

公告本

申請日期	91.4.16
案 號	91107761
類 別	B01J23/00, C07C 253/04

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

575542

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	回火過且促進過的觸媒
	英 文	ANNEALED AND PROMOTED CATALYST
二、發明 創作人	姓 名	1.安 梅伊 蓋夫尼 ANNE MAE GAFFNEY 2.米歇爾 朵林 海夫納 MICHELE DOREEN HEFFNER 3.宋蘿希 RUOZHI SONG
	國 籍	1.- 3.皆美國 U.S.A.
三、申請人	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.美國賓州卻逢特市戴安納街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 19809, U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
三、申請人	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.
三、申請人	代 表 人 姓 名	詹姆士 G. 謀諾斯 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25日 60/286,278 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

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

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

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

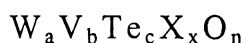
(1)混合金屬氧化物以化學式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{X}_x\text{O}_n$ 表示，其中X

五、發明說明(2)

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

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

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



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

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

五、發明說明⁽³⁾)

酸之例子。

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

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

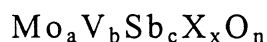
美國專利第5,380,933號揭示一種製造不飽和羧酸的方法，其包含在含有混合金屬氧化物存在下，使烷類受到氣相催化氧化反應而進行，該混合金屬氧化物包含作為必要成分之Mo、V、Te、O及X，其中X為選自由鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、銦、鉻、錳、鐵、鈮、鈷、銻、鎳、鈹、鉑、銻、鉍、硼及銻所組成之群之至少一種元素；且其中個別必要成分之比例，以必要成分之總量為基準(不包含氧)，滿足以下關係：

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

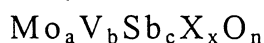
然而，先前技藝持續尋找改良此類混合金屬氧化物的方法。更確切地，日本專利特許公開申請案第10-330343號揭

五、發明說明(4)

示一種單一階段清洗或雙階段清洗法，接著以選自水性草酸、乙二醇或水性過氧化氫之溶劑，使下式之混合金屬氧化物煅燒



其中X為選自Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ce及鹼土金屬中至少一種金屬元素，其中當a=1時， $0.02 \leq b \leq 0.99$ ， $0.001 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq x \leq 0.89$ ， $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ ，且n為藉由其他元素之氧化態決定之值。如此形成之觸媒用以使烷類進行氮氧化反應，以便形成腈類。日本專利特許公開申請案第11-043314號揭示以選自有機酸水溶液、醇、無機酸水溶液或過氧化氫水溶液中至少一種溶劑清洗下式之混合金屬氧化物，接著煅燒



其中X為選自Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、In、Sn、Pb、Bi、Ce及鹼土金屬中至少一種金屬元素，其中當a=1時， $0.02 \leq b \leq 0.99$ ， $0.001 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq x \leq 0.89$ ， $0.1 \leq c/b \leq 0.80$ ，且n為藉由其他元素之氧化態決定之值。如此形成之材料顯示可有效應用於例如電子材料、電極材料、機械無機材料及作為石油化學中之觸媒等。更確切地，作為例證者為用作乙烷之氧化脫氫反應中，以便製造乙烯。

目前發現一種具以下化學式之混合金屬氧化物



五、發明說明(5)

其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，N為選自由Te、Se及Sb所組成之群之至少一種元素，且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素，其中A、V、N及X係以使得A：V：N：X之原子比為a：b：c：d之量存在，且

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0，且e取決於其他元素之氧化態，

藉由使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，自該接觸回收不溶材料，接著使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒且接著以促進劑促進如此所形成的觸媒，可改善氧化烷類或烷類與烯類之混合物為不飽和羧酸之效能，或可改善氮氧化烷類或烷類與烯類之混合物為不飽和腈之效能。

因此，在第一方面，本發明提出一種製備改良觸媒的方法，該方法係包含：

(a)提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，N為選自由Te、Sb及Se所組成之群之至少一種元素，且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、

五、發明說明(6)

Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素，

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，且e取決於其他元素之氧化態；

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

(c)自該接觸混合物回收不溶材料；及

(d)使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒；

(e)使該煅燒過之回收的不溶材料與下列化合物摻合

- (i) 至少一種促進元素或其化合物，其中該至少一種促進元素係選自由Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I，及
- (ii) 至少一種供該促進元素或其化合物形成摻合物之溶劑；

(f) 自該如是形成的摻合物去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前驅體；

(g) 使該觸媒前驅體煅燒。

在第二方面，本發明提出一種製備改良觸媒的方法，該方法係包含：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物

五、發明說明(7)



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

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，
且e取決於其他元素之氧化態；

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

(c) 自該接觸混合物回收不溶材料；及

(d) 於鹵素源存在下，使該回收的不溶材料於不氧化的氣
壓中煅燒。

在第三方面，本發明提出一種製備改良觸媒的方法，該
方法係包含：

a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

五、發明說明(8)

且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素，

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，且e取決於其他元素之氧化態；

- b) 使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；
- c) 自該接觸混合物回收不溶材料；
- d) 使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒，以便形成煅燒過之回收的不溶材料；及
- e) 使該煅燒過之回收的不溶材料與鹵素源接觸。

在第四、第五及第六方面，本發明提出一種藉由根據本發明第一、第二及第三方面的方法製造之觸媒。

在第七、第八及第九方面，本發明提出一種製造不飽和羧酸的方法，其係包含於觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應，該觸媒係分別藉由根據本發明第一、第二及第三方面的方法製造。

在第十、第十一及第十二方面，本發明提出一種製造不飽和腈的方法，其係包含於觸媒存在下使烷類或烷類與烯

五、發明說明(9)

類之混合物與氮受到氣相催化之氧化反應，該觸媒係分別藉由根據本發明第一、第二及第三方面的方法製造。

用作本發明製備改良的觸媒之起始材料之混合金屬氧化物為具以下化學式之混合金屬氧化物



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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1.0，d=0.01至0.1，且e取決於其他元素之氧化態。

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

例如，混合金屬氧化物可藉由以下步驟製備：

使元素A、V、N、X之化合物與至少一種溶劑摻合，以便形成混合物，

其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，N為選自由Te、Sb及Se所組成之群之至少一種元素，且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru

五、發明說明(10)

、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、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
所組成之群之至少一種元素，

其中A、V、N與X係以A：V：N：X為a：b：c：d之原
子比例之量存在，及

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0；

自該混合物去除該至少一種溶劑，以便形成前驅體；以及
使該前驅體煅燒，以便形成混合金屬氧化物。

較佳的混合金屬氧化物具有化學式 $Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$ 及
 $W_aV_bTe_cNb_dO_e$ ，其中a、b、c、d及e定義如前。

欲用作起始材料之混合金屬氧化物可為斜方相材料。

在此種例子中，斜方相混合金屬氧化物可藉由例如以下
方法製備，其包含：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

其中A、V、N及X係以使得A：V：N：X之原子比為a

五、發明說明(11)

: b : c : d之量存在，且

其中當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 2 ， $c=0.01$ 至 1 ， $d=0.01$ 至 1 ，
且 e 取決於其他元素之氧化態；

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

(c) 自該接觸混合物回收不溶材料，以便得到該斜方相混合金屬氧化物。

另外，此種斜方相混合金屬氧化物可藉由例如以下方法製備，其包含：

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

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

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

其中當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 2 ， $c=0.01$ 至 1.0 ，且 $d=0.01$ 至 1.0 ；

(b) 使結晶有效量之實質上不含六角形相混合金屬氧化物

五、發明說明 (¹²)

之斜方相混合金屬氧化物與該溶液摻合，以便形成籽晶溶液；

(c) 自該籽晶溶液去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前驅體；以及

(d) 使該觸媒前驅體煅燒，以便得到該斜方相混合金屬氧化物。

結晶有效量表示籽晶材料有效造成斜方相成核作用之量，例如以籽晶溶液之重量計為0.01重量%。實質上不含六角形相混合金屬氧化物之斜方相混合金屬氧化物表示一種含有小於90重量%斜方相之材料(以材料之總重量計)。

欲用作籽晶之實質上不含六角形相混合金屬氧化物之斜方相混合金屬氧化物可藉由例如以下步驟製備：

取一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0，且e取決於其他元素之氧化態；

使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過

五、發明說明 (¹³)

氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；以及

自該接觸混合物回收不溶材料，以便用作籽晶材料。

另外，欲用作籽晶之實質上不含六角形相混合金屬氧化物之斜方相混合金屬氧化物可藉由例如以下步驟製備：

使元素A、V、N及X之化合物與至少一種溶劑摻合，以便形成混合物，

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

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1.0，且d=0.01至1.0；

自該混合物去除該至少一種溶劑，以便形成前驅體；

使該觸媒前驅體煅燒，以便形成煅燒過的前驅體；

使該煅燒過的前驅體與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；以及

自該接觸混合物回收不溶材料，以便用作籽晶材料。

五、發明說明 (¹⁴)

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

溶液係藉由技藝中任何已知的方法去除，以便形成觸媒前驅體。此類方法包含但不限於真空乾燥、冷凍乾燥、噴霧乾燥、旋轉蒸發及空氣乾燥。

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

可進行與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸(無論為了製造最終觸媒，斜方相

五、發明說明 (¹⁵)

混合金屬氧化物之目的，或為了製造籽晶材料之目的)，而沒有任何的限制(只要在製備斜方相混合金屬氧化物之例子中，自混合金屬氧化物或煅燒過的前驅體完全地去除六角形相)。就此方面而言，液態接觸構成之用量為混合金屬氧化物或第一煅燒過的前驅體之1至100倍體積，較佳為3至50倍體積，更佳為5至25倍體積。(在高溫下接觸將更快速地去除六角形相。然而，倘若不考慮延長的接觸時間，則可利用在室溫下接觸)。通常使用接觸時間溫度為室溫至100℃，較佳為50℃至90℃，更佳為60℃至80℃。如先前所述，接觸時間將受到進行接觸之溫度的影響。通常使用1至100小時之接觸時間，較佳為2至20小時，更佳為5至10小時。接觸混合物較佳在接觸過程攪拌。

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

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

五、發明說明 (¹⁶)

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

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

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

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

煅燒通常在350°C至850°C，較佳為400°C至700°C，更佳為500°C至640°C下進行。煅燒係進行一段適合形成前述觸媒之時間。通常煅燒進行0.5至30小時，較佳為1至25小時，更佳為1至15小時，以便得到所欲之促進過的混合金屬氧化物。

五、發明說明 (¹⁷)

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

在一個最佳操作模式下，在第一個階段中，欲煅燒的材料在室溫下置於所欲之氧化氣壓中，接著提高第一階段煅燒溫度，並且維持所需之第一階段煅燒時間。氣壓接著以供第二階段煅燒所需之不氧化氣壓取代，溫度提供至所欲之第二階段煅燒溫度，並且維持所需之第二階段煅燒時間。

在另一個較佳操作模式下，自接觸混合物回收之不溶材料則在不氧化氣壓下(較佳在惰性氣壓下)煅燒。

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

當本發明需要在不氧化的氣壓中煅燒時，煅燒係在惰性氣壓中或在真空中(較佳在惰性氣壓中)進行。惰性氣壓可為實質上對煅燒中材料呈惰性(即不反應或交互作用)之材料。適合的實例包含但不限於氫氣、氫氣、氫氣、氫氣或其混合物。較佳地，惰性氣壓為氫氣或氫氣。惰性氣壓可流過

五、發明說明(18)

欲煅燒材料的表面。當流率可在大範圍內變化時，通常可使用1至500 hr⁻¹之空間速度。於不氧化氣壓中之煅燒通常在350℃至850℃，較佳為400℃至700℃，更佳為500℃至640℃下進行。於不氧化氣壓中之煅燒通常進行0.5至20小時，較佳為1至10小時，更佳為1至5小時。於不氧化氣壓之煅燒過程中，欲煅燒的材料較佳在室溫下置於所欲之惰性氣壓中，接著提高所欲的煅燒溫度(同時在惰性氣壓中)，並且接著維持所需煅燒溫度達所需的煅燒時間。通常於煅燒後，使煅燒過的材料冷卻，同時維持在惰性氣壓下。

供上述混合金屬氧化物用之起始材料沒有特別限制。可使用廣泛範圍之材料，含氧化物、硝酸鹽、鹵化物或氧鹵化物、醇化物、乙醯基丙酮酸鹽及有機金屬化合物。例如，可使用七鉬酸銨作為觸媒中的鉬源。然而，亦可使用例如MoO₃、MoO₂、MoCl₅、MoOCl₄、Mo(OC₂H₅)、乙醯基丙酮酸鉬、磷鉬酸及矽鉬酸等化合物取代七鉬酸銨。同樣地，可使用偏鈮酸銨作為觸媒中的鈮源。然而，亦可使用例如V₂O₅、V₂O₃、VOCl₃、VCl₄、VO(OC₂H₅)、乙醯基丙酮酸鈮及乙醯基丙酮酸氧鈮等化合物取代偏鈮酸銨。碲源可包含碲酸、TeCl₄、Te(OC₂H₅)、Te(OCH(CH₃)₂)₄及TeO₂。鈮源可包含草酸銨鈮、Nb₂O₅、NbCl₅、鈮酸或Nb(OC₂H₅)以及更多習用的草酸鈮。

關於可用以製造本發明改良的觸媒之促進元素或其化合物，沒有特別的限制。應注意以下所列僅為這些元素化其化合物取得來源之例證，不受限於此。

五、發明說明(19)

金源可為四氯金酸銨、溴化金、氯化金、氰酸金、氫氧化金、碘化金、氧化金、三氯化金或硫化金。

銀源可為醋酸銀、乙醯基丙酮酸銀、苯甲酸銀、溴化銀、碳酸銀、氯化銀、檸檬酸銀水合物、氟化銀、碘化銀、乳酸銀、硝酸銀、亞硝酸銀、氧化銀、磷酸銀或銀於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。

銅源可為醋酸銅、醋酸銅單水合物、醋酸銅水合物、乙醯基丙酮酸銅、溴化銅、碳酸銅、氯化銅、氯化銅二水合物、氟化銅、甲酸銅水合物、葡酸銅、氫氧化銅、碘化糖、甲氧化銅、硝酸銅水合物、硝酸銅、氧化銅、酒石酸銅水合物或銅於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。

鎘源可為醋酸鎘(III)、乙醯基丙酮酸鎘(III)、溴化鎘(III)、碳酸鎘(III)、氯化鎘(III)、氟化鎘(III)、六氟乙醯基丙酮酸鎘(III)、碘化鎘(III)、異丙氧化鎘(III)、硝酸鎘(III)、草酸鎘(III)、氧化鎘(III)、過氯酸鎘(III)、硫酸鎘(III)、三氟甲烷磺酸(triflate)鎘(III)或三氟甲烷硫酸鎘(III)。

鋇源可為鋇於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。

鉍源可為鉍鹽，例如溶解於水性無機酸(例如硝酸)中之硝酸鉍。

鈮源可為鈮鹽，例如溶解於水性無機酸(例如硝酸)中之硝酸鈮。

釷源可為醋酸釷、溴化釷水合物、氯化釷、氯化釷六水合物、氟化釷水合物、氟化釷、碘化釷、異丙氧化釷、硝酸釷水合物、草酸釷水合物、氧化釷、或釷於水性無機酸(

五、發明說明 (20)

例如硝酸)中之水溶液。

銻源可為過銻酸銻、羰基化銻、氯化銻、氟化銻、氧化銻、五羰基溴化銻、五羰基氯化銻及硫化銻。

鈮源可為硝酸鈮、醋酸鈮(II)、草酸鈮、氧化鈮、氫氧化鈮、氯化鈮、乙醯基丙酮酸鈮或鈮金屬。

鉍源可為乙醯基丙酮酸鉍、溴化鉍水合物、氯化鉍、氯化鉍氯化氫水合物、氯化鉍水合物、氧化鉍、氧化鉍水合物、氧醋酸鉍三水合物或溶於水性無機酸(例如硝酸)中之鉍。

鈰源可為醋酸鈰(III)水合物、乙醯基丙酮酸鈰(III)水合物、溴化鈰(II)、溴化鈰(III)、溴化鈰(III)六水合物、碳酸鈰(III)水合物、氯化鈰(II)、氯化鈰(III)、氯化鈰(III)六水合物、氯化鈰(III)、碘化鈰(II)、碘化鈰(III)、異丙氧化鈰(III)、硝酸鈰(III)六水合物、草酸鈰(III)水合物、氧化鈰(III)或鈰於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。

鋅源可為醋酸鋅、乙醯基丙酮酸鋅、丙烯酸鋅、雙(2,2,6,6-四甲基-3,5-己烷二酸)鋅、溴化鋅氫氧化碳酸鋅、氯化鋅、檸檬酸鋅、環己烷丁酸鋅、3,5-二-第三丁基水楊酸鋅、氯化鋅、碘化鋅、L-乳酸鋅、甲基丙烯酸鋅、硝酸鋅、氧化鋅、過氯酸鋅或硬脂酸鋅。

鎵源可為 Ga_2O 、 GaCl_3 、 GaCl_2 、乙醯基丙酮酸鎵、 Ga_2O_3 或 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 。

溴源可添加為上述作為溴化物之藥劑之一，例如作為X之溴鹽(其中X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li

五、發明說明 (²¹)

、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素)，例如為溴化鉬、四溴化碲、溴化鈮或溴化釷，或為溴於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。溴源亦可於回收的不溶材料煅燒過程或煅燒後添加，作為溴處理步驟。例如，溴源可添加至煅燒氣體或至氧化或氮氧化反應器進料流(例如HBr、Br₂、溴乙烷等)，以便得到以溴促進的效果。

氟源可添加為上述作為氟化物之藥劑之一，例如作為X之氟鹽(其中X為選自由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、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素)，例如為氟化鉬、四氟化碲、氟化鈮或氟化釷，或為氟於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。氟源亦可於回收的不溶材料煅燒過程或煅燒後添加，作為氟處理步驟。例如，氟源可添加至煅燒氣體或至氧化或氮氧化反應器進料流(例如HCl、Cl₂、氯乙烷等)，以便得到以氟促進的效果。

氟源可添加為上述作為氟化物之藥劑之一，例如作為X之氟鹽(其中X為選自由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、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成

五、發明說明(22)

之群之至少一種元素)，例如為氟化鉬、四氟化碲、氟化鈮或氟化鈮，或為氟於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。氟源亦可於回收的不溶材料煅燒過程或煅燒後添加，作為氟處理步驟。例如，氟源可添加至煅燒氣體或至氧化或氮氧化反應器進料流(例如HF、F₂、氟乙烷等)，以便得到以氟促進的效果。

碘源可添加為上述作為碘化物之藥劑之一，例如作為X之碘鹽(其中X為選自由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、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素)，例如為碘化鉬、四碘化碲、碘化鈮或碘化鈮，或為碘於水性無機酸(例如硝酸)中之水溶液。碘源亦可於回收的不溶材料煅燒過程或煅燒後添加，作為碘處理步驟。例如，碘源可添加至煅燒氣體或至氧化或氮氧化反應器進料流(例如HI、I₂、碘乙烷等)，以便得到以碘促進的效果。

促進元素或其化合物之係添加使得在改良的觸媒中可獲致促進元素的含量為促進元素：元素A為0.001至1：1，較佳為0.001至0.1：1。

藉由上述技術所形成之改良的觸媒本身展現極佳的催化活性。然而，藉由研磨，混合金屬氧化物可轉化為具較高活性之觸媒。

關於研磨法，沒有特別的限制，並且可使用習知的方法

五、發明說明(23)

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

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

可適當地設定研磨條件，以符合上述促進過的混合金屬氧化物之本性、用於濕式研磨之溶劑的黏度、濃度等或研磨裝置之最佳條件。然而，較佳持續進行研磨，直到磨過的觸媒前驅體之平均粒度通常為至多20微米，更佳為至多5微米為止。由於此類研磨之緣故，可產生催化活性之改良。

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

五、發明說明(24)

子中，亦可進行類似的乾燥

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

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

在第七、第八及第九方面，本發明提出一種製造不飽和羧酸的方法，其係包含於根據本發明之觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應，以便製造不飽和羧酸。

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

關於使用鹵素作為本發明觸媒之促進元素，添加如先前確認的氣態鹵素源至氣體進料是可能的。

再者，可供應惰性氣體(例如氮氣、氬氣或氦氣)作為稀釋氣體。在起始原料中，莫耳比例(烷類及烯類混合物)：(氧氣)：(稀釋氣體)：(H₂O)較佳為(1)：(0.1至10)：(0至20)：

五、發明說明 (25)

(0.2至70)，更佳為(1)：(1至5.0)：(0至10)：(5至40)。

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

較佳使用C₃₋₈烷類，特別是丙烷、異丁烷或正丁烷，更佳為丙烷或異丁烷，作為起始原料烷類。根據本發明，自此種烷類，可得到高產率之不飽和羧酸(例如 α,β -不飽和羧酸)。例如，當丙烷或異丁烷用作起始原料烷類時，將可分別地以高產率得到丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本發明中，可能使用C₃₋₈烷類與C₃₋₈烯類之混合物，特別是丙烷與丙烯、異丁烷與異丁烯或正丁烷與正丁烯，作為起始原料烷類與烯類混合物。作為起始原料烷類與烯類混合物，丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯為更佳。更佳為丙烷與丙烯之混合物。根據本發明，自此種烷類與烯類混合物，可得到高產率之不飽和羧酸(例如 α,β -不飽和羧酸)。例如，當丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯用作起始原料烷類與烯類混合物時，將可分別地以高產率得到丙烯酸或甲基丙烯酸。較佳地，在烷類與烯類混合物中，烯類存在量至少為0.5重量%，更佳為至少1.0重量%至95重量%，最佳為3重量%至90重量%。

五、發明說明 (²⁶)

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

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

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

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

亦可能實質上於進行氣相催化反應之分子氧不存在下，僅使用烷類或烷類與烯類混合物。在此例子中，較佳為採納一種方法，其中不時自反應區適當地取出部分觸媒，接著送至氧化再生器再生，且接著返回反應器供再利用。就

五、發明說明 (27)

觸媒的再生法而言，可提及的方法例如包含使在再生器中(通常在溫度300°C至600°C下)的觸媒與氧化氣體(例如氧氣、空氣或一氧化氮接觸)。

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

於本發明之實務上，可使用供氧化丙烷或異丁烷用之一般的反應條件。可以單一操作模式(僅新鮮進料飼入反應器)或循環模式(至少一部分反應器出料返回反應器)進行本發明。本發明方法之通常的條件如下：反應溫度可在200°C至700°C改變，但通常在200°C至550°C之範圍內，更佳為250°C至480°C，最佳為300°C至400°C；在氣相反應器中之氣體空間速度SV通常在100至10,000 hr⁻¹之範圍內，較佳為300至6,000 hr⁻¹，更佳為300至2,000 hr⁻¹；與觸媒之平均接觸時間可為0.01至10秒或更多，但通常在0.1至10秒之範圍內，較佳為2至6秒；反應區中的壓力通常在0至75 psig之範圍內，但較佳為不超過50 psig。在單一操作模式法中，較佳為

五、發明說明(²⁸)

氧係自含氧之氣體(例如空氣)供應。單一操作模式法亦可隨著氧添加實施。在循環模式法之實務中，氧氣本身為較佳的來源，以便避免惰性氣體於反應區中建立。

當然，在本發明之氧化反應中，重要的是進料中的碳氫化合物及氧濃度可維持在適當的含量，以便使反應區內(或特別地在反應區之出口處)之可燃狀態減至最小或避免進入。通常，較佳為出口氧含量是低的，以便在燃燒後，以及特別地在循環操作模式中減至最小，同時使循環氣體出料流中的氧氣量減至最小。此外，在低溫下(低於450℃)操作反應器極吸引人，因為後燃燒變成較小的問題，使得達到所欲產物之較高選擇率成為可能。本發明之觸媒在上述較低的溫度範圍下操作更有效率，明顯地降低醋酸及氧化碳的形成。可使用惰性氣體(例如氮氣、氬氣或氦氣)，作為調整空間速度、氧氣分壓及蒸氣分壓之稀釋氣體。

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

五、發明說明 (²⁹)

在第十、第十一及第十二方面，本發明提出一種製造不飽和腈的方法，其係包含於根據本發明製造之觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物與氮受到氣相催化之氧化反應，以便製造不飽和腈。

關於使用鹵素作為本發明觸媒之促進元素，添加如先前確認的氣態鹵素源至氣體進料是可能的。

於製造此種不飽和腈之過程，較佳使用 C₃₋₈ 烷類(例如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷及庚烷)作為起始原料烷類。然而，考量欲製造之腈的工業應用，較佳使用具3或4個碳原子之低碳烷類，特別是丙烷及異丁烷。

同樣地，可能使用 C₃₋₈ 烷類與 C₃₋₈ 烯類之混合物(特別是丙烷與丙烯、丁烷與丁烯、異丁烷與異丁烯、戊烷與戊烯、己烷與己烯或庚烷與庚烯)作為起始原料烷類與烯類混合物。然而，考量欲製造之腈的工業應用，較佳使用具3或4個碳原子之低碳烷類與具3或4個碳原子之低碳烯類之混合物，特別是丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯。較佳地，在烷類與烯類混合物中，烯類存在量至少為0.5重量%，更佳為至少1.0重量%至95重量%，最佳為3重量%至90重量%。

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

五、發明說明 (³⁰)

種烷類及烯類之混合物。

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

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

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

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

本發明之這些方面將進一步藉由一個例子(其中丙烷用作起始材料烷類，且空氣用作氧源)詳細說明。反應床系統可為固定床系統或流體化床系統。然而，由於反應係為放熱

五、發明說明 (³¹)

反應，因此較佳可使用流體化床系統，藉此容易控制反應溫度。供應至反應系統之空氣的比例對所生成丙烯腈之選擇性是重要的。即，當所供應的空氣在至多25莫耳之範圍內，較佳為1至15莫耳(每莫耳丙烷)，可得到丙烯腈之高選擇率。反應所供應之氧的比例較佳在0.2至5莫耳之範圍內，特別為0.5至3莫耳(每莫耳丙烷)。此反應通常可在大氣壓下進行，但可在稍高壓或稍減壓下進行。關於其他烷類(例如異丁烷)或關於其他烷類與烯類混合物(例如丙烷與丙烯)，可根據丙烷之條件選擇進料氣體的組成。

本發明之這些方面的方法可在250°C至480°C之溫度下進行。更佳地，溫度為300°C至400°C。在氣相反應器中之氣體空間速度SV通常在100至10,000 hr⁻¹之範圍內，較佳為300至6,000 hr⁻¹，更佳為300至2,000 hr⁻¹。可使用惰性氣體(例如氮氣、氬氣或氦氣)，作為調整空間速度及氧氣分壓之稀釋氣體。當藉由本發明的方法進行氨氧化反應實，除了丙烯腈外，一氧化碳、二氧化碳、醋酸等可形成為副產物。

實例

製備

比較例1

在一個含有300克水之2000毫升迴轉蒸發瓶中，當加熱至70°C時，使51.4克七鉬酸銨四水合物(Aldrich Chemical Company)、10.1克偏鉬酸銨(Alfa-Aesar)及15.4克碲酸(Aldrich Chemical Company)溶解。當冷卻至40°C後，將267.5克含有1.25% Nb之草酸鉬水溶液(Reference Metals)添

五、發明說明 (³²)

加至三成分混合物中，以便得到溶液。經由旋轉式蒸發器中(具溫水浴，在50℃及28毫米Hg下)去除水後，在25℃真空烘箱中進一步乾燥固態材料一整夜，且接著經煅燒。(煅燒之進行係藉由將固態材料放置在空氣壓力下，且接著以10℃/分鐘使其加熱至275℃，並且在空氣壓力下維持在275℃達1小時；氣壓接著充填為氫氣，以2℃/分鐘使材料從275℃加熱至600℃，並且在氫氣壓力下維持在600℃達2小時)。在模具中壓榨因之所得之觸媒，接著破裂及過篩為10-20網目顆粒，以供反應器評估用。

比較例2

在一個含有223克水之600毫升燒杯中，溶解24.2克草酸，並且接著添加58.9克自比較例1之觸媒粉末。伴隨攪拌，使此混合物加熱至75℃，且維持在75℃下達6小時。當冷卻至25℃後，藉由真空過濾收集固態材料，並且在真空中乾燥一整夜。接著使這些乾燥過的材料在氫氣中以2℃/分鐘加熱至600℃，並且在氫氣壓力下維持在600℃達2小時。在模具中壓榨因而所得之觸媒，接著破裂及過篩為10-20網目顆粒，以供反應器評估用。

實例1

以1.72克鈰(於5% HNO₃中)及5.2克水浸漬6克自比較例2之觸媒，接著經由迴轉蒸發瓶在50℃下乾燥，並且進一步在25℃真空烘箱中乾燥過夜。接著使這些乾燥過的材料煅燒，係藉由將固態材料放置在空氣壓力下，且接著以10℃/分鐘使其加熱至275℃，並且在空氣壓力下維持在275℃達1

五、發明說明 (33)

小時；氣壓接著充填為氫氣，以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 使材料從 275°C 加熱至 600°C ，並且在氫氣壓力下維持在 600°C 達5小時。最終觸媒具有名目組成為 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{Sm}_{0.0025}\text{O}_x$ 。在模具中壓榨因之所得之觸媒，接著破裂及過篩為10-20網目顆粒，以供反應器評估用。

實例2

以3.37克鈰(於5% HNO_3 中)及3.5克水浸漬6克自比較例2之觸媒，接著經由迴轉蒸發瓶在 50°C 下乾燥，並且進一步在 25°C 真空烘箱中乾燥過夜。接著使這些乾燥過的材料煅燒，係藉由將固態材料放置在空氣壓力下，且接著以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 使其加熱至 275°C ，並且在空氣壓力下維持在 275°C 達1小時；氣壓接著充填為氫氣，以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 使材料從 275°C 加熱至 600°C ，並且在氫氣壓力下維持在 600°C 達5小時。最終觸媒具有名目組成為 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{Sm}_{0.005}\text{O}_x$ 。在模具中壓榨因之所得之觸媒，接著破裂及過篩為10-20網目顆粒，以供反應器評估用。

實例3

以6.85克鈰(於5% HNO_3 中)浸漬6克自比較例2之觸媒，接著經由迴轉蒸發瓶在 50°C 下乾燥，並且進一步在 25°C 真空烘箱中乾燥過夜。接著使這些乾燥過的材料煅燒，係藉由將固態材料放置在空氣壓力下，且接著以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 使其加熱至 275°C ，並且在空氣壓力下維持在 275°C 達1小時；氣壓接著充填為氫氣，以 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 使材料從 275°C 加熱至 600°C ，並且在氫氣壓力下維持在 600°C 達5小時。最終觸媒具有

五、發明說明 (34)

名目組成為 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_x$ 。在模具中壓榨因之所得之觸媒，接著破裂及過篩為10-20網目顆粒，以供反應器評估用。

評估及結果

觸媒評估係在10公分Pyrex管式反應器(內徑：3.9毫米)。以玻璃絨使觸媒床(4公分長)定位在約反應器中間長度處，並且以電爐加熱。質量流控制器及計量器調整氣體流率。使用丙烷、蒸氣及空氣(進料比丙烷：蒸氣：空氣為1：3：96)之進料氣流。以FTIR分析反應器出料。結果(以及反應溫度及滯留時間)顯示於表1中。在所有例子中，當相較於未促進過的觸媒(實例2)及未經酸處理之觸媒(實例1)時，由添加至回火過的表面之促進劑所構成的觸媒(實例3-5)之丙烷轉化率(%)、丙烯酸產率(%)及對丙烯酸之選擇率(%)較高。

表1

	反應溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	滯留時間 (秒)	丙烷 轉化率 (%)	丙烯酸 產率 (%)	對丙烯酸 之選擇率 (%)
比較例1	390	3	71	13	18
比較例2	390	3	38	29	77
實例1	390	3	39	38	98
實例2	390	3	45	41	91
實例3	390	3	50	42	84

四、中文發明摘要(發明之名稱：回火過且促進過的觸媒)

一種混合金屬氧化物，可為斜方相材料，其經改良為自烷類或烷類與烯類混合物製造不飽和羧酸或不飽和腈之觸媒，係藉由：與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；自該接觸混合物回收不溶材料；使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒；使該煅燒過之回收的不溶材料與(i)至少一種促進元素或其化合物及(ii)至少一種供該至少一種促進元素或其化合物用之溶劑；去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前驅體；以及使該觸媒前驅體煅燒。

英文發明摘要(發明之名稱： ANNEALED AND PROMOTED CATALYST)

A mixed metal oxide, which may be an orthorhombic phase material, is improved as a catalyst for the production of unsaturated carboxylic acids, or unsaturated nitriles, from alkanes, or mixtures of alkanes and alkenes, by: contacting with a liquid contact member selected from the group consisting of organic acids, alcohols, inorganic acids and hydrogen peroxide to form a contact mixture; recovering insoluble material from the contact mixture; calcining the recovered insoluble material in a non-oxidizing atmosphere; admixing the calcined recovered insoluble material with (i) at least one promoter element or compound thereof and (ii) at least one solvent for the at least one promoter element or compound thereof; removing the at least one solvent to form a catalyst precursor; and calcining the catalyst precursor.

六、申請專利範圍

1. 一種製備改良觸媒的方法，該方法係包含：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，
且e取決於其他元素之氧化態；

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

(c) 自該接觸混合物回收不溶材料；

(d) 使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒；

(e) 使該煅燒過之回收的不溶材料與下列化合物摻合

(i) 至少一種促進元素或其化合物，其中該至少一
種促進元素係選自由Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga
、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl
、F及I，以及

六、申請專利範圍

- (ii) 至少一種供該促進元素或其化合物形成摻合物之溶劑；
- (f) 自該如是形成的摻合物去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前驅體；及
- (g) 使該觸媒前驅體煅燒。
2. 一種製備改良觸媒的方法，該方法係包含：
- (a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，
N為選自由Te、Sb及Se所組成之群之至少一種元素，
且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、
Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、
Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、
Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、
Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素，
其中A、V、N及X係以使得A：V：N：X之原子比為a
：b：c：d之量存在，且
其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，
且e取決於其他元素之氧化態；

- (b) 使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；
- (c) 自該接觸混合物回收不溶材料；及
- (d) 於鹵素源存在下，使該回收的不溶材料於不氧化的

六、申請專利範圍

氣壓中煅燒。

3. 一種製備改良觸媒的方法，該方法係包含：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，
且e取決於其他元素之氧化態；

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

(c) 自該接觸混合物回收不溶材料；

(d) 使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒，以便
形成煅燒過之回收的不溶材料；及

(e) 使該煅燒過之回收的不溶材料與鹵素源接觸。

4. 一種觸媒，係藉由如申請專利範圍第1項的方法製造。

5. 一種觸媒，係藉由如申請專利範圍第2項的方法製造。

六、申請專利範圍

6. 一種觸媒，係藉由如申請專利範圍第3項的方法製造。
7. 一種製造不飽和羧酸的方法，係包含於觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應，該觸媒係藉由以下方法製造：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，
且e取決於其他元素之氧化態；

- (b) 使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；
- (c) 自該接觸混合物回收不溶材料；
- (d) 使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒；
- (e) 使該煅燒過之回收的不溶材料與下列化合物摻合
 - (i) 至少一種促進元素或其化合物，其中該至少一種

六、申請專利範圍

促進元素係選自由 Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F 及 I，以及

(ii) 至少一種供該促進元素或其化合物形成摻合物之溶劑；

(f) 自該如是形成的摻合物去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前驅體；及

(g) 使該觸媒前驅體煅燒。

8. 一種製造不飽和羧酸的方法，係包含於觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應，該觸媒係藉由以下方法製造：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

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

其中當 a=1 時，b=0.01 至 2，c=0.01 至 1，d=0.01 至 1，且 e 取決於其他元素之氧化態；

六、申請專利範圍

- (b) 使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；
- (c) 自該接觸混合物回收不溶材料；及
- (d) 於鹵素源存在下，使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒。
9. 一種製造不飽和羧酸的方法，係包含於觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物受到氣相催化之氧化反應，該觸媒係藉由以下方法製造：
- (a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，
N為選自由Te、Sb及Se所組成之群之至少一種元素，
且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、
Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、
Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、
Ba、Ra、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、
Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素，
其中A、V、N及X係以使得A：V：N：X之原子比為a：
b：c：d之量存在，且
其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，
且e取決於其他元素之氧化態；

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

六、申請專利範圍

形成接觸混合物；

(c) 自該接觸混合物回收不溶材料；

(d) 使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒，以便形成煅燒過之回收的不溶材料；及

(e) 使該煅燒過之回收的不溶材料與鹵素源接觸。

10. 一種製造不飽和腈的方法，係包含於觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物與氮受到氣相催化之氧化反應，該觸媒係藉由以下方法製造：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



其中A為選自由Mo及W所組成之群之至少一種元素，

N為選自由Te、Sb及Se所組成之群之至少一種元素，

且X為選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、

Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Bi、B、In、Ce、As、Ge、

Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、

Ba、Ra、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、

Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一種元素，

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，

且e取決於其他元素之氧化態；

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

六、申請專利範圍

- (c) 自該接觸混合物回收不溶材料；
 - (d) 使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒；
 - (e) 使該煅燒過之回收的不溶材料與下列化合物摻合
 - (i) 至少一種促進元素或其化合物，其中該至少一種促進元素係選自由Au、Ag、Re、Pr、Zn、Ga、Pd、Ir、Nd、Y、Sm、Tb、Br、Cu、Sc、Cl、F及I，以及
 - (ii) 至少一種供該促進元素或其化合物形成摻合物之溶劑；
 - (f) 自該如是形成的摻合物去除該至少一種溶劑，以便形成觸媒前驅體；及
 - (g) 使該觸媒前驅體煅燒。
11. 一種製造不飽和腈的方法，係包含於觸媒存在下使烷類或烷類與烯類之混合物與氧受到氣相催化之氧化反應，該觸媒係藉由以下方法製造：
- (a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

六、申請專利範圍

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

其中當a=1時，b=0.01至2，c=0.01至1，d=0.01至1，
且e取決於其他元素之氧化態；

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

(c) 自該接觸混合物回收不溶材料；及

(d) 於鹵素源存在下，使該回收的不溶材料於不氧化的
氣壓中煅燒。

12. 一種製造不飽和腈的方法，係包含於觸媒存在下使烷類
或烷類與烯類之混合物與氧受到氣相催化之氧化反應，
該觸媒係藉由以下方法製造：

(a) 提供一種具以下化學式之混合金屬氧化物



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

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

六、申請專利範圍

其中當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 2 ， $c=0.01$ 至 1 ， $d=0.01$ 至 1 ，
且 e 取決於其他元素之氧化態；

- (b) 使該混合金屬氧化物與選自由有機酸、醇、無機酸及過氧化氫所組成之群之液態接觸構成接觸，以便形成接觸混合物；
- (c) 自該接觸混合物回收不溶材料；
- (d) 使該回收的不溶材料於不氧化的氣壓中煅燒，以便形成煅燒過之回收的不溶材料；及
- (e) 使該煅燒過之回收的不溶材料與鹵素源接觸。