(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201105414 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099117276 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 05 月 28 日
(51)Int. Cl.： *B01J23/68 (2006.01)* *B01J37/00 (2006.01)*
C07C27/20 (2006.01)
(30)優先權：2009/05/29 歐洲專利局 09161538.5
(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國
(72)發明人：卡帕芙 安左 KARPOV, ANDREY (RU)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；黛比勒 克利斯汀 DEIBLER, CHRISTINE (DE)；杜伯那 克尼拉 卡沙瑞那 DOBNER, CORNELIA KATHARINA (DE)；洛梭斯基 法蘭克 ROSOWSKI, FRANK (DE)；布里曼 納汀 BREM, NADINE (DE)；舒克 史帝芬 SCHUNK, STEPHAN (DE)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 39 頁

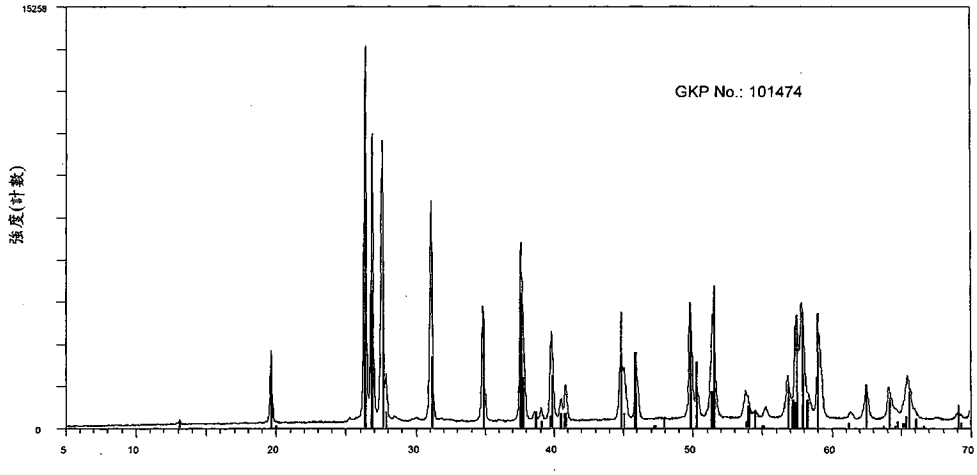
(54)名稱

用於部份氧化碳氫化合物之觸媒及方法

CATALYST AND PROCESS FOR PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBONS

(57)摘要

本發明係關於一種用於在氣相中部份氧化碳氫化合物之觸媒，其包括通式(I)之多金屬氧化物：$Ag_aMo_bV_cM_dO_e*f\,H_2O$(I) 其中 M 係選自下列之至少一元素：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、U，a 具有 0.5 至 1.5 之值，b 具有 0.5 至 1.5 之值，c 具有 0.5 至 1.5 之值，a+b+c 具有 3 之值，d 具有小於 1 之值，e 係由式 I 中除了氧以外之元素的化合價及頻數決定之數值，f 具有 0 至 20 之值，其係以晶體結構存在，其粉末 x 射線繞射圖之特徵為：其於選自 d=4.53、3.38、3.32、3.23、2.88、2.57、2.39、2.26、1.83、1.77Å(±0.04Å)之至少 5 個晶面間距下反射。



文件：E1377原始數據-停止：0.020-停止時間：2.4秒-溫度：25℃(室溫)-陽極：Cu

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201105414 A1
(43)公開日： 中華民國 100 (2011) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：099117276 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 05 月 28 日
(51)Int. Cl.： *B01J23/68 (2006.01)* *B01J37/00 (2006.01)*
C07C27/20 (2006.01)
(30)優先權：2009/05/29 歐洲專利局 09161538.5
(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國
(72)發明人：卡帕芙 安左 KARPOV, ANDREY (RU)；希比斯特 哈慕特 HIBST, HARTMUT (DE)；黛比勒 克利斯汀 DEIBLER, CHRISTINE (DE)；杜伯那 克尼拉 卡沙瑞那 DOBNER, CORNELIA KATHARINA (DE)；洛梭斯基 法蘭克 ROSOWSKI, FRANK (DE)；布里曼 納汀 BREM, NADINE (DE)；舒克 史帝芬 SCHUNK, STEPHAN (DE)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

用於部份氧化碳氫化合物之觸媒及方法

CATALYST AND PROCESS FOR PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBONS

(57)摘要

本發明係關於一種用於在氣相中部份氧化碳氫化合物之觸媒，其包括通式(I)之多金屬氧化物：$Ag_aMo_bV_cM_dO_e*f\,H_2O$(I) 其中 M 係選自下列之至少一元素：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、U，a 具有 0.5 至 1.5 之值，b 具有 0.5 至 1.5 之值，c 具有 0.5 至 1.5 之值，a+b+c 具有 3 之值，d 具有小於 1 之值，e 係由式 I 中除了氧以外之元素的化合價及頻數決定之數值，f 具有 0 至 20 之值，其係以晶體結構存在，其粉末 x 射線繞射圖之特徵為：其於選自 d=4.53、3.38、3.32、3.23、2.88、2.57、2.39、2.26、1.83、1.77Å(±0.04Å)之至少 5 個晶面間距下反射。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於在氣相中部份氧化碳氫化合物之觸媒，具體言之係用於將烷基芳香烴部份氧化為芳香族醇、醛、羧酸及/或羧酸酐，及係關於一種使用該觸媒之方法。

【先前技術】

與完全氧化為碳氧化物CO與CO_2相比，碳氫化合物之部份氧化應理解為意指碳氫化合物氧化為不飽和化合物及/或氧合物。工業重要性之實例(例如)係關於將丁烷部份氧化為馬來酸酐，將丙烷或丙烯部份氧化為丙烯醛或丙烯酸，或將烷基芳香烴部份氧化為芳香族羧酸及/或諸如鄰苯二甲酸酐之羧酸酐。於催化氣相氧化中，使含氧氣體(例如空氣)與欲氧化之碳氫化合物之混合物於高溫下流經一觸媒床。

此部份氧化可藉由一組合之平行及隨後步驟機理而進行。使反應物於觸媒表面連續地氧化，經由中間氧化產物至最終產物。在每一階段，中間氧化產物可進一步氧化或自催化活性表面解吸。完全氧化係以競爭平行反應進行，直接自反應物或自選擇路線之中間物開始。碳氫化合物至重要產物之選擇性氧化形成許多額外的反應產物。此等基本上可分為兩個子群。一群具有較重要產物更低之C/O原子數比。可將此等氧化不完全產物轉化為目標產物。另一群包括過氧化產物及碳氧化物CO與CO_2(經常組合為

CO_x)。

即使工業製程之得率存在小增長，亦會產生顯著的經濟優勢。期望擁有對所需重要產物及/或其氧化不完全產物具有高選擇性的觸媒。可藉由習知製程將氧化不完全產物進一步氧化為重要的所需產物。

DE 198 51 786描述一種多金屬氧化物，其包括氧化銀與氧化釩。發現由此製備之觸媒有對芳香族碳氫化合物之部份氧化之用途。

EP-A 756 894描述多金屬氧化物材料，其包括一活性相及一促進劑相。諸等相相對彼此係以磨碎活性相及促進劑相之混合物存在。活性相包括鉬、釩及元素鎢、鈮、鉭、鉻及鈰中之至少一者；促進劑相包括銅及元素鉬、鎢、釩、鈮及鉭中之至少一者。多金屬氧化物材料(例如)係用作將丙烯醛氧化為丙烯酸之觸媒。

NL 720 99 21揭示一種藉由於觸媒之存在下，在氣相中氧化甲苯而用於連續製備苯甲醛之方法，該觸媒包括鉬及選自鎳、鈷、銻、鉍、釩、磷、釤、鉭、錫及鉻之至少另一元素M，原子M/Mo之比小於1：1。

EP-A 0 459 729描述一種用於製備經取代之苯甲醛之觸媒，其之催化活性材料係由式$V_aMo_bX_cY_dO_e$之氧化物組成，其中X係Na、K、Rb、Cs或Th，而Y係Nb、Ta、P、Sb、Bi、Te、Sn、Pb、B、Cu或Ag。

於J. Thermal Analysis及Calorimetry，卷92 (2008) 3, 931-937及Polish J. Chem., 82, 1705-1709 (2008)中，E.

Wenda與A. Bielański研究V_2O_5-MoO_3-Ag_2O體系之相圖。作者描述三元相$AgVMoO_6$之出現。

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 264 (1967), Series C, 1477-1480及Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. (1968), 91, 325-331陳述組合物$Ag_xV_xMo_{1-x}O_3$(其中$0.44 \leq x \leq 0.50$)之晶體相。

【發明內容】

本發明之目標係發現一種作為用於部份氧化碳氫化合物之觸媒的新穎多金屬氧化物，其高選擇性地產生所需重要產物，尤其係用於將烷基芳香烴部份氧化為芳香族醇、醛、羧酸及/或羧酸酐。

該目的係藉由一種用於在氣相中部份氧化碳氫化合物之觸媒來達成，該觸媒包括基本上係由通式(I)之化合物組成之多金屬氧化物

$$Ag_aMo_bV_cM_dO_e * f\,H_2O \qquad (I)$$

其中

M 係選自下列之至少一元素：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、U，

a 具有0.5至1.5之值，

b 具有0.5至1.5之值，

c 具有0.5至1.5之值，

a+b+c　具有3之值，

d　具有小於1之值，

e　係由式I中除了氧以外之元素的化合價及頻數決定之數值，

f　具有0至20之值，

其係以晶體結構存在，其粉末x射線繞射圖之特徵為：其於選自d=4.53、3.38、3.32、3.23、2.88、2.57、2.39、2.26、1.83、1.77 Å (± 0.04 Å)之至少5個，較佳至少7個，尤其全部晶面間距下反射。

本發明亦係關於一種用於部份氧化碳氫化合物之方法，其中使包含至少一碳氫化合物與分子氧之氣態流通過一觸媒床。

本發明觸媒係基於銀、鉬及釩之三元氧化物。將M原子併入結構中使多金屬氧化物就其活性與選擇性而言之催化性質得以修飾。

於式I中，a較佳具有0.7至1.3，尤其0.8至1.2之值。

於式I中，b較佳具有0.7至1.3，尤其0.8至1.2之值。

於式I中，c較佳具有0.7至1.3，尤其0.8至1.2之值。

於氣相氧化觸媒之實施例中，M係選自Cs、B、Al、Ga、Pb、P、Sb、Bi、Nb、Cr、W、Re、Fe、Co、Cu、Pt、Pd、Zn、La、Ce中之至少一元素，尤其係選自P、Ce、Sb、Bi、Cs、Nb、W、B、Cu、Fe中之至少一元素。於式I中，d具有(例如)0至0.5之值，例如為0.001至0.2。

於其他實施例中，d具有數值0，即元素M不存在。

於此申請案中，x射線反射係以晶面間距d[Å]之形式報導，此晶面間距與所用之x輻射之波長無關，且可藉由Bragg等式測得的繞射角計得。

通常而言，式I之多金屬氧化物之完全粉末x射線繞射圖具有包括列於表1中之11項之反射。式I之多金屬氧化物之粉末x射線圖之較低強度反射未包含於表1中。

表1：

反射	d [Å]
1	4.53 ± 0.06
2	3.38 ± 0.04
3	3.32 ±0.04
4	3.23 ± 0.04
5	2.88 ± 0.04
6	2.57 ± 0.04
7	2.39 ± 0.04
8	2.26 ± 0.04
9	1.83 ± 0.04
10	1.77 ± 0.04
11	2.48 ± 0.04

多金屬氧化物可以各種方式獲得。例如，其可藉由至少一銀源、至少一鉬源、至少一釩源及視需要之元素M源之反應而獲得。通常而言，接著於至少200℃之溫度下進行熱處理。

通常而言，令一銀源、一鉬源、一釩源及視需要之元素M源彼此密切混合。可以乾燥形式混合，但較佳係以濕潤形式混合，例如以溶液及/或以於溶劑中之懸浮液。所用之溶劑可係極性有機溶劑，諸如醇、多元醇、聚醚或胺，例如嘧啶，較佳將水用作溶劑。

所用之銀源、鉬源、釩源及元素M源係諸等元素本身，

或在加熱過程中(至少在氧氣存在下加熱時)可轉化為氧化物之諸等元素之氧化物或化合物。此等包括氫氧化物、氧化氫氧化物、多金屬氧酸鹽、羧酸鹽、碳酸鹽且尤其硝酸鹽。

適宜銀源(例如)係銀粉、氧化銀(例如Ag_2O)、硝酸銀或醋酸銀。較佳係使用硝酸銀或醋酸銀。

適宜鉬源(例如)係鉬粉、鉬酸銨或多鉬酸銨(例如二鉬酸銨、七鉬酸銨、八鉬酸銨、十鉬酸銨)、氧化鉬(諸如MoO_3、MoO_2)、鹵化鉬、鹵氧化鉬及有機基鉬。由於其之一般可供用性及良好溶解性，故較佳使用七鉬酸銨。

適宜釩源(例如)係釩粉、單釩酸銨、多釩酸銨(例如二釩酸銨)、偏釩酸銨、氧化釩(諸如V_2O_5、VO_2、V_2O_3或VO)、鹵化釩、鹵氧化釩及有機基釩。替代性釩源係釩酸銨鈉、偏釩酸鉀及原釩酸鉀。由於其之一般可供用性與良好溶解性，故較佳使用偏釩酸銨。

所選擇之元素M源通常係可溶於所用溶劑中之彼等化合物。例如可使用羧酸鹽，尤其係醋酸鹽或草酸鹽、硝酸鹽、氧化物、碳酸鹽或鹵化物。當M例如係P時，可使用元素-氧酸或其銨鹽。同樣可使用由元素M之氧化物或氫氧化物之奈米顆粒組成之調配物。此外，諸如Anderson、Dawson或Keggin型或非Keggin型之異多元酸的聚陰離子亦可用作元素M源。

根據式(I)之多金屬氧化物之所期望化學組合物，其係藉由混合銀源、鉬源、釩源及元素M源之量(其可自式(I)之

a、b、c及d明顯而得)而製備。

銀源、鉬源、釩源及元素M源之混合一般可在室溫或高溫下進行。通常而言，反應係在20至375℃之溫度下，較佳在20至100℃下及更佳在60至100℃下進行。當反應溫度高於所用溶劑之沸點溫度時，反應係適宜地在壓力容器中之反應系統之自生壓力下進行。較佳選擇使反應可在大氣壓力下進行之反應條件。此反應持續時間可視所用之起始材料之類型及所採用之熱條件而定，為幾分鐘至若干天。

如此形成之混合物可自反應混合物中分離且儲存直至進一步使用。分離例如可藉由移除溶劑與乾燥所得固體而實現。用於乾燥之適宜設備包括習知乾燥機，諸如滾筒式乾燥機或冷凍式乾燥機。尤其有利的是，所得溶液及/或懸浮液之乾燥係藉由噴霧乾燥而實現。噴霧乾燥通常係在大氣壓力或減壓下進行。所用乾燥氣體之入口溫度係藉由所採用之壓力及所用之溶劑而決定。通常而言，所用乾燥氣體係空氣，但當然亦可使用其他乾燥氣體，諸如氮氣或氬氣。有利選擇乾燥氣體進入噴霧乾燥機之入口溫度使得藉由溶劑蒸發而冷卻之乾燥氣體之出口溫度長時間內不超過200℃。通常而言，調整乾燥氣體之出口溫度於50至150℃，較佳100至140℃。

亦可將元素M源(例如)添加於待噴霧或待乾燥之銀源、鉬源及釩源之溶液中。

乾燥通常提供非晶形產物。適宜地，將產物壓實並分為具有適宜粒度之一部分，例如介於500-1000 μm之間。

典型地，較佳係在受控氛圍下進行熱處理。此熱處理係靜態進行或較佳在烘箱空間之旋轉運動下移動進行。熱處理之典型溫度狀況係在200至800℃，較佳250至500℃，更佳300至400℃之範圍內。熱處理可在惰性氛圍(例如氮氣或稀有氣體)、氧化氛圍(例如氧氣)或變化性氛圍(首先氧化，然後還原氛圍)下進行。熟習此項技術者意識到亦可使用所提及氣體之混合物。於本文中，術語「氧化」意指於所供應之氣體流中，所存在之全部氧化劑及還原劑之轉化後，氧化劑仍留於氣體流中，即從頭到尾供應氧化氣體流。於本文中，術語「還原」意指於所供應之氣體流中，所存在之全部氧化劑及還原劑之轉化後，還原劑仍留於氣體流中，即從頭到尾供應還原氣體流。就此而論，「惰性」意指未提供氧化劑或還原劑，或所供應氣體流中之氧化劑及還原劑從頭到尾係惰性，其意指於所供應之氣體流中，所存在之全部氧化劑及還原劑之轉化後，氣流中不殘留氧化劑及還原劑。

可在靜止或流動氛圍下進行熱處理，較佳係在流動氣流下進行處理，在此情況下，較佳係在氣體再循環期間一直有新鮮氣體進料。氛圍之組合物可與煅燒溫度及時間成函數關係變化。典型地，較佳係移動熱處理，例如藉由旋轉煅燒筒、攪拌或流體化。就實驗室製備而言，較佳為如DE A 10122027中圖1之烘箱。

熱處理亦可在氣相氧化反應器中之氣相氧化之熱條件下進行。於此情況下，將所謂之預觸媒引入反應器中並於氣

相氧化之熱條件下轉化為本發明之觸媒。

以適宜液體洗滌多金屬氧化物材料(參見JP-A 8-57319或EP-A 1254707)亦包含於本發明之範疇內。無機或有機酸之水溶液，亦及醇溶液(含有及不含有酸)及過氧化氫水溶液尤其係適宜溶劑之實例。

其中d不為0之多金屬氧化物亦可藉由使多金屬氧化物(其中d=0)含浸元素M源，例如含浸M化合物之溶液，然後乾燥之而獲得。

以無載體觸媒形式或以包覆觸媒形式之多金屬氧化物可用於氣相部分氧化。為此，可將多金屬氧化物施用於惰性載體及/或藉由惰性載體含浸。

為改質機械性質，可將微細(例如奈米級)氧化物(例如TiO_2、SiO_2、ZrO_2)加入多金屬氧化物材料中。

為製備無載體觸媒，將粉狀多金屬氧化物材料壓實成所期觸媒幾何形狀之壓縮，例如藉由製錠或擠壓。就無載體觸媒製備以及粉狀混合之金屬氧化物組合物而言，可視需要另外使用助劑，例如作為潤滑劑之石墨或硬脂酸及/或成型助劑及增強劑，諸如玻璃之微纖維、石棉、碳化矽或鈦酸鉀。

為製備包覆觸媒，將粉狀多金屬氧化物材料施用於具有適宜幾何形狀之預成型惰性觸媒載體。

所用之惰性載體材料實際上可係如於製備包覆觸媒中最佳使用之先前技術之所有載體材料，例如石英(SiO_2)、瓷料、氧化鎂、二氧化錫、碳化矽、金紅石、氧化鋁

(Al_2O_3)、矽酸鋁、滑石(矽酸鎂)、矽酸鋯、矽酸鈰或此等載體材料之混合物。應強調之有利載體材料尤其係滑石與碳化矽。

載體材料通常係無孔的。表述「無孔」應理解為以「除技術上無效量之孔以外的無孔」之意，此因少量孔可存在於理想上不應包含任何孔之載體材料中係技術上無法避免的。

載體材料之形狀通常對於本發明之包覆觸媒並不關鍵。例如，可使用球形、環形、錠劑形、螺旋形、管狀、擠出物或碎片形狀的觸媒載體。此等觸媒載體之尺寸對應於常用以製備用於氣相部份氧化芳香族碳氫化合物之包覆觸媒的觸媒載體之尺寸。

為塗佈惰性載體材料，可應用習知方法。例如，可於熱敷滾筒中，高溫下將活性材料或前驅體之懸浮液噴霧於觸媒載體上。替代塗佈滾筒，亦可使用流體化床塗佈機。

懸浮液介質通常係水，較佳將黏合劑加入其中，諸如高級醇、多元醇(例如乙二醇、1,4-丁二醇或丙三醇)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞碸、N-甲基-吡咯啶酮或環脲(諸如N,N'-二甲基伸乙基脲或N,N'-二甲基-伸丙基脲)、或(共)聚物，溶解或最佳呈水性分散液之形式，適宜黏合劑含量通常為以懸浮液中之固體含量計之10至20重量%。適宜的聚合黏合劑(例如)係醋酸乙烯酯/月桂酸乙烯酯、醋酸乙烯酯/丙烯酸酯、苯乙烯/丙烯酸酯、醋酸乙烯酯/馬來酸酯或醋酸乙烯酯/乙烯共聚物。於高於200至

500℃之溫度下的熱處理過程中，黏合劑會因熱分解及/或燃燒而自所施用層體排出。

觸媒塗層之層厚度或包括具催化活性之成份的塗層之總層厚度通常係10至250 μm。

本發明之觸媒係用於部份氧化碳氫化合物。

碳氫化合物可選自脂肪族碳氫化合物，諸如烷烴(尤其C_2-C_6烷烴)、環烷烴、烯烴(尤其C_3-C_6烯烴)、環烯烴、炔烴(尤其C_3-C_6炔烴)及環炔烴；芳香族碳氫化合物，諸如苯或萘，或尤其烷基芳香烴。

本發明之觸媒尤其係用於將烷基芳香烴部份氧化為芳香醇、醛、羧酸及/或羧酸酐。

適宜烷基芳香烴係具有至少一碳環或雜環芳香環狀結構之化合物，其可在氣相部份氧化之條件下，轉化為醛、羧酸及/或羧酸酐。適宜烷基芳香族化合物尤其係單或多烷基化芳香烴，尤其甲基化及/或乙基化芳香烴。

芳香族母體化合物可載有在部份氧化條件下表現惰性之取代基，即例如鹵素或三氟甲基、硝基、胺基或氰基。當非惰性取代基在部份氧化條件下被轉化為所需取代基時，其等亦可有用，例如胺甲基或羥甲基。

較佳之芳香族碳氫化合物係甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯及甲基吡啶。

根據本發明之方法之一實施例係關於自鄰-二甲苯製備C8重要產物(鄰-甲苯基醛、鄰-甲苯甲酸、酞內酯、酞酐)之方法。

根據本發明之方法之一實施例係關於自間-二甲苯製備間-甲苯基醛之方法。

根據本發明之用於部份氧化之方法之一實施例係關於自鄰-二甲苯製備酞酐之方法。就此目的而言，本發明之觸媒可與具有不同活性之其他觸媒，例如基於氧化釩/銳鈦礦之先前技術觸媒組合使用。

根據本發明之用於部份氧化之製程之其他實施例係關於自甲苯製備苯甲酸及/或苯甲醛，或自甲基吡啶(諸如β-甲基吡啶)製備吡啶羧酸(諸如菸酸)之方法。

本發明之觸媒可單獨或與具有不同活性的其他觸媒，例如基於氧化釩/銳鈦礦及/或釩酸銀之先前技術觸媒組合使用。不同觸媒通常係置於反應器中分開的觸媒床中，其等可置於一或多個固定觸媒床中。

將本發明之觸媒適宜地注入例如藉由鹽熔體外部調節反應溫度的管式反應器之反應管中。使反應氣體以通常為250至450℃，較佳300至420℃及更佳320至400℃之溫度，及通常為0.1至2.5 bar，較佳0.3至1.5 bar之表壓，通常為750至10000 h^{-1}，較佳1500至4000 h^{-1}之空間速度通過因此製得的觸媒床。

供至觸媒之反應氣體通常係藉由將包含分子氧且除氧氣外亦包含適宜反應緩和劑及/或稀釋劑(諸如蒸氣、二氧化碳及/或氮氣)之氣體與待氧化之烷基芳香烴混合獲得。包含分子氧之氣體通常包含1至100體積%，較佳2至50體積%及更佳4至30體積%之氧，0至30體積%，較佳0至20體積%

之蒸氣及0至50體積%，較佳0至1體積%之二氧化碳，剩餘為氮氣。所用之包含分子氧之氣體最佳係空氣。

於根據本發明之方法之一較佳實施例中，經其具催化活性之材料包含式(I)之多金屬氧化物的觸媒，將烷基芳香烴轉化為中間反應混合物且經至少另一觸媒，進一步轉化該中間反應混合物或其部份。

為此，烷基芳香烴例如首先經本發明之觸媒床轉化而部份轉化為可包含所需氧化產物、其氧化不完全產物及未轉化之烷基芳香烴之產物混合物。然後可進一步另藉由以下處理該產物混合物，

a) 自所需氧化產物及其氧化不完全產物中移除及回收未轉化之烷基芳香烴，並將由所需氧化產物及其氧化不完全產物組成之流進料至一或多個其他觸媒床，其中選擇性氧化該氧化不完全產物為所需氧化產物；或

b) 在無進一步處理下，使該產物混合物通過第二及視需要之其他觸媒床。

發現此反應方案對自鄰-二甲苯製備酞酐極其有利。此類型反應方案獲得顯著高於僅以先前技術觸媒獲得之酞酐總收率，此因與於單獨使用根據先前技術之基於氧化釩/銳鈦礦之觸媒系統相比，本發明之包覆觸媒可將鄰-二甲苯更顯著地選擇性氧化為酞酐或其氧化不完全產物之故。

【實施方式】

藉由附圖及以下實例詳細闡述本發明。

圖1顯示自實例5B之粉末之x射線繞射圖。

所有的x射線繞射圖係以來自製造商Bruker AXS GmbH, 76187 Karlsruhe之繞射計記錄，儀器型號：具有GADDS(二维面探测器繞射仪)之D8 Discover。為記錄繞射圖，可使用Cu-Kα輻射(40 kV，40 mA)。

實例1：未經煅燒之包覆觸媒$AgMoVO_e$

A 噴霧粉末之製備

於80℃下，將320 g偏釩酸銨(V_2O_5含量為77.3重量%，理想組成：NH_4VO_3，獲自H.C. Starck)溶於玻璃容器中之10 l去離子水中。形成黃色澄清溶液。攪拌下，將480.4 g MoO_3含量為81.5重量%之七鉬酸銨水合物(理想組成：$(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4\ H_2O$，獲自H.C. Starck)加入此溶液中。形成紅色溶液A。於另一玻璃容器中，將462.1 g $AgNO_3$溶於2.5 l去離子水中(溶液B)。隨後將溶液B於攪拌下加入溶液A中。形成黃色懸浮液。使用滴液漏斗逐滴添加750 g NH_4OH水溶液(25%)。形成黃色澄清溶液。將此溶液於80℃下加熱30分鐘。隨後，噴霧乾燥(獲自Niro Inc.之噴霧塔，Mobile Minor 2000)該溶液。

B 未經煅燒之包覆觸媒之製備

將65 g所得噴霧粉末施用於210 g直徑為3.5-4.5 mm之球形載體基體(載體材料=獲自Ceramtec之滑石)。為此，先將載體注入內體積為1.5 l之塗佈滾筒中。設置該滾筒以32轉/分旋轉。以150 l (STP)/h之壓縮空氣操作之噴霧器噴嘴係用於將1.5 g丙三醇與7.5 g水之約9 g混合物噴霧於載體上。同時，藉由振動式滑槽將粉末引入滾筒中。於塗佈結

束時，於100℃下，在強制通風式乾燥箱(獲自Heraeus)中乾燥包覆載體基體5小時。

C 包覆觸媒於反應器中之煅燒及觸媒測試

於50℃之反應器溫度下，將塗佈於滑石上之未經煅燒之觸媒球體裝料於具有內部熱電偶套管(d=3.17 mm)之內部寬度為16 mm之950 mm長的積分反應器中，裝料高至66 cm之床長度。將另25 cm之未經塗佈之滑石球體(d=3.5-4.5 mm)添加於觸媒料中。使100 l (STP)/h空氣自上而下流經該管。以50至200℃(20℃/h)之電加熱帶加熱反應器，並於200℃下維持5小時用以控制丙三醇燃盡。隨後，將反應器加熱至450℃(20℃/h)並於450℃下，使觸媒於空氣氛圍(100 l (STP)/h)中煅燒3小時。熱預處理後，將管冷卻至330℃，並以氣體中48.2 g鄰-二甲苯/m^3 (STP)(1.0體積%鄰-二甲苯)之載量，使183 l(STP)/h之空氣及55.6 l(STP)/h之氮氣自上而下流經該管。在15.0體積%之氧氣與4.9體積%之H_2O下，以38%之鄰-二甲苯轉化率獲得83.3%之C8重要產物選擇率。CO_x選擇率為13.7%(CO_x選擇率對應於轉化為燃燒產物(CO/CO_2)之鄰-二甲苯之比例；距100%之剩餘選擇率對應於轉化為重要酞酐產物，及鄰-甲苯基醛、鄰-甲苯甲酸及酞內酯中間物、及馬來酸酐、檸康酸酐及苯甲酸副產物之比例)。

於觸媒之脫載樣品之活性材料量測粉末x射線繞射圖。觸媒之脫載樣品之活性材料基本上包括$AgMoVO_6$與Ag之混合物。

實例2：摻雜P之未經煅燒之包覆觸媒$AgMoVP_{0.006}O_e$

A　噴霧粉末之製備

類似於實例1A製備噴霧粉末。

B　未經煅燒之包覆觸媒的製備

將65 g所得噴霧粉末施用於210 g直徑為3.5-4.5 mm之球形載體基體(載體材料=獲自Ceramtec之滑石)。為此，先將載體注入內體積為1.5 l之塗佈滾筒中。設置滾筒以32轉/分旋轉。以150 l(STP)/h之壓縮空氣操作之噴霧器噴嘴係用於將1.7 g丙三醇、7.1 g水與0.2 g磷酸之約9 g混合物噴霧於載體上。同時，藉由振動式滑槽將粉末引入滾筒中。於塗佈結束時，於100℃下，使包覆載體基體在強制通風式乾燥箱(獲自Heraeus)中乾燥5小時。藉由原子光譜法，測定P/Ag莫耳比為0.006。

C　包覆觸媒於反應器中之煅燒及觸媒測試

於50℃之反應器溫度下，將塗佈於滑石上之未經煅燒之觸媒球體裝料於具有內部熱電偶套管(d=3.17 mm)之內部寬度為16 mm之950 mm長的積分反應器中，裝料高至66 cm之床長度。將另25 cm之未經塗佈之滑石球體(d=3.5-4.5 mm)添加於觸媒料中。使100 l (STP)/h空氣自上而下流經該管。以50至200℃(20℃/h)之電加熱帶加熱反應器，並於200℃下維持5小時用以控制丙三醇燃盡。隨後，將反應器加熱至450℃(20℃/h)，並於450℃下使觸媒於空氣氛圍(100 l (STP)/h)中煅燒22.0小時。冷卻至330℃後，以氣體中48.2 g鄰-二甲苯/m^3 (STP)(1.0體積%之鄰-二甲苯)之載

量，使183 l (STP)/h之空氣及55.6 l (STP)/h之氮氣自上而下流經該管。在20.0體積%之氧氣與4.9體積%之H_2O下，以43.5%之鄰-二甲苯轉化率獲得82.0%之C8重要產物選擇率。CO_x選擇率為15.0%(CO_x選擇率對應於轉化為燃燒產物(CO/CO_2)之鄰-二甲苯之比例；距100%之剩餘選擇率對應於轉化為重要酞酐產物，及鄰-甲苯基醛、鄰-甲苯甲酸及酞內酯中間物、及馬來酸酐、檸康酸酐及苯甲酸副產物之比例)。

實例3：摻雜P之未經煅燒之包覆觸媒$AgMo_{0.9}VW_{0.1}P_{0.007}O_e$

A 噴霧粉末之製備

於80℃下，將160 g偏釩酸銨(V_2O_5含量為77.3重量%，理想組成：NH_4VO_3，獲自H.C. Starck)溶於玻璃容器中之5 l去離子水中。形成黃色澄清溶液。於攪拌下，將208.2 g MoO_3含量為81.5重量%之七鉬酸銨水合物(理想組成：$(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4\ H_2O$，獲自H.C. Starck)加入此溶液中。形成紅色溶液。於攪拌下，將45 g鎢含量為73.5重量%之偏鎢酸銨(理想組成：$(NH_4)H_2W_{12}O_{40}*H_2O$，獲自H.C. Starck)加入該紅色溶液中。形成紅色溶液A。於另一玻璃容器中，將231 g $AgNO_3$溶解於1.25 l去離子水中(溶液B)。隨後將溶液B攪拌加入溶液A中。形成黃色懸浮液。使用滴液漏斗以逐滴添加375 g NH_4OH水溶液(25%)。形成黃色澄清溶液。將此溶液於80℃下加熱30分鐘。隨後，噴霧乾燥(獲自Niro Inc.之噴霧塔，Mobile Minor 2000)該溶液。

B 未經煅燒之包覆觸媒的製備

將65 g所得噴霧粉末施用於210 g直徑為3.5-4.5 mm之球形載體基體(載體材料=獲自Ceramtec之滑石)。為此，先將載體裝載於內體積為1.5 l之塗佈滾筒中。設置滾筒使其以32轉/分旋轉。使用以150 l (STP)/h之壓縮空氣操作之噴霧器噴嘴於將1.7 g丙三醇、7.1 g水與0.2 g磷酸之約9 g混合物噴霧於載體上。同時，藉由振動式滑槽將粉末引入滾筒中。於塗佈結束時，100℃下，使包覆載體基體在強制通風式乾燥箱(獲自Heraeus)中乾燥5小時。藉由原子光譜法，測定P/Ag莫耳比為0.007。

C 包覆觸媒於反應器中之煅燒及觸媒測試

於50℃下，將未經煅燒之觸媒KD 380(包覆之滑石球體)裝料於具有內部熱電偶套管(d=3.17 mm)之內部寬度為16 mm之950 mm長的積分反應器中，裝料高至66 cm之床長度。將另25 cm之未經塗佈之滑石球體(d=3.5-4.5 mm)添加於觸媒料中。金屬管係以加熱帶進行電加熱。使100 l (STP)/h空氣自上而下流經該管。首先，以20℃/h將反應器加熱至200℃，然後以受控方式使丙三醇5小時內燃盡。隨後，將反應器加熱至450℃(20℃/h)並於450℃下煅燒觸媒22小時。此熱預處理後，將反應器冷卻至330℃，及在15體積%之氧及4.9體積%之H_2O下，觸媒負載0.5體積%之鄰-二甲苯。在119 l (STP)/h之空氣下，負載47 g/m³ (STP)鄰-二甲苯及轉化率為37%時，可獲得84.2%之C8重要產物選擇率。CO_x選擇率為約12%(CO_x選擇率對應於轉化為燃燒產物(CO，CO_2)之鄰-二甲苯之比例；距100%之剩餘選擇

率對應於轉化為重要酞酐產物，及鄰-甲苯基醛、鄰-甲苯甲酸及酞內酯中間物、及馬來酸酐、檸康酸酐及苯甲酸副產物之鄰-二甲苯之比例)。

實例4：經煅燒之錠劑$AgMoVO_e$

A 噴霧粉末之製備

類似於實例1A製備噴霧粉末。

B 由噴霧粉末製備錠劑

使所得噴霧粉末與3重量%之石墨混合並於混料機中充分混合。隨後，於壓實機中將該混合物加工為3 mm×3 mm之錠劑。

C 經煅燒之錠劑之製備

於450℃、空氣(300 l (STP)/h)下，將實例4B之錠劑於強制通風式烘箱(來自Heraeus)中煅燒2小時。

研磨一部份錠劑，並記錄所得粉末之粉末x射線繞射圖。粉末實質上具有純$AgMoVO_6$相。

D 錠劑之觸媒測試

將70 g以129.4 g滑石球體(d=3.5-4.5 mm)稀釋之觸媒錠劑(3.0×3.0 mm丸劑)裝料於具有內部熱電偶套管(d=3.17 mm)之內部寬度為16 mm之950 mm長的積分反應器中，裝料高至66 cm之床長度。將另25 cm之未經塗佈之滑石球體(d=3.5-4.5 mm)添加於觸媒料中。以加熱帶電加熱金屬管。使負載48 g鄰-二甲苯/m^3 (STP)氣體(1.0體積%之鄰-二甲苯)之358 l (STP)/h空氣自上而下流經該管。在15.0體積%之氧氣、5.2體積%之H_2O及390℃之溫度下，42.7%之鄰-

二甲苯轉化率獲得69.4%之C8重要產物選擇率。CO_x選擇率為約24.0%(CO_x選擇率對應於轉化為燃燒產物(CO，CO_2)之鄰-二甲苯之比例；距100%之剩餘選擇率對應於轉化為重要酞酐產物，及鄰-甲苯基醛、鄰-甲苯甲酸及酞內酯中間物、及馬來酸酐、檸康酸酐及苯甲酸副產物之鄰-二甲苯之比例)。

實例5：經煅燒之包覆觸媒$AgMoVO_e$

A　噴霧粉末之製備

於80℃下，將117.6 g偏釩酸銨(V_2O_5含量為77.3重量%，理想組成：NH_4VO_3，獲自H.C. Starck)溶解於玻璃容器中之6 l去離子水中。形成黃色溶液。於攪拌下，將176.6 g MoO_3含量為81.5重量%之七鉬酸銨水合物(理想組成：$(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4\ H_2O$，獲自H.C. Starck)加入此溶液中。形成紅色溶液A。於另一玻璃容器中，將169.9 g $AgNO_3$溶解於0.5 l去離子水中(溶液B)。隨後將溶液B攪拌加入溶液A中。形成黃色懸浮液。將此懸浮液於80℃下加熱30分鐘。隨後，噴霧乾燥(獲自Niro Inc.之噴霧塔，Mobile Minor 2000)該懸浮液。

B　經煅燒之粉末之製備

於空氣下，使所得噴霧粉末於旋轉式球爐中在300℃下煅燒4小時，接著於500℃下煅燒2小時。

記錄所得粉末之粉末x射線繞射圖。自粉末x射線繞射圖，測得具有相應相對強度$I_{相對}$[%]之以下晶面間距d [Å ± 0.04]：6.80 (2)、4.53 (20)、3.38 (100)、3.32 (77)、3.24

(75)、3.20 (13)、2.88 (59)、2.57 (32)、2.39 (48)、2.33 (4)、2.30 (5)、2.26 (25)、2.23 (7)、2.21 (11)、2.02 (19)、2.01 (16)、1.97 (15)、1.83 (33)、1.81 (10)、1.77 (30)、1.70 (10)、1.68 (4)、1.66 (5)、1.62 (14)、1.60 (30)、1.59 (33)、1.58 (9)、1.56 (25)、1.51 (4)、1.48 (10)、1.45 (11)、1.42 (14)、1.35 (5.1)。其實質上具有純$AgMoVO_6$相。

隨後使用振動板以不鏽鋼球(∅=40 mm)通過100 μm不鏽鋼篩網而研磨經煅燒之粉末。

C 經預煅燒之包覆觸媒之製備

將52.5 g來自實例5B之經預煅燒之粉末施用於210 g直徑為3.5-4.5 mm之球形載體基體(載體材料=獲自Ceramtec之滑石)。為此，先將載體注入內體積為1.5 l之塗佈滾筒中。設置滾筒以32轉/分旋轉。以150 l (STP)/h之壓縮空氣操作之噴霧器噴嘴係用於將2.3 g丙三醇與9.7 g水之約12 g混合物噴霧於載體上。同時，經由振動式滑槽將粉末引入滾筒中。於塗佈結束時，於250℃下，使包覆載體基體在強制通風式乾燥箱(獲自Heraeus)中乾燥2.5小時。

記錄所得包覆觸媒之粉末x射線繞射圖。自粉末x射線繞射圖，確定具有相對應之相對強度$I_{相對}$[%]之以下晶面間距d [Å ± 0.04]：6.78 (9)、4.52 (28)、3.38 (100)、3.32 (81)、3.23 (87)、3.20 (13)、2.88 (65)、2.57 (34)、2.39 (59)、2.33 (6)、2.30 (7)、2.26 (33)、2.22 (11)、2.21 (14)、2.02 (27)、2.01 (20)、1.97 (21)、1.83 (47)、1.81

(15)、1.77 (45)、1.70 (14)、1.68 (6)、1.66 (6)、1.62 (21)、1.60 (48)、1.59 (53)、1.58 (14)、1.56 (40)、1.51 (6)、1.48 (15)、1.45 (18)、1.42 (23)、1.35 (6)。其實質上具有純 $AgMoVO_6$ 相。此外，其具有弱強度(<5%)之 AgO(ICDD PDF-2 索引(2006 年發行)之索引卡 01-084-1547)。

D 觸媒測試

將所製備之觸媒(包覆滑石球體)裝料於具有內部熱電偶套管(d=3.17 mm)之內部寬度為16 mm之950 mm長的積分反應器中，裝料高至66 cm之床長度。將另25 cm之未經塗佈之滑石球體(d=3.5-4.5 mm)添加於觸媒料中。以加熱帶電加熱金屬管。在氣體載有52 g鄰-二甲苯/m^3 (STP) (1.0體積%之鄰-二甲苯)下，使122 l (STP)/h之空氣及117 l (STP)/h之氮氣自上而下流經該管。在10.0體積%之氧氣及4.9體積%之 H_2O 下，於410℃，以22.5%之鄰-二甲苯轉化率獲得84%之C8重要產物選擇率。CO_x 選擇率為12.3%(CO_x 選擇率對應於轉化為燃燒產物(CO，CO_2)之鄰-二甲苯之比例；距100%之剩餘選擇率對應於轉化為重要酞酐產物，及鄰-甲苯基醛、鄰-甲苯甲酸及酞內酯中間物、及馬來酸酐、檸康酸酐及苯甲酸副產物之鄰-二甲苯之比例)。

於觸媒之拆除樣品之活性材料測定粉末x射線繞射圖，其檢測以下具有相對應之相對強度 $I_{相對}$ [%]之晶面間距d [Å±0.04]：6.06 (17), 4.53 (14), 4.05 (25), 3.55(29), 3.39 (53), 3.32 (57), 3.24 (42), 3.03 (17), 2.88 (31), 2.73 (17),

2.67 (16), 2.57 (18), 2.39 (29), 2.36 (100), 2.26 (18), 2.04 (32), 2.02 (24), 1.83 (23), 1.81 (11), 1.77 (21), 1.60 (21), 1.59 (24), 1.56 (17), 1.48 (11), 1.44 (39), 1.42 (14)。觸媒之拆除樣品之活性材料基本上包含$AgMoVO_6$、Ag(ICDD PDF-2索引之索引卡03-065-2671(2006年發行))及$V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$(ICDD PDF-2索引之索引卡01-077-0649(2006年發行))之混合物。

實例6：經煅燒之包覆觸媒$AgMoVO_e$

A 噴霧粉末之製備

於80℃下，將117.64 g偏釩酸銨(V_2O_5含量為77.3重量%，理想組成：NH_4VO_3，獲自H.C. Starck)溶解於玻璃容器中之6 l去離子水中。形成黃色澄清溶液。於攪拌下，將176.6 g MoO_3含量為81.5重量%之七鉬酸銨水合物(理想組成：$(NH_4)_6Mo_7O_{24}*4\ H_2O$，獲自H.C. Starck)加入此溶液中。形成紅色溶液A。於另一玻璃容器中，將169.9 g $AgNO_3$溶解於0.5 l之去離子水中(溶液B)。隨後將溶液B攪拌加入溶液A中。形成赭色懸浮液且溫度降至76℃。將懸浮液加熱至80℃並於80℃下加熱30分鐘。隨後，噴霧乾燥(獲自Niro Inc.之噴霧塔，Mobile Minor 2000)該懸浮液。

B 經煅燒之粉末之製備

所得噴霧粉末係橙色。於空氣下，使粉末於旋轉式球爐中在300℃下煅燒4小時。

記錄所得粉末之粉末x射線繞射圖。自粉末x射線繞射圖，檢測以下具有相對應之相對強度$I_{相對}$[%]之晶面間距d

[Å ± 0.04]：6.77 (4.3)、4.53 (19.1)、3.39 (100)、3.32 (83)、3.23 (82.2)、2.88 (55.5)、2.57 (34)、2.39 (50.6)、2.33 (5.9)、2.31 (5.8)、2.26 (29)、2.23 (9)、2.21 (12.5)、2.02 (19.3)、2.01 (16.4)、1.97 (16.3)、1.83 (30.4)、1.81 (12.5)、1.77 (31.7)、1.70 (12.1)、1.66 (7.3)、1.62 (15.4)、1.60 (33.5)、1.59 (29.7)、1.56 (28.1)、1.51 (6.2)、1.48 (11.4)、1.45 (10.6)、1.42 (16.8)、1.35 (5.1)。其實質上具有$AgMoVO_6$相。

C 經預煅燒之包覆觸媒之製備

將23.3 g所得粉末施用於210 g直徑為3.2-4.5 mm之球體載體基體(載體材料=來自Ceramtec之滑石)。為此，先將載體注入內體積為1.5 l之塗佈滾筒中。設置滾筒以32轉/分旋轉。以150 l (STP)/h之壓縮空氣操作之噴霧器噴嘴係用於將丙三醇與水之約12 ml混合物(丙三醇：水重量比=19.3：100)噴霧於載體上。同時，經由振動式滑槽將粉末引入滾筒中。

於塗佈結束時，使包覆載體基體於100℃下，在強制通風式乾燥箱(獲自Heraeus)中乾燥5小時，然後於500℃馬弗爐中熱後處理2小時。由此施用的催化活性材料之重量係基於最終觸媒之總重量之9.6重量%。

記錄所得活性材料之粉末x射線繞射圖(圖1)。自粉末x射線繞射圖，檢測以下具有相對應之相對強度$I_{相對}$[%]之晶面間距d [Å±0.04]：4.53 (26.6)、3.38 (100)、3.32 (91.6)、3.24 (94.2)、2.88 (70.2)、2.57 (43.1)、2.39 (46)、2.33

(6.7)、2.30 (6.6)、2.26 (44.6)、2.22 (9.5)、2.21 (12.9)、2.02 (27.1)、1.97 (18.7)、1.83 (34.6)、1.81 (17.1)、1.77 (49.8)、1.70 (13)、1.68 (5.8)、1.66 (7.4)、1.62 (19.8)、1.60 (37.1)、1.59 (48.4)、1.56 (30.5)、1.48 (13.2)、1.45 (14.1)、1.42 (20.8)、1.36 (6.2)。觸媒之活性材料具有純$AgMoVO_6$相。

D 觸媒測試

將所製備之觸媒(包覆滑石球體)裝料於具有內部熱電偶套管(d=3.17 mm)之內部寬度為16 mm之950 mm長的積分反應器中，裝料高至66 cm之床長度。將另25 cm之未經塗佈之滑石球體(d=3.5-4.5 mm)添加於觸媒料中。以加熱帶電加熱金屬管。使122 l (STP)/h之空氣及117 l (STP)/h之氮氣自上而下流經該管，氣體負載52 g鄰-二甲苯/m^3 (STP) (1.0體積%之鄰-二甲苯)。在10.0體積%之氧氣及4.9體積%之H_2O下，在430℃下，以9.4%之鄰-二甲苯轉化率可獲得83.4%之C8重要產物選擇率。CO_x選擇率為14.3%(CO_x選擇率對應於轉化為燃燒產物(CO，CO_2)之鄰-二甲苯之比例；距100%之剩餘選擇率對應於轉化為重要的酞酐產物，及鄰-甲苯基醛、鄰-甲苯甲酸及酞內酯中間物、及馬來酸酐、檸康酸酐及苯甲酸副產物之鄰-二甲苯之比例)。

於觸媒之脫載樣品之活性材料量測粉末x射線繞射圖，其具有以下具有相對應之相對強度$I_{相對}$[%]之晶面間距d[Å]：4.53 (17.1)、3.38 (89.8)、3.32 (86.2)、3.23 (100)、

2.88 (73.4)、2.57 (46.2)、2.39 (63.2)、2.33 (8.1)、2.30 (7.5)、2.26 (52.4)、2.22 (9.9)、2.21 (13.7)、2.02 (28.3)、1.97 (20.8)、1.83 (36.9)、1.81 (16.3)、1.77 (46.1)、1.70 (12.4)、1.68 (4.4)、1.66 (6.9)、1.62 (19.5)、1.60 (33.4)、1.59 (40.9)、1.56 (30.6)、1.48 (11.1)、1.45 (13.2)、1.42 (18.5)、1.36 (5.2)。觸媒之脫載樣品之活性材料基本上具有$AgMoVO_6$相。

實例7：$AgMoVO_e$之觸媒屑片的製備及測試

藉由一壓實機(來自Paul-Otto Weber GmbH)將自實例6B之經煅燒的粉末壓實並分為介於500與1000 μm之間的部分。先將觸媒屑片裝料於振盪器上之瓷皿中並以不同載量藉由不同金屬鹽水溶液(H_3BO_3、$LiNO_3$、H_3PO_4、$Cu(NO_3)_2$、$Fe(NO_3)_3$、$Sb(CH_3COO)_3$、$Ce(NO_3)_3$、$(NH_4)NbO(C_2O_4)_2 * x\ H_2O$、$Bi(NO_3)_3$、$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} * x\ H_2O$)含浸，於該振盪器上，空氣中乾燥30分鐘，然後於乾燥箱中另乾燥18小時。篩選活性乾材料為500-1000 μm之部分並於反應器中進行測試。

根據DE 198 09 477.9，使1 ml樣品於48-管測試反應器中進行催化測試。於280-350℃之溫度範圍內，以1-3體積%之鄰-二甲苯濃度，7-17體積%之氧濃度，5-10體積%之水濃度，1000-10000 h^{-1}之GHSV進行觸媒測試。

表2-4顯示所測試之活性材料的萃取物及摻雜及未摻雜活性材料對於CO_2而獲得之結果。

表1.於單管反應器中進行觸媒測試之結果

實例編號	觸媒	溫度(℃)	GHSV (h^{-1})	O_2濃度[體積%]	C(鄰-二甲苯)[%]	S(C8)[%]	S(CO_x)[%]
1	包覆觸媒$AgMoVO_e$	410	2000	15	38.1	83.3	13.7
2	包覆觸媒$AgMoVP_dO_e$	410	995	20	43.5	82.0	15.0
3	包覆觸媒$AgMo_{0.9}VW_{0.1}P_dO_e$	410	995	15	36.9	84.2	11.9
4	$AgMoVO_e$錠劑	390	2994	15	42.7	69.4	24.0
5	包覆觸媒$AgMoVO_e$	410	1997	10	22.5	84.1	12.3
6	包覆觸媒$AgMoVO_e$	430	1997	10	9.4	83.4	14.3

表2.於48-管反應器中，以1體積%之鄰-二甲苯，11體積%之氧氣，5體積%之水，GHSV=10000h^{-1}，350℃進行觸媒測試(實例7；未摻雜與摻雜$AgMoVO_e$)之結果。

摻雜金屬(載量)	C(鄰-二甲苯)[%]	S(CO_2)[%]
未摻雜$AgMoVO_6$	18.54	12.20
P(0.1重量%)	44.61	10.94
Ce(0.1重量%)	14.18	12.00
Ce(1重量%)	23.89	10.41
Sb(0.1重量%)	16.76	10.63
Sb(1重量%)	17.70	10.21
Bi(0.1重量%)	18.58	11.77
Bi(1重量%)	16.28	10.78
Cs(0.1重量%)	9.13	10.53
Nb(0.1重量%)	17.85	10.64
Nb(1重量%)	20.85	10.59
W(0.1重量%)	19.09	11.68
W(1重量%)	24.81	10.46
B(0.1重量%)	22.44	11.88
B(1重量%)	18.06	11.43

表3.於48-管反應器中，以3體積%之鄰-二甲苯，17體積%之氧氣，5體積%之水，GHSV=6500 h^{-1}，T=330℃進行觸媒測試(實例7；未摻雜與摻雜$AgMoVO_e$)之結果。

摻雜金屬(載量)	C(鄰-二甲苯)[%]	S(CO_2)[%]
未摻雜$AgMoVO_6$	15.53	12.31

Ce (0.1重量%)	14.71	11.40
Ce (1重量%)	28.24	12.20
Sb (0.1重量%)	14.18	11.31
Sb (1重量%)	14.50	10.47
Bi (0.1重量%)	15.85	11.69
Bi (1重量%)	18.12	11.64
Cs (0.1重量%)	12.93	8.09
Nb (0.1重量%)	15.37	11.72
Nb (1重量%)	15.11	11.58
W (0.1重量%)	16.38	11.91
B (0.1重量%)	23.73	10.98
B (1重量%)	15.62	11.85
Cu (0.1重量%)	16.77	11.57
Fe (0.1重量%)	24.36	11.62
Fe (1重量%)	14.11	11.56
Li (0.1重量%)	18.19	12.94

表4.於48-管反應器中，以1體積%之鄰-二甲苯，7體積%之氧氣，5體積%之水，GHSV=2000 h^{-1}，T =290℃進行觸媒測試(實例7；未摻雜與摻雜$AgMoVO_e$)之結果。

摻雜金屬(載量)	C(鄰-二甲苯) [%]	S(CO_2) [%]
未摻雜$AgMoVO_6$	18.75	19.35
P (0.1重量%)	31.46	10.71
P (1重量%)	23.78	8.00
Ce (0.1重量%)	15.06	14.23
Ce (1重量%)	36.21	10.52
Sb (0.1重量%)	9.19	17.04
Sb (1重量%)	23.76	7.78
Bi (0.1重量%)	20.23	9.88
Bi (1重量%)	16.41	10.31
Cs (0.1重量%)	22.90	17.74
Nb (0.1重量%)	16.52	9.67
Nb (1重量%)	17.43	9.71
W (0.1重量%)	12.64	12.64
W (1重量%)	10.96	14.45
B (0.1重量%)	18.79	11.02
B (1重量%)	30.78	8.80
Cu (0.1重量%)	17.94	9.09
Cu (1重量%)	16.40	13.05
Fe (0.1重量%)	20.21	13.03
Fe (1重量%)	33.84	8.87

【圖式簡單說明】

圖1顯示自實例5B之粉末之x射線繞射圖。

201105414

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：99117276

※ 申請日：99.5.28　　※IPC 分類：B01J 23/68 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C01C 27/10 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

用於部份氧化碳氫化合物之觸媒及方法

CATALYST AND PROCESS FOR PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBONS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於在氣相中部份氧化碳氫化合物之觸媒，其包括通式(I)之多金屬氧化物：

$$Ag_aMo_bV_cM_dO_e * f\,H_2O \qquad (I)$$

其中

M 係選自下列之至少一元素：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、U，

a 具有0.5至1.5之值，

b 具有0.5至1.5之值，

c 具有0.5至1.5之值，

a+b+c 具有3之值，

d 具有小於1之值，

e 係由式I中除了氧以外之元素的化合價及頻數決定之數值，

f 具有0至20之值，

其係以晶體結構存在，其粉末x射線繞射圖之特徵為：其於選自d=4.53、3.38、3.32、3.23、2.88、2.57、2.39、2.26、1.83、1.77 Å (± 0.04 Å)之至少5個晶面間距下反射。

三、英文發明摘要：

A catalyst for the partial oxidation of hydrocarbons in the gas phase, comprising a multimetal oxide of the general formula (I)

$$Ag_aMo_bV_cM_dO_e * f\,H_2O \qquad (I)$$

in which

M is at least one element selected from Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Au, Zn, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U,

a has a value of 0.5 to 1.5,

b has a value of 0.5 to 1.5,

c has a value of 0.5 to 1.5,

a+b+c has the value of 3,

d has a value of less than 1,

e is a number which is determined by the valency and frequency of the elements in the formula I other than oxygen,

f has a value of 0 to 20,

which is present in a crystal structure whose powder x-ray diffractogram is characterized by reflections at at least 5 interplanar spacings selected from d=4.53, 3.38, 3.32, 3.23, 2.88, 2.57, 2.39, 2.26, 1.83, 1.77 Å (± 0.04 Å).

七、申請專利範圍：

1. 一種用於氣相部份氧化碳氫化合物之觸媒，其包括通式(I)之多金屬氧化物

$$Ag_aMo_bV_cM_dO_e * f\,H_2O \qquad (I)$$

其中

M 係選自下列之至少一元素：Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、B、Al、Ga、In、Si、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、U，

a 具有0.5至1.5之值，

b 具有0.5至1.5之值，

c 具有0.5至1.5之值，

a+b+c 具有3之值，

d 具有小於1之值，

e 係由式I中除氧以外之元素的化合價及頻數決定之數值，

f 具有0至20之值，

其係以晶體結構存在，其粉末x射線繞射圖之特徵為：其於選自d=4.53、3.38、3.32、3.23、2.88、2.57、2.39、2.26、1.83、1.77 Å (± 0.04 Å)之至少5個晶面間距下反射。

2. 如請求項1之觸媒，其中

a 具有0.8至1.2之值。

3. 如請求項1或2之觸媒，其中

b 具有0.8至1.2之值。

4. 如上述請求項中任一項之觸媒，其中

c 具有0.8至1.2之值。

5. 如上述請求項中任一項之觸媒，其中

M 係選自P、Ce、Sb、Bi、Cs、Nb、W、B、Cu、Fe中之至少一元素。

6. 如請求項1至4中任一項之觸媒，其中

d 具有數值0。

7. 如上述請求項中任一項之觸媒，其中該多金屬氧化物已被施用於一惰性載體及/或藉由一惰性載體含浸。

8. 一種用於部份氧化碳氫化合物之方法，其中使包含至少一碳氫化合物及分子氧之氣態流流經如上述請求項中任一項之觸媒的床。

9. 如請求項8之方法，其中該碳氫化合物係選自烷基芳香烴。

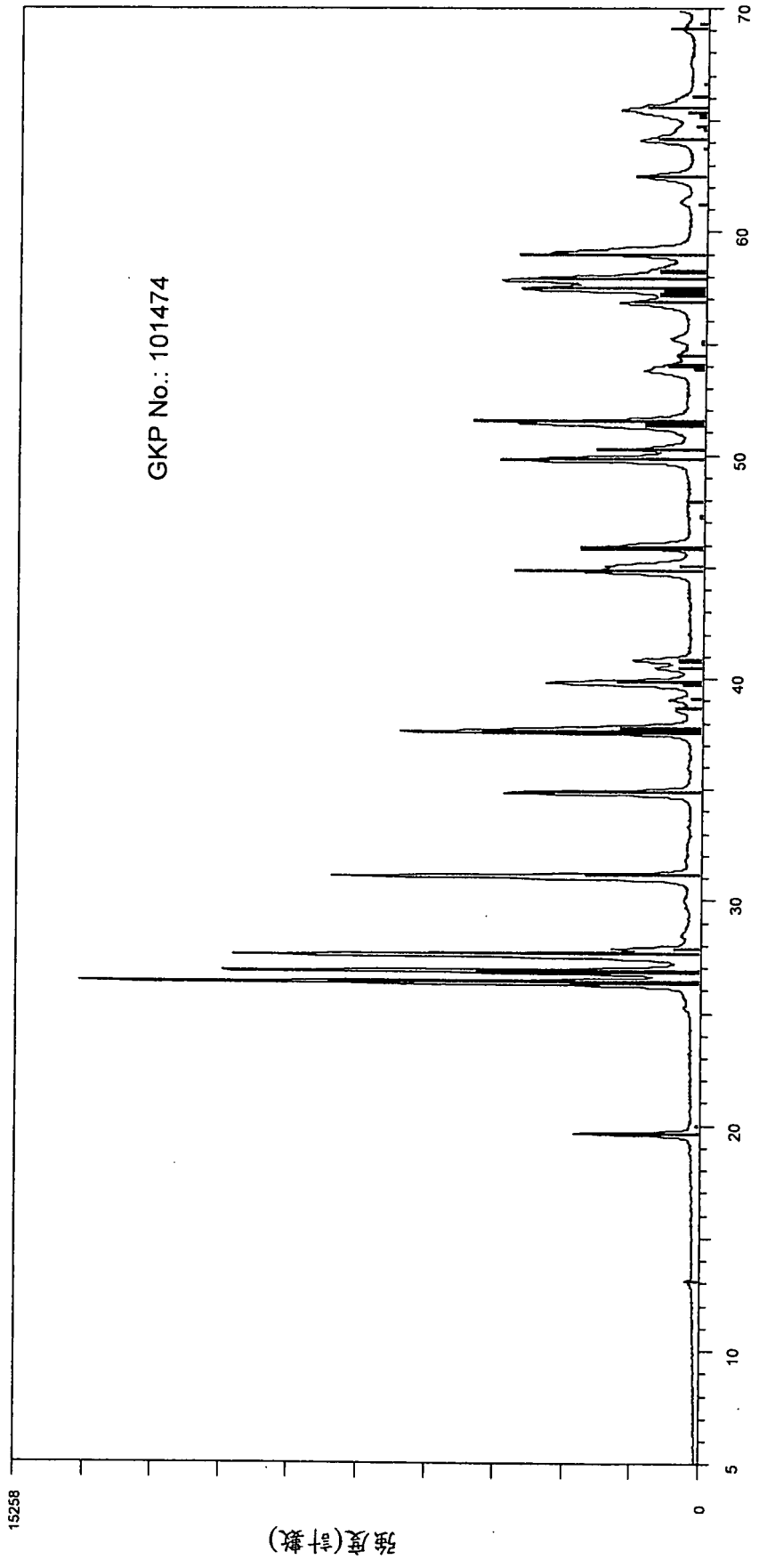
10. 如請求項9之方法，其中該烷基芳香烴係選自甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯及對-二甲苯。

11. 如請求項8至10中任一項之方法，其中該碳氫化合物係經其催化活性材料包括式I之多金屬氧化物的觸媒轉化為中間反應混合物，且該中間反應混合物或其部份係經至少另一觸媒進一步轉化。

12. 如請求項11之方法，其中該另一觸媒之催化活性材料包括二氧化鈦、五氧化釩或釩酸銀。

13. 一種用於製備如請求項1所定義之通式(I)之多金屬氧化物之方法，其中將至少一銀源、至少一鉬源、至少一釩源及視需要之元素M源以濕潤形式混合，乾燥該混合物並熱處理所得固體。

八、圖式：


GKP No.: 101474
強度(計數)
15258
0
5
10
20
30
40
50
60
70
2θ-範圍
文件：E1377原始數據-停止：0.020-停止時間：2.4秒-溫度：25℃(室溫)-陽極：Cu

四、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)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

$Ag_aMo_bV_cM_dO_e * f H_2O$