

公告本

申請日期	2000. 12. 7
案 號	89126073
類 別	B01J 3/00, C07C 5/00, 5/02

91. 7. 25 修正
年 月 日 補充

(以上各欄由本局填註)

0016442

發 明 專 利 說 明 書

514555

一、發明 新型名稱	中 文	修飾之載體，使用其之複合氧化物觸媒及使用該觸媒之丙烯酸之製法 (91年7月25日修正)
	英 文	MODIFIED CARRIER, COMPLEX OXIDE CATALYST WITH USE OF THE MODIFIED CARRIER AND PROCESS FOR PREPARATION OF ACRYLIC ACID USING SAID CATALYST
二、發明 創作人	姓 名	1. 谷本道雄 2. 柚木弘己 3. 中村大介
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 兵庫縣姬路市勝原區山戶 86-4 2. 兵庫縣姬路市勝原區下太田 186-15 3. 兵庫縣姬路市廣畑區吾妻町 3-29-1-315
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本觸媒股份有限公司 (株式會社日本觸媒)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	大阪府大阪市中央區高麗橋四丁目 1 番 1 號
	代 表 人 姓 名	柳田 浩

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 1999年12月8日 特願平11-349069號(主張優先權)

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[工業用途領域]

本發明係關於觸媒載體、複合氧化物觸媒及丙烯酸之製法。更特別地，本發明係關於適合作為藉蒸氣相催化氧化反應由丙烯醛製造丙烯酸之觸媒之載體的修飾載體、由將複合氧化物觸媒支撐在該修飾載體上形成之觸媒及使用該觸媒製造丙烯酸之方法。

[先行技藝]

大量經由丙烯醛之蒸氣相催化氧化反應製備丙烯酸之改良觸媒已被提出。例如，日本專利公告 12129/69 敘述一種由鉬、釩與鎢形成之觸媒；公告 11371/74，其由鉬、釩、銅、鎢與鎳形成；公告 25914/75，其由鉬與釩形成；及公開專利申請案 85091/77，其由鉬、釩、銅，及銻與鍺至少一種元素形成。

然而，這些習知觸媒因為如目標產物(即，丙烯酸)之產率不足、及活性退化率高造成短觸媒壽命之缺點，而未完全滿足工業作業。因此，以有安定性優良且造成長期高產率丙烯酸製造之觸媒之發展的需求。

[本發明解決之問題]

因此，本發明之目的之一為提供一種載體，特別為一種適合用於經由丙烯醛之蒸氣相催化氧化製造丙烯酸之新穎載體。

本發明之另一個目的為提供一種複合氧化物觸媒，特別為一種適合經由丙烯醛之蒸氣相催化氧化以製造丙烯酸之複合氧化物觸媒。

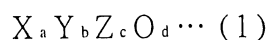
五、發明說明(2)

本發明之另一個目的為提供一種藉在蒸氣相，觸媒存在下，以分子氧或含分子氧氣體氧化丙烯醛，而長期高製備產率丙烯酸之方法。

[解決問題之手段]

已發現藉由使常用之惰性載體在其至少一部份表面上載有含至少一種選自鹼土金屬之元素、至少一種選自矽、鋁、銦與鈦之元素、及任意地至少一種選自週期表第 I A 族元素與第 III b 族元素、硼、鐵、鉍、鈷、鎳與錳之元素之氧化物而得到之產物(此產物在以下稱為修飾載體)，可作為氧化觸媒之載體；例如，藉由使修飾含鉬與鈦之複合氧化物而得到之產物(此產物在以下稱為複合氧化物觸媒)作為丙烯醛之氧化反應之觸媒之用途，可造成長期穩定高產率之丙烯酸製造。

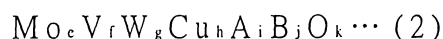
因此，依照本發明，提供一種修飾載體，其特徵為使惰性載體在其至少一部份表面上載有式(1)表示之氧化物：



(其中 X 為至少一種選自鹼土金屬之元素，Y 為至少一種選自矽、鋁、鈦與銦之元素，Z 為至少一種選自週期表第 I A 族元素與第 III b 族元素、硼、鐵、鉍、鈷、鎳與錳之元素，及 O 為氧；a、b、c 與 d 各表示 X、Y、Z 與 O 之原子比例；及其中 $a=1$ ， $0 < b \leq 100$ (較佳為 $0.01 < b \leq 100$)， $0 \leq c \leq 10$ ，及 d 為由其他元素之氧化程度決定之數值)。

五、發明說明(3)

依照本發明，亦提供一種載於該修飾載體上之複合氧化物觸媒，其特徵為具有含鉬與釩之複合氧化物，特別以下通式(2)表示之複合氧化物：



(其中 Mo 為鉬，V 為釩，W 為鎢，Cu 為銅，A 為至少一種選自銻、銱與錫之元素，B 為至少一種選自磷、碲、鉛、砷與鋅之元素，及 O 為氧，e、f、g、h、i、j 與 k 各表示 Mo、V、W、Cu、A、B 與 O 之原子比例；及其中 e 為 12， $2 \leq f \leq 15$ ， $0 \leq g \leq 10$ ， $0 < h \leq 6$ (較佳為 $0.01 \leq h \leq 6$)， $0 \leq i \leq 6$ ， $0 \leq j \leq 5$ ，及 k 為由其他元素之氧化程度決定之數值)。

此外，依照本發明，提供一種藉由在蒸氣相，觸媒存在下，以分子氧或含分子氧氣體氧化丙烯醛以製備丙烯酸之方法，此方法之特徵為使用該複合氧化物觸媒作為觸媒。

[發明之具體實施例]

一般可使用於各種觸媒製備之惰性載體，特別是用於丙烯醛氧化之觸媒，典型為氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、碳化矽、氮化矽、二氧化鈦、氧化鋇等。其中以氧化鋁及氧化矽-氧化鋁較佳。

本發明之修飾載體藉由使此種惰性載體在其至少一部份表面上載有通式(1)表示之氧化物而形成。即，本發明之修飾載體由惰性載體及載於惰性載體之至少一部份表面上的通式(1)之氧化物形成。載於惰性載體上之通式(1)

五、發明說明(4)

之氧化物之形式並無嚴格之限制，但是通常較佳為有效量之氧化物以大約均勻之厚度覆蓋惰性載體。

載於惰性載體上之通式(1)之氧化物的量為使能至少呈現足夠之載運效果，尤其，使惰性載體在其上以 1-50%，較佳為 3-30%之載運比例支撐通式(1)之氧化物為今人滿意者，該比例由以下方程式計算：

載運比例(%)=

$[1 - (\text{惰性載體之重量} / \text{修飾之載體之重量})] \times 100$ 。

在載運比例小於 1%之處，則無法充分地得到修飾載體之效果。而在其超過 50%時，惰性載體本身之表面性質，如粗度及多孔性，受支撐之氧化物影響而降低修飾載體與支撐於其上之觸媒成分之間的黏附性，造成觸媒成分脫落之問題。

通式(1)之氧化物在本發明之修飾載體的惰性載體表面上載運情況可使用 EPMA(電子探針微分析儀)藉由橫切面之線性或平面分析證實。

通式(1)表示之氧化物中，較佳為其 X-成分為鎂、鈣、鋁或銀；Y-成分為矽或鋁；Z-成分為鈉、鉀、鐵、鈷、鎳或硼；及其中 $a=1$ ， $0 < b \leq 100$ (較佳為 $0.01 < b \leq 100$)及 $0 \leq c \leq 10$ 。

本發明之修飾載體可依照使惰性載體載有被支撐之物質之操作方法通則製備。例如，將含至少一種選自鹼土金屬之元素以至少一種選自矽、鋁、銦與鈦之元素及任意地至少一種選自週期表第 I A 族元素與第 III b 族元

五、發明說明(5)

素、硼、鐵、鉍、鈷、鎳與錳之元素之化合物，以水溶液、懸浮液或粉末之形式，藉由如浸漬、噴灑或蒸發至乾，如果需要乾燥，及 500°C - $2,000^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 700°C - $1,800^{\circ}\text{C}$ ，特別是 800°C - $1,700^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍熱處理約 1-10 小時之方法，支撐及沈積在惰性載體上。明顯地，可使用同時含 X-成分與 Y-成分之化合物作為起始化合物之一。

本發明之複合氧化物觸媒為藉由將包括鉬與鈳之複合觸媒，較佳為前示通式(2)所示之複合氧化物，載於該修飾載體上而形成之觸媒。此種複合氧化物觸媒可以製備此種複合氧化物觸媒一般操作之方法製備，除了使用修飾載體。例如，其可由如起始化合物沈積在修飾載體上，然後藉煅燒轉化成複合氧化物之方法製備。

通式(2)表示之複合氧化物中，其 A-成分為銻或錫，B-成分為磷、碲與鋅；及其中 $a=12$ ， $2 \leq f \leq 15$ ， $0 \leq g \leq 10$ ， $0 < h \leq 6$ (較佳為 $0.01 \leq h \leq 6$)， $0 \leq i \leq 6$ 及 $0 \leq j \leq 5$ 較佳。

本發明之修飾載體及複合氧化物之形狀並不嚴格。可選擇任何選用形式，如環、球、管柱等。觸媒之平均直徑為 1-15 毫米，較佳為 3-10 毫米。

被支撐於修飾之載體上之含鉬與鈳之複合氧化物之適當量，以下方程式計算之支撐比例(%)為 10-70%，較佳為 15-50%：

$$\text{載運比例}(\%) = [(\text{複合氧化物之重量}) /$$

五、發明說明(6)

(修飾載體之重量)+(複合氧化物之重量) 1×100

在製備本發明之複合氧化物觸媒時，可加入具有改良觸媒之強度與耐磨性效果之習知添加物，如無機纖維，例如，玻璃纖維或各種鬚。亦爲了以良好之再現性控制觸媒之物理性質，可使用如硝酸銨、纖維素、澱粉、聚乙烯醇、硬脂酸等之添加物。

在 300°C - 600°C ，較佳爲 350°C - 500°C ，煨燒沈積在修飾載體上之觸媒先質約 1-10 小時而得到本發明之複合氧化物觸媒。

本發明之丙烯酸製法可依照經由丙烯醛之蒸氣相氧化製造丙烯酸之任何一般操作方法進行，除了使用上述之複合氧化物觸媒。因此，進行製造之裝置及操作條件並不嚴格，即，可使用一般之固定床反應器、流體化床反應器或移動床反應器作爲反應器，及反應可在經由蒸氣相催化氧化反應由丙烯醛製造丙烯酸之習用條件下進行。例如，在範圍爲 200 至 400°C 之溫度，在 0.1 - 1 MPa 之壓力下及以 300 - $5,000$ 小時⁻¹(STP)之空間速度，以本發明之複合氧化物觸媒接觸 1-15 體積%之丙烯醛、0.5-25 體積%之氧、1-30 體積%之蒸氣及 20-80 體積%之惰氣(如氮)之氣態混合物，以製造丙烯酸。

除了此種丙烯醛、氧與惰氣之氣態混合物，亦可使用經由丙烯之直接氧化得到之含丙烯醛氣態混合物，如果需要，在加入空氣或氧與蒸氣之後，作爲起始氣體。在丙烯之直接氧化得到之含丙烯醛氣態混合物中，如丙烯酸、乙酸、碳氧化物與丙烷或未反應丙烯之副產物之存

五、發明說明(7)

在，對用於本發明之複合氧化物觸媒完全無害。

[發明之效果]

依照本發明，以良好之再現性可得到高活性及高性能觸媒。此外，因為本發明之複合氧化物觸媒長期維持高活性程度，依照本發明之方法可長期穩定地以高產率製造丙烯酸。

[實例]

以下更特別地參考作業例解釋本發明，應了解實例不限制本發明之效果。

在實例中，依照以下之方程式計算丙烯醛轉化率、丙烯酸選擇性及丙烯酸產率：

$$\begin{aligned} \text{丙烯醛轉化率}(\%) &= \\ & \frac{[(\text{反應之丙烯醛之莫耳數})]}{(\text{進料之丙烯醛之莫耳數})} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{丙烯酸選擇性}(\%) &= \\ & \frac{[(\text{形成之丙烯酸之莫耳數})]}{(\text{反應之丙烯醛之莫耳數})} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{丙烯酸產率}(\%) &= \\ & \frac{[(\text{形成之丙烯酸之莫耳數})]}{(\text{進料之丙烯醛之莫耳數})} \times 100 \end{aligned}$$

實例 1

[由載有氧化物(Mg-Si-Al)之惰性載體形成之修飾載體之

五、發明說明(8)

製備]

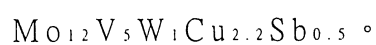
890 克之硝酸鎂及 130 克之硝酸鋁在加熱及攪拌下溶於 2,000 毫升之純水中。在形成之溶液中加入 1563 克之 20 重量%之矽膠且混合，繼而加入 2,000 克之平均顆粒直徑 5 毫米之氧化矽-氧化鋁球形載體作為惰性載體。系統在加熱下蒸發至乾，繼而逐步地提高加熱溫度。在最後階段在 1,300°C 煅燒 3 小時，得到修飾之載體[修飾載體(1)]。載體氧化物之組成物(除了氧，在所有以下之組成物亦同)如下：



載運比例為 18.3%。

[複合氧化物觸媒之製備]

350 克之順鉬酸鉍、96.6 克之偏釩酸鉍及 44.6 克之順鎢酸鉍在加熱及攪拌下溶於 2,000 毫升之純水中。87.8 克之硝酸銅及 4.8 克之三氧化鋁在加熱及攪拌下分別地加入 200 克之純水中。混合如此得到之 2 份液體且一起倒入熱水浴上之瓷蒸發器中。然後加入 1,200 毫升之修飾載體(1)，繼而在攪拌下蒸發至乾而使觸媒沈積在修飾載體(1)上。載體支撐之觸媒在 400°C 煅燒 6 小時而提供複合氧化物觸媒[觸媒(1)]。此觸媒(1)之金屬元素之組成物(除了氧，在所有以下所示之組成物亦同)如下：



支撐比例為 22%。

[氧化反應]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

直徑 25 毫米之不銹鋼反應管裝有 1,000 毫升之如此得到之觸媒(1)，而且其中引入 5 體積%之丙烯醛、5.5 體積%之氧、25 體積%之蒸氣及 64.5 體積%之惰氣(包括氮等)之氣態混合物。反應在 260°C 及以 1,500h⁻¹(STP)之空間速度進行。初期及 8,000 小時之反應後之觸媒性能示於表 1。

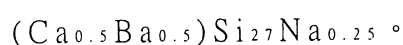
比較例 1

以實例 1 之觸媒製備之相同方法製備觸媒(2)，除了直接使用惰性載體。氧化反應在如實例 1 之相同條件不進行，除了使用觸媒(2)。結果示於表 1。

實例 2

[由載有氧化物(Ca-Ba-Si)之惰性載體形成之修飾載體之製備]

8.2 克之硝酸鈣、9.1 克之硝酸鋇及 1.5 克之硝酸鈉在加熱及攪拌下溶於 2,000 毫升之純水中。在此溶液加入 563 克之 20 重量%之矽膠且混合，及在液體混合物中加入 2,000 克之具有 5 毫米之平均顆粒直徑之氧化矽-氧化鋁球形載體作為惰性載體，繼而在加熱下蒸發至乾。逐步地提高熱處理溫度。在最後階段在 1,400°C 煅燒 5 小時，得到修飾之載體[修飾載體(2)]。載體氧化物之組成物如下：



載運比例為 5.4%。

[複合氧化物觸媒之製備]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

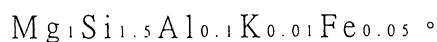
五、發明說明 (10)

以實例 1 之相同方法製備複合氧化物觸媒 [觸媒 (3)]，除了以修飾載體 (2) 取代修飾載體 (1)。[氧化反應] 反應在如實例 1 之相同條件下進行，除了以觸媒 (3) 取代觸媒 (1)。結果示於表 1。

實例 3

[由載有氧化物 (Mg-Si-Al) 之惰性載體形成之修飾之載體之製備]

1423 克之硝酸鎂、112 克之硝酸鐵、5.6 克之硝酸鉀及 208 克之硝酸鋁在加熱及攪拌下溶於 2,000 毫升之純水中。溶液混合 2500 克之 20 重量%之矽膠，及在液體混合物中加入 2,000 克之具有 5 毫米之平均顆粒直徑之氧化矽-氧化鋁球形載體作為惰性載體，繼而在加熱下蒸發至乾。然後逐步地提高熱處理溫度，及在最後階段在 1,200°C 煅燒 3 小時，得到修飾之載體 [修飾載體 (3)]。載體氧化物之組成物如下：



支撐比例為 27%。

[複合氧化物觸媒之製備]

以如實例 1 之觸媒製備之相同方法製備複合氧化物觸媒 [觸媒 (4)]，除了以修飾載體 (3) 取代修飾載體 (1)。

[氧化反應]

反應在如實例 1 之相同條件下進行，除了以觸媒 (4) 取代觸媒 (1)。結果示於表 1。

實例 4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

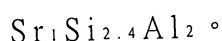
裝

訂

五、發明說明(11)

[由載有氧化物(Sr-Si-Al)之惰性載體形成之修飾載體之製備]

183.6 克之硝酸鋇及 650 克之硝酸鋁在加熱及攪拌下溶於 2,000 毫升之純水中。溶液混合 625 克之 20 重量%之矽膠，及在液體混合物中加入 2,000 克之具有 5 毫米之平均顆粒直徑之氧化矽-氧化鋁球形載體作為惰性載體，繼而在加熱下蒸發至乾。逐步地提高熱處理溫度，及在最後階段在 1,500°C 煅燒 3 小時，得到修飾之載體 [修飾載體(4)]。載體氧化物之組成物如下：



載運比例為 12.6%。

[複合氧化物觸媒之製備]

以如實例 1 之相同方法製備複合氧化物觸媒 [觸媒(5)]，除了以修飾載體(4)取代修飾載體(1)。

[氧化反應]

反應在如實例 1 之相同條件下進行，除了以觸媒(5)取代觸媒(1)。結果示於表 1。

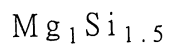
實例 5

[由載有氧化物(Mg-Si)之惰性載體形成之修飾載體之製備]

在 2,000 毫升之純水中加入 300 克之矽酸鎂(Nakarai Tesque 公司製造)，而且另外加入 2,000 克之具有 5 毫米之平均顆粒直徑之氧化矽-氧化鋁球形載體作為惰性載體，繼而在加熱下蒸發至乾。然後逐步地提高熱處理溫

五、發明說明(12)

度，及在最後階段在 1,700°C 燒 2 小時，得到修飾之載體 [修飾載體 (5)]。載體氧化物之組成物如下：



載運比例為 9.7%。

[複合氧化物觸媒之製備]

以如實例 1 之相同方法製備複合氧化物觸媒 [觸媒 (6)]，除了以修飾載體 (5) 取代修飾載體 (1)。

[氧化反應]

反應在如實例 1 之相同條件下進行，除了以觸媒 (6) 取代觸媒 (1)。結果示於表 1。

五、發明說明 (13)

	觸媒號碼		反應溫度 (°C)	丙烯醛轉化率 (%)	丙烯酸選擇性 (%)	丙烯酸產率 (%)
實例 1	(1)	反應起初階段 在 8,000 小時後	260	99.2	96.0	95.2
比較例 1	(2)	反應起初階段 在 8,000 小時後	260	98.4	94.4	92.9
實例 2	(3)	反應起初階段 在 8,000 小時後	260	99.0	95.4	94.4
實例 3	(4)	反應起初階段 在 8,000 小時後	260	99.3	95.9	95.2
實例 4	(5)	反應起初階段 在 8,000 小時後	260	99.1	95.6	94.7
實例 5	(6)	反應起初階段 在 8,000 小時後	260	99.0	95.5	94.5
			273	99.1	95.0	94.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱： 修飾之載體，使用其之複合氧化物觸媒及 ）
使用該觸媒之丙烯酸之製法

茲提供一種修飾之載體，其在惰性載體之至少一部份表面上載有式(1)表示之氧化物： $X_a Y_b Z_c O_d$ （其中 X 為至少一種選自鹼土金屬之元素；Y 為至少一種選自 Si、Al、Ti 與 Zr 之元素；Z 為至少一種選自週期表第 I A 族元素與第 III b 族元素、B、Fe、Bi、Co、Ni 與 Mn 之元素；及 O 為氧；a、b、c 與 d 各表示 X、Y、Z 與 O 之原子比例，其中 $a=1$ ， $0 < b \leq 100$ ， $0 \leq c \leq 10$ ，及 d 為由其他元素之氧化程度決定之數值）。使用此種載有含 Mo 與 V 之複合氧化物的修飾之載體形成之觸媒可有效作為蒸氣相催化氧化觸媒，而且特別適合作為經由丙烯醛之蒸氣相催化氧化而製備丙烯酸之觸媒。

英文發明摘要（發明之名稱： MODIFIED CARRIER, COMPLEX OXIDE CATALYST WITH USE OF THE MODIFIED CARRIER AND PROCESS FOR PREPARATION OF ACRYLIC ACID USING SAID CATALYST）

A modified carrier carrying on at least a part of an inert carrier surface an oxide which is represented by the formula (1): $X_a Y_b Z_c O_d$ (wherein X is at least an element selected from alkaline earth metals; Y is at least an element selected from Si, Al, Ti and Zr; Z is at least an element selected from Group IA elements and Group IIIb elements of the periodic table, B, Fe, Bi, Co, Ni and Mn; and O is oxygen; a, b, c and d denote the atomic ratios of X, Y, Z and O, respectively, where $a = 1$, $0 < b \leq 100$, $0 \leq c \leq 10$, and d is a numerical value determined by the extents of oxidation of the other elements) is provided. A catalyst formed with the use of this modified carrier carrying a complex oxide containing Mo and V is useful as a vapor-phase catalytic oxidation catalyst, and is particularly suitable as a catalyst for preparing acrylic acid through vapor phase catalytic oxidation of acrolein.

公告本

91. 7. 25 修正
年 月 日 補充

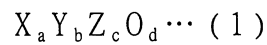
六、申請專利範圍

第 89126073 號「修飾之載體，使用其之複合氧化物觸媒及使用該觸媒之丙烯酸之製法」專利案

(91 年 7 月 25 日修正)

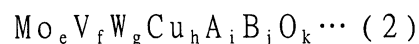
六申請專利範圍：

1. 一種修飾之載體，其特徵為在惰性載體之至少一部份表面上載有式(1)表示之氧化物：



(其中 X 為至少一種選自鹼土金屬之元素；Y 為至少一種選自矽、鋁、鈦與銦之元素；Z 為至少一種選自週期表第 I A 族元素與第 III B 族元素、硼、鐵、鈹、鈷、鎳與錳之元素；及 O 為氧；a、b、c 與 d 各表示 X、Y、Z 與 O 之原子比例，其中 $a=1$ ， $0 < b \leq 100$ ， $0 \leq c \leq 10$ ，及 d 為由其他元素之氧化程度決定之數值)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之修飾之載體，其中惰性載體選自包括氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、碳化矽、氮化矽、二氧化鈦及氧化銦。
3. 一種複合氧化物觸媒，其特徵為將含鉬與鈳之複合氧化物支撐在如申請專利範圍第 1 項之載體上，該含鉬與鈳之複合氧化物為以下通式(2)表示之複合氧化物：



(其中 Mo 為鉬，V 為鈳，W 為鎢，Cu 為銅，A 為至

六、申請專利範圍

少一種選自包括銻、銱與錫之元素；B 為至少一種選自包括磷、碲、鉛、砷與鋅之元素，及 O 為氧；e、f、g、h、i、j 與 k 各表示 Mo、V、W、Cu、A、B 與 O 之原子比例，其中 $e=12$ ， $2 \leq f \leq 15$ ， $0 \leq g \leq 10$ ， $0 < h \leq 6$ ， $0 \leq i \leq 6$ ， $0 \leq j \leq 5$ ，及 k 為由其他元素之氧化程度決定之數值）。

4. 一種製備丙烯酸之方法，其特徵為使用如申請專利範圍第 3 項之複合氧化物觸媒作為觸媒，在該觸媒存在下，經由在蒸氣相使用分子氧或含分子氧氣體氧化丙烯醛而製得者。