



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202408989 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112118625 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C255/08 (2006.01) C07C253/26 (2006.01)
B01J37/08 (2006.01)

(30)優先權：2022/05/20 美國 63/344,482
2022/12/21 美國 63/476,635

(71)申請人：瑞士商億諾斯歐洲公司 (瑞士) INEOS EUROPE AG (CH)
瑞士

(72)發明人：西利 麥可 J SEELY, MICHAEL J. (US) ; 琳 西恩 S LIN, SEAN S. (US) ;
強森 利達 M JOHNSON, LEIGHTA M. (US) ; 古斯塔費羅 羅伯特 A
GUSTAFERRO, ROBERT A. (US)

(74)代理人：陳長文；王淑靜；許文亭

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱
用於製造丙烯腈的催化劑

(57)摘要

本發明係關於包含催化氧化物之錯合物的催化劑組合物，該催化氧化物包含鉬、鉍、鈾、鐵、鉻、A 群組之至少一種元素、B 群組之至少一種元素及視情況選用之 C 群組之至少一種元素，其中此等元素之相對比率由式(1)表示： $Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x$ 。本發明亦係關於一種用於烯烴之氨氧化的方法，其包含在升高的溫度及壓力下在氣相中使該烯烴與含分子氧之氣體及氨在存在催化劑組合物之情況下反應。

The invention relates to catalyst compositions comprising a complex of catalytic oxides comprising molybdenum, bismuth, cerium, iron, chromium, at least one element of group A, at least one element of group B, and optionally at least one element of group C wherein the relative ratios of these elements are represented by Formula (1): $Mo_{12}Bi_aCe_bFe_cCr_dA_eB_fC_gO_x$. The invention also relates to a process for the ammoxidation of an olefin comprising reacting in the vapor phase at an elevated temperature and pressure the olefin with a molecular oxygen containing gas and ammonia in the presence of the catalyst composition.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於製造丙烯腈的催化劑

【英文發明名稱】

CATALYST FOR THE MANUFACTURE OF ACRYLONITRILE

【中文】

本發明係關於包含催化氧化物之錯合物的催化劑組合物，該催化氧化物包含鉬、鉍、銻、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素，其中此等元素之相對比率由式(1)表示： $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{Fe}_c\text{Cr}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x$ 。本發明亦係關於一種用於烯烴之氨氧化的方法，其包含在升高的溫度及壓力下在氣相中使該烯烴與含分子氧之氣體及氨在存在催化劑組合物之情況下反應。

【英文】

The invention relates to catalyst compositions comprising a complex of catalytic oxides comprising molybdenum, bismuth, cerium, iron, chromium, at least one element of group A, at least one element of group B, and optionally at least one element of group C wherein the relative ratios of these elements are represented by Formula (1): $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{Fe}_c\text{Cr}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x$. The invention also relates to a process for the ammoxidation of an olefin comprising reacting in the vapor phase at an elevated temperature and pressure the olefin with a molecular oxygen containing gas and ammonia in the presence of the catalyst composition.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於製造丙烯腈的催化劑

【英文發明名稱】

CATALYST FOR THE MANUFACTURE OF ACRYLONITRILE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種適用於將不飽和烴氨氧化成對應不飽和腈之改良催化劑組合物。在某些實施例中，本發明係針對用於將丙烯氨氧化成丙烯腈及/或將異丁烯氨氧化成甲基丙烯腈之改良方法及催化劑。更特定言之，本發明係關於一種改良之氨氧化催化劑，其包含催化氧化物之錯合物，該催化氧化物包含鋁、鉍、銻、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素；其中A群組由鈉、鉀、銣及銇組成；其中B群組由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋇、鐳及鋇組成；且其中C群組由銀、金、鈦、銻、鈮、鐵、銻、鉑及汞組成。

【0002】 本發明進一步係關於一種改良方法及催化劑，其利用適用於以高產率產生不飽和腈之選擇性催化劑將丙烯氨氧化成丙烯腈及/或將異丁烯氨氧化成甲基丙烯腈。舉例而言，與類似催化劑相比，本發明之催化劑展現丙烯之較高整體轉化率及對丙烯腈之高選擇率的組合。

【先前技術】

【0003】 已知含有鐵、鉍及鋁之氧化物的催化劑，其用適合元素促進，適用於在升高的溫度下在存在氨及分子氧源(例如，空氣)之情況下轉化(亦即，氨氧化)丙烯以製造丙烯腈。

【0004】適用於將烯烴轉化成對應不飽和腈(例如，使丙烯氨氧化以製造丙烯腈)之催化劑需要持續改良。

【0005】本發明之目標為一種催化劑組合物，其包含催化氧化物之錯合物，該催化氧化物包含相對比率之元素的獨特組合，其在將不飽和烴催化氨氧化成對應不飽和腈中提供更佳的效能。舉例而言，丙烯、異丁烯或其混合物分別氨氧化成丙烯腈、甲基丙烯腈及其混合物。

【0006】本發明之另一目標為提供一種用於烯烴之氨氧化的方法，其包含在升高的溫度及壓力下在氣相中使烯烴與含分子氧之氣體及氨在存在包含催化氧化物之錯合物的催化劑的情況下反應。

【0007】本發明亦係關於一種用於將選自由丙烯、異丁烯或其混合物組成之群的烯烴分別轉化成丙烯腈、甲基丙烯腈及其混合物的方法，其藉由在升高的溫度及壓力下在氣相中使烯烴與含分子氧之氣體及氨在存在包含如本文所描述之催化氧化物之錯合物的催化劑的情況下反應。

【發明內容】

【0008】本發明係針對一種用於將不飽和烴氨氧化成對應不飽和腈之改良催化劑及方法。舉例而言，丙烯及/或異丁烯分別氨氧化成丙烯腈及/或甲基丙烯腈。

【0009】在一個實施例中，催化劑組合物包含催化氧化物之錯合物，該催化氧化物包含鋁、鉍、銻、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素，其中A群組由鈉、鉀、銣及銫組成；其中B群組由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、銦、鎘及鋇組成；其中C群組由銀、金、鈮、銨、鈹、銑、鉍及汞組成；且其中此等元素之相對比率由式(1)表示：

$$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{Fe}_c\text{Cr}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x \quad (1)$$

其中：

a為約0.05至約4；

b為約0.01至約3；

c為約0.01至約4；

d為約0.01至約2；

e為約0.01至約2；

f為約0.01至約10；

g為約0至約0.2；

x為藉由存在之其他元素之價數要求確定的數值；且

其中c/d為約7至約12。

【0010】 在另一實施例中，催化劑組合物包含催化氧化物之錯合物，該催化氧化物包含鉬、鉍、銻、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素，其中A群組由鈉、鉀、銣及銫組成；其中B群組由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋇、鐳及鋇組成；其中C群組由銀、金、鈮、銻、鈾、鐵、銻、鉑組成且其中此等元素之相對比率由式(1)表示：

$$\text{Mo}_{12}\text{Bi}_a\text{Ce}_b\text{Fe}_c\text{Cr}_d\text{A}_e\text{B}_f\text{C}_g\text{O}_x \quad (1)$$

其中：

a為約0.05至約4；

b為約0.3至約3；

c為約0.01至約4；

d為約0.01至約2；

e為約0.01至約2；

f為約0.01至約10；

g為約0至約0.2；

x為藉由存在之其他元素之價數要求確定的數值；且

其中c/d為約2至約17。

【0011】 在一些實施例中，催化劑組合物展現白鎢礦(m-相 + t-相): β -MMoO₄比率不超過約0.3，其中m-相、t-相及 β -MMoO₄相之量係使用X射線繞射及改良之Rietveld分析模型測定。

【0012】 舉例而言，在一個實施例中，催化劑組合物包含催化氧化物之錯合物，其包含鋁、鉍、銻、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素，其中A群組由鈉、鉀、銣及銇組成；其中B群組由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋁、鎘及鋇組成；其中C群組由銀、金、鈮、銻、鈾、鐵、銥、鉑組成，且其中此等元素之相對比率由式(1)表示：



其中：

a為約0.05至約4；

b為約0.01至約3；

c為約0.01至約4；

d為約0.01至約2；

e為約0.01至約2；

f為約0.01至約10；

g為約0至約0.2；

x為藉由存在之其他元素之價數要求確定的數值；且

【0013】 其中c/d為約2至36且催化劑組合物展現白鎢礦(m-相 + t-相): β -MMoO₄比率不超過約0.3，其中m-相、t-相及 β -MMoO₄相之量係使用X射線繞射及改良之Rietveld分析模型測定。

【0014】 另一實施例係針對一種用於烯烴之氨氧化的方法。該方法包含在升高的溫度及壓力下在氣相中使烯烴與含分子氧之氣體及氨在存在包含催化氧化物之錯合物的催化劑的情況下反應，該催化氧化物包含鉬、鉍、鈾、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素。

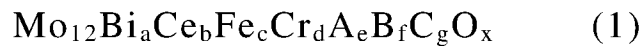
【0015】 其他目標及特徵將部分顯而易見且在下文中部分指出。

【實施方式】

【0016】 本發明係針對一種催化劑組合物，其包含催化氧化物之錯合物，該催化氧化物包含相對比率之元素的獨特組合，其在將不飽和烴催化氨氧化成對應不飽和腈中提供更佳的效能。舉例而言，丙烯、異丁烯或其混合物分別氨氧化成丙烯腈、甲基丙烯腈及其混合物。

【0017】 本文所描述之催化劑組合物(亦即，除了任何視情況選用之載體除外)為鉬、鉍、鈾、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素之催化氧化物之錯合物。A群組由鈉、鉀、銣及銯組成。B群組由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋁、鎘及鋇組成。C群組由銀、金、鈮、銻、鈮、鐵、銻、鉑及汞組成。在某些實施例中，鐵相對於鉻過量且過量控制在如本文所描述之某些範圍內。

【0018】 在一個實施例中，催化劑組合物中此等元素之相對比率由式(1)表示：



其中：

a為約0.05至約4；

b為約0.01至約3；

c為約0.01至約4；

d為約0.01至約2；

e為約0.01至約2；

f為約0.01至約10；

g為約0至約0.2；

x為藉由存在之其他元素之價數要求確定的數值；且

其中c/d為約2至約36。

【0019】 在某些實施例中，c/d為約2至約32、約2至約28、約2至約24、約2至約20、約4至約36、約4至約32、約4至約28、約4至約24、約4至約20、約7至約36、約7至約32、約7至約28、約7至約24、約7至約20、約7至約12、約7至約11.5、約7至約11、約7至約10.5、約7.5至約10.5、約8至約10.5或約8至約10。

【0020】 在另一實施例中，催化劑組合物具有更高銻含量且催化劑組合物中此等元素之相對比率由式(1)表示：



其中：

a為約0.05至約4；

b為約0.3至約3；

c為約0.01至約4；

d為約0.01至約2；

e為約0.01至約2；

f為約0.01至約10；

g為約0至約0.2；

x為藉由存在之其他元素之價數要求確定的數值；且

其中c/d為約2至約17。

【0021】 在某些實施例中，c/d為約2至16、約2至約14、約2至約12、約2至約10、約2至約8或約2至約6。

【0022】 在此等及其他實施例中，a (鉍)為約0.05至約3.5、約0.05至約3、約0.05至約2.5、約0.05至約2、約0.05至約1.5、約0.05至約1、約0.1至約1、約0.15至約1、約0.2至約1、約0.25至約1、約0.3至約1、約0.35至約1、約0.4至約1、約0.05至約1.25、約0.05至約0.75、約0.05至約0.5、約0.05至約0.4、約0.05至約0.3、約0.05至約0.2或約0.05至約0.1。

【0023】 在此等及其他實施例中，b (銻)為約0.01至約2.5、約0.01至約2、約0.01至約1.5、約0.02至約1.5、約0.04至約1.5、約0.06至約1.5、約0.08至約1.5、約0.1至約1.5、約0.2至約1.5、約0.3至約1.5、約0.4至約1.5或約0.5至約1.5。在某些更高銻含量實施例中，b為約0.1至約3、約0.2至約3、約0.3至約3、約0.4至約3、約0.5至約3、約0.75至約3、約1至約3、約1.5至約3、約2至約3、約2.5至約3、約0.75至約2.5或約1至約2.5。

【0024】 在此等及其他實施例中，c (鐵)為約0.05至約4、約0.1至約4、約0.15至約4、約0.5至約4、約0.25至約4、約0.3至約4、約0.35至約4、約0.4至約4、約0.45至約4、約0.5至約4、約0.75至約4、約1至約4、

約1至約3.5、約1至約3、約0.01至約3.5、約0.01至約3、約0.01至約21、約0.01至約1、約0.01至約0.5、約0.01至約0.4、約0.01至約0.3、約0.01至約0.2、約0.01至約0.1或約0.01至約0.05。

【0025】 在此等及其他實施例中，d (鉻)為約0.01至約1.5、約0.01至約1、約0.02至約1、約0.04至約1、約0.06至約1、約0.08至約1、約0.1至約1、約0.15至約1、約0.15至約0.5、約0.02至約2、約0.05至約2、約0.1至約2、約0.5至約2、約1至約2或約1.5至約2。

【0026】 在此等及其他實施例中，e (A群組)為約0.01至約1.5、約0.01至約1、約0.01至約0.5、約0.01至約0.4、約0.01至約0.3、約0.01至約0.3、約0.02至約0.3、約0.04至約0.3、約0.06至約0.3、約0.08至約0.3、約0.01至約0.3、約0.02至約2、約0.05至約2、約0.1至約2、約0.5至約2、約1至約2或約1.5至約2。

【0027】 在此等及其他實施例中，f (B群組)為約0.02至約10、約0.04至約10、約0.06至約10、約0.08至約10、約0.1至約10、約0.2至約10、約0.4至約10、約0.6至約10、約0.8至約10、約1至約10、約1.5至約10、約2至約10、約2.5至約10、約3至約10、約3.5至約10、約4至約10、約4.5至約10、約5至約10、約0.01至約8、約0.01至約7、約0.01至約6、約0.01至約5、約0.01至約4、約0.01至約3、約0.01至約2、約0.01至約1、約0.01至約0.5、約0.01至約0.25、約0.01至約0.2、約0.01至約0.1或約0.01至約0.05。

【0028】 在一些實施例中，若存在，g (C群組)為約0.01至約0.2、約0.02至約0.2、約0.04至約0.2、約0.06至約0.2、約0.08至約0.2或約0.1至約0.2。在一替代實施例中，g為約0至約0.15、約0至約0.1、約0至約

0.05、約0至約0.04、約0至約0.03、約0至約0.02或約0至約0.01。

【0029】 在某些實施例中，A係選自由鉀、銣及銇組成之群。在其他實施例中，A係選自由鈉、銣及銇組成之群。在又一實施例中，A係選自由鈉、鉀及銇組成之群。在另一實施例中，A係選自由鈉、鉀及銣組成之群。在另一實施例中，A係選自由鉀、銣及銇組成之群。在一個特定實施例中，A係選自由銣及銇組成之群。

【0030】 在某些實施例中，B選自由鎳、錳、鋅、鎂、鈣、鋁、鎘及鋇組成之群。在另一實施例中，B選自由鎳、鈷、鋅、鎂、鈣、鋁、鎘及鋇組成之群。在又一實施例中，B選自由鎳、鈷、錳、鎂、鈣、鋁、鎘及鋇組成之群。在一個實施例中，B選自由鎳、鈷、錳、鋅、鈣、鋁、鎘及鋇組成之群。在另一實施例中，B選自由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鎘及鋇組成之群。在又一實施例中，B選自由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋁及鋇組成之群。在再一實施例中，B選自由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋁及鎘組成之群。

【0031】 在某些實施例中，若存在，C選自由金、鈥、銻、鈾、鐵、銓、鉑及汞組成之群。在另一實施例中，C選自由銀、鈥、銻、鈾、鐵、銓、鉑及汞組成之群。在又一實施例中，C選自由銀、金、銻、鈾、鐵、銓、鉑及汞組成之群。在一個實施例中，C選自由銀、金、鈥、鈾、鐵、銓、鉑及汞組成之群。在多個實施例中，C選自由銀、金、鈥、銻、鈾、鐵、銓、鉑及汞組成之群。在某些實施例中，C選自由銀、金、鈥、銻、鈾、銻、鉑及汞組成之群。在另一實施例中，C選自由銀、金、鈥、銻、鈾、鈾、鐵、鉑及汞組成之群。在又一實施例中，C選自由銀、金、鈥、銻、鈾、鈾、鐵、銓及汞組成之群。在另一實施例中，C選自由銀、金、鈥、銻、鈾、鈾、鐵、銓及汞組成之群。

鈮、鐵、銥及鉑組成之群。

【0032】 根據一些實施例，催化劑組合物可不包括一或多種特定元素(亦即，在製備催化劑組合物之催化氧化物組分期間不添加包括該等元素之成分)。舉例而言，在一個實施例中，催化劑組合物不包括鉀。在另一實施例中，催化劑組合物不包括銣。在又一實施例中，催化劑組合物不包括鈉。在另一實施例中，催化劑組合物不包括鎂。在另一實施例中，催化劑組合物不包括鈣。其他元素或促進劑可包括在催化劑組合物中。舉例而言，在一些實施例中，催化劑組合物包括選自由以下組成之群的元素中之一或多者：磷、錫、銦、銻、碲、鋰、鉍、硼、鍺及稀土元素(在本文中定義為La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm或Yb中之任一者)。舉例而言，在一個實施例中，催化劑組合物含有少量磷，其對催化劑之耐損耗性具有有益作用。

【0033】 鈾、鈾、鐵及鉻可以含有該元素之任何化合物(諸如氧化物或在煅燒後將產生該氧化物之鹽)形式引入催化劑組合物中。在某些實施例中，可使用易於分散於催化劑內但在熱處理後形成穩定氧化物的水溶性鹽。舉例而言，在一個實施例中，用於引入此等元素之來源包括硝酸鈾、硝酸鈾、硝酸鐵及硝酸鉻。

【0034】 催化劑組合物之鉬組分可自任何氧化鉬引入。然而，較佳的是利用可水解或可分解的鉬鹽作為鉬之來源(例如，七鉬酸銨)。

【0035】 催化劑組合物之其他需要或視情況選用之組分(亦即，A群組、B群組及C群組之元素)及視情況選用之元素或促進劑(例如，P、Sn、Te、B、Ge、In或其混合物)可衍生自任何適合之來源。舉例而言，鈷、鎳及鎂可使用硝酸鹽引入催化劑中。另外，鎂可以不可溶碳酸鹽或在熱處

理後產生氧化物之氫氧化物形式引入催化劑中。磷可以鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽形式或以磷酸形式引入催化劑中。

【0036】 催化劑組合物之需要及/或視情況選用之鹼組分(例如，Rb、Li、Na、K、Cs或其混合物)可以氧化物形式或以在煅燒後將產生氧化物之鹽形式引入催化劑中。在某些實施例中，使用容易獲得及易溶解的諸如硝酸鹽之鹽以將此類元素併入催化劑中。

【0037】 對於丙烯、氨及氧轉化成丙烯腈，某些元素之納入已鑑別為不利於獲得具有改良丙烯腈產率之催化劑。舉例而言，釩之納入產生在使丙烯原料反應中更具活性且對所需產物具有較小選擇性之催化劑組合物，藉此製造更多碳氧化物(CO_x)及更少丙烯腈。因此，在一個實施例中，催化劑組合物實質上不含釩。如本文中所使用，關於釩，「實質上不含」意謂相對於鉬之原子比率小於0.2:12。

【0038】 本文所描述之催化劑組合物可使用X射線繞射技術(諸如下文實例3中所描述之彼等)分析。在某些實施例中，本文所描述之催化劑組合物展現某些X射線繞射(XRD)圖案，包括在約 23 ± 0.3 度、約 28 ± 0.3 度及/或約 26.5 ± 0.3 度之 2θ 角度處的峰。

【0039】 在一個實施例中，催化劑組合物展現在約 28 ± 0.3 度及約 26.5 ± 0.3 度之 2θ 角度的X射線繞射峰，且在約 28 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰與在約 26.5 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰的強度比率為約0.50或更低、約0.40或更低、約0.30或更低、約0.20或更低、約0.18或更低、約0.16或更低、約0.14或更低、約0.12或更低或約0.1或更低。例如約0.05至約0.5、約0.05至約0.4、約0.1至約0.4、約0.1至約0.3或約0.1至約0.2。

【0040】 在某些實施例中，催化劑組合物展現在約 23 ± 0.3 度及約 26.5 ± 0.3 度之 2θ 角度處之X射線繞射峰，且在約 23 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰與在約 26.5 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰的強度比率為約0.1或更高、約0.11或更高、約0.12或更高、約0.13或更高、約0.14或更高、約0.15或更高、約0.16或更高、約0.17或更高、約0.18或更高、約0.19或更高、約0.20或更高、約0.25或更高、約0.3或更高、約0.35或更高、約0.4或更高、約0.45或更高、或約0.5或更高。例如約0.1至約0.5、約0.11至約0.5、約0.12至約0.5、約0.13至約0.5、約0.14至約0.5、約0.15至約0.5、約0.15至約0.4、約0.15至約0.3或約0.15至約0.2。

【0041】 在某些實施例中，催化劑組合物展現在約 23 ± 0.3 度及約 28 ± 0.3 度之 2θ 角度處的X射線繞射峰，且在約 23 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰與在約 28 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰的強度比率為約0.5或更高、約0.6或更高、約0.7或更高、約0.8或更高、約0.9或更高、約1或更高、約1.2或更高、約1.4或更高、約1.6或更高、約1.8或更高、約2或更高、約2.2或更高、約2.4或更高、約2.6或更高、約2.8或更高或約3或更高。例如，約0.2至約3、約0.2至約2、約0.3至約3或約0.3至約2。在另一實施例中，催化劑組合物展現在約 23 ± 0.3 度及約 28 ± 0.3 度之 2θ 角度處的X射線繞射峰，且在約 23 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰與在約 28 ± 0.3 度之 2θ 角度內的最強X射線繞射峰的強度比率為約0.5至約2、約1至約2、約1.2至約2、約1.4至約2或約1.4至約1.8。

【0042】 在某些其他實施例中，催化劑組合物可使用X射線繞射(XRD)及改良之Rietveld分析進行分析。在此態樣中，使用此項技術中已知之XRD分析來分析催化組合物之結晶相。隨後用本文所描述的改良之

Rietveld分析來分析催化組合物之繞射圖案。

【0043】 根據改良之Rietveld分析，基於量測樣本之假設相組合物之個別相之原子結構經由全始演算法計算來模擬完整的繞射圖案。經模擬繞射圖案與經量測繞射圖案之間的對應關係可隨後經由測定協方差來實現。

【0044】 可使用如以引用之方式併入本文中的Larson等人，「General Structural Analysis System (GSAS)」, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-784 (2004) 及 Toby，「EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS」, J. Appl. Cryst., 34, 210-221 (2001) 兩者中所描述之GSAS軟體進行Rietveld分析。GSAS及EXPGUI可在<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI/wiki>獲得。

【0045】 改良之Rietveld模型包括可描述如下之四個相。

相	模型參數	優化
β -MMoO ₄	基於 β -MMoO ₄ 自文獻結構開始：Sleight等人, Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)	單位晶胞及Fe佔有率
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	自文獻結構開始：Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)	
m-相	基於Ce ₂ (MoO ₄) ₃ 自文獻結構開始：Brixner等人, J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)	優化單位晶胞及Ce佔有率
t-相	基於NaBi(MoO ₄) ₂ 自文獻結構開始：Waskowska等人, Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)	優化單位晶胞

【0046】 如本文中所使用，「m-相」係指藉由如本文所描述之改良之Rietveld分析測定，作為類單斜晶白鎢礦之組分。

【0047】 如本文中所使用，「t-相」係指藉由如本文所描述之改良之Rietveld分析測定，作為類四方晶白鎢礦之組分。

【0048】 起始原子座標與文獻參考文件中所報導相同。起始晶格參

數在此給出且稍微不同於文獻值。熱位移參數 U_{iso} 以 $\text{\AA}^2$ 為單位給出。

【0049】 $\beta\text{-FeMoO}_4$ ，以引用的方式併入本文中之Sleight等人，*Inorg. Chem.* 7, 1093-8 (1968)中描述之結構。

【0050】 空間群 $C2/m$ ， $a=10.194 \text{ \AA}$ ， $b=9.229 \text{ \AA}$ ， $c=7.012 \text{ \AA}$ ， $\beta=107.08^\circ$ 。

【0051】 Fe之 U_{iso} 為0.01，Mo之 U_{iso} 為0.005，O之 U_{iso} 為0.02。

【0052】 起始Fe佔有率均為1.000。

【0053】 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ，以引用的方式併入本文中之Chen, *Mater. Res. Bull.*, 14, 1583-90 (1979)中描述之結構。

【0054】 空間群 $P2_1/a$ ， $a=15.820 \text{ \AA}$ ， $b=9.347 \text{ \AA}$ ， $c=18.196 \text{ \AA}$ ， $\beta=125.60^\circ$ 。

【0055】 Fe及Mo之 U_{iso} 為0.01，O之 U_{iso} 為0.02。

【0056】 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ ，以引用的方式併入本文中之Brixner等人，*J. Solid State Chem.*, 5, 247-9 (1972)中描述之結構

【0057】 空間群 $C2/c$ ， $a=16.881 \text{ \AA}$ ， $b=11.825 \text{ \AA}$ ， $c=15.953 \text{ \AA}$ ， $\beta=108.73^\circ$ 。

【0058】 Ce及Mo之 U_{iso} 為0.01，O之 U_{iso} 為0.02。

【0059】 起始Ce佔有率均為1.000。

【0060】 $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ ，以引用的方式併入本文中之Waskowska等人，*Solid State Chem.*, 178, 2218-24 (2005)中描述之結構。

【0061】 空間群 $I4_1/a$ ， $a=5.322 \text{ \AA}$ ， $c=11.851 \text{ \AA}$ 。

【0062】 Mo之 U_{iso} 為0.01，Na、Bi及O之 U_{iso} 為0.02。

【0063】 使用3項餘弦傅立葉級數或3項移位契比雪夫多項式使背景

模型化。

【0064】 催化劑之非晶形組分使用七個Debye散射項在熱運動之校正(GSAS中之漫散射函數1)下模型化。各項經模型化為具有 $0.05 \text{ \AA}^2$ 之熱位移參數(U)的Si-O向量。該七項之Si-O距離固定在1.55、2.01、2.53、2.75、3.49、4.23及4.97Å，且其振幅在Rietveld擬合中最佳化。

【0065】 逐步地將相位及參數引入模型中以確保穩定精細化。在各步驟處，進行最小平方精細化之5至10個循環以允許模型在引入下一種組分之前穩定下來。除了相之比例因子以外，對所有參數使用5（亦即，50%）之阻尼因子以減小超越量及振盪。程序如下：

【0066】 1.起始模型僅含有 $\beta\text{-FeMoO}_4$ 相，其中其晶格參數固定且其特徵Y (Lorentzian晶格應變)設定成75。僅 $\beta\text{-FeMoO}_4$ 相之3-項背景函數及比例因子變化。

【0067】 2. 添加移位參數(樣本位移)。

【0068】 3. 允許 $\beta\text{-FeMoO}_4$ 之晶格參數改變。

【0069】 4. 添加其他三個相，所有均具有固定之晶格參數及設定成20之特徵X (Lorentzian Scherrer增寬)，且允許其比例因子改變。

【0070】 5.添加7個漫散射項且允許其振幅改變。

【0071】 6. 允許兩個白鎢礦樣相之晶格參數改變。

【0072】 7. 允許 $\beta\text{-FeMoO}_4$ 之特徵Y及其他三個相位之特徵X改變。

【0073】 8. 允許 $\beta\text{-FeMoO}_4$ 相之Fe佔有率及 $\text{Ce}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相之Ce佔有率改變。

【0074】 9. 繼續最小平方精細化直至收斂(亦即，所有參數之 $(\text{shift/esd})^2$ 之和)小於0.01為止。

【0075】 與 β - MMoO_4 相($M = \text{Ni}、\text{Mg}、\text{Fe}$)、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相、m-相及t-相相關聯之XRD峰如本文所描述進行精細化且基於精細化值計算白鎢礦(m-相+t-相): β - MMoO_4 之比率。在某些實施例中，本發明之催化劑組合物展現顯著降低的白鎢礦: β - MMoO_4 比率。舉例而言，在Rietveld精細化之後計算的白鎢礦: β - MMoO_4 比率不超過約0.3、不超過約0.25、不超過約0.2、不超過約0.15、不超過約0.1、不超過約0.09、不超過約0.08、不超過約0.07、不超過約0.06、不超過約0.05、不超過約0.04、不超過約0.03、不超過約0.02或不超過約0.01。在Rietveld精細化之後展現顯著降低的白鎢礦: β - MMoO_4 比率的催化劑與組成要求(包括如上文所揭示之c(鐵)與d(鉻)原子比率)組合提供烯烴之氨氧化(諸如丙烯產生丙烯腈)的高轉化率及所需選擇性。

【0076】 如本文所描述的包含鋁、鉍、鈾、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素之氧化物的催化劑組合物可為負載型或未負載型(亦即，催化劑組合物可進一步包含載體)。舉例而言，適合載體可選自由二氧化矽、氧化鋁、銨、氧化鈦或其混合物組成之群。載體典型地充當催化劑之黏合劑，得到更硬且更耐磨的催化劑，且出於彼原因，當在流體化床反應器中進行氨氧化反應時典型地採用載體型催化劑。對於商業應用，選擇上文所描述之催化氧化物及載體兩者之適當摻合物以獲得催化劑的可接受之活性及硬度(耐磨性)。催化氧化物之比例增加會增加催化劑之活性，但降低催化劑之硬度。典型地，當採用時，載體佔催化劑組合物之約30 wt%至約70 wt%、約35 wt%至約70 wt%、約40 wt%至約70 wt%、約40 wt%至約65 wt%、約40 wt%至約60 wt%、約40 wt%至約55 wt%或約45 wt%至約55 wt%。

wt%。在某些實施例中，載體材料可含有一或多種促進劑元素(例如，含有鈉(Na)之矽溶膠)，且此類促進劑元素可經由載體材料併入至催化劑組合物中。

【0077】 在一個實施例中，使用矽溶膠負載催化劑。若矽溶膠之平均膠狀粒子直徑太小，則所製造之催化劑之表面積將增加且催化劑將展現降低之選擇性。若膠狀粒子直徑太大，則所製造之催化劑將具有不良的耐磨強度。因此，在某些實施例中，矽溶膠之平均膠狀粒子直徑在約8 nm與約50 nm之間。

【0078】 本發明之催化劑可藉由熟習此項技術者已知之多種催化劑製備方法中之任一者來製備。舉例而言，催化劑可藉由共沈澱多種成分來製造。可隨後乾燥共沈澱物質且研磨成適當大小。替代地，可將共沈澱之材料漿化且根據習知技術噴霧乾燥。催化劑可以集結粒形式擠塑且形成為如此項技術中所熟知的於油中之矛狀物(spear)。對於製造催化劑之特定程序，參見以引用的方式併入本文中的美國專利第5,093,299號；第4,863,891號及第4,766,232號。在一個實施例中，催化劑組分可與呈漿料形式之載體混合，隨後乾燥。在另一實施例中，催化劑組分可浸漬於二氧化矽或其他載體上。

【0079】 藉由以針對所需催化氧化物組合物適當的莫耳量混合必需元素之化合物來製備催化劑組合物。典型地，對於二氧化矽支撐型催化劑，將七鉬酸鉍之水溶液與添加有含其他元素之化合物(例如，硝酸鹽)之漿料的矽溶膠混合。隨後將固體材料乾燥、脫氮及煅燒。催化劑可在約110°C至約350°C、約110°C至約250°C或約110°C至約180°C之溫度下進行噴霧乾燥。脫氮溫度可介於約100°C至約500°C或約250°C至約450°C範圍

內。煨燒可在約300°C與約700°C或約350°C與約650°C之間的溫度下發生。所得催化氧化物之組合物可藉由此項技術中已知之方式，諸如感應耦合式電漿(ICP)分析來測定。

【0080】 本文所描述之催化劑適用於藉由在升高的溫度及壓力下在氣相中使烯烴與含分子氧之氣體及氨在存在催化劑之情況下反應而將不飽和烴轉化成對應不飽和腈的氨氧化方法。舉例而言，選自由丙烯、異丁烯或其混合物組成之群的烯烴分別轉化成丙烯腈、甲基丙烯腈及其混合物係藉由在升高的溫度及壓力下在氣相中使烯烴與含有分子氧之氣體及氨在存在催化劑之情況下反應。

【0081】 在某些實施例中，在流體化床反應器中進行氨氧化反應。舉例而言，以引用的方式併入本文中的美國專利第3,230,246號中闡述之反應器設計為適合的。在另一實施例中，其他類型之已知反應器，諸如輸送線反應器，可用於氨氧化反應。

【0082】 氨氧化反應之條件描述於例如以引用之方式併入本文中的美國專利第5,093,299號；第4,863,891號；第4,767,878號及第4,503,001號中。典型地，藉由在升高的溫度下使丙烯或異丁烯在存在氨及氧之情況下與流體化床催化劑接觸以產生丙烯腈或甲基丙烯腈來執行氨氧化方法。

【0083】 可採用任何適合之氧源。然而，出於經濟原因，可能需要利用空氣作為氧源。在某些實施例中，進料中氧與烯烴之莫耳比為約0.5:1至約4:1或約1:1至約3:1。在某些特定實施例中，烯烴包含丙烯，氧源包含空氣，且空氣與丙烯之莫耳比為約5:1至約20:1、約5:1至約15:1、約6:1至約12:1、約7:1至約15:1、約8:1至約15:1、約8:1至約14:1、約8:1至約13:1或約8:1至約12:1。

【0084】一般而言，出於經濟原因，反應中之進料中氨與烯烴之莫耳比為約2:1或更低之比率。舉例而言，在某些實施例中，反應中之進料中氨與烯烴之莫耳比可在0.5:1至2:1之間的範圍內變化。舉例而言，在一個實施例中，反應中之進料中氨與烯烴之莫耳比為約0.5:1至約2:1、約0.5:1至約1.5:1、約0.5:1至約1.4:1、約0.5:1至約1.3:1、約0.5:1至約1.2:1、約0.5:1至約1.1:1、約0.5:1至約1:1或約0.75:1至約1:1。

【0085】在某些實施例中，已發現本文所描述之催化劑以相對較低的氨與丙烯進料比提供高產率之丙烯腈。舉例而言，在一個實施例中，烯烴包含丙烯且氨與丙烯之莫耳比為約0.9:1至約1.3:1、約0.9:1至約1.2:1、約0.9:1至約1.1:1、約1:1至約1.1:1或約1:1至約1.05:1。此等「低氨條件」有助於減少反應器流出物中之未反應氨，一種稱為「氨貫流 (ammonia breakthrough)」之條件，其隨後有助於減少過程廢料。特定言之，在回收丙烯腈之前必須自反應器流出物移除未反應之氨。通常藉由使反應器流出物與硫酸接觸成丙烯酸銨移除未反應之氨，且在兩種情況下產生待處理及/或安置之過程廢料流。此外，由於氨為相對昂貴的試劑，因此氨之逐漸高效利用進一步降低生產成本。

【0086】在自丙烯產生丙烯腈之一個實施例中，氨與丙烯比率為約0.9:1至約1.3:1且空氣與丙烯比率為約8.0:1至約12.0:1。

【0087】反應可在約260°C至約600°C、約310°C至約500°C或約350°C至約480°C之溫度下進行。接觸時間儘管不重要，但通常為約0.1至約50秒。在某些實施例中，接觸時間為約1至約15秒。

【0088】反應之產物可藉由任何已知方法回收及純化。一種此類方法涉及用冷水或適當之溶劑刷洗來自反應器之流出物氣體以移除反應之產

物，且隨後藉由蒸餾純化反應產物。

【0089】 已分析本發明之催化劑出人意料地促成改良之烯烴轉化率。舉例而言，藉由在烯烴氨氧化方法中利用本發明之催化劑，其中烯烴包含丙烯，烯烴轉化率為約85%或更高、約86%或更高、約87%或更高、約88%或更高、約89%或更高、約90%或更高、約91%或更高、約92%或更高、約93%或更高、約94%或更高、約95%或更高、約96%或更高、約97%或更高、約98%或更高、約99%或更高、約99.1%或更高、約99.2%或更高、約99.3%或更高、約99.7%或更高、約99.8%或更高、約99.6%或更高、約99.7%或更高、約99.8%或更高、或約99.9%或更高，及典型地約98%至約99%。

【0090】 在一些實施例中，已發現本發明之催化劑出人意料地促成改良之腈產率。舉例而言，藉由在烯烴氨氧化方法中利用本發明之催化劑，其中烯烴包含丙烯，腈產率為約70%或更高、約72%或更高、約74%或更高、約76%或更高、約78%或更高、約80%或更高、約82%或更高、約84%或更高、約86%或更高、約88%或更高或約90%或更高。

【0091】 儘管本文描述用於丙烯氨氧化成丙烯腈之催化劑，亦可使用催化劑將丙烯氧化成丙烯酸。此方法通常為兩階段方法，其中在第一階段中，丙烯在存在催化劑之情況下轉化成主要的丙烯醛，且在第二階段中丙烯醛在存在催化劑之情況下轉化成主要的丙烯酸。本文所描述之催化劑適用於將丙烯氧化成丙烯醛之第一階段。

實例

【0092】 為了說明本發明，製備本發明之催化劑以及省略所需元素中之一或多者及/或包含不同比例之元素的類似催化劑，且隨後在類似反

應條件下評估。僅出於說明性目的而提供此等實例。

實例1-催化劑製備

【0093】樣本 1. 如下製備式 50% $\text{Ni}_{3.85}\text{Mg}_{2.89}\text{Fe}_{0.843}\text{Rb}_{0.13}\text{Cr}_{0.082}\text{Bi}_{1.35}\text{Ce}_{0.67}\text{Mo}_{12}\text{O}_{47.57} + 50 \text{ wt\% SiO}_2$ 之催化劑。

【0094】在約55℃下按以下次序將金屬硝酸鹽 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (32.15 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (105.83 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (69.98 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (61.77 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3.08 g)、 RbNO_3 (1.81 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (69.81 g，50%溶液)溶解於水(30.51 g)中以形成混合之金屬硝酸鹽溶液。在約65℃將七鉬酸鉅(AHM) (200.07 g)溶解於220.08 g蒸餾水中。隨後添加二氧化矽(746.27 g之33.5% SiO_2 溶膠)，接著添加混合之金屬硝酸鹽溶液。隨後將所得漿料噴霧乾燥。將所得材料在290℃脫氮3小時且在425℃脫氮3小時，且隨後在580℃在空氣中煅燒3小時。

【0095】樣本 2. 如下製備式 50% $\text{Ni}_{3.43}\text{Mg}_{2.57}\text{Fe}_{1.50}\text{Rb}_{0.13}\text{Cr}_{0.36}\text{Bi}_{0.60}\text{Ce}_{1.20}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.16} + 50 \text{ wt\% SiO}_2$ 之催化劑。在約55℃按以下次序將金屬硝酸鹽 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (58.43 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (96.15 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (63.56 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (28.05 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (13.99 g)、 RbNO_3 (1.85 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (126.91 g之50%溶液)溶解於水(29.11 g)中以形成混合之金屬硝酸鹽溶液。在約65℃將七鉬酸鉅(AHM) (204.29 g)溶解於224.72 g蒸餾水中。隨後添加二氧化矽(746.27 g之33.5% SiO_2 溶膠)，接著添加混合之金屬硝酸鹽溶液。隨後將所得漿料噴霧乾燥。將所得材料在290℃脫氮3小時且在425℃脫氮3小時，且隨後在580℃在空氣中煅燒3小時。

【0096】 樣 本 3. 如 下 製 備 式 50% $\text{Ni}_{3.89}\text{Mg}_{2.92}\text{Fe}_{1.75}\text{Rb}_{0.19}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.19}\text{Ce}_{1.22}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.32} + 50 \text{ wt\% SiO}_2$ 之催化劑。在約55℃下按以下次序將金屬硝酸鹽 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (69.29 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (110.82 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (73.29 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (9.24 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.91 g)、 RbNO_3 (2.7 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (132.88 g，50%溶液)溶解於水(29.69 g)中以形成混合之金屬硝酸鹽溶液。在約65℃將七鉬酸鉍(AHM) (207.69 g)溶解於228.45 g蒸餾水中。隨後添加二氧化矽(746.27 g之33.5% SiO_2 溶膠)，接著添加混合之金屬硝酸鹽溶液。隨後將所得漿料噴霧乾燥。將所得材料在290℃脫氮3小時且在425℃脫氮3小時，且隨後在580℃在空氣中煅燒3小時。

【0097】 樣 本 4. 如 下 製 備 式 50% $\text{Ni}_{3.89}\text{Mg}_{2.92}\text{Fe}_{0.36}\text{Rb}_{0.19}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.36}\text{Ce}_{2.43}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.92} + 50 \text{ wt\% SiO}_2$ 之催化劑。在約55℃下按以下次序將金屬硝酸鹽 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (13.69 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (105.13 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (69.52 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (16.44 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.81 g)、 RbNO_3 (2.56 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (252.09 g，50%溶液)溶解於水(23.24 g)中以形成混合之金屬硝酸鹽溶液。在約65℃將七鉬酸鉍(AHM) (197.01 g)溶解於216.72 g蒸餾水中。隨後添加二氧化矽(746.27 g之33.5% SiO_2 溶膠)，接著添加混合之金屬硝酸鹽溶液。隨後將所得漿料噴霧乾燥。將所得材料在290℃脫氮3小時且在425℃脫氮3小時，且隨後在580℃在空氣中煅燒3小時。

比較催化劑

【0098】 比 較 實 例 A. 如 下 製 備 式 50 wt% $\text{Ni}_{1.81}\text{Mg}_{1.36}\text{Fe}_{2.64}\text{Rb}_{0.13}\text{Cr}_{0.13}\text{Bi}_{1.05}\text{Ce}_{2.11}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.18} + 50 \text{ wt\% SiO}_2$ 之催化

劑。在約55℃下按以下次序將金屬硝酸鹽 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (96.57 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47.67 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (31.53 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (46.36 g)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.63 g)、 RbNO_3 (1.74 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (209.69 g，50%溶液)溶解於水(25.39 g)中以形成混合之金屬硝酸鹽溶液。在約65℃將七鉬酸鉍(AHM) (192.03 g)溶解於211.23 g蒸餾水中。隨後添加二氧化矽(746.27 g之33.5% SiO_2 溶膠)，接著添加混合之金屬硝酸鹽溶液。隨後將所得漿料噴霧乾燥。將所得材料在290℃脫氮3小時且在425℃脫氮3小時，且隨後在580℃在空氣中煅燒3小時。

【0099】 使用美國專利第7,071,140號之實例1中所描述之技術及程序製備若干其他催化劑。在比較實例B至E之催化劑中，自該製備省略鉻、銻或銣中之一或多者。在比較實例D及E中，銻(CsNO_3)及鉀(KNO_3)分別取代為銣。

【0100】 比較實例B. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.25}$ + 50 wt % SiO_2 。

【0101】 比較實例C. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.6}$ + 50 wt % SiO_2 。

【0102】 比較實例D. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{K}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.4}$ + 50 wt % SiO_2 。

【0103】 比較實例E. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Cs}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.4}$ + 50 wt % SiO_2 。

【0104】 比較實例 F. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mn}_{1.0}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.4}$ + 50 wt % SiO_2 。此催化劑將錳 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (32.699 g之51.1%溶液)添加至催化劑製備中。

【0105】 比較實例 G. 50 wt%

$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Pd}_{0.1}\text{Mo}_{12}\text{O}_{48.5} + 50 \text{ wt } \% \text{ SiO}_2$ 。此催化劑將貴金屬鈀、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (2.2 g)添加至催化劑製備中。

【0106】 比較實例 H. 50 wt%

$\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{12}\text{O}_{49.65} + 50 \text{ wt } \% \text{ SiO}_2$ 。此催化劑將釩 NH_4VO_3 (5.514 g)添加至催化劑製備中。

【0107】 比較實例I. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.15}\text{Cr}_{0.3}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{47.2} + 50 \text{ wt } \% \text{ SiO}_2$ 。製備此催化劑，其中按原子計，鈾之莫耳量加鉻之莫耳量等於鈾之莫耳量。此催化劑之配方如下：在約70℃將 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (72.939 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (145.83 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (51.434 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (21.894 g)、 RbNO_3 (2.219 g)及 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (16.496 g之50%溶液)溶解於1000 ml燒杯中之水中。將七鉬酸鉍(AHM) (212.504 g)溶解於310 ml蒸餾水中。向此溶液添加溶解於20 ml水中之 CrO_3 (3.009 g)。隨後添加二氧化矽(871.08 g之28.75% SiO_2 溶膠)，接著添加金屬硝酸鹽。

【0108】 比較實例J. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.8} + 50 \text{ wt } \% \text{ SiO}_2$ 。製備此催化劑，其中按原子計，鈾之量加鉻之量小於鈾之量。此催化劑之配方如下：在約70℃將 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (73.642 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (147.236 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (51.93 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (22.105 g)、 RbNO_3 (2.24 g)、 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (11.104 g之50%溶液)溶解於1000 ml燒杯中之水中。將七鉬酸鉍(AHM) (214.553 g)溶解於310 ml蒸餾水中。向此溶液添加溶解於20 ml水中之 CrO_3 (1.013 g)。隨後添加二氧化矽(871.08 g之28.75% SiO_2 溶膠)，接著添加金屬硝酸鹽。

【0109】 比較實例K. 50 wt% $\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{2.0}\text{Ce}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Rb}_{0.15}\text{Mo}_{12}\text{O}_{46.8}$ + 50 wt % SiO_2 。製備此催化劑，其中按原子計，鉍之量加鉻之量小於鉍之量。此催化劑之配方如下：在約70°C 將 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (61.264 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (122.488 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (43.201 g)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (81.732 g)、 RbNO_3 (1.863 g)、 $(\text{NH})_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (83.136 g 之50%溶液)溶解於1000 ml燒杯中之水中。將七鉬酸鉅(AHM) (178.49 g) 溶解於310 ml蒸餾水中。向此溶液添加溶解於20 ml水中之 CrO_3 (0.843 g)。隨後添加二氧化矽(871.08 g之28.75% SiO_2 溶膠)，接著添加金屬硝酸鹽。

【0110】 進行所得材料之ICP分析且證實催化劑包含上文所闡述之式。

實例2 -催化劑測試

【0111】 在40 cc流體床反應器中測試催化劑樣本1至4及比較催化劑。丙烯以0.06 WWH(亦即，丙烯之重量/催化劑之重量/小時)之速率饋入至反應器。反應器內部之壓力維持在10 psig。反應溫度為430°C。在約20小時之穩定期之後，收集反應產物之樣本。將反應器流出物收集在含有冷HCl溶液之氣泡型洗滌器中。用皂膜測量計量測廢氣率，且在運行結束時藉助於裝有分柱氣體分析儀之氣相層析儀測定廢氣組成。在回收運行結束時，用蒸餾水將全部洗滌器液體稀釋至大約200公克。加權量之2-丁酮在約50公克等分試樣之稀釋溶液中用作內部標準物。在裝有火焰游離偵測器及聚乙二醇管柱之GC中分析2 μl 樣本。藉由用NaOH溶液滴定游離HCl過量來測定 NH_3 之量。下文給出結果。

表1

催化劑	催化劑組合物	總 C3 轉 化 率	成為丙 烯腈之 轉化率	成 為 丙 烯 腈 之 選 擇 率
樣本1	Ni _{3.85} Mg _{2.89} Fe _{0.843} Rb _{0.13} Cr _{0.082} Bi _{1.35} Ce _{0.67} Mo ₁₂ O _{47.57}	99.25	82.06	82.68
樣本2	Ni _{3.43} Mg _{2.57} Fe _{1.50} Rb _{0.13} Cr _{0.36} Bi _{0.60} Ce _{1.20} Mo ₁₂ O _{48.16}	98.8	82.9	84
樣本3	Ni _{3.89} Mg _{2.92} Fe _{1.75} Rb _{0.19} Cr _{0.05} Bi _{0.19} Ce _{1.22} Mo ₁₂ O _{48.32}	99.2	82.3	82.9
樣本4	Ni _{3.89} Mg _{2.92} Fe _{0.36} Rb _{0.19} Cr _{0.05} Bi _{0.36} Ce _{2.43} Mo ₁₂ O _{48.92}	89.9	79.7	80.7
A	Ni _{1.81} Mg _{1.36} Fe _{2.64} Rb _{0.13} Cr _{0.13} Bi _{1.05} Ce _{2.11} Mo ₁₂ O _{49.18}	96.8	76.2	78.8
B	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.9} Rb _{0.15} Mo ₁₂ O _{48.25}	99.4	79.3	79.9
C	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Cr _{0.1} Rb _{0.15} Mo ₁₂ O _{46.6}	91.2	75.8	83.1
D	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.9} Cr _{0.1} K _{0.15} Mo ₁₂ O _{48.4}	99.7	77.6	77.8
E	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.9} Cr _{0.1} Cs _{0.15} Mo ₁₂ O _{48.4}	96.8	69.6	72.0
F	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.9} Cr _{0.1} Rb _{0.15} Mn _{1.0} Mo ₁₂ O _{49.4}	97.3	78.0	78.6
G	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.9} Cr _{0.1} Rb _{0.15} Pd _{0.1} Mo ₁₂ O _{48.5}	99.3	78.7	81.4
H	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.9} Cr _{0.1} Rb _{0.15} V _{0.5} Mo ₁₂ O _{49.65}	96.4	76.8	79.7
I	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.15} Cr _{0.3} Rb _{0.15} Mo ₁₂ O _{47.2}	93.5	77.9	83.3
J	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{0.45} Ce _{0.1} Cr _{0.1} Rb _{0.15} Mo ₁₂ O _{46.8}	94.9	74.4	78.5
K	Ni _{5.0} Mg _{2.0} Fe _{1.8} Bi _{2.0} Ce _{0.9} Cr _{0.1} Rb _{0.15} Mo ₁₂ O _{46.8}	97.7	78.8	80.7

注意：

- 1.測試催化劑組合物含有按重量計50%催化劑氧化物及50% SiO₂。
- 2.「總C3轉化率」為丙烯每次轉化成全部產物之莫耳百分比。
- 3.「成為丙烯腈之轉化率」為丙烯每次轉化成丙烯腈之莫耳百分比。
- 4.「成為丙烯腈之選擇率」為以百分比表示的所產生之丙烯腈之莫耳與經轉化之丙烯之莫耳的比率。

實例3 - X射線繞射分析

【0112】 在未研磨之情況下按原樣分析新鮮催化劑樣本。將樣本粉末添加至零背景單元中以製得平坦及密集填充之樣本以用於XRD分析。

Panalytical Empyrean Series 3繞射儀之典型條件如下：

樣本自旋

Cu Kα輻射(波長Kα1 1.5406Å)

X射線產生器45 KV，40 mA

入射光束光學件：

發散狹縫：固定狹縫1/8°

防散射狹縫：固定狹縫1/2°

繞射光束光學件：

索勒狹縫：索勒狹縫0.02弧度

防散射狹縫：AS狹縫7.5 mm

掃描範圍5°至100°

步長0.013°

總掃描時間4：00 (240 min)

【0113】 評估催化劑樣本2及比較實例A之X射線繞射峰。結果報告在下表2中。

【0114】 「23°:28°」對應於約23±0.3度之2θ角度內的最強X射線繞射峰與約28±0.3度之2θ角度內的最強X射線繞射峰之強度的比率。

表2

催化劑	催化劑組合物	23°:28°
樣本2	Ni _{3.43} Mg _{2.57} Fe _{1.50} Rb _{0.13} Cr _{0.36} Bi _{0.60} Ce _{1.20} Mo ₁₂ O _{48.16}	1.473
A	Ni _{1.81} Mg _{1.36} Fe _{2.64} Rb _{0.13} Cr _{0.13} Bi _{1.05} Ce _{2.11} Mo ₁₂ O _{49.18}	0.548

【0115】 在XRD分析之後，根據上文所描述之程序針對催化劑樣本1至4及比較實例A進行改良之XRD Rietveld精細化。將與β-MMoO₄相(M=Ni、Mg、Fe)相、Fe₂(MoO₄)₃相、m-相及t-相相關聯之峰精細化且計算白鎢礦(m-相+ t-相):β-MMoO₄之比率。結果報告於下表3中。

表3

催化劑	催化劑組合物	β - MMoO ₄ (M = Ni, Mg, Fe)	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	m-相	t-相	白鎢礦 (m-相+ t- 相)	白鎢礦: β - MMoO ₄
樣本1	Ni _{3.85} Mg _{2.89} Fe _{0.843} Rb _{0.13} Cr _{0.082} Bi _{1.35} Ce _{0.67} Mo ₁₂ O _{47.57}	76.1%	6.7%	10.8%	6.4%	17.2%	0.23
樣本2	Ni _{3.43} Mg _{2.57} Fe _{1.50} Rb _{0.13} Cr _{0.36} Bi _{0.60} Ce _{1.20} Mo ₁₂ O _{48.16}	68.7%	28.9%	2.4%	0%	2.4%	0.035
樣本3	Ni _{3.89} Mg _{2.92} Fe _{1.75} Rb _{0.19} Cr _{0.05} Bi _{0.19} Ce _{1.22} Mo ₁₂ O _{48.32}	76.7%	22.4%	1.0%	0%	1.0%	0.013
樣本4	Ni _{3.89} Mg _{2.92} Fe _{0.36} Rb _{0.19} Cr _{0.05} Bi _{0.36} Ce _{2.43} Mo ₁₂ O _{48.92}	81.0%	0%	4.0%	15.1%	19.1%	0.24
A	Ni _{1.81} Mg _{1.36} Fe _{2.64} Rb _{0.13} Cr _{0.13} Bi _{1.05} Ce _{2.11} Mo ₁₂ O _{49.18}	29.2%	37.9%	19.9%	13.00%	32.9%	1.13

【0116】 根據活性相之元素組成，諸如表3中針對催化劑樣本2及比較實例A給出之元素組成，可計算按總活性相之百分比計基於活性相中之Ce量的m-相之代表性百分比。對於活性相中Bi之化學計量大於活性相中Ce之化學計量的情況，假設所有Ce呈m-相且m-相由式 $CeBi(MoO_4)_3$ 描述，則可計算m-相之代表性百分比。對於活性相中Ce之化學計量大於活性相中Bi之化學計量的情況，可使用其中x為 $(2 n_{Ce}/(n_{Bi}+n_{Ce}))$ 的式 $Ce_xBi_{(2-x)}(MoO_4)_3$ 計算m-相之代表性百分比。基於如上文所描述的已知活性相組成、各種組分之已知原子量及適當的m-相式，可測定m-相之代表性重量百分比。

【0117】 如表4中所示，相較於比較實例A，藉由Rietveld分析量測的所量測m-相與計算之代表性m-相的比率在本發明之催化劑組合物(樣本2)中低得多。

表4

催化劑	活性相中之代表性 m-相%	經由Rietveld量 測之m-相%	量測:代表性比率
樣本2	34.58%	2.40%	0.06940428
A	34.48%	19.90%	0.577146172

【0118】 典型地，在一些實施例中，藉由Rietveld分析測定的量測之m-相與計算之代表性m-相的比率不超過約0.1、不超過約0.09、不超過約0.08、不超過約0.07、不超過約0.06、不超過約0.05、不超過約0.04、不超過約0.03或不超過約0.02。

【0119】 本發明之催化劑組合物的獨特之處在於其包含以下之催化氧化物之錯合物：呈特定比例的鈾、鈾、鈾、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素。呈本文所描述之相對比例的此元素組合先前未用於單氮氧化催化劑調配物

中。如表1所示，對於丙烯氨氧化成丙烯腈，本發明之催化劑展現比包含類似元素組合之催化劑更佳的效能。更特定言之，與類似催化劑相比，本發明之催化劑展現丙烯之較高整體轉化率及對丙烯腈之高選擇率的組合。

【0120】 當介紹本發明之要素或其較佳實施例時，冠詞「一(a/an)」及「該(the/said)」意指存在一或多種要素。術語「包含(comprising)」、「包括(including)」及「具有(having)」意欲為包容性的，且意謂可能存在除所列要素之外的其他要素。

【0121】 鑒於上文，將可見達成本發明之若干目的且獲得其他有利結果。

【0122】 雖然前述描述及以上實施例對於本發明之實踐為典型的，但顯而易見，熟習此項技術者根據此描述將對許多替代物、修改及變化為清楚的。因此，期望以上描述中含有之所有物質應解釋為說明性而非限制性意義，且所有此類替代物、修改及變化均包涵且屬於隨附申請專利範圍之精神及廣泛範疇內。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種催化劑組合物，其包含催化氧化物之錯合物，該催化氧化物包含鈾、鈹、鈾、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素，

其中A群組由鈉、鉀、銣及銯組成；

其中B群組由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋁、鎘及鋇組成；

其中C群組由銀、金、鈮、銻、鈾、鐵、銻、鉑及汞組成；且

其中此等元素之相對比率由式(1)表示：



其中：

a為約0.05至約4；

b為約0.3至約3；

c為約0.01至約4；

d為約0.01至約2；

e為約0.01至約2；

f為約0.01至約10；

g為約0至約0.2；

x為藉由存在之其他元素之價數要求確定的數值；且

其中c/d為約2至17。

【請求項2】

如請求項1之催化劑組合物，其中c/d為約7至約12、約7至約11.5、約7至約11、約7至約10.5、約7.5至約10.5、約8至約10.5或約8至約10。

【請求項3】

如請求項1之催化劑組合物，其中c/d為約2至16、約2至約14、約2至約12、約2至約10、約2至約8或約2至約6。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之催化劑組合物，其中該催化劑組合物展現白鎢礦(m-相 + t-相): β -MMoO₄比率不超過約0.1、不超過約0.09、不超過約0.08、不超過約0.07、不超過約0.06、不超過約0.05、不超過約0.04、不超過約0.03、不超過約0.02或不超過約0.01，其中m-相、t-相及 β -MMoO₄相之量係使用X射線繞射及改良之Rietveld分析模型測定。

【請求項5】

一種催化劑組合物，其包含催化氧化物之錯合物，該催化氧化物包含鋁、銻、銻、鐵、鉻、A群組之至少一種元素、B群組之至少一種元素及視情況選用之C群組之至少一種元素，

其中A群組由鈉、鉀、銣及銯組成；

其中B群組由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋇、鐳及鋇組成；

其中C群組由銀、金、鈮、銻、鈹、鐵、銻、鉑及汞組成；且

其中此等元素之相對比率由式(1)表示：



其中：

a為約0.05至約4；

b為約0.01至約3；

c為約0.01至約4；

d為約0.01至約2；

e為約0.01至約2；

f為約0.01至約10；

g為約0至約0.2；

x為藉由存在之其他元素之價數要求確定的數值；且

其中c/d為約2至36且該催化劑組合物展現白鎢礦(m-相 + t-相): β -MMoO₄比率不超過約0.3，其中m-相、t-相及 β -MMoO₄相之量係使用X射線繞射及改良之Rietveld分析模型測定。

【請求項6】

如請求項5之催化劑組合物，其中c/d為約2至約32、約2至約28、約2至約24、約2至約20、約4至約36、約4至約32、約4至約28、約4至約24、約4至約20、約7至約36、約7至約32、約7至約28、約7至約24、約7至約20、約7至約12、約7至約11.5、約7至約11、約7至約10.5、約7.5至約10.5、約8至約10.5或約8至約10。

【請求項7】

如請求項5或請求項6之催化劑組合物，其中該催化劑組合物展現白鎢礦(m-相 + t-相): β -MMoO₄比率不超過約0.3、不超過約0.25、不超過約0.2、不超過約0.15、不超過約0.1、不超過約0.09、不超過約0.08、不超過約0.07、不超過約0.06、不超過約0.05、不超過約0.04、不超過約0.03、不超過約0.02或不超過約0.01，其中m-相、t-相及 β -MMoO₄相之量係使用X射線繞射及改良之Rietveld分析模型測定。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之催化劑組合物，其中a為約0.05至約3.5、約0.05至約3、約0.05至約2.5、約0.05至約2、約0.05至約1.5、約0.05至約

1、約0.1至約1、約0.15至約1、約0.2至約1、約0.25至約1、約0.3至約1、約0.35至約1、約0.4至約1、約0.05至約1.25、約0.05至約0.75、約0.05至約0.5、約0.05至約0.4、約0.05至約0.3、約0.05至約0.2或約0.05至約0.1。

【請求項9】

如請求項1至4中任一項之催化劑組合物，其中b為約0.3至約3、約0.4至約3、約0.5至約3、約0.75至約3、約1至約3、約1.5至約3、約2至約3、約2.5至約3、約0.75至約2.5或約1至約2.5。

【請求項10】

如請求項5至8中任一項之催化劑組合物，其中b為約0.01至約2.5、約0.01至約2、約0.01至約1.5、約0.02至約1.5、約0.04至約1.5、約0.06至約1.5、約0.08至約1.5、約0.1至約1.5、約0.2至約1.5、約0.3至約1.5、約0.4至約1.5、約0.5至約1.5、約0.1至約3、約0.2至約3、約0.3至約3、約0.4至約3、約0.5至約3、約0.75至約3、約1至約3、約1.5至約3、約2至約3、約2.5至約3、約0.75至約2.5或約1至約2.5。

【請求項11】

如請求項1至10中任一項之催化劑組合物，其中c為約0.05至約4、約0.1至約4、約0.15至約4、約0.5至約4、約0.25至約4、約0.3至約4、約0.35至約4、約0.4至約4、約0.45至約4、約0.5至約4、約0.75至約4、約1至約4、約1至約3.5、約1至約3、約0.01至約3.5、約0.01至約3、約0.01至約2、約0.01至約1、約0.01至約0.5、約0.01至約0.4、約0.01至約0.3、約0.01至約0.2、約0.01至約0.1或約0.01至約0.05。

【請求項12】

如請求項1至11中任一項之催化劑組合物，其中d為約0.01至約1.5、約0.01至約1、約0.02至約1、約0.04至約1、約0.06至約1、約0.08至約1、約0.1至約1、約0.15至約1、約0.15至約0.5、約0.02至約2、約0.05至約2、約0.1至約2、約0.5至約2、約1至約2或約1.5至約2。

【請求項13】

如請求項1至12中任一項之催化劑組合物，其中e為約0.01至約1.5、約0.01至約1、約0.01至約0.5、約0.01至約0.4、約0.01至約0.3、約0.01至約0.3、約0.02至約0.3、約0.04至約0.3、約0.06至約0.3、約0.08至約0.3、約0.1至約0.5或約0.2至約0.4。

【請求項14】

如請求項1至13中任一項之催化劑組合物，其中f為約0.02至約10、約0.04至約10、約0.06至約10、約0.08至約10、約0.1至約10、約0.2至約10、約0.4至約10、約0.6至約10、約0.8至約10、約1至約10、約1.5至約10、約2至約10、約2.5至約10、約3至約10、約3.5至約10、約4至約10、約4.5至約10、約5至約10、約0.01至約8、約0.01至約7、約0.01至約6、約0.01至約5、約0.01至約4、約0.01至約3、約0.01至約2、約0.01至約1、約0.01至約0.5、約0.01至約0.25、約0.01至約0.2、約0.01至約0.1或約0.01至約0.05。

【請求項15】

如請求項1至14中任一項之催化劑組合物，其中g為約0.01至約0.2、約0.02至約0.2、約0.04至約0.2、約0.06至約0.2、約0.08至約0.2或約0.1至約0.2。

【請求項16】

如請求項1至14中任一項之催化劑組合物，其中g為約0至約0.15、約0至約0.1、約0至約0.05、約0至約0.04、約0至約0.03、約0至約0.02或約0至約0.01。

【請求項17】

如請求項1至16中任一項之催化劑組合物，其中A係選自由鉀、銣及銯組成之群。

【請求項18】

如請求項1至16中任一項之催化劑組合物，其中A係選自由銣及銯組成之群。

【請求項19】

如請求項1至18中任一項之催化劑組合物，其進一步包含載體。

【請求項20】

如請求項19之催化劑組合物，其中該載體佔該催化劑組合物之約30 wt%至約70 wt%、約35 wt%至約70 wt%、約40 wt%至約70 wt%、約40 wt%至約65 wt%、約40 wt%至約60 wt%、約40 wt%至約55 wt%或約45 wt%至約55 wt%。

【請求項21】

一種用於烯烴之氨氧化的方法，該方法包含：

在升高的溫度及壓力下在氣相中使該烯烴與含分子氧之氣體及氨在存在如請求項1至20中任一項之催化劑組合物的情況下反應。

【請求項22】

如請求項21之方法，其中該烯烴係選自由丙烯、異丁烯或其混合物組成之群以分別產生包含丙烯腈、甲基丙烯腈及其混合物之反應產物。

【請求項23】

如請求項21或請求項22之方法，其中氮與烯烴之莫耳比為約0.5:1至約2:1、約0.5:1至約1.5:1、約0.5:1至約1.4:1、約0.5:1至約1.3:1、約0.5:1至約1.2:1、約0.5:1至約1.1:1、約0.5:1至約1:1或約0.75:1至約1:1。

【請求項24】

如請求項21至23中任一項之方法，其中該烯烴包含丙烯且氮與丙烯之莫耳比為約0.9:1至約1.3:1、約0.9:1至約1.2:1、約0.9:1至約1.1:1、約1:1至約1.1:1或約1:1至約1.05:1。

【請求項25】

如請求項21至24中任一項之方法，其中該烯烴包含丙烯且氧源包含空氣，且其中空氣與丙烯之莫耳比為約5:1至約20:1、約5:1至約15:1、約6:1至約12:1、約7:1至約15:1、約8:1至約15:1、約8:1至約14:1、約8:1至約13:1或約8:1至約12:1。

【請求項26】

如請求項21至25中任一項之方法，其中該烯烴包含丙烯且烯烴轉化率為約85%或更高、約86%或更高、約87%或更高、約88%或更高、約89%或更高、約90%或更高、約91%或更高、約92%或更高、約93%或更高、約94%或更高、約95%或更高、約96%或更高、約97%或更高、約98%或更高、約99%或更高、約99.1%或更高、約99.2%或更高、約99.3%或更高、約99.7%或更高、約99.8%或更高、約99.6%或更高、約99.7%或更高、約99.8%或更高或約99.9%或更高。

【請求項27】

如請求項21至26中任一項之方法，其中該烯烴包含丙烯且腓產率為

約70%或更高、約72%或更高、約74%或更高、約76%或更高、約78%或更高、約80%或更高、約82%或更高、約84%或更高、約86%或更高、約88%或更高或約90%或更高。