蒸發系統至乾

五、發明說明()⁶

固，乾燥並研磨固體，且利用擠塑所得粉末而成任意形狀，製成錠片或顆粒。在此場合下，可添加例如熟知之玻璃纖維及各種鬚狀物之無機纖維以改善觸媒強度及耐耗用性。為控制觸媒性質，使之具有良好再現性，亦可採用例如硝酸銨、纖維素、澱粉、聚乙烯醇、硬脂酸等之熟知的粉末黏合劑。

本發明之觸媒本身即可使用，或是先負載於例如氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、碳化矽、二氧化鈦、氧化鎂、鋁線等惰性攜體上。

依本發明之錯合金屬觸媒之製法乃在空氣流中於300-600℃煨燒模塑產品或負載於攜體上之產品。

本發明之錯合氧化物觸媒頗適用於丙烯做氣相氧化而得丙烯醛及丙烯酸；異丁烯經氣相氧化而得甲基丙烯醛及甲基丙烯酸；第三丁醇經氣相氧化而得甲基丙烯醛及甲基丙烯酸；甲基-第三丁醚經氣相氧化而得甲基丙烯醛及甲基丙烯酸。此外，本發明當然亦包含丙烯經氣相氧化而主要製得丙烯醛之體系。

施行本發明之氣相催化氧化反應所需之設備及操作條件並無特殊限制。反應床可為常用之固定床、流化床及移動床反應器，而反應條件可為常用於氣相催化氧化製造(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之條件。例如使含1-15%體積之選自丙烯、異丁烯、第三丁醇及甲基-第三丁醚之至少一種化合物為氣體原料，及體積為氣體原料之1至10倍的分子氧，和做為稀釋劑之惰性氣體(如氮、二

五、發明說明 (7)

氧化碳、水蒸氣等)，於 250 至 450℃ 之溫度，在 0.1 至 1.0 百萬巴之壓力下，依 300 至 5,000 小時⁻¹ (STP) 之空間速率接觸本發明之觸媒。

按照本發明之方法，可高產率地由丙烯製造丙烯醛及丙烯酸；由異丁烯製造甲基丙烯醛及甲基丙烯酸；由第三丁醇製造甲基丙烯醛及甲基丙烯酸；由甲基第三丁醚製造甲基丙烯酸。

[本發明之效果]

本發明之觸媒可再現性良好地製得，活性高且產率高。於是利用本發明觸媒之製程可長期高產率及高穩定性地獲得(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸。

[實施例]

茲以非限制本發明範圍之實施例更具體地說明本發明。在下列實施例及對照例中，轉化率、全部選擇率及全部單程產率之定義如下。

(已反應之開始化合物莫耳數)

$$\text{轉化率(莫耳\%)} = \frac{\text{———}}{\text{———}} \times 100$$

(供應之開始化合物莫耳數)

形成之(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之全部莫耳數

$$\text{全部選擇率(莫耳\%)} = \frac{\text{———}}{\text{———}} \times 100$$

已反應之化合物原料之莫耳數

已形成之(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之全部莫耳數

$$\text{全部單程產率(莫耳\%)} = \frac{\text{———}}{\text{———}} \times 100$$

供應之化合物原料之莫耳數

五、發明說明 (8)

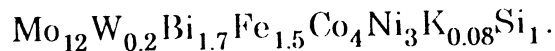
實施例 1

[觸媒製法]

在 1 升離子交換水中溶解 550 克硝酸鈷、412 克硝酸鎳及 286 克硝酸鐵，並在含 50 克 61% 重量硝酸及 200 毫升離子交換水之硝酸水溶液中溶解 92 克硝酸鉍。另外，在 3 升加熱之離子交換水中攪拌溶解 1000 克仲鉬酸銨及 25 克仲錳酸銨。在如此所得的水溶液中依序滴入前面各別製得之兩種水溶液，然後又加入 3.8 克硝酸鉀 / 50 毫升離子交換水及 141 克 (20% 重量) 的矽膠 (矽石溶解)。在所得混合物中加入 178 克基本硝酸鉍 (Kanto 化學公產物)，而得含下列元素之鉬、錳、鉍、鐵、鈷、鎳、鉀及矽之淤漿。在此淤漿中全部硝酸根陰離子對鉬之莫耳比 $[NO_3] / [Mo]$ 為 1.8。

攪拌加熱淤漿，蒸發至乾固並乾燥之。使所得固體粉末化，並模塑成環 (外徑 6 毫米，內徑 2 毫米，長度 6.6 毫米)，然後在 480°C 之空氣流中煨燒 8 小時而得觸媒 (1)。

此觸媒 (1) 之金屬元素組成如下 (以下諸例均如此，除氧外，均以原子比表示)：



在 25 毫米直徑之不銹鋼反應器中加入 1500 毫升觸媒 (1)，並以 1800 小時⁻¹ 的空間速率 (STP) 引入包含 7 體積 % 丙烯，14 體積 % 氧，25 體積 % 水蒸氣及 54 體積 % 之惰氣 (氮等) 之氣體混合物，於 310°C 之溫度進行氧化反應。結果列於表 1 中。

五、發明說明 (9)

對照例 1

仿照實施例 1 製備觸媒 (2)，但不加入鹼式硝酸鉍，而且硝酸鉍用量升至 389 克。在淤漿中 $[NO_3] / [Mo]$ 之比为 2.0。

此觸媒 (2) 之金屬元素組成和觸媒 (1) 相同。

[氧化反應]

重覆實施例 1 之氧化反應，但以觸媒 (2) 代替觸媒 (1)。結果列於表 1 中。

對照例 2

仿照實施例 1 製備觸媒 (3)，但以 137 克硝酸鈷及 251 克醋酸鈷做為鈷源，並以 250 克醋酸鎳為鎳源。在淤漿中， $[NO_3] / [Mo]$ 比為 0.8。

此觸媒之金屬元素組成和觸媒 (1) 相同。

[氧化反應]

重覆實施例 1 之氧化反應，但以觸媒 (3) 代替觸媒 (1)。結果列於表 1 中。

比較實施例 1 及對照例 1 和 2，可知本發明之觸媒 (1) 在催化活性及產率均遠優於對照之觸媒 (2) 和 (3)。

實施例 2

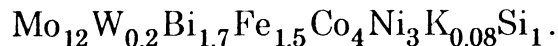
[觸媒之製備]

在 1 升的離子交換水中溶解 137 克硝酸鈷，251 克醋酸鈷，412 克硝酸鎳及 286 克硝酸鐵，並在 50 克 61 重量 % 之硝酸水溶液及 200 毫升離子交換水中溶解 92 克硝酸鉍。另外，在 3 升離子交換水中攪拌溶解 1000 克仲鉬酸銨

五、發明說明(¹⁰)

及 25 克仲鎢酸銨。在如此形成之水溶液中滴入前述兩水溶液，混合後又依序加入 3.8 克硝酸鉀 / 50 毫升離子交換水之溶液及 141 克 20 重量 % 之矽膠溶液。在此混合物中又加入 178 克基本硝酸鉍 (Kanto 化學公司產物)，得含下列元素之淤漿：鉬、鎢、鉍、鐵、鈷、鎳、鉀及矽。淤漿 $[NO_3] / [Mo] = 1.3$ 。

依照實施例 1，由此淤漿製備觸媒 (4)。此觸媒 (4) 之金屬元素組成如下：



[氧化反應]

重覆實施例 1 之氧化反應，但以觸媒 (4) 代替觸媒 (1)。結果列於表 1 中。

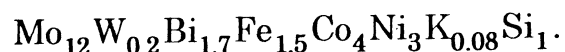
實施例 3

[觸媒之製備]

在 1 升的離子交換水中，溶解 550 克硝酸鈷及 286 克硝酸鐵，然後在溶液中加入 250 克醋酸鎳。另外，在含 50 克 61 重量 % 硝酸及 200 毫升離子交換水之硝酸水溶液中溶解 389 克硝酸鉍。又另外，在 3 升加熱之離子交換水中攪拌溶解 1000 克仲鉬酸銨及 25 克仲鎢酸銨。在所得的水溶液中，滴入前述分別製備之兩水溶液。在此混合物中依序加入 3.8 克硝酸鉀 / 50 毫升離子交換水及 141 克 20 重量 % 矽石溶膠，而得含下列元素之淤漿：鉬、鎢、鉍、鐵、鈷、鎳、鉀及矽。在此淤漿中， $[NO_3] / [Mo]$ 之比為 1.5。

五、發明說明 (11)

利用此淤漿，仿照實施例 1 製備觸媒 (5)。此觸媒 (5) 之金屬元素組成如下：



[氧化反應]

重覆實施例 1 之氧化反應，但以觸媒 (5) 代替觸媒 (1)。結果列於表 1 中。

表 1

	丙烯轉化率 %	丙烯醛 + 丙烯酸產率 %	丙烯醛 + 丙烯酸 選擇率 %
實施例 1	98.5	93.7	95.1
對照例 1	96.2	89.6	92.3
對照例 2	95.3	89.5	93.9
實施例 2	98.3	93.2	94.8
實施例 3	97.9	92.7	94.7

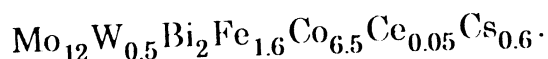
五、發明說明 (12)

實施例 4

[觸媒之製備]

在 1 升的離子交換水中溶解 893 克硝酸鈷、305 克硝酸鐵及 10 克硝酸鈾。另外，在 3 升的離子交換水中攪拌溶解 1000 克仲鉬酸銨及 64 克仲錳酸銨。在如此形成之水溶液中滴入前述水溶液，混合，並在此混合物中依序加入 55 克硝酸鈾 / 100 毫升離子交換水及 273 克鹼式硝酸鉍，而得含下列元素之淤漿：鉬、鉍、鐵、鈷、鈾及鈾。在淤漿中比 $[NO_3] / [Mo]$ 之比為 1.6。

攪拌加熱此淤漿，蒸發至乾固並乾燥之。使所得固體粉末化，並模塑成環，每個環之外徑 6 毫米，內徑 2 毫米及長度 6.6 毫米。在空氣中於 500℃ 煨燒 8 小時，得觸媒 (6)，其元素組成如下：



[氧化反應]

在直徑 25 毫米之不銹鋼反應器中加入 1500 毫升觸媒 (6)，在反應器中依 1800 小時⁻¹ (STP) 之空間速率引入含 6 體積 % 異丁烯，14 體積 % 氧，25 體積 % 水蒸氣及 55 體積 % 惰性氣體 (氮氣等) 之氣體混合物，於 340℃ 進行氧化反應。結果列於表 2。

對照例 3

[觸媒之製備]

重覆實施例 4 之觸媒製法，但以 206 克硝酸鈷及 418 克醋酸鈷為鈷源，而得觸媒 (7)。淤漿中 $[NO_3] / [Mo]$ 比

五、發明說明 (¹³)

為 0.9 。

此觸媒 (7) 之金屬組成和觸媒 (6) 相同。

[氧化反應]

重覆實施例 4 之氧化反應，但以觸媒 (7) 代替觸媒 (6)。
結果列於表 2。

對照例 4

[觸媒之製備]

按照實施例 4 之方式製備觸媒 (8)，但不用鹼式硝酸鉍，而使硝酸鉍之用量提升至 458 克。此淤漿之 $[NO_3] / [Mo]$ 比為 2.1。

此觸媒 (8) 之金屬組成和觸媒 (6) 相同。

[氧化反應]

重覆實施例 4 之氧化反應，但以觸媒 (8) 代替觸媒 (6)。
結果列於表 2。

實施例 5

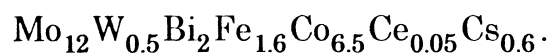
[觸媒之製備]

在 1 升的離子交換水中溶解 756 克硝酸鈷及 381 克硝酸鐵。另外，在 3 升加熱之離子交換水中攪拌溶解 1000 克仲鉬酸銨及 64 克仲鎢酸銨。在所形成的水溶液中滴入前述水溶液並混合之。然後在此混合物中依序加入 55 克硝酸鉍 / 100 毫升離子交換水，及 273 克鹼式硝酸鉍及 55 克氧化鉍。在所得淤漿中之 $[NO_3] / [Mo]$ 比為 1.6。

攪拌及加熱所得淤漿，蒸發至乾固，並乾燥之。使所得固體粉末化，並模塑成環，外徑 6 毫米，內徑 2 毫米

五、發明說明 (14)

，長度 6.6 毫米，並在 500℃ 之空氣中煨燒 8 小時，而得觸媒 (9)。此觸媒 (9) 之金屬元素組成如下：



[氧化反應]

按照實施例 4 之方式進行氧化反應，但以觸媒 (9) 代替觸媒 (6)。結果列於表 2。

表 2

	異丁烯轉化率 %	甲基丙烯醛 + 甲基 丙烯酸產率%	甲基丙烯醛 + 甲基 丙烯酸選擇率%
實施例 4	98.9	87.1	88.2
對照例 3	96.9	84.6	87.3
對照例 4	95.5	83.6	87.5
實施例 5	98.9	87.0	88.0

實施例 6

按照實施例 4 之方式進行氧化反應，但以第三丁醇代

五、發明說明 (15)

替異丁烯做為原料氣體。結果列於表 3。

表 3

	第三丁醇轉化率 %	甲基丙烯醛 + 甲基 丙烯酸產率%	甲基丙烯醛 + 甲基 丙烯酸選擇率%
實施例 6	100	87.2	87.2

實施例 7

按照實施例 4 之方式進行氧化反應，但以甲基第三丁醚 (MTBE) 代替異丁烯做為原料氣體，而且空間速率改為 1200小時^{-1} (STP)，而溫度改為 350°C 。結果列於表 4。

表 4

	MTBE轉化率 %	甲基丙烯醛 + 甲基 丙烯酸產率%	甲基丙烯醛 + 甲基 丙烯酸選擇率%
實施例 7	98.9	85.8	86.8

五、發明說明 (¹⁶)

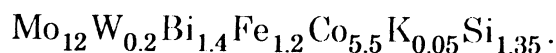
實施例 8

[觸媒之製備]

在 1 升離子交換水中溶解 756 克硝酸鈷及 229 克硝酸鐵，並使 137 克硝酸鉍溶於含 30 克 61 重量 % 硝酸及 120 毫升離子交換水之硝酸水溶液中。另外，在 3 升加熱之離子交換水中攪拌溶解 1000 克仲鉬酸銨及 25 克仲鎢酸銨。在所形成的水溶液中滴入前述製備之兩水溶液並混合之，並在所得混合物中依序加入 2.4 克硝酸鉀 / 50 毫升離子交換水之溶液，及 191 克 20 重量 % 之矽石溶膠。最後在混合物中又加入 10 克鹼式硝酸鉍，而得含鉬、鎢、鉍、鐵、鈷、鎳、鉀及矽之淤漿。在淤漿中 $[NO_3]$ / $[Mo]$ 之比為 1.5。

攪拌加熱此淤漿，蒸發至乾固並乾燥之。使所得固體粉末化，並模塑成圓柱體產物，每個直徑 6 毫米，長度 6.6 毫米，然後在空氣流中於 460℃ 煨燒 8 小時，得觸媒 (10)。

此觸媒 (10) 之金屬元素組成如下：



[氧化反應]

重覆實施例 1 之氧化反應，但以觸媒 (10) 代替觸媒 (1)。結果列於表 5。

當此觸媒 (10) (式中 $c+d+e=1.8$) 用於反應數小時，可看出催化效果略有減損。

五、發明說明 (¹⁷)

實施例 9

[觸媒之製備]

按照實施例 8 之方法製備觸媒 (11)，但以硝酸鉍代替鹼式硝酸鉍。在觸媒製備時， $[NO_3]/[Mo]$ 比為 1.6。

[氧化反應]

重覆實施例 1 之氧化反應，但以觸媒 (11) 代替觸媒 (1)。
結果列於表 5。

若觸媒 (11) 用於反應數小時，則和觸媒 (1) 相似，催化效果會略下降。

表 5

	丙烯轉化率 %	丙烯醛 + 丙烯酸產率 %	丙烯醛 + 丙烯酸 選擇率 %
實施例 8	97.2	91.1	93.7
實施例 9	97.1	91	93.7

四、中文發明摘要(發明之名稱：

(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸製造
用錯合氧化物觸媒及方法

本發明提供通式如下之錯合氧化物觸媒



式中 A 係鎳或鈷； B 係鈉、鉀、銣、銇或銩； C 係鹼土金屬； D 係磷、碲、銻、錫、銻、鉛、銱、錳、砷、硼或鋅； E 係矽、鋁、鈦或鈷； a 係 12， $0 \leq b \leq 10$ ， $0 < c \leq 10$ ， $0 < d \leq 10$ ， $2 \leq e \leq 15$ ， $0 < f \leq 10$ ， $0 \leq g \leq 10$ ， $0 \leq h \leq 4$ 及 $0 \leq i \leq 30$ 。

本觸媒之特色是在觸媒製備時全部硝酸根陰離子對鉬之莫耳比大於 1， 但不大於 1.8。用於由選自丙烯、異丁烯、第三丁醇及甲基第三丁醚之至少一種化合物進行氣相氧化成(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸時，本觸媒呈極佳的活性，選擇率，而且長期使用仍可維持穩定的催化能力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

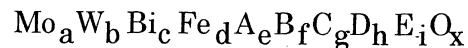
裝

訂

四·英文發明摘要(發明之名稱:)

COMPLEX OXIDE CATALYSTS AND PROCESS FOR PRO-
DUCING (METH)ACROLEIN AND (METH)ACRYLIC ACID

Complex oxide catalysts represented by the formula,



(in which A is Ni or Co; B is Na, K, Rb, Cs or Tl; C is an alkaline earth metal; D is P, Te, Sb, Sn, Ce, Pb, Nb, Mn, As, B or Zn; E is Si, Al, Ti or Zr; and where a is 12, $0 \leq b \leq 10$, $0 < c \leq 10$, $0 < d \leq 10$, $2 \leq e \leq 15$, $0 < f \leq 10$, $0 \leq g \leq 10$, $0 \leq h \leq 4$ and $0 \leq i \leq 30$)

are provided. The catalysts are characterized in that the molar ratio of the total nitrate anions to the molybdenum at the time of catalyst preparation is more than 1 but not more than 1.8. When used in the reaction for producing (meth)acrolein and (meth)acrylic acid by vapor-phase oxidation of at least a compound selected from propylene, isobutylene, t-butanol and methyl-t-butyl ether, the catalysts exhibit excellent activity and selectivity and maintain stable performance over prolonged period.

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種通式 (I) 所示之錯合氧化物觸媒：



式中 Mo 係鉬；

W 係鎢；

Bi 係鉍；

Fe 係鐵；

A 係選自鎳或鈷之至少一種元素；

B 係選自鈉、鉀、銣、銇及銿之至少一種元素；

C 係選自鹼土金屬之至少一種元素；

D 係選自磷、碲、銻、錫、鉍、鉛、銱、錳、砷、硼及鋅之至少一種元素；

E 係選自矽、鋁、鈦或鈳之至少一種元素；

O 係氧；

a, b, c, d, e, f, g, h, i 及 x 分別係 Mo、W、Bi、Fe、A、B、C、D、E 及 O 之原子比；其中 a 係 12， $0 \leq b \leq 10$ ， $0 < c \leq 10$ (較佳為 $0.1 \leq c \leq 10$)， $0 < d \leq 10$ (較佳為 $0.01 \leq d \leq 10$)， $2 \leq e \leq 15$ ， $0 < f \leq 10$ (較佳為 $0.001 \leq f \leq 10$)， $0 \leq g \leq 10$ ， $0 \leq h \leq 4$ 及 $0 \leq i \leq 30$ ，而 x 係由諸元素的氧化度決定之；

該觸媒之特徵為在製備觸媒時，全部硝酸根陰離子對鉬之莫耳比係調整為大於 1，但不大於 1.8。

2. 如申請專利範圍第 1 項之錯合氧化物觸媒，其中採用鹼式硝酸鉍作為至少一部分的鉍供應源。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之錯合氧化物觸媒，其中

六、申請專利範圍

$$9 \leq c+d+e \leq 20。$$

4. 一種由選自丙烯、異丁烯、第三丁醇及甲基-第三丁醚中至少一種化合物和分子氧或含分子氧之氣體進行氣相氧化而得(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸之製法，其特徵為採用如申請專利範圍第1項之錯合氧化物觸媒作為氧化觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告本

申請日期	89.5.24
案號	89110053
類別	B01J ^{23/88} , ^{23/88} , C07C ^{47/22} , ^{57/04}

0015974

A4
C4

91.12.18 修正
年 月 日
補充

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 518253
新 型

一、發明 名稱	中 文	(甲基)丙烯醛及(甲基)丙烯酸製造用 錯合氧化物觸媒及方法
	英 文	COMPLEX OXIDE CATALYSTS AND PROCESS FOR PRO- DUCING (METH)ACROLEIN AND (METH)ACRYLIC ACID
二、發明 創作人	姓 名	1. 木村直正 2. 谷本道雄 3. 小野寺秀夫
	國 籍	1-3 皆屬日本
	住、居所	1. 岡山縣岡山市泉田373-1 2. 姫路市勝原區山戶86-4 3. 兵庫縣姫路市勝原區勝原町52-26
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本觸媒股份有限公司 (株式會社日本觸媒)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	大阪府大阪市中央區高麗橋四丁目1番1號
	代 表 人 姓 名	會田健二