



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I438031 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：100116390 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 10 日

(51)Int. Cl. : **B01J23/888 (2006.01)** **B01J23/30 (2006.01)**
C07C51/215 (2006.01) **C07C253/24 (2006.01)**

(30)優先權：2010/05/13 日本 2010-111422
2010/05/13 日本 2010-111444

(71)申請人：旭化成化學股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(JP)
日本

(72)發明人：加藤高明 KATO, TAKAAKI (JP) ; 門脇實 KADOWAKI, MINORU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：
WO 2007/119376A1

審查人員：林春佳

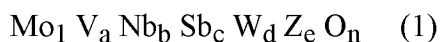
申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

混合物觸媒

(57)摘要

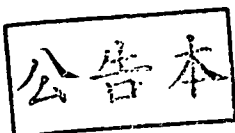
本發明提供一種混合物觸媒，其係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化或氣相催化氮氧化反應之觸媒，且可由丙烷或異丁烷高產率地獲得對應之不飽和酸或不飽和腓。本發明之混合物觸媒係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化反應或氣相催化氮氧化反應者，並且其以下述式(2)之比例含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物與鎢化合物；



(式(1)中，Z 表示選自由 La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba 所組成之群中的至少一種以上之元素，a、b、c、d、e、n 表示相對於 Mo 1 原子之各元素之原子比，a 為 $0.01 \leq a \leq 1$ ，b 為 $0.01 \leq b \leq 1$ ，c 為 $0.01 \leq c \leq 1$ ，d 為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，e 為 $0 \leq e \leq 1$ ，n 表示由構成金屬之原子價所決定之數)；



(式(2)中，w 係將鎢化合物中之鎢之原子比表示為相對於複合氧化物中之 Mo 1 原子的原子比者)。



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：100 116 3 90

※ 申請日：100 . 5 . 10

※IPC 分類：B01J 23/888 (2006.01)

23/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

混合物觸媒

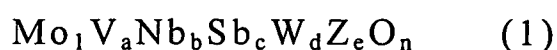
C07C 51/215 (2006.01)

253/24 (2006.01)

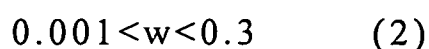
二、中文發明摘要：

本發明提供一種混合物觸媒，其係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化或氣相催化氮氧化反應用之觸媒，且可由丙烷或異丁烷高產率地獲得對應之不飽和酸或不飽和腈。本發明之混合物觸媒係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化反應或氣相催化氮氧化反應用者，並且

其以下述式(2)之比例含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物與鎢化合物；



(式(1)中，Z表示選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中的至少一種以上之元素，a、b、c、d、e、n表示相對於Mo 1原子之各元素之原子比，a為 $0.01 \leq a \leq 1$ ，b為 $0.01 \leq b \leq 1$ ，c為 $0.01 \leq c \leq 1$ ，d為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，e為 $0 \leq e \leq 1$ ，n表示由構成金屬之原子價所決定之數)；



(式(2)中，w係將鎢化合物中之鎢之原子比表示為相對於複合氧化物中之Mo 1原子的原子比者)。

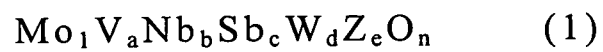
三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種混合物觸媒、及使用該混合物觸媒之不飽和酸或不飽和腈之製造方法。

【先前技術】

先前，將丙烯或異丁烯供於氣相催化氧化或氣相催化氮氧化反應而製造對應之不飽和羧酸或不飽和腈之方法廣為人知。近年來，代替丙烯或異丁烯而對丙烷或異丁烷進行氣相催化氧化或氣相催化氮氧化，藉此製造對應之不飽和羧酸或不飽和腈之方法受到關注。

迄今為止，作為用於氣相催化氮氧化之觸媒，已提出有各種氧化物觸媒。通常係將對鉬、釩等視需要進行混合、煅燒而獲得之氧化物直接用作觸媒，然而，亦正在研究於製造不飽和羧酸或不飽和腈時對煅燒後之觸媒進一步進行後處理之方法。

例如於專利文獻1中揭示有以下方法：於Mo-V-Sb/Te系觸媒中含浸含有選自由鎢、鉬、鉻、鋯、鈦、鈮、鉭、釩、硼、鈹、碲、鈹、鈷、鎳、鐵、磷、矽、稀土元素、鹼金屬、鹼土金屬所組成之群中的一種以上之元素的溶液。

於專利文獻2中揭示有以下方法：使混合金屬氧化物觸媒與水、及任意地與水性金屬氧化物前驅物接觸，製造修飾混合金屬氧化物，並對所得之修飾混合金屬氧化物進行煅燒。

於專利文獻3中揭示有於Mo-V-Sb-Nb系觸媒中浸漬鎢、錳之方法。

於專利文獻4中揭示有以下方法：於觸媒中混合銻化合物、鉬化合物、碲化合物、鎢化合物等修飾劑而供於反應，或於觸媒或觸媒前驅物中混合修飾劑並進行煅燒後供於反應。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平10-028862號公報

[專利文獻2]日本專利特開2008-062231號公報

[專利文獻3]日本專利特開2006-077557號公報

[專利文獻4]國際公開2009-048553號手冊

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，本發明者們將專利文獻1~3所揭示之氧化物觸媒用於丙烷或異丁烷之氣相催化氧化或氣相催化氨氧化反應，結果無論哪種觸媒均仍係目標物之產率不充分。

專利文獻1~4中所記載之製造方法中，記載有藉由在其本身亦具有活性之Mo-V-Te/Sb系複合氧化物中含浸或浸漬鎢而性能提高。然而，含浸或浸漬前之複合氧化物不含鎢，無法獲得目標物之產率較高之觸媒。

鑒於上述情況，本發明所欲解決之問題在於提供一種用於丙烷或異丁烷之氣相催化氧化或氣相催化氨氧化反應、且可由丙烷或異丁烷高產率地獲得對應之不飽和酸或不飽

和腈之混合物觸媒，及提供一種使用該混合物觸媒之不飽和酸或不飽和腈之製造方法。

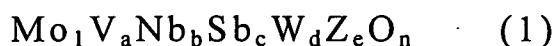
[解決問題之技術手段]

本發明者們為解決上述問題而進行了潛心研究，結果發現，於將Mo-V-Nb-W系複合氧化物與鎢化合物混合之情形時，混合前之複合氧化物中所含之鎢與鎢化合物於混合物觸媒中之功能不同，其結果為，發現以特定之比例含有Mo-V-Nb-W系複合氧化物與鎢化合物之混合物觸媒可解決上述問題，從而完成了本發明。

即，本發明如下。

[1]一種混合物觸媒，其係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化反應或氣相催化氮氧化反應用者，並且

其以下述式(2)之比例含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物與鎢化合物；



(式(1)中，Z表示選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中的至少一種以上之元素，a、b、c、d、e、n表示相對於Mo 1原子之各元素之原子比，a為 $0.01 \leq a \leq 1$ ，b為 $0.01 \leq b \leq 1$ ，c為 $0.01 \leq c \leq 1$ ，d為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，e為 $0 \leq e \leq 1$ ，n表示由構成金屬之原子價所決定之數)；

$$0.001 < w < 0.3 \quad (2)$$

(式(2)中，w係將鎢化合物中之鎢之原子比表示為相對於複合氧化物中之Mo 1原子的原子比者)。

[2]如上述[1]之混合物觸媒，其中上述鎢化合物包含氧化鎢。

[3]如上述[1]或[2]之混合物觸媒，其係用於流體床反應。

[4]一種製造方法，其係不飽和酸或不飽和腈之製造方法，並且其包括以下步驟：

使丙烷或異丁烷及氧、或丙烷或異丁烷及氧及氮與如上述[1]至[3]中任一項之混合物觸媒接觸。

[5]如上述[4]之製造方法，其中將上述進行接觸之步驟之溫度設定為400°C以上。

[發明之效果]

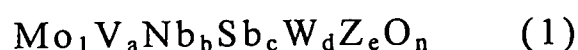
藉由使用本發明之混合物觸媒，可由丙烷或異丁烷高產率地製造對應之不飽和酸或不飽和腈。

【實施方式】

以下，對用以實施本發明之形態(以下稱為「本實施形態」)加以詳細說明。再者，本發明不限定於以下之實施形態，可於其主旨之範圍內進行各種變形而實施。

本實施形態之混合物觸媒係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化反應或氣相催化氮氧化反應用者，並且

其以下述式(2)之比例含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物與鎢化合物；



(式(1)中，Z表示選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中的至少一種以上之元素，a、b、c、d、e、n

表示相對於 Mo 1 原子之各元素之原子比，a 為 $0.01 \leq a \leq 1$ ，b 為 $0.01 \leq b \leq 1$ ，c 為 $0.01 \leq c \leq 1$ ，d 為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，e 為 $0 \leq e \leq 1$ ，n 表示由構成金屬之原子價所決定之數)；

$$0.001 < w < 0.3 \quad (2)$$

(式(2)中，w 係將鎢化合物中之鎢之原子比表示為相對於複合氧化物中之 Mo 1 原子的原子比者)。

本實施形態之混合物觸媒之製造方法並無特別限定，以下對其一例進行說明。

[1] 混合物觸媒之製造方法

本實施形態之混合物觸媒所含之複合氧化物例如可藉由以下方法製造。

(a) 複合氧化物之製造

複合氧化物係藉由以下3個步驟而製造。

(1) 將原料調和而獲得原料調和液之步驟

(2) 將步驟(1)中所得之原料調和液乾燥，獲得乾燥粉體之步驟

(3) 對步驟(2)中所得之乾燥粉體進行煅燒，獲得複合氧化物之步驟

所謂上述步驟(1)中之調和，係指使複合氧化物之原料溶解或分散於水性溶劑中，所謂原料，係指含有複合氧化物之構成元素之化合物。

作為原料，並無特別限定，例如可使用下述化合物。

作為 Mo 與 V 之原料，並無特別限定，分別可較佳地使用

七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 與偏鈳酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 。

作為 Nb 之原料，可較佳地使用鈳酸、鈳之無機酸鹽及鈳之有機酸鹽，其中特佳為鈳酸。鈳酸為 $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 所表示之化合物，亦稱為鈳氫氧化物或氧化鈳水合物。進而，亦可使用二羧酸/鈳之莫耳比為 1~4 之 Nb 原料液作為 Nb 之原料。此時之二羧酸較佳為草酸。

作為 Sb 之原料，並無特別限定，較佳為三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 。

作為 W 之原料，並無特別限制，可使用含有 W 之化合物、或以適當之溶劑將 W 之金屬溶解而成之溶液。作為含有 W 之化合物，例如可列舉 W 之銨鹽、硝酸鹽、羧酸鹽、羧酸銨鹽、過氧羧酸鹽、過氧羧酸銨鹽、鹵化銨鹽、鹵化物、乙醯丙酮酸鹽、烷氧化物等，其中可較佳地使用 W 之硝酸鹽、羧酸鹽等水溶性原料。

作為成分 Z 之原料，只要為含有選自由 La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba 所組成之群中的至少一種以上之元素的物質，則並無特別限制，可使用含有上述元素之化合物、或以適當之溶劑將上述元素之金屬溶解而成之溶液。作為含有上述元素之化合物，例如可列舉上述金屬元素之硝酸鹽、羧酸鹽、羧酸銨鹽、過氧羧酸鹽、過氧羧酸銨鹽、鹵化銨鹽、鹵化物、乙醯丙酮酸鹽、烷氧化物等，其中可較佳地使用硝酸鹽、羧酸鹽等水溶性原料。

於複合氧化物為二氧化矽擔持物之情形時，作為二氧化矽之原料，可使用矽溶膠，亦可對二氧化矽原料之一部分

或總量使用粉體二氧化矽。該粉體二氧化矽較佳為由高熱法而製造者。該粉體二氧化矽藉由預先分散於水中而使用，於漿料中之添加·混合變容易。作為分散方法，並無特別限制，可將通常之均質器、均質攪拌機、超音波振動器等單獨使用或組合而進行分散。

以下，對包括步驟(1)~(3)之複合氧化物之較佳製造例進行說明。

(步驟(1)：將原料調和之步驟)

於步驟(1)中，將Mo化合物、V化合物、Sb化合物、W化合物、成分Z化合物、及視需要之其他成為原料之成分添加至水中，加熱而製備水性混合液(I)。此時，製備混合液(I)之容器內亦可為氮氣環境。繼而，將Nb化合物與二羧酸於水中加熱攪拌而製備混合液(B₀)。進而，於混合液(B₀)中添加過氧化氫，製備水性混合液(II)。此時，H₂O₂/Nb(莫耳比)較佳為0.5~20，更佳為1~10。

繼而，根據目標組成將水性混合液(I)、水性混合液(II)較佳地混合，獲得水性混合液(III)。對所得之水性混合液(III)於空氣環境下進行熟化處理，獲得漿料狀之原料調和液(以下有時亦簡稱為「漿料」)。

此處，所謂水性混合液(III)之熟化，係指將水性混合液(III)靜置或攪拌預定時間。於工業上製造複合氧化物之情形時，通常噴霧乾燥機之處理速度成為速率限制，將一部分水性混合液(III)噴霧乾燥後，直至所有混合液之噴霧乾燥結束為止需要時間。於該期間中，未經噴霧乾燥處理之

混合液繼續熟化。因此，熟化時間中不僅包括噴霧乾燥前之熟化時間，亦包括噴霧乾燥開始後直至結束為止之時間。

熟化時間就目標物之產率之觀點而言，較佳為90分鐘以上且50小時以內，更佳為90分鐘以上且6小時以內。

熟化溫度就防止Mo成分之縮合或V之析出的觀點而言，較佳為25°C以上。又，就不過分引起含有Nb與過氧化氫之錯合物之水解，形成較佳形態之漿料的觀點而言，較佳為65°C以下。因此，熟化溫度較佳為25°C以上且65°C以下，更佳為30°C以上且60°C以下。

熟化時之容器內環境較佳為具有充分之氧濃度。若氧不充分，則有不易發生水性混合液(III)之實質上之變化之情形。容器內之氣相部之氧濃度(以下亦稱為「氣相氧濃度」)較佳為1 vol%以上。

容器內之氣相氧濃度可藉由通常之方法測定，例如可使用氧化鋯式氧濃度計進行測定。測定氣相氧濃度之部位較佳為水性混合液(III)與氣相之介面附近。例如較佳為於1分鐘以內對同一地點之氣相氧濃度進行3次測定，取3次測定結果之平均值作為氣相氧濃度。

作為用以使氣相氧濃度下降之稀釋氣體，並無特別限定，可列舉氮、氫、氫、二氧化碳、水蒸氣等，工業上較佳為氮。又，作為用以使氣相氧濃度增加之氣體，較佳為純氧或高氧濃度之空氣。

可認為藉由上述熟化，水性混合液(III)所含之成分之氧

化還原狀態發生了某些變化。發生了某些變化亦由熟化中發生了水性混合液(III)之顏色之變化、氧化還原電位之變化等所啟示。其結果為，視氧濃度1~25 vol%之環境、90分鐘以上且50小時以內之熟化之有無，所得之複合氧化物亦表現出不同。例如，於熟化中準確鑑定液中成分之形態變化極為困難，但藉由製造熟化時間不同之複合氧化物並使用該複合氧化物作為觸媒評價目標物之產率，可知較佳為對產率良好之觸媒所實施之熟化時間，可推測此時形成了某些較佳形態之漿料。

關於水性混合液(III)之氧化還原電位，水性原料液(II)之電位600 mV/AgCl起支配作用，可認為水性原料液(II)所含之草酸Nb過氧化物與其他金屬成分發生某些氧化還原反應，由此發生經時之電位下降。水性混合液(III)之氧化還原電位較佳為450~530 mV/AgCl，更佳為470~510 mV/AgCl。

就不過分延遲對水性混合液(III)所含之成分之氧化還原狀態之變化造成影響的氧化還原反應之進行，防止漿料階段中之氧化還原狀態變得過氧化之觀點而言，熟化中之氧濃度較佳為設定為1 vol%以上。另一方面，就防止氧化還原反應過分進行而漿料變得過還原之觀點而言，熟化中之氧濃度較佳為設定為25 vol%以下。總之，氣相氧對漿料之氧化還原狀態造成影響，故必須將氧濃度維持於適當之範圍內，該範圍更佳為5~23 vol%，進而佳為10~20 vol%。

於複合氧化物為二氧化矽擔持物之情形時，以含有矽溶膠之方式製備原料調和液。矽溶膠可適當添加。又，亦可使矽溶膠之一部分為粉體二氧化矽之水分散液。粉體二氧化矽之水分散液亦可適當添加。

又，較佳為於水性混合液(I)或調和途中之含有水性混合液(I)之成分的液體中添加過氧化氫。此時， H_2O_2/Sb (莫耳比)較佳為0.01~5，更佳為0.05~4。又，此時，較佳為於30°C~70°C下持續攪拌30分鐘~2小時。

(步驟(2)：乾燥步驟)

於步驟(2)中，將原料調和步驟中獲得之漿料乾燥，藉此獲得乾燥粉體。乾燥可利用公知之方法進行，例如可藉由噴霧乾燥或蒸發乾固而進行，其中較佳為藉由噴霧乾燥而獲得微小球狀之乾燥粉體。噴霧乾燥法中之噴霧化可藉由離心方式、二流體噴嘴方式、或高壓噴嘴方式進行。作為乾燥熱源，可使用蒸氣、經電加熱器等加熱之空氣。噴霧乾燥裝置之乾燥機入口溫度較佳為150~300°C，乾燥機出口溫度較佳為100~160°C。

(步驟(3)：煅燒步驟)

於步驟(3)中，將乾燥步驟中所得之乾燥粉體供於煅燒，藉此獲得複合氧化物。作為煅燒裝置，例如可使用旋轉爐(rotary kiln)。煅燒器之形狀並無特別限定，若為管狀，則可實施連續之煅燒，故較佳。煅燒管之形狀並無特別限定，較佳為圓筒狀。

加熱方式較佳為外熱式，例如可較佳地使用電爐。煅燒

管之大小、材質等可根據煅燒條件或製造量而選擇適當者，較佳為內徑70~2000 mm，更佳為內徑100~1200 mm者。煅燒管之長度較佳為200~10000 mm，更佳為800~8000 mm。於對煅燒器施以衝擊之情形時，壁厚就具有不因衝擊而破損之程度的充分厚度之觀點而言，較佳為2 mm以上，更佳為4 mm以上，又，就衝擊充分傳至煅燒管內部之觀點而言，較佳為100 mm以下，更佳為50 mm以下。作為煅燒管之材質，只要具有耐熱性且具有不因衝擊而破損之強度，則並無特別限定，可較佳地使用SUS(Stainless Steel，不鏽鋼)。

亦可於煅燒管中，與粉體之流向垂直而設置於中心部具有用以使粉體通過之孔之堰板，將煅燒管分隔為2個以上之區域。藉由設置堰板，容易確保煅燒管內滯留時間。堰板數可為1塊亦可為複數塊。堰板之材質較佳為金屬，可較佳地使用與煅燒管相同材質者。堰板之高度可根據應確保之滯留時間而調整。例如，於使用具有內徑為150 mm、長度為1150 mm之SUS製煅燒管的旋轉爐以250 g/hr供給粉體之情形時，堰板之高度較佳為5~50 mm，更佳為10~40 mm，進而佳為13~35 mm。堰板之厚度並無特別限定，較佳為根據煅燒管之大小而調整。例如，於具有內徑為150 mm、長度為1150 mm之SUS製煅燒管的旋轉爐之情形時，堰板之厚度較佳為0.3 mm以上且30 mm以下，更佳為0.5 mm以上且15 mm以下。

為防止乾燥粉體之破損、裂縫等並且均勻煅燒，較佳為

於煅燒中使煅燒管旋轉。煅燒管之旋轉速度較佳為0.1~30 rpm，更佳為0.5~20 rpm，進而佳為1~10 rpm。

作為乾燥粉體之煅燒，較佳為將乾燥粉體之加熱溫度自低於400°C之溫度起開始升溫，連續地或間斷地升溫至550~800°C之範圍內之溫度。

煅燒環境可為空氣環境下亦可為空氣流通下，較佳為一面使氮等實質上不含氧之惰性氣體流通一面實施煅燒之至少一部分。相對於乾燥粉體1 kg，惰性氣體之供給量較佳為50 NL以上，更佳為50~5000 NL，進而佳為50~3000 NL(NL係指於標準溫度·壓力條件即0°C、1大氣壓下測定之升(L))。此時，惰性氣體與乾燥粉體無論是對流還是並流均無問題，若考慮到由乾燥粉體產生之氣體成分、或與乾燥粉體一起微量混入之空氣，較佳為對流接觸。

煅燒步驟以一階段亦可實施，較佳為該煅燒包含前段煅燒與正式煅燒，且於250~400°C之溫度範圍內進行該前段煅燒，於550~800°C之溫度範圍內進行該正式煅燒。可連續實施前段煅燒與正式煅燒，亦可於暫且完成前段煅燒後再實施正式煅燒。又，前段煅燒及正式煅燒各自亦可分為數階段。

前段煅燒較佳為於惰性氣體流通下，於加熱溫度250°C~400°C、較佳為300°C~400°C之範圍內進行。前段煅燒較佳為保持於250°C~400°C之溫度範圍內之一定溫度，但即便於250°C~400°C之範圍內溫度變動，或緩緩升溫、降溫亦無妨。加熱溫度之保持時間較佳為30分鐘以上，更

佳為3~12小時。

到達前段煅燒溫度前之升溫圖案可直線上升，或者亦可描畫向上或下凸出之弧線而升溫。

到達前段煅燒溫度前之升溫時之平均升溫速度並無特別限定，通常為 $0.1\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右，較佳為 $0.5\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，更佳為 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

正式煅燒可於較佳為惰性氣體流通下，較佳為 $550\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $580\sim 750^{\circ}\text{C}$ 、進而佳為 $600\sim 720^{\circ}\text{C}$ 、特佳為 $620\sim 700^{\circ}\text{C}$ 下實施。正式煅燒較佳為保持於 $620\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內之一定溫度，但即便於 $620\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之範圍內溫度變動，或緩緩升溫、降溫亦無妨。正式煅燒之時間較佳為 $0.5\sim 20$ 小時，更佳為 $1\sim 15$ 小時。

於以堰板將煅燒管分隔開之情形時，乾燥粉體及/或複合氧化物於至少2個、較佳為2~20、更佳為4~15個區域中連續通過。溫度之控制可使用一個以上之控制器進行，但為獲得上述所欲之煅燒圖案，較佳為於該等經堰分隔開之每個區域中設置加熱器及控制器而進行控制。例如，於以將煅燒管之進入至加熱爐內之部分之長度8等分的方式設置7塊堰板，使用經分隔成8個區域之煅燒管之情形時，較佳為以乾燥粉體及/或複合氧化物之溫度成為上述所欲之煅燒溫度圖案的方式對8個區域藉由就各區域而設置之加熱器及控制器來控制設定溫度。再者，於惰性氣體流通下之煅燒環境中，視需要即便添加氧化性成分(例如氧)或還原性成分(例如氫)亦無妨。

到達正式煅燒溫度前之升溫圖案可直線上升，或者亦可描畫向上或下凸出之弧線而升溫。

到達正式煅燒溫度前之升溫時之平均升溫速度並無特別限定，通常為 $0.1\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，較佳為 $0.5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，更佳為 $1\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

又，正式煅燒結束後之平均降溫速度為 $0.01\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，較佳為 $0.05\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，更佳為 $0.1\sim 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，特佳為 $0.5\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。又，於正式煅燒結束後，亦較佳為暫且保持於較正式煅燒溫度更低之溫度。保持溫度為較正式煅燒溫度低 10°C 以上、較佳為低 50°C 以上、更佳為低 100°C 以上之溫度。保持時間為0.5小時以上，較佳為1小時以上，更佳為3小時以上，特佳為10小時以上。

於暫且完成前段煅燒後再實施正式煅燒之情形時，較佳為於正式煅燒中進行低溫處理。

低溫處理所需要之時間、亦即使乾燥粉體及/或複合氧化物之溫度下降後升溫至達到煅燒溫度為止所需要的時間可根據煅燒器之大小、壁厚、材質、觸媒生產量、連續煅燒乾燥粉體及/或複合氧化物之一系列期間、固著速度·固著量等而適當調整。例如，於使用內徑為500 mm、長度為4500 mm、壁厚為20 mm之SUS製煅燒管之情形時，於連續煅燒觸媒之一系列期間中較佳為30天以內，更佳為15天以內，進而佳為3天以內，特佳為2天以內。

例如，於藉由具有內徑為500 mm、長度為4500 mm、壁

厚為 20 mm 之 SUS 製煅燒管之旋轉爐一邊以 6 rpm 旋轉一邊以 35 kg/hr 之速度供給乾燥粉體，並以正式煅燒溫度 645°C 進行正式煅燒之情形時，可以 1 天左右來進行使溫度下降至 400°C 後升溫至 645°C 之步驟。於連續煅燒 1 年之情形時，藉由以 1 個月 1 次之頻率實施此種低溫處理，可穩定維持氧化物層溫度並且進行煅燒。

於煅燒步驟中，有氧化物結晶中低熔點化合物之一部分於複合氧化物粒子表面以突起狀而結晶化之情形。該低熔點化合物之結晶於觸媒表面以突起狀伸出，故將觸媒用於流動層反應之情形時有損及流動性之可能性。因此於流動層反應用之觸媒之情形時，就防止流動性下降之觀點而言，較佳為於使用觸媒之前預先以物理方式去除該以突起狀派生之低熔點化合物之結晶。於自觸媒表面去除低熔點化合物之結晶之情形時，可於後述鎢源之混合步驟之前去除，或亦可於混合步驟後去除。

(b) 鎢源之混合步驟

本實施形態之複合氧化物雖然其自身亦具有觸媒活性，但藉由製成以特定之比例含有鎢化合物與複合氧化物之混合物觸媒，目標物之產率提昇。

作為獲得含有鎢化合物之混合物觸媒之方法，對將鎢化合物之供給源(以下亦稱為「鎢源」)與複合氧化物混合之步驟之一例加以說明。

(b-1) 鎢源

作為鎢源，例如可列舉：鎢之銨鹽、硝酸鹽、羧酸鹽、

羧酸銨鹽、過氧羧酸鹽、過氧羧酸銨鹽、鹵化銨鹽、鹵化物、乙醯丙酮酸鹽、烷氧化物、三苯基化合物、多金屬氧酸鹽、多金屬氧酸銨鹽；氧化鎢、鎢酸、仲鎢酸銨、矽鎢酸、矽鎢鉬酸、矽釩鎢酸等粉末原料；偏鎢酸銨水溶液或氧化鎢溶膠等液狀原料。

鎢源之種類或者以固體或液體之哪種形態混合，可根據利用何種混合步驟、或所製備之混合物觸媒之組成等而選擇。混合步驟中，如下文將述，有將鎢源直接以固體狀供給之方法與以液體狀供給之方法。於以液體狀供給之方法之情形時，可使用偏鎢酸銨水溶液般以液狀而市售者，當然亦可將上述粉末原料溶解及/或分散於溶劑中而使用。該情形時，只要使適當量之粉末原料於水、丙酮、甲醇、乙醇、其他極性/非極性溶劑中溶解及/或分散即可。雖亦取決於溶解度等，但就操作之容易程度之方面而言，較佳為使用水作為溶劑及/或分散介質。於不使用溶劑而直接混合粉末之情形時，就鎢化合物對目標物之影響之觀點而言，較佳為氧化鎢，更佳為具有鎢青銅結構之氧化鎢，進而佳為三氧化鎢。

本實施形態之混合物觸媒可藉由將上述複合氧化物與鎢源以預定比例以物理或化學方式混合而獲得。

(b-2)物理混合方法

複合氧化物與鎢源之物理混合方法並無特別限定，例如可列舉於對反應器供給觸媒之料斗中添加複合氧化物並適量添加鎢源之方法。於將複合氧化物與鎢源加入至料斗中

前，亦可預先將兩者混合，但即便不預先混合，亦於自料斗對反應器供給觸媒之步驟中自然混合，因此無須預先混合。將複合氧化物與鎢源加入至料斗中之順序亦無特別限定，就兩者之粒徑等觀點而言，只要以成為於反應器中充分接觸之狀態的方式適當決定即可。視需要亦可使空氣或氫流通而進行混合。於流體床反應之情形時，亦可不自料斗一次性供給而將複合氧化物與鎢源依序供給於反應器內。此時，於反應進行中複合氧化物與鎢源反應器內一邊流動一邊混合。

物理混合方法之情形時，於不飽和酸或不飽和腈之製造反應前鎢源不發生化學變化，故混合物觸媒所含之鎢化合物與鎢源具有相同結構。另一方面，若使用該混合物觸媒進行不飽和酸或不飽和腈之製造反應，則鎢化合物於與複合氧化物或反應基質接觸之狀態下受加熱等，故發生化學變化。本實施形態中之混合物觸媒係將藉由此種反應進行中之結構變化作用於複合氧化物而對觸媒性能造成影響的情況涵蓋在內之觸媒。因此，即便於反應進行中鎢化合物之一部分或全部以例如成為複合氧化物之一部分的方式發生結構變化之情形時，於反應前以混合物形式存在之情形亦當然屬於本實施形態之混合物觸媒之範疇。

再者，即便於反應進行中將鎢源供給於流體床反應器，亦與於反應前供給之情況產生同樣之作用。此時，雖然反應前不存在混合物觸媒，但可謂鎢源之供給後立即生成混合物觸媒。

(b-3)化學混合方法

(b-3-i)液相步驟

本實施形態中，將於複合氧化物中滴加溶解有鎢源之溶液之方法稱為含浸。另一方面，將於溶解有鎢源之溶液中添加複合氧化物，並藉由攪拌等接觸一定時間之方法稱為浸漬。任一情形時，不需要之溶液均可藉由過濾或蒸發而去除。蒸發係於30~300℃左右、較佳為40~250℃下實施。其後，視需要亦可實施煅燒處理而將鎢源之一部分或總量製成氧化物。於複合氧化物之孔隙內充滿了空氣、惰性氣體等複合氧化物於接觸處理前所存在之環境氣體，而有鎢向孔隙內部之擴散受阻之可能性。該情形時，亦可於進行含浸、浸漬之前或進行含浸、浸漬之期間中調整為減壓環境下，去除孔隙內之氣體。

於進行含浸或浸漬之情形時，有於液相中存在複合氧化物與鎢源之期間中複合氧化物中之金屬元素與鎢發生離子交換之可能性。於發生離子交換之情形時，可預想到液相中之處理中正在進行由離子交換引起之表面改質，而鎢成為被取入至複合氧化物中之狀態。此時，鎢於混合物觸媒中並非以鎢化合物之單體之形式存在，而已成為複合氧化物之一部分，無法稱之為混合物，故不包括在本實施形態之混合物觸媒中。再者，若將鎢被取入至複合氧化物中之觸媒與混合物觸媒於觸媒之性能方面進行比較，則將鎢被取入之觸媒用於不飽和酸或不飽和腈之製造反應之情形時，目標物之產率於反應初期顯示最高值，其後產率存在

惡化之情形且亦不提高，相對於此，於混合物觸媒之情形時，有如下文將述般目標物之產率隨著時間之經過而提高直至一定之反應時間為止的傾向。

液相中之離子交換依存於pH值、液溫、溶液中之鎢濃度、溶液與複合氧化物之接觸時間等，例如可藉由將pH值調整為1.0~7.0、較佳為1.0~4.0而抑制離子交換。液溫通常以較低為佳，例如可藉由調整為0~50°C、更佳為0~30°C而抑制離子交換。鎢濃度越低則離子交換越難以進行，較佳濃度以鎢金屬濃度計為小於1.0 mol/kg。溶液與複合氧化物之接觸時間以較短為佳，為1小時以內，更佳為15分鐘以內。

藉由含浸及/或浸漬步驟而獲得之混合物可直接用作混合物觸媒，亦可煅燒後使用。

經過液相處理之混合物觸媒所含之鎢化合物除了與鎢源具有相同結構之態樣以外，亦可能存在鎢源發生變化(例如氧化、結晶化、非晶化)之態樣，無論為何種態樣，只要含有並非複合氧化物之一部分的鎢化合物，則屬於本實施形態之混合物觸媒之範疇。

(b-3-ii)煅燒步驟

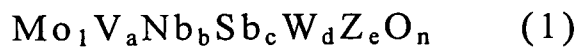
於液相中未發生離子交換之情形時，亦可能存在於煅燒步驟中發生交換反應而鎢源成為複合氧化物之一部分之情形。可預想到該交換反應亦與液相處理同樣地進行了表面改質而成為非混合物之狀態。交換反應發生之容易程度主要依存於煅燒溫度，若煅燒溫度過高則交換反應容易進

行。作為不易發生交換反應之煅燒溫度，較佳為200~400°C，更佳為250~350°C。經過煅燒處理之混合物觸媒所含之鎢化合物通常具有與鎢源不同之結構，但亦與液相處理後相同，只要含有並非複合氧化物之一部分的鎢化合物，則屬於本實施形態之混合物觸媒之範疇。

(c) 混合物觸媒

本實施形態中之混合物觸媒係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化反應或氣相催化氨氧化反應用者，並且

其以下述式(2)之比例含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物與鎢化合物；



(式(1)中，Z表示選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中的至少一種以上之元素，a、b、c、d、e、n表示相對於Mo 1原子之各元素之原子比，a為 $0.01 \leq a \leq 1$ ，b為 $0.01 \leq b \leq 1$ ，c為 $0.01 \leq c \leq 1$ ，d為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，e為 $0 \leq e \leq 1$ ，n表示由構成金屬之原子價所決定之數)；

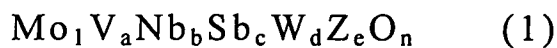
$$0.001 < w < 0.3 \quad (2)$$

(式(2)中，w係將鎢化合物中之鎢之原子比表示為相對於複合氧化物中之Mo 1原子的原子比者)。

本實施形態之混合物觸媒為鎢化合物與複合氧化物之混合物。藉由使混合物觸媒中含有鎢化合物作為必需成分，於丙烷或異丁烷及氧之氣相催化氧化反應、丙烷或異丁烷及氧及氨之氣相催化氨氧化反應中，鎢化合物中之鎢元素

於複合氧化物表面擴散並固定化，根據該原理可使目標物之產率飛躍性地提高。

本實施形態之複合氧化物之組成係藉由下述式(1)所表示。



(式(1)中，Z表示選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中的至少一種以上之元素，a、b、c、d、e、n表示相對於Mo 1原子之各元素之原子比，a為 $0.01 \leq a \leq 1$ ，b為 $0.01 \leq b \leq 1$ ，c為 $0.01 \leq c \leq 1$ ，d為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，e為 $0 \leq e \leq 1$ ，n表示由構成金屬之原子價所決定之數)。

表示相對於Mo 1原子之V、Nb之原子比的a、b分別較佳為0.1~0.4、0.02~0.2。

表示相對於Mo 1原子之Sb之原子比的c較佳為0.01~0.6，更佳為0.1~0.4。又，對V與Sb之原子比即a/c進行了努力研究，結果得知，雖然詳細原因不確定，但就產率提高之觀點而言，a/c較佳為在0.1~1之範圍內。

表示相對於Mo 1原子之W之原子比的d為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，較佳為 $0.001 \leq d \leq 0.3$ 。可推定，複合氧化物中之鎢(以下亦將存在於複合氧化物中之鎢稱為「塊體鎢」)於複合氧化物中之鉬或釩之位置進行置換。若比較氧化物彼此之熔點，則例如三氧化鉬與三氧化鎢之熔點為795°C與1473°C，由於鎢氧化物之熔點較高，故可推定若將複合氧化物中之鉬置換為鎢，則複合氧化物之熔點變高。因此，

可認為分散於複合氧化物中之塊體鎢影響複合氧化物之結晶結構，有助於耐熱性、耐氧化還原性，其結果為，具有塊體鎢之複合氧化物有觸媒壽命變長之傾向，且有對於工業上之長期使用有利之傾向。另一方面，可推定鎢化合物中之鎢有提高不飽和酸或不飽和腈之產率之效果。進而，作為塊體鎢之效果，可推定亦具有抑制由鎢化合物中之鎢向複合氧化物中過度擴散而導致的目標物之產率下降之效果。

表示相對於Mo 1原子之成分Z之原子比的 e 為 $0 \leq e \leq 1$ ，較佳為 $0.001 \leq e < 1$ ，更佳為 $0.001 \leq e < 0.1$ ，進而佳為 $0.002 \leq e < 0.01$ 。成分Z如日本專利特開平11-244702號公報所揭示，有於漿料中發生欠佳之反應之虞，故較佳為微量含有。另一方面，成分Z由於目標物之產率提高效果較高，故較佳為於觸媒粒子內均勻分散。成分Z為選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中的至少一種以上之元素，較佳為選自由La、Ce、Pr、Yb所組成之群中的一種以上之元素，特佳為Ce，其原因在於有目標物之產率變得最高之傾向。

複合氧化物較佳為藉由以二氧化矽為主成分之載體加以擔持。於複合氧化物由以二氧化矽為主成分之載體所擔持之情形時，具有較高之機械強度，故適合於使用流體床反應器之氣相催化氧化反應或氣相催化氮氧化反應。關於以二氧化矽為主成分之載體中之二氧化矽之含量，相對於包含複合氧化物構成元素之氧化物與載體之擔持氧化物之全

品質，以 SiO_2 換算計較佳為 20~70 品質%，更佳為 30~60 品質%。

複合氧化物中之二氧化矽之含量就強度與防止粉化之觀點而言，較佳為 20 品質%以上。又，若二氧化矽之含量小於 20 品質%，則於工業上使用複合氧化物之情況下亦難以穩定運轉，必須補充損失之複合氧化物，故於經濟方面亦欠佳。反之，若二氧化矽之含量超過 70 品質%，則無法獲得充分之活性，必要之觸媒量增加。尤其於流體床之情形時，若二氧化矽之含量超過 70 品質%，則二氧化矽擔持粒子之比重變得過輕，難以獲得良好之流動狀態。

本實施形態之混合物觸媒係以下述式(2)之比例含有上述組成式(1)所表示之複合氧化物與鎢化合物之觸媒。

$$0.001 < w < 0.3 \quad (2)$$

式(2)中，w係將鎢化合物中之鎢之原子比表示為相對於複合氧化物中之 Mo 1 原子的原子比者。

相對於複合氧化物之 Mo 1 原子的鎢化合物中之鎢之原子比即 w 為 $0.001 < w < 0.3$ ，較佳為 $0.01 < w < 0.2$ ，更佳為 $0.015 < w < 0.18$ 。若 w 為 0.001 以下，則鎢過少而無法確認到目標物之產率提高，若為 0.3 以上則鎢過多，未將觸媒表面改質為較佳形態，仍無法獲得目標物之產率提高效果。

對 w 進行定量時，藉由螢光 X 射線分析測定混合物觸媒之組成與複合氧化物之組成，由下式而算出。

$$w = (\text{混合物觸媒中之 W 組成比}) - (\text{複合氧化物中之 W 組成比})$$

再者，正式煅燒後，有低熔點之化合物於複合氧化物粒子之表面以突起狀而結晶化之情形。即便於藉由觸媒彼此之接觸等將該結晶自觸媒表面去除之情形時，亦幾乎不影響 w 。因此，利用組成分析之 w 之定量可為氧化物之結晶去除前後之任一階段。

混合物觸媒中，較佳為複合氧化物與鎢化合物接觸之狀態。接觸可為微米、毫米級之粒子彼此之接觸，亦可為於複合氧化物粒子中之孔隙內以奈米級而分散之鎢化合物與複合氧化物之接觸。例如，前者可藉由複合氧化物粒子與鎢源之物理混合而獲得，後者可藉由使用複合氧化物粒子與液狀之鎢源的液相處理而獲得。

本實施形態之混合物觸媒即便實施利用X射線繞射等之結構分析，亦難以於混合處理前後確認結構之變化。又，於使用混合物觸媒實施目標物之製造之情形時，與不含有鎢化合物之複合氧化物之性能相比較，通常於反應剛開始後之階段中未見差異。例如於以 445°C 實施不飽和腈之製造反應之情形時，自反應開始起經過5小時後，實質上混合物觸媒與複合氧化物之情況下目標物之產率未見差異。相對於此，隨著反應時間經過，兩反應之產率表現出差異，例如於240 Hr後，使用混合物觸媒之反應中與初期相比較可見1%以上之產率提高，而複合氧化物之情況下與初期之產率相比較幾乎無變化。

關於在使用本實施形態之混合物觸媒的不飽和酸或不飽和腈之製造反應中改善目標物之產率之原因，本發明者們

推定其原因在於，鎢化合物中之鎢藉由固相反應而於複合氧化物表面擴散，引起與Mo等金屬元素之交換反應，將觸媒表面改質為較佳形態。觸媒表面之較佳形態與性能改善之機制雖不確定，但可推定，藉由在複合氧化物表面附近之特定部位配置鎢，而抑制目標物或中間產物之依次分解。如上所述，可認為視混合物觸媒之製備方法等不同而鎢化合物之結構或分散狀態有差異，但根據本發明者們之研究，於固相反應前之混合物觸媒中，幾乎未見由鎢化合物之結構或分散狀態所致的性能差異。其可推定，於混合物觸媒中，重要的是與複合氧化物相獨立而僅以適當之量含有鎢化合物，且與鎢化合物之狀態無關，只要鎢化合物之含量為適當範圍，則於長期間之製造反應中發生固相反應。於使用通常之混合物觸媒長期間進行反應之情形時，觸媒中之Mo經時下降。此時，作為公知之技術，已知有將Mo化合物投入至反應器內，抑制伴隨著Mo組成之減少的活性下降之方法(補充(make-up)技術)。於使用本實施形態之混合物觸媒的不飽和酸或不飽和腈之製造反應中，可併用該Mo化合物補充技術。

[2]不飽和酸或不飽和腈

可於本實施形態之混合物觸媒之存在下，使丙烷或異丁烷進行氣相催化氧化或氣相催化氮氧化反應，製造對應之不飽和酸或不飽和腈。

即，本實施形態之不飽和酸或不飽和腈之製造方法係包括使丙烷或異丁烷及氧、或丙烷或異丁烷及氧及氮與上述

混合物觸媒接觸之步驟的製造方法。

於使用本實施形態之混合物觸媒之情形時，目標物之產率隨著不飽和酸或不飽和腈製造反應之經過而接近最高值。詳細之原因雖不明確，但於本實施形態之基礎研究中，300~550°C 下之空氣環境煅燒、或氮氣環境煅燒絲毫未改善目標物之產率，故可推定，於使用丙烷或異丁烷及空氣之氣相催化氧化反應下、或使用丙烷或異丁烷及空氣及氮之氣相催化氮氧化反應下，鎢化合物中之鎢之固相反應適度地進行，使混合物觸媒活化。活化之較佳條件並無特別限定，於使丙烷或異丁烷及氧、或丙烷或異丁烷及氧及氮接觸之狀態下，加熱至較佳為350~550°C，更佳為400~500°C。另一方面，較佳之活化處理時間為1~1500小時，更佳為5~750小時，進而佳為50~500小時。

丙烷或異丁烷及氮之供給原料未必一定要為高純度，可使用工業級之氣體。

作為供給氧源，可使用空氣、富氧之空氣或純氧。進而，亦可供給氮、氫、二氧化碳、水蒸氣、氮等作為稀釋氣體。

丙烷或異丁烷之氣相催化氧化反應可於以下條件下進行。

供於反應之氧相對於丙烷或異丁烷之莫耳比為0.1~6，較佳為0.5~4。

反應溫度為300~500°C，較佳為350~450°C。

反應壓力為 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ Pa，較佳為 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ Pa。

接觸時間為 0.1~10(sec.g/cc)，較佳為 0.5~5(sec.g/cc)。
於本實施形態中，接觸時間係由下式所決定。

$$\text{接觸時間(sec.g/cc)} = (W/F) \times 273 / (273 + T)$$

此處，W、F及T係如下般定義。

W=填充觸媒量(g)

F=標準狀態(0°C、 1.013×10^5 Pa)下之原料混合氣體流量
(Ncc/sec)

T=反應溫度(°C)

丙烷或異丁烷之氣相催化氮氧化反應可於以下條件下進行。

供於反應之氮相對於丙烷或異丁烷之莫耳比為 0.1~6，較佳為 0.5~4。

供於反應之氧相對於丙烷或異丁烷之莫耳比為 0.3~1.5，較佳為 0.7~1.2。

反應溫度為 350~500°C，較佳為 380~470°C。

反應壓力為 $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ Pa，較佳為 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ Pa。

接觸時間為 0.1~10(sec.g/cc)，較佳為 0.5~5(sec.g/cc)。

作為反應方式，可採用固定床、流體床、移動床等先前之方式，較佳為反應熱之去除容易之流體床反應器。又，氣相催化氧化或氮氧化反應可為單流式亦可為迴圈式。

[實施例]

以下，藉由實施例及比較例對本實施形態加以更詳細說明，但本實施形態之範圍不限定於該等實施例。

於實施例與比較例中，丙烷轉化率、丙烯腈產率係分別

依據以下定義。

丙烷轉化率(%)=(反應之丙烷之莫耳數)/(所供給之丙烷之莫耳數)×100

丙烯腈(AN)產率(%)=(所生成之丙烯腈之莫耳數)/(所供給之丙烷之莫耳數)×100

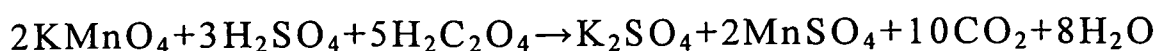
(銱混合液之製備)

利用以下方法製備銱混合液。

於水 10 kg 中混合含有 80.0 品質%之 Nb_2O_5 之銱酸 0.765 kg 及草酸二水合物 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 2.633 kg。所添加之草酸/銱之莫耳比為 5.0，所添加之銱濃度為 0.50(mol-Nb/kg-液體)。將該液體於 95°C 加熱攪拌 2 小時，藉此獲得銱溶解之混合液。將該混合液靜置、冰浴冷卻後，藉由抽氣過濾將固體過濾分離，獲得均勻之銱混合液。根據下述分析，該銱混合液之草酸/銱之莫耳比為 2.71。

將該銱混合液 10 g 準確稱量至坩堝中，於 95°C 乾燥一夜後，於 600°C 熱處理 1 小時，獲得 Nb_2O_5 0.771 g。根據該結果，銱濃度為 0.580(mol-Nb/kg-液體)。

將該銱混合液 3 g 準確稱量至 300 mL 之玻璃燒杯中，添加約 80°C 之熱水 200 mL，繼而添加 1:1 硫酸 10 mL。將所得之混合液一邊於熱攪拌器上保持於液溫 70°C，一邊於攪拌下使用 1/4 規定 KMnO_4 進行滴定。將由 KMnO_4 所致之輕微淡桃色持續約 30 秒以上之點作為終點。草酸之濃度係根據滴定量依下式而計算，結果為 1.570(mol-草酸/kg)。



將所得之鈮混合液用作下述觸媒製備之鈮混合液(B₀)。

[實施例 1]

(複合氧化物之製備)

如以下般製造添加組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/47.0 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物。

於水 1.902 kg 中添加七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 424.3 g、偏鈮酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 59.0 g、硝酸銻六水合物 5.22 g 及三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 87.6 g，一邊攪拌一邊於 95°C 加熱 1 小時，獲得水性原料液(I)。

於鈮混合液(B₀) 414.3g 中添加含有 30 wt% 之 H_2O_2 之過氧化氫水 54.5 g，於室溫下攪拌混合 10 分鐘，製備水性原料液(II)。

將所得之水性原料液(I)冷卻至 70°C 後，添加含有 34.0 wt% 之 SiO_2 之矽溶膠 760.3 g，進而添加含有 30 wt% 之 H_2O_2 之過氧化氫水 102.2 g，於 55°C 繼續攪拌 30 分鐘。繼而，依序添加水性原料液(II)、 WO_3 為 50 wt% 之偏鎢酸銨水溶液 33.4 g、及使粉體二氧化矽 211.5 g 分散於水 2.750 kg 中而成之分散液，獲得水性混合液(III)。水性混合液(III)係於添加水性原料液(II)後於 50°C 熟化 2 小時 30 分鐘，獲得漿料。

將所得之漿料供給於離心式噴霧乾燥器進行乾燥，獲得微小球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C，且出口溫度為 120°C。

將所得之乾燥粉體 800 g 填充至直徑為 3 吋之 SUS 製煨燒

管中，一邊於8.0 NL/min之氮氣流通下使管旋轉，一邊於680°C煅燒2小時而獲得複合氧化物。

(混合物觸媒之製備)

於以水453.8 g將偏鎢酸銨水溶液46.2 g稀釋而成之水溶液(W之濃度為0.7 mol/kg)中一邊攪拌一邊添加混合所得之複合氧化物100 g。將所得之混合液移動至抽氣器容器內，以100 kPa進行10分鐘減壓處理。其後，對抽氣器內之混合液進行過濾，於乾燥器內以50°C、12 Hr進行乾燥處理，獲得與鎢化合物之混合物。對所得之複合氧化物與混合物觸媒進行組成分析。組成分析時使用螢光X射線分析裝置(理學電器製造，RIX1000)。

複合氧化物之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.10}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ 。根據兩者之W組成比之差而確認到 $w=0.07$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

將所得之混合物觸媒35 g填充至內徑為25 mm之瓦科爾耐熱玻璃流體床型反應管中，於反應溫度445°C、反應壓力0.05 Mpa下以接觸時間3.4(sec.g/cc)供給丙烷：氮：氧：氮=1：1：3：18之莫耳比之混合氣體。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.3%，AN產率為52.4%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為88.8%，AN產率為54.4%。

[實施例2]

(混合物觸媒之製造)

使用實施例1中所得之複合氧化物進行混合物觸媒之製造。將稀釋後之鎢酸銨水溶液濃度變更成W為1.5 mol/kg，除此以外，與實施例1同樣地進行。

與實施例1同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.18}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.15$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.2%，AN產率為52.3%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為88.6%，AN產率為53.8%。

[比較例1]

(複合氧化物之製備)

如以下般製造添加組成式以 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/47.0 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物。

於水1.964 kg中添加七鉬酸銨 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 441.1 g、偏鉬酸銨 $[\text{NH}_4\text{VO}_3]$ 61.4 g、硝酸銻六水合物5.42 g及三氧化二銻 $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ 87.4 g，一邊攪拌一邊於95°C加熱1小時，獲得水性原料液(I)。

於鉬混合液(B₀)430.8 g中添加含有30 wt%之 H_2O_2 之過氧化氫水56.7 g，於室溫下攪拌混合10分鐘，製備水性原料液(II)。

將所得之水性原料液(I)冷卻至70°C後，添加含有34.0 wt%之 SiO_2 之矽溶膠760.3 g，進而添加含有30 wt%之 H_2O_2

之過氧化氫水 102.0 g，於 55°C 繼續攪拌 30 分鐘。繼而，依序添加水性原料液 (II)、及使粉體二氧化矽 211.5 g 分散於水 2.750 kg 中而成之分散液，獲得水性混合液 (III)。水性混合液 (III) 係於添加水性原料液 (II) 後於 50°C 熟化 2 小時 30 分鐘，獲得漿料。

將所得之漿料供給於離心式噴霧乾燥器進行乾燥，獲得微小球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為 210°C，且出口溫度為 120°C。

將所得之乾燥粉體 800 g 填充至直徑為 3 吋之 SUS 製煅燒管中，一邊於 8.0 NL/min 之氮氣流通下使管旋轉，一邊於 680°C 下煅燒 2 小時，獲得複合氧化物。

(混合物觸媒之製造)

於以水 453.8 g 將含有 50.0 wt% 之 WO_3 之偏鎢酸銨水溶液 231.0 g 稀釋而成之水溶液 (W 之濃度為 1.0 mol/kg) 中一邊攪拌一邊添加混合所得之複合氧化物 100 g。將所得之混合液移動至抽氣器容器內，以 100 kPa 進行 10 分鐘減壓處理。其後，對抽氣器內之混合液進行過濾，於乾燥器內以 50°C、12 Hr 進行乾燥處理，獲得與鎢化合物之混合物。對所得之複合氧化物與混合物觸媒進行組成分析。組成分析時使用螢光 X 射線分析裝置 (理學電器製造，RIX1000)。

所得之複合氧化物之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.10}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ 。根據兩者之 W 組成比之差而確認到 $w=0.10$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為87.3%，AN產率為52.2%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為86.3%，AN產率為51.8%。

[比較例2]

(混合物觸媒之製造)

將稀釋後之鎢酸鉍水溶液濃度變更成W為1.5 mol/kg，除此以外，與比較例1同樣地進行混合物觸媒之製造。

與比較例1同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.15}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.15$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為86.9%，AN產率為51.8%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為85.2%，AN產率為50.3%。

[實施例3]

(混合物觸媒之製造)

製備以水500 g將偏鎢酸鉍水溶液500 g稀釋而成之水溶液，將所得之水溶液供給於離心式噴霧乾燥器進行乾燥，獲得微小球狀之乾燥粉體。乾燥機之入口溫度為210°C，且出口溫度為120°C。將所得之含有鎢之噴霧乾燥品100 g於空氣環境下、500°C下煅燒2小時，獲得粉狀之鎢化合

物。藉由X射線繞射測定確認到鎢化合物為三氧化鎢。

將實施例1中獲得之複合氧化物100 g與所得之鎢化合物3.37 g保持粉之狀態混合，獲得混合物觸媒。對所得之混合物觸媒進行組成分析。組成分析時使用螢光X射線分析裝置(理學電器製造，RIX1000)。

所得之混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.09}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.06$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.7%，AN產率為52.6%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為89.2%，AN產率為54.0%。

[實施例4]

(混合物觸媒之製造)

將所混合之鎢化合物之品質變更為10.1 g，除此以外，與實施例3同樣地獲得混合物觸媒。對所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行組成分析。組成分析時使用螢光X射線分析裝置(理學電器製造，RIX1000)。

所得之混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.18}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.15$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率

為 88.6%，AN 產率為 52.5%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後 240 Hr 後之丙烷轉化率為 89.0%，AN 產率為 53.6%。

[比較例 3]

(混合物觸媒之製造)

使用比較例 1 中所得之複合氧化物，且將所混合之鎢化合物之品質變更為 6.74 g，除此以外，與實施例 3 同樣地進行混合物觸媒之製造。

與實施例 1 同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.10}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.10$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例 1 同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5 小時後之丙烷轉化率為 88.6%，AN 產率為 52.5%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後 240 Hr 後之丙烷轉化率為 87.6%，AN 產率為 52.1%。

[比較例 4]

(混合物觸媒之製造)

使用比較例 1 中所得之複合氧化物，且將所混合之鎢化合物之品質變更為 10.1 g，除此以外，與實施例 3 同樣地進行混合物觸媒之製備。

與實施例 1 同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.15}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.15$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.5%，AN產率為52.4%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為86.3%，AN產率為50.9%。

[比較例5]

(丙烷之氮氧化反應)

不製造混合物觸媒而直接使用實施例1中所得之複合氧化物，與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.4%，AN產率為52.2%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為88.3%，AN產率為52.1%。

[實施例5]

(複合氧化物之製備)

將偏鎢酸銨水溶液之添加量變更為133.6 g，除此以外，藉由與實施例1同樣之方法製造添加組成式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.12}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n/47.0 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物。

(混合物觸媒之製造)

使用所得之複合氧化物與實施例1同樣地進行混合物觸媒之製造。利用與實施例1同樣之方法測定複合氧化物及混合物觸媒之組成，結果複合氧化物之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.12}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.19}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ 。根據兩者之W組成比而

確認到 $w=0.07$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為87.6%，AN產率為52.1%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為87.7%，AN產率為54.1%。

[實施例6]

使用實施例5中所得之複合氧化物，與實施例2同樣地進行混合物觸媒之製造。

與實施例1同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.27}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.15$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為87.5%，AN產率為52.0%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為87.6%，AN產率為53.6%。

[實施例7]

(混合物觸媒之製造)

使用實施例1中所得之複合氧化物進行混合物觸媒之製造。將稀釋後之鎢酸鉍水溶液濃度變更成 W 為 0.2 mol/kg，除此以外，與實施例1同樣地進行。

與實施例1同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果

為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.05}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.02$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.3%，AN產率為52.3%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為88.9%，AN產率為55.1%。

[實施例8]

(混合物觸媒之製造)

使用實施例1中所得之複合氧化物進行混合物觸媒之製造。將稀釋後之鎢酸鉍水溶液濃度變更成W為0.3 mol/kg，除此以外，與實施例1同樣地進行。

與實施例1同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.06}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.03$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.4%，AN產率為52.4%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為89.2%，AN產率為55.2%。

[比較例6]

(混合物觸媒之製造)

使用比較例1中所得之複合氧化物進行混合物觸媒之製造。將稀釋後之鎢酸鉍水溶液濃度變更成W為0.05

mol/kg，除此以外，與比較例1同樣地進行。

與比較例1同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.005}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.005$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為88.3%，AN產率為52.1%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為88.2%，AN產率為52.0%。

[比較例7]

(混合物觸媒之製造)

使用實施例1中所得之複合氧化物進行混合物觸媒之製造。將所混合之鎢化合物之品質變更為44.9 g，除此以外，與實施例3同樣地獲得混合物觸媒。

與實施例1同樣地測定所得之混合物觸媒之組成，結果為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.43}\text{Ce}_{0.005}\text{O}_n$ ，確認到 $w=0.40$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為86.2%，AN產率為51.9%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為83.5%，AN產率為49.3%。

[實施例9]

(複合氧化物之製備)

除了不添加硝酸銻六水合物 5.22 g 以外，藉由與實施例 1 同樣之方法製造添加組成式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{O}_n/47.0 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物。

(混合物觸媒之製造)

使用所得之複合氧化物與實施例 7 同樣地進行混合物觸媒之製造。利用與實施例 1 同樣之方法測定複合氧化物及混合物觸媒之組成，結果複合氧化物之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{O}_n$ ，混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.05}\text{O}_n$ 。根據兩者之 W 組成比而確認到 $w=0.02$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例 1 同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5 小時後之丙烷轉化率為 85.8%，AN 產率為 51.0%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後 240 Hr 後之丙烷轉化率為 86.3%，AN 產率為 53.1%。

[實施例 10]

(複合氧化物之製備)

代替硝酸銻六水合物 5.22 g 而添加硝酸鏷六水合物 5.21 g，除此以外，藉由與實施例 1 同樣之方法製造添加組成式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{La}_{0.005}\text{O}_n/47.0 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物。

(混合物觸媒之製造)

使用所得之複合氧化物與實施例 7 同樣地進行混合物觸

媒之製造。利用與實施例1同樣之方法測定複合氧化物及混合物觸媒之組成，結果複合氧化物之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{La}_{0.005}\text{O}_n$ ，混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.05}\text{La}_{0.005}\text{O}_n$ 。根據兩者之W組成比而確認到 $w=0.02$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為87.6%，AN產率為51.8%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為87.9%，AN產率為53.6%。

[實施例11]

(複合氧化物之製備)

代替硝酸銻六水合物5.22 g而添加硝酸鐳六水合物5.23 g，除此以外，藉由與實施例1同樣之方法製造添加組成式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_n/47.0 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物。

(混合物觸媒之製造)

使用所得之複合氧化物與實施例7同樣地進行混合物觸媒之製造。利用與實施例1同樣之方法測定複合氧化物及混合物觸媒之組成，結果複合氧化物之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_n$ ，混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.05}\text{Pr}_{0.005}\text{O}_n$ 。根據兩者之W組成比而確認到 $w=0.02$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為87.9%，AN產率為52.4%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後240 Hr後之丙烷轉化率為88.5%，AN產率為54.4%。

[實施例12]

(複合氧化物之製備)

代替硝酸鈾六水合物5.22 g而添加硝酸鎳三水合物4.97 g，除此以外，藉由與實施例1同樣之方法製造添加組成式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{Yb}_{0.005}\text{O}_n/47.0 \text{ wt\%}-\text{SiO}_2$ 所示之複合氧化物。

(混合物觸媒之製造)

使用所得之複合氧化物與實施例7同樣地進行混合物觸媒之製造。利用與實施例1同樣之方法測定複合氧化物及混合物觸媒之組成，結果複合氧化物之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.03}\text{Yb}_{0.005}\text{O}_n$ ，混合物觸媒之組成為 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.21}\text{Nb}_{0.10}\text{Sb}_{0.24}\text{W}_{0.05}\text{Yb}_{0.005}\text{O}_n$ 。根據兩者之W組成比而確認到 $w=0.02$ 。

(丙烷之氮氧化反應)

使用所得之混合物觸媒與實施例1同樣地進行丙烷之氮氧化反應。混合氣體供給開始後，5小時後之丙烷轉化率為87.7%，AN產率為52.4%。

其後，於相同條件下繼續反應，混合氣體供給開始後

240 Hr後之丙烷轉化率為88.2%，AN產率為54.3%。

本申請案係基於2010年5月13日向日本專利局提出申請之日本專利申請案(日本專利特願2010-111422及日本專利特願2010-111444)，其內容以參照之方式併入至本文中。

[產業上之可利用性]

本發明之混合物觸媒可有效地用於使丙烷或異丁烷進行氣相催化氧化反應或氣相催化氮氧化反應而製造對應之不飽和酸或不飽和腈的工業製造製程。

七、申請專利範圍：

1. 一種混合物觸媒，其係丙烷或異丁烷之氣相催化氧化反應或氣相催化氮氧化反應用者，並且

其以下述式(2)之比例含有下述組成式(1)所表示之複合氧化物與鎢化合物；



(式(1)中，Z表示選自由La、Ce、Pr、Yb、Y、Sc、Sr、Ba所組成之群中的至少一種以上之元素，a、b、c、d、e、n表示相對於Mo 1原子之各元素之原子比，a為 $0.01 \leq a \leq 1$ ，b為 $0.01 \leq b \leq 1$ ，c為 $0.01 \leq c \leq 1$ ，d為 $0.001 \leq d \leq 1$ ，e為 $0 \leq e \leq 1$ ，n表示由構成金屬之原子價所決定之數)；

$$0.001 < w < 0.3 \quad (2)$$

(式(2)中，w係將鎢化合物中之鎢之原子比表示為相對於複合氧化物中之Mo 1原子的原子比者)。

2. 如請求項1之混合物觸媒，其中上述鎢化合物包含氧化鎢。
3. 如請求項1或2之混合物觸媒，其係用於流體床反應。
4. 一種製造方法，其係不飽和酸或不飽和腈之製造方法，並且其包括以下步驟：

使丙烷或異丁烷及氧、或丙烷或異丁烷及氧及氮與如請求項1至3中任一項之混合物觸媒接觸。
5. 如請求項4記載之製造方法，其中將上述進行接觸之步驟之溫度設定為 400°C 以上。