

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2001年05月23日 60/292,996 ☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

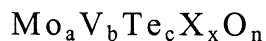
五、發明說明(1)

本發明係關於製備混合金屬氧化物觸媒之方法。更特定言之，本發明係關於製備可在例如以烷或烷與烯之混合物為不飽和羧酸或不飽和腈的轉化作用中有用的混合金屬氧化物觸媒之方法。本發明也揭示具有經改進之性能品質的混合金屬氧化物觸媒。

已在工業上產製作為製備纖維、合成樹脂、合成橡膠及類似物的重要中間之腈，如丙烯腈及甲基丙烯腈。用於產製這些腈的最常用的方法係對烯烴(如丙烯或異丁烯)加以與胺及氧在觸媒存在下以高溫的氣相觸媒反應。用於進行該反應的已知觸媒包括Mo-Bi-P-O觸媒、V-Sb-O觸媒、Sb-U-V-Ni-O觸媒、Sb-Sn-O觸媒、V-Sb-W-P-O觸媒及以機械混合V-Sb-W-O氧化物與Bi-Ce-Mo-W-O氧化物所獲得的觸媒。但是，有鑑於丙烷與丙烯之間或異丁烷與異丁烯之間的價格差異，故已專注於發展以氨氧化反應產製丙烯腈或甲基丙烯腈之方法，其中使用低碳烷(如丙烷或異丁烷)作為原料，並與氨及氧在觸媒存在下的氣相中以觸媒反應。

美國專利申請案第5,281,745號特別揭示一種產製不飽和腈之方法，其包含對氣態之烷及氨加以在滿足以下條件之觸媒存在下的觸媒氧化作用：

(1)以實驗式代表的混合金屬氧化物觸媒



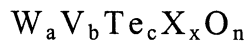
其中X係至少一種選自由鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、銦、鉻、錳、鐵、鈮、鈷、鉍、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、硼及鉍所構成的族之元素，並在a=1時，則b=0.01至1.0，c=0.01至1.0

五、發明說明(2)

， $x=0.01$ 至 1.0 及 n 係得以滿足金屬元素的總價數之數字；
及

(2)觸媒在以下其X-射線繞射圖案中的 2θ 角度($\pm 0.3^\circ$)具有X-射線繞射峰： 22.1° 、 28.2° 、 36.2° 、 45.2° 及 50.0° 。

日本特許公開申請案第6-228073號同樣揭示一種腈製備方法，其包含以烷在氣相接觸反應中與氮在下式之混合金屬氧化物觸媒的存在下反應：



其中X代表一或多種選自由鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、銦、鉍、鎂、鐵、鈉、鈷、銻、鎳、鈹、鉑、銻、鉍、銻及鉍所構成的族之元素，並在 $a=1$ 時，則 $b=0.01$ 至 1.0 ， $c=0.01$ 至 1.0 ， $x=0.01$ 至 1.0 及以元素的氧化物形式決定 n 。

不飽和羧酸(如丙烯酸及甲基丙烯酸)在工業上具有作為各種合成樹脂、塗料及增塑劑之原料的重要性。目前在商業上的丙烯酸製造方法包含以丙烯酸進料開始的兩步驟觸媒氧化反應。在第一個階段中，將丙烯酸經由經改進之鉬酸鉍觸媒轉化成丙烯醛。在第二個階段中，將來自第一個階段的丙烯醛產物使用主要由氧化鉬與氧化釩所組成的觸媒轉化成丙烯酸。在大部份的案例中，觸媒調配物係觸媒供應商專有的，但是已建立完整的技術。而且，在本工藝有發展以單一步驟法自其對應烯製備不飽和酸之動機。因此，在先前技藝說明使用錯合金屬氧化物觸媒在單一步驟中自對應烯製備不飽和酸之案例。

日本特許公開申請案第07-053448號係揭示在包括Mo、

五、發明說明(3)

V、Te、O及X之混合金屬氧化物的存在下以丙烯的氣相觸媒氧化作用製造丙烯酸，其中X至少Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B、In、Li、Na、K、Rb、Cs及Ce的其中之一。

也有使用低成本的丙烷進料產製丙烯酸的商業動機的存在。因此，在先前技藝說明其中使用混合金屬氧化物觸媒在單一步驟中將丙烷轉化成丙烯酸之案例。

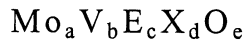
美國專利申請案第5,380,933號係揭示一種產製不飽和羧酸之方法，其包含對烷加以在包括含有以Mo、V、Te、O及X作為基本組份之混合金屬氧化物的觸媒存在下的蒸氣相觸媒氧化反應，其中X係至少一種選自由鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、銦、鉻、鎳、鐵、鈷、鈷、鉍、鎳、鈹、鉑、銻、鉍、硼、銦及鉍所構成的族之元素，及其中以基本組份的總量為基礎計(不包括氧)的各個基本組份之比例滿足以下的關係：

$0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ ， $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ ， $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ 及 $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$ ，其中， $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及 $r(\text{X})$ 係以基本組份的總量為基礎計(不包括氧)的各個Mo、V、Te及X之莫耳份量。

於是先前技藝持續搜尋改進這些混合金屬氧化物觸媒的性能之方式。

本發明部份係專注於一種經改進之觸媒的製備方法。特別在一個具體實施例中，其係提供一種經改進之觸媒的製備方法，該觸媒包含具有實驗式之混合金屬氧化物

五、發明說明 (4)



其中E係至少一種選自由Te及Sb所構成的族之元素，其中X係至少一種選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、B、In、Ce及W所構成的族之元素，及其中在a=1時，則b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0及e係依其它元素的氧化態而定，該方法包含：

(a)將Mo、V、E及X之化合物與至少一種試劑摻合，以形成凝膠；

(b)將因此形成的該凝膠熟化；及

(c)將該凝膠煅燒。

在另一個具體實施例中提供具有經改進之性能品質的觸媒，其係根據先前的方法產製的。

在還有的另一個具體實施例中，本發明係提供一種用於製備不飽和羧酸之方法。

在尚有的另一個具體實施例中，本發明係提供一種用於製備不飽和腈之方法。

由以下的詳細說明將會更明白本發明的這些及其它觀點。

根據典型的具體實施例，本發明係提供經改進之混合金屬氧化物觸媒的製備方法。最好可在各種方法中使用根據本發明的方法製備的觸媒，特別在烷或烷與烯之混合物氧化成彼對應之不飽和羧酸及不飽和腈之方法中。

本發明的方法包含溶膠-凝膠技術。如本文所使用的"溶

五、發明說明 (5)

膠-凝膠技術"係指在經由水解及聚濃縮作用形成膠體分散液或"溶膠"所獲得的材料一經進一步的水解連接及持續的膠體分散液濃縮作用時，則其會造成互相連接之硬化網狀物或"凝膠"。

可以各種廣泛的金屬氧化物及/或金屬鹽類進行這種在本發明的方法中使用的溶膠-凝膠法。可以使用的金屬鹽類包括例如金屬鹵化物及金屬硝酸鹽。可在本發明的方法中使用的金屬氧化物及/或鹽類包括例如如舉例的鉬(Mo)、釩(V)、碲(Te)、銻(Sb)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鈦(Ti)、鋁(Al)、鋯(Zr)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Ru)、鈷(Co)、銩(Rh)、鎳(Ni)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銀(Ag)、硼(B)、銦(In)、銫(Ce)、鎢(W)及其混合物之類金屬之氧化物及/或鹽類。較佳的金屬包括例如Mo、V、Te及Nb。除了以上說明的那些實例之外，任何熟悉本技藝的人在一旦以本發明的揭示內容協助時可輕易知道其它的金屬。

可在本發明的方法中使用的鉬特定的鹽類及/或氧化物包括例如七鉬酸銨 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ 、氧化鉬(如舉例的 MoO_3 及 MoO_2)、氯化鉬 (MoCl_5) 、氯氧化鉬 (MoOCl_4) 、 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、乙醯基丙酮酸鉬 $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COCH}_3)_3\text{Mo}$ 、磷鉬酸 $(\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4)$ 及矽鉬酸 $(\text{H}_4\text{SiO}_4 \cdot \text{MoO}_3)$ 。通常可在本發明的方法中使用的釩鹽類及/或氧化物包括例如偏釩酸銨 (NH_4VO_3) 、氧化釩(如舉例的 V_2O_5 及 V_2O_3)、三氯氧化釩 (VOCl_3) 、氯化釩 (VCl_4) 、三乙醇氧化釩 $(\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3)$ 、乙醯基丙酮酸釩 $(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COCH}_3)_3\text{V}$ 及乙醯基丙酮酸氧釩

五、發明說明 (6)

$(\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COCH}_3)_2\text{VO}$ 。在一些具體實施例中，可在本發明的方法中使用的碲鹽類及/或氧化物包括例如碲酸($\text{Te}(\text{OH})_6$)、四氯化碲(TeCl_4)、乙醇碲($\text{Te}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)、異丙醇碲($\text{Te}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)及二氧化碲(TeO_2)。可在本發明的方法中使用的典型的鈮鹽類及/或氧化物包括例如草酸銨鈮、氧化鈮(Nb_2O_5)、氯化鈮(NbCl_5)、鈮酸、乙醇鈮($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)及草酸鈮。除了以上說明的那些實例之外，任何熟悉本技藝的人在一旦以本發明的揭示內容協助時可輕易知道其它的金屬氧化物及/或鹽類。

如以上的說明，在本發明的方法中使用具有溶膠及接著凝膠形式的上述金屬氧化物及/或鹽類。可以連同溶膠-凝膠技術使用各種廣泛的溶劑。在溶膠-凝膠製備作用中有用的溶劑中，典型的溶劑係極性溶劑。更典型的極性溶劑包括例如水、醇(包括例如烷醇(如甲醇、乙醇及丙醇)及二元醇(如乙二醇，包括乙二醇及丙二醇)。在這些溶劑中，更典型的水。可以改變所使用的水的特殊形式，並通常是任何適合於在化學合成中使用的水，例如，蒸餾水及去離子水。除了以上說明的那些實例之外，任何熟悉本技藝的人在一旦以本發明的揭示內容協助時可輕易知道其它的溶劑。

可以改變在製備作用中所使用的溶劑量，並依例如所使用的特殊金屬鹽類及/或氧化物、所使用的特殊溶劑及類似物而定。一般而言，溶劑的使用量足以使鹽類及/或氧化物幾乎配置在溶液中，因此避免或減低組合物及/或相

五、發明說明(7)

分離。如本文連同金屬鹽類及/或氧化物之溶液所使用的”幾乎”術語代表至少70%之鹽類及/或氧化物進入溶液中。更廣言之，所使用的溶劑量使得至少80%之鹽類及/或氧化物進入溶液中。以至少90%進入溶液中較佳。以所使用的溶劑量使得鹽類及/或氧化物完全進入溶液中更佳(即使100%鹽類及/或氧化物保留在溶液中)。

一旦形成凝膠時，則將其熟化，即允許其在靜止態放置從1小時至數週，例如，3週，以從4小時至100小時較佳，以從6至60小時佳。(以溶膠支撐彈性應力之能力象徵凝膠形成作用，將其稱為膠凝點，膠凝作用伴隨突然增加的黏度。以該膠凝點的發生測量熟化。)雖然有可能允許凝膠以比上述更長的時間期限熟化，但是沒有預期會進一步明顯改進的觸媒性能。典型係在室溫下完成熟化，雖然可容許較高及/或較低的溫度。關於溫度，溫度應該大於所使用的溶劑或溶劑混合物的冰點及小於所使用的溶劑或溶劑混合物的沸點(在大氣壓力下)。可在熟化步驟期間蒸發部份或所有的溶劑或溶劑混合物，其係依據在熟化過程期間奏效的條件而定。

在凝膠已熟化之後，可在在煨燒凝膠之前，先除去殘餘溶劑，以提供幾乎無水的凝膠。熟悉本技藝的人在一旦以本發明的揭示內容協助時可輕易知道可以適合除去溶劑的技術，以提供乾燥的凝膠混合物。典型的方法包括例如真空乾燥、冷凍乾燥、噴霧乾燥、旋轉蒸發及/或空氣乾燥。通常可在例如從10至500毫米汞柱為範圍之壓力下及所

五、發明說明(8)

有該範圍內的組合及附屬組合與其中的特殊壓力下進行真空乾燥。冷凍乾燥典型係可以需要使用例如液態氮冷凍凝膠及在真空下乾燥冷凍的物質。通常可在如氮或氬氣之類的惰性氣體下以從125°C至200°C為範圍之入口溫度(及所有該範圍內的組合及附屬組合與其中的特殊溫度)及以從75°C至150°C為範圍之出口溫度(及所有該範圍內的組合及附屬組合與其中的特殊溫度)進行噴霧乾燥。通常可以在例如以從25°C至90°C為範圍之浴溫度(及所有該範圍內的組合及附屬組合與其中的特殊溫度)下進行旋轉蒸發。通常可以使用從40°C至90°C之浴溫度進行旋轉蒸發，在一些具體實施例中，其係以從40°C至60°C之浴溫度。通常也可以在從10毫米汞柱至760毫米汞柱之壓力及所有該範圍內的組合及附屬組合與其中的特殊壓力下進行旋轉蒸發。尤其可以在從10毫米汞柱至350毫米汞柱之壓力下進行旋轉蒸發，在其它的具體實施例中，其係以從10毫米汞柱至40毫米汞柱之壓力。可在例如從25°C至90°C為範圍之溫度下及所有該範圍內的組合及附屬組合與其中的特殊溫度下進行空氣乾燥。在特定的形式中，以使用旋轉蒸發或空氣乾燥使凝膠混合物幾乎乾燥。

根據本發明的方法，將凝膠或幾乎乾燥的凝膠加以煅燒。可在氧化氣體中(例如，在空氣、富含氧之空氣或氧中)或幾乎沒有氧的存在下(例如，在惰性氣體或真空中)進行煅燒。惰性氣體可以是任何幾乎是惰性的物質，即不與觸媒前趨體反應或交互作用。適合的實例包括(但不限於此)

五、發明說明 (9)

氮氣、氫氣、氬氣、氦氣或其混合物。惰性氣體以氫氣或氮氣較佳。惰性氣體可以流經觸媒前趨體表面或不流經該表面(靜態環境)。當惰性氣體確實流經觸媒前趨體表面時，則可以寬廣的範圍內改變流速，例如，在從1至500小時⁻¹之空間速度。

經常在從350°C至850°C之溫度下進行煅燒以從400°C至700°C較佳，以從500°C至640°C更佳。經常以適合於形成先前觸媒之時間間量進行煅燒。典型係以從0.5至30小時進行煅燒，從1至25小時較佳，以從1至15小時更佳，以獲得預期經增進之混合金屬氧化物。

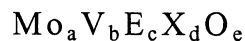
在較佳的操作模式中，以兩階段進行煅燒。在第一個階段中，將觸媒前趨體在從200°C至400°C的溫度下(以從275°C至325°C較佳)的氧化環境中煅燒從15分鐘至8小時(以從1至3小時較佳)。在第二階段中，將來自第一階段之物質在從500°C至750°C的溫度下(以從550°C至650°C較佳)的氧化環境中煅燒從15分鐘至48小時(以從1至24小時較佳，以從2至10小時更佳)。可視需要在第二階段煅燒期間加入還原氣體，如舉例的氨或氫氣。

在特別佳的操作模式中，在第一個階段中，將欲煅燒之物質放入在室溫下的預期的氧化氣體中，並接著上升至第一階段煅燒溫度及以該溫度維持預期的第一階段煅燒時間。接著將氣體以用於第二階段煅燒所預期的非氧化氣體置換，將溫度上升至第二階段煅燒溫度及以該溫度維持預期的第二階段煅燒時間。

五、發明說明 (10)

可在任何適合的裝置中進行煅燒，如舉例的熔爐。一般而言，可在加熱步驟期間利用任何型式的熔爐。在本發明特定的具體實施例中，可在涉入的氣體環境流動下進行加熱步驟。在這些具體實施例中，可在以連續流經固體觸媒粒子床之氣流的床中進行加熱。

根據本發明，希望以適合的時間及在適合的溫度下煅燒凝膠物質，以供給含混合金屬氧化物之觸媒。以本發明典型的方法所產製之觸媒展現比先前技藝改進的性能特性。在更典型的形式中，在以丙烷產製丙烯酸之氧化作用中使用本發明的觸媒時，則該觸媒會展現更高的選擇性及產量。在一個更典型的形式中，混合金屬氧化物觸媒具有化學式



其中

在 a 係 1 時；

則 b 係 0.01 至 1.0；

c 係 0.01 至 1.0；

d 係 0.01 至 1.0；

及以所存在的陽離子之氧化態決定 e；

E 係至少一種選自由 Te 及 Sb 所構成的族之元素，及

其中 X 係至少一種選自由 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Sb、Bi、B、In、Ce 及 W 所構成的族之元素。

以 a=1，b=0.1 至 0.5，c=0.05 至 0.5 及 d=0.01 至 0.5 時較佳。

五、發明說明 (11)

以 $a=1$ ， $b=0.15$ 至 0.45 ， $c=0.05$ 至 0.45 及 $d=0.01$ 至 0.1 時更佳。
 e 值 (即所存在的氧量) 係依據在觸媒中的其它元素的氧化態而定。但是， e 係典型在從 3 至 4.7 的範圍內。

可在各種方法中使用以使用本發明的方法所製備的觸媒，特別在以烷或烷與烯之混合物氧化成彼對應之不飽和羧酸之方法中。在另一種形式中，可在以烷或烷與烯之混合物成為彼對應之不飽和腈之氮氧化作用中使用本發明的觸媒。

在這種不飽和羧酸的產製作用中，以使用包括蒸汽之氣體原料較佳。在這種案例中，經常使用含有含蒸汽之烷，或含蒸汽之烷與烯之混合物與含氧氣體的氣體混合物作為供應至反應系統的氣體原料。但是，可將含蒸汽之烷，或含蒸汽之烷與烯之混合物及含氧氣體交替供應至反應系統中。所使用的蒸汽可以蒸汽氣體形式存在於反應系統中，並未特別限制該引入方式。

再者，可以供應作為稀釋氣體的惰性氣體，如氮氣、氬氣或氦氣。在氣體原料中的莫耳比 (烷或烷與烯之混合物) : (氧氣) : (稀釋氣體) : (H_2O) 係以 (1):(0.1 至 10):(0 至 20):(0.2 至 70) 較佳，以 (1):(1 至 5.0):(0 至 10):(5 至 40) 更佳。

在將蒸汽與烷，或烷與烯之混合物一起作為氣體原料供應時，則明顯改進對不飽和羧酸之選擇性，並只以在單一階段中的接觸方式可自烷，或烷與烯之混合物獲得高產量之不飽和羧酸。但是，就稀釋原料的目的而言，熟知的技術係利用稀釋氣體，如氮氣、氬氣或氦氣。可以使用惰性

五、發明說明 (12)

氣體(如氮氣、氫氣或氦氣)與蒸汽一起作為這種稀釋氣體，以調整空間速度、氧分壓及蒸汽分壓。

最好使用C₃₋₈烷作為烷原料，特別是丙烷、異丙烷或正丁烷，以丙烷或異丁烷更佳，以丙烷最佳。根據本發明，可自這種烷獲得高產量之不飽和羧酸(如 α ， β -不飽和羧酸)。例如，在使用丙烷或異丁烷作為烷原料時，則分別會獲得高產量之丙烯酸或甲基丙烯酸。

在本發明中，有可能使用C₃₋₈烷與C₃₋₈烯之混合物作為烷與烯之混合物原料，特別是丙烷與丙烯、異丁烷與異丁烯或正丁烷與正丁烯。以丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯作為烷與烯之混合物原料更佳。以丙烷與丙烯之混合物最佳。根據本發明，可自烷與烯的這種混合物獲得高產量之不飽和羧酸(如 α ， β -不飽和羧酸)。例如，在使用丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯作為烷與烯之混合物原料時，則會分別獲得高產量之丙烯酸或甲基丙烯酸。在烷與烯之混合物中，烯以至少0.5重量%的量存在較佳，以至少1.0重量%至95重量%更佳，以至少3重量%至90重量%最佳。

也可以使用作為替代物的烷醇(如異丁醇)作為本發明方法的進料或作為與先前提及的進料流結合的進料，該烷醇將在反應條件下脫水，以形成其對應的烯。

未特別限制烷原料的純度，並可以使用包括成為雜質之低碳烷(如甲烷或乙烷)、空氣或二氧化碳的烷，沒有任何特別的問題。再者，烷原料可以是各種烷的混合物。同樣未特別限制烷與烯之混合物原料的純度，並可以使用包括

五、發明說明 (13)

成為雜質之低碳烯(如乙烯)、低碳烷(如甲烷或乙烷)、空氣或二氧化碳的烷與烯之混合物，沒有任何特別的問題。再者，烷與烯之混合物原料可以是各種烷與烯的混合物。

沒有特別限制烯的來源。可以購買烯本身或與烷及/或其它雜質的摻合物。或者其可以獲自成為烷氧化作用的副產物。同樣沒有特別限制烯的來源。可以購買烷本身或與烯及/或其它雜質的摻合物。而且，若必要，可將無關於來源的烷與無關於來源的烯摻合。

不完全瞭解本發明的氧化反應的詳細機制，但是以存在於以上經增進之混合金屬氧化物中的氧原子或以存在於進料氣體中的分子氧進行氧化反應。為了將分子氧併入進料氣體中，故這種分子氧可以是純氧氣體。但是，因為未特別要求純度，個經常使用更符合經濟性之含氧氣體，如空氣。

也有可能在幾乎沒有分子氧的存在下只以烷或烷與烯之混合物用於蒸氣相觸媒反應。在這種案例中，最好採用其中隨時自反應區適當地抽取部份觸媒，接著送入氧化再生器中，再生及接著送回反應區。以供再使用的方法。可以例如提及以包含將氧化氣體(如氧氣、空氣或一氧化氮)與觸媒在經常在從300°至600°C之溫度下的再生器中接觸之方法作為觸媒的再生法。

將以有關的案例更詳細說明本發明的這些觀點，在此使用丙烷作為烷原料及使用空氣作為氧來源。反應系統係固定床系統或流化床系統。但是，因為反應係放熱反應，故

五、發明說明 (14)

可以使用流化床系統較佳，因此容易控制反應溫度。欲供應至反應系統的空氣比例對所得丙烯酸的选择性具有重要性，並經常是以每莫耳丙烷計至多25莫耳，以從0.2至18莫耳較佳，因此可以獲得高選擇性的丙烯酸。經常在大氣壓力下進行該反應，但是可在略微上升或略微下降的壓力下進行。關於其它的烷(如異丁烷)或烷與烯之混合物(如丙烷與丙烯)，可根據就丙烷的條件選擇進料氣體的組合物。

可在本發明的實際應用中利用典型的反應條件，使丙烷或異丁烷氧化成丙烯酸或甲基丙烯酸。可在單通路模式(只將新鮮進料送入反應器中)或在循環模式中(將至少部份反應器流出物送回反應器)實際應用本方法。本發明的方法的通用條件如下：反應溫度可自200°C改變至700°C，但是其經常是在從200°C至550°C的範圍內，以250°C至480°C更佳，以從300°C至400°C最佳；在蒸氣相反應中的氣體空間速度SV經常在從100至10,000小時⁻¹的範圍內，以從300至6,000小時⁻¹較佳，以從300至2,000小時⁻¹更佳；與觸媒的平均接觸時間可以從0.01至10秒或更長，但是其經常是在從0.1至10秒的範圍內，以從2至6秒較佳；在反應區中的壓力經常以從0至75磅/平方英吋表壓為範圍，但是以不超過50磅/平方英吋表壓較佳。在單通路模式法中，最好以含氧氣體(如空氣)供應氧氣。也可以加入氧的方式實際應用該單通路模式法。在再循環模式法的實際應用中，氧氣本身係較佳的來源，以避免惰性氣體在反應區中堆積。

五、發明說明 (15)

當然，在本發明的氧化反應法中，重要的是將進料氣體中的煙及氧濃度維持在適當的值，以減低或避免達到在反應區內或尤其在反應區出口的可燃區。通常最好使出口氧氣值具有低至同時會減低在燃燒後及特別在循環的操作模式中減低在循環的氣體流出氣流中的氧量。此外，在低溫下的反應操作(低於450℃)非常吸引人，因為在燃燒後的問題會變少，其能夠使預期產物達到較高的選擇性。本發明的觸媒在上述的較低溫下的操作更有效，明顯降低醋酸及二氧化碳的形成作用及增加對丙烯酸的選擇性。可以使用惰性氣體(如氮氣、氬氣或氦氣)作為稀釋氣體，以調整空間速度及氧分壓。

在以本發明的方法進行丙烷的氧化反應時，尤其是丙烷與丙烯之氧化反應時，除了丙烯酸之外，可以產製成為副產物之一氧化碳、二氧化碳、醋酸等。再者，在本發明的方法中，有時可以形成不飽和醛，其係依據反應條件而定。例如，在以丙烷存在於原料混合物時，則可以形成丙烯醛；並在以異丁烷存在於原料混合物時，則可以形成甲基丙烯醛。在這種案例中，可將這種不飽和醛以本發明的含經增進之混合金屬氧化物之觸媒再加以蒸氣相觸媒氧化作用或以熟知的不飽和醛的氧化反應觸媒再加以蒸氣相觸媒氧化反應，將該醛轉化成預期的不飽和羧酸。

在尚有觀點中，本發明係提供產製不飽和腈的方法，其包含將烷或烷與烯之混合物加以在根據本發明產製的觸媒存在下與氨的蒸氣相觸媒氧化反應，以產製不飽和腈。

五、發明說明 (16)

在這種不飽和腈的產製作用中，最好使用 C_{3-8} 烷作為烷原料，如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷及庚烷。但是，有鑑於欲產製之腈的工業應用，故以使用具有3或4個碳原子之低碳烷較佳，特別是丙烷及異丁烷。

同樣有可能使用 C_{3-8} 烷與 C_{3-8} 烯之混合物作為烷與烯之混合物原料，如丙烷與丙烯、丁烷與丁烯、異丁烷與異丁烯、戊烷與戊烯、己烷與己烯及庚烷與庚烯。但是，有鑑於欲產製之腈的工業應用，故以使用具有3或4個碳原子之低碳烷及具有3或4個碳原子之低碳烯之混合物更佳，特別是丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯。在烷與烯之混合物中，烯以至少0.5重量%的量存在較佳，以至少1.0重量%至95重量%更佳，以至少3重量%至90重量%最佳。

未特別限制烷原料的純度，並可以使用包括成為雜質之低碳烷(如甲烷或乙烷)、空氣或二氧化碳的烷，沒有任何特別的問題。再者，烷原料可以是各種烷的混合物。同樣未特別限制烷與烯之混合物原料的純度，並可以使用包括成為雜質之低碳烯(如乙烯)、低碳烷(如甲烷或乙烷)、空氣或二氧化碳的烷與烯之混合物，沒有任何特別的問題。再者，烷與烯之混合物原料可以是各種烷與烯的混合物。

沒有特別限制烯的來源。可以購買烯本身或與烷及/或其它雜質的摻合物。或者其可以獲自成為烷氧化作用的副產物。同樣沒有特別限制烯的來源。可以購買烷本身或與烯及/或其它雜質的摻合物。而且，若必要，可將無關於來源的烷與無關於來源的烯摻合。

五、發明說明 (17)

不完全瞭解本發明該觀點的氮氧化反應的詳細機制。但是以存在於以上經增進之混合金屬氧化物中的氧原子或以在進料氣體中的分子氧進行氧化反應。在將分子氧併入進料氣體中時，氧可以是純氧氣體。但是，因為未特別要求高純度，故經常使用符合經濟性之含氧氣體，如空氣。

也有可能使用含有烷或烷與烯之混合物、氮及含氧氣體作為進料氣體。但是，可以交替供應含有烷或烷與烯之混合物與氮之氣體混合物及含氧氣體。

在使用幾乎不含分子氧之烷或烷與烯之混合物及氮作為進料氣體進行氣相觸媒反應時，可建議使用其中將觸媒定期抽出及送回供再生的氧化再生器中，並將再生的觸媒送回反應區的方法。可以提及以其中允許氧化氣體(如氧氣、空氣或一氧化氮)流經經常在從300°C至600°C之溫度下的再生器中的觸媒之方法作為使觸媒再生的方法。

將以有關的案例更詳細說明本發明的這些觀點，在此使用丙烷作為烷原料及使用空氣作為氧來源。欲供應於反應的空氣比例對關於所得丙烯酸的選擇性具有重要性。即在供應以每莫耳丙烷計至多25莫耳(特別是1至15莫耳)之氣體時，則會獲得高選擇的丙烯腈。欲供應於反應的氮比例在以每莫耳丙烷計從0.2至5莫耳的範圍內較佳(特別是從0.5至3莫耳)。經常在大氣壓力下進行該反應，但是可在略微上升或略微下降的壓力下進行。關於其它的烷(如異丁烷)或烷與烯之混合物(如丙烷與丙烯)，可根據就丙烷的條件選擇進料氣體的組合物。

五、發明說明 (18)

可在例如從250℃至480℃之溫度下進行本發明的這些觀點的方法。以從300℃至400℃之溫度更佳。在蒸氣相反應中的氣體空間速度SV經常在從100至10,000小時⁻¹的範圍內，以從300至6,000小時⁻¹較佳，以從300至2,000小時⁻¹更佳。可以使用惰性氣體(如氮氣、氬氣或氦氣)作用稀釋氣體，以調整空間速度及氧分壓。在以本發明的方法進行丙烷腈之外，可以形成成為副產物的一氧化碳、二氧化碳、乙腈、氫氰酸及烯醛。

就本申請書的目的而言，"轉化率%"等於(消耗之烷莫耳/供應之烷莫耳) X 100，並以"產量%"等於(形成預期的不飽和羧酸莫耳/供應之烷莫耳) X (形成預期的不飽和羧酸的碳數/供應之烷的碳數) x 100。

實例1

將含有七鉬酸銨四水合物(1.0克分子量Mo)、偏鈳酸銨(0.3克分子量V)及碲酸(0.23克分子量Te)的100毫升水溶液(其係以對應的鹽類在70℃下溶解在水中所形成的)加入1000毫升rotavap燒瓶中。接著將50毫升之草酸銨(0.25克分子量Nb)及草酸(0.31克分子量)之水溶液加入其中。在5至10分鐘內形成橘色凝膠。在50℃及28毫米汞柱下經由溫水浴的旋轉蒸發器除去水之後，將固體物質在25℃的烘箱中經隔夜進一步乾燥及接著煅燒。(將固體物質放在空氣中及接著將其以10℃/分鐘加熱至275℃，並在空氣下以275℃維持1小時，接著將氣體改變成氬氣及將物質自275℃以2℃/分鐘加熱至600℃，並將物質在氬氣下以600℃維持2

五、發明說明 (19)

小時，以完成煅燒。)最終的觸媒具有 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 之通稱組合物。將因此獲得的觸媒在模型中壓縮，並接著斷裂及篩選出用於後續評估的10-20網孔之顆粒。

實例2

將含有七鉬酸銨四水合物(1.0克分子量Mo)、偏鉬酸銨(0.3克分子量V)及碲酸(0.23克分子量Te)的100毫升水溶液(其係以對應的鹽類在70℃下溶解在水中所形成的)加入1000毫升polyvap燒瓶中。接著將50毫升之草酸銨(0.25克分子量Nb)及草酸(0.31克分子量)之水溶液加入其中。在5至10分鐘內形成橘色凝膠。將凝膠經48小時熟化。在50℃及28毫米汞柱下經由溫水浴的polyvap蒸發器除去水之後，將固體物質在25℃的烘箱中經隔夜進一步乾燥。回收34公克固體觸媒前趨體。將17公克該固體前趨體以將固體物質放在空氣中及接著將其以10℃/分鐘加熱至275℃，並在空氣下以275℃維持1小時，接著將氣體改變成氫氣及將物質自275℃以2℃/分鐘加熱至600℃，並將物質在氫氣下以600℃維持2小時的方式煅燒。最終的觸媒具有 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 之通稱組合物。將因此獲得的觸媒在模型中壓縮，並接著斷裂及篩選出用於反應器評估的10-20網孔之顆粒。

實例3

將來自實例2的另外17公克固體前趨體以將固體物質放在空氣中及接著將其以10℃/分鐘加熱至275℃，並在空氣下

五、發明說明 (20)

以 275℃ 維持 1 小時，接著將氣體改變成氫氣及將物質自 275℃ 以 2℃ / 分鐘加熱至 600℃，並將物質在氫氣下以 600℃ 維持 5 小時的方式煅燒。最終的觸媒具有 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 之通稱組合物。將因此獲得的觸媒在模型中壓縮，並接著斷裂及篩選出用於反應器評估的 10-20 網孔之顆粒。

實例 4

將含有七鉬酸銨四水合物(1.0克分子量 Mo)、偏釩酸銨(0.3克分子量 V)及碲酸(0.23克分子量 Te)的 100 毫升水溶液(其係以對應的鹽類在 70℃ 下溶解在水中所形成的)加入 1000 毫升 polyvap 燒瓶中。接著將 50 毫升之草酸銨(0.25 克分子量 Nb)及草酸(0.31 克分子量)之水溶液加入其中。在 5 至 10 分鐘內形成橘色凝膠。將凝膠經 48 小時熟化。在 50℃ 及 28 毫米汞柱下經由溫水浴的 polyvap 蒸發器除去水之後，將固體物質在 25℃ 的烘箱中經隔夜進一步乾燥。回收 34 公克固體觸媒前趨體。將 17 公克該固體前趨體以將固體物質放在空氣中及接著將其以 10℃ / 分鐘加熱至 275℃，並在空氣下以 275℃ 維持 1 小時，接著將氣體改變成氫氣及將物質自 275℃ 以 2℃ / 分鐘加熱至 600℃，並將物質在氫氣下以 600℃ 維持 10 小時的方式煅燒。最終的觸媒具有 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 之通稱組合物。將因此獲得的觸媒在模型中壓縮，並接著斷裂及篩選出用於反應器評估的 10-20 網孔之顆粒。

實例 5

五、發明說明 (21)

將來自實例4的另外17公克固體前趨體以將固體物質放在空氣中及接著將其以 10°C /分鐘加熱至 275°C ，並在空氣下以 275°C 維持1小時，接著將氣體改變成氫氣及將物質自 275°C 以 2°C /分鐘加熱至 600°C ，並將物質在氫氣下以 600°C 維持15小時的方式方法煅燒。最終的觸媒具有 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 之通稱組合物。將因此獲得的觸媒在模型中壓縮，並接著斷裂及篩選出用於反應器評估的10-20網孔之顆粒。

實例6

將含有七鉬酸銨四水合物(1.0克分子量Mo)、偏鈮酸銨(0.3克分子量V)及碲酸(0.23克分子量Te)的100毫升水溶液(其係以對應的鹽類在 70°C 下溶解在水中所形成的)加入500毫升燒瓶中。接著將50毫升之草酸銨(0.25克分子量Nb)及草酸(0.31克分子量)之水溶液加入其中。在5至10分鐘內形成橘色凝膠。將凝膠在大氣壓力及室溫下經3週乾燥。獲得固體觸媒前趨體，並將其以將固體物質放在空氣中及接著將其以 10°C /分鐘加熱至 275°C ，並在空氣下以 275°C 維持1小時，接著將氣體改變成氫氣及將物質自 275°C 以 2°C /分鐘加熱至 600°C ，並將物質在氫氣下以 600°C 維持2小時的方式煅燒。最終的觸媒具有 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.125}\text{O}_x$ 之通稱組合物。將因此獲得的觸媒在模型中壓縮，並接著斷裂及篩選出用於反應器評估的10-20網孔之顆粒。

評估及結果

在10公分長的Pyrex®試管反應器中(內徑：3.9毫米)評估

五、發明說明 (22)

觸媒。將觸媒床(4公分長)以玻璃棉固定在約中間長度的反應器中，並以電爐加熱。以質量流量控制器及計量表調節氣體流速。使用具有1:3:96之丙烷：蒸汽：空氣之進料比的丙烷、蒸汽及水的進料氣體流進行氧化作用。以FTIR分析反應器流出物。將結果(與反應溫度及逗留時間)展示在表1中。

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

表 1

實例	溫度(℃)	逗留時間(秒)	丙烷轉化率(%)	丙烯酸產量(%)
1	390	3	41	17
2	390	3	49	25
3	390	3	53	34
4	390	3	56	28
5	390	3	58	28
6	390	3	45	24

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 混合金屬氧化物觸媒及其製備方法)

本發明係關於以使用溶膠-凝膠技術製備含混合金屬氧化物之經改進之觸媒。該觸媒可用於以氣相氧化作用成為不飽和羧酸或以在氨存在下的氣相氧化作用成為不飽和腈之烷或烷與烯之混合物的轉化作用。

英文發明摘要(發明之名稱： MIXED-METAL OXIDE CATALYSTS AND PROCESSES FOR PREPARING THE SAME)

An improved catalyst comprising a mixed metal oxide is prepared by the use of a sol-gel technique. The catalyst is useful for the conversion of an alkane, or a mixture of an alkane and an alkene, to an unsaturated carboxylic acid by vapor phase oxidation, or to an unsaturated nitrile by vapor phase oxidation in the presence of ammonia.

公告本

修正替換本

92年7月30日

A4

C4

申請日期	91.5.15
案 號	091110161
類 別	B01J 23/00

中文說明書替換本(92年7月)

(以上各欄由本局填註)

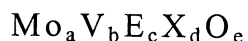
發 明 專 利 說 明 書

575465

一、發明 新 型 名 稱	中 文	混合金屬氧化物觸媒及其製備方法
	英 文	MIXED-METAL OXIDE CATALYSTS AND PROCESSES FOR PREPARING THE SAME
二、發明人 創 作 人	姓 名	1.安 梅伊 蓋夫尼 ANNE MAE GAFFNEY 2.宋 蘿 希 RUOZHI SONG
	國 籍	1.-2.美國 U.S.A.
	住、居所	1.美國賓州西卻斯特市庫普蘭學院路805號 805 COPELAND SCHOOL ROAD, WEST CHESTER, PA 19380, U.S.A. 2.美國德拉瓦州威明頓市普洛斯沛克街1344號 1344 PROSPECT DRIVE, WILMINGTON, DE 19809, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名 稱)	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國 籍	美國 U. S. A.
	住、居所 (事務所)	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號 100 INDEPENDENCE MALL WEST, PHILADELPHIA PA 19106-2399, U.S.A.
	代 表 人 名 姓	詹姆士 G. 謀諾斯 JAMES G. VOUROS

六、申請專利範圍

1. 一種經改進之觸媒的製備方法，該觸媒包含具有實驗式之混合金屬氧化物



其中E係至少一種選自由Te及Sb所構成的族之元素，其中X係至少一種選自由Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、B、In、Ce及W所構成的族之元素，及其中在a=1時，則b=0.01至1.0，c=0.01至1.0，d=0.01至1.0及e係依其它元素的氧化態而定，該方法包含：

- (a) 將Mo、V、E及X之化合物與至少一種試劑摻合，以形成凝膠；
 - (b) 將因此形成的該凝膠熟化；及
 - (c) 將該凝膠煅燒。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在煅燒該凝膠之前，先除去該凝膠的溶劑，以形成乾燥的凝膠，並將該凝膠加以該煅燒處理(c)。
 3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中至少一種溶劑係水。
 4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中將該凝膠經從4至100小時熟化。
 5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中以將該凝膠在氧化氣體中加熱至第一個溫度，將凝膠在該氧化氣體中以第一個溫度維持一段第一個預定時間期限，將如此處理的凝膠在非氧化氣體中自第一個溫度加熱至第二

六、申請專利範圍

個溫度，及將凝膠在該非氧化氣體中以第二個溫度維持一段第二個預定時間期限的方式完成該煅燒處理。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該第一個溫度係從200°C至400°C及該第一個預定時間期限係從15分鐘至8小時；以及其中第二個溫度係從500°C至750°C及該第二個預定時間期限係從1至24小時。
7. 一種以根據申請專利範圍第1項之方法產製的觸媒。
8. 一種用於製備不飽和羧酸的方法，其包含將烷或烷與烯之混合物加以在根據申請專利範圍第1項產製的觸媒存在下的蒸氣相觸媒氧化作用。
9. 一種用於製備不飽和腈的方法，其包含將烷或烷與烯之混合物加以在氮及根據申請專利範圍第1項產製的觸媒存在下的蒸氣相觸媒氧化作用。