

# 發明專利說明書

200536607

(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：94105P7P

※ 申請日期：94.3.1

※IPC 分類：B01J 3/16

## 一、發明名稱：(中文/英文)

經改質催化劑及方法

MODIFIED CATALYSTS AND PROCESS

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬克 S 亞德勒

ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號

PATENT DEPARTMENT 100 INDEPENDENCE MALL WEST,

PHILADELPHIA, PA. 19106-2399, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 安妮 梅 佳芙妮

GAFFNEY, ANNE MAE

2. 洛希 宋

SONG, RUOZHI

3. 山佳 查特維迪

CHATURVEDI, SANJAY

4. 史考特 韓

HAN, SCOTT

5. 佛南杜 安東尼奧 皮梭 卡佛坎迪

CAVALCANTI, FERNANDO ANTONIO PESSOA

6. 艾希 梅 維克里

VICKERY, ELSIE MAE

國 籍：(中文/英文)

1.2.4.6.均美國 U.S.A.

3.印度 INDIA

5.巴西 BRAZIL

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年03月10日；60/552,054

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

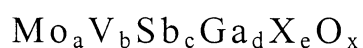
### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於將用於經由汽相氧化作用將烷、烯及其混合物催化轉化為其對應之氧化物，包括其之不飽和羧酸及酯之金屬氧化物催化劑改質，及因而相較於對應之未改質金屬氧化物催化劑將其改良。特定言之，本發明係關於製備得之金屬氧化物催化劑的化學及/或物理改質，其依序改良其之將烷、烯及其混合物轉化為其對應之氧化物的效率和選擇性。本發明進一步關於經處理的混合金屬氧化物催化劑；經處理混合金屬氧化物催化劑之製備方法及於汽相催化程序，包括烷、烯及其混合物之催化氧化作用中使用經處理金屬氧化物催化劑之方法。

### 【先前技術】

烯之選擇性部分氧化成不飽和羧酸及其對應之酯係一重要的商業製程。然而，烷之選擇性及有效率地部分氧化/脫氫成包括烯烴、不飽和羧酸及不飽和羧酸酯之產物主要由於最佳的催化劑而未最佳化，且催化程序仍有許多挑戰待克服。

美國專利第6,043,185號揭示一種有用於藉由選自丙烷及異丁烷之石蠟與分子氧及氮於汽相中之催化反應經由反應物於反應區中與催化劑之催化性接觸而製造丙烯腈或甲基丙烯腈之催化劑，其中該催化劑具有以下的實驗式



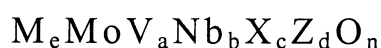
其中 X 係 As、Te、Se、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Cr、Mn、

Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、B、In、Ce、Re、Ir、Ge、Sn、Bi、Y、Pr、鹼金屬及鹼土金屬之一或多者；及當  $a=1$  時， $b=0.0$  至  $0.99$ ， $c=0.01$  至  $0.9$ ， $d=0.01$  至  $0.5$ ， $e=0.0$  至  $1.0$ ，及  $x$  係由存在陽離子之氧化態所決定。氮被使用作為與共反應物烷及分子氧之反應物，然而，其並未揭示於製備得催化劑之後或於開始催化程序之前利用氮處理氧化催化劑。儘管有提供用於將烷氧化成不飽和羧酸之新穎及改良催化劑之以上指出及其他的嘗試，但尚未嘗試將用於製程的現有催化劑改質。此外，提供此種催化氧化作用之商業可行方法的一項阻礙係要確認出可提供適當轉化率及適當選擇性之最佳的催化劑、多種催化劑或催化劑系統，其依序提供相關之不飽和產物的足夠產率。

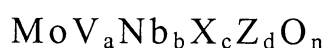
### 【發明內容】

本發明人發現經由使用有用於將烷、烯及其混合物轉化為其對應之氧化物之製備得之混合金屬氧化物催化劑接受化學、物理及化學和物理處理之組合(稱為製備得催化劑之「後處理」)將製備得之催化劑改質可導致在此種轉化中之催化劑效率和選擇性之意料之外的改良及催化劑性質，包括催化劑結構、密度和表面積相較於未改質催化劑之意料之外的變化。發明人進一步發現，例如，經改質(經後處理)之混合金屬氧化物催化劑意料之外地提供氧化物包括不飽和羧酸自其對應之烷在恒定烷轉化率下相較於對應之未改質(未經處理)混合金屬氧化物催化劑之改良的選擇性和產率。

因此，提供一種經改質催化劑，其包括：使用一或多種化學處理、一或多種物理處理或一或多種化學及物理處理之組合改變之一或多種金屬氧化物催化劑，其中該經改質催化劑呈現化學、物理及結構性質的一或多種差異，包括相較於未改質催化劑之改良的催化劑性能及催化劑性質。根據一具體實施例，經改質催化劑包括一或多種具有以下實驗式之經改質的混合金屬氧化物催化劑：



其中  $M_e$  係至少一或多種化學改質劑， $X$  係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素， $Z$  係選自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，及  $n$ 、 $e$  係由其他元素之氧化態所決定。根據一個別的具體實施例，經改質催化劑包括一或多種具有以下實驗式之經改質的混合金屬氧化物催化劑：



其中  $X$  係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素， $Z$  係選自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ； $n$  係由其他元素之氧化態所決定，及其中該經改質催化劑相

較於包括對應之具有前述實驗式之一或多種經改質混合金屬氧化物催化劑之未經改質催化劑具有改良的催化性能特性及催化劑性質。化學處理包括一或多種化學改質劑，物理處理包括，但不限於，冷卻、極冷冷卻、壓力冷卻、於壓力下壓實、高壓對模成型、熱解(亦稱為聚合物熔失(burn off))、於極冷溫度下機械研磨、於極冷溫度下高剪力研磨、極冷研磨、極冷密實化、極冷加壓、極冷破碎、極冷切料、變形、洗塗、模塑、成型、成形、鑄塑、機器加工、層合、拉伸、擠塑、裂化(lobalizing)、浸泡、形成球體(球化)、漿化、極冷漿化、製備帶殼催化劑(殼化)、多重塗布、電解、電沈積、組合、泡沫化、極冷流體化、極冷噴霧、熱噴霧、電漿噴霧、蒸氣沈積、吸附、燒蝕、玻化、燒結、極冷燒結、熔融、煅製、結晶、催化劑晶體結構之任何改變、多晶化、再結晶、催化劑之任何表面處理、催化劑表面結構之任何改變、催化劑孔隙度之任何改變、催化劑表面積之任何改變、催化劑密度之任何改變、整體催化劑結構之任何改變、減小主要催化劑顆粒之顆粒大小結合催化劑之冷卻或熱解，及化學和物理處理之任何組合，包括但不限於，溶劑萃取、索司勒(Soxhlet)萃取、分批溶劑萃取、連續流動溶劑萃取、於超臨界溶劑中萃取、使催化劑與包括溶劑之一或多種瀝濾劑接觸、改變催化劑pH、使用於修飾催化劑表面結構之任何化學處理、於超臨界溶劑中機械研磨、化學吸收一或多種化學試劑、使用選自有機溶劑之一或多種溶劑的超音波化諸如醇及胺超

音波化及任何使用在超臨界條件下之溶劑的物理處理。根據一個別的具體實施例，經改質催化劑包括已經改質催化劑之一或多種進一步的化學及/或物理處理。

本發明亦提供一種改良金屬氧化物催化劑之一或多種性能特性之方法，其包括下列步驟：

- a) 製備或取得一或多種金屬氧化物催化劑；
- b) 利用一或多種化學處理、一或多種物理處理及一或多種化學及物理處理之組合處理一或多種金屬氧化物催化劑；及視需要
- c) 使用一或多種化學處理、一或多種物理處理及一或多種化學及物理處理之組合將一或多種經改質金屬氧化物催化劑進一步改質；

其中一或多種經改質金屬氧化物催化劑之催化劑性能特性相較於對應之一或多種未經改質金屬氧化物催化劑之性能特性獲得改良。根據一具體實施例，經改質催化劑係經改質之混合金屬氧化物催化劑，及經改質之混合金屬氧化物催化劑意料之外地提供氧化物包括不飽和羧酸自其對應之烷在恒定烷轉化率下相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化劑之改良的選擇性和產率。

本發明亦提供一種製備一或多種經改質金屬氧化物催化劑之方法，其包括下列步驟：

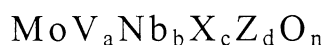
- a) 提供一或多種經製備得之金屬氧化物催化劑；
- b) 利用一或多種化學處理、一或多種物理處理及一或多種化學及物理處理之組合處理一或多種經製備得之金

屬氧化物催化劑；及視需要

- c) 使用一或多種化學處理、一或多種物理處理及一或多種化學及物理處理之組合將一或多種經改質金屬氧化物催化劑進一步改質；

其中一或多種經改質金屬氧化物催化劑之催化劑性質相較於對應之一或多種未經改質金屬氧化物催化劑之催化劑性質獲得改良。根據一具體實施例，經改質催化劑係經改質之混合金屬氧化物催化劑，及經改質之混合金屬氧化物催化劑意料之外地提供氧化物包括不飽和羧酸自其對應之烷在恒定烷轉化率下相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化劑之改良的選擇性和產率。

本發明亦提供一種製造不飽和羧酸之方法，其包括使烷、烯或烷及烯之混合物在一或多種經改質金屬氧化物催化劑之存在下進行汽相催化氧化反應，其包括使烷、烯或烷及烯之混合物與(a)一或多種金屬氧化物催化劑(b)一或多種化學處理、一或多種物理處理及一或多種化學及物理處理之組合接觸之步驟，其中使用一或多種經改質金屬氧化物催化劑之不飽和羧酸之產率和選擇性相較於一或多種對應之未經改質金屬氧化物催化劑獲得改良。根據一具體實施例，一類的經改質催化劑組成物係經由處理一或多種具有以下實驗式之經製備得之混合金屬氧化物催化劑而製得：



其中 X 係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素，Z 係選

自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，及 n 係由其他元素之氧化態所決定。

本發明亦提供一種自對應之烷、烯或對應之烷及烯製備不飽和羧酸之方法，此方法包括下列步驟：

使氣態烷、烯或烷及烯以及分子氧進入反應器，此反應器包括一或多種經改質之金屬氧化物催化劑，此一或多種經改質之金屬氧化物催化劑有效累積而將氣態烷、烯或烷及烯轉化為其對應之氣態不飽和羧酸；

其中反應器係在自  $100^{\circ}\text{C}$  至  $600^{\circ}\text{C}$  之溫度下操作。根據一具體實施例，使用一或多種經改質之混合金屬氧化物催化劑，及使用烷或烷及烯具有大於 100 毫秒之反應器滯留時間的習知反應器。根據一個別的具體實施例，使用烷或烷及烯具有不大於 100 毫秒之反應器滯留時間的短接觸時間反應器。

### 【實施方式】

文中所使用之術語「經改質催化劑」(其係相當於「經處理催化劑」，亦相當於「經後處理之催化劑」)係指一或多種製備得催化劑之任何化學、物理及一或多種化學及物理改質之組合，其係相較於對應之未經歷一或多種此等改質之催化劑(亦稱為未改質催化劑，同樣稱為未經處理之催化劑)。製備得催化劑之改質包括，但不限於，經改質

催化劑相較於對應之未改質催化劑的任何差異。催化劑的適當改質包括，例如，結構變化、光譜變化(包括特性X-射線繞射線、波峰及圖案之位置及強度)、光譜學變化、化學變化、物理變化、組成變化、物性變化、催化性質之變化、轉化有機分子之性能特性之變化、自對應反應物生成有機產物之產率之變化、催化劑活性之變化、催化劑選擇性之變化及其組合。其包括一或多種化學改質劑(例如，還原劑諸如胺)、一或多種物理程序(例如，亦稱為「極冷研磨」之於極冷溫度下之機械研磨)及一或多種化學改質劑與一或多種物理程序之組合。在任何處理術語之前的術語「極冷」係指利用冷卻、於冷凍溫度下、於極冷溫度下及使用任何極冷流體進行的任何處理。適當的極冷流體包括，但不限於，例如，任何習知之極冷劑及其他冷卻劑諸如急冷水、冰、可壓縮有機溶劑諸如氟氯烷、液態二氧化碳、液態氮、液態氬及其組合。製備得(未經處理)催化劑之適當的化學及物理改質導致烷、烯或炔及烯氧化作用之經處理催化劑效率及選擇性相較於對應之未經處理催化劑之意料之外的改良及使用經改質催化劑相較於未改質催化劑之氧化產物的改良產率。術語製備得之催化劑係指未改質催化劑。製備得之催化劑係自商業來源獲得，或係利用習知之製備方法，包括文中說明之方法製備得。術語「經處理催化劑」及「經改質催化劑」並非指示或包括經再生、經再調理及經再循環之催化劑。術語調理係指製備得金屬氧化物催化劑利用包括氫、氮、氧之氣體及其之

選定組合的習知加熱。

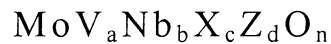
文中所使用之術語「累積轉化」係指使用本發明之一或多種經改質催化劑及經改質催化劑系統在特定的反應條件下自一或多種特定反應物產生期望的產物流。作為一說明具體實施例，將烷累積轉化為其對應之不飽和羧酸係指當在指定的反應條件下作用於包括烷及分子氧之進料流時，所利用之經改質催化劑將產生包括對應於添加烷之不飽和羧酸的產物流。根據一個別的具體實施例，本發明亦提供一種將特定烷、烯、烷及烯及其相對之氧化產物之再循環轉化最佳化之方法。

文中所使用之混合金屬氧化物催化劑係指包含多於一種金屬氧化物之催化劑。術語「催化系統」係指二或多種催化劑。舉例來說，含浸於氧化鋁擔體上之鉑金屬及氧化鈾係為催化系統以及混合金屬氧化物催化劑。兩者的又另一實例為含浸於氧化矽上之鈮金屬、氧化釩及氧化鎂。

可有用地將任何一或多種金屬氧化物催化劑改質及利用於根據本發明之含碳分子的催化轉化。根據一具體實施例，經改質催化劑係有用於將烷、烯及烷和烯之組合催化轉化為其對應之氧化物的經改質混合金屬氧化物催化劑。使用一或多種化學、物理及結合的化學及物理處理將製備得之金屬氧化物催化劑改質，以提供經改質之金屬氧化物催化劑，包括經改質的混合金屬氧化物催化劑。

根據本發明之一具體實施例，根據本發明所使用及改質之適當的製備得之催化劑係一或多種具有以下實驗式之催

化劑之混合金屬氧化物催化劑：

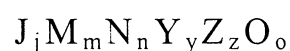


其中 X 係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素，Z 係選自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$  及 n 係由其他元素之氧化態所決定。混合金屬氧化物 (MMO) 催化劑之製備說明於美國專利第 6,383,978、6,641,996、6,518,216、6,403,525、6,407,031、6,407,280 及 6,589,907 號、美國公開申請案第 20030004379 號、美國臨時申請案序號 60/235,977、60/235,979、60/235,981、60/235,984、60/235,983、60/236,000、60/236,073、60/236,129、60/236,143、60/236,605、60/236,250、60/236,260、60/236,262、60/236,263、60/283,245、及 60/286,218 及 EP 專利編號 EP 1 080 784、EP 1 192 982、EP 1 192 983、EP 1 192 984、EP 1 192 986、EP 1 192 987、EP 1 192 988、EP 1 192 982、EP 1 249 274 及 EP 1 270 068。此種 MMO (混合金屬氧化物) 催化劑之合成係由熟悉技藝人士熟知之數種方法完成。先利用習知之方法及前述之方法製備混合金屬鹽之前驅物漿液，其包括，但不限於，例如，旋轉蒸發、於減壓下乾燥、水熱方法、共沈澱、固態合成、浸泡、初期潤濕、溶膠加工及其之組合。於製備得前驅物漿液之後，根據習知之乾燥方法包括，但不限於，例如，於

烘箱中乾燥、噴霧乾燥及冷凍乾燥，將其乾燥。然後使用熟悉技藝人士熟知之技術及前述之技術，包括，但不限於，例如，流動煅燒、靜態煅燒、旋轉煅燒及流體床煅燒，將經乾燥之前驅物煅燒而得製備得之MMO催化劑。在一些情況中，將製備得之MMO催化劑進一步研磨，以改良其之催化活性。

經注意到具有實驗式  $Mo_jV_mTe_nNb_yZ_zO_o$  或  $W_jV_mTe_nNb_yZ_zO_o$  之經促進的混合金屬氧化物(其中Z、j、m、n、y、z及o係如前所定義)尤其適用於本發明。其他適當的具體實施例係任一前述之實驗式，其中Z為Pd。前驅物溶液之適當的溶劑包括水；醇包括，但不限於，甲醇、乙醇、丙醇及二醇等等；以及技藝中已知之其他極性溶劑。一般而言水為較佳。水係任何適用於化學合成之水，包括，但不限於，蒸餾水及去離子水。存在之水量係足以使元素維持實質上於溶液中夠長的時間，以避免在製備步驟中之組合物及/或相凝析或使其減至最小的量較佳。因此，水量將根據結合材料之量及溶解度而改變。雖然可使用較低濃度的水於形成漿液，但如前所述，水量要足以確保在混合時形成水溶液較佳。

根據本發明之一個別的具體實施例，根據本發明所使用及改質之適當的製備得之混合金屬氧化物催化劑係一或多種具有以下實驗式之經促進的混合金屬氧化物催化劑：



其中J係選自由Mo及W所組成之群之至少一元素，M係選

自由V及Ce所組成之群之至少一元素，N係選自由Te、Sb及Se所組成之群之至少一元素，Y係選自由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元素，及Z係選自由Ni、Pd、Cu、Ag及Au所組成之群；及其中，當j=1時，m=0.01至1.0，n=0.01至1.0，y=0.01至1.0，z=0.001至0.1及o係視其他元素之氧化態而定。混合金屬催化劑之製備說明於美國專利第6,383,978、6,641,996、6,518,216、6,403,525、6,407,031、6,407,280及6,589,907號、美國臨時申請案序號60/235,977、60/235,979、60/235,981、60/235,984、60/235,983、60/236,000、60/236,073、60/236,129、60/236,143、60/236,605、60/236,250、60/236,260、60/236,262、60/236,263、60/283,245及60/286,218、及EP專利編號EP 1 080 784、EP 1 192 982、EP 1 192 983、EP 1 192 984、EP 1 192 986、EP 1 192 987、EP 1 192 988、EP 1 192 982及EP 1 249 274。

根據本發明之一個別的具體實施例，根據本發明所改質及使用之適當的製備得之催化劑係一或多種具有以下實驗式之混合金屬氧化物催化劑：



其中A係選自由Mo及W所組成之群之至少一元素，D係選自由V及Ce所組成之群之至少一元素，E係選自由Te、Sb

及Se所組成之群之至少一元素，及X係選自由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、Hf、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所組成之群之至少一元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 $1.0$ ， $c=0.01$ 至 $1.0$ ， $d=0.01$ 至 $1.0$ 及e係視其他元素之氧化態而定。催化劑組合物經處理而呈現在 $22.1^\circ$ 、 $27.1^\circ$ 、 $28.2^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $45.2^\circ$ 及 $50.0^\circ$ 之X-射線繞射角( $2\theta$ )下之波峰，當與類似實驗式之未經處理催化劑比較時，在 $27.1^\circ$ 之繞射角( $2\theta$ )下之繞射波峰有相對的增加。

就此而論，除以上指出之在 $27.1^\circ$ 度下之波峰外，較佳的混合金屬氧化物於經處理混合金屬氧化物之X-射線繞射圖案(使用Cu-K $\alpha$ 輻射作為來源而測得)中呈現以下五個於特定繞射角( $2\theta$ )下之主繞射波峰：

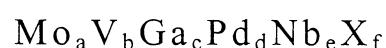
繞射角 $2\theta(\pm 0.3^\circ)$	X-射線晶格平面 間隔介質( $\text{\AA}$ )	相對強度
$22.1^\circ$	4.02	100
$28.2^\circ$	3.16	20~150
$36.2^\circ$	2.48	5~60
$45.2^\circ$	2.00	2~40
$50.0^\circ$	1.82	2~40

X-射線繞射波峰之強度可視各晶體之測量而異。然而，相對於在 $22.1^\circ$ 下之波峰強度為100的強度通常係在以上範圍內。一般可清楚地觀察到在 $2\theta=22.1^\circ$ 及 $28.2^\circ$ 下之波峰

強度。然而，只要可觀察到以上的五個繞射波峰，則即使觀察到除五個繞射波峰外之其他波峰(例如，在27.1度下)，基礎晶體結構仍相同，且此一結構有用於本發明。混合金屬催化劑之製備說明於美國專利申請案公告第20020183547號及歐洲專利公告編號EP 1 249 274。

其他使用本發明改質之適當的製備得之催化劑包括說明於美國專利第5,380,933號中之催化劑，該篇專利揭示一種製造不飽和羧酸之方法，其包括使烷在包含混合金屬氧化物之催化劑之存在下進行汽相催化氧化反應，該混合金屬氧化物包含Mo、V、Te、O及X作為基本成分，其中X係選自由鈮、鈮、鎢、鈦、鋁、銦、鉻、錳、鐵、鈉、鈷、銻、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、硼、銦及銻所組成之群之至少一元素；及其中以不包括氧之基本成分之總量計之各別基本成分的比率滿足以下關係： $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ， $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ， $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 及 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ ，其中 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及 $r(\text{X})$ 分別係以不包括氧之基本成分之總量計之Mo、V、Te及X的莫耳分率。

使用本發明改質之製備得之催化劑之又其他適當的例子包括說明於公開國際申請案編號WO 00/29106中之催化劑，該篇專利揭示一種將丙烷選擇性氧化成包括丙烯酸、丙烯醛及乙酸之氧化產物之催化劑，該催化劑系統包括含以下成分之催化劑組合物：



其中X係選自由La、Te、Ge、Zn、Si、In及W所組成之群

之至少一元素，

a為1，

b為0.01至0.9，

c為>0至0.2，

d為0.0000001至0.2，

e為>0至0.2，及

f為.0至0.5；及

其中a、b、c、d、e及f之數值分別代表催化劑中之元素Mo、V、Ga、Pd、Nb及X之相對克原子比，且元素係與氧組合存在。

使用本發明改質之製備得之催化劑之又其他適當的例子包括說明於日本專利公開申請案公告第2000-037623號及歐洲公開專利申請案第0 630 879 B1號中之催化劑。用於各種汽相氧化反應之其他適當的催化劑完整說明於美國專利第6,383,978、6,403,525、6,407,031、6,407,280、6,461,996、6,472,552、6,504,053、6,589,907及6,624,111號中。

舉例來說，當要製備化學式 $Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$ (其中元素A係Mo，元素D係V，元素E係Te及元素X係Nb)之混合金屬氧化物時，可將草酸銱之水溶液及硝酸水溶液添加至七鉬酸銱、偏鉬酸銱及碲酸之水溶液或漿液，以致各別金屬元素之原子比將係在指定比率內。在一明確說明中，進一步考慮將5%硝酸水溶液與草酸銱溶液以1:10至1.25:1之體積份數酸溶液對草酸鹽溶液之比混合，及1:5至1.1之體積份

數酸溶液對草酸鹽溶液更佳。

舉例來說，當要製備化學式  $Mo_jV_mTe_nNb_yAu_zO_f$  (其中元素 J 為 Mo，元素 M 為 V，元素 N 為 Te，元素 Y 為 Nb 及元素 Z 為 Au) 之經促進的混合金屬氧化物時，可將草酸銱之水溶液添加至七鉬酸銱、偏鉬酸銱、碲酸及四鉬酸銱之水溶液或漿液，以致各別金屬元素之原子比將係在指定比率內。

如此製得之未改質混合金屬氧化物(經促進或未經促進)的本身呈現優異的催化活性。然而，利用一或多種化學、物理及化學及物理處理之組合將未改質混合金屬氧化物轉變為具較高活性之催化劑。

經由適當的製備得金屬氧化物催化劑之化學、物理及化學及物理處理之組合製得經改質金屬氧化物催化劑。視需要可利用熟悉技藝人士熟知之習知的加工技術將經改質催化劑進一步改質。

產生經處理/經改質催化劑之化學處理包括一或多種化學改質劑。適當的化學改質劑包括，但不限於，例如，選自過氧化氫、氮、硝酸、一氧化氮、二氧化氮、三氧化氮、過硫酸鹽之氧化劑；選自胺、吡啶、胍、喹啉、金屬氫化物、硼氫化鈉、 $C_1$ - $C_4$ 醇、甲醇、乙醇、亞硫酸鹽、硫代亞硫酸鹽、胺基硫醇之還原劑；氧化劑及還原劑之組合；選自 HCl、 $HNO_3$ 、 $H_2SO_4$  之酸；有機酸、有機二元酸、乙酸、草酸、 $C_1$ - $C_4$ 醇及  $C_1$ - $C_4$  有機酸、草酸及甲醇之組合；選自  $NH_3$ 、 $NH_4OH$ 、 $H_2NNH_2$ 、 $HONH_2$ 、NaOH、

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 之無機鹼，選自乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺之有機鹼；pH調整劑；選自無機過氧化物、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、有機過氧化物、 $\text{tBu}_2\text{O}_2$ 之過氧化物；鉗合劑、乙二胺、乙二胺四乙酸(EDTA)；電解包括電解還原；利用高能輻射包括紫外及X-射線輻射處理；及其之組合。

產生經處理/經改質催化劑之物理處理包括一或多種物理程序。適當的物理程序包括，但不限於，例如，冷卻、極冷冷卻、壓力冷卻、於壓力下壓實、高壓對模成型、熱解(亦稱為聚合物熔失)、於極冷溫度下機械研磨、於極冷溫度下高剪力研磨、極冷研磨、極冷密實化、極冷加壓、極冷破碎、極冷切料、變形、洗塗、模塑、成型、成形、鑄塑、機器加工、層合、拉伸、擠塑、裂化、浸泡、形成球體(球化或噴射)、漿化、極冷漿化、製備帶殼催化劑(殼化)、多重塗布、電解、電沈積、組合、泡沫化、極冷流體化、極冷噴霧、熱噴霧、電漿噴霧、蒸氣沈積、吸附、燒蝕、玻化、燒結、極冷燒結、熔融、煨製、結晶、催化劑晶體結構之任何改變、多晶化、再結晶、催化劑之任何表面處理、催化劑表面結構之任何改變、催化劑孔隙度之任何改變、催化劑表面積之任何改變、催化劑密度之任何改變、整體催化劑結構之任何改變、減小主要催化劑顆粒之顆粒大小結合催化劑之冷卻或熱解，及化學和物理處理之任何組合，包括但不限於，溶劑萃取、索司勒萃取、分批溶劑萃取、連續流動溶劑萃取、於超臨界溶劑中萃取、

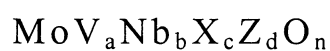
使催化劑與包括溶劑之一或多種瀝濾劑接觸、改變催化劑 pH、使用於修飾催化劑表面結構之任何化學處理、於超臨界溶劑中機械研磨、化學吸收一或多種化學試劑、使用選自有機溶劑之一或多種溶劑的超音波化諸如醇及胺超音波化及任何使用在超臨界條件下之溶劑的物理處理。根據一個別的具體實施例，經改質催化劑包括已經改質催化劑之一或多種進一步的化學及/或物理處理。

根據一具體實施例，利用一或多種物理處理將經改質催化劑進一步改質，該等處理包括，但不限於，例如，加熱、乾燥、冷卻、冷凍、壓力冷卻、熱對模成型、高壓對模成型、熱及高壓對模成型、熱高剪力研磨及磨碎、熱解聚合、熱解(亦稱為聚合物熔失)、於極冷溫度下機械研磨、於高溫下機械研磨、熱研磨、極冷研磨、熱剪切、極冷剪切、極冷密實化、密實化、凝聚、絮凝、沈降、凍乾、黏聚、減小主要顆粒之顆粒大小、提高主要顆粒之表面積、熱及極冷密實化、熱及極冷壓縮、熱及極冷加壓、極冷破碎、剪力負荷、熱及極冷剪力負荷、拉伸、熱及極冷拉伸、熱及極冷離心、熱及極冷製粒、熱及極冷噴霧乾燥、霧化、熱及極冷乾燥加壓、極冷加壓、熱加壓、乾燥壓實、極冷壓實、熱壓實、等壓實(isocompacting)、熱及極冷等壓實、熱及極冷切料、熱及極冷輥壓、熱及極冷變形、覆錠壓(jiggering)、熱及極冷模塑、熱及極冷成型、熱及極冷成形、熱及極冷鑄塑、熱及極冷機器加工、熱及極冷層合、熱及極冷刮刀成形(tape casting)、纖維牽伸、

熱及極冷纖維牽伸、熱及極冷纖維擠塑、熱及極冷擠塑、熱及極冷裂化、熱及極冷浸泡、形成球體(球化或噴射)、漿化、極冷漿化、製備帶殼催化劑(殼化)、多重塗布、電解、電沈積、組合、滾製、輥壓成形、泡沫化、膠結、流體化、極冷噴霧、熱噴霧、電漿噴霧、蒸氣沈積、吸附、燒蝕、燃燒、玻化、燒結、極冷燒結、於擠塑之前預成形、於擠塑之前熱及極冷預成形、裂化、熔融、熱熔融、煨製、焦結、膠體化、結晶、熱及極冷結晶、晶體結構之任何改變、多晶化、再結晶、任何表面處理、表面結構之任何改變、孔隙度之任何改變、密度之任何改變、整體結構之任何改變、改變催化劑pH、使用於修飾催化劑表面結構之任何化學處理、於超臨界溶劑中機械研磨、化學吸收一或多種化學試劑、使用選自有機溶劑、水性溶劑及有機及水性溶劑之組合之一或多種溶劑的超音波化包括(但限於)例如酸、醇、鉗合劑及胺超音波化，及任何使用在超臨界條件下之溶劑的物理處理及其之任何組合。

其他適當的處理包括產生經處理/經改質催化劑之一或多種化學改質劑及一或多種物理程序之組合。適當的實例包括，但不限於，例如，使用索司勒萃取器溶劑萃取、使用帕爾壓力容器(Parr bomb)萃取、使用微波輻射溶劑萃取、分批溶劑萃取、連續流動溶劑萃取、瀝濾、改變pH、任何表面處理、於超臨界溶劑中研磨、於超臨界溶劑中萃取、化學吸附、使用選自有機溶劑諸如醇及胺之一或多種溶劑的超音波化；及其之組合。

根據本發明之一具體實施例，有用於烷氧化作用中作為催化劑之經改質混合金屬氧化物係經由在極冷溫度下機械研磨未改質(製備得)之混合金屬氧化物催化劑而製備得。極冷溫度係指在 $10^{\circ}\text{C}$  (283 K)至 $-269^{\circ}\text{C}$  (4 K)之間的溫度。使用適當的極冷劑來源結合適當的相關研磨設備將催化劑極冷研磨。適當的例子包括，但不限於，例如，使用冷凍磨的冷凍研磨及任何在極冷溫度下之研磨。此種極冷研磨提供經改質的混合金屬氧化物催化劑，而所得之經改質催化劑之性能特性係在恒定烷、烯或烷及烯轉化率下之改良的選擇性及產率。舉例來說，極冷研磨具有以下實驗式之混合金屬氧化物催化劑：



其中X係選自由Te及Sb所組成之群之至少一元素，Z係選自由W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ 及n係由其他元素之氧化態所決定，提供其之催化性能在恒定丙烷轉化率下相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化劑或相較於使用習知之機械研磨設備簡單研磨對應之未改質混合金屬氧化物催化劑獲致顯著改良之丙烯酸(AA)選擇性和產率的經改質混合金屬氧化物催化劑。

根據本發明之一個別的具體實施例，有用於烷氧化作用中作為催化劑之經改質混合金屬氧化物係經由利用一或多

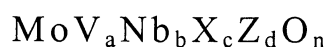
種化學改質劑，即一或多種還原劑，處理對應之未改質(製備得)之混合金屬氧化物催化劑而製備得。適當的還原劑包括，例如，選自第一胺、第二胺、第三胺、烷基胺、二烷基胺、三烷基-及三芳基胺、甲胺、二甲胺、三甲胺、吡啶、胍、喹啉、金屬氫化物、硼氫化鈉、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>醇、甲醇、乙醇、亞硫酸鹽、硫代亞硫酸鹽、胺基硫醇之還原劑、氧化劑及還原劑之組合、NH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>OH、H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>、HONH<sub>2</sub>、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺，調整至pH > 7，電解包括電解還原及其之組合。此種後處理提供經改質混合金屬氧化物催化劑，且所得之經改質催化劑之性能特性係在恒定烷、烯或烷及烯轉化率下之改良的選擇性及產率。舉例來說，使用吡啶作為還原劑之具有以下實驗式之經改質的混合金屬氧化物催化劑：



其中M<sub>e</sub>係至少一或多種化學改質劑，X係選自由Te及Sb所組成之群之至少一元素，Z係選自由W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素，0.1 ≤ a ≤ 1.0，0.01 ≤ b ≤ 1.0，0.01 ≤ c ≤ 1.0，0 ≤ d ≤ 1.0及n、e係由其他元素之氧化態所決定，產生相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化劑在恒定丙烷轉化率下之顯著改良的丙烯酸(AA)選擇性及產率。

根據本發明之一個別的具體實施例，有用於烷氧化作用

中作為催化劑之經改質混合金屬氧化物係藉由極冷研磨未改質混合金屬氧化物催化劑接著再溶劑萃取對應之經改質混合金屬氧化物催化劑的組合而製備得。催化劑係使用適當的極冷劑來源結合適當的相關研磨設備而進行極冷研磨。適當的例子包括，但不限於，例如，使用冷凍磨的冷凍研磨、及任何在極冷溫度下之研磨。接著使用習知之萃取設備，包括，例如，索司勒萃取器或帕爾壓力容器萃取器，使用適當的有機溶劑、水性溶劑及有機和水性溶劑之組合，進行經改質金屬催化劑之萃取。適當的有機溶劑包括，例如，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>醇、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>醇及C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>有機酸/二元酸之組合及C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>醇及C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>有機鹼之組合。適當的水性溶劑包括，但不限於，例如，酸、鹼、鉗合劑及其之組合。先極冷研磨隨後再溶劑萃取之組合提供經改質混合金屬氧化物催化劑，且所得之經改質催化劑之性能特性係在恒定烷、烯或烷及烯轉化率下之改良的選擇性及產率。舉例來說，極冷研磨具有以下實驗式之混合金屬氧化物催化劑：



其中X係選自由Te及Sb所組成之群之至少一元素，Z係選自由W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ 及n係由其他元素之氧化態所決定，隨後再溶劑萃取對應之經改質催化劑產生相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化

劑或相較於使用習知之機械研磨器簡單研磨對應之未改質混合金屬氧化物催化劑在恒定丙烷轉化率下之顯著改良的丙烯酸(AA)選擇性及產率。

溶劑萃取係以批式方法或使用連續溶劑流動萃取進行。將經改質的催化劑顆粒於包含一或多種有機溶劑(典型上係醇)之萃取介質中泡成漿液。亦可有效地使用其他的有機溶劑。萃取程序係於習知之設備包括,例如,經由對流或使用微波輻射加熱而經加熱至適當溫度和壓力之索司勒萃取器、帕爾壓力容器反應器中進行經審慎決定的時間。兩類型之溶劑萃取之一特性係催化劑顆粒持續地與萃取溶劑接觸。當萃取程序隨時間進行時,經萃取至溶劑中之溶解物質的濃度一直增加直至達到化學平衡為止。連續溶劑流動萃取的一優點為催化劑顆粒未與整體溶劑接觸。經溶解或萃取的物質累積於整體溶劑容器中,及將溶劑蒸發和凝結可獲致不含經萃取溶解物質的溶劑。連續溶劑流動萃取方法係於開放系統中在大氣壓力下或於密閉系統中在壓力下進行。此外,於萃取之後不需要利用額外的新鮮溶劑洗滌催化劑顆粒,亦不需要過濾以將催化劑顆粒自萃取溶劑分離。適當的萃取溶劑包括,但不限於,單相溶劑。適當的溶劑包括,例如,水、 $C_1-C_4$ 醇、 $C_1-C_6$ 有機酸及二元酸、 $C_1-C_6$ 胺、鉗合劑及其之組合。

根據本發明之一個別的具體實施例,有用於烷氧化作用中作為催化劑之經改質混合金屬氧化物係經由未改質混合金屬氧化物催化劑於一或多種有機溶劑、水性溶劑及有機

和水性溶劑之組合中之超音波化的組合製備得。在一相關的個別具體實施例中，超音波化與溶劑萃取對應之經改質混合金屬氧化物催化劑結合。使用習知之超音波化設備將催化劑超音波研磨。超音波化器設有極冷劑來源及加熱源。接著使用習知之萃取設備，包括，例如，使用適當有機溶劑之索司勒萃取器，進行經改質金屬催化劑之萃取。適當的有機溶劑包括，例如， $C_1$ - $C_4$ 醇、 $C_1$ - $C_4$ 醇及 $C_1$ - $C_6$ 有機酸/二元酸之組合、 $C_1$ - $C_4$ 醇及一或多種鉗合劑之組合、 $C_1$ - $C_4$ 醇及 $C_1$ - $C_6$ 有機鹼之組合及其之相關組合。於一或多種溶劑中超音波化及先超音波化隨後再溶劑萃取之組合提供其之催化性能特性相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化劑或相較於使用習知之機械研磨器簡單研磨對應之未改質混合金屬氧化物催化劑在恒定丙烷轉化率下產生改良選擇性及產率的經改質混合金屬氧化物催化劑。

根據本發明之一個別的具體實施例，有用於烷氧化作用中作為催化劑之經改質混合金屬氧化物係經由利用壓力壓實將催化劑密實化或極冷研磨而製備得。使用習知之壓實設備將催化劑壓力壓實。壓力壓實器視需要設有極冷劑來源及加熱源。於壓實負荷下壓實催化劑提供經改質混合金屬氧化物催化劑，且所得之經改質催化劑之性能特性係相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化劑在恒定丙烷轉化率下之改良的選擇性及產率。經改質MMO催化劑相較於未改質MMO催化劑呈現較高的AA產率。舉例來說，催化劑密度之0.2至0.3克/立方公分的增加使AA產率提高至

5%。經發現極冷研磨提供選定之經改質MMO催化劑填充密度之0.15至0.20克/立方公分的增加。在另一實例中，由較高密度經極冷研磨改質MMO催化劑所得之AA產率高2-4%(絕對)。選定之經改質MMO催化劑的表面積數據相較於未改質且以習知方式研磨之MMO催化劑(6至11平方米/克)具有較高表面積(13平方米/克)，其說明AA產率的增加。

根據本發明之一個別的具體實施例，有用於烷氧化作用中作為催化劑之經改質混合金屬氧化物係經由於一或多種超臨界溶劑中溶劑萃取未改質混合金屬氧化物催化劑之組合製備得。在一相關的個別具體實施例中，在超臨界條件下製備相較於習知製備的經改質催化劑。使用習知之設備於產生超臨界溶劑條件。超臨界溶劑之適當實例包括，但不限於，例如， $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 及乙醇。經超臨界溶劑改質之催化劑視需要可經溶劑萃取或使用文中說明之習知技術進一步處理。接著使用習知之超臨界萃取設備使用適當的有機溶劑進行經改質金屬催化劑之超臨界溶劑萃取。適當的有機溶劑包括，例如，水、二氧化碳、氨、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 醇、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 醇及 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 有機酸/二元酸之組合及 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 醇及 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 有機鹼之組合。MMO催化劑於一或多種溶劑中之超臨界改質與隨後之超臨界溶劑萃取之組合提供包括，但不限於，加熱及研磨經改質混合金屬氧化物催化劑之進一步的改質，且所得之經改質催化劑的催化性能特性係相較於對應之未改質混合金屬氧化物催化劑或相較於使用習知

之機械研磨設備簡單研磨對應之未改質混合金屬氧化物催化劑之在恒定丙烷轉化率下之改良的選擇性及產率。

根據一個別的具體實施例，利用 $\text{NO}_x$ 來源處理未改質的MMO催化劑。在一較佳具體實施例中，經由進一步將前驅體混合物與用於將 $\text{NO}_x$ 引入至前驅體混合物內之流體混合，然後再乾燥或煅燒所得之混合物，而進行處理。因此，流體包括 $\text{NO}_x$ 來源諸如硝酸、硝酸銨、亞硝酸銨、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 或其之混合物較佳。流體係包括溶解或分散於其中之 $\text{NO}_x$ 來源的液體，諸如水溶液更佳。在另一具體實施例中，考慮使包含 $\text{NO}_x$ 來源之氣體發泡或以其他方式引入至前驅體混合物中以用於處理混合物。舉例來說，經由將前驅體混合物及硝酸溶液混合形成具0.01至20重量%硝酸，及0.05至10重量%硝酸更佳之所得混合物，而製備得煅燒前的前驅體混合物。在另一實例中，所得混合物具有0.1至1.5重量%之硝酸。以另一種方式表示，在煅燒前，硝酸係以混合物之至少500 ppm之量存在較佳，至少1500 ppm更佳。較佳濃度範圍之一實例包括1000至15,000 ppm硝酸。

在另一具體實施例中，當 $\text{NO}_x$ 來源包括 $\text{NO}_2$ 時， $\text{NO}_2$ 之量係自500至12,000 ppm，而1000至9000 ppm更佳。

一旦形成所得之經改質或經處理催化劑，則利用技藝中已知之用於形成催化劑前驅體之任何適當方法將其中之液體移除。此種方法包括，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。真空乾燥一般係在

自 10 毫米汞柱至 500 毫米汞柱之壓力下進行。冷凍乾燥典型上伴隨使用，例如，液態氮冷凍漿液或溶液，及將冷凍漿液或溶液於真空中乾燥。噴霧乾燥一般係於惰性大氣諸如氮或氫中，利用自 125°C 至 200°C 之入口溫度及自 75°C 至 150°C 之出口溫度進行。旋轉蒸發一般係於自 25°C 至 90°C 之槽溫及於自 10 毫米汞柱至 760 毫米汞柱之壓力下進行，以於自 40°C 至 90°C 之槽溫及於自 10 毫米汞柱至 350 毫米汞柱之壓力下較佳，於自 40°C 至 60°C 之槽溫及於自 10 毫米汞柱至 40 毫米汞柱之壓力下更佳。空氣乾燥可於自 25°C 至 90°C 之溫度下進行。旋轉蒸發或空氣乾燥一般為較佳。

一旦經製得，則將所得之經改質催化劑前驅體使用作為經改質，或利用技藝中熟知之習知方法，包括進一步研磨及煅燒，進一步改質。

根據一具體實施例，煅燒可於含氧大氣中或在實質上不存在氧之下，例如，於惰性大氣中或於真空中進行。惰性大氣可為任何實質上為惰性，即不會與催化劑前驅體反應或交互作用的物質。適當的例子包括，但不限於，氮、氫、氫、氫或其之混合物。惰性大氣為氫或氮較佳。惰性大氣可於催化劑表面上流動，或可不於其上流動(靜態環境)。當惰性大氣於催化劑前驅體表面上流動時，流率可於寬廣的範圍內變化，例如在自 1 至 500/小時之空間速度下。

未改質及經改質催化劑之煅燒通常係在自 350°C 至 850°C 之溫度下進行，以自 400°C 至 700°C 較佳，自 500°C 至 640°C

更佳。煅燒係經進行適合於形成前述催化劑之時間長度。典型上，煅燒係經進行0.5至30小時，以1至25小時較佳，1至15小時更佳，以製得期望的經促進混合金屬氧化物。

根據一具體實施例，未改質及經改質催化劑係分兩階段煅燒。在第一階段中，將催化劑前驅體於氧化環境(例如空氣)中在自200°C至400°C，以自275°C至325°C較佳之溫度下煅燒15分鐘至8小時，以1至3小時較佳。在第二階段中，將來自第一階段之材料於非氧化環境(例如，惰性大氣)中在自500°C至700°C，以自550°C至650°C較佳之溫度下煅燒15分鐘至8小時，以1至3小時較佳。在第二階段煅燒中，視需要可添加還原氣體，諸如，比方說，氫或氫。

根據一個別的具體實施例，經改質金屬氧化物催化劑係透過極冷研磨(亦稱為冷凍研磨)製得。對於研磨方法並無特殊之限制，而可使用習知之方法。關於乾式研磨方法，可提及，例如，使用氣流研磨機之方法，其中使粗顆粒於供研磨用之高速氣流中彼此碰撞。研磨不僅可以機械方式進行，並且在小規模操作之情況中亦可使用研鉢或其類似物。

關於經由將水或有機溶劑加至以上之混合金屬氧化物而於潮濕狀態中進行研磨之濕式研磨方法，可提及使用旋轉圓筒型介質磨或介質攪拌型磨之習知方法。旋轉圓筒型介質磨係使待研磨物體之容器旋轉之類型的濕式磨，且其包括，例如，球磨機及棍磨機。介質攪拌型磨係利用攪拌裝置使容納於容器中之待研磨物體攪拌之類型的濕式磨，且

其包括，例如，旋轉螺桿型磨及旋轉碟型磨。

研磨條件可適當地設定，以符合前述經促進混合金屬氧化物之性質、在濕式研磨情況中所使用之溶劑的黏度、濃度等等、或研磨裝置之最佳條件。然而，進行研磨直至經研磨催化劑前驅體之平均顆粒大小通常係至多20微米較佳，至多5微米更佳。由於此種極冷研磨而發生催化性能的改良。

此外，在一些情況中，可經由進一步將溶劑添加至經研磨的催化劑前驅體以形成溶液或漿液，隨後再次乾燥，而進一步改良催化活性。對於溶液或漿液之濃度並無特殊之限制，且通常調整溶液或漿液，以致經研磨催化劑前驅體之原料化合物的總量係自10至60重量%。然後利用諸如噴霧乾燥、冷凍乾燥、蒸發至乾或真空乾燥之方法將此溶液或漿液乾燥，以利用噴霧乾燥方法較佳。此外，在進行濕式研磨之情況中亦可進行類似的乾燥。

可將利用前述方法製得之經改質混合金屬氧化物(經或未經驗促進)使用作為最終催化劑，但其可進一步進行一或多種額外的化學、物理及化學及物理處理之組合。根據一具體實施例，使用熱處理將經改質催化劑進一步改質。關於一範例的具體實施例，熱處理通常係在自200°C至700°C之溫度下進行0.1至10小時。

可將所得之經改質混合金屬氧化物(經或未經驗促進)的本身使用作為固體催化劑。根據技藝中揭示的技術，亦將經改質催化劑與一或多種適當的載體，諸如，但不限於，氧

化矽、氧化鋁、二氧化鈦、鋁矽酸鹽、矽藻土或氧化鋯結合。此外，其可視反應器之規模或系統，使用技藝中揭示的技術，加工成適當的形狀或顆粒大小。

或者，利用習知之早期潤濕技術將經改質催化劑之金屬成分負載於諸如氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦等等之材料上。在一典型的方法中，使含有金屬的溶液與乾燥擔體接觸，以致將擔體潤濕；然後將所得之潮濕材料乾燥，例如，在自室溫至 $200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下，隨後再進行如前所述的煅燒。在另一方法中，使金屬溶液與擔體接觸，典型上係以大於3:1(金屬溶液：擔體)之體積比，及攪動溶液，以致金屬離子經離子交換於擔體上。然後如以上之詳述將含金屬擔體乾燥及煅燒。

根據一個別的具體實施例，亦使用一或多種促進劑製備經改質催化劑。以上經促進之混合金屬氧化物的起始物料並不限於以上所說明者。可使用範圍寬廣的材料，包括，例如，氧化物、硝酸鹽、鹵化物或氧鹵化物、烷氧化物、乙醯丙酮鹽及有機金屬化合物。舉例來說，可利用七鉬酸銨作為催化劑中之鉬的來源。然而，亦可利用諸如 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoOCl}_4$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙醯丙酮鉬、磷鉬酸及矽鉬酸之化合物替代七鉬酸銨。同樣地，可利用偏鈮酸銨作為催化劑中之鈮的來源。然而，亦可利用諸如 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、乙醯丙酮鈮及乙醯丙酮氧鈮之化合物替代偏鈮酸銨。碲來源可包括碲酸、 $\text{TeCl}_4$ 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 及 $\text{TeO}_2$ 。鈮來

源可包括草酸銨鈮、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、鈮酸或 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 以及更為習知的草酸鈮。

此外，參照經促進催化劑之促進劑元素，鎳來源可包括四水合乙酸鎳(II)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、草酸鎳(II)、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiBr}_2$ 、乙醯丙酮鎳(II)、硫酸鎳(II)、 $\text{NiS}$ 或鎳金屬。鈀來源可包括 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、醋酸鈀(II)、草酸鈀、 $\text{PdO}$ 、 $\text{Pd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、乙醯丙酮鈀或鈀金屬。銅來源可為醋酸銅、單水合醋酸銅、水合醋酸銅、乙醯丙酮銅、溴化銅、碳酸銅、氯化銅、二水合氯化銅、氟化銅、水合甲酸銅、葡萄糖酸銅、氫氧化銅、碘化銅、甲氧化銅、硝酸銅、水合硝酸銅、氧化銅、水合酒石酸銅或銅於水性無機酸(例如，硝酸)中之溶液。銀來源可為醋酸銀、乙醯丙酮銀、苯甲酸銀、溴化銀、碳酸銀、氯化銀、水合檸檬酸銀、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)中之溶液。金來源可為四氯金酸銨、溴化金、氯化金、氟化金、氫氧化金、碘化金、氧化金、三氯化金酸及硫化金。

本發明之經改質催化劑相較於未改質催化劑於碳基分子之催化反應中具有不同的化學、物理及性能特性。根據一具體實施例，經處理催化劑相較於對應之未改質催化劑之相關的X-射線繞射數據呈現X-射線線條、波峰位置及此等線條和波峰之強度的變化。此種差異指示在經改質與未改質催化劑之間的結構差異，且其支持催化活性和選擇性。舉例來說，相較於未經處理之催化劑組合物，本發明之經

處理催化劑組合物當與在27.1度下可能完全未呈現波峰之未經處理催化劑比較時，其呈現具有在27.1度之繞射角( $2\theta$ )下之繞射波峰之相對增加的X-射線繞射圖案。

在經處理對未經處理組合物之波峰強度之間的相對差異可為未經處理之催化劑組合物在27.1度之繞射角( $2\theta$ )下之強度的大於5%，以大於10%更佳，而大於20%又更佳。不以理論作基礎，咸信在所得之混合金屬氧化物催化劑中存在至少兩相(A及B)，且利用 $\text{NO}_x$ 來源處理催化劑前驅體導致於所得催化劑中之相B相對於相A的增加。咸信相B之增加有助於改良在選擇性、反應性及產率方面的催化劑性能。

本發明之經改質催化劑相較於未改質催化劑呈現選自由下列所組成之群之改良的催化劑性能特性：最佳的催化劑性質，氧化物包括不飽和羧酸自其對應之烷、烯或對應之烷及烯之組合於恒定烷/烯轉化率下之產率，氧化產物包括不飽和羧酸自其對應之烷、烯或對應之烷及烯之組合之選擇性，最佳的進料轉化率，期望氧化產物之累積產率，最佳的反應物/產物再循環轉化率，經再循環之最佳的產物轉化率及其之組合。

本發明之經改質催化劑於包含任何含碳分子之催化程序中相較於未改質催化劑具有改良的性能特性。根據本發明之一具體實施例，經改質催化劑在自烷及氧、烯及氧及烷、烯及氧之組合製備脫氫產物及氧化產物之程序中相較於未改質催化劑具有改良的性能特性。反應典型上係於習

知之反應器中使烷於習知之反應器中在習知之滯留時間(>100毫秒)下催化轉化而進行。根據一個別的具體實施例，反應係於短接觸時間反應器中以短接觸時間( $\leq 100$ 毫秒)進行。適當的烷包括具直鏈或分支鏈之烷。適當烷之例子為 $C_2$ - $C_{25}$ 烷，包括 $C_2$ - $C_8$ 烷諸如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、異戊烷、己烷及庚烷。特佳的烷為丙烷及異丁烷。

本發明之經改質催化劑將烷、烯或烷及烯轉化為其之對應的烯和氧化物包括飽和羧酸、不飽和羧酸、其之酯、及其之高碳類似不飽和羧酸和酯。經改質催化劑及催化系統係經設計成提供特定的烯、氧化物及其之組合。烷於單程中催化轉化為一或多種產物，包括對應的烯。將任何未反應的烷、烯或中間體再循環，以將其催化轉化為其之對應的氧化物。根據一具體實施例，審慎地製得由使用本發明之催化劑系統將相關之烷脫氫所產生之烯作為製程中化學中間體，且在將其選擇性部分氧化為氧化產物之前未將其分離。舉例來說，當將烷催化轉化為其對應之烯系不飽和羧酸時，將所產生之任何未反應的烯回收或再循環，以將其催化轉化為其對應之烯系不飽和羧酸產物流。

根據一個別的具體實施例，亦透過二或多個催化區將烷、烯或烷及烯催化轉化為其對應之氧化物。舉例來說，於混合催化劑床之第一催化區或層中將烷催化轉化為其對應之飽和羧酸。飽和羧酸在額外甲醛流之存在下於混合床催化劑之第二催化區或層中轉化為其對應之高碳類似烯系不飽和羧酸。在一特定實例中，將丙烷催化轉化為丙酸，

及在甲醛之存在下將丙酸催化轉化為甲基丙烯酸。

文中所使用之術語「高碳類似不飽和羧酸」及「高碳類似不飽和羧酸之酯」係指相較於烷或烯反應物於終產物中具有至少一額外碳原子的產物。對於以上所舉的例子，丙烷(C<sub>3</sub>烷)使用本發明之催化劑轉化為丙酸(C<sub>3</sub>飽和羧酸)，其在甲醛之存在下轉化為其對應之高碳類似(C<sub>4</sub>)羧酸-甲基丙烯酸。

使用於本發明之適當的烯包括具直鏈或分支鏈之烯。適當烯之實例包括C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>烯，以C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯諸如丙烯、1-丁烯(丁烯)、2-甲基丙烯(異丁烯)、1-戊烯及1-己烯較佳。特佳的烯為丙烯及異丁烯。

使用於本發明之適當的醛類包括，例如，甲醛、乙醛、丙醛及丁醛。

本發明之經改質催化劑及催化劑系統將烷、烯或烷及烯轉化為其之對應的氧化物包括具有直鏈或分支鏈之飽和羧酸。其實例包括C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>飽和羧酸諸如丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸及己酸。根據一具體實施例，審慎地製得由使用本發明之催化劑系統由相關之烷所產生之飽和羧酸作為製程中化學中間體，且在將其選擇性部分氧化為氧化產物包括不飽和羧酸、不飽和羧酸之酯及不飽和羧酸之高級酯之前未將其分離。根據一個別的具體實施例，使用本發明之催化劑將所產生之任何飽和羧酸轉化為其之對應的產物流包括烯系不飽和羧酸、其之酯、高碳類似不飽和羧酸或其之酯。

本發明之經改質催化劑及催化劑系統亦將烷轉化為其之具有直鏈或分支鏈之對應的烯系不飽和羧酸及高碳類似物。實例包括 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 烯系不飽和羧酸諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、戊烯酸、己烯酸、順丁烯二酸及巴豆酸。自相關的烷和醛類製備得高碳類似烯系不飽和羧酸。舉例來說，自丙烷和甲醛製備得甲基丙烯酸。根據一個別的具體實施例，當自其之各別的烷製備烯系不飽和羧酸時，亦產生對應的酸酐。本發明之經改質催化劑有用於將丙烷轉化為丙烯酸及其之高碳不飽和羧酸甲基丙烯酸，及將異丁烷轉化為甲基丙烯酸。

本發明之經改質催化劑及催化劑系統亦可有利地利用於將烷轉化為其之對應的不飽和羧酸及高碳類似物之酯。明確言之，此等酯包括，但不限於，來自丁醇和丙烷之丙烯酸丁酯、來自乙二醇和丙烷之丙烯酸 β-羥乙酯、來自甲醇和異丁烷之甲基丙烯酸甲酯、來自丁醇和異丁烷之甲基丙烯酸丁酯、來自乙二醇和異丁烷之甲基丙烯酸 β-羥乙酯及來自丙烷、甲醛和甲醇之甲基丙烯酸甲酯。

除了此等酯之外，可透過本發明經由改變引入至反應器中之醇及/或引入至反應器中之烷、烯或烷及烯的類型，而生成其他酯。

適當的醇包括單羥醇、二羥醇和多羥醇。在單羥醇中，可提及，但不限於，C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 醇，以 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 醇較佳，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 醇最佳。單羥醇可為芳族、脂族或脂環族；直鏈或分支鏈；飽和或不飽和；及第一、第二或第三級。特佳的單羥醇包

括甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、異丁醇及第三丁醇。在二羥醇中，可提及，但不限於， $C_2-C_6$  二醇，以  $C_2-C_4$  二醇較佳。二羥醇可為脂族或脂環族；直鏈或分支鏈；及第一、第二或第三級。特佳的二羥醇包括乙二醇(1,2-乙二醇)、丙二醇(1,2-丙二醇)、三亞甲二醇(1,3-丙二醇)、1,2-丁二醇及2,3-丁二醇。在多羥醇中，將僅提及甘油(1,2,3-丙三醇)。

對應於添加烷之不飽和羧酸係具有與起始烷相同碳原子數及與起始烷相同碳鏈結構之  $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸，例如，丙烯酸係對應於丙烷之不飽和羧酸及甲基丙烯酸係對應於異丁烷之不飽和羧酸。

同樣地，對應於烯之不飽和羧酸係具有與烯相同碳原子數及與烯相同碳鏈結構之  $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸，例如，丙烯酸係對應於丙烯之不飽和羧酸及甲基丙烯酸係對應於異丁烯之不飽和羧酸。

同樣地，對應於不飽和醛之不飽和羧酸係具有與不飽和醛相同碳原子數及與不飽和醛相同碳鏈結構之  $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸，例如，丙烯酸係對應於丙烯醛之不飽和羧酸及甲基丙烯酸係對應於甲基丙烯醛之不飽和羧酸。

對應於添加烷之烯係具有與起始烷相同碳原子數及與起始烷相同碳鏈結構之烯，例如，丙烯係對應於丙烷之烯及異丁烯係對應於異丁烷之烯。(對於具有四或多個碳原子的烯，雙鍵係在烯之碳-碳鏈的2-位次)。

對應於添加烷之不飽和醛係具有與起始烷相同碳原子數

及與起始烷相同碳鏈結構之 $\alpha, \beta$ -不飽和醛，例如，丙烯醛係對應於丙烷之不飽和醛及甲基丙烯醛係對應於異丁烷之不飽和醛。

同樣地，對應於烯之不飽和醛係具有與烯相同碳原子數及與烯相同碳鏈結構之 $\alpha, \beta$ -不飽和醛，例如，丙烯醛係對應於丙烯之不飽和醛及甲基丙烯醛係對應於異丁烯之不飽和醛。

將經改質催化劑加工成為三維形式，或負載於三維擔體結構上。

擔體結構係為三維，即擔體具有沿笛卡兒(Cartesian)座標系統之x、y及z正交軸的次元，且提供相當高之每單位體積的表面積。雖然可有較低及較高量，但在一具體實施例中，擔體結構呈現0.01至50平方米/克之表面積，以0.1至10平方米/克較佳。

擔體結構具有多孔結構且呈現自1至95%之孔隙體積百分比將較佳，5至80%更佳，而10至50%又更佳。因此，擔體結構可容許相當高的進給速度而無實質的壓降。

此外，擔體結構夠強，以致其不會在催化劑之重量下破碎，其可高達催化劑和擔體結構組合重量之幾近100%。然而，擔體結構係組合重量之至少60%更佳。其係組合重量之70至99.99%又更佳。擔體結構係組合重量之90至99.9%又再更佳。

擔體結構之確切的物理形態並不特別重要，只要其滿足以上指出的一般標準即可。經改質催化劑及有擔體經改質

催化劑之適當物理形態的例子包括發泡體、蜂巢、晶格、網狀物、單片、編織纖維、不織纖維、薄網、穿孔基板(例如，箔)、顆粒壓實物、纖維氈及其之混合物。當明瞭在此等擔體之結構中典型上將包含一或多個開孔。孔之大小、以及孔之密度、孔之表面積、前端開放面積及其他相關尺寸可視需要改變。舉例來說，一此種結構具有至少75%之前端開放面積。孔之形狀亦可改變，且可包括多邊形、圓形、橢圓形等等。

擔體結構可由對催化反應之反應環境為惰性的材料製得。適當的材料包括陶瓷及其之類質同形體諸如氧化矽、氧化鋁(包括 $\alpha$ -、 $\beta$ -及 $\gamma$ -類質同形體)、氧化矽-氧化鋁、鋁矽酸鹽、氧化鋯、二氧化鈦、氧化硼、富鋁紅柱石、矽酸鋰鋁、經氧化物黏合之碳化矽、金屬合金單片、富里可(Fricke)型金屬合金、FeCrAl合金及其混合物。(或者，可將催化劑製備成界定擔體結構的本身，例如，經由「生」密實化或另一適當的技術)。

可使用技藝中揭示之任何適當技術將經改質催化劑外加至擔體結構。比方說，催化劑可蒸氣沈積(例如，經由濺鍍、電漿沈積或一些其他形式的蒸氣沈積)。催化劑可含浸或塗布於其上(例如，經由將擔體以催化劑之溶液、漿液、懸浮液或分散液洗塗)。可將擔體塗布催化劑粉末(即粉末塗布)。(或者，當擔體結構係催化劑之本身時，可將催化劑之「生」本體密實化，以產生期望的結構)。

本發明之經改質催化劑包括促進劑、改質劑及氧化劑。

促進劑有用於將烷氧化脫氫成其對應之烯。根據一具體實施例，經改質催化劑亦加入具高表面積之微細分散的金屬顆粒包括合金(微米至奈米)。或者，經改質催化劑係為微細薄網之形式，包括奈米尺寸的金屬絲。催化劑係使用選自金屬濺鍍、化學蒸氣沈積、金屬氧化物之化學及/或電化學還原之技術含浸於擔體上。

改質劑有用於將烷部分氧化成其對應之飽和羧酸及不飽和羧酸。典型的改質劑係金屬氧化物及呈二元、三元、四元或更多元混合金屬氧化物形態之MMO催化劑。改質劑可以催化劑組合物(促進劑加上可還原金屬氧化物)之自0.0001至10重量%之量存在較佳，催化劑組合物之自0.001至5重量%更佳，及催化劑組合物之自0.01至2重量%又更佳。

氧化劑有用於將烷、烯及烷和烯部分氧化成其對應之烯、飽和羧酸及不飽和羧酸。典型上，其亦係金屬氧化物催化劑及呈二元、三元、四元或更多元混合金屬氧化物形態之MMO催化劑。氧化劑典型上係以催化劑組合物(促進劑加上可還原金屬氧化物)之自0.0001至10重量%之量存在，催化劑組合物之自0.001至5重量%更佳，及催化劑組合物之自0.01至2重量%又更佳。經改質催化劑係單獨存在，或以具高表面積之微細分散金屬氧化物顆粒(微米至奈米)之形態沈積(包括含浸)於擔體上。催化系統成分包括金屬氧化物及所使用之金屬氧化物與和經負載金屬氧化物接觸之促進劑的組合。

未改質催化劑係逐步製得。在第一步驟中，可經由將金屬化合物(其之至少一者包含氧較佳)與至少一溶劑以適當量混合形成漿液或溶液而生成一漿液或溶液。在此階段之催化劑製備中形成溶液較佳。金屬化合物一般包含如先前所定義之特定催化劑所需之元素。

適當的溶劑包括水，醇包括，但不限於，甲醇、乙醇、丙醇及二醇等等，以及其他技藝中已知之極性溶劑。水一般為較佳。水係適用於化學合成之任何水，包括，但不限於，蒸餾水及去離子水。水之存在量係足以使元素實質上保持於溶液中夠長的時間，以避免在製備步驟中之組合物及/或相凝析或使其減至最小的量較佳。因此，水量將根據結合材料之量及溶解度而改變。然而，如前所述，水量足以確保在混合時生成水溶液較佳。

舉例來說，當要製備化學式 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_d\text{O}_e$ 之混合金屬氧化物時，可將碲酸之水溶液、草酸鈮之水溶液及對鉬酸鉍之溶液或漿液連續加至含預定量之偏鈮酸鉍之水溶液中，以致各別金屬元素之原子比將係在所指定的比例內。

一旦形成水性漿液或溶液(以溶液較佳)，則利用技藝中已知之任何適當方法將水移除，而形成催化劑前驅體。適當的方法包括，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。真空乾燥一般係在自10毫米汞柱至500毫米汞柱之壓力下進行。冷凍乾燥典型上伴隨使用，例如，液態氮冷凍漿液或溶液，及將冷凍漿液或溶液於真空中乾燥。噴霧乾燥一般係於惰性大氣諸如氮或氬

中，利用自 125°C 至 200°C 之入口溫度及自 75°C 至 150°C 之出口溫度進行。旋轉蒸發一般係於自 25°C 至 90°C 之槽溫及於自 10 毫米汞柱至 760 毫米汞柱之壓力下進行，以於自 40°C 至 90°C 之槽溫及於自 10 毫米汞柱至 350 毫米汞柱之壓力下較佳，於自 40°C 至 60°C 之槽溫及於自 10 毫米汞柱至 40 毫米汞柱之壓力下更佳。空氣乾燥可於自 25°C 至 90°C 之溫度下進行。一般使用旋轉蒸發或空氣乾燥。

一旦經製得，則將催化劑前驅體煅燒。煅燒通常係於氧化大氣中進行，但亦可在非氧化大氣，例如，在惰性大氣或於真空中進行煅燒。惰性大氣可為任何實質上為惰性，即不會與催化劑前驅體反應或交互作用的物質。適當的例子包括，但不限於，氮、氫、氬、氦或其之混合物。惰性大氣為氫或氮較佳。惰性大氣可於催化劑前驅體表面上流動，或可不於其上流動(靜態環境)。當惰性大氣於催化劑前驅體表面上流動時，流率可於寬廣的範圍內變化，例如在自 1 至 500/小時之空間速度下。

煅燒通常係在自 350°C 至 1000°C，包括自 400°C 至 900°C，及包括自 500°C 至 800°C 之溫度下進行。煅燒係經進行適合於形成前述催化劑之時間長度。典型上，煅燒係經進行 0.5 至 30 小時，以 1 至 25 小時較佳，1 至 15 小時更佳，以製得期望的混合金屬氧化物。

在一操作模式中，催化劑前驅體係分兩階段煅燒。在第一階段中，將催化劑前驅體於氧化大氣(例如空氣)中在自 200°C 至 400°C，包括自 275°C 至 325°C 之溫度下煅燒 15 分鐘

至8小時，包括1至3小時。在第二階段中，將來自第一階段之材料於非氧化環境(例如，惰性大氣)中在自500°C至900°C，包括自550°C至800°C之溫度下煅燒15分鐘至8小時，包括1至3小時。

在第二階段煅燒中，視需要可添加還原氣體，諸如，比方說，氮或氫。

在一個別的操作模式中，將第一階段中之催化劑前驅體置於期望的氧化大氣中在室溫下，然後提高至第一階段煅燒溫度，並於該溫度下維持期望的第一階段煅燒時間。然後將大氣置換為第二階段煅燒之期望的非氧化大氣，將溫度提高至期望的第二階段煅燒溫度，並於該溫度下維持期望的第二階段煅燒時間。

雖然在煅燒過程中可利用任何類型的加熱機構，例如，爐，但在指定氣態環境之流動下進行煅燒較佳。因此，最好在具有期望氣體連續流動通過固體催化劑前驅體顆粒床的床中進行煅燒。

藉由煅燒，生成具有各別元素之化學計量或非化學計量之量的混合金屬氧化物催化劑。

本發明亦提供將烷轉化為其對應之烯和氧化物之經改質混合金屬氧化物催化劑的製備方法，其包括下列步驟：

將選自由Mo、Te、V、Ta及Nb所組成之群之金屬的鹽在高於最高熔點鹽之熔點的溫度下混合，而形成可相混溶的熔融鹽；及

視需要使用金屬鹵化物鹽或金屬氧鹵化物鹽作為溶劑將

鹽之混合物在氧之存在下煅燒，而提供混合金屬氧化物催化劑。

以上之混合金屬氧化物的原料並不限於以上說明者。可使用範圍寬廣的材料，包括，例如，氧化物、硝酸鹽、鹵化物或氧鹵化物、烷氧化物、乙醯丙酮鹽及有機金屬化合物。舉例來說，可將七鉬酸銨利用作為催化劑中之鉬的來源。然而，亦可利用諸如  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoOCl}_4$ 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙醯丙酮鉬、磷鉬酸及矽鉬酸之化合物替代七鉬酸銨。同樣地，可利用偏鈳酸銨作為催化劑中之鈳的來源。然而，亦可利用諸如  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{VCl}_4$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、乙醯丙酮鈳及乙醯丙酮氧鈳之化合物替代偏鈳酸銨。碲來源可包括碲酸、 $\text{TeCl}_4$ 、 $\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、 $\text{Te}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ 及 $\text{TeO}_2$ 。鈮來源可包括草酸銨鈮、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NbCl}_5$ 、鈮酸或 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 以及更為習知的草酸鈮。

低熔點鹽之使用開啟製備混合金屬氧化物催化劑的新途徑。其超越目前水性懸浮液方法的優點包括難溶金屬鹽的較高加入量，金屬比的較佳控制，及更均勻的催化劑系統。一獨特的途徑係使用期望MMO金屬之低熔點鹵化物於製備鹽溶液。此途徑之變化更詳細論述於下。

經由在高於最高熔點鹽之熔點的溫度下混合而將期望金屬的鹵化物鹽結合。熔融的鹽應可與彼此相混溶，而形成熔融鹽之穩定的均勻溶液。

此方法的一優點為其消除水性漿液系統所固有的溶解度

限制。經由使用熔融鹽，吾人可加入甚高量值之諸如鈮、釩及鈹的金屬，此等金屬之鹽於水性介質中具有相對低的溶解度。金屬鹽之例子及其熔點示於表4。此等鹽容易取得，相對廉價，且具有合理低的熔點。

根據一具體實施例，可使用一些金屬鹵化物作為使用此方法製備金屬氧化物之溶劑。鹵化鈮諸如四氯化鈮  $\text{VCl}_4$  及三氯化氧鈮 ( $\text{VOCl}_3$ )，其在室溫下為液體，且由於其之極性及低沸點 ( $\text{BP}(\text{VCl}_4)=148^\circ\text{C}$ ， $\text{BP}(\text{VOCl}_3)=127^\circ\text{C}$ ) 而係其他金屬之氯化物鹽的理想溶劑。將金屬鹵化物以期望的莫耳比溶解於此等溶劑之其中一者中，然後經由於減壓及惰性大氣下蒸發而將過剩的鈮移除。然後將催化劑餅於  $\text{O}_2$ /氫中煅燒，以使氯之氧化物釋放，而產生混合金屬氧化物催化劑。或者，可將催化劑餅於濕氫氣中煅燒，以產生混合金屬氧化物 (MMO) 催化劑及  $\text{HCl}$ 。此外，亦將混合金屬鹵化物 (MMH) 轉化為 MMO，其更詳細論述於下。

根據一個別的具體實施例，有利地在合成中的早期引入氧。此係經由將金屬氧化物混合至熔融鹽溶液或  $\text{VCl}_4/\text{VOCl}_3$  溶液中而達成。此方法可降低必需於煅燒過程中移除之氯的量，及產生已具有一些最終催化劑之期望特性的混合氧氯化物前驅體。一種製備法係將鈮、碲及鉬之氧化物溶解於  $\text{VCl}_4/\text{VOCl}_3$  中。所得之前驅體將已具有高氧含量。

根據一個別的具體實施例，亦將混合金屬鹵化物 (MMH) 轉化為 MMO。說明三種將混合金屬鹵化物 (MMH) 及混合

金屬氧鹵化物(MMOH)轉化為混合金屬氧化物(MMO)之方法：

(A)將MMH前驅體於濕(1%)氫氣中在高溫(600℃)下煅燒。以腐蝕劑滌洗出氣，以捕捉產物HCl。

(B)將MMH前驅體於氫氣中利用低O<sub>2</sub>濃度煅燒。低O<sub>2</sub>濃度使反應和緩。以腐蝕劑滌洗氧氯化物氣體。

(C)將MMH前驅體於溫和條件下化學轉化為金屬烷氧化物，隨後於O<sub>2</sub>/氫氣中煅燒而產生MMO催化劑。經由使用烷氧化物中間體，可改變最終催化劑之結晶結構。

可將由熔融鹽方法所製備得之MMO製備於擔體材料包括金屬氧化物擔體上。使用於VCl<sub>4</sub>/VOCl<sub>3</sub>中之熔融鹽或鹽溶液之一優點為其相當容易含浸擔體材料，諸如氧化鋁、氧化鋯、氧化矽或氧化鈦，且可使用成珠(pearl)技術或連續負載。溶液中之相對高的金屬濃度可提高擔體材料上之金屬載入量，而提供毫秒接觸時間反應用之理想催化劑。

或者，製備有擔體MMO催化劑之另一途徑係將微細分割的擔體材料諸如氧化鋁加入至鹽溶液(熔融鹽或VCl<sub>4</sub>/VOCl<sub>3</sub>溶液)中，以產生懸浮液/漿液。於濃縮及煅燒後，製備得之最終催化劑係具有顯著較高表面積之有擔體MMO催化劑。

如此製得之混合金屬氧化物的本身呈現優異的催化活性。然而，可經由研磨而將混合金屬氧化物轉變為具有更高活性之催化劑。

對於研磨方法並無特殊之限制，而可使用習知之方法。

關於乾式研磨方法，可提及，例如，使用氣流研磨機之方法，其中使粗顆粒於供研磨用之高速氣流中彼此碰撞。研磨不僅可以機械方式進行，並且在小規模操作之情況中亦可使用研鉢或其類似物。

關於經由將水或有機溶劑加至以上之混合金屬氧化物而於潮濕狀態中進行研磨之濕式研磨方法，可提及使用旋轉圓筒型介質磨或介質攪拌型磨之習知方法。旋轉圓筒型介質磨係使待研磨物體之容器旋轉之類型的濕式磨，且其包括，例如，球磨機及棍磨機。介質攪拌型磨係利用攪拌裝置使容納於容器中之待研磨物體攪拌之類型的濕式磨，且其包括，例如，旋轉螺桿型磨及旋轉碟型磨。

研磨條件可適當地設定，以符合前述混合金屬氧化物之性質；在濕式研磨情況中所使用之溶劑的黏度、濃度等等；或研磨裝置之最佳條件。然而，進行研磨直至經研磨催化劑前驅體之平均顆粒大小通常係至多20微米較佳，至多5微米更佳。可由此種研磨產生催化性能的改良。

此外，在一些情況中，可經由進一步將溶劑添加至經研磨的催化劑前驅體以形成溶液或漿液，隨後再次乾燥，而進一步改良催化活性。對於溶液或漿液之濃度並無特殊之限制，且通常調整溶液或漿液，以致經研磨催化劑前驅體之原料化合物的總量係自10至60重量%。然後利用諸如噴霧乾燥、冷凍乾燥、蒸發至乾或真空乾燥之方法將此溶液或漿液乾燥。此外，在進行濕式研磨之情況中亦可進行類似的乾燥。

可將利用前述方法製得之氧化物使用作為最終催化劑，但其可進一步接受熱處理，通常係在自 200°C 至 800°C 之溫度下 0.1 至 10 小時。

典型上將如此製得之混合金屬氧化物的本身使用作為固體催化劑，但亦可將其與適當的載體諸如氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、鋁矽酸鹽、矽藻土或氧化鋯一起形成為催化劑。此外，其可視反應器之規模或系統而模製成適當的形狀及顆粒大小。

或者，可利用習知之早期潤濕技術將經改質催化劑之金屬成分負載於諸如氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦等等之材料上。在一典型的方法中，使含有金屬的溶液與乾燥擔體接觸，以致將擔體潤濕；然後將所得之潮濕材料乾燥，例如，在自室溫至 200°C 之溫度下，隨後再進行如前所述的煅燒。在另一方法中，使金屬溶液與擔體接觸，典型上係以大於 3:1(金屬溶液：擔體)之體積比，及攪動溶液，以致金屬離子經離子交換於擔體上。然後如以上之詳述將含金屬擔體乾燥及煅燒。

當使用包含二或多種經改質催化劑的催化劑系統時，催化劑可為數種催化劑之物理摻混物的形態。可改變催化劑之濃度，以致第一催化劑成分將具有集中於反應器入口之傾向，同時後續的催化劑將具有集中在延伸至反應器出口之連續區中之傾向較佳。催化劑將形成層狀床(亦稱為混合床催化劑)，其中第一催化劑成分形成最靠近反應器入口之層，及後續的催化劑形成至反應器出口之連續層最

佳。各層彼此緊靠，或可由一層惰性材料或空隙空間彼此分隔。

本發明提供一種製造不飽和羧酸之方法，其包括使烷、烯或烷及烯之混合物(「烷/烯」)在含有以上之經促進混合金屬氧化物之催化劑的存在下進行汽相催化氧化反應，而產生不飽和羧酸。

在製造此一不飽和羧酸時，使用包含蒸汽的原料氣體較佳。在此一情況，通常使用包括含蒸汽之烷、或含蒸汽之烷及烯之混合物、及含氧氣體的氣體混合物作為供給至反應系統之原料氣體。然而，含蒸汽之烷、或含蒸汽之烷及烯之混合物、及含氧氣體可交替地供給至反應系統。所使用之蒸汽可以於反應系統中之蒸汽氣體的形式存在，且其之引入方式並無特殊之限制。

此外，可供給惰性氣體諸如氮、氫或氬作為稀釋氣體。原料氣體中之莫耳比(烷或烷及烯之混合物):(氧):(稀釋氣體):(H<sub>2</sub>O)係(1):(0.1至10):(0至20):(0.2至70)較佳，(1):(1至5.0):(0至10):(5至40)更佳。

當將蒸汽與烷、或烷及烯之混合物一起供給作為原料氣體時，不飽和羧酸之選擇性明顯地改良，且可僅經由於一階段中接觸而以良好產率自烷、或烷及烯之混合物製得不飽和羧酸。然而，習知之技術利用諸如氮、氫或氬之稀釋氣體於稀釋原料。關於此一稀釋氣體，為調整空間速度、氧分壓及蒸汽分壓，可將惰性氣體諸如氮、氫或氬與蒸汽一起使用。

關於原料烷，使用C<sub>2-8</sub>烷為較佳，尤其係丙烷、異丁烷或正丁烷；丙烷或異丁烷更佳；丙烷最佳。根據本發明，可以良好的產率自此一烷製得不飽和羧酸諸如 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸。舉例來說，當使用丙烷或異丁烷作為原料烷時，分別將以良好產率製得丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本發明，關於烷及烯之原料混合物，使用C<sub>2-8</sub>烷及C<sub>2-8</sub>烯之混合物為較佳，尤其係丙烷和丙烯、異丁烷和異丁烯或正丁烷和正丁烯。關於烷及烯之原料混合物，丙烷和丙烯或異丁烷和異丁烯為更佳。丙烷和丙烯之混合物為最佳。根據本發明，可以良好的產率自此一烷及烯之混合物製得不飽和羧酸諸如 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸。舉例來說，當使用丙烷及丙烯或異丁烷及異丁烯作為烷及烯之原料混合物時，分別將以良好產率製得丙烯酸或甲基丙烯酸。在烷及烯之混合物中，烯係以至少0.5重量%之量存在較佳，至少1.0重量%至95重量%更佳，3重量%至90重量%最佳。

另一種選擇為亦可將烷醇諸如異丁醇(其將於反應條件下脫水而生成其相對之烯，即異丁烯)使用作為本方法之進料或與先前所提之進料流結合。

原料烷之純度並無特殊之限制，可使用含低碳烷諸如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳為不純物之烷，而不會產生任何特殊的問題。此外，原料烷可為各種烷之混合物。同樣地，烷及烯之原料混合物之純度並無特殊之限制，可使用含低碳烯諸如乙烯、低碳烷諸如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳為不純物之烷及烯之混合物，而不會產生任何特殊的

問題。此外，烷及烯之原料混合物可為各種烷及烯之混合物。

烯之來源並無限制。其可以本身、或以與烷及/或其他不純物之混合物購得。或者，其可以烷氧化作用之副產物製得。同樣地，烷之來源並無限制。其可以本身、或以與烯及/或其他不純物之混合物購得。此外，可視需要將不管來源為何之烷與不管來源為何之烯摻混。

並不清楚明瞭本發明之氧化反應的詳細機構，但氧化反應係藉由存在於以上混合金屬氧化物中之氧原子或藉由存在於進料氣體中之分子氧進行。為將分子氧加入至進料氣體中，此種分子氧可為純氧氣。然而，由於並不特別需要純度，因而使用含氧氣體諸如空氣通常更為經濟。

亦可實質上在不存在汽相催化反應用之分子氧下僅使用烷、或烷及烯之混合物。在此一情況，採用不時將一部分的催化劑適當地自反應區取出，然後送至氧化再生器，經再生然後再送回至反應區再利用之方法較佳。關於催化劑之再生方法，可提及，例如，包括使氧化氣體諸如氧、空氣或一氧化氮與催化劑於再生器中通常於自 $300^{\circ}\text{C}$ 至 $600^{\circ}\text{C}$ 之溫度下接觸之方法。

關於將丙烷使用作為原料烷及將空氣使用作為氧源之情況，再更詳細地說明本發明之此態樣。反應系統可為固定床系統較佳。供給至反應系統之空氣的比例對於生成丙烯酸之選擇性相當重要，且其通常係對每莫耳之丙烷至多25莫耳，以自0.2至18莫耳較佳，由此可得到丙烯酸之高選

擇性。此反應通常可於大氣壓力下進行，但其亦可於稍高壓或稍低壓下進行。關於其他的烷諸如異丁烷、或烷及烯之混合物諸如丙烷及丙烯，可根據丙烷之條件選擇進料氣體之組合物。

在實施本發明時可利用將丙烷或異丁烷氧化成丙烯酸或甲基丙烯酸之典型的反應條件。此方法可以單程模式(僅將新鮮進料供給至反應器)或以再循環模式(將至少一部分的反應器流出物送回至反應器)實施。本發明方法之一般條件如下：反應溫度可自200°C變化至700°C，但其通常係在自200°C至550°C之範圍內，以250°C至480°C更佳，300°C至400°C最佳；汽相反應中之氣體空間速度SV通常係在自100至10,000/小時之範圍內，以300至6,000/小時較佳，300至2,000/小時更佳；與催化劑之平均接觸時間可自0.01至10秒或以上，但通常係在0.1至10秒之範圍內，以0.2至6秒較佳；反應區中之壓力通常係自0至75 psig，但以不多於50 psig較佳。在一單程模式方法中，氧係自含氧氣體諸如空氣供給較佳。單程模式方法亦可以氧添加實施。在實施再循環模式方法時，氧氣之本身係避免惰性氣體累積於反應區中之較佳來源。催化方法中之烴進料係視操作模式(例如，單程、批式、再循環等等)而定，且係自2重量%至50重量%。根據一個別的具體實施例，催化方法為批式方法。根據一個別的方法，催化方法係連續進行。催化方法所有習知之床包括，但不限於，靜態流體床、流體化床、移動床、輸送床、移動床諸如上升及起泡(ebulating)床。

任何催化方法係在穩態條件或非穩態條件下進行。

當然，在本發明之氧化反應中，應將進料氣體中之烴及氧濃度維持在適當值下，以減小或避免進入反應區內或尤其係在反應器區之出口處的可燃範圍內。一般而言，出口氧濃度低，以使後燃燒(after-burning)減至最小，及尤其係在再循環操作模式中，使再循環氣態流出物流中之氧的量減至最小較佳。此外，在低溫(低於450°C)下操作反應由於後燃燒較不成為問題而極具吸引力，其可使期望產物達到較高的選擇性。本發明之催化劑在記述於上之較低溫度範圍內更有效率地操作，其顯著地降低乙酸及碳氧化物之生成，且使對丙烯酸之選擇性提高。可使用惰性氣體諸如氮、氫或氬作為用以調整空間速度及氧分壓之稀釋氣體。

當利用本發明之方法進行丙烷之氧化反應，及尤其係丙烷及丙烯之氧化反應時，除了丙烯酸之外，尚會產生一氧化碳、二氧化碳、乙酸等等作為副產物。此外，在本發明之方法中，有時會視反應條件而生成不飽和醛。舉例來說，當原料混合物中存在丙烷時，會生成丙烯醛；及當原料混合物中存在異丁烷時，會生成甲基丙烯醛。在此一情況，可經由利用本發明之含經促進混合金屬氧化物之催化劑使其再次進行汽相催化氧化，或經由利用不飽和醛之習知之氧化反應催化劑使其進行汽相催化氧化反應，而將此一不飽和醛轉化為期望的不飽和羧酸。

現更明確詳述本發明之另一態樣，此方法包括使烷、或烷及烯之混合物在含有以上之混合金屬氧化物之催化劑之

存在下與氨進行汽相催化氧化反應，而產生不飽和腈。

在此一不飽和腈之製造中，使用C<sub>2-8</sub>烷諸如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷及庚烷作為原料烷較佳。然而，鑑於待製造之腈的工業應用，使用具3或4個碳原子之低碳烷，尤其係丙烷及異丁烷較佳。

同樣地，關於烷及烯之原料混合物，使用C<sub>2-8</sub>烷及C<sub>2-8</sub>烯之混合物諸如丙烷及丙烯、丁烷及丁烯、異丁烷及異丁烯、戊烷及戊烯、己烷及己烯、及庚烷及庚烯較佳。然而，鑑於待製造之腈的工業應用，使用具3或4個碳原子之低碳烷與具3或4個碳原子之低碳烯之混合物，尤其係丙烷及丙烯或異丁烷及異丁烯更佳。在烷及烯之混合物中，烯係以至少0.5重量%之量存在較佳，至少1.0重量%至95重量%更佳，3重量%至90重量%最佳。

原料烷之純度並無特殊之限制，可使用含低碳烷諸如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳為不純物之烷，而不會產生任何特殊的問題。此外，原料烷可為各種烷之混合物。同樣地，烷及烯之原料混合物之純度並無特殊之限制，可使用含低碳烯諸如乙烯、低碳烷諸如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳為不純物之烷及烯之混合物，而不會產生任何特殊的問題。此外，烷及烯之原料混合物可為各種烷及烯之混合物。

烯之來源並無限制。其可以本身、或以與烷及/或其他不純物之混合物購得。或者，其可以烷氧化作用之副產物製得。同樣地，烷之來源並無限制。其可以本身、或以與

烯及'或其他不純物之混合物購得。此外，可視需要將不管來源為何之烷與不管來源為何之烯摻混。

根據一個別的具體實施例，對本發明之一或多種經改質催化劑使用短接觸反應器。短接觸時間反應器係適用於與氣態反應物流接觸之類型的固定催化劑床。比方說，可利用管殼型反應器，其中將一或多個管填充催化劑，以使反應物氣流可於管之一端進入，及可自管之另一端取出產物流。管係設置於殼內，以致可使傳熱介質環繞管循環。

在利用單一催化劑或催化劑系統之情況中，包含烷、分子氧及任何額外反應物進料包括，但不限於，烯、氧、空氣、氫、一氧化碳、二氧化碳、甲醛及醇、蒸汽及任何稀釋劑包括氮、氫之氣流可全部一起供給至管之前端中。或者，可將含烷及分子氧之氣體供給至管之前端，同時可將額外的反應物、蒸汽及稀釋劑在預定的下游位置(典型上係經選擇成在通過管之氣流中存在特定的產物烯之最小濃度，例如，3%，以5%較佳，7%最佳)供給(亦稱為加入)至管中。

在利用包含二或多種催化劑，例如，如前所述之第一催化劑成分及第二催化劑成分之催化劑系統的情況中，再次將包含烷、含氧氣體及任何額外反應物進料包括，但不限於，烯、氧、空氣、氫、一氧化碳、二氧化碳、甲醛及醇、蒸汽及任何稀釋劑包括氮、氫之氣流一起供給至管之前端。另一種及較佳的方式為將含烷及分子氧之氣體加入至管之前端，同時將任何額外的反應物進料、蒸汽及稀釋

劑在預定的下游位置(典型上係經選擇成如前所述在通過管之氣流中，或在利用如前所述之層狀催化劑床之情況中，在兩層催化劑床中間存在特定的期望產物之最小濃度)加入至管中。

在實施本發明時所利用之將丙烷或異丁烷氧化為丙烯酸或甲基丙烯酸包括其之各別酯的典型反應條件包括：可自300°C變化至1000°C，但通常在火焰溫度範圍內(自500°C至1000°C)之反應溫度；與催化劑之平均接觸時間(即反應器滯留時間)不多於100毫秒，包括不多於80毫秒，及包括不多於50毫秒；反應區中之壓力通常係自0至75 psig，包括不多於50 psig。

本發明提供一種自對應之烷製備不飽和羧酸之方法，此方法包括下列步驟：提供可累積有效地將氣態烷轉化為其對應之氣態不飽和羧酸之一或多種經改質催化劑；

其中第二催化劑層係在第一催化劑層下游與其隔開一段距離處，且反應器係在自100°C至700°C之溫度下操作，反應器滯留時間不低於100毫秒。關於一個別的具體實施例，一短接觸時間反應器係在自100°C至700°C之溫度下操作，且反應器滯留時間為100毫秒或以下；300°C至400°C，且第二反應區滯留時間不大於100毫秒。

使包含丙烷或異丁烷及分子氧之氣流進入反應器較佳。此外，進料可包含額外的反應物，佐劑諸如蒸汽或稀釋劑諸如惰性氣體，例如，氮、氫或二氧化碳。

在一個別的具體實施例中，使烷之氣流以單程通過反應

器，或其中將任何未反應的烷再循環回到進入反應器之烷的氣流中，及將任何飽和羧酸再循環回到第二催化劑區中，以提高不飽和羧酸之總產率。

本發明亦提供一種包括下列步驟之方法：(a)使用本發明之催化劑系統於短接觸時間反應器中將烷轉化為其之選自烯、不飽和羧酸及高碳類似不飽和羧酸的對應產物；及(b)將生成之一或多種產物加至第二固定床氧化反應器之前端，使來自第一反應器之產物作為第二反應器之進料。舉例來說，於短接觸時間反應器中使用如所說明之催化劑系統將丙烷轉化為丙烯。接著將丙烯供給至第二氧化反應器，而將其轉化為丙烯酸。根據一具體實施例，此包括將任何未反應的烷自第一反應器供給至第二反應器，以使烷再循環。舉例來說，將任何未反應的丙烷再循環至第一SCTR，或添加作為第二氧化反應器之進料。第二氧化反應器包括任何用於在較長的滯留時間(數秒)下將烯轉化為不飽和羧酸之習知的工業規模氧化反應器。或者，第二氧化反應器包括在毫秒滯留時間下操作之第二SCTR。

在此方法中可使用任何分子氧之來源，例如，氧、富含氧之氣體或空氣。空氣可能係最經濟的氧來源，尤其係在不存在任何再循環之情況下。

本發明亦提供一種製造不飽和羧酸酯之方法，此方法包括下列步驟：

使氣態烷、分子氧及氣態醇進入短接觸時間反應器，此反應器包括一混合催化劑床，其包括(a)第一催化劑層，包

括可累積有效地將氣態烷轉化為其對應之氣態不飽和羧酸之一或多種經改質催化劑；其中第一層之催化劑係含浸於金屬氧化物擔體上，及(b)第二催化劑層，包括可累積有效地將氣態不飽和羧酸轉化為其對應之氣態酯之一或多種未改質或經改質催化劑；

其中第二催化劑層係在第一催化劑層下游與其隔開一段距離處，且反應器係在自100°C至1000°C之一或多個溫度下操作。在一個別的具體實施例中，將經改質催化劑分隔為一或多個區，第一反應區係在自100°C至1000°C之溫度下操作，第二反應區係在自300°C至400°C之溫度下操作。第二催化劑包括一或多種未改質或經改質的超強酸。

根據又另一具體實施例，提供一種將烷催化轉化為其對應之高碳不飽和羧酸，然後再在特定醇之存在下將其催化轉化為其對應之酯的方法。

第二催化劑包括一或多種經改質或未改質的超強酸。根據 Gillespie 之定義，超強酸係較100%硫酸強之酸，即其具有漢莫特 (Hammett) 酸度值  $H_0 < -12$ 。代表性的超強酸包括，但不限於：經沸石負載的  $TiO_2/(SO_4)_2$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2-TiO_2$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2-Dy_2O_3$ 、 $(SO_4)_2/TiO_2$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2-NiO$ 、 $SO_4/ZrO_2$ 、 $SO_4/ZrO_2Al_2O_3$ 、 $(SO_4)_2/Fe_2O_3$ 、 $(SO_4)_2/ZrO_2$ 、 $C_4F_9SO_3H-SbF_5$ 、 $CF_3SO_3H-SbF_5$ 、Pt/硫酸化氧化鋯、 $HSO_3F-SO_2ClF$ 、 $SbF_5-HSO_3F-SO_2ClF$ 、 $MF_5/AlF_3$  (M=Ta、Nb、Sb)、 $B(OSO_2CF_3)_3$ 、 $B(OSO_2CF_3)_3-CF_3SO_3H$ 、 $SbF_5-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SbF_5-TiO_2-SiO_2$  及  $SbF_5-TiO_2$ 。利用固體超強

酸，例如，硫酸化氧化物、有擔體的路易士(Lewis)酸及有擔體的液體超強酸較佳。僅有少數的氧化物當硫酸化時產生超強酸部位，其包括  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Fe_2O_3$  及  $SnO_2$ 。酸性部位係經由以  $H_2SO_4$  或  $(NH_4)_2SO_4$  處理此等元素之非晶形氧水合物，及將產物於  $500^\circ C$  -  $650^\circ C$  之溫度下煅燒所產生。在煅燒過程中，氧化物經轉變為結晶四方晶相，其經少數的硫酸根基團覆蓋。亦可使用  $H_2MoO_4$  或  $H_2WO_4$  於活化氧化物。

在本發明之一個別的具體實施例中，使醇與不飽和醛反應生成縮醛。此種反應可經由使醛與過量之無水醇在少量無水酸(例如，無水  $HCl$ )之存在下接觸而進行。可使醛及醇通過含有酸催化劑之床，例如，通過強酸性離子交換樹脂，諸如 Amberlyst 15 之床較佳。

將經如此生成之縮醛及分子氧供給至含有至少一種可有效將縮醛氧化成其對應之酯之催化劑的反應器。此一催化劑之例子包括熟知之  $Pd$  及  $Bi$ /氧化鋁或釩氧化物。

本發明之經改質催化劑可有用於說明於申請中之臨時美國申請案(序號 06/000000)中之催化方法中。此篇申請案提供一種解決在使用分段氧配置於將低碳烷及烯、及其混合物轉化為不飽和羧酸及/或不飽和腈之多段汽相氧化反應中氧化產物之減低總產率之問題的方法。更特定言之，經發現在此種方法中，自各中間流出物流將至少一部分的氧化產物移除，例如，藉由在加入更多氧及將流出物流供給至下一階段之前之階段間部分凝結，意料之外地導致總累

積氧化產物產率較原來的單段系統或僅包括分段氧配置之系統大。

本發明提供一種自其對應之 $C_2-C_8$ 烷、或 $C_2-C_8$ 烷及烯之混合物製造不飽和羧酸及不飽和腈之改良方法，其利用一段反應系統，且包括自一或多個中間流出物流分離氧化產物，以及將額外的氧供給至在第一反應區後之反應區之步驟。

使用本發明之經改質催化劑的方法係用於藉由其對應之 $C_2-C_8$ 烷、 $C_2-C_8$ 烯及其混合物之汽相氧化反應而製造不飽和羧酸或不飽和腈。本發明之方法使用一段反應系統，其具有至少兩彼此串聯配置之反應區，及設置於至少兩反應區之各者中之可催化汽相氧化反應之至少一催化劑。此外，至少一中間流出物流離開至少兩反應區之在前的區，及將其至少部分供給至至少兩反應區之在後的區。本發明之方法包括將至少一中間流出物流分離成至少一包含選自由不飽和羧酸及不飽和腈所組成之羣之氧化產物的中間產物流，及一包含選自由未反應之 $C_2-C_8$ 烷、未反應之 $C_2-C_8$ 烯及其混合物所組成之羣之原料的中間進料流；將中間進料流供給至後續的反應區；及將含氧氣體供給至後續的反應區。在另一具體實施例中，可將二或多個反應區容納於單一反應容器內。

分離步驟可經由使至少一中間流出物流冷卻，以致至少一部分之氧化產物自至少一中間流出物流凝結出來而進行。此種冷卻可藉由冷凝器達成。另一種方式為分離步驟

可使用吸收器進行。

在本發明之一特殊應用中， $C_2-C_8$ 烷、 $C_2-C_8$ 烯或其混合物可包括丙烷、丙烯或其混合物，及氧化產物可包括丙烯酸。

此方法亦包括將含氮氣體供給至至少兩反應區之各者。在將含氮氣體供給至至少兩反應區之各者之此方法之一特殊應用中， $C_2-C_8$ 烷、 $C_2-C_8$ 烯或其混合物可包括丙烷、丙烯或其混合物，及氧化產物可包括丙烯腈。

適用於本發明之分離器包括任何可根據組合物將氣態產物流分離成多個物流，諸如將氣態輸出流分離成主要包含期望反應產物之第一物流及主要包含未反應物料和副產物之第二物流的適當流體分離器。舉例來說，雖然並非要以之作為限制，分離器可為可使氣態輸出流充分冷卻，以使氣態輸出流之至少一部分之最低沸點成分冷凝及分離出之部分冷凝器16、20，諸如習知之熱交換器，其將適用於本發明之方法10。此一冷凝器中之冷卻劑可為，例如，但不限於，溫度在 $85^{\circ}\text{F}$ 與 $105^{\circ}\text{F}$  ( $29^{\circ}\text{C}$ 至 $40^{\circ}\text{C}$ )之間之冷卻塔水，或溫度在 $32^{\circ}\text{F}$ 與 $40^{\circ}\text{F}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ 至 $5^{\circ}\text{C}$ )之間之急冷水。此外，例如，分離器可包括氣體吸收器或氣體吸附器。

將論述於下文且可容易地由熟悉技藝人士決定之適當的原料供給至第一反應區12中。在第一反應區12中，原料與催化劑接觸且與彼此反應，而根據所使用之特定類型之 $C_2$ 至 $C_8$ 烷及烯生成期望的氧化產物，以及各種旁生成物及副產物。

本發明之方法10之適當的原料係視期望的氧化產物而定，且其典型上包括，但不限於， $C_2$ 至 $C_8$ 烷、 $C_2$ 至 $C_8$ 烯或其混合物、及含氧氣體、以及非必需之蒸汽、稀釋氣體及氮。原料可分開且同時地添加至第一反應區12，或可將其混合及供給至第一反應區12成為一或多個結合物流。舉例來說，如更詳細說明於下文，圖1所示之起始進料流22可為包括含氧氣體及 $C_2$ 至 $C_8$ 烷、 $C_2$ 至 $C_8$ 烯或其混合物之結合物流。圖1中之虛線所示之非必需的補充物流24、24'、24"可視所期望之特定的氧化產物而為，例如，含蒸汽氣體或含氮氣體。非必需的補充物流24、24'、24"甚至可包括額外的 $C_2$ 至 $C_8$ 烷、 $C_2$ 至 $C_8$ 烯或其混合物。

並不清楚明瞭本發明之氧化反應的詳細機構，但氧化反應係藉由存在於以上混合金屬氧化物中之氧原子或藉由存在於進料氣體中之分子氧進行。將含氧氣體添加至原料將此種分子氧提供至反應系統。此處所使用之術語「含氧氣體」係指任何包含0.01%至100%氧之氣體，包括，例如，空氣。因此，雖然含氧氣體可為純氧氣，但由於並不特別需要純度，因而使用諸如空氣之含氧氣體通常更為經濟。

原料(即 $C_2$ 至 $C_8$ 烷、 $C_2$ 至 $C_8$ 烯或其混合物)之純度並無特殊之限制。因此，可使用商業等級的此等烷、或此等烷及烯之混合物作為本發明之方法10的原料，雖然由使競爭副反應減至最小的觀點來看，較高純度有利。此外，一般更易取得混合 $C_2$ 至 $C_8$ 烷/烯進料，且其相對於純的 $C_2$ 至 $C_8$ 烷進料具有價格上的誘因(例如，較低的分離成本)。舉例來

說，可使用含低碳烯諸如乙烯、低碳烷諸如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳為不純物之烷及烯之混合物，而不會產生任何特殊的問題。此外， $C_2$ 至 $C_8$ 烷及烯之原料混合物可為各種 $C_2$ 至 $C_8$ 烷及烯之混合物。以下將就本發明之特定具體實施例論述關於原料的進一步細節。

適當的稀釋氣體包括，但不限於，下列之一或多者：一氧化碳、二氧化碳或其混合物、惰性氣體諸如氮、氫、氬或其混合物。起始進料流22之原料的適當莫耳比，( $C_2$ 至 $C_8$ 烷、 $C_2$ 至 $C_8$ 烯或其混合物)：(氧)：(稀釋氣體)：( $H_2O$ )，將係，例如，(1)：(0.1至10)：(0至20)：(0.2至70)，例如，包括但不限於，(1)：(1至5.0)：(0至10)：(5至40)。

當希望製造不飽和羧酸時，可有利地於原料中包括蒸汽。在此一情況，例如，可使用包括含氧氣體及含蒸汽之 $C_2$ 至 $C_8$ 烷、或含蒸汽之 $C_2$ 至 $C_8$ 烯、或其之含蒸汽混合物之混合物之氣態輸入流。應注意可將蒸汽與分別作為起始進料流及非必需之蒸汽流之 $C_2$ 至 $C_8$ 烷、 $C_2$ 至 $C_8$ 烯、或其混合物、及含氧氣體分開地添加至第一反應區。

根據此方法，例如，經由使用分離器，諸如冷凝器，將一或多種氧化產物之至少一部分自第一流出物流分離，而產生中間產物流及中間進料流。中間產物流典型上包含，但不限於，來自第一流出物流之一或多種氧化產物的至少一部分，以及其他的可凝結物，諸如有機酸、醛、酮及水。可將中間產物流供給至額外的加工裝置(未示於圖中)，以經歷進一步的分離及純化程序。中間進料流包

含，但不限於，至少一部分的未反應氧、未反應的C<sub>2</sub>至C<sub>8</sub>烷或烯或其混合物，且可能包含反應副產物諸如乙酸及二氧化碳，及視所使用之原料而可能包含未反應的水及未反應的氮。

利用前述方法所產生之期望氧化產物的累積產率較利用不包括將一或多種氧化產物之至少一部分自第一流出物流分離，以及將額外的含氧氣體供給至第二反應區之方法所產生之期望氧化產物的累積產率大。此外，利用前述方法所產生之一或多種氧化產物的累積產率較利用僅包括將額外的含氧氣體供給至第二反應區，而未將一或多種氧化產物之至少一部分自第一流出物流分離之方法所產生之一或多種氧化產物的累積產率大。此方法可使用包含較高濃度之C<sub>2</sub>至C<sub>8</sub>烷、C<sub>2</sub>至C<sub>8</sub>烯或其混合物之原料。亦相信各後續反應中之較大部分的氧仍可供反應及轉化C<sub>2</sub>至C<sub>8</sub>烷及烯用。

原料烯之純度並無限制，可使用含低碳烯諸如乙烯、空氣或二氧化碳為不純物之烯，而不會產生任何特殊的問題。此外，原料烯可為各種烯之混合物。同樣地，烯及烷之原料混合物之純度並無特殊之限制，可使用含低碳烯諸如乙烯、低碳烷諸如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳為不純物之烯及烷之混合物，而不會產生任何特殊的問題。此外，烯及烷之原料混合物可為各種烯及烷之混合物。

烯之來源並無限制。其可以本身、或以與烷及/或其他不純物之混合物購得。或者，其可以烷氧化作用之副產物

製得。同樣地，烷之來源並無限制。其可以本身、或以與烯及/或其他不純物之混合物購得。此外，可視需要將不管來源為何之烷與不管來源為何之烯摻混。

並不清楚明瞭本發明之此具體實施例之氧化反應的詳細機構。當希望將分子氧加入至原料中時，含氧氣體可為純氧氣。然而，由於並不需要高純度，因而使用空氣作為含氧氣體通常更為經濟。

提供以下之說明性實施例以進一步展示本發明之效用，而不應以任何方式將其解釋為限制性。此外，所提供之實施例係廣泛實現本發明之主張範圍的代表性實施例。在以下的實施例中，「丙烷轉化率」與「進料轉化率」為同義，且其係根據前文所提供之算式計算。此外，「AA產率」係指丙烯酸產率，且與「產物產率」為同義，並係根據前文所提供之算式計算。

除非特別指明，否則於以下實施例中所引述之所有百分比係以進料或產物氣流之總體積計的體積百分比。

### 實施例

#### 比較實施例1-4(MMO催化劑)

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$  之催化劑：將經由將相關鹽在  $70^\circ\text{C}$  下溶解於水中而形成之200毫升之包含四水合七鉬酸銨(1.0 M Mo)、偏鉬酸銨(0.3 M V)及碲酸(0.23 M Te)之水溶液添加至2000毫升旋蒸(rotavap)燒瓶中。然後再加入200毫升之草酸銨鈮(0.17 M Nb)、水合硝酸鈮(0.01 M

Pd)、草酸(0.155 M)及硝酸(0.24 M)之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在50°C及28毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在25°C下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其在10°C/分鐘下加熱至275°C，並將其於空氣大氣中於275°C下維持1小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質在2°C/分鐘下自275°C加熱至600°C，並將物質於氫大氣中在600°C下維持2小時。)利用高速微型磨(購自Retsch之MS 100)將如此製得之催化劑研磨，將其加壓並篩選14-20網目之顆粒供反應器評估用。將4克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器(內徑：1.1公分)中。反應器經電爐加熱，並經供給具7%丙烷、71%空氣及22%蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸之產率。連同滯留時間及反應器溫度的結果示於表1及圖1及2。

表 1

實施例	滯留時間 (秒)	溫度(°C)	丙烷轉化 率(%)	丙烯酸選 擇性(%)	丙烯酸產 率(%)
比較例1	3	357	52	78	41
比較例2	3	361	60	76	46
比較例3	3	369	67	72	48
比較例4	3	377	72	71	51

**實施例1-4(使用吡啶改質MMO催化劑)**

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$  之催化劑，並利用吡啶水溶液進行處理：將經由將相關鹽在  $70^\circ\text{C}$  下溶解於水中而形成之 200 毫升之包含四水合七鉬酸銨 (1.0 M Mo)、偏鈳酸銨 (0.3 M V) 及碲酸 (0.23 M Te) 之水溶液添加至 2000 毫升旋蒸燒瓶中。然後再加入 200 毫升之草酸銨銱 (0.17 M Nb)、水合硝酸鈳 (0.01 M Pd)、草酸 (0.155 M) 及硝酸 (0.24 M) 之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在  $50^\circ\text{C}$  及 28 毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在  $25^\circ\text{C}$  下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其在  $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  下加熱至  $275^\circ\text{C}$ ，並將其於空氣大氣中於  $275^\circ\text{C}$  下維持 1 小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質在  $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  下自  $275^\circ\text{C}$  加熱至  $600^\circ\text{C}$ ，並將物質於氫大氣中在  $600^\circ\text{C}$  下維持 2 小時。) 利用高速微型磨 (購自 Retsch 之 MS 100) 研磨固體物質，然後將其於 5% 吡啶水溶液中於  $80^\circ\text{C}$  下加熱 5 小時。經由重力過濾收集固體，將其於真空烘箱中乾燥隔夜，並於氫大氣中在  $600^\circ\text{C}$  下加熱 2 小時。將如此製得之催化劑加壓，並篩選 14-20 網目之顆粒供反應器評估用。將 4 克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器 (內徑：1.1 公分) 中。反應器經電爐加熱，並經供給具 7% 丙烷、71% 空氣及 22% 蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣

相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸之產率。連同滯留時間及反應器溫度的結果示於表2及圖1。

表 2

實施例	滯留時間(秒)	溫度(°C)	丙烷轉化率(%)	丙烯酸選擇性(%)	丙烯酸產率(%)
例1	3	346	58	77	44
例2	3	354	64	76	49
例3	3	360	70	74	52
例4	3	373	79	71	56

#### 實施例 5-8(使用 OA-MeOH 改質 MMO 催化劑)

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$  之催化劑，並利用 1.5% 草酸之甲醇溶液進行處理：將經由將相關鹽在 70°C 下溶解於水中而形成之 200 毫升之包含四水合七鉬酸銨 (1.0 M Mo)、偏鈮酸銨 (0.3 M V) 及碲酸 (0.23 M Te) 之水溶液添加至 2000 毫升旋蒸燒瓶中。然後再加入 200 毫升之草酸銨鈮 (0.17 M Nb)、水合硝酸鈮 (0.01 M Pd)、草酸 (0.155 M) 及硝酸 (0.24 M) 之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在 50°C 及 28 毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在 25°C 下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其在 10°C / 分鐘下加熱至 275°C，並將其在空氣大氣中於 275°C 下維持 1 小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質在 2°C / 分鐘下自 275°C 加熱

至 600°C，並將物質於氫大氣中在 600°C 下維持 2 小時。)利用高速微型磨(購自 Retsch 之 MS 100)研磨固體物質，然後將其以 1.5% 草酸之甲醇溶液回流 5 小時。經由重力過濾收集經萃取的固體，並將其於真空烘箱中乾燥隔夜。將如此製得之催化劑加壓，並篩選 14-20 網目之顆粒供反應器評估用。將 4 克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器(內徑：1.1 公分)中。反應器經電爐加熱，並經供給具 7% 丙烷、71% 空氣及 22% 蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸之產率。連同滯留時間及反應器溫度的結果示於表 3 及圖 1。

表 3

實施例	滯留時間(秒)	溫度(°C)	丙烷轉化率(%)	丙烯酸選擇性(%)	丙烯酸產率(%)
例5	3	343	54	81	44
例6	3	354	61	80	49
例7	3	366	70	78	54
例8	3	373	74	76	56

#### 實施例 9-12(使用極冷研磨改質 MMO 催化劑)

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$  之催化劑：將經由將相關鹽在 70°C 下溶解於水中而形成之 200 毫升之包含四水合七鉬酸銨(1.0 M Mo)、偏鉬酸銨(0.3 M V)及碲酸(0.23 M Te)之水

溶液添加至2000毫升旋蒸燒瓶中。然後再加入200毫升之草酸銨鈮(0.17 M Nb)、水合硝酸鈮(0.01 M Pd)、草酸(0.155 M)及硝酸(0.24 M)之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在50°C及28毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在25°C下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其於10°C/分鐘下加熱至275°C，並將其於空氣大氣中於275°C下維持1小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質於2°C/分鐘下自275°C加熱至600°C，並將物質於氫大氣中在600°C下維持2小時。)利用冷凍器/磨(Freezer/Mill)(購自Spex CertiPrep™之6750型)將如此製得之催化劑研磨，將其加壓，並篩選14-20網目之顆粒供反應器評估用。將4克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器(內徑：1.1公分)中。反應器經電爐加熱，並經供給具7%丙烷、71%空氣及22%蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸之產率。連同滯留時間及反應器溫度的結果示於表4及圖2。

表 4

實施例	滯留時間 (秒)	溫度(°C)	丙烷轉化 率(%)	丙烯酸選 擇性(%)	丙烯酸產 率(%)
例9	3	345	51	78	40
例10	3	355	58	77	45
例11	3	368	68	74	51
例12	3	380	75	73	55

**實施例 13-16(使用極冷研磨及利用有機溶劑之索司勒萃取改質 MMO 催化劑)**

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$  之催化劑，並利用甲醇進行處理：將經由將相關鹽在  $70^\circ\text{C}$  下溶解於水中而形成之 200 毫升之包含四水合七鉬酸銨 (1.0 M Mo)、偏鈳酸銨 (0.3 M V) 及碲酸 (0.23 M Te) 之水溶液添加至 2000 毫升旋蒸燒瓶中。然後再加入 200 毫升之草酸銨銱 (0.17 M Nb)、水合硝酸鈳 (0.01 M Pd)、草酸 (0.155 M) 及硝酸 (0.24 M) 之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在  $50^\circ\text{C}$  及 28 毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在  $25^\circ\text{C}$  下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其在  $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  下加熱至  $275^\circ\text{C}$ ，並將其於  $275^\circ\text{C}$  下維持 1 小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質在  $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  下自  $275^\circ\text{C}$  加熱至  $600^\circ\text{C}$ ，並將物質於氫大氣中在  $600^\circ\text{C}$  下維持 2 小時。) 利用冷凍器/磨 (購自 Spex CertiPrep™ 之 6750 型) 將如此製得之催化劑研磨，然

後於索司勒裝置中利用甲醇萃取5小時，及將固體於真空烘箱中乾燥，加壓並篩選14-20網目之顆粒供反應器評估用。將4克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器(內徑：1.1公分)中。反應器經電爐加熱，並經供給具7%丙烷、71%空氣及22%蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸之產率。連同滯留時間及反應器溫度的結果示於表5及圖2。

表5

實施例	滯留時間(秒)	溫度(°C)	丙烷轉化率(%)	丙烯酸選擇性(%)	丙烯酸產率(%)
例13	3	349	68	75	51
例14	3	355	72	74	53
例15	3	361	76	72	55
例16	3	365	78	71	56

#### 實施例 17-20(使用極冷研磨及利用 OA-MeOH 之萃取改質 MMO 催化劑)

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$  之催化劑，並利用 1.5% 草酸之甲醇溶液進行處理：將經由將相關鹽在 70°C 下溶解於水中而形成之 200 毫升之包含四水合七鉬酸鉍 (1.0 M Mo)、偏鈮酸鉍 (0.3 M V) 及碲酸 (0.23 M Te) 之水溶液添加至 2000 毫升旋蒸燒瓶中。然後再加入 200 毫升之草酸鉍鉕 (0.17 M

Nb)、水合硝酸鈮(0.01 M Pd)、草酸(0.155 M)及硝酸(0.24 M)之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在50°C及28毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在25°C下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其在10°C/分鐘下加熱至275°C，並將其於空氣大氣中於275°C下維持1小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質在2°C/分鐘下自275°C加熱至600°C，並將其於氫大氣中在600°C下維持2小時。)利用冷凍器'磨(購自Spex CertiPrep之6750型)研磨固體物質，然後將其以1.5%草酸之甲醇溶液回流5小時。經由重力過濾收集固體，及將其於真空烘箱中乾燥隔夜。將如此製得之催化劑加壓，並篩選14-20網目之顆粒供反應器評估用。將4克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器(內徑：1.1公分)中。反應器經電爐加熱，並經供給具7%丙烷、71%空氣及22%蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸之產率。連同滯留時間及反應器溫度的結果示於表6及圖2。

表 6

實施例	滯留時間 (秒)	溫度(°C)	丙烷轉化 率(%)	丙烯酸選 擇性(%)	丙烯酸產 率(%)
例17	3	338	62	81	50
例18	3	345	68	80	54
例19	3	353	73	78	57
例20	3	362	79	76	60

### 比較製程實施例 1

未進行氧化產物自第一反應區之流出物流的分離。反之，將來自第一反應區之全部的流出物流與呈分子氧形式之額外的氧一起供給至第二反應區中。第二流出物流離開第二反應區，且其尤其包含丙烯酸(AA)及未反應的丙烷。分析第一及第二反應區之流出物流的組合物，及將流出物流之組合物分析和計算的結果以可歸因於各反應區之進料轉化率和AA產率呈現於下表 8。

表 8

反應區 (階段)	鹽浴溫度(°C)	反應器最高 溫度(°C)	累積丙烷轉 化率(%)	累積丙烯酸 產率(%)
第一	351	379	51.7	38.7
第二	352	364	80.1	50.6

### 製程實施例 2

使用利用在 4°C 溫度下之急冷水操作的中間冷凝器將一

部分的氧化產物(AA)自第一反應區之流出物流分離。更特定言之，中間冷凝器將第一階段中生成之AA的大於95體積%自第一階段流出物流移除，而形成主要包含AA，以及各種其他副產物，包括，但不限於，水及乙酸之中間產物流。

剩餘部分的流出物流形成中間進料流，其以使至第二反應區之進料流為不可燃之量與呈分子氧形式之額外的氧一起供給至第二反應區中。第二流出物流離開第二反應區，且其尤其包含丙烯酸(AA)及未反應的丙烷。分析第一及第二反應區之流出物流的組合物，及將中間產物流及流出物流之組合物分析和計算的結果以可歸因於各反應區之進料轉化率和AA產率呈現於下表9。

表9

反應區 (階段)	鹽浴溫度(°C)	反應器最高 溫度(°C)	累積丙烷轉 化率(%)	累積丙烯酸 產率(%)
第一	351	379	51.7	38.7
第二	361	371	85.3	60.7

### 製程實施例3

此實施例所使用之反應系統係與先前實施例所使用之反應系統相同，但其串聯加上第三反應區(階段)，此第三反應區係位於第二反應區與設置於第二和第三反應區之間的第二中間冷凝器之後。第三反應器亦包含55立方公分之MMO催化劑。與第一中間冷凝器類似，第二中間冷凝器可使第二反應區之流出物流冷卻，以在將第二反應區之流

出物流供給至第三反應區之前自其中分離出至少一部分的氧化產物(丙烯酸)。

使用利用在4°C溫度下之急冷水操作的第一中間冷凝器將一部分的氧化產物(AA)自第一反應區之流出物流分離。更特定言之，第一中間冷凝器將第一階段中生成之AA的大於95體積%自第一階段流出物流移除，而形成主要包含AA，以及各種其他副產物，包括，但不限於，水及乙酸之中間產物流。

剩餘部分的流出物流形成中間進料流，其與呈分子氧形式之額外的氧一起供給至第二反應區中。第二流出物流離開第二反應區，且其尤其包含丙烯酸(AA)及未反應的丙烷。

使用利用在4°C溫度下之急冷水操作的第二中間冷凝器將一部分的氧化產物(AA)自第二流出物流分離。更特定言之，第二中間冷凝器將第二階段中生成之AA的大於95體積%自第二階段流出物流移除，而形成主要包含AA，以及各種其他副產物，包括，但不限於，水及乙酸之第二中間產物流。

剩餘部分的第二流出物流形成第二中間進料流，其與呈分子氧形式之額外的氧一起供給至第三反應區中。第三流出物流離開第三反應區，且其尤其包含丙烯酸(AA)及未反應的丙烷。

分析第一、第二及第三反應區之中間產物流及流出物流兩者的組合物。將流出物流之組合物分析和計算的結果以

可歸因於各反應區之進料轉化率和 AA 產率呈現於下表 10。

表 10

反應區 (階段)	鹽浴溫度(°C)	反應器最高 溫度(°C)	累積丙烷轉 化率(%)	累積丙烯酸 產率(%)
第一	351	379	51.7	38.7
第二	361	371	85.3	60.7
第三	346	357	95.9	69.3

不同密度之催化劑的後處理實施例

#### 實施例 13(比較)：

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物  $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$  之催化劑，並利用甲醇進行處理：將經由將相關鹽在 70°C 下溶解於水中而形成之 200 毫升之包含四水合七鉬酸銨(1.0 M Mo)、偏釩酸銨(0.3 M V)及碲酸(0.23 M Te)之水溶液添加至 2000 毫升旋蒸燒瓶中。然後再加入 200 毫升之草酸銨銱(0.17 M Nb)、水合硝酸鈮(0.01 M Pd)、草酸(0.155 M)及硝酸(0.24 M)之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在 50°C 及 28 毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在 25°C 下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其在 10°C/分鐘下加熱至 275°C，並將其於空氣大氣中於 275°C 下維持 1 小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質在 2°C/分鐘下自 275°C 加熱至 600°C，並將物質於氫大氣中在 600°C 下維持 2 小時。)利用冷凍器/磨(購自

Spex CertiPrep™之 6750型)將如此製得之催化劑研磨，然後於索司勒裝置中利用甲醇萃取5小時，及將固體於真空烘箱中乾燥，加壓並篩選14-20網目之顆粒供反應器評估用。將4克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器(內徑：1.1公分)中。反應器經電爐加熱，並經供給具7%丙烷、71%空氣及22%蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸的產率。在3秒滯留時間及反應器溫度下之結果示於表11。

#### 實施例14：

以下列方式在硝酸之存在下製備標稱組合物 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$ 之催化劑，並利用甲醇進行處理：將經由將相關鹽在70°C下溶解於水中而形成之200毫升之包含四水合七鉬酸銨(1.0 M Mo)、偏釩酸銨(0.3 M V)及碲酸(0.23 M Te)之水溶液添加至2000毫升旋蒸燒瓶中。然後再加入200毫升之草酸銨銱(0.17 M Nb)、水合硝酸鈮(0.01 M Pd)、草酸(0.155 M)及硝酸(0.24 M)之水溶液。於利用旋轉蒸發器利用溫水浴在50°C及28毫米汞柱下將水移除後，將固體物質於真空烘箱中在25°C下進一步乾燥隔夜然後煅燒。(煅燒係以下列方式達成：將固體物質置於空氣大氣中，然後將其在10°C/分鐘下加熱至275°C，並將其於275°C下維持1小時；然後將大氣換為氫氣，及將物質在2°C/分鐘下自275°C加熱至600°C，並將物

質於氫大氣中在600°C下維持2小時。)利用冷凍器/磨(購自Spex CertiPrep™之6750型)將如此製得之催化劑研磨，然後於索司勒裝置中利用甲醇萃取5小時，及將固體於真空烘箱中乾燥，額外加壓並篩選14-20網目之顆粒供反應器評估用。在額外加壓程序中，將催化劑粉末之O形環樣品裝置具填充過量之20重量%的催化劑粉末。在加壓程序中之所有其他參數與實施例13相同。將4克之此等顆粒填充至供丙烷之氣相氧化用之不銹鋼反應器(內徑：1.1公分)中。反應器經電爐加熱，並經供給具7%丙烷、71%空氣及22%蒸汽之進料組合物之丙烷、空氣和蒸汽的混合物。使反應器之流出物凝結，以分離液相和氣相。利用氣相層析術分析氣相，以測定丙烷轉化率。亦利用氣相層析術分析液相之丙烯酸之產率。在3秒滯留時間及反應器溫度下之結果示於表11。

表11.

實施例	密度	溫度°C	% C3轉化率	% AA產率
13	1.38	373	72.6	53.0
14	1.65	371	77.0	57.6

由先前實施例可看到包括將至少一部分之氧化產物自流出物流分離及在將剩餘部分供給至後續反應區之前將額外氧加入其中之步驟之本發明的方法產生較高的進料轉化率及較高的產物產率。

當明瞭以上說明之本發明的具體實施例僅係範例，熟悉

技藝人士可不脫離本發明之精神及範圍而進行變化及修改。所有此等變化及修改係應包含在本發明之範圍內。

**【圖式簡單說明】**

圖1顯示比較實施例1-4及實施例1-8之AA選擇性(%)對丙烷轉化率(%)。

圖2顯示比較實施例1-4及實施例9-20之AA選擇性(%)對丙烷轉化率(%)。

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示經改質的金屬氧化物催化劑，其當使用於催化轉化碳基化合物時具有不同於對應之未改質金屬氧化物催化劑的化學、物理及催化性質。本發明亦說明經改質催化劑之製備方法及其於催化程序中之效用。可利用一或多種經改質金屬氧化物催化劑自對應之烷、烯或烷及烯直接製備得烯、不飽和羧酸、飽和羧酸及其之高碳類似物。

## 六、英文發明摘要：

## 十、申請專利範圍：

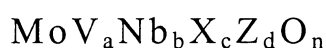
1. 一種將烷轉化為其對應之不飽和羧酸酯之方法，此方法包括下列步驟：

使氣態烷、分子氧及氣態醇進入反應器，該反應器包括一混合催化劑床，其包括：

- a) 一或多種經改質混合金屬氧化物催化劑；及
- b) 第二催化劑層，包括可累積有效地將氣態不飽和羧酸轉化為其對應之氣態酯之一或多種經改質或未改質催化劑；

其中該第二催化劑層係在該第一催化劑層下游與其隔開一段距離處，且該反應器係在自 100°C 至 1000°C 之溫度下操作。

2. 如請求項 1 之方法，其中該一或多種經改質催化劑組合物係經由將一或多種具有以下實驗式之製備得之混合金屬氧化物催化劑改質而製得：



其中 X 係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素，Z 係選自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，及 n 係由其他元素之氧化態所決定。

3. 如請求項 1 之方法，其中該一或多種經改質催化劑係具有以下實驗式之經改質的混合金屬氧化物催化劑：



其中  $M_e$  係至少一或多種化學改質劑，X 係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素，Z 係選自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，及 n、e 係由其他元素之氧化態所決定。

4. 一種將烷轉化為其對應之不飽和羧酸酯之方法，此方法包括下列步驟：

使包含烷及分子氧之第一氣流進入反應器；

使包含醇之第二氣流進入反應器；

該反應器包含一或多種具有以下實驗式之經改質的氧化催化劑：



其中  $M_e$  係至少一或多種化學改質劑，X 係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素，Z 係選自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ ，及 n、e 係由其他元素之氧化態所決定，其累積有效地藉由醇將烷轉化為其對應之不飽和羧酸酯；

該一或多種經改質氧化催化劑包括可有效地將烷轉化

為其相對之不飽和羧酸之第一催化劑系統，及可有效地在醇之存在下藉由醇將烯系不飽和醇轉化為其對應之烯系不飽和羧酸酯之第二經改質或未改質催化劑；

該第一催化劑係設置於第一反應區中；

該第二催化劑係設置於第二反應區中；

該第一反應區係相對於第一氣流通過反應器之流動方向設置於該第二反應區之上游；

該第二氣流係經供給至在第一反應區與第二反應區中間的反應器；

該第一反應區係在自 100°C 至 1000°C 之溫度下操作，且第一反應區滯留時間不大於 100 毫秒；

該第二反應區係在自 300°C 至 400°C 之溫度下操作，且第二反應區滯留時間不大於 100 毫秒。

5. 一種將烷轉化為選自不飽和羧酸、高碳類似不飽和羧酸及其酯之對應產物之方法，包括提供一熱梯度之步驟，該熱梯度具有改良使用一或多種具有以下實驗式之經改質金屬氧化物催化劑自烷生成期望產物之轉化率之累積效果：

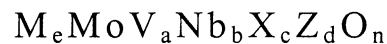


其中  $M_e$  係至少一或多種化學改質劑，X 係選自由 Te 及 Sb 所組成之群之至少一元素，Z 係選自由 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素，

$0.1 \leq a \leq 1.0$  ,  $0.01 \leq b \leq 1.0$  ,  $0.01 \leq c \leq 1.0$  ,  $0 \leq d \leq 1.0$  , 及  $n$ 、 $e$  係由其他元素之氧化態所決定。

6. 如請求項5之方法，其中該經改質催化劑相較於未改質催化劑呈現選自由下列所組成之群之改良的催化劑性能特性：最佳的催化劑性質，氧化物包括不飽和羧酸自其對應之烷、烯或相對之烷及烯之組合於恒定烷/烯轉化率下之產率，氧化產物包括不飽和羧酸自其對應之烷、烯或相對之烷及烯之組合之選擇性，最佳的進料轉化率，期望氧化產物之累積產率，最佳的反應物/產物再循環轉化率，經再循環之最佳的產物轉化率及其之組合。
7. 一種將烷轉化為其之選自不飽和羧酸、高碳類似不飽和羧酸及其酯之對應產物之方法，包括提供一催化串級之步驟，該催化串級進一步包括一或多個具有使用如請求項5之一或多種經改質金屬氧化物催化劑改良自烷生成期望產物之轉化率之累積效果的催化系統。
8. 一種方法，包括下列步驟：(a)於短接觸時間反應器中使用如請求項6之一或多種經改質金屬氧化物催化劑將烷轉化為其之選自烯、不飽和羧酸及高碳類似不飽和羧酸之對應產物；及(b)將生成之一或多種產物加至第二固定床氧化反應器之前端，使來自第一反應器之產物作為第二反應器之進料。
9. 如請求項8之方法，其中將來自第一反應器之任何未反應之烷再循環至第一反應器或使用作為第二反應器之進料。

10. 一種製造不飽和羧酸或不飽和腈之方法，其係經由使用一反應系統自其相對之C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烷、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯及其混合物之汽相氧化反應而製得，該反應系統具有彼此串聯配置之至少兩反應區及至少一具有以下實驗式之經改質金屬氧化物催化劑：



其中M<sub>e</sub>係至少一或多種化學改質劑，X係選自由Te及Sb所組成之群之至少一元素，Z係選自由W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素所組成之群之至少一元素，0.1≤a≤1.0，0.01≤b≤1.0，0.01≤c≤1.0，0≤d≤1.0，及n、e係由其他元素之氧化態所決定；該至少一經改質金屬氧化物催化劑可催化設置於至少兩反應區之各者中之汽相氧化反應，其中至少一中間流出物流離開該至少兩反應區之在前的反應區，並將其至少部分供給至該至少兩反應區之後續的反應區，該方法包括下列步驟：

- a) 將該至少一中間流出物流分離成至少一包含選自由不飽和羧酸及不飽和腈所組成之群之氧化產物之中間產物流，及一包含選自由未反應之C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烷、未反應之C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯及其混合物所組成之群之原料之中間進料流；
- b) 將該中間進料流供給至後續的反應區；及
- c) 將含氧氣體供給至後續的反應區。

## 十一、圖式：

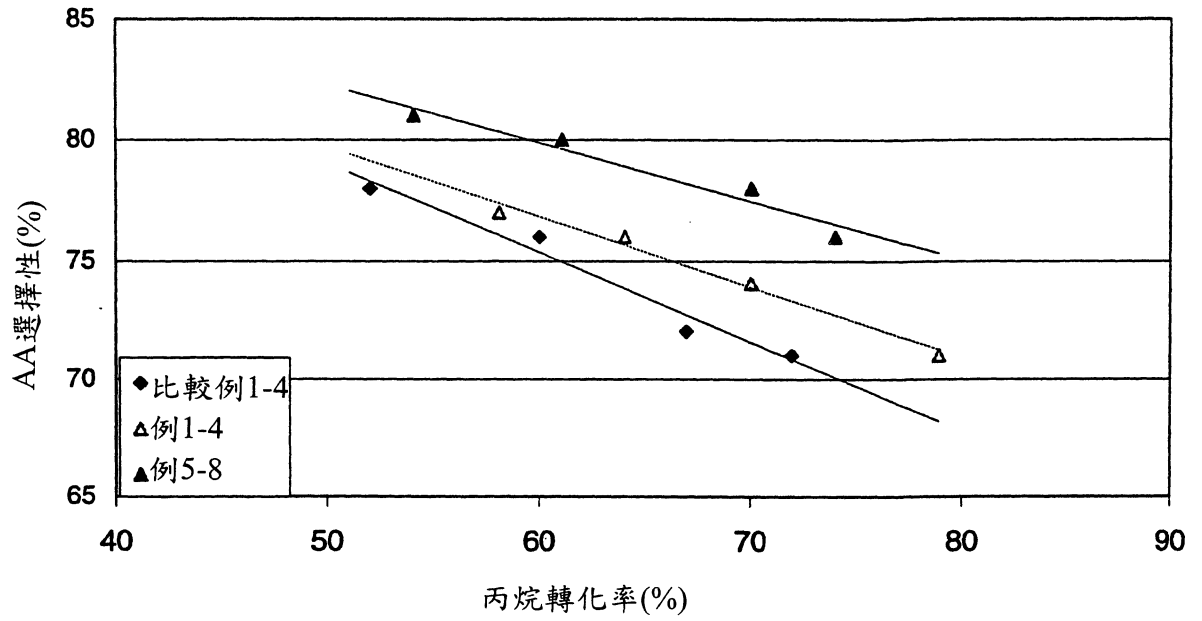


圖 1

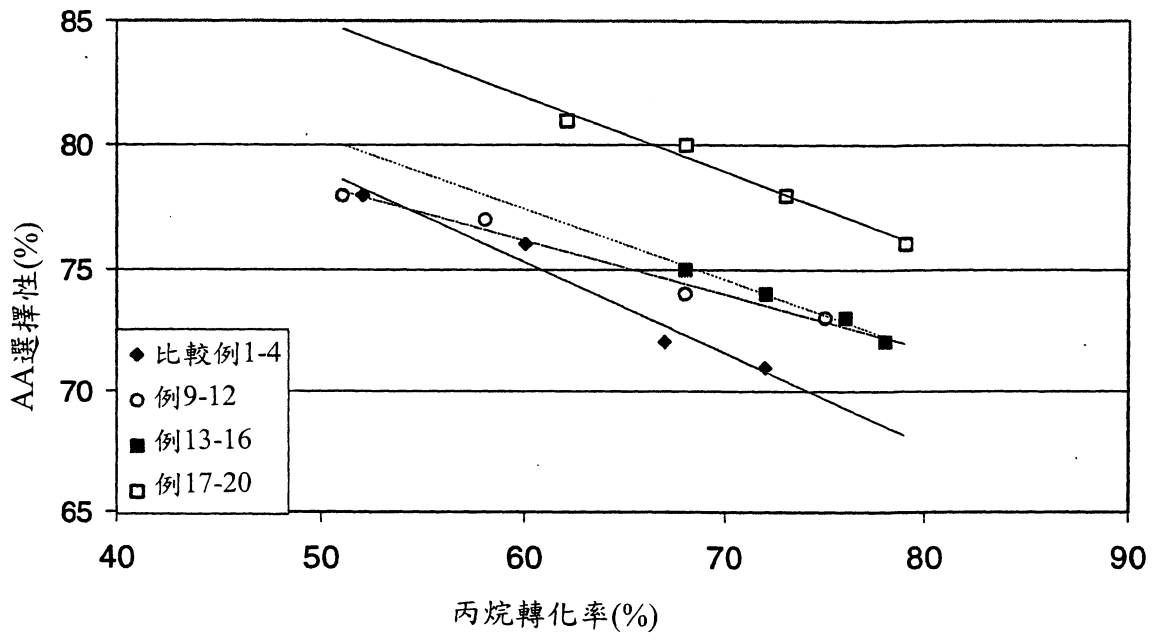


圖 2

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

(無)