

申請日期	9.10.8
案 號	9124271
類 別	B01J 23/00

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 <del>新</del> 名稱	中 文	混合金屬氧化物觸媒之處理
	英 文	TREATMENT OF MIXED METAL OXIDE CATALYST
二、發明 <del>創</del> 人	姓 名	1.珊傑 夏度維狄 SANJAY CHATURVEDI 2.安 梅伊 蓋夫尼 ANNE MAE GAFFNEY 3.多明尼克 修 努 李 DOMINIQUE HUNG NHU LE
	國 籍	1.印度 INDIA                      2.-3.均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	1.美國賓州荷薛市史戴利恩區4號 4 STALLION CIRCLE, HORSHAM, PA 19044, U.S.A. 2.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. 3.美國賓州上達比市馬爾玻洛路22號 22 MARLBOROUGH ROAD, UPPER DARBY, PA 19082, U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	美商羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
代 表 人 姓 名	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, PHILADEPHIA, PA 19106-2399, U.S.A.

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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10月26日 60/339,408 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

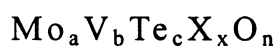
## 五、發明說明 ( 1 )

本發明有關一種用於使烷類或烷類與烯類之混合物氣相氧化成其對應不飽和羧酸之改良觸媒；有關製造該觸媒之方法；及有關使烷類或烷類與烯類之混合物氣相氧化成其對應不飽和羧酸之方法。本發明亦有關使烷類或烷類與烯類之混合物在氨存在下進行氣相催化氧化而製造不飽和腈之方法。

腈類如丙烯腈及甲基丙烯腈為工業生產中製造纖維、合成樹脂、合成橡膠等之重要中間物。製造腈類之最普遍方法為使烯烴如丙烯或異丁烯與氨及氧在觸媒存在下於氣相高溫進行催化反應。進行此反應之已知觸媒包含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觸媒及由機械混合V-Sb-W-O氧化物與Bi-Ce-Mo-W-O氧化物所得之觸媒。然而，鑒於丙烷及丙烯間或丁烷或異丁烯間之價格差異，發展藉氨氧化反應製造丙烯腈或甲基丙烯腈之方法備受注意，其中使用低碳烷類如丙烷或異丁烷作為起始物，且其可催化地與氨及氧在觸媒存在下氣相反應。

尤其，美國專利號第5,281,745揭示製造不飽和腈之方法，包括使氣態烷及氨在可滿足下列條件之觸媒存在下進行催化氧化反應：

(1) 由下式表示之混合金屬氧化物觸媒：



其中X為選自鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、鋯、鉻、錳、鐵、鈷、鈷、鎳、鈮、鉑、銻、鉍、硼及鉍之至少一種元素，

## 五、發明說明 ( 2 )

及當  $a=1$  時， $b=0.01$  至  $1.0$ ， $c=0.01$  至  $1.0$ ， $x=0.01$  至  $1.0$  及  $n$  為可滿足金屬總價數之數；及

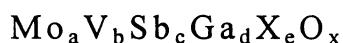
(2) 該觸媒之 X-射線繞射圖形在下列  $2\theta$  角度 ( $\pm 0.3^\circ$ ) 具有 X-射線繞射峰： $22.1^\circ$ 、 $28.2^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $45.2^\circ$  及  $50.0^\circ$ 。

類似地，日本特開平 6-228073 揭示一種腈之製備方法，包括使烷類在下式之混合金屬氧化物存在下與氨進行氣相接觸反應：



其中 X 為選自鈮、鈮、鈦、鋁、鋯、鉻、錳、鐵、鈉、鈷、鎳、鎳、鈮、鉑、銻、鈹、鈾及鈾之一或多種元素，及當  $a=1$  時， $b=0.01$  至  $1.0$ ， $c=0.01$  至  $1.0$ ， $x=0.01$  至  $1.0$  及  $n$  由元素之氧化態決定。

美國專利號第 6,043,185 亦揭示用藉選自丙烷及異丁烷之烯烴與氧分子及氨於反應區中與觸媒催化性接觸進行催化反應以製造丙烯腈或甲基丙烯腈之觸媒，其中觸媒具有下式：



其中 X 為選自 As、Te、Se、Nb、Ta、W、Ti、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、B、In、Ce、Re、Ir、Ge、Sn、Bi、Y、Pr 及鹼金屬及鹼土金屬之一或多種元素；及當  $a=1$  時， $b=0.0$  至  $0.99$ ， $c=0.01$  至  $0.9$ ， $d=0.01$  至  $0.5$ ， $e=0.0$  至  $1.0$  及  $x$  由存在之陽離子氧化態決定。

不飽和羧酸如丙烯酸及甲基丙烯酸為各種合成樹脂、塗覆材料及塑化劑之工業重要起始物。商業上，現有丙烯酸

## 五、發明說明 ( 3 )

製造方法包含以丙烯進料之兩步驟催化氧化反應。第一階段中，丙烯在改質之鉬酸鉍觸媒上轉化成丙烯醛。第二步驟中，第一步驟中之丙烯醛產物使用主要由鉬及釩氧化物所構成之觸媒轉化成丙烯酸。大部分例中，觸媒調配物由觸媒供應商專有，但技術已充分建立。再者，有動機欲發展自對應烯類製造不飽和酸之單一步驟製程。因此，先前技藝描述之例為利用錯合金屬氧化物觸媒自對應烯類單一步驟製備不飽和酸。

歐洲公開專利公報 0 630 879 B1 揭示製造不飽和醛及羧酸之方法，包括使丙烯、異丁烯或三級丁醇與氧分子在下列 (i) 及 (ii) 觸媒存在下進行氣相催化氧化反應，以獲得對應之不飽和醛及不飽和羧酸：

(i) 下式所示之觸媒複合物氧化物：



其中 A 代表 Ni 及 / 或 Co，B 代表選自 Mn、Zn、Ca、Mg、Sn 及 Pb 之至少一種元素，C 代表選自 P、B、As、Te、W、Sb 及 Si 之至少一種元素，及 D 代表選自 K、Rb、Cs 及 Tl 之至少一種元素；及

其中當  $a=12$  時， $0 < b \leq 10$ ， $0 < c \leq 10$ ， $1 \leq d \leq 10$ ， $0 \leq e \leq 10$ ， $0 \leq f \leq 20$  及  $0 \leq g \leq 2$ ，及  $x$  之值與其他元素之氧化態有關；及

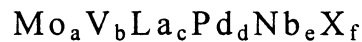
(ii) 本身實質上對該氣相催化氧化反應惰性之氧化鉬。

日本特開平 07-053448 揭示在含 Mo、V、Te、O 及 X 之混合金屬氧化物存在下藉氣相催化氧化反應製造丙烯酸之方法，其中 X 係 Nb、Ta、W、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、

## 五、發明說明( 4 )

Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Sb、Bi、B、In、Li、Na、K、Rb、Cs及Ce之至少一種。

國際公開申請號WO 00/09260揭示使丙烯選擇性氧化成丙烯醛之觸媒，含有具有下列比例之元素Mo、V、La、Pd、Nb及X之觸媒組合物：



其中X為Cu或Cr或其混合物，

a為1，

b為0.01至0.9，

c>0至0.2，

d為0.0000001至0.2，

e為0至0.2，及

f為0至0.2；及

其中a、b、c、d、e及f之數值分別代表觸媒中元素Mo、V、La、Pd、Nb及X之相對原子數，及元素係與氧組合存在。

亦存在有商業動機為使用較低成本之丙烷進料製造丙烯酸。因此，習知技藝描述其中使用混合金屬氧化物觸媒於一步驟使丙烷轉化成丙烯酸。

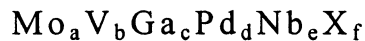
美國專利號第5,380,933揭示製造不飽和羧酸之方法，包括使烷類在含混合金屬氧化物之觸媒存在下進行氣相催化氧化反應，該混合金屬氧化物包括Mo、V、Te、O及X作為基本成分，其中X為選自鈮、鉭、鎢、鈦、鋁、銦、鉻、錳、鐵、鈉、鈷、鎘、鎳、鈾、鉑、銻、鉍、硼、銻、及銻之至少一種元素；且其中各基本元素之比例(以基本元素

## 五、發明說明 ( 5 )

排除氧之總量為準)滿足下列條件：

$0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$  ,  $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$  ,  $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$  及  $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$  , 其中  $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$  及  $r(\text{X})$  分別為 Mo、V、Te 及 X 之莫耳比例，以基本元素排除氧之總量為準。

國際公開申請號 WO 00/29106 揭示使丙烷選擇性氧化成氧化產物(包含丙烯酸、丙烯醛及乙酸)之觸媒，該觸媒系統含有包括下列之觸媒組成：



其中 X 為選自 La、Te、Ge、Zn、Si、In 及 W 之至少一種元素，

a 為 1，

b 為 0.01 至 0.9，

c > 0 至 0.2，

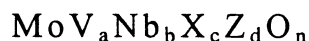
d 為 0.0000001 至 0.2，

e > 0 至 0.2，及

f 為 0 至 0.5；及

其中 a、b、c、d、e 及 f 之數值分別代表觸媒中元素 Mo、V、Ga、Pd、Nb 及 X 之相對原子數，及元素係與氧組合存在。

日本特開平 2000-037623 揭示製造不飽和羧酸之方法，包括使烷類在具有下式之觸媒存在下進行氣相催化氧化反應：



其中 X 係選自 Te 及 Sb 之至少一種，Z 係選自 W、Cr、Ta、Ti、

## 五、發明說明 ( 6 )

Zr、Hf、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Ag、Zn、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、Bi、Y、稀土元素及鹼土元素之至少一種， $0.1 \leq a \leq 1.0$ ， $0.01 \leq b \leq 1.0$ ， $0.01 \leq c \leq 1.0$ ， $0 \leq d \leq 1.0$ 及n由其他元素之氧化態決定。

儘管上述嘗試提供使烷類氧化成不飽和羧酸及烷類氨氧化成不飽和腈之新穎及改良觸媒，但此催化氧化反應之商業可用製程之一阻礙為鑑定可提供適當轉化率及適當選擇性，因而可提供充分產量之不飽和產物之觸媒。習知技藝之另一限制為無法提供其上可支撐該觸媒或其內可調配該觸媒之商業有用之三維結構。

本發明提供一種觸媒，其中該性能係以氣態處理劑處理該觸媒而增強，且更特別是選自由氫、烷醇、 $\text{NO}_x$ 源(尤其氣態源)及其混合物所成組群之處理劑。

因此，第一目的，本發明提供一種包括具有實驗式 $\text{A}_a\text{D}_b\text{E}_c\text{X}_d\text{O}_e$ 之混合金屬氧化物之觸媒，其中A為選自Mo及W所成組群之至少一種元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一種元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一種元素，及X為選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所成組群之至少一種元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 $1.0$ ， $c=0.01$ 至 $1.0$ ， $d=0.01$ 至 $1.0$ ，及e與該其他元素之氧化態有關。該觸媒組合物在鍛燒前或鍛燒後以選自氫、醇、 $\text{NO}_x$ 源及其混合物



## 五、發明說明 ( 7 )

所成組群之處理劑處理。

由本文揭示可看出，較好該處理劑係遞送至該觸媒(可包含其前驅物)而處理劑為液態或氣態。因此可利用數種適當遞送技術，包含如氣體流動、蒸氣回流、飽和等。因此，該製程可藉連續、批次或其組合方式進行。

據此，本發明較佳處理劑可選自氫、烷醇(如甲醇、乙醇、丙醇或較高等級之醇)、二醇或選自NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>及其混合物之NO<sub>x</sub>源(較好氣態來源)所成之組群之一或多種。該處理劑可以純態提供或其可稀釋或與其他流體載體混合。

雖然其他觸媒圖譜結果亦可能，但一較佳之所得觸媒於促進之混合金屬氧化物之X-射線繞射圖形(使用Cu-K $\alpha$ 放射作為來源)中之特定繞射角度 $2\theta$ 可展現下列五種主要繞射峰：

<u>X-射線晶格面</u>		
繞射角度 $2\theta$ ( $\pm 0.3^\circ$ )	間隔中值 (埃)	相對強度
22.1°	4.02	100
28.2°	3.16	20~150
36.2°	2.48	5~60
45.2°	2.00	2~40
50.0°	1.82	2~40

X-射線繞射峰強度可隨測量各結晶而異。然而，強度(相對於在22.1°之峰強度為100)通常在上述範圍內。一般，在

## 五、發明說明 ( 8 )

$2\theta = 22.1^\circ$  及  $28.2^\circ$  之峰強度明顯看出。

該混合金屬氧化物可藉下列適當方式製備。因此，第一步驟中，漿液或溶液可藉混合金屬化合物(較好其至少一種含氧)與至少一種適當量溶劑而形成漿液或溶液。較好在結晶製備此階段形成溶液。通常金屬化合物含有上述定義之元素A、D、E、X及O。

適宜溶劑包含水；醇類包含(但不限於)甲醇、乙醇、丙醇及二醇等；以及其他本技藝已知之極性溶劑。通常，較佳為水。水為適用於化學合成之任何水，包含(但不限於)蒸餾水及去離子水。存在之水量較好為足以長時間維持元素實質上成溶液之量以避免製備步驟期間組成及/或相分離或使該現象最小化。據此，水量將可依據混合之物質量及溶解度而變。然而如上述，水量較好在混合時足以確使形成水溶液而非漿料。

例如，當欲製備式  $Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$  之混合金屬氧化物時(其中元素A為Mo，元素D為V，元素E為Te及元素X為Nb)，草酸銱水溶液可添加至七鉬酸銨、偏釩酸銨及銻酸之水溶液或漿液中，因此各金屬元素之原子比將為預定比例。

一旦形成漿液或溶液(較好溶液)，藉本技藝已知之任何適當方法移除水而形成觸媒前驅物。此方法包含(但不限於)真空乾燥、冷凍乾燥、噴霧乾燥、旋轉蒸發及空氣乾燥。真空乾燥一般在10 mmHg至500 mmHg之壓力範圍進行。冷凍乾燥一般使用例如液態氮使漿液或溶液冷凍，及在真空中使冷凍之漿液或溶液乾燥。噴霧乾燥一般在惰性氣體如

## 五、發明說明 ( 9 )

氮或氫氣中以入口溫度自125°C至200°C溫度範圍及出口溫度自75°C至150°C之溫度範圍進行。旋轉蒸發一般在25°C至90°C之浴溫及10 mmHg至760 mmHg壓力，較好在40°C至90°C之浴溫及10 mmHg至350 mmHg壓力，更好在40°C至60°C之浴溫及10 mmHg至40 mmHg壓力進行。空氣乾燥可在自25°C至90°C之溫度進行。一般以旋轉蒸發或空氣乾燥較佳。

製備後，鍛燒該觸媒前驅物。該鍛燒可在含氧氣體中或實質不含氧如在惰性氣體中或真空中進行。惰性氣體可為對觸媒前驅物實質上惰性(亦即不反應與觸媒前驅物相互反應)之任何物質。適宜實例包含(但不限於)氮、氫、氫、氫或其混合物。較好該惰性氣體為氫或氮氣。惰性氣體可流經觸媒前驅物表面或不流經其表面(靜止環境)。當惰性氣體流經觸媒前驅物表面時，流速可在廣範圍變化如自1至500 hr<sup>-1</sup>之空間流速。

鍛燒一般在350°C至850°C，較好400°C至700°C，更好500°C至640°C之溫度進行。鍛燒時間為適於形成前述觸媒者。典型上，鍛燒係進行0.5至30小時，較好1至25小時，更好1至15小時，以獲得所需促進之混合金屬氧化物。

較佳操作模式中，觸媒前驅物以兩階段鍛燒。第一階段中，觸媒前驅物在氧化環境(如空氣)中在275°C至400°C，較好275°C至325°C之溫度鍛燒15分鐘至8小時，較好1至3小時。第二階段中，得自第一階段之物質在非氧化環境(如惰性氣體)中在500°C至700°C，較好550°C至650°C之溫度鍛燒15分鐘至8小時，較好1至3小時。視需要，第二鍛燒階段期間

## 五、發明說明 ( 10 )

可添加還原氣體如氫或氫。

特佳操作模式中，第一階段之觸媒前驅物置於室溫之所需氧化氣體中接著升至第一階段鍛燒溫度及維持所需之第一階段鍛燒時間。該氣體接著以所需非氧化氣體置換供第二階段鍛燒，溫度升至所需第二階段鍛燒溫度及維持所需之第二階段鍛燒時間。

雖然鍛燒可使用任何加熱機制如加熱爐，但較好在所指定之氣態環境流速下進行鍛燒。因此，宜在床中使所需氣體連續流經固體觸媒前驅物顆粒床而進行鍛燒。

鍛燒時，形成具有式  $A_a D_b E_c X_d O_e$  之觸媒，其中 A、D、E、X、O、a、b、c、d 及 e 如前述定義。

上述促進之混合金屬氧化物之起始物並未限於上述。可使用廣範圍物質包含例如氧化物、硝酸鹽、鹵化物或醯鹵化物、烷醇鹽、乙醯基丙酮酸鹽及有機金屬化合物。例如可使用七鉬酸鉍作為觸媒中鉬來源。但亦可使用如  $MoO_3$ 、 $MoO_2$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoOCl_4$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、乙醯基丙酮酸鉬、磷醯鉬酸及矽鉬酸之化合物替代七鉬酸鉍。類似地，偏鈳酸鉍可使用作為觸媒中鈳之來源。但亦可使用如  $V_2O_5$ 、 $V_2O_3$ 、 $VOCl_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、乙醯基丙酮酸鈳及鈳酸乙醯基丙酮酸鹽替代偏鈳酸鉍。銻源可包含銻酸、 $TeCl_4$ 、 $Te(OC_2H_5)_5$ 、 $Te(OCH(CH_3)_2)_4$  及  $TeO_2$ 。鈳源可包含鈳草酸鉍、 $Nb_2O_5$ 、 $NbCl_5$ 、鈳酸或  $Nb(OC_2H_5)_5$  以及更習知之草酸鈳。

該觸媒組合物在鍛燒前或鍛燒後以選自氫、醇、 $NO_x$  源（較好為氣態）及其混合物所成組群之處理劑處理。需了解

## 五、發明說明 ( 11 )

除此之外或者該處理劑可添加至反應進料組合物中。該處理可在低於、在或高於室溫進行。在升溫處理中，例如處理劑在高於 $50^{\circ}\text{C}$ 、高於 $100^{\circ}\text{C}$ 、或甚至高於 $200^{\circ}\text{C}$ 之一或多種溫度與該觸媒接觸，如在鍛燒步驟期間。觸媒與處理劑之接觸時間可自低如數秒至4小時或更長之內變化。該觸媒可全部或部分接觸而處理。例如當處理劑流經該觸媒或相對該觸媒流動時，流動速率可如所需般變化，如1 cc/分鐘、10 cc/分鐘、100 cc/分鐘或甚至更高之等級。

因此獲得之經處理混合金屬氧化物本身展現優異之觸媒活性。然而該混合金屬氧化物可藉研磨轉化成具較高活性之觸媒。

研磨方法並無特別限制，且可使用習知方法。至於乾研磨方法，可述及例如使用氣體蒸氣研磨機之方法，其中使粗顆粒於高速氣體蒸氣中彼此碰撞研磨。研磨不僅可藉機械進行且在小規模操作時亦可使用研鉢等進行。

至於其中藉添加水或無機溶劑至上述混合金屬氧化物而使研磨在濕潤態進行之濕研磨方法，可述及使用旋轉圓筒介質研磨或介質攪拌型研磨之習知方法。該旋轉圓筒型介質研磨為其中使標的物欲研磨之容器旋轉之濕研磨型，且包含例如球磨及輓磨。介質攪拌型研磨為其中含於容器中之欲研磨標的物藉攪拌裝置攪拌之濕研磨型且包含例如旋轉雙軸型研磨及旋轉碟型研磨。

研磨條件可適當設定為符合上述促進之混合金屬氧化物性質、濕研磨時所用之溶劑黏度、濃度等，或研磨裝置

## 五、發明說明 ( 12 )

之最適條件。然而，較好研磨進行至研磨後觸媒前驅物平均粒徑一般至多20微米，更好至多5微米。由於此研磨可改善催化性能。

再者，有些例中，可藉進一步添加溶劑至研磨後之觸媒前驅物而形成溶液或漿液接著再度乾燥而進一步改良催化活性。溶液或漿液濃度並無特別限制，且一般調整溶液或漿液使研磨觸媒前驅物之起始物總量為10至60 wt%。接著此溶液或漿液藉如噴霧乾燥、冷凍乾燥、蒸發乾燥或真空乾燥之方法，較好藉噴霧乾燥方法乾燥。再者，進行濕研磨之例中亦可進行類似乾燥。

上述方法所得之氧化物可作為最終觸媒，但其可在200°至700°C之溫度再進行熱處理0.1至10小時。

本發明亦提供一種製造不飽和羧酸之方法，包括使烷類或烷類與烯類之混合物在含上述經處理金屬氧化物之觸媒存在下進行氣相催化氧化反應，製得不飽和羧酸。

製造此不飽和羧酸中，較好利用含有蒸氣之起始物氣體。此例中，做為供應至反應系統之起始物氣體，一般使用包括含蒸氣之烷類、或含蒸氣之烷類與烯類之混合物、及含氧之氣體之氣體混合物。然而，含蒸氣之烷類、或含蒸氣之烷類與烯類之混合物、及含氧之氣體可交替供應至反應系統中。欲使用之蒸氣可以蒸氣氣體存在於反應系統中，且其導入方法並無特別限制。

再者，至於稀釋氣體，可供應惰性氣體如氮氣、氬氣或氦氣。起始物氣體中莫耳比例(烷類或烷類與烯類之混合

## 五、發明說明 ( 13 )

物) : (氧) : (稀釋氣體) : ( $H_2O$ )較好為(1) : (0.1至10) : (0至20) : (0.2至70), 更好(1) : (1至5.0) : (0至10) : (5至40)。

當蒸氣與烷類或烷類與烯類之混合物一起供應作為起始物氣體時, 不飽和羧酸之選擇性明顯改良, 且可自烷類、或烷類及烯類之混合物藉單一階段簡單接觸以良好產率獲得不飽和羧酸。然而, 習知技術使用稀釋氣體如氮氣、氬氣或氬氣作為稀釋起始物之目的。至於此稀釋氣體, 為了調整空間速度、氧分壓及蒸氣分壓, 惰性氣體如氮、氬或氬可與蒸氣一起使用。

至於起始物烷類, 較好使用 $C_{3-8}$ 烷類, 尤其丙烷、異丁烷或正丁烷; 更好為丙烷或異丁烷; 最好為丙烷。依據本發明, 由此烷類, 可以良好產率獲得不飽和羧酸如 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸。例如當使用丙烷或異丁烷作為起始物烷類時, 可以良好產率分別獲得丙烯酸或甲基丙烯酸。

本發明中, 作為烷類或烯類之起始物混合物, 較好使用 $C_{3-8}$ 烷類及 $C_{3-8}$ 烯類之混合物, 尤其丙烷及丙烯、異丁烷及異丁烯或正丁烷及正丁烯。作為烷類或烯類之起始物混合物, 更好為丙烷及丙烯或異丁烷及異丁烯。最好為丙烷與丙烯之混合物。依據本發明, 由此烷類及烯類之混合物, 可以良好產率獲得不飽和羧酸如 $\alpha, \beta$ -不飽和羧酸。例如當使用丙烷及丙烯或異丁烷與異丁烯作為烷類及烯類之起始物混合物時, 可以良好產率分別獲得丙烯酸或甲基丙烯酸。較好烷類與烯類之混合物中, 烷類之存在量至少0.5重量%, 更好至少1.0至95重量%, 最好3至90重量%。

## 五、發明說明 ( 14 )

至於替代物，亦可使用醇類如異丁醇，其可在反應條件下脫氫形成其對應烯類亦即異丁烯作為本方法之進料或與前述進料蒸氣一起進料。

起始物烷類之純度並無特別限制，可使用含低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類而無任何問題。再者，起始物烷類可為各種烷類之混合物。類似地，烷類及烯類之起始物混合物純度並無特別限制，可使用含低碳烯類如乙烯、低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類及烯類之混合物而無任何問題。再者，烷類及烯類之起始物混合物可為各種烷類與烯類之混合物。

烯類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烷類及/或其他雜質之混合物。或者，其可以烷類氧化之副產物獲得。類似地，烷類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烯類及/或其他雜質之混合物。再者，烷類(無關來源)及烯類(無關來源)若需要可摻合。

本發明之氧化反應詳細機制尚不清楚，但氧化反應藉上述之混合金屬氧化物中存在之氧原子或藉進料氣體中存在之分子氧進行。為了將分子氧併入進料氣體中，此分子氧可為純氧氣體。然而，使用含氧之氣體如空氣更經濟，因純度並非特別需要。

亦可能僅使用烷類，或烷類與烯類之混合物，實質上氣相催化反應中無氧分子。此例中，較好採用其中部分觸媒隨時間自反應區適當取出，接著送入氧化再生器中，再生及接著回至反應區再利用。至於觸媒再生方法，可述及例



## 五、發明說明 ( 15 )

如包括使氧化氣體如氧、空氣或一氧化氮與再生器中之觸媒一般在300至600°C之溫度接觸。

製造不飽和羧酸之方法亦可利用丙烷作為起始物烷類及使用空氣作為氧源。反應系統較好為固定床系統。欲供應至反應系統之空氣比例對所得丙烯酸之選擇性具重要性，且一般每莫耳丙烷至多25莫耳，較好自0.2至18莫耳，因而可獲得高選擇率之丙烯酸。此反應一般可在大氣壓下進行，但可在略高壓或略減壓下進行。有關其他烷類如異丁烷或烷類與烯類如丙烷及丙烯之混合物，進料氣體之組成可依據丙烷條件選擇。

丙烷或異丁烷氧化成丙烯酸或甲基丙烯酸之一般反應條件可用於操作本發明。該方法可以單一通過模式(僅對反應器饋入新鮮進料)或以循環模式(至少部分反應流出物回至反應器)操作。本發明方法之一般條件如下：反應溫度可自200°C至700°C變化，但一般自200°C至550°C，更好250°C至480°C，最好300°C至400°C；氣體空間速度SV在氣相反應中一般在100至10,000 hr<sup>-1</sup>之範圍，較好300至6,000 hr<sup>-1</sup>，更好300至2,000 hr<sup>-1</sup>；與觸媒之平均接觸時間可自0.01至10秒或更久，但一般自0.1至10秒，較好0.2至6秒；反應區中壓力一般自0至75 psig，但較好不大於50 psig。單一通過模式製程中，較好氧係自含氧氣體如空氣供應。該單一通過模式製程亦可添加氧而操作。循環模式製程中，以氧氣本身為較佳來源而可避免反應區中建立惰性氣體。

當然，本發明氧化反應中，重要地是進料氣體中煙及氧

## 五、發明說明 ( 16 )

濃度維持在適當量以減少或避免反應區(或尤其反應區之出口)中進入可燃物。通常，較好出口氧氣量須低而可同時減少燃燒後且尤其是操作循環模式中減少循環氣態流出蒸氣中氧氣量。此外，在低溫(低於450°C)操作反應極吸引人，因燃燒後變成較少問題而可對所需產物達較高選擇率之故。本發明觸媒在上述低溫範圍可更有效操作，明顯減少乙酸及氧化碳形成，及增加對丙烯酸之選擇率。調整空間速度及氧分壓之稀釋氣體，可使用惰性氣體如氮、氫或氬氣。

藉本發明方法進行丙烷之氧化反應，及尤其是丙烷與丙烯之氧化反應時，除了丙烯酸以外，可產生一氧化碳、二氧化碳、乙酸等副產物。再者，本發明方法中，視反應條件而異，有時可形成不飽和醛。例如，當起始物混合物中存在丙烷時，可形成丙烯醛；及起始物混合物中存在異丁烷時，可形成甲基丙烯醛。此例中，此不飽和醛可藉以本發明之含促進之混合金屬氧化物之觸媒再度進行氣相催化反應或藉習知不飽和醛之習知氧化反應觸媒進行氣相催化氧化反應，而轉化成所需不飽和羧酸。

又一目的中，本發明包括使烷類或烷類與烯類之混合物在含上述混合金屬氧化物之觸媒存在下與氧進行氣相催化氧化反應，製得不飽和腓。

製造此不飽和腓中，起始物烷類較好使用C<sub>3-8</sub>烷類如丙烷、丁烷、異丁烷、戊烷、己烷及庚烷。但由所產生之腓工業用途觀之，較好使用含3或4個碳原子之低碳烷類，尤其丙烷及異丁烷。

## 五、發明說明 ( 17 )

類似地，起始物烷類與烯類之混合物較好使用C<sub>3-8</sub>烷類與C<sub>3-8</sub>烯類如丙烷與丙烯、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。但由所產生之腈工業用途觀之，較好使用含3或4個碳原子之低碳烷類及含3或4個碳原子之烯類，尤其丙烷與丙烯或異丁烷與異丁烯。較好，烷類及烯類混合物中，烯類存在量至少0.5重量%，更好至少1.0重量%至95重量%，最好3重量%至90重量%。

起始物烷類之純度並無特別限制，可使用含低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類而無任何問題。再者，起始物烷類可為各種烷類之混合物。類似地，烷類及烯類之起始物混合物純度並無特別限制，可使用含低碳烯類如乙烯、低碳烷如甲烷或乙烷、空氣或二氧化碳作為雜質之烷類及烯類之混合物而無任何問題。再者，烷類及烯類之起始物混合物可為各種烷類與烯類之混合物。

烯類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烷類及/或其他雜質之混合物。或者，其可以烷類氧化之副產物獲得。類似地，烷類來源並無特別限制。其可以本身購得或為與烯類及/或其他雜質之混合物。再者，烷類(無關來源)及烯類(無關來源)若需要可摻合。

本發明之氮氧化反應詳細機制尚不清楚，但氧化反應藉上述促進之混合金屬氧化物中存在之氧原子或藉進料氣體中存在之分子氧進行。當分子氧併入進料氣體中，此氧可為純氧氣體。然而，使用含氧之氣體如空氣更經濟，因純

## 五、發明說明 ( 18 )

度並非特別需要。

至於進料氣體，亦可能使用含烷類、或烷類與烯類之混合物、氮及含氧之氣體。但可交替供應包括烷類或烷類與烯類之混合物及氮及含氧氣體。

當使用烷類或烷類與烯類之混合物進行氣相催化反應且氮實質上不含分子氧作為進料氣體時，較好採用其中部分觸媒定期自反應區適當取出，接著送入氧化再生器中供再生，且再生之觸媒接著回至反應區。至於觸媒再生方法，可述及包括使氧化氣體如氧、空氣或一氧化氮與再生器中之觸媒一般在 $300^{\circ}\text{C}$ 至 $600^{\circ}\text{C}$ 之溫度接觸。

該方法亦可使用丙烷作為起始物烷類及使用空氣作為氧源。供應反應之空氣比例對所得丙烯腈之選擇率具重要性。亦即，當每莫耳丙烷供應至多25莫耳，較好自1至15莫耳空氣時，可獲得高選擇率之丙烯腈。供應反應之氮比例較好每莫耳丙烷自0.2至5莫耳範圍，尤其自0.5至3莫耳。此反應一般可在大氣壓下進行，但可在略高壓或略減壓下進行。有關其他烷類如異丁烷或烷類與烯類如丙烷與丙烯之混合物，進料氣體之組成可依據丙烷條件選擇。

本發明第三目的之方法可在溫度自 $250^{\circ}\text{C}$ 至 $480^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍進行。更好溫度自 $300^{\circ}\text{C}$ 至 $400^{\circ}\text{C}$ 。氣體空間速度SV在氣相反應中一般在 $100$ 至 $10,000\text{ hr}^{-1}$ 之範圍，較好 $300$ 至 $6,000\text{ hr}^{-1}$ ，更好 $300$ 至 $2,000\text{ hr}^{-1}$ 。調整空間速度及氧分壓之稀釋氣體，可利用惰性氣體如氮、氬或氦氣。當以本發明方法進行丙烷之氮氧化反應時，除了丙烯腈以外，可形成一氧

## 五、發明說明 ( 19 )

化碳、二氧化碳、乙腈、氰酸及丙烯醛副產物。

下述實例僅用以說明目的而不用以限制本發明之範圍。

## 實例

## 實例 1-5

於含 390 克水之瓶中藉加熱至 80°C 而溶解 46.4 克七鉬酸銨四水合物 (Aldrich 化學公司)、9.2 克偏鈮酸銨 (Alfa-Aesar) 及 13.9 克銻酸 (Aldrich 化學公司)。冷卻至 20°C 後，混合 201.3 克含 10.44 毫莫耳/克銻之草酸銻水溶液 (Reference 金屬公司) 獲得溶液。經由旋轉蒸發器以 50°C 溫水浴及 28 mm/Hg 移除水後獲得 73 克前驅物固體。25 克觸媒前驅物固體於 600°C 氫氣流動之石英管中鍛燒 2 小時。該烘箱預先加熱至 275°C 並維持 1 小時接著升至 600°C。Ar 流速設定在 100 cc/分鐘。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成 10-20 網目顆粒供反應器評估。約 0.5 克顆粒填入石英管反應器中用於氣相丙烷氧化反應。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為 1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜 (IR) 分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。結果與不同樣品間變化之氧化反應溫度一起示於表 1。

表 1

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3 轉化率	%AA 選擇率	%AA 產率
1	3	280	12.1	44.8	5.4
2	3	330	33.2	41.6	13.8
3	3	350	46.0	32.6	15.0
4	3	370	59.3	20.9	12.4
5	3	380	65.9	16.2	10.7

## 五、發明說明 ( 20 )

## 實例 6-10

實例 1 所製備之觸媒於 4% 氫 (96% N<sub>2</sub>) 中在 280°C 鍛燒。約 0.5 克顆粒填入石英管反應器中用於氣相丙烷氧化反應。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為 1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜 (IR) 分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。個別不同氧化反應溫度之結果示於表 2。

表 2

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3 轉化率	%AA 選擇率	%AA 產率
6	3	280	10.8	61.9	6.7
7	3	330	30.8	54.7	16.9
8	3	350	43.5	38.8	16.9
9	3	370	55.9	23.0	12.9
10	3	380	62.1	17.2	10.7

## 實例 11-15

實例 1 所製備之觸媒於 4% 氫 (96% N<sub>2</sub>) 中在 325°C 鍛燒。約 0.5 克顆粒填入石英管反應器中用於氣相丙烷氧化反應。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為 1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜 (IR) 分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。個別不同氧化反應溫度之結果示於表 3。

表 3

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3 轉化率	%AA 選擇率	%AA 產率
11	3	280	11.9	84.3	10.0
12	3	330	31.1	72.5	22.6

## 五、發明說明 ( 21 )

13	3	350	42.8	49.0	21.0
14	3	370	55.9	24.5	13.7
15	3	380	61.6	15.9	9.8

## 實例 16-20

實例 1 所製備之觸媒於 4% 氫 (96% N<sub>2</sub>) 中在 400°C 鍛燒。約 0.5 克顆粒填入石英管反應器中用於氣相丙烷氧化反應。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為 1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜 (IR) 分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。個別不同氧化反應溫度之結果示於表 4。

表 4

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3 轉化率	%AA 選擇率	%AA 產率
16	3	280	10.0	74.0	7.4
17	3	330	28.6	62.6	17.9
18	3	350	39.5	56.4	22.3
19	3	370	53.5	34.4	18.4
20	3	380	58.8	24.0	14.1

## 實例 21-25

使用其中溶液 1 含正確比例之 Mo、V 及 Te 且溶液 2 含正比之 Nb 及草酸之原料金屬溶液製備觸媒。使溶液 1 與溶液 2 混合製得觸媒。此溶液經由旋轉蒸發器以 50°C 溫水浴及 28 mm/Hg 移除水後獲得前驅物固體。觸媒前驅物固體於 600°C

## 五、發明說明 ( 22 )

氫氣流動之石英管中鍛燒2小時。該烘箱預先加熱至275°C並維持1小時接著升至600°C。Ar流速設定在100 cc/分鐘。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成10-20網目顆粒。約0.5克顆粒填入石英管反應器中用於氣相丙烷氧化反應。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜(IR)分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。個別不同氧化反應溫度之結果示於表5。

表 5

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3轉化率	%AA選擇率	%AA產率
21	3	360	8.0	50.0	4.0
22	3	370	11.0	45.0	5.0
23	3	380	13.0	54.0	7.0
24	3	390	16.0	50.0	8.0
25	3	400	19.0	42.0	8.0

## 實例 26-30

實例 21 所用之多金屬氧化物觸媒約 10 克於 100 cc 甲醇中回流 1.5 小時。甲醇隨後經旋轉蒸發器以 50°C 溫水浴及 28 mm/Hg 移除後獲得固體觸媒。接著於真空烘箱中乾燥 72 小時。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成 10-20 網目顆粒。約 0.5 克顆粒填入石英管反應器中用於氣相丙烷氧化反應。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為 1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜(IR)分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。個別不同氧化反應溫度之結果示於表 6。



## 五、發明說明 ( 23 )

表 6

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3 轉化率	%AA 選擇率	%AA 產率
26	3	350	9.0	56.0	5.0
27	3	360	11.0	64.0	7.0
28	3	370	15.0	60.0	9.0
29	3	380	19.0	58.0	11.0
30	3	390	22.0	50.0	11.0
31	3	400	26.0	44.0	12.0

## 實例 32-34

使用其中溶液 1 含正確比例之 Mo、V 及 Te 且溶液 2 含正比之 Nb 及草酸之原料金屬溶液製備觸媒。使溶液 1 與溶液 2 混合製得觸媒。此溶液經由旋轉蒸發器以 50°C 溫水浴及 28 mm/Hg 移除水後獲得前驅物固體。觸媒前驅物固體於 600°C 氫氣流動之石英管中鍛燒 2 小時。該烘箱預先加熱至 275°C 並維持 1 小時接著升至 600°C。Ar 流速設定在 100 cc/分鐘。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成 10-20 網目顆粒。約 0.6 克顆粒填入石英管反應器中用於氣相丙烷氧化反應。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為 1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜 (IR) 分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。個別不同氧化反應溫度之結果示於表 7。

## 五、發明說明 ( 24 )

表 7

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3 轉化率	%AA 選擇率	%AA 產率
32	3	340	47.6	52.5	25.0
33	3	350	53.6	40.7	21.8
34	3	370	64.6	18.6	12.0

## 實例 35-37

實例 32 所用觸媒顆粒約 0.6 克新填充入石英管反應器中並以含 14% 甲醇之氮氣液流 (12.5 cc/分鐘流速) 在 80°C 處理 30 分鐘。接著於 400°C 之觸媒床上通入位添加甲醇之氮氣 30 分鐘後，觸媒床降至 330°C 同時繼續流入氮氣 (12.5 cc/分鐘流速)。氧化反應之進料比例為丙烷/蒸氣/空氣為 1/3/96。反應器流出液藉紅外線光譜 (IR) 分析以測定丙烷轉化率及丙烯酸產率。結果示於表 8。甲醇處理前後，觸媒以 XRD 分析顯示未發生相分離。

表 8

實例編號	駐留時間(秒)	溫度(°C)	%C3 轉化率	%AA 選擇率	%AA 產率
35	3	340	44.3	64.5	28.6
36	3	350	49.1	52.3	25.7
37	3	370	63.2	26.0	16.5

## 實例 38-39

## 實例 38

含七鉬酸銨四水合物 (1.0M Mo)、偏釩酸銨 (0.3M V) 及銻

## 五、發明說明 ( 25 )

酸(0.23 Te)之約100毫升水溶液(溶解對應鹽於70°C水中而形成)添加至1000毫升旋轉蒸發瓶中。接著於其中添加50毫升草酸鈮水溶液(0.16M Nb)及草酸(0.58M)。經由旋轉蒸發器以50°C溫水浴及28 mm/Hg移除水後，固體物質再於25°C真空烘箱中乾燥。藉由將固體物質置入空氣氣氛中接著以10°C/分鐘加熱至275°C及在275°C空氣氣氛中維持1小時；空氣氣氛接著改變為氫氣及該物質以2°C/分鐘自275°C加熱至600°C及該物質在600°C氫氣中維持2小時而鍛燒。最終觸媒之公稱組成爲 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_f$ 。所得觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成10-20網目顆粒供評估。

## 實例39

約6克實例1之觸媒研磨及置入石英管中及以石英棉定位在約管之中間長度。首先氫氣(100毫升/分鐘)流經40°C之含30%  $\text{HNO}_3$ 水溶液之飽和器中接著流經石英管中之觸媒。觸媒在25°C維持4小時而以 $\text{HNO}_3$ 飽和，接著在10°C加熱至600°C並在600°C維持2小時。所處理之觸媒於模具中加壓接著打破並過篩成10-20網目顆粒供反應器評估。

觸媒於10公分長Pyrex管反應器(內部直徑：3.9毫米)評估觸媒。觸媒床(4公分長)約在反應器中間高度置入玻璃棉定位及以電熱爐加熱。質量流動控制器及量計調節氣體流速。使用丙烷、蒸氣及空氣之進料氣體蒸氣進行氧化反應，丙烷：蒸氣：空氣進料比例為1：3：96。反應流出液藉FTIR分析。

在390°C及在3秒滯留時間之結果示於表9。

## 五、發明說明 ( 26 )

表 9

實例	溫度°C	駐留時間(秒)	%C3 轉化率	%AA 產率
38	390	3	41	17
39	390	3	51	26

雖然本發明以配合前述特定具體例加以說明，但顯見熟知本技藝者在前述描述教示下可作各種改變、改質及變化。據此，欲包含在申請專利範圍精神及範圍內之所有變化、改質及變化。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 混合金屬氧化物觸媒之處理 )

一種包括混合金屬氧化物之觸媒，可用於烷類或烷類與烯類之混合物氣相氧化成不飽和羧酸且用於使烷類或烷類與烯類之混合物氣相氨氧化成不飽和腈。該觸媒係經氫源、醇、NO<sub>x</sub>源或其混合物處理。

英文發明摘要(發明之名稱： TREATMENT OF MIXED METAL OXIDE CATALYST )

A catalyst comprising a mixed metal oxide is useful for the vapor phase oxidation of an alkane or a mixture of an alkane and an alkene to an unsaturated carboxylic acid and for the vapor phase ammoxidation of an alkane or a mixture of an alkane and an alkene to an unsaturated nitrile. The catalyst is treated with a source of hydrogen, an alcohol, a source of NO<sub>x</sub> or a mixture thereof.

## 六、申請專利範圍

1. 一種改良觸媒性能特徵之方法，包括下列步驟：

a) 提供一種具有實驗式  $A_aD_bE_cX_dO_e$  之混合金屬氧化物之觸媒，

其中 A 為選自 Mo 及 W 所成組群之至少一種元素，D 為選自 V 及 Ce 所成組群之至少一種元素，E 為選自 Te、Sb 及 Se 所成組群之至少一種元素，及 X 為選自 Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及 Lu 所成組群之至少一種元素；及  $a=1$ ， $b=0.01$  至  $1.0$ ， $c=0.01$  至  $1.0$ ， $d=0.01$  至  $1.0$ ，及 e 與該其他元素之氧化態有關；

b) 使該前驅物之混合物鍛燒；及

c) 遞送選自氫、醇、 $NO_x$  源及其混合物所成組群之處理劑至該前驅物，

其中該遞送步驟 (c) 不早於該鍛燒步驟 (b) 期間發生。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該處理劑為氫。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該處理劑為甲醇。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該處理劑為選自  $NO$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2$  及其混合物所成組群之  $NO_x$  氣態源。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該醇係以液體遞送。

6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該遞送步驟 (c) 不早於該鍛燒步驟 (b) 期間發生。

7. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該遞送步驟 (c) 不早

## 六、申請專利範圍

於該鍛燒步驟(b)期間發生。

8. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該遞送步驟(c)不早於該鍛燒步驟(b)期間發生。

9. 一種製造不飽和羧酸之方法，包括下列步驟：

a) 提供一種具有實驗式  $A_aD_bE_cX_dO_e$  之混合金屬氧化物之觸媒，

其中A為選自Mo及W所成組群之至少一種元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一種元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一種元素，及X為選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所成組群之至少一種元素；及  $a=1$ ， $b=0.01$  至  $1.0$ ， $c=0.01$  至  $1.0$ ， $d=0.01$  至  $1.0$ ，及e與該其他元素之氧化態有關；

b) 使該前驅物之混合物鍛燒；

c) 在該鍛燒步驟(b)開始之後，遞送選自氫、甲醇、NO氣、 $N_2O$ 氣、 $NO_2$ 氣及其混合物所成組群之處理劑至該前驅物；及

d) 使包含烷類或烷類與烯類之混合物之進料在該觸媒存在下進行蒸氣相催化氧化反應。

10. 一種製造不飽和腈之方法，包括下列步驟：

a) 提供一種具有實驗式  $A_aD_bE_cX_dO_e$  之混合金屬氧化物之觸媒，

## 六、申請專利範圍

其中A為選自Mo及W所成組群之至少一種元素，D為選自V及Ce所成組群之至少一種元素，E為選自Te、Sb及Se所成組群之至少一種元素，及X為選自Nb、Ta、Ti、Al、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Sb、Bi、B、In、As、Ge、Sn、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Hf、Ag、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu所成組群之至少一種元素；及 $a=1$ ， $b=0.01$ 至 $1.0$ ， $c=0.01$ 至 $1.0$ ， $d=0.01$ 至 $1.0$ ，及e與該其他元素之氧化態有關；

b)使該前驅物之混合物鍛燒；

c)在該鍛燒步驟(b)開始之後，遞送選自氫、甲醇、NO氣、 $N_2O$ 氣、 $NO_2$ 氣及其混合物所成組群之處理劑至該前驅物；及

d)使包含烷類或烷類與烯類之混合物及氨之進料在該觸媒存在下進行蒸氣相催化氧化反應。