

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)



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：A4124075

※申請日期：P4.7.15

※IPC 分類：C07C51/16

一、發明名稱：(中文/英文)

低碳烷類轉化為羧酸類及腈類之改良催化性(氨)氧化方法

IMPROVED CATALYTIC (AMM)OXIDATION PROCESS FOR
CONVERSION OF LOWER ALKANES TO CARBOXYLIC ACIDS AND
NITRILES

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文)(簽章) 愛德樂 馬可 S / ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania

19106-2399, U. S. A.

國籍：(中文/英文) 美國 / U. S. A.

三、發明人：(共1人)

姓名：(中文/英文)

派索亞 卡法肯提 法蘭多 安托尼歐

PESSOA CAVALCANTI, FERNANDO ANTONIO

國籍：(中文/英文) 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 07 月 23 日；60/590,523（主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種改良式單一步驟之催化性(氨)氧化方法(catalytic (amm)oxidation process)，在超臨界流體(supercritical fluid)存在下，用以使一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類(alkane)轉化為一種或多種包含如不飽和羧酸類(carboxylic acid)及不飽和腈類(nitrile)之(氨)氧化產物。

【先前技術】

丙烯酸及甲基丙烯酸等不飽和羧酸類，為工業上許多合成樹脂、塗料和塑形劑之重要起始材料。丙烯腈及甲基丙烯腈等腈類，為工業上製備纖維、合成樹脂、合成橡膠等所用之重要中間物。這些不飽和羧酸類和腈類，可經由催化性(氨)氧化低碳烷類(亦即 C_3 至 C_5)和烯類而製造之，例如：丙烷、丙烯、丁烷(包含正丁烷及異丁烷)、丁烯(包含 1-丁烯、2-丁烯及異丁烯)、戊烷及戊烯。

目前實際商用之製造丙烯酸方法係包含：存在適當混合金屬氧化觸媒下，經由二步驟異相(heterogeneous)催化氣相氧化反應，轉化丙烯而得。同樣地，最常見用以製造腈類之方法，係於存在適當混合金屬氧化觸媒下，將丙烯或異丁烯等 C_3 至 C_5 之烯類，與氨及氧進行異相氣相氧化反應。大部分狀況下，這些方法中所使用之觸媒之配方，係為觸媒供應商所專有，但該技術則為習知建立者。

鑒於 C_3 至 C_5 烷類(如：丙烷和異丁烷)價格較相對應之 C_3 至 C_5 烯類(如：丙烯和異丁烯)為低，在以異相催化

氣相(氨)氧化反應製造不飽和羧酸類和腈類並開發觸媒和方法時，常用較便宜之 C_3 至 C_5 之烷類作為碳氫化合物起始材料。例如：已開發出能以 48% 之產率，催化丙烷之單一步驟部分氧化反應製得丙烯酸之觸媒(參閱美國專利第 5,380,933 號)，並且持續改良中。

此外，經發展該氧化方法本身之細部修改，使該氧化方法能持續尋求更進一步改進，並受工業界歡迎。例如：已知，加入單一步驟氧化方法之碳氫化合物起始材料中，常伴隨使用附加之起始材料，包含如分子氧及/或蒸氣等附加反應物、以及作為稀釋物或熱調節之氮和二氧化碳等惰性材料。

近來，成功研發出在碳氫化合物之氧化方法中，使用超臨界流體作為反應介質。超臨界流體具有液體狀之密度和氣體狀之擴散性。已顯示，在如超臨界二氧化碳、水或乙烷之超臨界流體介質中，進行異相催化性氣相氧化反應，經由碳氫化合物製造氧化物(oxygenate)時，因觸媒之破壞較少，可產生較佳之氧化劑選擇率和產率。超臨界二氧化碳係經認可為一種對環境特別友善之超臨界流體選擇。參閱 Kerler, B. et al., Partial oxidation of propane in compressed carbon dioxide using CoO_x/SiO_2 catalysts, Applied Catalysis A: General 220, Elsevier Science B.V., (2001) 243-252。特別是，Kerler, B. 等人，在超臨界二氧化碳中使用一種 CoO_x/SiO_2 觸媒，在連續式或批式反應方法中，用以使丙烷部分氧化。Kerler, B. 等人所建立之理論為

超臨界流體介質提供較佳熱轉移，因而減少觸媒“熱點(hot spots)”之產生，並改良質量之傳輸；經由更有效率地從觸媒表面移除產物，可防止該部分氧化產物受過度氧化。然而，Kerler, B.等人所提出之部分氧化產物基本上包含丙烯和甲醇(methanol)，對乙醛(acetaldehyde)和丙烯醛(acrolin)選擇率較差(如：通常各小於 5.3%)，且對丙烯酸、丙酮(acetone)、醋酸(acetic acid)和丙醇(propanol)之選擇率更差(如：全體皆不超過 4.4%)。

另有已發表關於使用超臨界二氧化碳之丙烷部分氧化反應之報告，例如：Kerler, B. et al., Partial oxidation of alkanes to oxygenates in supercritical carbon dioxide, *Catalysis Today* 61, Elsevier Science B.V., (2000) 9-17 及 Martin, A., et al., Partial Oxidation of Propane Using Dense Carbon Dioxide, *Chem. Eng. Technology* 24, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2001) 41-44、以及使用超臨界環境之異丁烷部分氧化反應之報告，例如：Fan, L. et al., Air Oxidation of supercritical phase isobutene to tert-butyl alcohol, *Chem. Commun.* (1997) 1179-1180 及 Fan, L. et al., Reaction phase effect on tertiary butyl alcohol synthesis by air oxidation of isobutene, *Applied Catalysis A: General* 158, Elsevier Science B.V., (1997) L41-L46。

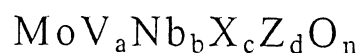
儘管有前述之發現及研究，似乎並無報告顯示，能成功於超臨界環境之中，由碳氫化合物起始材料(如：丙烷及丁烷等烷類)，進行異相催化性部分氧化反應，製造出顯著

量之不飽和羧酸類(例如：丙烯酸和甲基丙烯酸)和不飽和腈類(例如：丙烯腈和甲基丙烯腈)。化學工業界係歡迎進一步的改良，使一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類轉化為較高價不飽和羧酸類及腈類等(氮)氧化產物之(氮)氧化方法產率提升。本發明經由採用超臨界環境和適當的部分(氮)氧化觸媒，提供這類改良方法。

【發明內容】

本發明係大體關於一種以單一步驟催化性(氮)氧化一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類以製造一種或多種(氮)氧化產物之方法，其中提供一個或多個反應區域(zone)，該反應區域各包含一種或多種能催化單一步驟(氮)氧化反應之觸媒，且該方法之步驟係包含：(a)將至少一種超臨界流體加入該一個或多個反應區域內；(b)使該一個或多個反應區域之溫度和壓力各自維持在足以使該至少一種超臨界流體保持在其超臨界狀態；(c)將該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類加入該一個或多個反應區域之至少一個內；及(d)使該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類接觸該至少一種觸媒，以形成一種或多種(氮)氧化產物。

在本發明方法之一特定具體例中，其中至少一種之該一種或多種觸媒係包含具有下列實驗式(empirical formula)之混合金屬氧化物：



其中 X 係至少一種選自以 Cr、P、Te、和 Sb 所組成之組群之元素；Z 係至少一種選自 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、稀土族元素和鹼土族元素所組成之組群之元素；且其中 a、b、c、d 和 n 係各自代表 V、Nb、X、Z 及 O 之莫耳比(molar ratio)，而 $0.1 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq c \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 1.0$ 、n 係由其他元素之氧化狀態而決定。

更詳而言之，該一種或多種(氮)氧化產物係包含至少一種選自以不飽和羧酸類及不飽和腈類所組成之組群之產物，且該超臨界流體係包含至少一種選自二氧化碳、水、氮、丙烷、丙烯、異丁烷或異丁烯所組成之組群之材料。

在一特定具體例中，該超臨界流體係包含二氧化碳、該一種或多種 C₃ 至 C₅ 之烷類係至少包含丙烷、該一種或多種(氮)氧化產物係至少包含(甲基)丙烯酸。在另一特定具體例中，本發明之方法復包含將氮加入該一個或多個反應區域之步驟，且該至少一種超臨界流體係包含二氧化碳、該一種或多種 C₃ 至 C₅ 之烷類係至少包含丙烷、該一種或多種(氮)氧化產物係至少包含丙烯腈。

【實施方式】

本發明係提供一種改良方法，在至少一種超臨界流體存在下，用以使一種或多種 C₃ 至 C₅ 之烷類，經單一步驟催化性(氮)氧化而製造一種或多種如不飽和羧酸類及不飽和腈類之(氮)氧化產物。

須知本文中所用之術語「(氮)氧化」，係包含氧化及氮氧化反應，而本文中所用之術語「氧化」，係意指氧化反應

及部分氧化反應。本文中所用之術語「(氮)氧化產物」，依據所選用之特定起始材料及反應條件而異，係意謂並意指氧化反應、部份氧化反應、及氮氧化反應之產物。

一般而言，本發明之方法係包含提供一個或多個反應區域之步驟，各該反應區域包含一種或多種觸媒，能催化一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類之(氮)氧化反應，而製造一種或多種(氮)氧化產物。該方法復包含，將包含一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類、至少一種超臨界流體、及視情況使用之含氧氣體及/或氮等之適當起始材料，加入該一個或多個反應區域之至少一個內，並使該一個或多個反應區域之溫度和壓力各自維持在足以使至少一種超臨界流體保持在其超臨界狀態。如以下將更進一步說明之細節，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類亦能用作該超臨界流體。本發明之方法係包含附加之步驟，在一種或多種觸媒和該超臨界流體存在之下，催化該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，而製造一種或多種(氮)氧化產物。該一種或多種(氮)氧化產物係包含至少一種選自以不飽和羧酸類及不飽和腈類所組成之組群之產物。

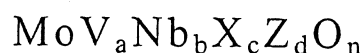
本發明之方法，能以批式(batched)方法或連續式(continuous)方法而操作之，其係相關技術領域中具通常技術者所了解之術語。適合用以容納該一個或多個反應區域及至少一種超臨界流體之一種或多種反應容器，其選擇亦為相關技術領域中具通常技術者之知識及能力所能及者。例如，非用以限制，欲以批式方式操作本發明之方法，係

適用可攪拌之批式壓力反應器(stirred batch autoclave);而連續式方法,則適合連續式流動反應器(continuous flow reactor)。須知,任一種狀況,合適之反應容器必為能安全地保持並容納該至少一種超臨界流體者,使其溫度和壓力之範圍維持至足以使該超臨界流體保持在其超臨界狀態。此種反應容器係可由許多化學方法工業來源購得。此外,雖本發明之方法係安置為連續式方法,亦可以單向通過模式(single pass mode)(僅通入新料於反應器)或是回收模式(至少一部分反應器流出物會回到反應器)實現之。

此外,根據本發明,本發明之方法可採用一種或多種反應容器,其中該容器各能容納一個或多個反應區域。該一個或多個反應區域,如該技術領域中具通常技術者所習知者,係包含至少一種合適之經稀釋或未稀釋之觸媒。

適合用於本發明之方法之觸媒,係能催化該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類之(氮)氧化反應,而製造一種或多種如不飽和羧酸類及不飽和腈類之(氮)氧化產物者。例如,非用以限制,已知包含鉬及釩之混合金屬氧化物觸媒(本文中,往後稱之為 Mo/V 系觸媒),對這類反應特別具活性和選擇率,惟其並非能催化前述(氮)氧化反應之唯一觸媒。

更具體言之,例如,但非用以限制,適用於本發明之方法之觸媒,係包含具有下列實驗式之混合金屬氧化物者:



其中 X 係至少一種選自 Cr、P、Te、和 Sb 所組成之組群之元素;Z 係至少一種選自 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、稀土族元素和鹼土族元素所組成之組群之元素；且其中 a、b、c、d 和 n 係各自代表 V、Nb、X、Z 及 O 之莫耳比，而 $0.1 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq c \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 1.0$ 、n 係由其他元素之氧化狀態而決定。其他合適之觸媒，係包含但非限制於上述觸媒之變化形之混合金屬氧化物觸媒。附加合適之觸媒，係包含但非限制於揭示於下列任一專利文件之觸媒，在此各採用作為參考文件：美國專利第 5,498,588 號、第 5,675,057 號、第 5,693,857 號、第 5,696,047 號、第 6,383,978 號、第 6,403,525 號、第 6,407,031 號、第 6,407,280 號、第 6,461,996 號、第 6,472,552 號、第 6,504,053 號、第 6,589,907 號、第 6,624,111 號、第 6,642,174 號及第 6,646,158 號。

一般而言，適合用於本發明單一步驟(氨)氧化方法之起始材料係包含，但非限定於，一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類、或一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物、至少一種超臨界流體，及視情況使用之氨。合適的起始材料，視情況亦可包含蒸氣、含氧氣體和稀釋材料。

在本文中所用之術語「一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類」係指一種或多種直鏈或分枝鏈烷類，其中每個烷類分子所含碳數為 3 至 5 個碳原子者，例如：丙烷、丁烷及戊烷。而術語「一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類」係指一種或多種直鏈或分枝鏈烯類，其中每個烯類分子所含碳數為 3 至 5 個

碳原子者，例如：丙烯、丁烯及戊烯。在本文中所用之術語「一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物」，係指一種混合物，包含一種或多種每個烷類分子所含碳數為 3 至 5 個碳原子之直鏈或分枝鏈烷類及對應之一種或多種每個烯類分子所含碳數為 3 至 5 個碳原子之直鏈或分枝鏈烯類，非用以限定之例如：丙烷和丙烯之混合物、正丁烷和正丁烯之混合物等。

用於本發明起始材料之特定一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，當然係根據所需之一種或多種特定(氮)氧化產物而選擇。例如，當使用丙烷或異丁烷作為起始材料之烷類時，相對地會得到較佳產率之丙烯酸或甲基丙烯酸。

作為起始材料之一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，其純度毋需特別限定，可使用含有如甲烷或乙烷等低碳烷類、空氣或二氧化碳等不純物之一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，而不會有任何特定問題。此外，該起始材料烷類係可為許多烷類之混合物。相同地，當以一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物作為起始材料時，該起始材料之純度毋需特別限定，可使用含有乙烯之低碳烯類、如甲烷或乙烷等低碳烷類、空氣或二氧化碳等不純物之烷類及烯類之混合物，而不會有任何特定問題。而且，該起始材料混合物係可為許多烷類及烯類之混合物。

一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，其來源並無限制。就其本身而言，係可購買之，或如前述方式，與烯類及/或其他

雜質混和而得之。此外，一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類及一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類，不管其來源為何，需要時皆可混合之。非限定之，例如：在一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物中，該對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類，其含量以體積計，至少為 0.1%，包含至少 1.0% 至 99%、甚或至少 3% 至 90%。

一般而言，且為說明本發明之目的，術語「超臨界流體」係用以代表一種處於或超過其臨界溫度 (T_c) 及臨界壓力 (P_c) 狀態的物質。如超臨界流體化學領域之人士所熟知，將一種已超過其臨界溫度之氣相物質，等溫地 (isothermally) 升高其壓力，可製造一種超臨界流體。相同地，將一種已超過其臨界壓力之液相物質，等壓地 (isobarically) 升高其溫度，可製造一種超臨界流體。此超臨界流體同時具有氣體及液體性質，因此有時益於許多化學反應及方法之使用。在本發明之方法中，使用超臨界流體作為以一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類之單一步驟催化性(氮)氧化反應製造一種或多種(氮)氧化產物之反應介質，係有益地。非用以限制之，例如：超臨界二氧化碳、水、氮、丙烷、丙烯、異丁烷或異丁烯，係適合用以作為本發明方法之超臨界流體。以本發明之目的而言，根據本發明，一種或多種之反應物起始材料，例如該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，係可處於其超臨界狀態並加入一個或多個反應區域，而因此可同時作為一種或多種之反應物以及超臨界流體。以二氧化碳本身惰性及其他對環境友善特性之觀點而

言，超臨界二氧化碳($T_c=304\text{K}(31^\circ\text{C})$ 及 $P_c=7.37\text{ MPa}(1069\text{ psia})$)特別適合用以作為超臨界流體。

關於超臨界流體之本質及來源並無特別限制，惟其通常先於非超臨界條件製備，然後在加入本發明方法之一個或多個反應區域之前，經過適當地加熱或加壓至到達超臨界狀態。此外，須知該超臨界流體係可直接加入該一個或多個反應區域。或者，超臨界流體可與其他起始材料混合(mix)或摻合(blend)，其他起始材料如：一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類、或一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物，以形成一種混合狀超臨界流體進料流，然後再加入該一個或多個反應區域。加入本發明該(氮)氧化方法之全部或部份二氧化碳，係可由該(氮)氧化方法之下游單元(clouns tream unit)回收，或是由其他相關或非相關方法而製得，亦可購得並獨立於其他方法而供給。

如後文中將更細部探討者，當欲由一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類製造不飽和腈類時，起始材料除一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類及超臨界流體之外，復須包含氮。該氮係可與該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類及超臨界流體分離地或至少部份混合地，加入該一個或多個反應區域。

本發明方法之該(氮)氧化方法，其詳細機制雖無法清楚得知，但該(氮)氧化反應係經由該一個或多個反應區域之該一種或多種觸媒中存在氧原子，或將經由將分子氧置於該起始材料中而進行。而較期望能提供分子氧於該(氮)

氧化方法，將如空氣之含氧氣體混入該起始材料間，加入該一個或多個反應區域。

本文中所用之術語「含氧氣體」係指任何所含氧由 0.01% 至 100% 之氣體，包含例如：純氧氣體、臭氧氣體、空氣、氧氣及/或臭氧和一種或多種如氮、氫、氬等其他氣體之混合氣。其他「含氧氣體」之例包含，但非限制於：一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、和氧化亞氮(N_2O)、以及其與一種或多種如氧、臭氧、氮、氫、氬等其他氣體之混合氣。由於毋需特別之純度，使用空氣作為本發明方法起始材料之含氧氣體，通常係最適合且最經濟地。

例如，當欲製備之(氮)氧化產物為不飽和羧酸類且期望將分子氧加入該起始材料時，起始材料係以如下之比例，加入該一個或多個反應區域：根據加入該一個或多個反應區域之起始材料總體積，一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類、或一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物，其含量以體積計介於 0.1 體積% 至 50 體積%，例如以體積計為 1 體積% 至 25 體積%；超臨界流體含量以體積計為 0 體積% 至 95 體積%，例如以體積計為 10 體積% 至 90 體積%；氧氣含量以體積計為 0.1 體積% 至 50 體積%，例如以體積計為 1 體積% 至 25 體積%，及水(蒸氣)含量以體積計，為 0 體積% 至 50 體積%，例如以體積計，為 5 體積% 至 25 體積%。

當欲製備之(氮)氧化產物為不飽和腈類且期望將分子氧加入該起始材料時，起始材料係以如下但非限制之比

例，加入該一個或多個反應區域：根據加入該一個或多個反應區域之起始材料總體積，一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類、或一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物，其含量以體積計為 0.1 體積%至 50 體積%，例如以體積計為 1 體積%至 25 體積%；超臨界流體含量以體積計為 0 體積%至 95 體積%，例如以體積計為 10 體積%至 90 體積%；氮氣含量以體積計為 1 體積%至 50 體積%，例如以體積計為 1 體積%至 25 體積%；氧氣含量以體積計為 0.1 體積%至 50 體積%，例如以體積計為 1 體積%至 25 體積%；及水(蒸氣)之含量以體積計為 0 體積%至 50 體積%，例如以體積計為 5 體積%至 25 體積%。

也可以僅使用該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，或一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物，與至少一種超臨界流體作為本發明(氮)氧化方法之起始材料，而不用含氧氣體(換言之，實質上沒有分子氧)。這種情況下，較佳係採用一種觸媒再生之方法，使各反應區域之至少一部份的該一種或多種觸媒，能適時地由各反應區域拉回，並送進氧化反應再生器(oxidation regenerator)中，再生(regenerate)並返回該反應區域而能再利用。例如，觸媒再生係包含使該觸媒，在通常介於 300℃至 600℃(573 至 873K)溫度的再生器內，接觸如氧氣、臭氧、空氣或氧化氮等氧化氣體。

在本發明之(氮)氧化方法中，使進料氣體中碳氫化合物(即， C_3 至 C_5 烷類)和氧氣的濃度維持至適當程度，以減

少或防止一個或多個反應區域內，或尤其一個或多個反應區域的出口處，變成易燃區域，當然是很重要。一般而言，較佳為出口處氧氣程度為低者，以同時減少(氮)氧化產物之後燃(after-burning)，及減少特別是以回收模式操作之回收氣體流蒸氣(recycled gaseous effluent stream)中氧氣的含量。此外，將每一反應區域之溫度維持於低溫(例如 450 °C (723K)以下)，係相當有利地，因為可使(氮)氧化產物之後燃問題變少，而能以較高選擇率獲得期望之(氮)氧化產物。適合用於本發明方法之觸媒通常在前述之較低溫度範圍內能較有效率地操作，而可明顯減少副產物如醋酸和碳氧化物之生成，並提高如丙烯酸之期望(氮)氧化產物的選擇率。

作為調整空間速率(space velocity)及氧氣分壓之稀釋劑，如氮氣、氫氣、二氧化碳和氬氣等惰性材料，亦可加入該一個或多個反應區域內，例如當作起始材料之一。復須知由於所選擇之超臨界流體對該(氮)氧化反應係惰性者(例如對於丙烷部分氧化成丙烯酸之反應，二氧化碳實質上係惰性地)，所選擇之超臨界流體在反應系統中亦有作為稀釋劑之功能。

當欲由一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類製造不飽和羧酸類時，在起始材料中內含蒸氣加入該方法，係有用地。這種情況下，通常會使用包含一種之含蒸氣之 C_3 至 C_5 之烷類、或含蒸氣之一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物、與含氧氣體等氣體混合物，

作為起始材料氣體供給於該反應系統。然而，前述含蒸氣之烷類、或前述含蒸氣之烷類與烯類之混合物、及該含氧氣體，係可輪流地(亦即分別地)供給於該反應系統。所採用之蒸氣，可以蒸氣氣體之型式存在於反應系統中，而其導入方式並無特別限制。

當蒸氣與一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類或一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物，一起作為起始材料氣體供給時，對於不飽和羧酸類之選擇率可顯著地改善，而該不飽和羧酸類可僅經由使一個或多個 C_3 至 C_5 之烷類或一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物接觸一個反應區域(亦即於單一階段中)，獲得極佳產率。然而，習知技術係使用一種如氮氣、氫氣、二氧化碳或氬氣等稀釋劑，以稀釋該起始材料。由於所選擇之超臨界流體對該(氮)氧化反應係惰性者(例如對於丙烷部分氧化成丙烯酸之反應而言，二氧化碳實質上係惰性)，其於反應系統中亦有作為稀釋劑之功能。此種稀釋劑可與蒸氣一起使用以調整許多包含但非限定於空間速率、氧氣分壓、和蒸氣分壓等方法操作參數。

此外，如氮氣、二氧化碳、氫氣或氬氣等惰性材料，可供給作為一種稀釋劑。根據加入該一個或多個反應區域之起始材料總莫耳(mole)數計算，起始材料(烷類或烷類及烯類之混合物)：(氧氣)：(稀釋劑)：(水)之適當莫耳比宜為(1)：(0.1 至 10)：(0 至 20)：(0.2 至 70)，例如(非用以限

制)(1)：(1 至 5.0)：(0 至 10)：(5 至 40)。

根據本發明之方法，該起始材料係以下列方式加入該一個或多個反應區域。將該至少一種超臨界流體加入該一個或多個反應區域，俾使每個反應區域所含之超臨界流體接觸該反應區域中所含之一種或多種觸媒。利用習知、熟知之非限定如熱交換器、計量容器(metering vessel)、高壓泵和壓縮機等方法，將一個或多個反應區域之溫度和壓力各自維持於足以使該至少一種超臨界流體保持在其超臨界狀態。將該至少一種超臨界流體保持在其超臨界狀態所需之特定溫度及壓力，係因所用之特定超臨界流體而異，例如，若用二氧化碳作為該超臨界流體，所需之溫度至少為 304K(31°C)而所需之壓力至少為 7.37 MPa(1069psia)。一種已知流體之臨界溫度和壓力點，係可經由實驗或計算、或是(以純的、非混合之流體而言)查詢如 CRC Press 所發行之 CRC Handbook of Chemistry and Physics 等市售資訊來源而決定，而此種決定方式係為該領域具通常技藝者所熟知者。亦可參閱如 Kerler, B. et al., Partial oxidation of propane in compressed carbon dioxide using $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts, Applied Catalysis A: General 220, Elsevier Science B.V., (2001) 243-252，其中 246-247 頁。

該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類係於該超臨界流體加入之同時或於其後，加入該一個或多個反應區域內，令該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類進入接觸該一種或多種觸媒而轉化為一種或多種(氮)氧化產物。如上述已討論者，該一種

或多種 C_3 至 C_5 之烷類係可以次(sub)或超臨界狀態下之分離進料蒸氣而與該超臨界流體分離地及獨立地加入、或是在加入至少一個之該一個或多個反應區域之前至少部分先予以混合。此外，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類可以超臨界狀態加入，因而可兼作該方法之超臨界流體。

此外，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類係可加入一個以上之反應區域，且這些反應區域毋需彼此相鄰或是相連。相同地，當欲製造不飽和腈類且該起始材料包含氮時，該氮係可以次或超臨界狀態下之分離進料蒸氣而與該超臨界流體及一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類分離地及獨立地加入、或是在加入至少一個之該一個或多個反應區域之前，該氮與一種或多種之其他起始材料至少先經過部分混合。而且，該氮係可與其他起始材料一起或是獨立地加入一個以上之反應區域，且這些反應區域毋需彼此相鄰或是相連。

當超臨界流體並非選自反應物起始材料且該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類係與該超臨界流體為分別加入時，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類係可加入一個或多個反應區域。例如，在一個以串列方式配置且總數為三個反應區域之具體例中，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類係可加入第一及最後的(亦即第三)反應區域。或者，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類可僅加入第二反應區域、或是加入全部三個反應區域。前述討論亦適用於將氮加入該一個或多個反應區域時。

此外，只要至少於剛開始時，同時地或於該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類加入之前，提供該超臨界流體於各個之

一個或多個反應區域中，使該超臨界流體能作為該(氮)氧化反應之反應介質，則該超臨界流體可加入一個或多個反應區域之一或是多個反應區域。當然，就如許多起始材料是要一起或是分開地加入哪些區域，該反應區域之數量及配置係有許多變異。這些變異皆係本領域具通常知識者所能開發者，且此變異係於本發明之研究及範疇之內。

須知加入各一個或多個反應區域之起始材料，為達到本發明之優勢，其組成及比例毋需彼此相同，且實際上如本領域具通常知識人士所易於了解且決定者，其組成及比例可彼此不相同。

本發明方法之一般條件係如下：反應溫度可於 200°C 及 700°C (473K 至 973K) 間變動，例如但非限制於 300°C 至 400°C (573K 至 673K)；於氣相反應之氣體空間速率，SV，通常於 100 至 $10,000\text{ hr}^{-1}$ 之範圍內，較佳為 300 至 $2,000\text{ hr}^{-1}$ ；平均接觸觸媒之時間為 0.01 至 10 秒或以上，但通常為 0.1 至 10 秒之範圍內，較佳為 0.2 至 6 秒。各一個或多個反應區域之合適壓力範圍係由所選超臨界流體之性質而定，且本領域具通常知識人士所能決定者。於單向通過模式中，氧氣較佳係經由如空氣之含氧氣體供給。在進行回收模式方法時，氧氣本身係為較佳來源，以避免於該一個或多個反應區域內累積惰性氣體。

現在將要更詳細地說明本發明之第一具體例，其中係提供丙烷(作為一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類)、超臨界二氧化碳(作為超臨界流體)、和空氣(作為含氧氣體)作為起始材

料，而部分氧化該丙烷以製造丙烯酸。該方法可為批式方法或連續式方法，而該觸媒可容納於固定床式(fix-bed)或流體化床式(fluidized-bed)反應系統裝置中，且可為稀釋或未稀釋者。

利用本發明之方法經由丙烷製造丙烯酸時，加入各該一個或多個反應區域之起始材料，其適合之比例係與前述將一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類轉化為一種或多種羧酸類之一般方法相同。

供給該方法之空氣比例，對於用以形成丙烯酸之部分氧化反應之選擇率而言係重要的，且通常至多為 25 莫耳，較佳係每莫耳丙烷為 0.2 至 18 莫耳，由此可獲得高選擇率之丙烯酸。至於其他如異丁烷之 C_3 至 C_5 之烷類、或如丙烷及丙烯之 C_3 至 C_5 烷類與其對應之 C_3 至 C_5 烯類之混合物，其進料氣體之組成可依照丙烷之條件而選擇。

本領域具通常知識人士所熟知之典型反應條件及前述分別用以形成丙烯酸、甲基丙烯酸之丙烷、異丁烷部分氧化反應，係可用於本發明。例如，反應溫度可於 200°C 及 700°C (473K 至 973K) 間變動，但通常介於 200°C 至 550°C (473K 至 823K)，較佳為 250°C 至 480°C (523K 至 753K)，最佳為 300°C 至 400°C (573K 至 673K)；於氣相反應之氣體空間速率，SV，通常於 100 至 $10,000\text{ hr}^{-1}$ 之範圍內，較佳為 300 至 $6,000\text{ hr}^{-1}$ ，更佳為 300 至 $2,000\text{ hr}^{-1}$ ；平均接觸觸媒之時間為 0.01 至 10 秒或以上，但通常為 0.1 至 10 秒之範圍內，較佳為 0.2 至 6 秒；各一個或多個反應區域之

合適壓力範圍係由所選超臨界流體之性質而定，且本領域具通常知識人士所能決定者。

當該丙烷之部分氧化反應，特別是丙烷及丙烯之部分氧化反應，經由本發明之方法進行時，除丙烯酸之外會製造出一氧化碳、二氧化碳、醋酸等副產物。且於本發明之方法中，依反應條件而異，有時會形成不飽和醛類。例如，當該起始混合物中存在丙烷時，會形成丙烯醛(acrolein)；而當該起始混合物中存在異丁烷時，會形成甲基丙烯醛(methacrolein)。在這種情況下，這些不飽和醛類經由再次加入前述適合之氧化觸媒或不飽和醛類之習知氧化反應觸媒而進行催化反應，可轉化為期望之不飽和羧酸類。

現在將要更詳細地說明本發明之第二具體例，其中係提供丙烷(作為一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類)、超臨界二氧化碳(作為超臨界流體)、氨、和空氣(作為含氧氣體)作為起始材料，而氨氧化該丙烷以製造丙烯腈。該反應系統裝置可為流體化或固定床式催化反應器系統。

於製造非限定但例如丙烯腈之不飽和腈類時，較佳係採用如丙烷、丁烷、異丁烷、或戊烷等 C_3 至 C_5 之烷類作為起始材料中之該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類。然而，以所製造腈類之工業應用觀點而言，採用具有 3 或 4 個碳原子的低碳烷類，特別是丙烷或丁烷，係特別有益地。

相同地，當欲採用一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類與其對應之一種或多種 C_3 至 C_5 之烯類之混合物作為起始材料時，較佳係採用非限定如丙烷及丙烯混合物、丁烷及丁烯

混合物、異丁烷及異丁烯混合物、戊烷及戊烯混合物等 C_3 至 C_5 烷類與其對應之 C_3 至 C_5 烯類之混合物。然而，以所製造腈類之工業應用觀點而言，採用，但非限定，如丙烷及丙烯混合物或異丁烷及異丁烯混合物等具有 3 或 4 個碳原子的低碳烷類及其對應之具有 3 或 4 個碳原子的低碳烯類之混合物，係特別有利地。較佳地，於該烷類及烯類混合物中，該烯類之含量以體積計係至少 0.1 體積%，例如以體積計係至少 1.0 體積%至 99 體積%、或甚至以體積計為 3 體積%至 99 體積%。

供給該氮氧化反應之空氣比例，對於所形成丙烯腈之選擇率而言係重要的。例如，當每莫耳丙烷供給之空氣比例範圍為至多為 25 莫耳，特別是 1 至 15 莫耳時，可獲得高選擇率之丙烯腈。每莫耳丙烷供給之氮比例範圍較佳為 0.2 至 5 莫耳，特別是 0.5 至 3 莫耳。反應壓力係由所選超臨界流體之性質而定，且本領域具通常知識人士所能決定者。至於其他如異丁烷等 C_3 至 C_5 之烷類、或如丙烷及丙烯等 C_3 至 C_5 烷類與其對應之 C_3 至 C_5 烯類之混合物，其進料氣體之組成可依照丙烷之條件而選擇。

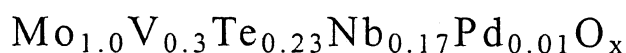
根據前述之本發明，由丙烷製造丙烯腈之方法係於溫度如 250°C 至 600°C (523K 至 873K) 時進行，例如 350°C 至 550°C (623K 至 823K)。於氣相反應之氣體空間速率，SV，通常於 100 至 $10,000\text{ hr}^{-1}$ 之範圍內，較佳為 300 至 $6,000\text{ hr}^{-1}$ ，更佳為 300 至 $2,000\text{ hr}^{-1}$ 。可採用如氮氣、氬氣、二氧化碳、或氬氣等惰性氣體，作為調整空間速率及氧氣分

壓之稀釋劑。復須知由於所選擇之超臨界流體對該(氮)氧化反應係惰性者(例如對於丙烷部分氧化成丙烯酸之反應，二氧化碳實質上係惰性地)，所選擇之超臨界流體在反應系統中亦有作為稀釋劑之功能。當經由本發明之方法進行丙烷之氮氧化反應時，除丙烯腈之外，會製造出一氧化碳、二氧化碳、乙腈(acetonitrile)、氰酸(hydrocyanic acid)、丙烯酸、和丙烯醛等副產物。

在此提供之討論及說明係用以使本領域其他具有通常知識人士了解本發明、其宗旨、及其實際應用。本領域之具有通常知識人士可採用和應用本發明於各種能適合特定使用需求之型式。因此，前述之本發明特定具體例並非用以完全敘述或限制本發明。因而，本發明之範疇非參考以上述說明而定，反而應參考所附之申請專利範圍與其所界定之等效範疇而定。

【實施方式】

適用於下列實施例之觸媒，其製備方式係與美國專利第 6,642,174 號所揭示之合成步驟相似。更詳而言之，具有下列代表性組成之觸媒



係以下列方式製備：於溫度 70°C 時，將四水合七鉬酸鉍(ammonium heptamolybdate tetrahydrate)(1.0M Mo)、偏鉬酸鉍(ammonium metavanadate)(0.3M V)及碲酸(telluric acid)(0.23M Te)等鹽類溶解於水中以形成 200mL 之水溶液，並置入 2000mL 之減壓濃縮(rotavap)燒瓶中。接著加

入 200mL 之草酸銱銨(ammonium niobium oxalate) (0.17M Nb)、硝酸鈀水合物(palladium nitrate hydrate) (0.01M Pd)、草酸(oxalic acid) (0.155M)及硝酸(nitric acid) (0.24M)之水溶液。在使用 50°C 溫水浴及於 28 mm Hg 之減壓下，以旋轉蒸餾裝置(rotary evaporator)除去水之後，所得之固體材料復於 25°C 真空烤箱中整夜烘乾，然後鍛燒(calcine)之。

鍛燒之達成係將該固體材料置於空氣環境，然後以 10 °C/min 之速率加熱至 275°C，並保持在 275°C 之空氣環境下 1 小時；然後將氣體環境改成氫氣，將該固體材料以 2 °C/min 之速率由 275°C 加熱至 600°C，並保持在 600°C 之氫氣環境下 2 小時。

由此所得之觸媒，利用 Freezer/Miller(Model 6750 來自 Spex CertiPerp™)之機台磨碎、壓平並篩選成 14-20 網孔(mesh)大小之細粒，以評估反應。

實施例 1

依據前述本發明之一特定具體例，於超臨界二氧化碳(CO₂)中，經由單一步驟催化性部份氧化反應，將丙烷轉化成丙烯酸之例示性批式方法係以下列方式進行。

提供可攪拌之批式壓力反應器，將前述觸媒(代表性組成為 Mo_{1.0}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.17}Pd_{0.01}O_x)填滿於網籃(wire basket)中，並固定在該壓力反應器內。該觸媒係稀釋或未稀釋使用者。

將起始材料丙烷及超臨界 CO_2 分別各自加入該壓力反應器中。丙烷係經由氣體鋼瓶加入，而超臨界 CO_2 係經由低溫恆溫器 (cryostat) 與抽吸達所需之各別分壓之高效液態層析儀 (HPLC) 添加。

將該壓力反應器加熱至期望之反應溫度。然後，由固定體積之計量管釋放期望數量之空氣 (自然存在者或約 80% 氮氣及 20% 氧氣之合成混合物) 進入反應器而起始氧化反應。

批式反應係於壓力介於 2 MPa 至 15 MPa、反應時間介於 1 至 5 小時、溫度介於 473 至 723 K 下進行，而莫耳比係為超臨界 (CO_2) : (空氣) : (丙烷) = (90-130) : (2-10) : (1)。

上述方法係預計可製造一種或多種包括丙烯酸之氧化產物。

實施例 2

依據前述本發明之另一特定具體例，於超臨界二氧化碳 (CO_2) 中，經由單一步驟催化性氧化反應，將丙烷轉化成丙烯酸之例示性連續式方法係以下列方式進行。

提供連續式迴流反應器，並在該反應器內安置前述之觸媒 (代表性組成爲 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$) 於固定式床或流體化式床。該觸媒係稀釋或未稀釋使用者。

利用高效液態層析儀 (HPLC) 經由低溫恆溫器抽吸於 CO_2 之中含 1% 丙烷之氣體鋼瓶，將起始材料之超臨界 CO_2 及丙烷，以合併液體進料流方式添加之 (亦即加入該連續式

流動反應器)。與該合併液體進料流分開，經由流量控制器，將空氣(自然存在者或約 80% 氮氣及 20% 氧氣之合成混合物)通入該連續式流動反應器中。在經由氣動式多路閥(pneumatically driven multiport valve)流過旁通管(bypass)或該反應器之前，所有氣流係先於反應爐模組中預熱及混合。待達穩定反應濃度之後，經由將該多路閥由旁通模式轉為反應器模式，使起始材料加入該反應器並接觸該觸媒，起始該反應。產物之氣流經由閥門釋放，該閥門亦作為背景壓力調節閥(back pressure regulator)。

連續式流動反應係於壓力介於 2 MPa 至 15 MPa、氣體滯留時間介於 0.1 至 5 秒、溫度介於 473 至 723 K 下進行，而莫耳比係為 $(\text{CO}_2):(\text{空氣}):(\text{丙烷})=(90-130):(2-10):(1)$ 。

上述方法係預計可製造一種或多種包括丙烯酸之氧化產物。

實施例 3

依據前述本發明之一特定具體例，於超臨界二氧化碳(CO_2)中，經由單一步驟催化性部份(氮)氧化反應，將丙烷轉化成丙烯腈之例示性批式方法係以下列方式進行。

提供可攪拌之批式壓力反應器，將前述觸媒(代表性組成為 $\text{Mo}_{1.0}\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_x$)填滿於網籃中，並固定在該壓力反應器內。該觸媒係稀釋或未稀釋使用者。

將起始材料丙烷、氮及超臨界 CO_2 分別加入該壓力反應器中。丙烷係經由氣體鋼瓶加入，而氮及超臨界 CO_2 係

經由低溫恆溫器與抽吸達所需之各別分壓之高效液態層析儀(HPLC)添加。

將該壓力反應器加熱至期望之反應溫度。然後，由固定體積之計量管釋放期望數量之空氣(自然存在者或約80%氮氣及20%氧氣之合成混合物)進入反應器而起始氧化反應。

批式反應係於壓力介於2 MPa至15 MPa、反應時間介於1至5小時、溫度介於473至823 K下進行，而莫耳比係為超臨界(CO₂):(空氣):(丙烷):(氮)=(90-130):(2-10):(1):(1-5)。

上述方法係預計可製造一種或多種包括丙烯腈之(氮)氧化產物。

實施例 4

依據前述本發明之另一特定具體例，於超臨界二氧化碳(CO₂)中，經由單一步驟催化性(氮)氧化反應，將丙烷轉化成丙烯腈之例示性連續式方法係以下列方式進行。

提供連續式流動反應器，並在該反應器內安置前述之觸媒(代表性組成為 Mo_{1.0}V_{0.3}Te_{0.23}Nb_{0.17}Pd_{0.01}O_x)於固定式床或流體化式床。該觸媒係稀釋或未稀釋使用者。

利用高效液態層析儀(HPLC)經由低溫恆溫器抽吸於CO₂之中含1%丙烷之氣體鋼瓶，將起始材料之超臨界CO₂及丙烷，以合併液體進料流方式添加之(亦即加入該連續式迴流反應器)。與該合併液體進料流分開，經由個別流量控

制器，將空氣(自然存在者或約 80%氮氣及 20%氧氣之合成混合物)及氨通入該連續式迴流反應器中。在經由氣動式多路閥流過旁通管或該反應器之前，所有氣流係先於反應爐模組中預熱及混合。待達穩定反應濃度之後，經由將該多路閥由旁通模式轉為反應器模式，使起始材料加入該反應器並接觸該觸媒，起始該反應。產物之氣流經由閥門釋放，該閥門亦作為背景壓力調節閥。

連續式流動反應係於壓力介於 2 MPa 至 15 MPa、氣體滯留時間介於 0.1 至 5 秒、溫度介於 473 至 823 K 下進行，而莫耳比係為(CO₂)：(空氣)：(丙烷)：(氨)=(90-130)：(2-10)：(1)：(1-5)。

上述方法係預計可製造一種或多種包括丙烯腈之(氨)氧化產物。

五、中文發明摘要：

一種改良式單一步驟之催化性(氨)氧化方法，在超臨界流體存在下，用以使一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類轉化為一種或多種如不飽和羧酸類及不飽和腈類之(氨)氧化產物。

六、英文發明摘要：

An improved single-step catalytic (amm)oxidation process for the conversion of one or more C_3 to C_5 alkanes, in the presence of supercritical fluid, to one or more (amm)oxidation products, such as unsaturated carboxylic acids and unsaturated nitriles.

十、申請專利範圍：

1. 一種以單一步驟催化性(氮)氧化一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類以製造一種或多種(氮)氧化產物之方法，其中提供一個或多個反應區域，各該反應區域包含一種或多種能催化該單一步驟(氮)氧化反應之觸媒，該方法包含下列之步驟：

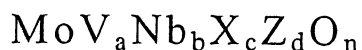
(a) 將至少一種超臨界流體加入該一個或多個反應區域內；

(b) 使該一個或多個反應區域之溫度和壓力，各自維持至足以使該至少一種超臨界流體保持在其超臨界狀態；

(c) 將該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類加入該一個或多個反應區域之至少一個內；及

(d) 使該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類接觸該至少一種觸媒，以形成一種或多種(氮)氧化產物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一種或多種觸媒之至少一種係包含具下列實驗式之混合金屬氧化物：



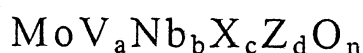
其中 X 係為至少一種選自 Cr、P、Te 和 Sb 所組成之組群之元素；Z 係至少一種選自 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土族元素和鹼土族元素所組成之組群之元素；且其中 a、b、c、d 和 n 係各自代表 V、Nb、X、Z 及 O 之莫耳比，而 0.1

$\leq a \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq c \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 1.0$ 、且 n 係由其他元素之氧化狀態而決定。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該一種或多種(氮)氧化產物係包含至少一種選自以不飽和羧酸類及不飽和腈類所組成之組群之產物。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一種超臨界流體係包含至少一種選自二氧化碳、水、氮、丙烷、丙烯、異丁烷或異丁烯所組成之組群之材料。
5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一種超臨界流體與該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類，於加入該一個或多個反應區域之前，至少有部份互相混合。
6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該至少一種超臨界流體係包含該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類。
7. 如申請專利範圍第 2 項之方法，復包含將含氧氣體加入該一個或多個反應區域之步驟。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該至少一種超臨界流體包含二氧化碳，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類係至少包含丙烷，以及該一種或多種(氮)氧化產物係至少包含(甲基)丙烯酸。
9. 如申請專利範圍第 2 項之方法，復包含將氮加入該一個或多個反應區域之步驟。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該至少一種超臨界流體包含二氧化碳，該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類至少包含丙烷，以及該一種或多種(氮)氧化產物至少包含丙

烯腈。

11. 一種以單一步驟催化性部份氧化一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類以製造一種或多種不飽和羧酸類之方法，其中提供一個或多個反應區域，各該反應區域包含一種或多種能催化該單一步驟部份氧化反應之觸媒，該一種或多種觸媒各包含具有下列實驗式之混合金屬氧化物：



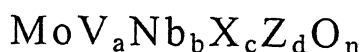
其中 X 為至少一種選自 Cr、P、Te 和 Sb 所組成之組群之元素；Z 為至少一種選自 W、Cr、Ta、Ti、Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土族元素和鹼土族元素所組成之組群之元素；且其中 a、b、c、d 和 n 係各自代表 V、Nb、X、Z 及 O 之莫耳比，而 $0.1 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq c \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 1.0$ 、且 n 係由其他元素之氧化狀態而決定；該方法包含下列步驟：

- (a) 將至少一種超臨界流體加入該一個或多個反應區域內；
- (b) 使該一個或多個反應區域之溫度和壓力，各自維持至足以使該至少一種超臨界流體保持在其超臨界狀態；
- (c) 將該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類加入該一個或多個反應區域之至少一個內；及
- (d) 使該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類接觸該至少一種觸

媒，以形成一種或多種羧酸類。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類至少包含丙烷，而該一種或多種羧酸類至少包含(甲基)丙烯酸。

13. 一種以單一步驟催化性氮氧化一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類以製造一種或多種不飽和腈類之方法，其中提供一個或多個反應區域，各該反應區域包含一種或多種能催化該單一步驟氮氧化反應之觸媒，該一種或多種觸媒各包含具有下列實驗式之混合金屬氧化物：



其中 X 為至少一種選自 Cr、P、Te 和 Sb 所組成之組群之元素；Z 為至少一種選自 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、稀土族元素和鹼土族元素所組成之組群之元素；且其中 a、b、c、d 和 n 係各自代表 V、Nb、X、Z 及 O 之莫耳比，而 $0.1 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.01 \leq c \leq 1.0$ 、 $0 \leq d \leq 1.0$ 、n 係由其他元素之氧化狀態而決定；該方法包含下列步驟：

- (a) 將至少一種超臨界流體加入該一個或多個反應區域內；
- (b) 使該一個或多個反應區域之溫度和壓力，各自維持至足以使該至少一種超臨界流體保持在其超臨界狀態；

(c) 將該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類加入該一個或多個反應區域之至少一個內；

(d) 將氮加入該一個或多個反應區域之至少一個內；及

(e) 使該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類及氮與該至少一種觸媒接觸，以形成一種或多種不飽和腈類。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該一種或多種 C_3 至 C_5 之烷類至少包含丙烷，而該一種或多種不飽和腈類至少包含(甲基)丙烯腈。

七、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

