



(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 201336586 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：101140604

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl.：

B01J21/06 (2006.01)

B01J23/22 (2006.01)

B01J23/30 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

C07C57/055 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/13 美國

61/610,104

2012/10/31 美國

13/664,477

(71)申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(US)

美國

(72)發明人：納迦奇 迪克 NAGAKI, DICK (US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；彼得森
克雷格 PETERSON, CRAIG (US)；查普曼 喬瑟菲娜 T CHAPMAN, JOSEFINA
T. (US)；鮑登 伊麗莎白 BOWDEN, ELIZABETH (US)；穆勒 尚恩 MUELLER,
SEAN (US)；潘天舒 PAN, TIANSHU (US)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

用於生產丙烯酸和丙烯酸酯類之觸媒

CATALYST FOR PRODUCING ACRYLIC ACIDS AND ACRYLATES

(57)摘要

本發明提供一種用於生產丙烯酸酯類產物 (acrylate product) 之製程。製程包括以下步驟：在能有效地生產丙烯酸酯類產物的條件及於觸媒組成物存在下，使烷酸和烯化劑接觸。觸媒組成物中含有鈮、鈦和鎢。較佳者為，所述觸媒之活性相包含鈮與鎢，其莫耳比至少為 0.02：1。



(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 201336586 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：101140604

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl.：

B01J21/06 (2006.01)

B01J23/22 (2006.01)

B01J23/30 (2006.01)

B01J37/08 (2006.01)

C07C57/055 (2006.01)

C07C69/54 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/13 美國

61/610,104

2012/10/31 美國

13/664,477

(71)申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(US)

美國

(72)發明人：納迦奇 迪克 NAGAKI, DICK (US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；彼得森
克雷格 PETERSON, CRAIG (US)；查普曼 喬瑟菲娜 T CHAPMAN, JOSEFINA
T. (US)；鮑登 伊麗莎白 BOWDEN, ELIZABETH (US)；穆勒 尚恩 MUELLER,
SEAN (US)；潘天舒 PAN, TIANSHU (US)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

用於生產丙烯酸和丙烯酸酯類之觸媒

CATALYST FOR PRODUCING ACRYLIC ACIDS AND ACRYLATES

(57)摘要

本發明提供一種用於生產丙烯酸酯類產物 (acrylate product) 之製程。製程包括以下步驟：在能有效地生產丙烯酸酯類產物的條件及於觸媒組成物存在下，使烷酸和烯化劑接觸。觸媒組成物中含有鈮、鈦和鎢。較佳者為，所述觸媒之活性相包含鈮與鎢，其莫耳比至少為 0.02：1。

發明摘要

※ 申請案號：101140604

※ 申請日：101.11.1

※IPC 分類：

【發明名稱】 用於生產丙烯酸和丙烯酸酯類之觸媒

CATALYST FOR PRODUCING ACRYLIC ACIDS AND
ACRYLATES

B01J 21/66 (2006.01)
 23/62 (2006.01)
 23/30 (2006.01)
 32/68 (2006.01)
 C07C 57/55 (2006.01)
 67/54 (2006.01)

【中文】

本發明提供一種用於生產丙烯酸酯類產物（acrylate product）之製程。製程包括以下步驟：在能有效地生產丙烯酸酯類產物的條件及於觸媒組成物存在下，使烷酸和烯化劑接觸。觸媒組成物中含有釩、鈦和鎢。較佳者為，所述觸媒之活性相包含釩與鎢，其莫耳比至少為 0.02 : 1。

【英文】

The invention is to a process for producing an acrylate product. The process includes the steps of contacting an alkanoic acid and an alkylenating agent over a catalyst composition under conditions effective to produce the acrylate product. The catalyst composition comprises vanadium, titanium and tungsten. Preferably, the catalyst comprises vanadium to tungsten at a molar ratio of at least 0.02 : 1, in an active phase.

【代表圖】

【本案指定代表圖為】：第（無）圖。

【本代表圖之元件符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明摘要

※ 申請案號：101140604

※ 申請日：101.11.1

※IPC 分類：

【發明名稱】 用於生產丙烯酸和丙烯酸酯類之觸媒

CATALYST FOR PRODUCING ACRYLIC ACIDS AND
ACRYLATES

B01J 21/66 (2006.01)
 23/62 (2006.01)
 23/30 (2006.01)
 32/68 (2006.01)
 C07C 57/55 (2006.01)
 67/54 (2006.01)

【中文】

本發明提供一種用於生產丙烯酸酯類產物（acrylate product）之製程。製程包括以下步驟：在能有效地生產丙烯酸酯類產物的條件及於觸媒組成物存在下，使烷酸和烯化劑接觸。觸媒組成物中含有釩、鈦和鎢。較佳者為，所述觸媒之活性相包含釩與鎢，其莫耳比至少為 0.02 : 1。

【英文】

The invention is to a process for producing an acrylate product. The process includes the steps of contacting an alkanoic acid and an alkylating agent over a catalyst composition under conditions effective to produce the acrylate product. The catalyst composition comprises vanadium, titanium and tungsten. Preferably, the catalyst comprises vanadium to tungsten at a molar ratio of at least 0.02 : 1, in an active phase.

【代表圖】

【本案指定代表圖為】：第（無）圖。

【本代表圖之元件符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

【發明名稱】 用於生產丙烯酸和丙烯酸酯類之觸媒
CATALYST FOR PRODUCING ACRYLIC ACIDS AND
ACRYLATES

【發明說明】

優先權及交叉參考

本發明申請案優先權主張基於 2012 年 10 月 31 日提出之美國專利申請案第 13/664,477 號，其優先權主張又基於 2012 年 3 月 13 日提出之美國專利暫時申請案第 61/610,104 號，其整個內容和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明一般地涉及生產丙烯酸之製程。更具體地，本發明涉及藉由醋酸和甲醛的"醇醛縮合反應" (aldol condensation) 以生產丙烯酸所用的觸媒。

【先前技術】

α ， β -不飽和羧酸類，特別是丙烯酸和甲基丙烯酸，和它們的酯衍生物係在化學工業中有用的有機化合物。已知這些酸類和酯類很容易聚合或共聚，以形成均聚物或共聚物。通常，聚合的酸類在例如超吸收劑、分散劑、絮凝劑、和增稠劑之應用中係有用的。聚合的酯衍生物係使用於塗料（包括膠乳塗料）、紡織品、粘合劑、塑料、纖維、和合成樹脂。

由於丙烯酸和其酯類早已具商業價值，故已經開發許多生產製程。一種典型的丙烯酸酯生產製程係利用使乙炔與水和一氧化碳反應。另一種傳統的製程係涉及乙烯酮 (ketene, 其通常是得自丙酮或醋酸的熱解) 與甲醛的反應。由於成本、環保或其他原因，這些製程已經被淘汰。

另一種丙烯酸的生產方法利用甲醛和醋酸和/或羧酸酯的縮合。該反應往往是在觸媒存在下進行。例如，由鈮、鈦、和/或磷的混合氧化物組成的縮合觸媒被探

討和描述於 M. Ai 氏, *J. Catal.*, 107 期, 201 頁 (1987 年); M. Ai 氏, *J. Catal.*, 124 期, 293 頁 (1990 年); M. Ai 氏, *Appl. Catal.*, 36 期, 221 頁 (1988 年) 和 M. Ai 氏, *Shokubai* (觸媒), 29 期, 522 頁 (1987 年)。這些觸媒具有鈳:鈦:磷的莫耳比為 1:2:x, 其中 x 是從 4.0 至 7.0 之間變化, 傳統上表明若磷含量增加, 則觸媒的活性穩步降低。若 x 是 6.0, 則對於醇醛縮合產物, 例如, 丙烯酸和丙烯酸甲酯之選擇率最高。這些觸媒中, 鈳與鈦的莫耳比被保持在或低於 1:2。然而, 通過使用這些觸媒, 醋酸轉化率留下改進的餘地。

包含鈹的雜多酸觸媒 (heteropolyacid catalysts) 也曾被研究。美國專利第 7,851,397 號教導使用雜多酸觸媒於氧化不飽和及/或飽和醛類, 例如丙烯醛或甲基丙烯醛, 以形成不飽和酸類, 例如丙烯酸或甲基丙烯酸。該觸媒包含鈳、磷、鈳、鈹和第一成分係選自由鉀、銣、銻、鉍、和它們的混合物所組成之群組。製造這些雜多酸觸媒的方法是麻煩的, 因為它們涉及各種金屬溶液個別地加入仲鉬酸銨溶液 (ammonium paramolybdate solution)。

即使有這些參考文獻, 目前仍需要生產純化丙烯酸的改進製程, 以及一種改進的觸媒, 能夠提供高的醋酸轉化率和丙烯酸酯類產物 (acrylate product) 產率。

【發明內容】

在一實施方式中, 本發明涉及適合使用於形成丙烯酸酯類產物之烷酸和烯化劑的醇醛縮合反應之觸媒組成物。觸媒組成物包含具有鈳、鈦和鎢的活性相。較佳者為, 在觸媒組成物活性相 (active phase) 的這些成分中鈳對鎢的莫耳比至少 0.02:1。在另一實施方式中, 在觸媒組成物活性相的這些成分中鈳對鎢的莫耳比範圍為 0.02:1 至 1,000:1。

在另一實施方式中, 本發明涉及一種用於生產丙烯酸酯類產物之製程, 其包括以下步驟: (a) 在能有效地產生丙烯酸酯類產物的條件及上述確認的觸媒存在下使烷酸和烯化劑接觸。較佳者為, 烯化劑係甲醛, 烷酸係醋酸, 而丙烯酸酯類產物係丙烯酸。在一實施方式中, 反應中整體的烷酸轉化率是至少 15 莫耳

%，對丙烯酸的選擇率至少 30%，和丙烯酸酯類產物的時空收率是至少 50 克/每升觸媒-每小時。

在另一實施方式中，本發明係有一種用於生產於上述所確認的觸媒之製程。該製程包括以下步驟：(a) 使鈦前體、鈮前體、和鎢前體接觸，以形成濕的觸媒前體混合物，和 (b) 乾燥所述濕的觸媒前體混合物，以形成乾燥的觸媒組成物，該組成物包含鈦，鈮和鎢。該製程可以進一步包括將鈮前體和還原劑溶液混合，以形成鈮前體溶液之步驟。接觸步驟可包括使粘合劑與鈦前體、鎢前體、和/或鈮前體溶液接觸，以形成一種濕的觸媒組成物之步驟。

經由大多數傳統製程生產不飽和羧酸類，例如丙烯酸、甲基丙烯酸和其酯衍生物已遭受經濟和環境方面的限制。製造這些酸和酯的更實際的製程之一涉及在觸媒存在下甲醛和 (i) 醋酸和/或 (ii) 醋酸乙酯之醇醛縮合反應。典型的傳統觸媒類包括二元鈮-鈦磷酸鹽，鈮-二氧化矽-磷酸鹽，和鹼金屬-促進的二氧化矽類，例如，鉀-或鈉-促進的二氧化矽類。然而，已公知鹼金屬促進的二氧化矽類在醇醛縮合反應中使用時僅顯示出低到中等的活性。

現已發現某些觸媒能有效地催化羧酸與烯化劑，例如亞甲基化劑 (methylenating agent)，像是甲醛，之醇醛縮合反應，以形成不飽和酸。較佳者為，該反應是醋酸與甲醛的醇醛縮合反應，以形成丙烯酸酯類產物，例如，丙烯酸。

因此，在一實施方式中，本發明涉及適合在醋酸和甲醛的醇醛縮合反應中所使用的觸媒組成物。觸媒組成物中含有鈮、鈦和鎢。令人驚訝和意想不到的，鈮-鈦-鎢觸媒提供比傳統觸媒更高的轉化率，選擇率和收率。

在一實施方式中，本發明提供一種用於生產丙烯酸、甲基丙烯酸、和/或其鹽類和酯類之製程。正例如這裡所使用的，丙烯酸、甲基丙烯酸、和/或其鹽類和酯類，共同或單獨地，也可以簡稱為“丙烯酸酯類產物” (acrylate product) 或“丙烯酸酯產物類” (acrylate products)。使用個別的術語一詞丙烯酸、甲基丙烯酸、和

其鹽和酯並不排除其他的丙烯酸酯類產物，以及使用丙烯酸酯類產物一詞，並不需要丙烯酸、甲基丙烯酸、和其鹽和酯的存在。

本發明的觸媒組成物中還顯示低的鈍化率（deactivation rate），在很長一段時間，例如，超過 5 小時，超過 10 小時，超過 20 小時，或超過 50 小時的醇醛縮合反應提供穩定的性能。

在一實施方式中，鈮、鈦、及鎢可以呈元素形式或相應的氧化物或磷酸鹽形式。觸媒組成物可包含活性相，其包含促進催化的成分，並且還可以包含支撐體或改質的支撐體。舉例而言，活性相包含金屬、含磷化合物和含氧化合物。在一較佳的實施方式中，鈮、鈦、及鎢存在於活性相中。較佳者為觸媒組成物中活性相的鈮對鎢的莫耳比高於 0.02 : 1，例如，高於 0.05 : 1，高於 0.10 : 1，高於 1 : 1，高於 7 : 1，高於 10 : 1，或高於 30 : 1，或高於 62.5 : 1。就範圍而言，本發明的觸媒中鈮對鎢的莫耳比範圍可從 0.02 : 1 至 1000 : 1，例如，從 0.05 : 1 至 250 : 1，從 0.10 : 1 至 150 : 1，或從 2 : 1 至 62.5 : 1。在一實施方式中，該觸媒組成物的活性相中鈮對鈦的莫耳比高於 0.02 : 1，例如，高於 0.05 : 1，高於 0.10 : 1，高於 0.44 : 1，高於 1 : 1，高於 10 : 1，或高於 30 : 1。就範圍而言，本發明的觸媒中的鈮對鈦的莫耳比範圍可以從 0.02 : 1 至 1,000 : 1，例如，從 0.05 : 1 至 500 : 1，從 0.10 : 1 至 150 : 1，從 0.40 : 1 至 62.5 : 1。

已經發現本發明的觸媒達到意想不到高的醋酸轉化率。例如，依據丙烯酸形成反應進行的溫度，藉由該觸媒組成物之催化，醋酸轉化率至少 15 莫耳%，例如，至少 25 莫耳%，至少 30 莫耳%，例如，至少 40 莫耳%，或至少 50 莫耳%。如此達成醋酸轉化率的增加，同時保持對所需的丙烯酸酯類產物，例如丙烯酸或丙烯酸甲酯，有高的選擇率。藉由本發明的觸媒組成物，可以達成對所需的丙烯酸酯類產物，例如，至少 35 莫耳%，像是，至少 45 莫耳%，至少 60 莫耳%，或至少 70 莫耳%的選擇率。

在本發明的觸媒組成物中的鈮、鈦和鎢的總含量可在很寬的範圍內變化。在一些實施方式中，例如，觸媒組成物包含至少 0.2 重量%的鈮，例如，至少 1.0 重

量%，至少 6 重量%，至少 10 重量%，或至少 27 重量%的鈇，該百分率係對觸媒組成物的活性相總重量而言。觸媒組成物的活性相可包含至少 0.016 重量%的鈦，例如，至少 0.24 重量%，至少 1 重量%，至少 8 重量%，或至少 13 重量%的鈦。觸媒組成物的活性相可包含至少 0.11 重量%的鎢，例如，至少 0.4 重量%，至少 0.6 重量%，至少 2 重量%，至少 5 重量%或至少 9 重量%的鎢。就範圍而言，該觸媒組成物的活性相可包含從 0.2 重量%至 35 重量%的鈇，例如，從 0.5 重量%至 29 重量%，從 1 重量%至 28 重量%，或從 6%重量至 28 重量%的鈇；從 0.016 重量%至 25 重量%的鈦，例如，從 0.24 重量%至 25 重量%，從 0.27 重量%至 14 重量%，從 0.9 重量%至 19 重量%的鈦；以及 0.11 重量%至 65 重量%的鎢，例如，從 0.21 重量%至 63 重量%，從 0.4 重量%至 58 重量%，或從 0.6 重量%至 10 重量%的鎢。觸媒組成物可包含至多 35 重量%的鈇，例如，至多 28 重量%或至多 20 重量%的鈇。觸媒組成物的活性相可包含至多 25 重量%的鈦，例如，至多 19 重量%或至多 18 重量%的鈦。觸媒組成物的活性相可包含至多 65 重量%的鎢，例如，至多為 63 重量%或至多 58 重量%的鎢。

在一實施方式中，該觸媒的活性相包含鈇和鈦，其總重量至少 0.4 重量%，例如，至少 3 重量%，至少 10 重量%，至少 15 重量%，至少 18 重量%，至少 20 重量%，或至少 29 重量%。就範圍而言，在活性相的鈇和鈦成分的總重量百分比範圍可從 0.4 重量%至 30 重量%，例如，從 1.3 重量%至 30 重量%，從 3 重量%至 29 重量%，或從 18 重量%至 30 重量%。在一實施方式中，所述觸媒的活性相包含鈇和鎢，其總重量至少 0.58 重量%，例如，至少 3 重量%，至少 9 重量%，至少 15 重量%，至少 25 重量%，或至少 33 重量%。就範圍而言，在活性相的鈇和鎢的總重量百分比範圍可從 0.58 重量%至 65 重量%，例如，從 1.4 重量%至 63 重量%，從 2.7 重量%至 5.9 重量%，或從 9 重量%至 34 重量%。在一實施方式中，該觸媒的活性相包含鈇、鈦和鎢，其總重量至少 20 重量%，例如，至少 23 重量%，至少 28 重量%，至少 33 重量%，或至少有 38 重量%。就範圍而言，在活性相的鈇、鈦和鎢成分的總重量百分比範圍可從 20 重量%至 65 重量%，例

如，從 21 重量%至 64 重量%，從 22 重量%至 61 重量%的%，或從 23 重量%至 39 重量%。

在其他實施方式中，本發明的觸媒還可以包含其他化合物或元素（金屬和/或非金屬）。例如，該觸媒可以進一步包含磷和/或氧。在這些情況下，觸媒可包含從 12 重量%至 21 重量%的磷，例如，從 13 重量%至 28 重量%，或從 14 重量%至 28 重量%的磷；和/或從 22 重量%至 51 重量%的氧，例如，從 23 重量%至 51 重量%，或從 26 重量%至 51 重量%的氧。

在一些實施方式中，鎢以鎢鹽的形式存在。例如，觸媒組成物可包含鎢鹽，其含量範圍從 0.1 重量%至 65 重量%，例如，從 0.21 重量%到 63 重量%，或從 0.4 重量%至 58 重量%。較佳者為，用於製備本發明觸媒的鎢鹽係六價鎢鹽。鎢鹽可以例如選自鎢酸、矽鎢酸、矽鎢酸銨、水合偏鎢酸銨、仲鎢酸銨、四硫代鎢酸鹽、鎢酸氫鹽、承載於聚合物之雙（叔丁基亞胺基）雙（二甲基胺基）鎢（VI）、磷鎢酸水合物、哌啶四硫代鎢酸鹽、氯化鎢（VI）、二氯化二氧化鎢（VI）、氟化鎢（VI）、氧化鎢（VI）、氮氧化鎢（VI）、及矽酸鎢水合物。

在一實施方式中，可以利用五價釩化合物的還原，以形成觸媒組成物。在能有效地提供或維持釩的價態低於+5 的條件下，可以結合該還原的五價化合物、磷化合物、和可視情況選擇適用的促進劑，以形成活性金屬磷酸鹽觸媒。可以使用各種還原劑和溶劑，以製備這些觸媒。實例包括有機酸類、醇類、多元醇類、醛類、和鹽酸。一般來說，金屬前體、還原劑、溶劑、添加順序、反應條件，例如溫度和時間，以及煅燒溫度之選擇可能影響觸媒組成、表面積、孔隙率、結構強度、和整體觸媒性能。

在一實施方式中，作為觸媒組成物中釩來源的合適的釩化合物含有五價釩，並包括，但不限於，五氧化二釩或釩鹽，例如偏釩酸銨、氧三鹵化釩（vanadium oxytrihalides）、烷基羧酸釩及其混合物。

在一些實施方式中，鈦呈化合物的形式，例如呈二氧化鈦的形式存在。例如，觸媒可包含二氧化鈦，其含量範圍從 0.1 重量%至 95 重量%，例如，從 5 重

量%至 50 重量%，或從 7 重量%至 25 重量%。在這些情況下，二氧化鈦可呈金紅石型和/或銳鈦礦型，較佳者為銳鈦礦型。如果存在的話，觸媒較佳者為含有至少 5 重量%的銳鈦礦型二氧化鈦，例如，至少 10 重量%的銳鈦型二氧化鈦，或至少 50 重量%的銳鈦型二氧化鈦。如果存在於觸媒中，較佳者為低於 20 重量%，例如，低於 10 重量%或低於 5 重量%的二氧化鈦是金紅石型的形式。在其他實施方式中，觸媒包含至少 5 重量%，例如，至少有 10 重量%或至少 20 重量%的銳鈦礦型二氧化鈦。在另一實施方式中，鈦是以無定形的氫氧化鈦凝膠形式存在，其較佳者為轉化為 TiP_2O_7 。

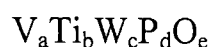
可藉由任何合適的方法，包括但不限於，鈦醇鹽（titanium alkoxides）、被取代的鈦醇鹽、或鈦的鹵化物、之水解，以製備氫氧化鈦凝膠。在其他實施方式中，可使用膠體二氧化鈦溶膠和/或分散液。在一實施方式中，採用二氧化鈦塗覆的膠體粒子或支撐體作一種二氧化鈦的來源。水合二氧化鈦（hydrous titania）可以呈無定形的，或可呈部分的銳鈦礦型和/或金紅石型，取決於製備方法和熱處理。

一旦用磷化劑處理，各種形式的二氧化鈦可以轉化為磷酸鈦和/或焦磷酸鈦。在某些情況下，一部分的鈦可以是呈未轉化二氧化鈦的形式，因此，其在最終的觸媒呈銳鈦礦或金紅石之形式。

一般來說，存在於觸媒中二氧化鈦的結晶形式比例是取決於鈦前體、製備方法、和/或後-磷酸化處理。在一實施方式中，使存在於觸媒的活性相中銳鈦礦型和金紅石型二氧化鈦之量最小化。然而，結晶二氧化鈦的量可以是高的，而只有多孔觸媒的薄殼存在於二氧化鈦支撐體上。

在一實施方式中，作為觸媒中合適的磷來源含有五價磷，並包括但不限於，磷酸、五氧化二磷、多磷酸（polyphosphoric acid），或全鹵化磷（phosphorus perhalides），例如五氯化磷，及其混合物。

在一實施方式中，觸媒的活性相係對應於下式：



式中：

a 係從 1 至 100 ,

b 係從 0.1 至 50 ,

c 係從 0.1 至 50 ,

d 係從 1 至 270，

e 係從 6 至 1040。

字母 a, b, c, d 和 e 分別係在觸媒中鈮、鈦、鎢、磷和氧的相對莫耳量（相對於 1.0）。在這些實施方式中，為 a 對 b 的比率是高於 0.02 : 1，例如，高於 0.05 : 1，高於 0.10 : 1，高於 1 : 1，或高於 2 : 1。莫耳變量 a, b, c, d 和 e 的較佳範圍顯示於表 1。

	莫耳範圍	莫耳範圍	莫耳範圍
a	1 至 100	1 至 25	1 至 15
b	0.1 至 50	0.1 至 20	0.1 至 10
c	0.1 至 50	0.1 至 20	0.1 至 10
d	1 至 270	2 至 91	3 至 50
e	6 至 1040	9 至 344	13 至 184

在一些實施方式中，所述觸媒組成物還包含額外的金屬和/或金屬氧化物。這些額外的金屬和/或金屬氧化物可以用作促進劑。如果存在的話，該額外的金屬和/或金屬氧化物可以選自由銅、鉬、鎳、鈮、以及它們的混合物所組成之群組。可以包含在本發明觸媒的其他典型促進劑，包括鋰、鈉、鎂、鋁、鉻、錳、鐵、鈷、鈣、釔、鈥、銀、錫、銩、鐳、稀土類金屬類、鉛、鉍、銻、鈦、鈹、銻、鍺、銨、銻、銻、和矽及它們的混合物。其他改性劑包括硼、鎵、砷、硫、鹵化物、路易士酸（lewis acids），例如三氟化硼、二溴化鋅、和四氯化錫。將促進劑加入觸媒的典型方法描述在美國專利第 5,364,824 號，其全部內容在此納入參考。

如果在觸媒組成物包含額外的金屬和/或金屬氧化物，該觸媒活性相可視情況選擇性地含有額外的金屬和/或金屬氧化物，其量為從 0.001 重量%至 30 重量%，例如，從 0.01 重量%至 5 重量%或 0.1 重量%至 5 重量%。如果存在的話，該促進劑可以使觸媒具有至少 25 克的丙烯酸/克觸媒-小時，例如，至少 50 克的丙烯酸/克觸媒-小時，或至少 100 克的丙烯酸/克觸媒-小時之重量/重量時空收率。

在一些實施方式中，所述觸媒組成物是未承載於支撐體上。在這些情況下，該觸媒可包含如上所述的均勻混合物或不均勻混合物。在一實施方式中，均勻混合物是藉由例如金屬醇鹽（metal alkoxides）或金屬絡合物控制水解的製備方法產生的鈮、鈦和鎢的緊密混合物之產物。在其他實施方式中，非均相混合物是鈮、鈦鹽和鎢鹽的物理混合物之產物。這些混合物可以包括從預製的水合金屬氧化物（hydrous metal oxides）的物理混合物經磷酸化所製備之製劑。在其他情況下，混合物可以包含預製的焦磷酸鈮和焦磷酸鈦粉末的混合物。

在另一實施方式中，所述觸媒組成物是一種承載於支撐體上的觸媒，其除了包含鈮、鈦、鎢、和可視情況選擇性的磷和氧外，還包含觸媒支撐體，其量如上面所顯示。（其中顯示的莫耳範圍未考慮觸媒支撐體的莫耳數，而包括觸媒支撐體中所含的任何鈮、鈦、磷或氧）。較佳者為支撐體（或改性的支撐體）的總重量佔該觸媒總重量之從 25 重量%至 95 重量%，例如，從 40 重量%至 70 重量%或從 50 重量%至 60 重量%，和活性相的總重量佔觸媒組成物總重量的從 0.1 重量%至 25 重量%。在一較佳的實施方式中，活性相的重量至少為觸媒組成物總重量的 6 重量%。

支撐體可以在很寬範圍內變化。在一實施方式中，支撐體材料選自由二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、矽酸鋁、沸石材料、混合金屬氧化物（包括但不限於二元氧化物，例如二氧化矽-氧化鋁（ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）、二氧化矽 - 二氧化鈦（ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ）、二氧化矽-氧化鋅（ $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ ）、二氧化矽-氧化鎂（ $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ）、二氧化矽-氧化鋯（ $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ）、氧化鋁-氧化鎂（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ）、氧化鋁-二氧化鈦（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ）、氧化鋁-氧化鋅（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ）、二氧化鈦-氧化鎂

($\text{TiO}_2\text{-MgO}$)、二氧化鈦-氧化鋯($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$)、二氧化鈦-氧化鋅($\text{TiO}_2\text{-ZnO}$)、二氧化鈦-二氧化錫($\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$)以及它們的混合物，而二氧化矽是一種較佳的支撐體。其他合適的支撐體材料可包括，例如，穩定的金屬氧化物為基礎的支撐體或陶瓷為基礎的支撐體。較佳的支撐體包括矽質支撐體，例如二氧化矽、二氧化矽/氧化鋁、IIA 族矽酸鹽、例如偏矽酸鈣、熱解二氧化矽、高純度二氧化矽、碳化矽、片材狀矽酸鹽，例如蒙脫石、貝得石、皂石、柱粘土、及其混合物。其他支撐體可以包括但不限於，氧化鐵、氧化鎂、滑石、鎂氧化物、碳、石墨、高表面積石墨化碳、活性碳、以及它們的混合物。其他支撐體可包括呈塗覆的結構形式，例如塗覆的金屬薄片、燒結金屬和塗層的陶瓷成型體之形狀，像是成形的堇青石(shaped cordierite)、板狀氧化鋁或針狀的莫來石之形式。這些支撐體列舉僅僅是典型的，並且不意味著限制本發明的範圍。

在其他實施方式中，除有活性相和支撐體外，本發明觸媒還可以包含支持體改性劑。在一實施方式中，改質的支撐體係涉及包含支撐體材料和支撐體的改性劑之支撐體，其中，例如，可調節支撐體材料的化學或物理性質，像是支撐材料的酸度或鹼度。在使用改質支撐體的實施方式中，支撐體改性劑用量為從 0.1 重量%至 50 重量%，例如，從 0.2 重量%至 25 重量%，從 0.5 重量%至 15 重量%，或從 1 重量%至 8 重量%，該百分率係對觸媒組成物總重量而言。

在一實施方式中，支撐體改性劑係一種酸性支撐體改性劑。在一些實施方式中，所述觸媒支撐體係以酸性支撐體改性劑予以改質。同樣地支撐體改性劑可以是酸性改性劑，其具有低揮發性或揮發性很小。該酸性改性劑可以係選自由 IVB 族金屬氧化物，VB 族金屬氧化物，VIB 族金屬氧化物，鐵的氧化物，鋁的氧化物，以及它們的混合物所組成之群組。在一實施方式中，酸性改性劑可以係選自由 WO_3 (氧化鎢)、 MoO_3 (氧化鉬)、 Fe_2O_3 (氧化鐵)、 Cr_2O_3 (三氧化二鉻)、 V_2O_5 (五氧化二釩)、 MnO_2 (二氧化錳)、 CuO (氧化銅)、 Co_2O_3 (三氧化二鈷)、 Bi_2O_3 (氧化鉍)、 TiO_2 (二氧化鈦)、 ZrO_2 (氧化鋯)、

Nb_2O_5 （氧化鈮）、 Ta_2O_5 （氧化鉭）、 Al_2O_3 （氧化鋁）、 B_2O_3 （氧化硼）、 P_2O_5 （五氧化二磷）、和 Sb_2O_3 （三氧化二銻）所組成之群組。

在另一實施方式中，支撐體改性劑是一種鹼性支撐體改性劑。化學物種（例如鹼金屬和鹼土金屬）的存在通常被認為是呈鹼性，傳統上被認為不利於觸媒的性能。然而此等物種的存在令人驚訝和意想不到地可能有益於觸媒的性能。在一些實施方式中，此等物種可作為觸媒促進劑或酸性觸媒結構（例如，層狀或片狀矽酸鹽，像是蒙脫石）的必要部分。如果沒有被理論所約束的話，一般推測此等陽離子與產生酸度之物種產生強偶極性。

可以包含於觸媒中的額外改性劑，例如有硼、鋁、鎂、鋯、和鉛。

在一些實施方式中，支撐體的表面積可以是至少 1 平方米 /克，例如，至少 20 平方米/克或至少 50 平方米 /克，而該表面積係用 BET 法測量之。觸媒支撐體可以包含孔隙，其可視情況選擇性地具有從 5 奈米（nm）到 200 奈米的平均孔徑，例如，從 5 奈米到 50 奈米或從 10 奈米到 25 奈米。觸媒其可視情況選擇性地具有平均孔隙體積為 0.05 立方厘米 /克至 3 立方厘米 /克，例如，從 0.05 立方厘米 /克至 0.1 立方厘米 /克，或從 0.08 立方厘米 /克至 0.1 立方厘米 /克，而該孔隙體積係用 BET 法測量之。較佳者為，至少有 50%，例如，至少 70%或至少 80%的孔隙體積或表面積係由具有上面所討論的直徑的孔隙提供。將在下面討論孔隙的形成和/或可以被孔隙改性劑予以修改。在另一實施方式中，微孔對大孔的比率範圍從 19：1 至 5.67：1，例如，從 3：1 到 2.33：1。微孔是指直徑低於 2 奈米的孔隙，而在微孔的運動可以由活化的擴散描述之。中孔是指直徑高於 2 奈米而低於 50 奈米的孔隙。流經中孔可用"努德森擴散"（Knudson diffusion）描述之。大孔是指直徑高於 50 奈米的孔隙，流經大孔可以可用本體擴散（bulk diffusion）描述之。因此，在一些實施方式中，較佳者為以反應物和產物進出孔隙的擴散速度來平衡表面積、孔徑分佈、觸媒或支撐體粒子的大小和形狀、和反應速率，以便最佳化（optimize）催化性能。

對所屬技術領域中具有通常知識者即瞭解支撐體材料，如果包含在本發明的觸媒中，較佳者為這樣選擇，使得在用於形成所欲產物，例如，丙烯酸或丙烯酸烷酯，的製程條件下，該觸媒系統具有適當活性、選擇性和穩定強勁性。此外，本發明的觸媒中所包含的活性金屬和/或焦磷酸鹽可分散在整個支撐體，包覆在支撐體的外層（似蛋殼）或塗佈在支撐體的表面上。在一些實施方式中，在大孔隙（macro-）和中孔隙（meso-porous）材料的情況下，活性位點可被錨定或施加到孔隙的表面上，而該孔隙分佈在整個顆粒，因此表面位點可接觸反應物，並分佈在整個支撐體顆粒。

本發明的觸媒還可以包含其他的添加劑，其例子可以包括：用於增強成型性的模塑助劑；提高該觸媒強度的補強劑；在觸媒中用於形成適當的孔隙的孔隙形成劑或孔隙改性劑，和粘合劑。此等其他添加劑的例子包括硬脂酸、石墨、澱粉、纖維素、二氧化矽、氧化鋁、玻璃纖維、碳化矽和氮化矽。在一實施方式中，觸媒的活性相（非支撐體）包含其他添加劑。例如，活性相可包含二氧化矽，像是膠體二氧化矽。在這樣的實施方式中，二氧化矽可以存在於活性相，其用量範圍為 0.01 至 50 重量%，例如，從 0.1 重量%至 40 重量%，從 0.5 重量%至 30 重量%，從 1.0 重量%至 30 重量%，從 2 重量%至 15 重量%，或從 2 重量%至 9 重量%。就下限而言，活性相可以包含至少 0.01 重量%，例如，至少 0.1 重量%，至少 0.5 重量%，或者至少 1 重量%的二氧化矽。就上限而言，活性相可含有低於 50 重量%，例如，低於 40 重量%，低於 30 重量%，或低於 20 重量%的二氧化矽。較佳者為，這些添加劑不會對催化性能，例如，轉化率和/或活性，有不利的影響。此等各種添加劑可以加入以這樣的量，使得觸媒的物理強度不容易惡化到這樣的程度，而導致實際上變成不可能作為工業觸媒。

在一實施方式中，本發明的觸媒組成物包含孔隙改性劑。在一些實施方式中，孔隙改性劑可以是熱穩定的，並在 300°C 以下的溫度，例如，250°C 以下以下的溫度，有很大的蒸氣壓。在一實施方式中，於約 150°C 至約 250°C 之間，例如，約 150°C 至約 200°C 之溫度下，孔隙改性劑的蒸氣壓力至少為 0.1 千帕（kPa），

例如，至少為 0.5 千帕。在其他實施方式中，孔隙改性劑可被熱分解，或燒掉，而產生孔隙。例如，被燒毀的改性劑可以是纖維素衍生的材料，例如花生殼。

在一些實施方式中，孔隙改性劑具有相對高的熔點，例如，高於 60°C，像是，高於 75°C，因此，在壓縮觸媒前體成為彈丸、錠片、或顆粒，它並沒有熔化。較佳者為，孔隙改性劑包含相對純的材料，而不是混合物。因此，在形成彈丸或錠片的製程中，較低熔點成分不會在壓縮下液化。例如，孔隙改性劑是一種脂肪酸，在壓縮下脂肪酸混合物中較低熔點的成分可成為液體而移除。如果在彈丸或錠片的壓縮製程中發生此種現象，液體的流動可能會擾亂孔隙結構，並在觸媒組成物中產生非所欲的作為孔徑的函數（應變數）之孔隙容積分佈。在其他實施方式中，孔隙改性劑在低於其熔點的溫度下有顯著的蒸氣壓，從而使它們可以藉由昇華成為運載氣體而予以移除。

例如，孔隙改性劑可以是脂肪酸，相應的通式為 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ ，式中 $x > 8$ 。脂肪酸的實例包括硬脂酸（ $x = 16$ ），棕櫚酸（ $x = 14$ ），月桂酸（ $x = 10$ ），肉豆蔻酸（ $x = 12$ ）。也可以使用這些酸的酯和這些酸的醯胺或其他官能化形式，例如，硬脂醯胺〔 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{CONH}_2$ 〕。合適的酯類包括甲基酯，以及甘油酯，例如硬脂酸甘油酯（甘油三硬脂酸酯）。可以使用脂肪酸的混合物，但基本上純的酸，特別是硬脂酸，通常是優於混合物。

此外，雖然脂肪酸和脂肪酸衍生物通常是較佳的，但是也適合使用能滿足上面討論的功能要求的其他組成物作為孔隙改性劑。其他較佳的孔隙改性劑包括但不限於多核有機化合物，例如萘、石墨、天然燒盡成分，例如纖維素和纖維素衍生物、纖維素衍生的材料，例如澱粉和磨碎的堅果殼、像是核桃粉、自然和合成的低聚物和聚合物，例如聚乙烯，聚乙烯醇類和聚丙烯酸類和其酯類。

觸媒的製備

在一些實施方式中，觸媒是未承載於支撐體的，而觸媒組成物的形成係藉由含括以下步驟的製程：使鈦鹽、鎢鹽、和（預定量的）鈳前體，例如，可溶性 NH_4VO_3 接觸，以形成濕的觸媒前體。較佳者為，製程進一步包括乾燥該濕的觸

媒前體，以形成乾燥的觸媒組成物之步驟。乾燥的觸媒組成物包含上面所討論的成分。鈦鹽、鎢鹽和釩前體的量是這樣確定的，使所得到的乾燥觸媒組成物具有釩對鈦的莫耳比至少 0.02 : 1，例如，至少 0.05 : 1，至少 0.10 : 1，至少 1 : 1，至少 10 : 1，至少 30 : 1，或至少 62.5 : 1；釩對鎢的莫耳比至少 0.02 : 1，例如，至少 0.05 : 1，至少 0.10 : 1，至少 1 : 1，至少 10 : 1，至少 30 : 1，或至少 62.5 : 1。

在一實施方式中，製程可進一步包括釩前體與還原劑溶液混合，以形成釩前體溶液的步驟。在一實施方式中，還原劑溶液可以包含酸、二氧化矽、水、和/或乙二醇。在一實施方式中，酸可以是有機酸，其可被釩，例如， V^{5+} 氧化。在一實施方式中，酸可以選自由檸檬酸、草酸、硬脂酸、馬來酸、乳酸、酒石酸、乙二醇酸、丙酮酸、聚丙烯酸和它們的混合物所組成之群組。在一實施方式中，在還原劑溶液中所使用的酸不包含沒有被釩，例如， V^{5+} ，氧化之脂肪酸，例如，甲酸、醋酸、琥珀酸、以及它們的混合物。在一實施方式中，二醇可以選自由丙二醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇，及其他多元醇所組成之群組。較佳者為，所述還原劑溶液包含有機酸，例如，檸檬酸和/或草酸、膠體二氧化矽、去離子水、和乙二醇。在其他實施方式中，還原劑溶液還可以包含酮類、醛類、醇類、和酚類化合物。

在一實施方式中，濕觸媒前體的形成還包括添加粘合劑，其可能有助於形成孔隙和/或可提高所生成觸媒組成物的強度。因此，接觸步驟可包括使粘合劑，例如，粘合劑溶液，與鈦鹽、鎢鹽、和/或釩前體溶液接觸，以形成濕的觸媒組成物。在一實施方式中，粘合劑可以選自由纖維素、甲基纖維素、羧甲基纖維素、醋酸纖維素、纖維素-衍生之材料、例如澱粉、和兩種或更多種上述多醣類的組合所組成之群組。在一實施方式中，可以使用氧化物，例如，二氧化矽，作為粘合劑。在一實施方式中，所述觸媒組成物包含至少 3 重量%的粘合劑，例如，至少 5 重量%或至少 10 重量%的粘合劑。在一實施方式中，可以加入酸，例如，磷酸，到濕的觸媒組成物。

較佳者為，依據本發明的一實施方式中，在磷酸化，亦即加磷酸溶液之前，添加鎢前體至濕觸媒混合物中。以此種方式，實際上摻入鎢於觸媒活性相的金屬磷酸鹽基體中。已經發現，和傳統 V-Ti-P-O（釩-鈦-磷-氧）觸媒相比或甚至和那些在磷酸化之後，與鎢化合物，例如三氧化鎢，經物理混合，的傳統觸媒相比，在金屬磷酸化之前添加鎢可顯著改進的催化活性。在一實施方式中，和在磷酸化基體中沒有鎢的對照 V-Ti-P-O 觸媒比較，使用所得到的觸媒意外地提高丙烯酸產率 30%。

在一實施方式中，製程可以進一步包括煅燒該乾燥的觸媒，其較佳者為依據溫度分佈曲線進行。舉例而言，溫度分佈曲線圖包含上升的階梯溫度分佈曲線，其包含多個上升的保持溫度。在兩個保持溫度之間，溫度升高速率係從 1°C 至 10°/每分鐘。較佳者為保持溫度包括第一、第二、第三、和第四保持溫度。第一保持溫度範圍可以從 150°C 至 300°C，例如，從 175°C 至 275°C，較佳者為是約 160°C。第二保持溫度範圍可以從 250°C 至 500°C，例如，從 300°C 至 400°C，較佳者為約 250°C。第三保持溫度範圍可以從 300°C 至 700°C，例如，從 450°C 至 650°C，較佳者為是約 300°C。第四保持溫度範圍可以從 400°C 至 700°C，例如，從 450°C 至 650°C，較佳者為約 450°C。當然，其他的溫度分佈曲線可以是合適的。可以在惰氣氛圍中，於所需的溫度下，藉由空氣或含氧氣體煅燒混合物。在煅燒步驟中或煅燒後，可添加蒸汽、烴或其他氣體或蒸汽到氛圍中，以引起物理和化學表面性質及紋理特性產生預期效果，例如增加大孔率。

在一較佳的實施方式中，溫度分佈曲線包括：

- i) 以每分鐘 10°C 的速率從室溫升溫至 160°C 加熱乾燥的觸媒組成物；
- ii) 在 160°C 加熱該乾燥的觸媒組成物經 2 小時；
- iii) 以每分鐘 3°C 的速率從 160°C 到 250°C 加熱該乾燥的觸媒組成物；
- iv) 在 250°C 加熱該乾燥的觸媒組成物經 2 小時；
- v) 以每分鐘 3°C 的速率從 250°C 到 300°C 加熱該乾燥的觸媒組成物；
- vi) 在 300°C 加熱該乾燥的觸媒組成物經 6 小時；

- vii) 以每分鐘 3°C 的速率從 300°C 到 450°C 加熱該乾燥的觸媒組成物；及
- viii) 在 450°C 加熱該乾燥的觸媒組成物經 6 小時。

在一實施方式中，觸媒成分，例如，金屬氧化物和/或磷酸鹽的前體，可以在物理上彼此結合，以形成觸媒組成物。例如可以使未煅燒的乾燥觸媒成分一起研磨，然後煅燒以形成活性觸媒。作為另一個例子，可以混合、研磨、和/或捏合觸媒成分。然後可將所形成的觸媒粉末煅燒，以形成最終的乾燥觸媒組成物。

在一實施方式中，將磷酸化劑加入到混合金屬氧化物前體，隨後煅燒之。

在一實施方式中，於水熱（hydrothermal）條件下製備觸媒，隨後煅燒之。

在觸媒承載於支撐體的實施方式中，觸媒組成物之形成係藉由支撐體（可視情況選擇適用的改性支撐體）的金屬浸漬，儘管也可以採用其他方法例如化學接枝（chemical grafting）或化學氣相沉積。

在一實施方式中，觸媒之製備包括使支撐體浸漬於金屬或它們的鹽在合適溶劑的溶液中，然後乾燥和可視情況選擇性地煅燒。以類似的方式也可以將改性劑或添加劑的溶液浸漬到支撐體上。可重複浸漬和乾燥步驟一次以上，以達成金屬、改性劑、和/或其他添加劑所需的負載量。在某些情況下，改性劑和金屬也有可能在支撐體上的活性位點競爭。因此，令人滿意的是在摻入金屬之前，先加入改性劑。如果觸媒顆粒在兩次浸漬步驟之間充分乾燥，則水溶液的多次浸漬步驟可能降低觸媒顆粒的強度。因此，較佳者為，在連續浸漬之間允許一些水分保持於觸媒中。在一實施方式中，當使用非水性溶液時，藉由合適的非水性溶液，例如，醇，例如，乙醇，中的改性劑金屬的醇鹽或醋酸鹽的溶液之一次或多次浸漬，先將改性劑和/或添加劑引入，然後進行乾燥。其後，可以通過類似的方法，使用金屬化合物的合適溶液摻入金屬。

在其他實施方式中，藉由改性劑元素化合物與二氧化矽的共膠凝（co-gelling），或共沉澱，或藉由改性劑元素鹵化物與矽的鹵化物水解，將改性劑元素摻入組成物中。藉由溶膠-凝膠製程製備二氧化矽和二氧化鋯的混合氧化物之方法被描述於 Bosman 等氏，*J Catalysis*（催化期刊），148 卷，（1994 年），660



頁，和 Monros 等氏，*J Materials Science*（材料科學期刊），28 卷，（1993 年），5,832 頁。此外，在正矽酸四乙酯（TEOS）的凝膠化中摻雜硼於二氧化矽球之方法被描述於 Jubb 和 Bowen 等氏，*J Material Science*，22 卷，（1987 年），1963-1970 頁。製備多孔二氧化矽之方法被描述於 Iler RK 氏，*The Chemistry of Silica*（二氧化矽化學）（Wiley 出版，紐約，1979 年），Brinker C J 和 Scherer G W 等人，*Sol-Gel Science*（溶膠-凝膠科學），由 Academic Press 出版（1990 年）。

在一些實施方式中，將在一個固定床反應器中使用觸媒組成物，以形成所需的產物，例如，丙烯酸或丙烯酸烷酯。因此，較佳者為使觸媒成形為有形的單元，例如，球體，顆粒劑，丸劑，粉末，粒料，或擠出物，其典型地具有最大和最小的尺寸範圍為 1 至 25 毫米，例如，從 2 到 15 毫米。凡採用浸漬技術，在浸漬前可先使支撐體成形。或者，組成物可在觸媒生產中的任何合適階段予以成形。該觸媒也可呈有效的其他形式，例如粉末或小珠，並可以依照這些形式使用。在一實施方式中，將觸媒使用於流化床反應器中。在此種情況下，可使用噴霧乾燥或噴霧熱分解，以形成觸媒。較佳者為，所得到的觸媒具有高於 300 微米，例如，高於 500 微米的顆粒尺寸。在其他情況下，觸媒可通過噴霧乾燥予以形成粉末，而該粉末可予以加工形成顆粒、擠出物等。

丙烯酸的生產

在其他實施方式中，本發明提供一種用於生產不飽和羧酸類，例如，丙烯酸類，或它們的酯（丙烯酸烷酯）之製程，其包括如下的步驟：在能有效地生產不飽和酸和/或丙烯酸酯的條件下，使烷酸接觸烯化劑，例如，亞甲基化劑。較佳者為，在本發明觸媒組成物的存在下使醋酸與甲醛反應。烷酸或烷酸的酯可以用通式 $R'-CH_2-COOR$ 表示，式中 R 和 R' 各自獨立地係氫或飽和或不飽和的烷基或芳基。舉例而言，R 和 R' 可以是含有例如 1-4 個碳原子的低碳烷基。在一實施方式中，可使用烷酸酐作為烷酸的來源。在一實施方式中，該反應係在醇，較佳者為對應於所需的酯之醇，例如，甲醇，的存在下進行。除了用在丙烯酸的生產外，

在其他實施方式中，可以採用本發明的觸媒催化其他反應。這些其他的反應的例子包括但不限於丁烷氧化成馬來酸酐，從甲醛和乙醛生產丙烯醛，從甲醛和丙酸生產甲基丙烯酸。

原料，例如，本發明的方法中所用的醋酸，可以衍生自任何合適的來源，包括天然氣、石油、煤炭、生物料等。舉例而言，通過甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化發酵、厭氣發酵等，可生產醋酸。

由於石油和天然氣價格忽起忽落，利用備用碳源來生產醋酸和例如甲醇和一氧化碳之中間體的方法，已引起越來越大的興趣。特別是，當石油價格比天然氣較高時，由任更容易取得的碳源所衍生的合成氣（"syngas"）生產醋酸可能成為有利。例如美國專利第 6,232,352 號揭露改裝甲醇廠以生產醋酸的方法，其全部內容在此納入做為參考。通過改裝甲醇廠，可顯著地減少或大部分消除新建醋酸廠大量的資本成本以及其所伴隨產生一氧化碳。由甲醇合成循環衍生產出之全部或部分合成氣被提供至回收一氧化碳之分離單元，然後再用於生產醋酸。在類似的方式中，氫化步驟所用的氫氣可從合成氣供給之。

在一些實施方式中，上述製程的原料可部分或全部衍生自合成氣。例如，醋酸可由甲醇和一氧化碳所形成，它們都可來自合成氣。可以藉由部分的氧化重整（oxidation reforming）或蒸汽重整（steam reforming）形成合成氣，並可以從合成氣分離一氧化碳。同樣地，用於氫化醋酸以形成乙醇粗產物的氫氣可由合成氣分離而得之。而合成氣又可轉而來自各種不同的碳源。例如，碳源可以選自由天然氣、原油、石油、煤炭、生物料及其組合所組成之群組。合成氣或氫氣也可得自生物源衍生之甲烷氣體，如垃圾填埋場或農業廢棄物生物所產生之生物源衍生甲烷氣體。

在另一實施方式中，用於氫化步驟之醋酸可從生物料發酵形成。發酵製程中較佳者為採用醋化（acetogenic）製程或藉由同質醋化（homoacetogenic）微生物來使糖發酵而產生醋酸，以及產生如果存有的話，也會是很少的作為副產物之二氧化碳。發酵製程的碳效率較佳者為高於 70%，高於 80%或高於 90%，而傳統

的酵母製程其通常碳效率約為 67%。可視情況選擇地，用於發酵製程的微生物為一菌屬（genus）選自由梭狀芽孢桿菌、乳酸桿菌、摩雷拉梭狀芽孢桿菌、嗜熱性嫌氣性細菌、丙酸菌、丙酸梭狀芽孢桿菌、革蘭氏陰性厭氧菌和絲桿菌所組成之群組，且尤其是菌種（species）係選自由蘋果酸梭菌、酪酸梭菌、摩雷拉嗜熱性梭菌、奇韋嗜熱性嫌氣性細菌、德布魯基乳酸菌、丙酸細菌、丙酸螺旋菌、蘇辛尼克厭氧菌、乳酸菌類桿菌和內切葡聚糖酶桿菌所組成之群組。在這個製程中可視情況選擇性地全部或部分來自生物料未發酵的殘留物，例如：木酚素（lignans），可氣化形成氫氣，其可用於本發明之氫化步驟。形成醋酸之典型發酵製程揭露於美國專利號 6,509,180； 6,927,048； 7,074,603； 7,507,562； 7,351,559； 7,601,865； 7,682,812； 和 7,888,082，其全部內容在此納入參考。另見美國專利申請公開案號 2008/0193989 和 2009/0281354，其全部內容在此納入參考。

例如，生物料可包含但不限於，農業廢棄物、森林產物、草及其他纖維素材料、木材採伐殘留物、軟木片、硬木片、樹枝、樹樁、樹葉、樹皮、鋸木屑、不合格紙漿、玉米、玉米秸稈、小麥秸稈、稻草、甘蔗殘留物、柳枝稈、芒草、動物糞便、城市垃圾、城市生活污水、商業廢物、葡萄殘留物、杏仁殼、核桃殼、椰子殼、咖啡殘留物、草顆粒、草球、木球、紙板、紙張、塑料和布料。參見，例如，美國專利第 7,884,253 號，其全部內容在此納入參考。另一生物料源是黑液（black liquor），一種稠密、暗色的液體，其為木材轉化成木漿的卡夫製程之副產物，然後將其乾燥，以製造紙。黑液為木質素殘留物、半纖維素和無機化學品的水溶液。

美國再發證專利 RE35,377 號，在此也納入參考，其提供藉由炭素材料，例如像是石油、煤炭、天然氣和生物料轉化來生產甲醇之方法。這個製程包含固體和/或液體炭素材料之氫化氣化（hydrogasification）以獲取製程氣體，其藉由額外天然氣進行蒸汽熱解而形成合成氣。合成氣轉化為甲醇，該甲醇再經羰基化則可得醋酸。該方法也同樣地可產生氫氣，其如上所述可用於本發明。美國專利第

5,821,111 號，其中揭示廢棄生物料通過氣化轉化成合成氣的製程，和美國專利第 6,685,754 號揭示含氫氣體態組成物，例如包含氫氣和一氧化碳之合成氣之製法，其全部內容在此納入參考。

饋入氫化反應的醋酸也可包含其他羧酸類及其酸酐類，以及乙醛和丙酮。較佳者為合適的醋酸進料流包含一種或更多種化合物選自由醋酸、醋酐、乙醛、醋酸乙酯、及其混合物所組成之群組。這些其他化合物也可在本發明的製程中被氫化。在一些實施方式中，羧酸類，例如丙酸或其酸酐的存在，可以是有益於生產丙醇。水也可存在於醋酸進料中。

適合用於生產醋酸的甲醇羰基化製程被描述於美國專利號 7,208,624；7,115,772；7,005,541；6,657,078；6,627,770；6,143,930；5,599,976；5,144,068；5,026,908；5,001,259 和 4,994,608，所有這些均在此納入參考。

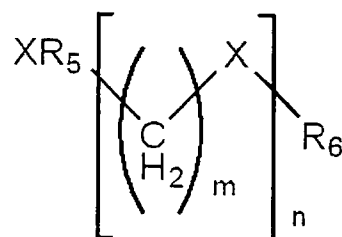
在一種可視情況選擇性的實施方式中，在縮合反應中使用的醋酸含有醋酸，還可以包含其他羧酸，例如丙酸，酯類，和酸酐類，以及乙醛和丙酮。在一實施方式中，送入氫化反應的醋酸包含丙酸。例如在醋酸進料流中丙酸的含量範圍可以從 0.001 重量%至 15 重量%，像是，從 0.125 重量%至 12.5 重量%，從 1.25 重量%至 11.25 重量%，或從 3.75 重量%至 8.75 重量%。因此，醋酸進料流可以是一種粗醋酸進料流，例如，一種較少精製的醋酸進料流。

如本文所用，“烯化劑”是指適合與烷酸，例如，醋酸，反應，以形成不飽和酸，例如丙烯酸，或丙烯酸烷酯的醛或醛前體。在較佳的實施方式中，烯化劑係一種亞甲基化劑，例如甲醛，較佳者為能夠添加亞甲基（ $=CH_2$ ）於有機酸中。其他烯化劑可以包括，例如，乙醛、丙醛以及丁醛。

烯化劑，例如，甲醛，可以來自任何合適的來源。典型性來源可包括，例如，甲醛水溶液、來自甲醛乾燥製程的無水甲醛、三噁烷（trioxane）、甲二醇（methlene glycol）之二醚、和多聚甲醛。在一較佳的實施方式中，甲醛經由甲醇氧化製程產生，其中甲醇和氧氣反應產生甲醛。

在其他實施方式中，烯化劑是一種作為甲醛來源的化合物。若使用不自由或弱絡合的形式的甲醛，則甲醛將在縮合反應器中現場形成，或在縮合反應器之前的另一反應器中形成。因此，例如，三噁烷可以在惰性材料上，或在溫度超過 350°C 的空管，或在超過 100°C 藉由酸觸媒，分解而形成甲醛。

在一實施方式中，烯化劑如式 (I) 所示：



在該式中， R_5 和 R_6 可各自獨立地選自 C_1 - C_{12} 烴類，較佳者為 C_1 - C_{12} 烷基、烷氧基、烯基或芳基、或氫。較佳者為， R_5 和 R_6 各自獨立地係 C_1 - C_6 烷基或氫，最較佳者為甲基和/或氫。 X 可以是氧或硫，較佳者為氧；和 n 係從 1 到 10 的整數，較佳者為 1 至 3。在一些實施方式中， m 係 1 或 2，較佳者為 1。

在一實施方式中，式 I 化合物可以是在水的存在下甲醛與甲醇的平衡反應產物。在這樣的情況下，式 I 化合物可以是一種合適的甲醛來源。在一實施方式中，甲醛來源包括任何平衡組成物。甲醛來源的例子包括但並不限於甲縮醛 (methylal, 1,1-二甲氧基甲烷)；聚氧化甲烯 (polyoxymethylene) $[-(\text{CH}_2\text{-O})_i-]$ ，其中 i 係從 1 至 100；福馬林 (formalin)；及其他平衡組成物，例如甲醛、甲醇、和丙酸甲酯的混合物。在一實施方式中，甲醛來源係選自由 1,1-二甲氧基甲烷；甲醛和甲醇的高級縮醛類 (higher formals)，及 $\text{CH}_3\text{-O}-(\text{CH}_2\text{-O})_i\text{-CH}_3$ (式中 i 係 2) 所組成之群組。

烯化劑可以配用或不配用有機或無機溶劑。

“福馬林”一詞是指甲醛、甲醇和水的混合物。在一實施方式中，福馬林包含從 25 重量%至 65 重量%的甲醛；從 0.01 重量%到 25 重量%的甲醇，以及從 15 重量%至 70 重量%的水。在使用甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物之情況下，該混合物包含低於 10 重量%的水，例如，低於 5 重量%或低於 1 重量%的水。

在一些實施方式中，縮合反應可達到良好的醋酸轉化率和對丙烯酸酯類產物良好的選擇率和產率。就本發明目的而言，“轉化率”一詞是指在進料中的醋酸轉換成醋酸以外之化合物量。轉化率以在進料中醋酸之莫耳百分率表示。轉化率至少可以至少有 15 莫耳%，例如，至少有 25 莫耳%，至少有 40 莫耳%，或至少有 50 莫耳%。在另一實施方式中，該反應可以進行，其中醋酸對烯化劑的莫耳比至少為 0.50 : 1，例如，至少為 1 : 1。

選擇率是基於轉化醋酸的莫耳百分比。應當理解的是從醋酸轉化的每種化合物有一個自主的選擇率，且選擇率和轉化率無關。例如，如果 30 莫耳%轉化的醋酸轉化為丙烯酸，則丙烯酸的選擇率將是 30 莫耳%。較佳者為，觸媒對丙烯酸酯類產物，例如，丙烯酸和丙烯酸甲酯，的選擇率為至少 30 莫耳%，例如，至少 50 莫耳%，至少 60 莫耳%，或至少 70 莫耳%。在一些實施方式中，對丙烯酸的選擇率為至少 30 莫耳%，例如，至少 40 莫耳%，或至少 50 莫耳%；和/或對丙烯酸甲酯的選擇率是至少 10 莫耳%，例如，至少 15 莫耳%，或至少 20 莫耳%。

“產率”一詞，例如本文所用，是指在縮合製程中每升所用觸媒每小時所形成的一特定產物，例如，丙烯酸酯類產物，之克數。產率較佳者為每升觸媒每小時形成至少 20 克的丙烯酸酯類產物，例如，每升觸媒每小時形成至少 40 克的丙烯酸酯類產物或每升觸媒每小時形成至少 100 克的丙烯酸酯類產物。就範圍而言，產率較佳者為每升觸媒每小時從 20 至 800 克的丙烯酸酯類產物，例如為每升觸媒每小時從 100 到 600 克的丙烯酸酯類產物，或每升觸媒每小時從 200 到 400 克的丙烯酸酯類產物。

如上所述，本發明的觸媒組成物提供醋酸的高轉化率。有利的是，達成這些高的轉化率，同時保持對所需的丙烯酸酯類產物，例如，丙烯酸和/或丙烯酸甲酯的選擇率。其結果是，和傳統觸媒的傳統產率相比，丙烯酸酯類產物的產率提高。

本發明的製程的較佳實施方式對不被期待的產物，例如一氧化碳和二氧化碳，也有低的選擇率。這些不被期待的產物之選擇率較佳者為低於 30%，例如，

低於 20% 或低於 10%。尤佳者為，這些不被期待的產物不可檢測出來的。烷烴類，例如，乙烷，之形成可以是低的，理想上低於 2%，低於 1%，或低於 0.5% 的通過觸媒之醋酸被轉換成烷烴，而烷烴除了作為燃料外並沒有多大價值。

烷酸或其酯和烯化劑可分別饋入或經預混合後才饋入到含有觸媒的反應器。該反應器可以是任何合適的反應器。較佳者為，反應器包括一個固定床反應器，也可以採用其他的反應器，例如連續攪拌釜式反應器或流化床反應器。

在一些實施方式中，烷酸，例如，醋酸，而烯化劑，例如，甲醛，被供給到反應器中，其中烷酸對烯化劑莫耳比至少為 0.25 : 1，例如，至少為 0.75 : 1，或至少為 1 : 1。就範圍而言，烷酸對烯化劑的莫耳比範圍可從 0.50 : 1 至 10 : 1，或從 0.75 : 1 至 5 : 1。在一些實施方式中，烷酸和烯化劑的反應係在化學計量過量的烷酸存在下進行。在這些情況下，可以改進丙烯酸酯的選擇率。舉例而言，丙烯酸酯的選擇率可以是至少 10%，例如，至少 20%，或至少 30%，高於當反應係在過量的烯化劑存在下進行之選擇率。在其他實施方式中，烷酸和烯化劑的反應係在化學計量過量的烯化劑存在下進行。

縮合反應可以在至少 250°C，例如，在至少 300°C，或至少 350°C 的溫度下進行。就範圍而言，反應溫度範圍可以從 200°C 至 500°C，例如，從 300°C 至 400°C，或從 350°C 至 390°C。反應壓力沒有特別的限制，該反應通常是接近大氣壓的壓力下進行。在一實施方式中，反應進行的壓力範圍可以從 0 千帕至 4,100 千帕，例如，從 3 千帕至 345 千帕，或從 6 千帕至 103 千帕。

存在於反應器中的水量最多至 60 重量%，例如，最多至 50 重量%，或最多至 40 重量%。但是由於水對製程速率和分離成本上有負面影響，水量最好是予以減少。

在一實施方式中，將惰性或反應性氣體供給到反應物流。惰性氣體的例子包括，但不限於，氮、氬、氫、和甲烷。具有反應性的氣體或蒸氣的例子包括，但不限於，氧氣、碳的氧化物、硫的氧化物、和烷基鹵類。當反應性氣體例如氧氣被添加到反應器中，在一些實施方式中，可以依照所需的濃度分段添加這些氣體於整個觸媒床，以及在反應器的開始階段與其他進料成分一起饋送之。

在一實施方式中，使未反應的成分，例如羧酸和甲醛以及仍存在之惰性或反應性氣體經從所需產物中足夠分離後，再循環回到反應器。

若所需產物是由烷酸酯與甲醛反應所獲得之不飽和酯，則也可使對應酯的醇單獨或配合其他成分送入到反應器。例如，若所需產物是丙烯酸甲酯，則可以供給甲醇到反應器中。除其他影響外，醇會降低離開反應器的酸量。為了達成羧酸（例如丙酸、甲基丙烯酸）轉換成各自的酯，而不抑制觸媒的活性，沒有必要在反應器啟動就加入醇，例如，醇可以被添加在中間或接近後面。

【實施方式】

實施例 1

使用鎢鹽、鈦鹽、和釩前體，例如， NH_4VO_3 製備觸媒組成物。將細粉狀的 TiP_2O_7 固體加入到 50 毫升的去離子水，以製備 TiP_2O_7 的水懸浮液。接著，加入計算量的磷酸（85%），將懸浮液攪拌並加熱至 80°C ，且保持在該溫度下 30 分鐘。另一方面，在去離子水中加入有機酸，例如，草酸或檸檬酸，並溶解之，攪拌並加熱該溶液至約 50°C 。接著，在約 10 分鐘內小部分地加入計算量的 NH_4VO_3 和偏鎢酸鉍水合物，然後在攪拌下加熱該溶液至 80°C ，並在該溫度下保持 60 分鐘。接著，然後在攪拌的 TiP_2O_7 懸浮液中加入暗藍綠色溶液，在此溫度下保持攪拌最終的混合物另外 30 分鐘。然後藉由旋轉蒸發器蒸發最終混合物至乾固，並在 120°C 空氣中將所得到的固體進行乾燥過夜，和使用下列溫度程序煅燒：

- （1）以每分鐘 10°C 的升溫速率加熱至 160°C ，並保持在 160°C 經 2 小時；
- （2）以每分鐘 3°C 的升溫速率加熱至 250°C ，並保持在 250°C 經 2 小時；
- （3）以每分鐘 3°C 的升溫速率加熱至 300°C ，並保持在 300°C 經 6 小時；及
- （4）以每分鐘 3°C 的升溫速率加熱至 450°C ，並保持在 450°C 經 6 小時。

實施例 2

結合膠體二氧化矽和去離子水，並混合之。混合 $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 與 iPrOH （異丙醇），將此混合物加入水-膠體二氧化矽混合物中，並在室溫攪拌至少 30 分鐘。

另一方面，結合有機酸，例如，草酸或檸檬酸，和乙二醇及水，並加熱至 50℃。在此混合物中加入計算量的 NH_4VO_3 ，並在攪拌下加熱所得溶液至 80℃。在溫鈇溶液中加入計算量的偏鎢酸銨，在 80℃攪拌 15 分鐘。可視情況選擇性地，在鈇和鎢的混合物中加入甲基纖維素溶液。在 80℃攪拌該混合物 15-30 分鐘。冷卻鈇/鎢的混合物，並緩慢地加入到二氧化鈦懸浮液/凝膠。在室溫攪拌混合物至少 15 分鐘。加入計算量的磷酸（85%）溶液，並攪拌所得溶液。在 120℃乾燥烘箱中蒸發最終混合物至乾固過夜。使用實施例 1 的溫度分佈，將所得的固體進行煅燒。

研究鈇、鎢和/或鈦對所得觸媒的表面積、孔隙體積、及孔徑的影響。依照實施例 2 之細節，使用檸檬酸製備觸媒 1 和 2。表 2 顯示觸媒 1 和 2 的表面積、孔隙體積和孔徑。觸媒 1 之鈇：鎢：鈦比為 6.12：0.87：4，而觸媒 2 之鈇：鎢：鈦比為 1.75：0.25：4。

如表 2 中所顯示，觸媒 1 比觸媒 2 具有 3.5 倍以上的鈇和鎢。

表 2：觸媒組成物		
觸媒	觸媒配方	配製詳情
1	$\text{V}_{6.12}\text{W}_{0.87}\text{Ti}_4\text{P}_{16}\text{O}_{62}$	檸檬酸、乙二醇、5.8% SiO_2
2	$\text{V}_{1.75}\text{W}_{0.25}\text{Ti}_4\text{P}_{11}\text{O}_{40}$	檸檬酸、乙二醇、5.8% SiO_2

實施例 3

使包含醋酸、甲醛。甲醇、水、氧氣、和氮氣的反應進料通過包含顯示於表 2 的觸媒 1-2 之固定床反應器。觸媒 1-2 的反應條件：反應器溫度為 375℃、GHSV（每小時氣體空間流速）為 2,000/小時、總的有機物 32 莫耳%、醋酸和甲醛的莫耳比率為 1.5、氧氣 4.8%、水 7.2 莫耳%、供給總氮氣 56 莫耳%；並饋入三噁烷作為福馬林。產出丙烯酸和丙烯酸甲酯（統稱為“丙烯酸酯類產物”）。在不同的反應時間點測定觸媒 1-3 的醋酸轉化率、丙烯酸酯選擇率、丙烯酸酯產率、和丙烯酸酯時空收率。在相同的條件下也測試商業 VPO（鈇-磷-氧）對照觸媒 A 和對照觸媒 B。其結果顯示於表 3。

表 3：丙烯酸酯（類產物）的生產					
觸媒	運行時間 (小時)	醋酸轉化 率(%)	丙烯酸酯選 擇率(%)	丙 烯 酸 酯 產率(%)	丙烯酸酯時空收 率(克/小時/ 升)
1	0.5	47	85	40	517
	1.5	46	85	39	509
	2.5	46	86	40	515
	3.1	45	86	39	506
	17.4	42	84	35	462
	19.4	42	84	35	456
	20.3	40	88	35	462
2	0.5	35	83	29	384
	1.5	35	83	29	377
	2.5	35	83	29	382
	3.1	35	82	28	371
	17.4	32	81	26	345
	18.4	33	81	26	345
	19.4	33	80	26	345
	20.3	33	81	27	350
VPO 對照 觸媒 A	0.8	27	85	23	304
	1.7	24	94	22	289
	2.7	23	95	22	280
	3.9	22	97	21	277
VPO 對照 觸媒 A	0.8	22	90	20	255
	1.7	22	90	19	253
	2.7	22	87	19	251
	3.9	22	90	19	254



在不同的反應時間點測定觸媒 1 及 2 和對照觸媒 A 及 VPO 對照觸媒 B 之醋酸轉化率、丙烯酸酯選擇率、丙烯酸酯產率、和丙烯酸酯的時空收率。對照觸媒 A 係市售 VPO 觸媒，而對照觸媒 B 係使用檸檬酸、乙二醇、二氧化矽和 10% 的甲基纖維素製備之。觸媒 1 和 2，它們都包含釩、鎢和鈦，意外地優於對照觸媒 A 和對照觸媒 B，其為傳統的無鎢和無鈦的市售釩觸媒。觸媒 1 和 2 顯示比對照觸媒 A 和對照觸媒 B 更好的醋酸轉化率，丙烯酸酯產率，和丙烯酸酯的 STY（時空收率）。具體而言，觸媒 1 和 2 顯示初始醋酸轉化率分別為 47% 和 35%。比較而言，對照觸媒 A 和對照觸媒 B 顯示初始醋酸轉化率分別為 27% 和 22%。

此外，令人驚訝的是觸媒 1 和 2 歷經長時間保持穩定的醋酸轉化率，丙烯酸酯的選擇率，丙烯酸酯產率，和丙烯酸酯時空收率，亦即，觸媒 1 和 2 如果存有的話，也會是很少的觸媒鈍化。觸媒 1，例如，初始的醋酸轉化率為 47%，並在 20.3 小時的過程降低至 40%；而觸媒 2 初始的醋酸轉化率為 35% 並在 20.3 小時的過程降低至 33%。比較而言，對照觸媒 A 初始的醋酸轉化率為 27%，只經 3.9 小時，就減小到 22%。因此，如數據所顯示，觸媒 1 和 2 優於市售的 VPO 觸媒。

實施例 4

表 4 顯示觸媒 3-8，其中每一種均是藉由實施例 2 製備方法所製備的觸媒 VWTiPO（釩-鎢-鈦-磷-氧）。

表 4：觸媒組成物

觸媒	觸媒配方	配製詳情
3	$V_{10}W_{1.0}Ti_4P_{20.2}O_{84}$	草酸, 乙二醇, 8.3% 二氧化矽
4	$V_{10}W_{0.16}Ti_6P_{24.4}O_{96}$	草酸, 乙二醇, 8.0% 二氧化矽
5	$V_{10}W_{1.0}Ti_4P_{20.2}O_{84}$	草酸, 乙二醇, 8.5% 二氧化矽, 10% 甲基纖維素
6	$V_{10}W_{1.0}Ti_4P_{20.2}O_{84}$	檸檬酸, 乙二醇, 5.8% 二氧化矽, 10% 甲基纖維素
7	$V_{10}W_{0.16}Ti_4P_{20.1}O_{81}$	檸檬酸, 乙二醇, 5.8% 二氧化矽, 10% 甲基纖維素
8	$V_{10}W_{0.16}Ti_{10}P_{33}O_{128}$	檸檬酸, 乙二醇, 5.8% 二氧化矽, 10% 甲基纖維素

藉由草酸和 8.0 至 8.5% 的二氧化矽製備觸媒 3-5。使用檸檬酸和 5.8% 的二氧化矽製備觸媒 6-8。觸媒 5-8 還包含 10% 的甲基纖維素，而觸媒 3 和 4 不含甲基纖維素。觸媒 3，5，和 6 具有釩（V）：鎢（W）：鈦（Ti）之比為 10：1.0：4。觸媒 4 具有釩（V）：鎢（W）：鈦（Ti）之比為 10：0.16：6。觸媒 7 具有釩（V）：鎢（W）：鈦（Ti）之比為 10：0.16：4。觸媒 8 具有釩（V）：鎢（W）：鈦（Ti）之比為 10：0.16：10。

實施例 5

使包含醋酸、甲醛、甲醇、水、氧氣、和氮氣的反應進料通過裝有在表 4 中顯示的觸媒 3-8 之固定床反應器。在反應器溫度為 375°C，並且每小時氣體空間流速（GHSV）為 2000/小時，總有機物 32 莫耳%，醋酸和甲醛的比率為 1.5，氧氣 4.8%，水 7.2 莫耳%，總氮氣 56 莫耳%，供給三噁烷作為福馬林之條件下進行觸媒 3-8 的反應。生產丙烯酸和丙烯酸甲酯（統稱為“丙烯酸酯類產物”）。在不同的反應時間點測定觸媒 3-8 的醋酸轉化率、丙烯酸酯選擇率、丙烯酸酯產率、和丙烯酸酯時空收率。也在相同的條件下進行商業 VPO 對照觸媒 A 測試。其結果顯示於表 5。

表 5：丙烯酸酯（類產物）生產

觸媒	運行時間 (小時)	醋酸轉化率 (%)	丙烯酸酯選 擇率 (%)	丙烯酸酯產 率(%)	丙烯酸酯時空收 率(克/小時/ 升)
3	0.5	27	81	22	287
	1.4	28	81	22	296
	2.0	28	82	23	303
	16.3	28	81	23	303
	17.3	28	81	23	305
	18.0	28	81	23	304
	平均	28	81	23	300
4	0.5	30	88	26	348
	1.4	32	89	28	369
	2.0	32	89	28	373
	16.3	34	87	29	387
	17.3	34	88	30	396
	18.0	34	88	30	393
	平均	33	88	29	378
5	0.5	35	90	31	409
	1.5	35	90	31	409
	2.7	35	90	31	410
	3.8	35	89	31	408
	22.4	36	90	32	422
	23.6	35	93	33	430
	24.7	35	95	33	435
	25.7	37	87	32	421
	平均	35	90	32	418
6	0.5	37	84	31	406
	1.5	35	84	30	394

	2.3	35	84	29	388
	17.1	36	83	30	391
	18.3	35	84	30	392
	19.3	35	83	29	389
	平均	36	84	30	393
7	2.3	30	82	24	323
	3.5	30	83	25	328
	17.1	30	82	24	323
	18.4	29	83	25	326
	19.6	29	82	24	320
	平均	30	83	24	324
8	0.7	26	86	22	297
	1.6	27	85	23	300
	2.4	27	86	24	311
	17.5	30	83	25	336
	18.6	31	85	26	345
	19.8	31	83	26	340
	平均	29	85	24	321
VPO 對照觸 媒 A	0.8	27	85	23	304
	1.7	24	94	22	289
	2.7	23	95	22	280
	3.9	22	97	21	277
	平均	24	93	22	287

觸媒 3-8，所有這些觸媒都含有鈳、鎢和鈦，意外地優於對照觸媒 A，其為傳統的無鎢和無鈦的市售鈳觸媒。例如，觸媒 3-8 顯示平均醋酸轉化率分別為 28 %、33%、35%、36%、30%、和 39%，而對照觸媒 A 顯示平均醋酸轉化率只有 24%。另外，觸媒 3-8 顯示平均丙烯酸酯”時空收率”（STY）分別為 300 克/小時/升、378 克/小時/升、418 克/小時/升、393 克/小時/升、324 克/小時/升、和 321 克/



小時/升，而對照觸媒 A 顯示平均 STY 只有 287 克/小時/升。此外，觸媒 3-8 顯示平均丙烯酸酯產率分別為 23%、29%、32%、30%、24%和 24%，而對照觸媒 A 顯示的平均產率只有 22%。

令人驚訝和意外的是，如所示，在很長的時間內，所有的觸媒 3-8 保持穩定或增加的醋酸轉化率，丙烯酸酯選擇率，丙烯酸酯產率，和丙烯酸酯時空收率，觸媒 3-8 幾乎顯示沒有任何的觸媒鈍化。舉例來說，歷經 18.0 小時，觸媒 3 的醋酸轉化率保持在 27%和 28%之間。歷經 18.0 小時，觸媒 4 的醋酸轉化率從 30%增長至 34%。同樣，歷經 25.7 小時，觸媒 5 的醋酸轉化率保持在 35%和 37%之間。此外，歷經 18.0 小時，觸媒 6 的醋酸轉化率保持在 35%到 37%之間。同樣，歷經 19.6 小時，觸媒 7 的醋酸轉化率保持在 29%至 30%之間。歷經 19.8 小時，觸媒 8 的醋酸轉化率從 26%增加至 31%。

比較而言，只經 3.9 小時，對照觸媒 A 的醋酸轉化率顯著地由 27%下降至 22%。

如表 5 所顯示，觸媒 3-8 有穩定的丙烯酸酯產率和丙烯酸酯時空收率。例如，觸媒 3 的丙烯酸酯產率在 22%至 23%之間，丙烯酸酯時空收率在 287 克/小時/升和 305 克/小時/升之間。觸媒 4 的丙烯酸酯產率在 26%至 30%之間，而丙烯酸酯的時空收率從 348 克/小時/升增加至 396 克/小時/升之間。觸媒 5 的丙烯酸酯產率在 31%至 33%之間，而丙烯酸酯的時空收率在 408 克/小時/升和 435 克/小時/升之間。觸媒 6 的丙烯酸酯產率在 29%至 31%之間，而丙烯酸酯的時空收率在 388 克/小時/升和 406 克/小時/升之間。觸媒 7 的丙烯酸酯產率在 24%至 25%之間，而丙烯酸酯的時空收率在 320 克/小時/升和 328 克/小時/升之間。觸媒 8 的丙烯酸酯產率在 22%至 26%之間，而丙烯酸酯的時空收率在 297 克/小時/升和 345 克/小時/升之間。

因此，如顯示的數據，包含釩、鎢和鈦的觸媒 3-8，優於市售的 VPO 觸媒。

實施例 6

表 6 顯示觸媒的 9-12，其中每種均為藉由實施例 2 的製備方所製備的觸媒 VWTiPO。

表 6：觸媒組成物		
觸媒	觸媒配方	配製詳情
9	$V_{10}W_{1.0}Ti_{0.16}P_{11.9}O_{55}$	草酸, 乙二醇, 8.2%二氧化矽
10	$V_{10}W_{1.0}Ti_{0.16}P_{11.9}O_{55}$	草酸, 乙二醇, 8.5%二氧化矽, 10%甲基纖維素
11	$V_{10}W_{1.0}Ti_{0.16}P_{11.9}O_{55}$	檸檬酸, 乙二醇, 5.8%二氧化矽, 10%甲基纖維素
12	$V_{10}W_{0.16}Ti_{0.16}P_{11.6}O_{52}$	檸檬酸, 乙二醇, 5.8%二氧化矽, 10%甲基纖維素

分別使用草酸、乙二醇、8.2%和 8.5%的二氧化矽，製備觸媒 9 和 10。使用檸檬酸、乙二醇、和 5.8%的二氧化矽製備觸媒 11 和 12。觸媒 10-12 還包含 10%的甲基纖維素，而觸媒 9 是不含甲基纖維素的。觸媒 9，10，和 11 的釩（V）：鎢（W）：鈦（Ti）之比為 10：1.0：0.16。觸媒 12 的釩（V）：鎢（W）：鈦（Ti）之比為 10：0.16：0.16。

實施例 7

使包含醋酸、甲醛、甲醇、水、氧氣、和氮氣的反應進料通過含有表 6 所顯示的觸媒 9-12 之固定床反應器。觸媒 9-12 的反應條件包括反應器溫度為 375°C，GHSV（每小時氣體空間流速）為 2000/小時，總有機物 32 莫耳%，醋酸和甲醛的比率為 1.5，氧氣 4.8%，水 7.2 莫耳%，供給總氮氣 56 莫耳%，和饋入三噁烷作為福馬林。產生丙烯酸和丙烯酸甲酯（統稱為“丙烯酸酯類產物”）。在不同反應時間點測定觸媒 9-12 的醋酸轉化率、丙烯酸酯的選擇率、丙烯酸酯產率、和丙烯酸酯的時空收率。也在相同的條件下進行測試商業 VPO 對照觸媒 A。其結果顯示於表 7 中。

表 7：丙烯酸酯（類產物）生產					
觸媒	運行時間 (小時)	醋酸轉化 率(%)	丙烯酸酯 選 擇率 (%)	丙烯酸酯產 率(%)	丙烯酸酯時空收 率 (g/hr/L)
9	0.5	20	88	18	234
	1.5	21	88	18	238
	2.3	21	87	18	240
	17.1	21	86	18	239
	18.3	21	87	19	244
	19.3	21	87	18	241
	平均	21	87	18	239
10	0.5	33	87	29	383
	1.5	33	87	29	386
	2.7	34	87	29	388
	3.8	34	87	29	390
	22.4	34	85	29	387
	23.6	34	86	29	389
	24.7	35	85	29	390
	25.7	34	85	29	387
	平均	34	86	29	388
11	2.3	44	80	35	454
	3.5	44	81	35	455
	17.1	43	80	34	442
	18.4	43	81	35	451
	19.6	43	81	35	450
	平均	43	81	35	450

12	0.7	28	86	24	318
	1.6	28	87	25	324
	2.4	28	87	25	325
	17.5	28	85	24	312
	18.6	28	86	24	314
	19.8	28	86	24	313
	平均	28	86	24	318
VPO 對 照 觸媒 A	0.8	27	85	23	304
	1.7	24	94	22	289
	2.7	23	95	22	280
	3.9	22	97	21	277
	平均	24	93	22	287

觸媒 9-12，所有這些觸媒都含有釩、鎢、鈦，意外地超越對照觸媒 A，其為傳統的不含鎢和不含鈦的 VPO 觸媒。例如，觸媒 10-13 顯示平均醋酸轉化率分別有 21%、34%、43%、和 28%，而對照觸媒 A 顯示平均只有 24% 的醋酸轉化率。此外，觸媒 9-12 的平均丙烯酸酯時空收率分別展示 239 克/小時/升，388 克/小時/升，450 克/小時/升，和 318 克/小時/升，而對照觸媒 A 顯示的平均收率只有 287 克/小時/升。此外，觸媒 9-12 分別顯示平均丙烯酸酯產率 18%，29%，33% 和 24%，而對照觸媒 A 顯示平均產率只有 22%。

令人驚訝和意外的是，如所示，歷經很長的時間所有的觸媒保持穩定或增加的醋酸轉化率，丙烯酸酯選擇率，丙烯酸酯產率，和丙烯酸酯時空收率，觸媒 9-12 顯示幾乎沒有任何的觸媒鈍化。舉例來說，歷經 19.3 小時，觸媒 9 的醋酸轉化率仍然在 20% 和 21% 之間。歷經 25.7 小時，觸媒 10 的醋酸轉化率為仍然在 33% 和 34% 之間。同樣，歷經 19.6 小時，觸媒 11 的醋酸轉化率保持在 44% 和 43% 之間。此外，歷經 19.8 小時，觸媒 12 的醋酸轉化率保持在 28%。比較而言，只經 3.9 小時，對照觸媒 A 的醋酸轉化率從 27% 大幅下降至 22%。



顯現具低濃度鈦的觸媒比市售的 VPO 觸媒擁有類似的或更好的醋酸轉化率和丙烯酸酯的 STY（時空收率）。例如，觸媒 9-11 有穩定的丙烯酸酯產率和丙烯酸酯時空收率。例如，觸媒 9 有穩定的丙烯酸酯產率 18%和丙烯酸酯時空收率在 234 克/小時/升和 244 克/小時/升之間。觸媒 10 有穩定的丙烯酸酯產率 29%和丙烯酸酯時空收率在 383 克/小時/升和 390 克/小時/升之間。觸媒 11 的丙烯酸酯產率介於 34%至 35%之間和丙烯酸酯時空收率在 442 克/小時/升和 455 克/小時/升之間。

令人驚訝的和意想不到的，顯現具低濃度鈦和鎢的觸媒比市售的 VPO 觸媒擁有相似或更好的醋酸轉化率和丙烯酸酯的時空收率（STY）。例如，觸媒 12 有穩定的丙烯酸酯產率在 24%和 25%之間，和丙烯酸酯時空收率在 312 克/小時/升和 325 克/小時/升之間。

因此，如數據所顯示，包含鈦，鎢，及鈦之觸媒 9-12 優於市售的 VPO 觸媒。

雖然本發明已詳細描述，但在本發明之精義和範圍內的各種修改對所屬領域之熟悉技藝者而言係顯而易見。以上所討論相關的知識和技術文獻的背景及詳細說明，其中之揭露均在此納入參考。此外，還應該認識到本發明層面和各實施方式的部分和以下各種特色和/或所附申請專利範圍，是可以合併或互換全部或部分。在前面各種實施方式的描述中，提到的另一種實施方式可以適當結合其他實施方式，對所屬領域之熟悉技藝者將能理解。再者，那些知悉普通的技術文獻者都明白前面描述只是舉例說明，不是爲了限制本發明保護範圍。

【圖式簡單說明】

無。

【主要成分元件符號說明】

無。

申請專利範圍：

1. 一種生產丙烯酸酯類產物的製程，其包括下列步驟：
 - (a) 在能有效地產生丙烯酸酯類產物的條件及觸媒的存在下，使烷酸和烯化劑接觸，
 - (b) 其中觸媒含有釩、鈦和鎢。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中釩對鎢的莫耳比範圍從 0.02 : 1 至 1,000 : 1。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中所述整體的烷酸轉化率是至少 15 莫耳%。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中丙烯酸和丙烯酸酯總合的時空收率是至少 50 克/小時/升觸媒。
5. 一種製備觸媒組成物的製程，其包括下列步驟：
 - (a) 使鈦前體、釩前體、和鎢前體接觸，以形成觸媒前體混合物，和
 - (b) 煅燒觸媒前體混合物，以形成乾燥的觸媒組成物，該組成物含有鈦，釩和鎢。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，其中所述乾燥的觸媒組成物的釩對鎢的莫耳比從 0.02 : 1 至 1000 : 1。
7. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，其中釩前體是 NH_4VO_3 ，鎢前體是偏鎢酸銨水合物，而鈦金屬前體是 TiP_2O_7 。
8. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，其中步驟 (a) 包括：
使釩前體和鎢前體與還原劑接觸，以形成釩/鎢前體混合物；
使鈦前體和磷酸接觸，以形成鈦前體混合物；及
使鈦前體混合物與釩/鎢前體混合物接觸，以形成濕的觸媒前體混合物。
9. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，其中該接觸進一步包括使一種或多種所述鈦前體、釩前體、鎢前體和濕的觸媒前體混合物與添加劑接觸，而該添加

劑係選自模塑助劑、補強劑、孔隙形成劑或孔隙改性劑、粘合劑、硬脂酸、石墨、澱粉、甲基纖維素、和玻璃纖維所組成之群組。

10. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，其中所述添加劑係甲基纖維素或粘合劑。
11. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，還包括將所述濕觸媒混合物沉積到支撐體上，而該支撐體選自由二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、矽酸鋁鹽類、沸石材料、燒結的金屬支撐體、陶瓷泡沫、金屬形體、蜂窩狀塊石，成形的金屬箔和它們的混合物所組成之群組。
12. 一種觸媒組成物，其中活性相包含：
鈳，
鈦，和
鎢，其中觸媒組成物係適用於烷酸和烯化劑的醇醛縮合反應，以形成丙烯酸酯類產物。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中觸媒組成物的活性相中鈳對鎢的莫耳比範圍從 0.02：1 至 1,000：1。
14. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中所述活性相還包含磷。
15. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中所述活性相包含從 0.2 重量%至 30 重量%的鈳。
16. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中所述活性相包含從 0.016 重量%至 20 重量%的鈦。
17. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中所述活性相包含從 0.11 重量%至 65 重量%的鎢。
18. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，還包含支撐體，其係選自由二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、矽酸鋁鹽類、沸石材料、燒結的金屬支撐體、陶瓷泡沫、金屬形體、蜂窩狀塊石，成形的金屬箔和它們的混合物所組成之群組。

19. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中所述觸媒組成物還包含添加劑，其係選自模塑助劑、補強劑、孔隙形成劑或孔隙改性劑、粘合劑、硬脂酸、石墨、澱粉、甲基纖維素、和玻璃纖維所組成之群組。
20. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中所述觸媒組成物還包含甲基纖維素。
21. 如申請專利範圍第 12 項所述之觸媒組成物，其中所述觸媒對應於下式
$$V_aTi_bW_cPdO_e,$$
式中：
 - a 係從 1 至 100，
 - b 係從 0.1 至 50，
 - c 係從 0.1 至 50，
 - d 係從 1 至 270，
 - e 係從 6 至 1,040。

圖式

無。