



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I552800 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：101133135

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 11 日

(51)Int. Cl. : *B01J23/88 (2006.01)**B01J23/887 (2006.01)**C07C253/18 (2006.01)*

(30)優先權：2011/09/21 美國

13/200,219

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

瑞士

(72)發明人：布雷茲迪爾 小詹姆斯 F BRAZDIL, JR., JAMES F. (US)；托福特 馬克 A TOFT, MARK A. (US)；麥肯那 史蒂芬 T MCKENNA, STEPHEN T. (US)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 1720099A

"Structural changes of vanadium-molybdenum-tungsten mixed oxide catalysts during the selective oxidation of acrolein to acrylic acid." Lars Giebeler etc./ Journal of Molecular Catalysis A:

Chemical. Volume 259, Issues 1-2, 15 November 2006, Pages 309-318.

《2006/08/30》

審查人員：張曉韻

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

混合金屬氧化物催化劑

MIXED METAL OXIDE CATALYSTS

(57)摘要

對於提供增加的丙烯腈產物而沒有一在氰化氫和/或乙腈生產的顯著減少是有效的，並且提供一在丙烯腈、氰化氫和乙腈的生產的總增加的催化組成物被提供。該等催化組成物包括金屬氧化物的一複合物，並且包括至少約 15% m-相加 t-相(以重量計)以及具有一為 0.45 或更大的 m-相比 m-相加 t-相的重量比。

Catalytic compositions are provided that are effective for providing increased acrylonitrile product without a significant decrease in hydrogen cyanide and/or acetonitrile production and provide an overall increase in production of acrylonitrile, hydrogen cyanide and acetonitrile. The catalytic compositions include a complex of metal oxides and include at least about 15% m-phase plus t-phase by weight and have a weight ratio of m-phase to m-phase plus t-phase of 0.45 or greater.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101133135

※申請日：101.9.11

※IPC 分類：

B01J 23/88 (2006.01)
B01J 23/887 (2006.01)
C07C 253/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

混合金屬氧化物催化劑
MIXED METAL OXIDE CATALYSTS

二、中文發明摘要：

對於提供增加的丙烯腈產物而沒有一在氰化氫和/或乙腈生產的顯著減少是有效的，並且提供一在丙烯腈、氰化氫和乙腈的生產的總增加的催化組成物被提供。該等催化組成物包括金屬氧化物的一複合物，並且包括至少約15% m-相加t-相(以重量計)以及具有一為0.45或更大的m-相比m-相加t-相的重量比。

三、英文發明摘要：

Catalytic compositions are provided that are effective for providing increased acrylonitrile product without a significant decrease in hydrogen cyanide and/or acetonitrile production and provide an overall increase in production of acrylonitrile, hydrogen cyanide and acetonitrile. The catalytic compositions include a complex of metal oxides and include at least about 15% m-phase plus t-phase by weight and have a weight ratio of m-phase to m-phase plus t-phase of 0.45 or greater.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。 (無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

用於氨氧化(ammoxidation)一不飽和的烴(unsaturated hydrocarbon)成為一對應的不飽和的腈(nitrile)的催化組成物被提供。更特別地，包括一對於轉化丙烯(propylene)成為丙烯腈(acrylonitrile)、氰化氫(hydrogen cyanide)和乙腈(acetonitrile)有效的金屬氧化物的複合物的催化組成物被提供。

【先前技術】

發明背景

以適合的元素而被促進的含有鐵(iron)、鉍(bismuth)和鉬(molybdenum)的氧化物的催化劑已長期被使用於在升高的溫度在氨和氧的存在下轉化丙烯和/或異丁稀(isobutylene)以製造丙烯腈和/或甲基丙烯腈。特別地，英國專利1436475；美國專利4,766,232；4,377,534；4,040,978；4,168,246；5,223,469和4,863,891各個針對可以第二族元素(Group II elements)而被促進以生產丙烯腈的鉍-鉬-鐵催化劑。此外，美國專利5,093,299、5,212,137、5,658,842和5,834,394是針對對於丙烯腈展現出高產率的鉍-鉬促進的催化劑。這些催化劑可提供增加的丙烯腈生產但是具有一在氰化氫和/或乙腈共產物的產率的對應降低。

【發明內容】

發明概要

對於提供增加的丙烯腈產物而沒有一在氰化氫和/或乙腈生產的顯著減少是有效的，並且提供一在丙烯腈、氰化氫和乙腈的生產的總增加的催化組成物被提供。

一種包括一具有一下列化學式的金屬氧化物的複合物的催化組成物被提供：



其中A是至少一選自於由鈉、鉀、銣(rubidium)和銫(cesium)所構成的群組的元素；

D是至少一選自於由鎳(nickel)、鈷(cobalt)、錳(manganese)、鋅(zinc)、鎂(magnesium)、鈣(calcium)、銦(strontium)、鎘(cadmium)和鋇(barium)所構成的群組的元素；

E是至少一選自於由鉻(chromium)、鎢(tungsten)、硼(boron)、鋁(aluminum)、鎳(gallium)、銦(indium)、磷(phosphorus)、砷(arsenic)、銻(antimony)、釩(vanadium)和碲(tellurium)所構成的群組的元素；

F是至少一選自於由一稀土元素(rare earth element)、鈦(titanium)、鋯(zirconium)、鈦(hafnium)、鈮(niobium)、鉭(tantalum)、鋁(aluminum)、鎳(gallium)、銦(indium)、鉈(thallium)、矽(silicon)、鍬(germanium)和鉛(lead)所構成的群組的元素；

G是至少一選自於由銀(silver)、金(gold)、鈳(ruthenium)、銩(rhodium)、鈀(palladium)、銱(osmium)、銲(iridium)、鉑(platinum)和汞(mercury)所構成的群組的元素；

a是自0至7；

b是自0.1至7；

c是自0.01至5；

d是自0.1至12；

e是自0至5；

f是自0至5；

g是自0至0.2；

h是自0.01至5；

m是自12至13；以及

x是一需要滿足其他組成元素(component elements)的價要求(valence requirements)的氧原子的數目。該催化組成物包括至少約15%*m*-相加*t*-相(以重量計)並且具有一為0.45或更大的*m*-相比*m*-相加*t*-相的重量比。*m*-相和*t*-相的數量使用x射線繞射(x-ray diffraction)和一經修飾的裏特沃爾德分析模型(Rietveld analysis model)而被測定。該催化組成物對於提供一為81或更大的丙烯腈產率(%AN)以及一為88或更多的丙烯腈產率(%AN)加乙腈產率(%ACN)加氰化氫產率(%HCN)是有效的。

在另一個方面，一種用於使用在此所描述的催化劑組成物生產丙烯腈的方法被提供。該方法包括在該金屬氧化物催化劑的存在下令呈一氣相(vapor phase)的丙烯、氮和氧接觸。

在另一個方面，一種用於分析一金屬氧化物催化劑的方法被提供。該方法包括產生x射線繞射數據以及使用一經

修飾的裏特沃爾德分析分析該x射線繞射數據。該經修飾的裏特沃爾德分析模型包括一 β -MMoO₄相、一Fe₂(MoO₄)₃相、一m-相和一t-相。

圖式簡單說明

該方法的數種方面的上面和其他方面、特徵和優點從下列圖式將更顯而易見的。

第1圖證明一具有一相關的配適趨勢線的增加的丙烯腈產率與增加濃度的m-相的趨勢。

對應的參考性質指示遍及圖式的數個觀察的對應組份。技藝者將顯而易見：在圖示中的要素被例示用於簡單和清楚，並且不必然已被按比例製圖。例如，在圖式中的一些要素的尺寸可相對於其它要素而被誇大以幫助改善本方法和裝置的各種不同的方面的瞭解。又，為了促進這些各種不同的方面的一較少阻塞的觀察，在商業上可行的方面是有用或必須的常見但非常了解的要素通常不被描繪。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

金屬氧化物催化劑被提供用於生產丙烯腈。該等催化劑具有一通式並且被進一步特徵化有如具有至少約15% m-相加t-相(以重量計)以及一為0.45或更大的m-相比m-相加t-相的重量比。依據這個方面，該氧化物催化劑使用x射線繞射(XRD)而被分析。該XRD分析的結果接著使用一經修飾的裏特沃爾德分析而被解釋以測定m-相和t-相的數量。該等金屬氧化物催化劑提供一為81或更大的丙烯腈產率(%AN)

以及一為88或更多的丙烯腈產率(%AN)加乙腈產率(%ACN)加氰化氫產率(%HCN)。

定義

除非另有指示，如被使用遍及這個說明書用於本揭示的下列術語被定義如下並且可包括單數或複數形式的下面所定義的定義：

如此處所用的“m-相”意指一如由一在此所描述的經修飾的裏特沃爾德分析所測定的類似單斜晶系白鎢礦(monoclinic scheelite)的組份。

如此處所用的“t-相”意指一如由一在此所描述的經修飾的裏特沃爾德分析所測定的類似四方晶系白鎢礦(tetragonal scheelite)的組份。

如此處所用的，“丙烯腈產率”意指如下被計算的丙烯腈的百分比莫耳產率(被表示為數目而沒有任何百分比符號)：(所生產的丙烯腈的莫耳/被進料至反應器的丙烯的莫耳) x 100。

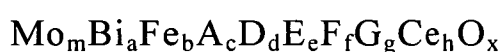
如此處所用的，“乙腈產率”意指如下被計算的乙腈的百分比莫耳產率(被表示為數目而沒有任何百分比符號)：(所生產的乙腈的莫耳/被進料至反應器的丙烯的莫耳) x 100。

如此處所用的，“氰化氫產率”意指如下被計算的氰化氫的百分比莫耳產率(被表示為數目而沒有任何百分比符號)：(所生產的氰化氫的莫耳/被進料至反應器的丙烯的莫耳) x 100。

如此處所用的，“催化組成物”和“催化劑”是同義的並且可被交換地使用。如此處所用的，“稀土元素(rare earth element)”意指 鐳 (lanthanum)、鈾 (cerium)、鐑 (praseodymium)、釹 (neodymium)、鉕 (promethium)、釷 (samarium)、銩 (europium)、釐 (gadolinium)、鉕 (terbium)、鐿 (dysprosium)、釹 (holmium)、鉕 (erbium)、鉕 (thulium)、鐿 (ytterbium)、釷 (scandium)和釷 (yttrium)的至少一者。

催化組成物

該多組份混合的金屬氧化物氮氧化催化組成物包括由下列化學式所表示的催化氧化物的一複合物：



其中A是至少一選自於由鈉、鉀、銣和銈所構成的群組的元素；

D是至少一選自於由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋇、鎘和鋇所構成的群組的元素；

E是至少一選自於由鉻、鎢、硼、鋁、鎳、銻、磷、砷、銻、釷和砷所構成的群組的元素；

F是至少一選自於由一稀土元素、鈦(titanium)、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳和鈳所構成的群組的元素；

G是至少一選自於由銀、金、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳和汞所構成的群組的元素；

a、b、c、d、e、f、g、h和n分別地是鉍(bismuth)(Bi)、鐵(Fe)、A、D、E、F、鈾(Ce)和氧(O)相對於鉕(Mo)的12個

原子的原子比。

a是自0至7，在另一個方面，0.05至7；

b是自0.1至7，在另一個方面，0.5至1.5；

c是自0.01至5，在另一個方面，0.1至0.5；

d是自0.1至12，在另一個方面，3至8；

e是自0至5，在另一個方面，0.01至0.1；

f是自0至5，在另一個方面，1至4；

g是自0至0.2，在另一個方面，0.05至0.15；

h是自0.01至5，在另一個方面，1至2；

m是自12至13；以及

x是一需要滿足其他組成元素的價要求的氧原子的數目。

該催化組成物包括至少約15% m-相加t-相(以重量計)，在另一個方面，至少約18% m-相加t-相(以重量計)，在另一個方面，至少約20% m-相加t-相(以重量計)，以及在另一個方面，至少約22% m-相加t-相(以重量計)。該組成物具有一為0.45或更大的m-相比m-相加t-相的重量比，其中m-相和t-相的數量使用x射線繞射和一經修飾的裏特沃爾德分析模型而被測定。該催化組成物對於提供一至少81%或更大(在另一個方面，至少約82%或更大，在另一個方面，至少約83%或更大，在另一個方面，約88%至約95%，以及在另一個方面，約88%至約90%)的丙烯腈產率(%AN)是有效的。該催化組成物進一步對於提供一為88或更多(在另一個方面，約88至約95，以及在另一個方面，約88至約90)的

丙烯腈產率(%AN)加乙腈產率(%ACN)加氰化氫產率(%HCN)是有效的。

在另一個方面，m-相加t-相的數量以及m-相/(m-相+t-相)的數量可如下：

m-相+t-相	m-相/(m-相+t-相)
約15至約35	約45至約70
約15至約25	約45至約60
約15至約20	約45至約55
約20至約35	約45至約50
約20至約30	約50至約55
約20至約25	約55至約60
	約60至約65
	約65至約70

在各種不同的方面，該催化組成物可包括下列：

$$0.15 \leq (a+b)/d \leq 1 ;$$

$$0.8 \leq h/b \leq 5 ;$$

$$0.2 \leq (a+h)/d \leq 0.6 ;$$

$$0.3 \leq (a+h)/d \leq 0.5 ;$$

$$1 \leq h/b \leq 3 ; \text{ 以及}$$

$$1.5 \leq h/b \leq 2 .$$

在 $0.8 \leq h/b \leq 5$ 的方面，“h/b”表示在該催化組成物中鈰比鐵的一比率，它是鈰的莫耳(如由在化學式中的鈰的下標所表示的)除以鐵的莫耳(如由在化學式中的鈰的下標所表示的)。

該催化劑可被支撐或未被支撐。適合的支撐物是氧化矽(silica)、氧化鋁(alumina)、氧化鋯(zirconia)、氧化鈦(titania)和它們的混合物。一支撐物典型地作為一用於該催化劑的黏合劑(binder)並且導致一更強的(亦即，更磨損抗性)

催化劑。然而，關於商業應用，活化相(亦即，在此所描述的催化氧化物的複合物)和該支撐物這兩者的一適當摻合對於獲得用於該催化劑的一可接受的活性和硬度(磨損抗性)是重要的。在這個方面，該被支撐的催化劑包括在約30與約70重量百分比之間的該支撐物，以及在另一個方面在約40與約60重量百分比之間的該支撐物。

在一方面，該催化劑使用一氧化矽溶膠(silica sol)而被支撐。被使用的氧化矽溶膠包括小於約600ppm鈉，以及在另一個方面，小於約200ppm鈉。該等氧化矽溶膠將具有一在約4nm與約100nm之間，以及在另一個方面，在約15nm和約50nm之間的平均粒徑。

催化劑製備

催化劑組成物可使用任何在本技藝所知曉的催化劑製備的方法而被製備。催化劑製備的實例被描述在西元2011年3月15日所提申的美國序號第13/065,134號以及全部在西元2010年3月23日所提申的美國序號第12/661,705號、第12/661,720號和第12/661,716，並且它們全部在此被併入本案以作為參考資料以及在此被概述。

在該催化劑組成物的元素在一水性催化劑前驅物泥漿(aqueous catalyst precursor slurry)中被組合在一起。該水性催化劑前驅物泥漿被乾燥以形成一催化劑前驅物並且該催化劑前驅物被鍛燒以形成該催化劑。在這個方面，Bi和Ce的來源化合物以及選擇性地Na、K、Rb、Cs、Ca、一稀土元素、Pb、W和Y的一或多者被組合在一水性溶液以形成一

第一混合物。一鉬的來源化合物被添加至該第一混合物以形成一沉澱泥漿。該沉澱泥漿被組合以在該催化劑中剩餘的元素和剩餘的鉬的來源化合物以形成一水性催化劑前驅物泥漿。

經修飾的裏特沃爾德分析

催化組成物可藉由使用X射線繞射(XRD)和一經修飾的裏特沃爾德分析而被分析。在這個方面，一催化組成物的結晶相(crystallographic phases)使用如在本技藝所知曉的XRD分析而被分析。該催化組成物的一繞射圖譜接著以在此所描述的經修飾的裏特沃爾德分析而被分析。

依據該經修飾的裏特沃爾德分析，一完整的繞射圖譜經由一根據來自該被測量的樣品的一假設的相組成物的個別相的原子結構的從頭計算(ab initio calculation)而被模擬。在該被模擬和被測量得繞射圖譜之間的一致可接著經由測定共變異數(covariance)而被影響。

裏特沃爾德分析可使用如在Larson et al., “General Structural Analysis System (GSAS)”, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-784 (2004)和Toby, “EXPGUI, A Graphical User Interface for GSAS”, J. Appl. Cryst., 34, 210-221 (2001)(這兩者在此被併入本案以作為參考資料)所描述的GSAS軟體而被實施。GSAS和EXPGUI在<https://subversion.xor.aps.anl.gov/trac/EXPGUI/wiki>可獲得的。

該經修飾的裏特沃爾德模型包括4個可被描述如下的相。

相	模型參數	參考
β -MMoO ₄	·根據 β -FeMoO ₄ ·起始自文獻結構：Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)	·單位晶胞(unit cell)和 Fe 佔有(occupancies)
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	·起始自文獻結構：Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)	
m-相	·根據 Ce ₂ (MoO ₄) ₃ ·起始自文獻結構：Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)	·精算單位晶胞(refine unit cell)和 Ce 佔有
t-相	·根據 NaBi(MoO ₄) ₂ ·起始自文獻結構：Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)	·精算單位晶胞

起始原子座標(starting atom coordinates)與被報導在文獻參考者相同。起始晶格參數(starting lattice parameter)被提供在此，並且稍微地與文獻值不同。熱位移參數 U_{iso} 被提供在 $\text{\AA}^2$ 的單位。

β -FeMoO₄，結構被描述在 Sleight et al., Inorg. Chem. 7, 1093-8 (1968)(在此被併入本案以作為參考資料)。

空間群(space group) C2/m, $a = 10.194 \text{ \AA}$, $b = 9.229 \text{ \AA}$, $c = 7.012 \text{ \AA}$, $\beta = 107.08^\circ$ 。

U_{iso} 0.01 用於 Fe, 0.005 用於 Mo, 0.02 用於 O。

起始 Fe 佔有 1.000 這兩者。

Fe₂(MoO₄)₃，結構被描述在 Chen, Mater. Res. Bull., 14, 1583-90 (1979)(在此被併入本案以作為參考資料)。

空間群 P2₁/a, $a = 15.820 \text{ \AA}$, $b = 9.347 \text{ \AA}$, $c = 18.196 \text{ \AA}$, $\beta = 125.60^\circ$ 。

U_{iso} 0.01 用於 Fe 和 Mo，0.02 用於 O。

$Ce_2(MoO_4)_3$ ，結構被描述在 Brixner et al., J. Solid State Chem., 5, 247-9 (1972)(在此被併入本案以作為參考資料)。

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

U_{iso} 0.01 用於 Ce 和 Mo，0.02 用於 O。

起始 Ce 佔有所有 1.000。

$NaBi(MoO_4)_2$ ，結構被描述在 Waskowska et al., Solid State Chem., 178, 2218-24 (2005)(在此被併入本案以作為參考資料)。

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

U_{iso} 0.01 用於 Mo，0.02 用於 Na、Bi 和 O。

背景使用一種 3-項餘弦傅立葉級數 (3-term cosine Fourier series) 或一種 3-項位移謝比雪夫多項式 (3-term shifted Chebyshev polynomial) 而被模型化。

該催化劑的非晶質組份 (amorphous component) 使用 7 種具有用於熱運動 (thermal motion) 的校正的德拜散射項 (Debye scattering terms)[在 GSAS 的漫散射函數 (diffuse scattering function) 1] 而被模型化。各個項被模型化有如一具有一為 $0.05 \text{ \AA}^2$ 的熱位移參數 (thermal displacement parameter) 的 Si-O 載體。該等 7 個項的 Si-O 距離被固定在 1.55、2.01、2.53、2.75、3.49、4.23 和 4.97 $\text{\AA}$ ，並且它們的振幅被最佳化在裏特沃爾德擬合。

該等相和參數被逐步地導入至該模型以確保一安定的

精算。在各個步驟中，5-10個循環的最小平方精算 (least-squares refinement) 被實施以容許該模型在下個組份被導入之前安頓下來。一為5 (亦即，50%) 的阻尼因子 (damping factor) 在所有參數 [除了該等相的比例因子 (scale factors)] 上被使用以降低超越 (overshoots) 和振動 (oscillations)。操作程序如下：

1. 起始模型只含有具有它被固定的晶格參數和它的圖譜Y (Lorentzian lattice strain) 設定至75的 β -FeMoO₄相。僅該 β -FeMoO₄相的3-項背景函數和比例因子被變化。
2. 該位移參數(樣品位移)被添加。
3. β -FeMoO₄的晶格參數被容許變化。
4. 其他3相被添加，全部具有固定的晶格參數和圖譜X [羅倫茲謝樂增寬 (Lorentzian Scherrer broadening)] 設定至20，以及它們的比例因子容許變化。
5. 7個漫散射項被添加並且它們的振幅容許變化。
6. 2個白鎢礦類似相的晶格參數被容許變化。
7. β -FeMoO₄的圖譜Y和其他3個相的圖譜X被容許變化。
8. β -FeMoO₄相的Fe佔有和Ce₂(MoO₄)₃相的Ce佔有被容許變化。
9. 最小平方精算被持續直到收斂 (convergence)，亦即，[位移/預估標準偏差 (esd)]² 的總和遍及所有參數是小於0.01。

氮氧化方法

轉化丙烯成為丙烯腈、氰化氫和乙腈被描述在西元

2011年3月15日所提申的美國序號第13/065,134號以及全部在西元2010年3月23日所提申的美國序號第12/661,705號、第12/661,720號和第12/661,716號，它們在此被併入本案以做為參考資料以及在此被概述。

在此所提供的催化劑對於藉由在一提高的溫度和壓力下在一氣相中令丙烯與一含有分子氧的氣體和氮在該催化劑的存在下反應轉化丙烯成為丙烯腈、氰化氮和乙腈是有用的。

氮氧化可在一流體床反應器中被執行，雖然其他類型的反應器可被利用。一可被使用的流體床反應器的一實例被描述在美國專利第3,230,246號(在此以它的整體被併入本案以做為參考資料)。用於氮氧化的條件被知曉在本技藝並且被描述在例如美國專利第5,093,299號、第4863,891號、第4,767,878號和第4,503,001號(在此以它們的整體被併入本案以作為參考資料)。

在該進料的氧比烯烴(olefin)的莫耳比例應該在自0.5：1至4：1以及在另一個方面1：1比3：1的範圍內。在該反應中在該進料的氮比丙烯的莫耳比例可在0.5：1至2：1之間變化。適合的進料比例包括一氮比丙烯莫耳比例在1.0：1至1.3：1的範圍內以及一為8.0：1至12.0：1的空氣比丙烯莫耳比例。該反應可在一約260°至約600°C，在另一個方面310°至500°C以及在另一個方面約350°至約480°C的溫度下被進行。接觸時間一般不是關鍵並且可以是約0.1至約50秒，以及在另一個方面約1至約15秒。

實施例

實施例1：催化劑製備- $\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.9}\text{Rb}_{0.192}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{1.76}\text{Mo}_{12.502}\text{O}_{50.627}$
+ 50wt% SiO_2

反應混合物A藉由加熱1222 ml的去離子水至65°C以及接著以攪拌添加七鉬酸銨(ammonium heptamolybdate)(1110 g)超過30分鐘以形成一透明無色溶液而被製備。氧化矽溶膠(90 ppm Na, 39 nm平均粒徑, 5461 g, 41.2 wt%氧化矽)接著以攪拌被添加。

反應混合物B藉由加熱241.9 ml的去離子水至55°C以及接著以攪拌添加以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (293.9 g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (940.2 g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (621.8 g)和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (16.2 g)而被製備。

反應混合物C藉由加熱740.6 ml的去離子水至65°C以及接著以攪拌添加七鉬酸銨(673 g)超過30分鐘以形成一透明無色溶液而被製備。

反應混合物D藉由(i)加熱1560 g的50 wt %水性 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶液至55°C, 以及(ii)當該溶液被攪拌和加熱時, 連續地添加 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (282.3 g)和 RbNO_3 (22.9 g)導致一透明橙色溶液而被製備。

反應混合物E藉由以攪拌添加反應混合物B至反應混合物A而被製備。

反應混合物F藉由添加反應混合物C至反應混合物D而被製備。這個導致一橙色固體的沉澱。所形成的混合物是沉澱泥漿。攪拌反應混合物F被繼續歷時15分鐘, 同時溫度

被維持在50-55°C範圍。

反應混合物F接著被添加至反應混合物E以形成最終催化劑前驅物泥漿。

當該催化劑前驅物泥漿被冷卻至大概40°C時，它被容許攪拌歷時1小時。它接著在5000rpm下在一攪拌器中被均質歷時3分鐘。該泥漿接著在一為325/140°C的入口/出口溫度下被噴霧乾燥。所形成的粉末在一為10°C/分鐘至450°C的斜線上升下在一旋轉鍛燒爐(rotary calciner)中被熱處理，維持1小時，在10°C/分鐘下斜線上升至560°C，維持1小時以及最後冷卻至室溫。所形成的鍛燒粉末接著被試驗有如一丙烯氨氧化催化劑。

實施例2：催化劑製備- $\text{Ni}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.9}\text{Rb}_{0.192}\text{Cr}_{0.05}\text{Bi}_{0.72}\text{Ce}_{1.76}\text{Mo}_{12.502}\text{O}_{50.627}$
+ 50wt% SiO_2

反應混合物A藉由加熱9465ml的去離子水至65°C以及接著以攪拌添加七鉬酸鉅(8604g)30分鐘以形成一透明無色溶液而被製備。氧化矽溶膠(118ppm Na, 38.1nm平均粒徑，41086g，41.4wt%氧化矽)接著以攪拌而被添加。

反應混合物B藉由加熱1828.9ml的去離子水至55°C以及接著以攪拌添加 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2221.9g)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7107.9g)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4700.5g) 和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (122.3g)而被製備。

反應混合物C藉由加熱2686.3 ml的去離子水至65°C以及接著以攪拌添加七鉬酸鉅(2442 g)超過30分鐘以形成一透明無色溶液而被製備。

反應混合物C'藉由加熱2686.3ml的去離子水至65°C以及接著以攪拌添加七鉬酸銨(2442g)超過30分鐘以形成一澄清無色的溶液而被製備。

反應混合物D藉由(i)加熱5896g的50wt%水性 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶液至55°C，以及(ii)當該溶液被攪拌和加熱時，連續地添加 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1067.1g)和 RbNO_3 (86.5g)導致一透明橙色溶液而被製備。

反應混合物D'藉由(i)加熱5896g的50wt%水性 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 溶液至55°C，以及(ii)當該溶液攪拌和加熱時，連續地添加 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1067.1 g)和 RbNO_3 (86.5 g)導致一透明橙色溶液而被製備。

反應混合物E藉由以攪拌添加反應混合物B至反應混合物A而被製備。

反應混合物F藉由添加反應混合物C至反應混合物D而被製備。反應混合物F'藉由添加反應混合物C'至反應混合物D'而被製備。在各個例子中，這個導致一橙色固體的沉澱。所形成的混合物是沉澱泥漿。攪拌反應混合物F和F'被繼續歷時15分鐘，同時溫度被維持在50-55°C範圍。

反應混合物F，繼而反應混合物F'接著被添加至反應混合物E以形成最終催化劑前驅物泥漿。

該催化劑前驅物泥漿被容許攪拌歷時1小時，同時它被冷卻至大概40°C。它接著在5000rpm下在一攪拌器中被攪拌歷時3分鐘。該泥漿接著在一為325/140°C的入口/出口溫度下被噴霧乾燥。所形成的粉末在850°F下在一旋轉鍛燒爐中

被脫氮歷時50分鐘，繼而在一旋轉鍛燒爐中鍛燒至1050°F歷時110分鐘。所形成的鍛燒粉末接著被試驗有如一丙烯氮氧化催化劑。

比較實施例1：催化劑製備- $\text{Rb}_{0.05}\text{K}_{0.09}\text{Ni}_{5.0}\text{Mg}_{2.0}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{0.45}\text{Ce}_{0.9}\text{Mo}_{12.0}\text{O}_{47.4}$
+ 50wt% SiO_2

一為17.9 wt% HNO_3 溶液藉由以去離子水稀釋64 ml經濃縮的 HNO_3 至250.0ml而被做出。一為30 wt%氧化矽溶膠混合物藉由添加208.3g去離子水至625g 40wt% SiO_2 溶膠(22nm平均粒徑)而被製備。

一金屬硝酸鹽(metal nitrates)的溶液藉由溶解70.38 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、140.73g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、49.63g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、37.82g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、21.13g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.881g KNO_3 和0.714g RbNO_3 在188.85g的一為17.9wt%水性硝酸溶液並且被加熱至55°C而被製備。這個金屬硝酸鹽溶液被添加至833.3 g的30wt% SiO_2 溶膠。一配於425g去離子水的205.04g的 $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的65°C溶液被添加至這個所形成的混合物以形成一淺綠色泥漿。該泥漿被攪拌歷時1小時同時冷卻至40°C。該泥漿接著被轉移至一聚乙烯容器中、在室溫下攪動歷時16小時，以及在一為325/140°C的入口/出口溫度下被噴霧乾燥。

所獲得的噴霧乾燥催化劑前驅物在一為400°C烘箱中被鍛燒歷時1小時並且接著在一為590°C烘箱中歷時2小時。所形成的鍛燒粉末接著被測試有如一丙烯氮氧化催化劑。

所有實施例的催化劑測試形式的結果如下：

實施例編號	wt% m-相/ (m-相+t-相)	wt% (m-相+t-相)	% ACN 產率	% ACN+ HCN+ACN產率
實施例1	53.7	24.2	84.0	89.8
實施例2	49.4	24.6	82.8	88.9
比較實施例1	55.5	4.4	78.3	86.0

第1圖進一步證明增加的丙烯腈產率與在該催化劑中增加濃度的m-相(被表示為%單斜晶白鎢礦相，被表示為重量分離部分)的一傾向。在數據中的散射被預期起因於正常的實驗錯誤和在催化劑製備規程的差異(包括批次大小、乾燥和鍛燒規程、在催化劑配方的一些變異)，以及在定量測定該催化劑的相組成物的實驗錯誤。適配的趨勢線再次指示：一在丙烯腈產率的增加當該催化劑的m-相(被表示為%單斜晶白鎢礦)含量增加。

實施例3：x射線繞射分析

催化劑樣品被分析認為具有無研磨。2片的雙邊帶並列被放置在一零背景晶胞的一石英表面，並且該催化劑被灑在該帶上以完全地覆蓋它。該晶胞被溫和地輕拍以移除過多的催化劑。該晶胞的邊緣可使用一油漆刷而被清潔。用於一 Bruker D8 Advance 繞射儀 (Bruker D8 Advance diffractometer) 的典型條件如下：

- 樣品旋轉
- Cu K α 放射
- X-射線產生器40KV，40 mA

- 發散狹縫(divergence slit) 0.3°
- 防散射狹縫(antiscattering slit) 0.5°
- Vantec偵測器鑑別器(Vantec detector discriminator)較低位準0.1V，窗寬(window width) 0.5V
- 掃描範圍 $5^{\circ} - 100^{\circ} 2\theta$
- 步驟大小 0.00729689°
- 時間/步驟1秒
- 總掃描時間3：46

雖然在此所揭示的發明已藉由它的特殊具體例、實施例和應用而被描述，許多修飾和變化可由那些熟習此技藝者所做出而沒有背離在申請專利範圍所提到的本發明的範疇。

【圖式簡單說明】

第1圖證明一具有一相關的配適趨勢線的增加的丙烯腈產率與增加濃度的m-相的趨勢。

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種包含一具有一下列化學式的金屬氧化物的複合物的催化組成物：



其中A是至少一選自於由鈉、鉀、銣和銇所構成的群組的元素；

D是至少一選自於由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋇、鎘和鋇所構成的群組的元素；

E是至少一選自於由鉻、鎢、硼、鋁、鎵、銦、磷、砷、銻、釷和碲所構成的群組的元素；

F是至少一選自於由一稀土元素、鈦、鋳、鈳、鈹、鈳、鋁、鎵、銦、鈳、矽、鍺和鉛所構成的群組的元素；

G是至少一選自於由銀、金、鈺、銻、鈹、銻、銻、鉑和汞所構成的群組的元素；

a是自0.05至7；

b是自0.1至7；

c是自0.01至5；

d是自0.1至12；

e是自0.01至0.1；

f是自0至5；

g是自0至0.2；

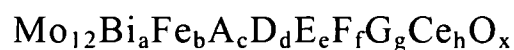
h是自0.01至5；以及

x是一需要滿足其他組成元素的價要求的氧原子的數目，

其中該催化組成物包括至少約15% m-相加t-相(以重量計)並且具有一為0.45或更大的m-相比m-相加t-相的重量比，其中m-相和t-相的數量使用x射線繞射和一經修飾的裏特沃爾德(Rietveld)分析模型而被測定，其中該經修飾的裏特沃爾德分析模型包括4個主要相，

其中該催化組成物對於提供一為82或更大的丙烯腈產率(%AN)以及一為88或更多的丙烯腈產率(%AN)加乙腈產率(%ACN)加氰化氫產率(%HCN)是有效的。

2. 如申請專利範圍第1項的催化組成物，其中該催化劑組成物包括一選自於由氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦或它們的混合物所構成的群組的支撐物。
3. 如申請專利範圍第1項的催化組成物，其中該催化組成物包括至少約18% m-相加t-相(以重量計)。
4. 如申請專利範圍第3項的催化組成物，其中該催化組成物包括至少約20% m-相加t-相(以重量計)。
5. 如申請專利範圍第4項的催化組成物，其中該催化組成物包括至少約22% m-相加t-相(以重量計)。
6. 如申請專利範圍第1項的催化組成物，其中該丙烯腈產率(%AN)是83或更大。
7. 一種用於生產丙烯腈的方法，其包含有在一金屬氧化物催化劑的存在下令呈一氣相的丙烯、氮和氧接觸，該金屬氧化物催化劑具有一下列化學式：



其中A是至少一選自於由鈉、鉀、銣和銈所構成的

群組的元素；

D是至少一選自於由鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈣、鋇、鎘和鋇所構成的群組的元素；

E是至少一選自於由鉻、鎢、硼、鋁、鎳、銦、磷、砷、銻、釩和碲所構成的群組的元素；

F是至少一選自於由一稀土元素、鈦、鋳、鈳、鈹、鈳、鋁、鎳、銦、鈳、矽、鍺和鉛所構成的群組的元素；

G是至少一選自於由銀、金、鈺、銻、鈹、鐵、銻、鉑和汞所構成的群組的元素；

a是自 0.05 至 7；

b是自 0.1 至 7；

c是自 0.01 至 5；

d是自 0.1 至 12；

e是自 0.01 至 0.1；

f是自 0 至 5；

g是自 0 至 0.2；

h是自 0.01 至 5；以及

x是一需要滿足其他組成元素的價要求的氧原子的數目，

其中該催化組成物包括至少約 15% m-相加t-相(以重量計)並且具有一為 0.45 或更大的m-相比m-相加t-相的重量比，其中m-相和t-相的數量使用x射線繞射和一經修飾的裏特沃爾德分析模型而被測定，其中該經修飾的裏特沃爾德分析模型包括4個主要相，

- 其中該催化組成物對於提供一為82或更大的丙烯腈產率(%AN)以及一為88或更多的丙烯腈產率(%AN)加乙腈產率(%ACN)加氰化氫(%HCN)是有效的。
8. 如申請專利範圍第7項的方法，其中該催化劑組成物包括一選自於由氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦或它們的混合物所構成的群組的支撐物。
 9. 如申請專利範圍第7項的方法，其中該催化組成物包括至少約18% m-相加t-相(以重量計)。
 10. 如申請專利範圍第9項的方法，其中該催化組成物包括至少約20% m-相加t-相(以重量計)。
 11. 如申請專利範圍第10項的方法，其中該催化組成物包括至少約22% m-相加t-相(以重量計)。
 12. 如申請專利範圍第7項的方法，其中該丙烯腈產率(%AN)是83或更大。