

公告本

發明專利說明書

(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：93110111

※申請日期：93.4.12

※IPC 分類：B01J23/28 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於將乙烷及/或乙烯選擇性氧化成乙酸的催化劑組成物及方法

CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR THE SELECTIVE
OXIDATION OF ETHANE AND/OR ETHYLENE TO ACETIC ACID

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

BP 化學有限公司 / BP CHEMICALS LIMITED

代表人：(中文/英文)

戴伊 蘇珊 J. / DAY, SUSAN JANET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國密德塞斯桑伯里-昂-泰晤士·查特席路

Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, England

國籍：(中文/英文)

英國 / UK

參、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 伯拉迪爾 詹姆士 F. / BRAZDIL, JAMES FRANK

2. 喬治 理察 J. / GEORGE, RICHARD J.

3. 羅森 布魯斯 I. / ROSEN, BRUCE I.

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國伊利諾州格蘭艾里·馬斯頓大道 22W061 號

22W061 Marston Avenue, Glen Ellyn, Illinois 60137, U.S.A.

2. 美國伊利諾州歐斯維哥·北福克斯察斯道 216 號

216 Fox Chase Drive North, Oswego, Illinois 60543, U.S.A.

2. 美國伊利諾州歐斯維哥·北福克斯察斯道 216 號

216 Fox Chase Drive North, Oswego, Illinois 60543, U.S.A.

3. 美國伊利諾州公園脊·南克奈特大道 905 號

905 S. Knight Ave., Park Ridge, Illinois 60068, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國/U. S. A.

肆、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. 美國；2003,06,10；60/477,016

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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。

2. 美國伊利諾州歐斯維哥·北福克斯察斯道 216 號

216 Fox Chase Drive North, Oswego, Illinois 60543, U.S.A.

3. 美國伊利諾州公園脊·南克奈特大道 905 號

905 S. Knight Ave., Park Ridge, Illinois 60068, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國/U. S. A.

肆、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. 美國；2003,06,10；60/477,016

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種用於將乙烷選擇性氧化成乙酸及/
或將乙烯選擇性氧化成乙酸的催化劑組成物，以及有關一
5 種用於使用前述之催化劑組成物以生產乙酸的方法。

【先前技術】

由例如，US 4,250,346、EP-A-1043064、WO 99/20592
與DE 196 30 832等習知技術中可知一種含有與氧結合之
鉬、鈮及鈮的催化劑組成物，其係用以藉氧化乙烷及/或乙
10 烯而生產乙酸。

美國專利第4,250,346號係揭示於氣相反應中，在溫度
低於約550°C下，使用一作為催化劑之組成物，而將乙烷選
擇性脫氫成乙烯與乙酸的作用，該催化劑組成物包含呈
 $Mo_aX_bY_c$ 比例之元素鉬、X與Y，其中X為Cr、Mn、Nb、Ta、
15 Ti、V及/或W，且較佳為Mn、Nb、V及/或W；Y為Bi、Ce、
Co、Cu、Fe、K、Mg、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl及/或
U，且較佳為Sb、Ce及/或U；a為1；b為0.05至1.0；且c為0
至2，且較佳為0.05至1.0，但Co、Ni及/或Fe之c的總值係低
於0.5。

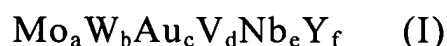
20 WO 99/20592係有關一種在高溫下，於一催化劑組成物
存在下，自乙烷、乙烯或其等之混合物與氧，選擇性生產
乙酸的方法，該催化劑組成物具有下式 $Mo_aPd_bX_cY_d$ ，其中
X表示一或多種Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V、Te與W；Y表示
一或多種B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、

Ir、Cu、Ag、Au、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、
Sr、Ba、Nb、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl與U，
且 $a=1$ ， $b=0.0001$ 至 0.01 ， $c=0.4$ 至 1 ，且 $d=0.005$ 至 1 。

德國專利申請案DE 196 30 832 A1係有關一種相似的
5 催化劑組成物，其中 $a=1$ ， $b>0$ ， $c>0$ 且 $d=0$ 至 2 。較佳為
 $a=1$ 、 $b=0.0001$ 至 0.5 ， $c=0.1$ 至 1.0 且 $d=0$ 至 1.0 。

WO 99/20592與DE 196 30 832二者中之催化劑組成物
需要鈀的存在。

EP-A-1043064揭示一種用於將乙烷氧化成乙烯及/或
10 乙酸，及/或將乙烯氧化成乙酸之催化劑組成物，其包含與
氧結合之下列元素：鉬、鈳、鈮與金，而無鈀的存在，其
係依據下列之經驗式：



其中Y為一或多種選自於由下列之元素所構成之組群
15 中：Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、
Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、
Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、
U、Re、Te與La； a 、 b 、 c 、 d 、 e 與 f 係表示元素之克原子比
例，以使得： $0 < a \leq 1$ ； $0 \leq b < 1$ 且 $a + b = 1$ ； $10^{-5} < c$
20 ≤ 0.02 ； $0 < d \leq 2$ ； $0 < e \leq 1$ ；且 $0 \leq f \leq 2$ 。

仍存在一發展一用於將乙烷及/或乙烯氧化成乙酸之
催化劑組成物的需求，該催化劑組成物對乙酸具有高選擇
性，且其中不需使用貴金屬，諸如Pd與Au。

已驚人地發現，藉使用一含有與氧結合之鉬、鈳、鈮

與鈦之催化劑組成物，可在增加乙酸之選擇性下，將乙烷及/或乙烯氧化成乙酸。再者，已發現，可能可藉使用本發明之催化劑組成物，以達到對乙酸之高選擇性與對乙烯之降低的選擇性。

5 **【發明內容】**

因此，本發明之第一目的係在提供一種用於將乙烷及/或乙烯氧化成乙酸之催化劑組成物，該催化劑組成物包含與氧結合之具有下列經驗式之鉬、鈳、鈮與鈦元素：



10 其中Y為一或多種選自於由下列之元素所構成之組群中：Cr、Mn、Ta、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te、La、Au與Pd；

15 a、b、c、d、e與f係表示元素之克原子比例，以使得，

$$0 < a \leq 1 ; 0 \leq b < 1 \text{ 且 } a + b = 1 ;$$

$$0.05 < c \leq 2 ;$$

$$0 < d \leq 2 ;$$

$$0 < e \leq 1 ; \text{ 且}$$

20 $0 \leq f \leq 2。$

包括於式(I)中之催化劑組成物包括：





較佳為 $a > 0.01$ 。較佳為 $d > 0.1$ 。較佳為 $e > 0.01$ 。較佳為 $e \leq 0.5$ 。較佳為 $f \geq 0.01$ 。較佳為 $f \leq 0.5$ 。

當存在有 Y 時，Y 較佳係選自於由 Bi、Ca、Ce、Cu、K、

5 P、Sb、La 與 Te 所構成之組群中。

依據本發明之催化劑組成物包含有鈦元素。

對於乙酸之高選擇性可藉使用本發明之催化劑組成物而有利地達成，其中該催化劑組成物係實質上不存在有貴金屬。

10 於一具體實施例中，本發明之催化劑組成物係實質上不含貴金屬，諸如，Pd 及/或 Au。

本發明之第二目的係有關於一種用於製備本發明第一目的之催化劑組成物的方法，其包括下列步驟：

(a) 形成一配置在一溶液中之混合物，該混合物含有
15 鉬、鈮、鈮、鈦、任擇的鎢與任擇的 Y；

(b) 乾燥該混合物，以形成一乾燥的固體物質；以及

(c) 鍛燒該乾燥的固體物質，以形成該催化劑組成物。

包含鉬、鈮、鈮、鈦、任擇的鎢與任擇的 Y 之混合物係適當地藉將各金屬之化合物及/或錯合物混合於一合適之
20 溶劑中而形成。溶劑較佳係為水，且該混合物更佳係為一水溶液，其具有 1 到 12 之 pH 值，更佳係 2 至 8，且溫度在 20 °C 至 100 °C。

鉬較佳係以鉍鹽形式(諸如，庚鉍酸鉍)或鉍之有機酸形式(諸如，乙酸鹽及草酸鹽)被引入至混合物中。其他可使用

之鉬化合物包括例如氧化鉬、鉬酸及/或氯化鉬。

釩較佳係以鉍鹽形式(諸如，偏釩酸鉍或癸釩酸鉍)或釩之有機酸形式(諸如，乙酸鹽及草酸鹽)被引入至混合物中。其他可使用之釩化合物包括例如氧化釩或硫酸釩。

- 5 鈮較佳係以鉍鹽形式(諸如，草酸鈮鉍)被引入至混合物中。可使用其他鈮化合物，諸如氯化鈮，較佳係為一與草酸鹽、羧酸或相似之配位化合物錯合之鈮化合物，以增加其穩定性。

- 10 催化劑組成物之鈦組份係以可溶或活化前驅物之形式(諸如，鹵化物或醇鹽)被引入至混合物中。催化劑組成物之鈦組份更佳係以烷氧基鈦，最佳係以異丙氧基鈦形式被引入至混合物中。

- 15 一般而言，含有該等元素之化合物的混合物係藉溶化足量之可溶化合物並分散任何不可溶之化合物而製備，以於催化劑組成物中獲得所欲之元素的克原子比例。溶劑係藉乾燥(較佳係藉噴霧乾燥)而自混合物移除，以形成一乾燥固體材料。而後，鍛燒該經乾燥之固體材料，以形成催化劑組成物。鍛燒較佳係適當地在空氣或氧氣中，藉從200°C加熱至550°C而進行1分鐘至24小時。

- 20 本發明之催化劑組成物可為支撐性或非支撐性。合適支撐體包括氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、鈦矽酸鹽、氧化鋯、碳化矽及其等之二或多種混合物，較佳係為氧化矽。鈦可存在於一支撐體催化劑組成物中，作為支撐體上之催化劑組成物之一組份，以及作為支撐體本身(諸如二氧化鈦支撐體)之一組

份，或作為含鈦之撐體之一部份(例如，作為一包含二氧化鈦與氧化矽撐體二者之混合撐體之一部份)，或作為鈦矽酸鹽撐體之一部份。

當於撐體上使用時，催化劑組成物典型包含催化劑組成物與撐體之總重的至少約10%及/或高至約80% (其餘係為撐體物質)。催化劑組成物較佳包含催化劑組成物與撐體之總重的至少40 wt%及/或高至催化劑組成物與撐體之總重的60 wt%。

當於撐體上使用時，該撐體催化劑組成物可依本發明第二目的之方法，藉添加一撐體物質或一其之合適的前驅物(諸如，溶膠，例如，氧化矽溶膠)至該含有鉬、釩、鈮、鈦、任擇的鎢與任擇的Y之混合物中而製備。撐體物質或其合適的前驅物可在任何合適的階段加入，諸如於混合物乾燥期間、於混合物部份乾燥之後。撐體物質或其合適的前驅物較佳係在步驟(b)之乾燥混合物之前，引入混合物中，更佳係在步驟(a)之混合物形成期間引入該撐體物質或其之合適的前驅物，以使得該撐體物質或其之合適的前驅物形成該步驟(a)中所形成之混合物的一組份。

用於製備催化劑組成物之適當方法的其他詳盡內容可見於如EP-A-0166438中，其等之內容係併於此以供參考。

於本發明之第三目的中，其係提供一種用於自一包含乙烷及/或乙烯之氣相混合物中選擇性生產乙酸的方法，該方法包含在升溫下，於前述之催化劑組成物存在下，令該氣相混合物與一含氧分子之氣體接觸。

饋入氣體包含乙烷及/或乙烯，較佳為乙烷。

乙烷及/或乙烯可各自以實質純化形式使用，或與一或多種之氮、甲烷、二氧化碳及呈蒸汽形式之水(其可以大量存在，例如大於5體積%)混合使用，或與一或多種氫、一氧化碳、C₃/C₄烯烴與烯烴類(其可少量存在，例如低於5體積%)混合使用。

含氧分子之氣體可為空氣或氧分子比空氣更多或更少之氣體，如氧氣。合適之氣體可為如以合適之稀釋劑(如，氮)稀釋之氧。

10 除了乙烷及/或乙烯與含氧分子之氣體外，較佳係饋入水(蒸汽)，因為此可增進對乙酸的選擇性。

升溫可合適地在200至500°C的範圍間，較佳係自200至400°C。

15 壓力可合適地為大氣壓或超大氣壓，如在1至50巴的範圍間，較佳係自1至30巴。

第三目的之方法可為一固定床或一流化床方法。

操作條件及其他可應用於完成本發明之資料可見於前述習知技術中，例如，美國專利第4,250,346案。

20 使用本發明之催化劑組成物時，乙酸之高選擇性可結合對乙烯之低選擇性(如果有的話)而達成。典型上而言，使用本發明之催化劑組成物時，乙酸之選擇性係至少為50 mol%，較佳係至少為55 mol%，且最佳係至少為60 mol%。

典型上而言，使用本發明之催化劑組成物時，對乙烯之選擇性係低於30 mol%，較佳係低於20 mol%，且更佳係

低於10 mol%。

使用本發明之催化劑組成物時，乙酸之選擇性較佳係至少為60 mol%，且對乙烯的選擇性係低於10 mol%。

此處所使用之選擇性係指一百分比，其反應與所形成之產物中之總碳相比之所產生之所欲的乙酸產量：

$$\% \text{ 選擇性} = 100 * \text{所得之乙酸的莫耳數} / S$$

其中S = 流出物中除了烷類外，所有含碳產物之莫耳酸當量數之總和(以碳為基礎)。

【實施方式】

10 本發明將參照下列實施例而作進一步說明。

催化劑的製備

依據本發明之實施例

催化劑A： $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.529}\text{Nb}_{0.124}\text{Au}_{0.0012}\text{Ti}_{0.331}\text{O}_x$

製備下列三種溶液：

15 溶液A：在45°C下，將 214 g 之庚鈳酸鉍溶於250 g 的水中，並攪拌之。

溶液B：於2-升之燒杯中，將75 g 之偏鈳酸鉍加至725 g 的水中，並加熱至80°C。偏鈳酸鉍未完全溶解。

20 溶液C：於6-升之不銹鋼燒杯中，將74 g之草酸鈳鉍加至275 g之水中，並加熱至45°C。於30分鐘內形成一溶膠。

溶液C係加入至溶液B中，且在80°C下水解30分鐘。而後，將溶液A加至溶液C與溶液B之混合物中，並在中溫下攪拌15分鐘，以獲得一淤漿。將0.425 g之 AuCl_3 加至淤漿中，以獲得一含有Mo、V、Nb與Au之淤漿。而後，將638

克之氧化矽溶膠 (Nalco 41 D01)加至攪拌的淤漿中。於50℃下，將111克之異丙氧基鈦滴加至淤漿中。固體百分比係調整至約36 %。於10,000 rpm下，均質化淤漿約2分鐘。於均質化溶液後即在微-Niro噴霧乾燥機中進行噴霧乾燥，以形成經噴霧乾燥之撐體催化劑組成物。所使用之噴霧乾燥條件如下：290℃之入口溫度與138℃之出口溫度。而後，於靜態隔焰爐中，在空氣中且375℃下，鍛燒該經噴霧乾燥之撐體催化劑組成物達3個小時。所得之經噴霧乾燥之撐體催化劑組成物(催化劑A)具有於氧化矽上之 $\text{Mo}_{60.5}\text{V}_{32}\text{Nb}_{7.5}\text{Au}_{0.07}\text{Ti}_{20}\text{O}_x$ 的標稱組成物，且具有催化劑總重之44%的標稱金屬載量。該撐體催化劑組成物具有 $32\text{m}^2/\text{g}$ 之表面積與 1.15 g/cm^3 之密度。

催化劑B： $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.529}\text{Nb}_{0.124}\text{Ti}_{0.331}\text{O}_x$

催化劑B具有與催化劑A相似的標稱組成物，但不添加金。催化劑B係以催化劑A所述之方法而製備，但不添加 AuCl_3 。該經噴霧乾燥之撐體催化劑組成物B具有於氧化矽上之 $\text{Mo}_{60.5}\text{V}_{32}\text{Nb}_{7.5}\text{Ti}_{20}\text{O}_x$ 的標稱組成物，且具有催化劑總重之44%的標稱金屬載量。該撐體催化劑組成物B具有 1.16 g/cm^3 之密度(且預期其具有約 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積(未測定))。

20 非依據本發明之實施例

比較性催化劑1： $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.529}\text{Nb}_{0.124}\text{O}_x$

比較性催化劑1具有與催化劑A與B相似之標稱組成物，但不添加金或鈦。比較性催化劑1係以催化劑A所述之方法製備，但不添加 AuCl_3 或異丙氧基鈦。

所得之經噴霧乾燥的撐體催化劑組成物具有於氧化矽上之 $\text{Mo}_{60.5}\text{V}_{32}\text{Nb}_{7.5}\text{O}_x$ 之標稱組成物，且具有催化劑總重之50% 的標稱金屬載量。該撐體催化劑組成物具有 $28 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積與 $1.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之密度。

5 比較性催化劑2： $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.529}\text{Nb}_{0.124}\text{Au}_{0.0012}\text{O}_x$

比較性催化劑2具有與催化劑A相似之標稱組成物，但不添加鈦。比較性催化劑2係以催化劑A所述之方法製備，但不添加異丙氧基鈦。

10 所得之經噴霧乾燥的撐體催化劑組成物具有於氧化矽上之 $\text{Mo}_{60.5}\text{V}_{32}\text{Nb}_{7.5}\text{Au}_{0.07}\text{O}_x$ 之標稱組成物，且具有催化劑總重之50% 的標稱金屬載量。該撐體催化劑組成物具有 $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積與 $1.21 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之密度。

比較性催化劑3： $\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.529}\text{Nb}_{0.12}\text{Au}_{0.0012}\text{Pd}_{0.0001}\text{O}_x$

15 除了添加鈹成份外，比較性催化劑3具有與比較性催化劑2相似之標稱組成物。除了於氯化金(III)後直接加入 0.0124g 之氯化鈹(IV)及不添加異丙氧基鈦外，比較性催化劑3係以催化劑A所述之方法製備。

20 所得之經噴霧乾燥之撐體催化劑組成物具有於氧化矽上之 $\text{Mo}_{60.5}\text{V}_{32}\text{Nb}_{7.5}\text{Au}_{0.07}\text{Pd}_{0.007}\text{O}_x$ 的標稱組成物，且具有催化劑總重之50% 的標稱金屬載量。該撐體催化劑組成物具有 $24 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積與 $1.23 \text{ g}/\text{cm}^3$ 之密度。

催化劑測試

欲被測試之催化劑係過篩，以獲得一70% 230/325網目(50/50)、25% 微粒(微細)與5% 之大於170網目之特定顆粒

尺寸分佈(psd)。10克的催化劑與具有相同顆粒尺寸分佈 (St Gobain SA 539 α 氧化鋁，43g，密度1.27 g/ml)的惰性稀釋劑係被添加至40 cc 的流體床反應器中。反應典型係在 310°C 與320°C 溫度之間與16 barg之反應壓力下進行。乙

5 烷、乙烯(以模擬乙烯之再循環)、氮與氧的混合物係被饋送至反應器中，該反應器係使用布魯克質量流控制器。水係藉蒸發作用而加入，並在反應區之前與饋入氣體混合而加入。取樣揮發的反應器流出物並以氣液色層分析法分析。濃縮水與乙酸，並以氣液色層分析法分析。反應床之溫度

10 係藉一可移動之熱電偶監控。

結果

實施例A

催化劑A係在下述表A的條件下測試：

15

表A 進行條件(饋入之mol %)

壓 力	最大溫 度	總流 量	GHSV	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂ O	O ₂	N ₂
Barg	°C	ml/min	h-1					
16	311-316	428	3240	60.2	5.2	5.0	6.5	23.3

於測試期間，有一初始時期，於初始時期期間，乙酸之時空產率(STY)與氧的轉換增加，但乙烯之STY係降低。

20 於此時期後，催化劑A係被置放，以製備乙酸與低量的乙

烯。於生產過程之100-180小時之間，平均選擇性資料係顯示於下表1中。

實施例B

- 5 催化劑B係在下述表B的條件下測試：

表B 進行條件(饋入之mol %)

壓力	最大溫度	總流量	GHSV	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂ O	O ₂	N ₂
Ba rg	°C	ml/min	h-1					
16	310-320	428	3200	60.2	5.0	5.0	6.5	23.3

- 10 催化劑B顯示與催化劑A相似之變化，其中於測試期間，有一初始時期，於初始時期期間，乙酸之時空產率(STY)與氧的轉換增加，但乙烯之STY降低，於此時期後，催化劑B係被放置，以生產乙酸，並有少量的乙烯。於生產過程之100-180小時之間，平均選擇性資料係顯示於下表1中。

15 比較性催化劑

比較性催化劑1至3係在與催化劑A與B相似之條件下測試。平均選擇性資料係顯示於下表1中。

表 1

實施例	乙酸選擇性	乙烯選擇性	CO _x 選擇性
實施例 A (催化劑 A)	56%	14%	29%
實施例 B (催化劑 B)	62%	5%	35%
比較性催化劑 1	32%	58%	10%
比較性催化劑 2	33%	56%	11%
比較性催化劑 3	50%	34%	16%

由表1可知，於使用本發明之催化劑組成物時，可達到對乙酸之高選擇性與具有對乙烯之降低的選擇性。催化劑B之資料顯示，對於乙酸之高選擇性可藉使用本發明之催化劑組成物(其中係不存在有貴金屬，諸如，Pd與Au)而有利地達成。

【圖式簡單說明】

(無)

10 【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

伍、中文發明摘要：

一種氧化催化劑組成物，其包含鉬、釩、鈮與鈦元素，以及一種用於製造該催化劑組成物之方法。一種用於將乙烷及/或乙烯選擇性氧化成乙酸之方法，其係使用該催化劑組成物。該催化劑組成物提供對乙酸之高選擇性與對乙烯之降低的選擇性。

陸、英文發明摘要：

An oxide catalyst composition comprising the elements molybdenum, vanadium, niobium and titanium and a process for making the catalyst composition. A process for the selective oxidation of ethane and/or ethylene to acetic acid using the catalyst composition. The catalyst composition provides high selectivity to acetic acid with reduced selectivity to ethylene.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

拾、申請專利範圍：

雙面影印

1. 一種用於將乙烷及/或乙烯氧化成乙酸之催化劑組成物，該組成物係由下列所構成者：依據如下實驗式，與氧結合之鉬、鈮、鈮與鈦元素：



其中Y 為一或多種選自於由下列之元素所構成之組群中：Cr、Ta、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Si、Sn、Tl、U、Re、La、Au與Pd；

a、b、c、d、e與f係表示該等元素之克原子比例，而使得：

$$0 < a \leq 1 ; 0 \leq b < 1 \text{ 且 } a + b = 1 ;$$

$$0.05 < c \leq 2 ;$$

$$0 < d \leq 2 ;$$

$$0 < e \leq 1 ; \text{ 且}$$

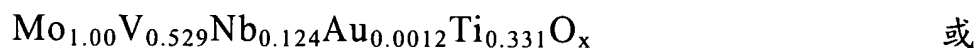
$$0 \leq f \leq 2 .$$

2. 如申請專利範圍第1項之催化劑組成物，其中式(I)係選自於由 $\text{Mo}_a\text{Ti}_c\text{V}_d\text{Nb}_e\text{Y}_f$ 、 $\text{Mo}_a\text{W}_b\text{Ti}_c\text{V}_d\text{Nb}_e$ 及 $\text{Mo}_a\text{Ti}_c\text{V}_d\text{Nb}_e$ 所構成之組群中。
3. 如申請專利範圍第1或2項之催化劑組成物，其中 $0.01 < a \leq 1$ ， $0.1 < d \leq 2$ ，且e係選自於由 $0.01 < e \leq 1$ 、 $0.01 < e \leq 0.5$ 與 $0 < e \leq 0.5$ 所構成之組群中，且f係選自於由 $0.01 \leq f \leq 2$ 、 $0 \leq f \leq 0.5$ 與 0.01

$\leq f \leq 0.5$ 所構成之組群中。

4. 如申請專利範圍第1或2項之催化劑組成物，其中Y係選自於由Bi、Ca、Ce、Cu、K、P與La所構成之組群中。
5. 如申請專利範圍第3項之催化劑組成物，其中Y係選自於由Bi、Ca、Ce、Cu、K、P與La所構成之組群中。

6. 如申請專利範圍第1項之催化劑組成物，其具有下式：



$\text{Mo}_{1.00}\text{V}_{0.529}\text{Nb}_{0.124}\text{Ti}_{0.331}\text{O}_x$ ，其中x係為一符合組成物中元素價數之氧的數字。

7. 如申請專利範圍第1或2項之催化劑組成物，其中該催化劑組成物實質上不具有貴金屬。

8. 如申請專利範圍第3項之催化劑組成物，其中該催化劑組成物實質上不具有貴金屬。

9. 如申請專利範圍第1或2項之催化劑組成物，其中該催化劑組成物係為一撐體催化劑。

10. 如申請專利範圍第9項之催化劑組成物，其中該撐體係選自於由氧化矽、氧化鋁、含鈦撐體、二氧化鈦，鈦矽酸鹽、氧化鋇、碳化矽及其等之混合物所構成之組群中。

11. 如申請專利範圍第10項之催化劑組成物，其中該撐體係選自於由氧化矽、含鈦撐體及其等之混合物所構成之組群中。

12. 一種用於製備如申請專利範圍第1項之催化劑組成物的方法，包含下列步驟：

(a) 形成一於一溶液中之混合物，該混合物含有
鉬、釩、鈮、鈦、任擇地鎢與任擇地Y；

(b) 乾燥該混合物，以形成一乾燥的固體物質；以
及

5 (c) 鍛燒該乾燥的固體物質，以形成該催化劑組成
物。

13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該混合物係藉將
各金屬之化合物及/或錯合物混合於一合適的溶劑中而
形成。

10 14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該溶劑為水。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該混合物為一水
溶液，其具有1到12之pH值範圍。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該pH值係在2至8。

15 17. 如申請專利範圍第15或16項之方法，其中該溶液之溫
度係在20°C至100°C。

18. 如申請專利範圍第12至16項中任一項之方法，其中該
混合物之乾燥包含噴霧乾燥。

19. 如申請專利範圍第12至16項中任一項之方法，其中該
鍛燒包含將該乾燥之固體加熱至200至550°C之溫度，
20 歷時1分鐘至24 個小時。

20. 如申請專利範圍第12至16項中任一項之方法，其中一
撐體物質或其之前驅物係在步驟(a)或步驟(b)中加入
至混合物中。

21. 一種自一包含乙烷及/或乙烯之氣相混合物選擇性生產

乙酸的方法，該方法包含在升溫下，於申請專利範圍第1項之催化劑組成物或由申請專利範圍第12項之方法所製備之催化劑組成物的存在下，令該氣相混合物與一含氧分子之氣體接觸。

5 22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中乙烷與任擇地乙烯係被氧化成乙酸。

23. 如申請專利範圍第21或22項之方法，其中該氣相混合物係在水的存在下，與該含氧分子之氣體接觸。

10 24. 如申請專利範圍第21或22項之方法，其中該方法係為一固定床或流化床方法。

25. 如申請專利範圍第21或22項之方法，其中對乙酸之選擇性係至少為50 mol %。

26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中對乙酸之選擇性係至少為60 mol%。

15 27. 如申請專利範圍第21或22項之方法，其中乙烯係被產生，且對乙烯的選擇性係低於30 mol%。

28. 如申請專利範圍第26項之方法，其中對乙烯之選擇性係低於20 mol%。

20 29. 如申請專利範圍第25項之方法，其中對乙烯之選擇性係低於30 mol%。