

發明專利說明書

公告本

(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：96109546

※ 申請日期：96.3.20

※ IPC 分類：B01J 23/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 37/04 (2006.01)

氧化或氨氧化用觸媒及其製造方法

C07C 253/24 (2006.01)

CATALYST FOR OXIDATION OR AMMOXIDATION, AND PROCESS
FOR PRODUCING THE SAME

C07C 255/08 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 竹下 惠理

TAKESHITA, ERI

2. 駒田 悟

KOMADA, SATORU

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

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. 日本；2006年03月20日；特願2006-077557

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化反應之氧化物觸媒，及使用其之不飽和酸或不飽和腈之製造方法。

【先前技術】

先前，已知將丙烯或異丁烯進行氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化，製造對應之不飽和羧酸或不飽和腈的方法。近年來，替代丙烯或異丁烯而將丙烷或異丁烷進行氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化，製造對應之不飽和羧酸或不飽和腈之方法引人注目，提出有各種觸媒及反應方法。

例如，於專利文獻1~7中揭示有含有Mo-V-Nb-Sb或Mo-V-Nb-Te之氧化物觸媒。該等公報中，例如於專利文獻1中揭示有可於Mo-V-Nb-Te或Mo-V-Nb-Sb中含有特定元素(Al或W)及/或其氧化物可形成金紅石型結構之元素。但是，實際上所揭示之氧化物觸媒之中心組成係Mo-V-Nb-Sb-Ti或Mo-V-Nb-Sb-Al，其產率仍不充分。

又，於專利文獻2中揭示有如下實施例：將二氧化碲、七鉬酸鉍之混合物於100°C下進行1.5小時熱液處理後，一面攪拌一面添加硝酸錳(II)、硫酸氧釩水合物、草酸鉍。鈦，於175°C下進行4天熱液處理獲得觸媒，使用該觸媒自丙烷獲得丙烯酸，然而並未達到足夠之丙烯酸產率。此外，該方法亦存在如下問題：於製備觸媒時，必須進行高溫且長時間之熱液處理，經由加壓・過濾・清洗・乾燥等

多個步驟，因此操作步驟複雜，於工業化生產時伴有困難。

另一方面，於工業實施氣相接觸氧化/氮氧化反應時，長時間維持高產率較為重要。於專利文獻3中揭示有如下實施例：將W、稀土元素及鹼土金屬等含浸於中心組成為Mo-V-Nb-Te之觸媒中而獲得高產率，然而，因反應時觸媒中所含之Te揮發，故難以長期維持高產率。又，Mo-V-Nb-Sb系之產率仍較低，並無關於同時滿足產率·壽命兩者的揭示。

於其他公報例如專利文獻4~7中揭示有使用錳(Mn)、鎢(W)，然而其反應效果亦不充分。

[專利文獻1]WO 01/096016號案

[專利文獻2]日本專利特開2004-148302號公報

[專利文獻3]日本專利特開平10-28862號公報

[專利文獻4]日本專利特開2002-239382號公報

[專利文獻5]日本專利特開平11-253801號公報

[專利文獻6]日本專利特開平07-315842號公報

[專利文獻7]日本專利特開2001-206870號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種可長時間穩定且維持高產率，用於製造不飽和酸或不飽和腈之新穎氧化物觸媒及其製造方法；及使用其製造不飽和酸或不飽和腈之方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人對用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化反應的觸媒進行努力研究之結果，發現可藉由使用以適當組成含有Sb、Mo、V、Nb、Mn及/或W之觸媒而解決上述問題，從而完成本發明。

即，本發明之第1態樣係

[1]一種氧化物觸媒，其係用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化反應，

其係以下述組成式(1)所表示者：



(式中，Y係選自鹼土金屬及稀土金屬中之至少1種以上之元素，a、b、c、d、e、f、n係表示相對於每1個Mo原子之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 1$ ， $0.01 \leq b \leq 1$ ， $0.01 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ 且 $0 < (d+e) \leq 0.1$ ， $0 \leq f \leq 1$ ，n係由構成金屬之原子價決定之數)；

[2]如上述[1]之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中， $e=0$ 且 $0 < d \leq 0.08$ ；

[3]如上述[1]之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中， $d=0$ 且 $0 < e \leq 0.08$ ；

[4]如上述[1]之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中， $0 < d$ ， $0 < e$ 且 $(d+e) \leq 0.08$ ；

[5]如上述[1]至[4]中任一項之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中，Y為鈾，且 $f > 0$ ；

[6]如上述[1]至[5]中任一項之氧化物觸媒，其負載於二氧化矽上，且上述二氧化矽之重量比相對於上述二氧化矽及

上述氧化物觸媒之合計，以 SiO_2 換算為10~80重量%。

又，本發明之第2態樣係

[7]一種氧化物觸媒之製造方法，其係製造如上述[1]至[6]中任一項之氧化物觸媒，其包括將含有Mo、V、Sb、Nb及Y(Y係選自鹼土金屬及稀土金屬中之至少1種以上之元素)以及Mn及/或W之混合物進行乾燥的步驟；

[8]一種氧化物觸媒之製造方法，其係製造如上述[1]至[6]中任一項之氧化物觸媒，其包括將二羧酸/銱之化合物之莫耳比為1~5之含銱液體與含有Mo、V及Sb之溶液進行混合的步驟；

[9]一種氧化物觸媒之製造方法，其係製造如上述[1]至[6]中任一項之氧化物觸媒，其係獲得含有Mo、V、Sb及Nb之觸媒前驅物，將其浸漬於含有Mn及/或W之溶液中；

[10]如上述[9]之氧化物觸媒之製造方法，其中上述觸媒前驅物含有Mn及/或W；

[11]如上述[9]或[10]之氧化物觸媒之製造方法，其中上述觸媒前驅物含有Y(Y係選自鹼土金屬及稀土金屬中之至少1種以上之元素)；

[12]如上述[9]或[10]之氧化物觸媒之製造方法，其中上述含有Mn及/或W之溶液的pH值為7以下。

進而，本發明之第3態樣係

[13]一種製造方法，其係使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化反應，而製造不飽和酸或不飽和腈之方法，其包括使如請求項[1]至[6]中任一項之氧化物觸媒

與上述丙烷或異丁烷接觸的步驟。

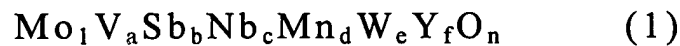
[發明之效果]

藉由將本發明之氧化物觸媒用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應，可以高產率進行該氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應。本發明之氧化物觸媒本身之壽命較長，因此該氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應可長時間穩定地進行。

【實施方式】

以下，對本發明加以詳細說明。

本發明之氧化物觸媒係以下述組成式(1)所表示之氧化物觸媒。



(式中，Y係選自鹼土金屬及稀土金屬中之至少1種以上之元素，a、b、c、d、e、f、n係表示相對於每1個Mo原子之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 1$ ， $0.01 \leq b \leq 1$ ， $0.01 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ 且 $0 < (d+e) \leq 0.1$ ， $0 \leq f \leq 1$ ，n係由構成金屬之原子價決定之數)

相對於每1個Mo原子之原子比a~f，分別較好的是 $0.1 \leq a \leq 0.5$ ， $0.1 \leq b \leq 0.5$ ， $0.01 \leq c \leq 0.5$ ， $0 \leq d \leq 0.08$ ， $0 \leq e \leq 0.08$ ， $0.001 \leq f \leq 0.2$ ，更好的是 $0.1 \leq a \leq 0.45$ ， $0.1 \leq b \leq 0.45$ ， $0.01 \leq c \leq 0.4$ ， $0 \leq d \leq 0.05$ ， $0 \leq e \leq 0.07$ ， $0.001 \leq f \leq 0.1$ 。再者，相對於每1個Mo原子之原子比a~f之值表示構成元素之投入組成比。

本發明之氧化物觸媒之較佳之一態樣中，上述組成式

(1)中， $e=0$ 且 $0<d\leq 0.08$ 。更好的是 $0<d\leq 0.06$ ，進而好的是 $0<d\leq 0.04$ 。又，本發明之氧化物觸媒之較佳之其他態樣中，上述組成式(1)中， $d=0$ 且 $0<e\leq 0.08$ 。更好的是 $0<e\leq 0.07$ ，進而好的是 $0<e\leq 0.05$ 。此外，本發明之氧化物觸媒之較佳之另外態樣中，上述組成式(1)中， $0<d$ ， $0<e$ 且 $0<(d+e)\leq 0.08$ 。更好的是 $0<(d+e)\leq 0.07$ ，進而好的是 $0<(d+e)\leq 0.06$ 。

本發明之氧化物觸媒較好的是二氧化矽負載觸媒。於本發明之氧化物觸媒為二氧化矽負載觸媒之情形時，具有較高機械強度，因此適合於使用有流化床反應器之氮氧化反應。二氧化矽載體之含量，相對於包含觸媒構成元素之氧化物及二氧化矽載體之二氧化矽負載氧化物觸媒之總重量，以 SiO_2 換算較好的是10~80重量%，更好的是20~70重量%，進而好的是30~70重量%。

用以製造本發明之氧化物觸媒之成分金屬之原料，並無特別限定，例如，Mo與V之原料分別可適用七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 及偏鈩酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 。作為Nb之原料，可使用鈮酸、鈮之無機酸鹽及鈮之有機酸鹽，較好的是鈮酸。鈮酸以 $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示，亦可稱為鈮氮氧化物或氧化鈮水合物。進而，較好的是作為二羧酸/鈮之莫耳比為1~5，較好的是1.5~4.5之含有鈮酸之水性混合液而使用，二羧酸較好的是草酸。

於觸媒中含Mn之情形時，作為Mn之原料可使用硝酸錳 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、草酸錳、乙酸錳、過錳酸鉀等，尤其

好的是硝酸錳。於觸媒中含W之情形時，作為W之原料較好的是偏錳酸銨 $[(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 。作為Sb之原料可適用銻氧化物，尤其好的是三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 。上述組成式(1)中之成分Y，係自鹼土金屬或稀土金屬所選擇之至少1種元素，較好的是稀土金屬，更好的是Ce。成分Y之原料，可使用氧化物或硝酸鹽，較好的是硝酸鹽。觸媒負載於二氧化矽載體之情形時之二氧化矽原料，可適用矽石溶膠，而二氧化矽原料之一部分或全部亦可使用粉體二氧化矽。該粉體二氧化矽較好的是以高熱法製造而成者。進而，上述粉體二氧化矽較好的是分散於水中而使用。

作為原料混合物之水介質通常使用水，為調節原料化合物之對於水介質之溶解性，亦可於不對所獲得之觸媒產生不良影響之範圍內將醇混合於水中而使用。作為可使用之醇之例，可列舉碳數1~4之醇。

本發明之氧化物觸媒之製造方法，除了將含有構成組成式(1)之元素之原料化合物之混合液進行乾燥以外並無特別限定，可以通常之方法製備。此處，本說明書中所謂「將含有構成組成式(1)之元素之混合物進行乾燥」，係指將含有原料化合物之混合物進行乾燥而獲得觸媒前驅物之固體。若根據該製造方法，則僅將含有原料之溶液或漿料進行乾燥，即可獲得觸媒前驅物，因此，不必如熱液合成之情形，對溶液或漿料進行加壓，或長時間施加高溫使固體析出。

作為本發明之氧化物觸媒之第1製造方法，存在有經由

如下三個步驟之方法：(i-a)調配原料之步驟，(ii)將於步驟(i-a)中所獲得之原料混合物進行乾燥獲得觸媒前驅物之步驟，(iii)將於步驟(ii)中所獲得之觸媒前驅物進行燒成之步驟。又，作為第2製造方法，可列舉具有如下步驟之方法：(i-b)將含有Mo、V、Sb及Nb之原料混合物進行乾燥後，(iv)將所獲得之觸媒前驅物浸漬於含有Mn及/或W之溶液中。又，亦可於浸漬後進行乾燥、燒成。

第1製造方法

(步驟i-a：調配原料之步驟)

將七鉬酸銨、偏鈮酸銨、三氧化二銻粉末添加於水中，加熱至80°C以上而製備混合液(A)。成分Y，例如於使用硝酸銻之情形時可同時添加。

將鈮酸及草酸於水中進行加熱攪拌而製備混合液(B)。混合液(B)可利用以下所示之方法而獲得。即，藉由於水中添加鈮酸及草酸，並進行攪拌，而獲得預備鈮水溶液或預備鈮水懸液。於懸浮之情形時，可藉由添加少量銨水，或加熱而促進鈮化合物之溶解。此時，二羧酸之使用量，較好的是二羧酸相對於鈮換算之鈮化合物的莫耳比成為3~6左右。若二羧酸之使用量過多，則鈮化合物充分溶解，然而於將所獲得之預備含鈮水溶液或水懸液冷卻時過剩之二羧酸大量析出。其結果為所添加之二羧酸中，實際利用之量變少。相反，若二羧酸之使用量過少，則鈮化合物未充分溶解，故所添加之鈮化合物中，實際利用之量變少。又，加熱情形時之加熱溫度通常為50~100°C，較好的

是70~99℃，更好的是80~98℃。上述預備鈮水溶液或預備鈮水懸液中之鈮化合物之濃度(鈮換算)，較好的是0.2~0.8(mol-Nb/Kg-液)左右。繼而，藉由將該水溶液或水懸液冷卻，進行過濾分離，而獲得鈮原料液。冷卻可簡單地利用冰浴冷卻而實施，過濾分離可簡單地利用傾析或過濾而實施。亦可於所獲得之鈮原料液中適宜添加草酸，而製成適當之草酸/鈮比。草酸/鈮之莫耳比較好的是2~5，尤其好的是2~4。進而，亦可於所獲得之鈮混合液(B₀)中添加過氧化氫，而製備混合液(B)。此時，過氧化氫/鈮之莫耳比較好的是0.5~20，尤其好的是1~10。

根據目標組成，將混合液(A)、混合液(B)適當混合而獲得原料混合物。於組成式(1)中含Mn或W之情形時，將含Mn或W之化合物適當混合而獲得原料混合物。作為含Mn或W之化合物，通常可使用硝酸鹽、羧酸鹽、羧酸銨鹽、草酸鹽、過氧羧酸銨鹽等。較好的是使用硝酸錳或偏錳酸銨。含Mn之化合物或含W之化合物，可添加於混合液(A)中，亦可於將混合液(B)與(A)進行混合時，與混合液(B)或(A)分開添加。於本發明之氧化或氮氧化用觸媒為二氧化矽負載觸媒之情形時，以含有矽石溶膠之方式製備原料混合物，矽石溶膠可適宜添加。

又，較好的是於混合液(A)或調配途中之含有混合液(A)之成分之溶液中添加過氧化氫。此時，H₂O₂/Sb(莫耳比)較好的是0.01~5，尤其好的是0.05~4。又，此時，較好的是以30℃~70℃，持續攪拌30分鐘~2小時。以如此方式所獲

得之原料混合物有時為均勻溶液，而通常為漿料。

(步驟 ii：乾燥步驟)

利用噴霧乾燥法使於調配原料之步驟中所獲得之混合物乾燥，而獲得乾燥粉體。噴霧乾燥法中之噴霧化，可利用離心方式、二流體噴嘴方式或高壓噴嘴方式而進行。乾燥熱源可使用藉由蒸汽、電熱器等而加熱之空氣。熱風之乾燥機入口溫度較好的是 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。所獲得之乾燥粉體，通常可迅速地供給至以下燒成步驟。於必須保管乾燥粉體之情形時，較好的是以不吸濕之方式進行保管。

(步驟 iii：燒成步驟)

藉由將於乾燥步驟中所獲得之乾燥粉體進行燒成而獲得氧化物觸媒。燒成係於氮氣、氫氣、氬氣等實質不含有氧氣之惰性氣體環境下或真空下，較好的是一面流通惰性氣體一面實施。另一方面，亦可於燒成環境中添加氧化性成分或還原性成分。燒成步驟可分為前段燒成與正式燒成。所謂正式燒成，係指為了製成觸媒而於燒成過程中以最高溫度保持之階段，所謂前段燒成，係指正式燒成以前之燒成階段。前段燒成，較好的是於惰性氣體流通下，暫時保持為 $250^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，較好的是 $300^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。保持時間為30分鐘以上，較好的是3~8小時。前段燒成亦可進而分為幾個階段。於燒成以批次式進行之情形時，惰性氣體之供給量係每1 kg乾燥觸媒前驅物為50 N Liter/Hr以上。較好的是50~5000 N Liter/Hr，更好的是50~3000 N Liter/Hr(N Liter係指於標準溫度·壓力條件，即 0°C 、1個大氣壓下測

定之公升)。

於燒成以連續式進行之情形時，惰性氣體之供給量係每乾燥觸媒前驅物1 kg為50 N Liter以上。較好的是50~5000 N Liter，更好的是50~3000 N Liter。於連續流通式燒成之情形時，可能於燒成管中供給乾燥粉體之同時混入空氣，而若使惰性氣體對流流通，則不存在問題。於前段燒成後，將粉體自燒成裝置中回收之情形時，較好的是以使其不與空氣接觸之方式進行回收。正式燒成可於不存在氧氣之情況下，較好的是500~800°C，更好的是550~720°C下實施。燒成時間為0.5~40小時，較好的是1~30小時。

燒成，可使用旋轉爐(rotary kiln)、隧道爐(Tunnel kiln)、管狀爐、流動燒成爐等進行。燒成可反覆進行。尤其好的是使用旋轉爐(Rotary kiln)、流動燒成爐。若將乾燥觸媒前驅物於靜置狀態下燒成，則難以均勻燒成，容易產生破損、裂紋等。

第2製造方法

(步驟i-b：調配原料之步驟，步驟ii：乾燥步驟，及步驟iii：燒成步驟)

第2製造方法中之調配原料之步驟i-b，除了原料混合物可不含有Mn及/或W以外，其餘與第1製造方法中之調配原料步驟i-a相同。

又，將原料混合物進行乾燥之步驟及燒成步驟亦與第1製造方法相同。

(步驟iv：浸漬步驟)

將燒成後之觸媒浸漬於含有Mn及/或W之溶液中。上述調配原料之步驟i-b中，原料混合物不含Mn之情形時，較好的是於浸漬步驟iv中使觸媒前驅物浸漬於含Mn溶液中。相反，於原料混合物不含W之情形，較好的是於浸漬步驟iv中使觸媒前驅物浸漬於含W溶液中。於原料混合物不含Mn及W之情形時，於浸漬步驟中使觸媒前驅物浸漬於含Mn及/或W之溶液中。

本說明書中，所謂「浸漬」，係指將觸媒或觸媒前驅物添加至溶液之狀態。較好的是將添加有觸媒或觸媒前驅物之溶液攪拌1分鐘以上。又，較好的是將溶液減壓至大氣壓以下。可於將溶液攪拌1分鐘左右後進行減壓，亦可一面攪拌一面進行減壓。藉由減壓，使觸媒細孔內脫氣，因而浸漬溶液變得容易進入。減壓時間較好的是2分鐘~60分鐘。

一般認為於第2製造方法之情形時，可使原料混合物Mn及/或W於觸媒表面局部存在。

可適當調整溶液之pH值。pH值之調整亦可使用通常所使用之酸或鹼。酸、鹼之種類並無特別限定，於調整為酸性之情形時，較好的是硝酸。溶液之pH值較好的是pH值 ≤ 6 ，進而較好的是 $0 \leq \text{pH值} \leq 4$ ，尤其好的是 $0 \leq \text{pH值} \leq 3$ 。

浸漬後藉由使溶液過濾或蒸發而取出觸媒，使之乾燥。乾燥之方法，若為通常所進行之方法即可，並無特別限

定，較好的是以 $30^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 實行20分鐘以上。乾燥後，亦可於氮氣等惰性氣體、空氣、氧氣環境下，以適當溫度再次進行燒成。較好的是，燒成較好的是於惰性環境下，以 $200\sim 750^{\circ}\text{C}$ 、更好的是 $250\sim 690^{\circ}\text{C}$ 實施0.5~30小時、更好的是1~20小時。

可於氧化物觸媒之存在下，使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化反應，而製造對應之不飽和酸或不飽和腈。較好的是使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氮氧化反應，而製造不飽和腈。觸媒可於燒成後直接用於反應，或亦可於燒成後進行浸漬後使用。

丙烷或異丁烷與氮之供給原料不必為高純度，可使用工業等級之氣體。作為供給氧源，可使用空氣、富氧空氣或純氧。進而，可供給氮氣、氫氣、二氧化碳、水蒸汽、氮氣等作為稀釋氣體。

於反應中所供給之氮相對於烷之莫耳比為0.3~1.5，較好的是0.6~1.2。於反應中所供給之氧相對於烷之莫耳比為0.1~6，較好的是0.1~4。反應壓力為0.5~5 atm，較好的是1~3 atm。反應溫度為 $350^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ ，較好的是 $380^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化可以如下條件進行。丙烷或異丁烷之供給原料不必為高純度，可使用工業等級之氣體。

作為供給氧源，可使用空氣、純氧或富純氧空氣。進而，可供給氮氣、氫氣、氫氣、二氧化碳、水蒸汽、氮氣

作為稀釋氣體。

於氮氧化反應之情形時，於反應系中所供給之氮相對於丙烷或異丁烷之莫耳比為0.3~1.5，較好的是0.8~1.2。

氧化反應及氮氧化反應中任一者，於反應系中所供給之單體氧相對於丙烷或異丁烷之莫耳比為0.1~6，較好的是0.1~4。

氧化反應及氮氧化反應中任一者之反應壓力為0.5~5 atm，較好的是1~3 atm。

氧化反應及氮氧化反應中任一者之反應溫度為350°C~500°C，較好的是380°C~470°C。

氧化反應及氮氧化反應中任一者之接觸時間為0.1~10(sec·g/cc)，較好的是0.5~5(sec·g/cc)。接觸時間係以下式定義。

$$\text{接觸時間}(\text{sec} \cdot \text{g/cc}) = (W/F) \times 273 / (273 + T)$$

此處，W=填充觸媒量(g)、F=標準狀態(0°C， 1.13×10^5 Pa)下之原料混合氣流量(Ncc/sec)、T=反應溫度(°C)。

反應方式，可採用固定床、流化床、移動床等先前之方式，較好的是容易除去反應熱之流化床反應器。又，本發明之反應可為單流式，亦可為循環式。

[實施例]

以下使用製備觸媒之實施例及藉由丙烷之氣相接觸氮氧化反應製造丙烯腈之實施例，以及藉由丙烷之氣相接觸氧化反應製造丙烯酸之實施例對本發明之氧化物觸媒加以說明。

丙烷之氮氧化反應及/或氧化反應之效果，基於分析反應氣體之結果，將下式所定義之丙烷轉化率及丙烯腈及/或丙烯酸之選擇率作為指標加以評價。

丙烷轉化率(%)=(反應之丙烷之莫耳數)/(供給之丙烷之莫耳數)×100

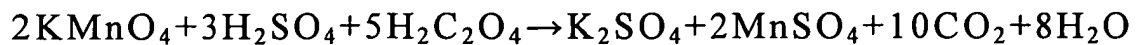
丙烯腈(丙烯酸)選擇率(%)=(生成之丙烯腈(丙烯酸)之莫耳數)/(反應之丙烷之莫耳數)×100

(鈮原料液之製備)

利用以下方法製備鈮原料液。於5630 g之水中混合860 g之含有80.2重量% Nb₂O₅之鈮酸及3270 g之草酸二水合物[H₂C₂O₄·2H₂O]。投入之草酸/鈮之莫耳比為5.0，投入之鈮濃度為0.53(mol-Nb/kg-液)。藉由於95°C下加熱攪拌該混合液1小時，而獲得溶解有鈮之水溶液。將該水溶液靜置，進行冰浴冷卻後，藉由吸引過濾將固體過濾分離，而獲得均勻之含鈮液體。根據下述分析，該含鈮液體之草酸/鈮之莫耳比為2.28。

準確稱量10 g之該含鈮液體置於坩堝中，於95°C下乾燥一夜，之後以600°C熱處理1小時，獲得0.8912 g之Nb₂O₅。由該結果可知，鈮濃度為0.6706(mol-Nb/kg-液)。準確稱量3 g之該含鈮液體置於300 ml之玻璃燒杯中，於其中添加200 ml之約80°C熱水，繼而添加10 ml之1:1之硫酸。一面將所獲得之溶液於熱攪拌器上保持70°C之液溫，一面於攪拌下使用1/4當量之KMnO₄加以滴定。由KMnO₄所引起之微微之淡桃色持續約30秒以上之點為終點。自滴定量按照

下式計算之結果，草酸之濃度為1.527(mol-草酸/Kg)。



將所獲得之含鈮液體於不調整草酸/鈮之莫耳比的情況
下用作下述製備觸媒之鈮原料液。

(實施例1)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.0025}\text{W}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。
於 1485 g 水中添加 300.6 g 之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、49.5 g 之偏鈩酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、69.4 g 之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.94 g 之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱 1 小時 30 分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液 A-1。於所獲得之混合液 A-1 中添加 621.2 g 之含有 29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加 80.5 g 之含有 30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌 1 小時。於另一容器中，使 91.0 g 之粉體二氧化矽分散於 1300 g 水中，製備於室溫下攪拌混合 3 小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於 214.4 g 之上述所製備之鈮原料液中添加將 15.9 g 之草酸、32.6 g 之含有 30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，1.22 g 之硝酸錳 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，7.84 g 之含 50 重量% WO_3 之偏錳酸銨，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將 500 g 之所獲得之乾燥粉體

填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於800 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

於內徑為25 mm之維柯玻璃流化床型反應管中，填充35 g之實施例1(觸媒之製備)步驟中所獲得之觸媒，於反應溫度440°C、反應壓力常壓下，以接觸時間2.8(sec·g/cc)供給丙烷：氮氣：氧氣：氫氣=1：0.8：2.8：15之莫耳比之混合氣體。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(實施例2)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.003}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1500 g水中添加303.8 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.57 g之硝酸鈰 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-2。於所獲得之混合液A-2中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.4 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.6 g之上述所製備之鈮原料液中添加將16.1 g之草酸、32.9 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，1.47 g之硝酸錳

[$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於800 Ncc/min之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用於實施例2中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(實施例3)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1455 g水中添加294.8 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、48.5 g之偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、68.0 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.35 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-3。於所獲得之混合液A-3中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加79.0 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於210.2 g之上述所製備之鈮原料液中添加將32.0 g之含有30 wt% H_2O_2 之

過氧化氫水、15.6 g之草酸混合而成者，23.1 g之含50重量% WO_3 之偏鎢酸銨，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用實施例3中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(實施例4)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.004}\text{W}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1500 g水中添加302.8 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、49.8 g之偏鈎酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、69.8 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-4。於所獲得之混合液A-4中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.1 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於215.9 g之上述所製備之鈮原料液中添加將

16.0 g之草酸、32.8 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，7.90 g之含50重量% WO_3 之偏鎢酸銨，1.96 g之硝酸錳，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用實施例4中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(比較例1)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{ wt}\%-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1501 g水中添加304.1 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏鉬酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.58 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-5。於所獲得之混合液A-5中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.5 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小

時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.8 g之上述所製備之鈮原料液中添加將16.1 g之草酸、33.0 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例1中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(比較例2)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1420 g水中添加287.7 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、47.3 g之偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、66.4 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-6。於所獲得之混合液A-6中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加77.1 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，

製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於205.1 g之上述所製備之鈦原料液中添加將15.2 g之草酸、31.2 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水混合而成者，93.0 g之硝酸錳[Mn(NO₃)₂ · 6H₂O]，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例2中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(比較例3)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以Mo₁V_{0.25}Sb_{0.28}Nb_{0.085}W_{0.2}Ce_{0.01}O_n/42 wt%-SiO₂所表示之氧化物觸媒。於1240 g水中添加251.2 g之七鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]、41.3 g之偏鈮酸銨[NH₄VO₃]、58.0 g之三氧化二銻[Sb₂O₃]、6.26 g之硝酸鈰[Ce(NO₃)₃ · 6H₂O]，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-7。於所獲得之混合液A-7中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO₂之矽石溶膠。進而，添加67.3 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫

水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於179.1 g之上述所製備之鈮原料液中添加將13.3 g之草酸、27.2 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水混合而成者，131.1 g之含50重量% WO₃之偏鎢酸銨，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例3中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(比較例4)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以Mo₁V_{0.24}Sb_{0.28}Nb_{0.085}Mn_{0.08}W_{0.08}Ce_{0.01}O_n/42 wt%-SiO₂所表示之氧化物觸媒。於1353 g水中添加274.0 g之七鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、45.1 g之偏鉬酸銨[NH₄VO₃]、63.2 g之三氧化二銻[Sb₂O₃]、6.83 g之硝酸銻[Ce(NO₃)₃·6H₂O]，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-8。於所獲得之混合液A-8中添加621.2 g之含有29.3

wt% SiO₂之矽石溶膠。進而，添加73.4 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於195.3 g之上述所製備之鈮原料液中添加將29.7 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水混合而成者、57.2 g之含50重量% WO₃之偏鎢酸銨、35.4 g之硝酸錳[Mn(NO₃)₂·6H₂O]、粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例4中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(比較例5)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以Mo₁V_{0.21}Sb_{0.25}Nb_{0.09}Ce_{0.005}O_n/45 wt%-SiO₂所表示之氧化物觸媒。於1502 g水中添加304.3 g之七鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、50.1 g之偏鈮酸銨[NH₄VO₃]、70.2 g之三氧化二錒[Sb₂O₃]、3.79 g之硝酸鈮[Ce(NO₃)₃·6H₂O]，一面攪拌一面以90°C加熱1小

時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-9。於所獲得之混合液A-9中添加665.5 g之含有29.3 wt% SiO₂之矽石溶膠。進而，添加81.5 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使97.5 g之粉體二氧化矽分散於1270 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於229.7 g之上述所製備之鈮原料液中添加將34.9 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水混合而成者、粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例5中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(比較例6)

(觸媒之製備)

按以下方式製備投入組成式以Mo₁V_{0.32}Sb_{0.23}Nb_{0.07}Ti_{0.85}W_{0.05}O_n/41.3 wt%-SiO₂所表示之氧化物觸媒。於1502 g水中添加314.3 g之七鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、66.2 g之偏鈮酸銨[NH₄VO₃]、59.4 g之三氧化二銻[Sb₂O₃]、120.0 g之氧化鈦，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘

後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-10。於所獲得之混合液A-10中添加649.7 g之含有29.3 wt% SiO₂之矽石溶膠。進而，添加65.6 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使89.5 g之粉體二氧化矽分散於1342 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於186.8 g之上述所製備之銨原料液中添加將28.4 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水混合而成者、粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例6中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表1，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表2。

(實施例5)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 Mo₁V_{0.25}Sb_{0.28}Nb_{0.085}Mn_{0.002}Ce_{0.01}O_n/42 wt%-SiO₂所表示之氧化物觸媒。於1501 g水中添加304.1 g之七鉬酸銨[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、50.0 g之偏釩酸銨[NH₄VO₃]、70.1 g之三氧化二銻[Sb₂O₃]、7.58 g之硝酸銻[Ce(NO₃)₃·6H₂O]，一面攪拌一面以90°C加熱1

小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-11。於所獲得之混合液A-11中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO₂之矽石溶膠。進而，添加81.5 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.8 g之上述所製備之鈦原料液中添加將16.1 g之草酸、33.0 g之含有30 wt% H₂O₂之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。其次，於225 g水中添加1.38 g之硝酸錳及25 ml之1當量硝酸，將pH值調整為1，攪拌獲得混合液C-1。於該混合液C-1中添加50 g之所獲得之觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。過濾回收觸媒後，置入乾燥機以100°C乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係藉由螢光X射線分析(Rigaku RINT1000 Cr 管球 管電壓 50 kV 管電流 50 mA)而測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用實施例5中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

(實施例6)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1501 g水中添加304.1 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏釩酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.58 g之硝酸鈰 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-12。於所獲得之混合液A-12中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之砂石溶膠。進而，添加81.5 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.8 g之上述所製備之鈮原料液中添加將16.1 g之草酸、33.0 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。其次，於225 g水中添加11.9 g之含有50重量% WO_3 之偏鎢酸銨及25 ml之1當量硝酸，將pH值調整為1，攪拌獲得混合液C-2。於該混合液C-2中添加50 g之所獲得之觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分

鐘。過濾回收觸媒後，置入乾燥機以100°C乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例5同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用實施例6中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

(實施例7)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.0018}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1500 g水中添加303.9 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.57 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-13。於所獲得之混合液A-13中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.4 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.7 g之上述所製備之鈮原料液中添加將16.1 g之草酸、33.6 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，0.88 g之硝酸錳 $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離

心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於 1000 Ncc/min 之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。其次，於225 g水中添加8.06 g之含有50重量% WO_3 之偏鎢酸銨及25 ml之1當量硝酸，將pH值調整為1，攪拌獲得混合液C-3。於該混合液C-3中添加50 g之所獲得之觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。過濾回收觸媒後，置入乾燥機以 100°C 乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例5同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用實施例7中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

(實施例8)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.002}\text{W}_{0.025}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1501 g水中添加304.1 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏釩酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.58 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-14。於所獲得之混合液A-14中添加621.2 g之含有29.3

wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.5 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.8 g之上述所製備之鈦原料液中添加將16.1 g之草酸、33.0 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。其次，於225 g水中添加0.72 g之硝酸錳及25 ml之1當量硝酸，將pH值調整為1，攪拌獲得混合液C-4。於該混合液C-4中添加50 g之所獲得之觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。過濾回收觸媒後，置入乾燥機以 100°C 乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係與實施例5同樣進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用實施例8中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

(實施例9)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}$

$Mn_{0.001}W_{0.006}Ce_{0.01}O_n/42$ wt%- SiO_2 所表示之氧化物觸媒。於1500 g水中添加303.9 g之七鉬酸銨 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 、50.0 g之偏釩酸銨 $[NH_4VO_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[Sb_2O_3]$ 、7.57 g之硝酸銻 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ ，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-15。於所獲得之混合液A-15中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.4 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.7 g之上述所製備之銻原料液中添加將16.1 g之草酸、33.6 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸媒。其次，於225 g水中添加15.8 g之含有50重量% WO_3 之偏鎢酸銨、0.34 g之硝酸錳及25 ml之1當量硝酸，將pH值調整為1，攪拌獲得混合液C-5。於該混合液C-5中添加50 g之所獲得之觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。過濾回收觸媒後，置入乾燥機以100°C乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例5同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用實施例9中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

(比較例7)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1500 g水中添加303.9 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.57 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-16。於所獲得之混合液A-16中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.4 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.7 g之上述所製備之鈮原料液中添加將16.1 g之草酸、33.6 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以640°C燒成2小時獲得觸

媒。其次，於250 g水中添加50 g之所獲得之觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。過濾回收觸媒後，置入乾燥機以100°C乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例5同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例7中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

[比較例8]

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1500 g水中添加303.9 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.57 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以90°C加熱1小時30分鐘後，冷卻至約70°C，獲得混合液A-17。於所獲得之混合液A-17中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.4 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於52°C下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.7 g之上述所製備之銨原料液中添加將16.1 g之草酸、33.6 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心

式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於 1000 Ncc/min 之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。其次，於混合25 g之1當量硝酸水溶液及225 g水，將pH值調整為1的硝酸水溶液中添加50 g之所獲得之觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。過濾回收觸媒後，置入乾燥機以 100°C 乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例5同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例8中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

(比較例9)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42\text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1500 g水中添加303.9 g之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、50.0 g之偏釩酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、70.1 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、7.57 g之硝酸鈾 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-18。於所獲得之混合液A-18中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加81.4 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之

粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於216.7 g之上述所製備之鈦原料液中添加將16.1 g之草酸、33.6 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 $210^{\circ}C$ ，且出口溫度為 $120^{\circ}C$ 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以 $640^{\circ}C$ 燒成2小時獲得觸媒。其次，於155 g之水中添加70.3 g之硝酸錳及25 ml之1當量硝酸，將pH值調整為1，攪拌獲得混合液C-6。於該混合液C-6中添加50 g觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。置入乾燥機以 $100^{\circ}C$ 乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例5同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例9中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

(比較例10)

(觸媒之製備)

按以下方式製備組成式以 $Mo_1V_{0.25}Sb_{0.28}Nb_{0.085}W_{0.18}Ce_{0.01}O_n/42\text{ wt\%}-SiO_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1262 g水中添加255.7 g之七鉬酸銨 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ 、42.1

g之偏鈳酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、50.9 g之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、6.37 g之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-19。於所獲得之混合液A-19中添加621.2 g之含有29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加68.5 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使91.0 g之粉體二氧化矽分散於1300 g水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於182.3 g之上述所製備之銻原料液中添加將13.5 g之草酸、27.7 g之含有30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將500 g之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於1000 Ncc/min之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。其次，於255 g之水中添加120 g之含有50重量% WO_3 之偏鎢酸銨及25 ml之1當量硝酸，將pH值調整為1，攪拌獲得混合液C-7。於該混合液C-7中添加50 g觸媒，攪拌5分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引10分鐘。置入乾燥機以 100°C 乾燥3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例5同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例10中所獲得之觸媒以與實施例1同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為5小時後之結果示於表3，反

應時間為1200、3600小時後之結果示於表4。

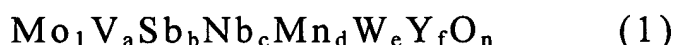
(比較例11)

(觸媒之製備)

按以下方方式製備組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Sb}_{0.28}\text{Nb}_{0.085}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所表示之氧化物觸媒。於1360 g 水中添加 274.8 g 之七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、45.2 g 之偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 、63.4 g 之三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 、6.85 g 之硝酸銻 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，一面攪拌一面以 90°C 加熱1小時30分鐘後，冷卻至約 70°C ，獲得混合液A-20。於所獲得之混合液A-20中添加 621.2 g 之含有 29.3 wt% SiO_2 之矽石溶膠。進而，添加 73.6 g 之含有 30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水，於 52°C 下持續攪拌1小時。於另一容器中，使 91.0 g 之粉體二氧化矽分散於 1300 g 水中，製備於室溫下攪拌混合3小時以上之粉體二氧化矽分散液。其次，於 195.9 g 之上述所製備之鈮原料液中添加將 14.5 g 之草酸、29.8 g 之含有 30 wt% H_2O_2 之過氧化氫水混合而成者，粉體二氧化矽分散液，獲得原料混合物。將所獲得之原料混合物供給至離心式噴霧乾燥器中進行乾燥，獲得微球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C ，且出口溫度為 120°C 。將 500 g 之所獲得之乾燥粉體填充於直徑3英吋之SUS製窯爐中，於 1000 Ncc/min 之氮氣流通下，以 640°C 燒成2小時獲得觸媒。其次，於 137 g 之水中添加 57.3 g 之含有 50 重量% WO_3 之偏鎢酸銨、31.1 g 之硝酸錳及 25 ml 之 1 當量硝酸，將 pH 值調整為 1，攪拌獲得混合液C-8。於該

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種反應效果優良、可長時間穩定且維持高產率之用於製造不飽和酸或不飽和腈之新穎氧化物觸媒及其製備方法；及使用其製造不飽和酸或不飽和腈之方法。根據本發明，可提供一種以下述組成式(1)所表示之氧化物觸媒：



(式中，Y係選自鹼土金屬及稀土金屬中之至少1種以上之元素，a、b、c、d、e、f、n係表示相對於每1個Mo原子之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 1$ ， $0.01 \leq b \leq 1$ ， $0.01 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ ，且 $0 < (d+e) \leq 0.1$ ， $0 \leq f \leq 1$ ，n係由構成金屬之原子價決定之數)。

六、英文發明摘要：

It is an object to provide a novel oxide catalyst for producing an unsaturated acid or unsaturated nitrile by which reaction results are good and a high yield can be stably maintained for a prolonged period of time, a process for producing the oxide catalyst, and a process for producing an unsaturated acid or unsaturated nitrile using the oxide catalyst.

According to the present invention, there is provided an oxide catalyst represented by following compositional formula (1):

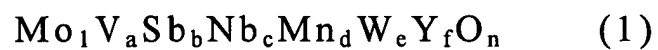


wherein Y represents at least one element selected from alkaline earth metals and rare earth metals; a, b, c, d, e, f, and n each represents an atomic ratio based on one atom of Mo; $0.1 \leq a \leq 1$, $0.01 \leq b \leq 1$, $0.01 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq e \leq 0.1$, $0 < (d+e) \leq 0.1$, $0 \leq f \leq 1$; and n is a number determined by valencies of the constituent metals.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(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：

100年5月5日 修正

混合液 C-8 中添加 50 g 觸媒，攪拌 5 分鐘後，連同容器一起放入吸引瓶中吸引 10 分鐘。置入乾燥機以 100°C 乾燥 3 h，獲得觸媒。觸媒之組成式係以與實施例 5 同樣之方式進行測定。

(丙烷之氮氧化反應)

使用比較例 11 中所獲得之觸媒以與實施例 1 同樣之方法進行氮氧化反應。反應時間為 5 小時後之結果示於表 3，反應時間為 1200、3600 小時後之結果示於表 4。

[表 1]

	觸媒組成	丙烷轉化率 [%]	丙烯腈產率 [%]
實施例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0025}\text{W}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	89.0	54.8
實施例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.003}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	88.9	53.6
實施例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	89.1	53.8
實施例 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.004}\text{W}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	88.5	54.0
比較例 1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	87.0	52.4
比較例 2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	85.9	49.9
比較例 3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	78.1	49.2
比較例 4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.08}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	76.3	44.9
比較例 5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/45 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	88.1	53.0
比較例 6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.07}\text{Sb}_{0.23}\text{Ti}_{0.85}\text{W}_{0.05}\text{O}_n/41.3 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$	87.8	52.3

100年5月5日 修正

[表 2]

	觸媒組成	1200 小時後 之丙烯腈產 率[%]	3600 小時後 之丙烯腈產 率[%]
實施例1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0025}\text{W}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	54.6	54.5
實施例2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.003}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	53.3	53.2
實施例3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	53.4	53.2
實施例4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.004}\text{W}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	53.3	52.7
比較例1	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	49.8	48.4
比較例2	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	48.9	47.3
比較例3	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.2}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	46.7	42.2
比較例4	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.08}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	42.0	37.4
比較例5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/45 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	52.0	51.5
比較例6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.32}\text{Nb}_{0.07}\text{Sb}_{0.23}\text{Ti}_{0.85}\text{W}_{0.05}\text{O}_n/41.3 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	51.7	50.5

[表 3]

	觸媒組成	丙烷轉化率 [%]	丙烯腈產率 [%]
實施例5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	88.7	53.8
實施例6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	88.9	54.6
實施例7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0018}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	89.0	55.2
實施例8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{W}_{0.025}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	87.9	54.2
實施例9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.001}\text{W}_{0.006}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	88.1	53.9
比較例7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	85.0	49.5
比較例8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	85.5	50.7
比較例9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	77.3	47.3
比較例10	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	75.5	48.5
比較例11	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	71.5	46.4

00年5月5日修正

[表 4]

	觸媒組成	1200 小時後 之丙烯腈轉 化率[%]	3600小時後 之丙烯腈轉 化率[%]
實施例5	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	53.8	53.5
實施例6	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	54.6	54.4
實施例7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.0018}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	55.2	55.1
實施例8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.002}\text{W}_{0.025}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	54.2	54.0
實施例9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.001}\text{W}_{0.006}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	53.9	53.6
比較例7	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	49.5	48.8
比較例8	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	50.7	49.8
比較例9	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{Mn}_{0.15}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	47.3	45.1
比較例10	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.25}\text{Nb}_{0.085}\text{Sb}_{0.28}\text{W}_{0.18}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	48.5	46.9
比較例11	$\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.09}\text{Sb}_{0.25}\text{Mn}_{0.07}\text{W}_{0.08}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/42 \text{ wt}\%-\text{SiO}_2$	46.4	41.2

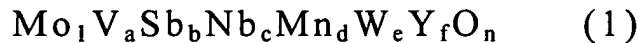
[產業上之可利用性]

本發明之氧化物觸媒，可較好地用於丙烷、異丁烷等之氣相接觸氧化反應或氣相接觸氮氧化反應中。

十、申請專利範圍：

1. 一種氧化物觸媒，其係用於丙烷或異丁烷之氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化反應，

其係以下述組成式(1)所表示者：



(式中，Y係選自稀土金屬中之至少1種以上之元素，a、b、c、d、e、f、n係表示相對於每1個Mo原子之原子比，分別滿足 $0.1 \leq a \leq 1$ ， $0.01 \leq b \leq 1$ ， $0.01 \leq c \leq 1$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ 且 $0 < (d+e) \leq 0.1$ ， $0 \leq f \leq 1$ ，n係由構成金屬之原子價決定之數)。

2. 如請求項1之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中， $e=0$ 且 $0 < d \leq 0.08$ 。
3. 如請求項1之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中， $d=0$ 且 $0 < e \leq 0.08$ 。
4. 如請求項1之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中， $0 < d$ ， $0 < e$ 且 $(d+e) \leq 0.08$ 。
5. 如請求項1至4中任一項之氧化物觸媒，其中上述組成式(1)中，Y為鈰，且 $f > 0$ 。
6. 如請求項1至4中任一項之氧化物觸媒，其負載於二氧化矽上，且上述二氧化矽之重量比相對於上述二氧化矽及上述氧化物觸媒之合計，以 SiO_2 換算為10~80重量%。
7. 一種氧化物觸媒之製造方法，其係製造如請求項1至6中任一項之氧化物觸媒，其包括將含有Mo、V、Sb、Nb及Y以及Mn及/或W之混合物進行乾燥的步驟，其中Y係選

自稀土金屬中之至少1種以上之元素。

8. 一種氧化物觸媒之製造方法，其係製造如請求項1至6中任一項之氧化物觸媒，其包括將二羧酸/鈮之化合物之莫耳比為1~5之含鈮液體與含有Mo、V及Sb之溶液進行混合的步驟。
9. 一種氧化物觸媒之製造方法，其係製造如請求項1至6中任一項之氧化物觸媒，其係獲得含有Mo、V、Sb及Nb之觸媒前驅物，將其浸漬於含有Mn及/或W之溶液中。
10. 如請求項9之氧化物觸媒之製造方法，其中上述觸媒前驅物含有Mn及/或W。
11. 如請求項9或10之氧化物觸媒之製造方法，其中上述觸媒前驅物含有Y，而Y係選自稀土金屬中之至少1種以上之元素。
12. 如請求項9或10之氧化物觸媒之製造方法，其中上述含有Mn及/或W之溶液的pH值為7以下。
13. 一種製造方法，其係使丙烷或異丁烷進行氣相接觸氧化或氣相接觸氮氧化反應而製造不飽和酸或不飽和腈之方法，

其包括使如請求項1至6中任一項之氧化物觸媒與上述丙烷或異丁烷接觸的步驟。