

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： 92130675

※申請日期： 92.11.03

※IPC 分類：B01J 23/857 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

製備用於氧化及氨氧化烯烴之觸媒的方法

PROCESS FOR PREPARING A CATALYST FOR THE OXIDATION
AND AMMOXIDATION OF OLEFINS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商索魯提亞有限公司
SOLUTIONIA INC.

代表人：(中文/英文)

馬克 F. 瓦休
MARK F. WACHTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密蘇里州聖路易市瑪利維中心大道 575 號
575 MARYVILLE CENTRE DRIVE, ST. LOUIS, MISSOURI 63141,
U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

凱西 L. 緹維
CATHY L. TWAY

住居所地址：(中文/英文)

美國德州聯盟市維克菲爾德道 511 號
511 WAKEFIELD DRIVE, LEAGUE CITY, TEXAS 77573, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國； 2002年11月27日； 10/306,664

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國； 2002年11月27日； 10/306,664

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

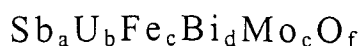
本發明係關於一種製備主要含銻酸鹽之混合金屬氧化物觸媒之方法及自其製成之該觸媒。本發明進一步係關於本發明該主要含銻酸鹽之混合金屬氧化物觸媒在有機化合物之氨氧化反應或氧化反應之用途。

【先前技術】

已知含銻之金屬氧化物觸媒(特別為此等含銻及至少一種選自由鐵，鈷，鎳，錫，鈾，鉻，銅，錳，鈦，鈾所組成之群組之金屬之觸媒)可用於製備以下各物：藉由有機化合物(亦即，烯烴)之氧化反應製備醛及羧酸，藉由烯烴之氧化脫氫反應製備二烯，不飽和醛及不飽和酸，藉由烯烴，醇及醛之氨氧化反應製備觸媒。

已知有各種催化方法可氧化或氨氧化該烯烴。此種方法通常包括於觸媒存在下，使烯烴或烯烴-氨混合物與呈汽相之氧反應。就丙烯醛及丙烯腈之製備而言，丙烯為通常使用之烯烴反應物，就異丁烯醛及甲基丙烯腈之製備而言，異丁烯為通常使用之烯烴反應物。

已揭示許多適用於該烯烴之氧化反應及/或氨氧化反應之觸媒，其包括此等揭示下述專利中之觸媒：美國專利第5,094,990號；第4,590,175號；第4,547,484號；第4,487,850號及第4,413,155號。一種此種觸媒在美國專利第4,547,484號中有描述。該觸媒之實驗式為：

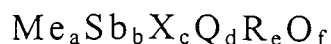


其中 a 為 1 至 10，b 為 0.1 至 5，c 為 0.1 至 5，d 為 0.001 至 0.1，e 為 0.001 至 0.2，f 為可滿足存在於該觸媒中呈氧化態之 Sb，U，Fe，Bi 及 Mo 之價需求之數值。製備這些觸媒之方法包括添加固體(通常為粉末狀)銻(其以銻金屬或 Sb_2O_3 之型式添加)至該反應器內。

雖然上述觸媒之產率及選擇率一般而言，令人滿意，但是觸媒系統之商業實用性主要取決於該系統之成本，該反應物(群)之轉化率，該所要產物(群)之產率，於操作時該觸媒之安定性。在許多情況下，觸媒系統之成本每磅減少幾分或該所要產物之產率增加少許百分比表示重大的商業上經濟利益。由於熟知該丙烯腈製造之經濟學可以使產率及反應物轉化成丙烯腈之選擇率逐漸增高，所以為了使與純化該產物及處理大循環原料流有關之困難減至最低，已持續努力研究以定義新的或改良的觸媒系統及方法與製備可減少此種觸媒系統之成本及/或改善其活性與選擇率之新及舊觸媒系統之方法。較佳為一種具有改良再現性及均質性之觸媒，且其含有實質上很少 $\alpha-Sb_2O_4$ ，但是具有相等或更佳觸媒性能。因此，咸信本發明該改良觸媒及其製法之發現為本項技藝之決定性進步。

【發明內容】

根據本發明，係提供一種製備呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽混合金屬氧化物觸媒之方法，其中該觸媒之實驗式為：



其中Me為至少一種選自Fe, Co, Ni, Sn, U, Cr, Cu, Mn, Ti, Th, Ce, Pr, Sm或Nd之元素；X為至少一種選自V, Mo或W之元素；Q為至少一種選自Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Zr, Hf, Nb, Ta, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As或Se之元素；R為至少一種選自Bi, B, P或Te之元素；且寫在底下的小寫字母a, b, c, d, e, f表示原子比，且其原子比如下：a為0.1至15, b為1至100, c為0至20, d為0至20, e為0至10, f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之金屬之價需求之數值；該方法包括以下步驟：

(a)以HNO₃及一或多種Me化合物與視需要，一或多種選自X, Q或R化合物之化合物接觸水性Sb₂O₃漿體，形成第一混合物；

(b)加熱並乾燥第一混合物，形成一種固體產物；及

(c)煅燒該固體產物，形成該觸媒。

根據本發明進一步提供根據本發明該方法製成之該呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽之混合金屬氧化物觸媒。

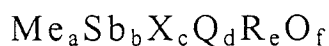
根據本發明又進一步提供使用根據本發明該方法製成之該主要含銻酸鹽混合金屬氧化物觸媒進行氮氧化，氧化及氧脫氮方法。

【實施方式】

可根據本發明該方法製成之觸媒包括(但不限於)此等具有如下述專利所述之實驗式之觸媒：美國專利第5,094,990號；第4,590,175號；第4,547,484號；第4,487,850號及第

4,413,155號，各該專利之全部揭示文以引用的方式併入本文中。

本發明提供一種呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽之合金屬氧化物觸媒，其中該觸媒之實驗式為：



其中Me為至少一種選自Fe, Co, Ni, Sn, U, Cr, Cu, Mn, Ti, Th, Ce, Pr, Sm或Nd之元素；X為至少一種選自V, Mo或W之元素；Q為至少一種選自Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Zr, Hf, Nb, Ta, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As或Se之元素；R為至少一種選自Bi, B, P或Te之元素；且寫在底下的小寫字母a, b, c, d, e, f表示原子比，且其原子比如下：

a為0.1至15，較佳為0.1至10，更佳為0.1至5；

b為1至100，較佳為1至50，更佳為1至10；

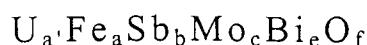
c為0至20，較佳為0.001至5，更佳為0.001至0.2，最佳為0.01至0.2；

d為0至20，較佳為0至10；

e為0至10，較佳為0.001至5，更佳為0.001至0.2，最佳為0.01至0.2；且

f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之金屬之價需求之數值。

本發明更特佳觸媒之實驗式為：



其中 a 及 a' 獨立選自 0.1 至 5，較佳 0.1 至 1；b 為 1 至 10，較佳 1 至 5；c 為 0.001 至 0.2，較佳為 0.01 至 0.1；e 為 0.001 至 0.2，較佳為 0.01 至 0.05。

可藉由改良方法製備本發明該觸媒，其包括以下步驟：

(a) 以 HNO_3 及一或多種 Me 化合物 (較佳為 Me 氧化物或硝酸 Me 化合物) 與視需要，一或多種選自 X，Q 或 R 化合物之化合物接觸水性 Sb_2O_3 漿體，形成第一混合物；

(b) 加熱並乾燥第一混合物，形成一種固體產物；及

(c) 煅燒該固體產物，形成該觸媒。

該較佳 Me 元素選自 Fe，Co，Ni，Sn，U，Cr，Cu，Mn，Ti，Th 或 Ce，目前最佳為 Fe 及 U。該較佳 R 元素選自 Bi，Te 或 P，目前最佳為 Bi。目前較佳 X 元素為 Mo。該較佳 Q 元素選自 Mg，Ca，Zr，Nb，Ta，Zn，Al，Ga，Pb。當一種以上之特定族元素 (亦即超過一種 Me 元素) 存在於該觸媒內，可根據該特定的寫在底下的字母定義獨立選擇特定族各元素之該寫在底下的字母。例如，若所挑選 Me 包括 U 及 Fe，則各寫在底下之字母 "a" 獨立選自 0.1 至 15，較佳為 0.1 至 10，更佳為 0.1 至 5。

適用於本發明方法之該含 Me 化合物包括其氧化物及硝酸鹽化合物。適合之 Me 化合物實例包括 (但不限於) 八氧化三鈾，二氧化鈾，硝酸鈾鹽，硝酸鐵。當 Me 為鐵 (III) 時，該 Fe 化合物亦可包括 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 FeCl_3 。當 Me 為鐵 (III) 時，該較佳 Fe 化合物為硝酸鐵。

適用於本發明方法之含 X，Q，R 元素之化合物包括於酸

條件下可溶離之化合物，例如，其氧化物，硝酸鹽，氯化物，硫酸鹽化合物，或其反應產物。該較佳化合物為氧化物及硝酸鹽化合物。可以添加呈其氧化物或硝酸鹽，對應鹽型式之該含X，Q，R元素之化合物(或視需要呈其氧化物或硝酸鹽型式添加)，並當場與適合化合物反應，製備該對應鹽。適合之X化合物實例包括氧化鉬，氧化鎢，氧化鈳，鉬酸鐵，鉬酸銨，偏鎢酸銨及偏鈳酸銨。適合之R化合物實例包括三氧化鈹，硝酸鈹，二氧化碲，磷酸，磷酸銨鹽，五氧化磷，硼酸。適合之Q化合物實例包括硝酸鉀，氧化鎂，硝酸鎂，氧化銦，氧化鋁，硝酸鋁，氧化鋅，硝酸鋅。

本發明該方法需要可以與 HNO_3 接觸之 Sb_2O_3 漿體。在本發明該方法中，可添加 HNO_3 至該水性 Sb_2O_3 漿體內，或可添加該水性 Sb_2O_3 漿體至 HNO_3 內。目前較佳為添加 HNO_3 至該水性 Sb_2O_3 漿體內。可製成該水性 Sb_2O_3 漿體並立即用以製備本發明該觸媒，或可製備該水性 Sb_2O_3 漿體，並貯存以便稍後使用此製備本發明該觸媒。可藉由本項技藝已知之任何習用方法製備該水性 Sb_2O_3 漿體。此外，亦可使用購自公司的 Sb_2O_3 漿體，例如，購自公司且在本發明該方法中很有效之膠態 Sb_2O_3 。目前較佳為高剪力下製備該水性 Sb_2O_3 ，或於高剪力下混合，然後以該 HNO_3 接觸該水性 Sb_2O_3 漿體。在本發明該方法中使用水性 Sb_2O_3 漿體可產生具有改良均質性之觸媒，且該最終觸媒內含實質上很少 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ，但是仍具有與使用粉末狀氧化銻相等或更佳之觸媒性能。

在進行步驟(b)之加熱及乾燥步驟前，較佳預熱該第一混

合物(較佳在添加該X元素化合物前)以使該初 α - Sb_2O_3 轉化成其它結晶狀銻氧化物(其包括 β - Sb_2O_3)及其它氧化銻,亦即至少一部份該三氧化銻已轉化成較高氧化態,例如,四氧化銻及五氧化銻。更特佳為當添加氧化鈾至該第一混合物時,使用該加熱步驟。誘發該所要結晶狀銻氧化物形成所需時間可不同,並至少部份取決於所採用溫度。一般而言,於約 80°C 至約 110°C 溫度下,適合之時間為約1小時至約6小時,較佳約2至約5小時。

可以使用具或未具有載體之本發明該觸媒。在某些應用上,該觸媒最好含有載體材料,其功用為使該觸媒得到大表面積,並產生可用於流化床反應器之高磨耗性環境之更硬且更耐久性觸媒。該載體材料可以是任何此等一般建議作為此種用途之材料,例如,氧化矽,氧化鋯,氧化鋁,氧化鈦,五氧化銻溶膠或其它氧化物基質。自有效性成本及性能之觀點而言,氧化矽通常為令人滿意的載體材料,且其較佳呈適於容易分散之矽石溶膠型式。

該承載觸媒所存在各組份之比例可大不同,但是以該觸媒及載體之總合併重量為基準計,該載體含量為約10至約90重量%,更佳為約35至約65重量%。為了將載體併入該觸媒內,較佳使該載體材料與該第一混合物在水中漿化,較佳於適合pH及可維持漿體流動性之條件下,在使用以形成該結晶狀銻氧化物之乾燥步驟前進行該漿化步驟。當該載體材料為鹼性時,該pH可以是約7至約9。當該載體材料為酸性時(例如,酸性矽之溶膠),較佳為低pH漿體($\text{pH}\leq 4$)。

該漿體之製法取決於所使用該特定載體材料，且此種製法條件很容易為熟悉本項技藝者所知。

若需要，可以進步該步驟(b)之加熱及乾燥前，調整該第一混合物之pH。根據所欲製備特定觸媒，需要向上或向下調整該pH值。

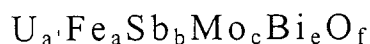
於此時，使該已密切混合之漿體經加熱，移除大部份該水性相。該濃縮漿體含有某一數量水，且較佳藉由某種乾燥方法移除該水，形成一種乾燥觸媒先質。其可採用簡單的烘箱乾燥方法型式，其中係使該含水固相接近可蒸發該水並完全乾燥該固相之夠高溫度。

可以使用之另一種乾燥方法為所謂噴霧乾燥法。在該方法(其為本發明使用之較佳方法)中，係噴灑該含水固相顆粒，使其與熱氣體(通常為空氣)接觸以蒸發該水。可藉由該氣體之溫度及該顆粒接觸該氣體之移動距離控制該乾燥步驟。通常較佳為調整這些參數以避免太快乾燥，因為其會在該固相之已部份乾燥顆粒上形成乾皮，當該顆粒內所吸收之水蒸發並企圖逃逸時，該顆粒會接著破裂。同時，較佳得到儘可能含少量水觸媒型式。因此，若使用流化床反應器，且想要微球狀顆粒時，最好選擇可得到實質上完全的乾燥作用且顆粒不會破裂之噴霧乾燥條件。

該乾燥步驟後，煨燒該觸媒先質，形成該活性觸媒。通常於本質上常壓及約500°C至約1150°C(較佳約600°C至約900°C)溫度下在空氣中進行煨燒步驟。完成該煨燒步驟之時間可不同，且取決於所使用溫度。通常該時間可以是任

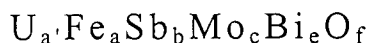
何時間至高至24小時，但是就大部份目的而言，於該指定溫度下，較佳約1小時至約4小時。

下文描述一種使用本發明該目前較佳觸媒形成本發明各該觸媒之較佳方法，該目前較佳觸媒之實驗式為：



其中a及a'獨立選自0.1至5；b為1至10，c為0.001至0.2，且e為0.001至0.2。雖然所描述該較佳方法使用該目前較佳觸媒，但是藉由選擇該適合反應組份及特定反應條件，該較佳方法可使用本發明任何觸媒。

在一項較佳具體實施例中，本發明提供一種製備呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽混合金屬氧化物觸媒之方法，該觸媒之實驗式為：



其中寫在底下之小寫字母a，a'，b，c，e，f表示原子比，且該原子比如下：a為0.1至5，a'為0.1至5，b為1至10，c為0.001至0.2，e為0.001至0.2，f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之Sb，U，Fe，Bi，Mo之價需求之數值，該方法包括以下步驟：

(a)以HNO₃，銻之氧化物或硝酸鹽，及鈾之氧化物或硝酸鹽接觸水性Sb₂O₃漿體，形成第一混合物；

(b)於足以誘發該所要結晶狀銻氧化物(其包括β-Sb₂O₃及其它氧化銻，例如，至少一部份該氧化銻轉化成較高氧化態，例如，四氧化銻及五氧化銻)形成之溫度及時間下，使該第一混合物經加熱，形成第二混合物；

(c) 添加鐵化合物水溶液至該第二混合物內，形成第三混合物；

(d) 調整該第三混合物之pH至約7至約8.5，藉以形成呈水性相之水合混合氧化物沉澱物；

(e) 自該水性相內分離該水合混合氧化物沉澱物；

(f) 形成該水合混合氧化物沉澱物組份之水性漿體；

(g) 添加鉬酸鹽至該水合混合氧化物組份漿體內；

(h) 使該水合混合氧化物-鉬酸鹽組份漿體形成乾燥顆粒；及

(i) 煨燒該乾燥顆粒，形成該觸媒。

在形成該第一混合物時，目前較佳以該水性 Sb_2O_3 漿體接觸該 HNO_3 ，然後才以該鉍及鈾之氧化物或硝酸鹽接觸該水性 Sb_2O_3 漿體。雖然添加的順序不重要，但是目前較佳添加該 HNO_3 至該水性 Sb_2O_3 漿體內。可一起或以任何順序個別添加該鉍及鈾之氧化物或硝酸鹽。目前較佳添加該鉍之氧化物或硝酸鹽，然後才添加該鈾之氧化物或硝酸鹽。目前較佳之鉍及鈾化合物為氧化鉍(Bi_2O_3)及八氧化三鈾(U_3O_8)。若使用氧化鉍及氧化鈾，較佳添加該氧化鉍，使該漿體加熱至約 $60^\circ C$ 溫度，然後開始添加該氧化鈾。若使用硝酸鉍及硝酸鈾，則較佳不進行該漿體之加熱，直到完成這兩種化合物之添加後為止。

使該第一混合物經加熱，形成該第二混合物，使 α -三氧化銻轉化成 β -三氧化銻及其它結晶狀銻氧化物，至少一部份該三氧化銻轉化成較高氧化態，例如，四氧化銻及五氧

化銻。誘發該所要結晶狀銻氧化物形成所需時間可不同，且至少部份取決於所使用溫度。一般而言，於約80°C至約110°C下，較佳為約1小時至約6小時，更佳為約2小時至約5小時。

完成該加熱步驟後，添加鐵化合物(較佳為硝酸鐵)之水溶液(例如， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)至該第二混合物(其在該鐵化合物添加前，可視需要經冷卻至約40°C至約60°C)內。可藉由，例如，使用氨水將所形成混合物之pH調整成約7至約8.5。然後自該水性相內分離所形成該水合混合氧化物沉澱物，並徹底洗滌，移除實質上全部吸收之雜質(最主要為硝酸銨)。接著再漿化該水合混合氧化物沉澱物組份，形成一種水性漿體。

可以將不會干擾催化作用或中和該觸媒之任何化合物型式之該鉬酸鹽導入該水合混合氧化物組份漿體內。已成功使用鉬酸銨以導入該鉬酸鹽，且其係目前最容易製備(得自三氧化鉬及氨水)之較佳鉬酸鹽。

可以使用具或未具有載體之本發明該觸媒。在某些應用上，該觸媒最好包含載體材料，其可以使該觸媒得到大表面積，並產生可用於流化床反應器之高磨耗性環境之更硬且更耐久性觸媒。該載體材料可以是任何此等一般用於此種用途之材料，例如，氧化矽，氧化鋯，氧化鋁，氧化鈦，五氧化銻溶膠，或其它氧化基質。自有效性，成本及性能之觀點而言，氧化矽通常為令人滿意的載體材料，且其較佳呈適於容易分散之矽石溶膠型式。

該承載觸媒所存在各該組份之比例可大不同，但是以該觸媒及載體之總合併重量為基準計，該載體含量通常較佳為約10至約90重量%，更佳為約35至約65重量%，最佳為約45至約55重量%。為了將載體併入該觸媒內，較佳於適合pH且可維持漿體流動性之條件下使該載體及該鉬酸鹽一起在該水合混合氧化物組份漿體內漿化。當該載體材料為鹼性時，該pH可以是約7至約9。當該載體材料為酸性時(例如，酸性矽石溶膠)，較佳為低pH漿體($\text{pH} \leq 4$)。該漿體之製法取決於所使用該特定載體材料，且此種製法條件很容易為熟悉本項技藝者所知。

使用球磨機研磨所形成該漿體，其研磨時間足以使該固體顆粒大小減至小於10微米直徑。例如，漿體研磨之一般時間為約20小時。其後，若必要，將該漿體之pH調整成約8至約9。

該研磨漿體可視需要經加熱至適合溫度(例如，約 95°C 至約 105°C)，並維持一段適合的時間，例如，約2至約6小時。若使用漿體加熱，必要如上述第二次研磨該加熱漿體。若必要，可視需要在該研磨操作前冷卻該加熱漿體。

於此時，如上述乾燥並煨燒該已密切混合漿體，製備本發明該觸媒。

可以使用本發明該觸媒以進行烯烴之氨氧化反應及氧化反應。

氨氧化反應

可根據本發明使多種不同反應物進行氨氧化，製備腈。

例如，根據本發明可以很容易使烯烴(例如，丙烯，異丁烯，2-甲基-1-戊烯，1,4-己二烯諸如此類)，醇(例如，甲醇，第三-丁基醇)，醛(例如，丙烯醛，異丁烯醛)轉化成腓。通常，可以使用本發明該觸媒進行該氨氧化反應，轉化成腓之化合物包括1至9個碳原子烴，其未經取代或可經氧或羥基取代。較佳之起始物質為烯烴，醛及含1至4個碳原子之醇。

使烯烴，醇及醛轉化成腓之該通用氨氧化方法已為吾人所熟知。見，例如，美國專利第3,546,138號，其揭示文以引用的方式併於本文中。通常，可以在該汽相中以特定觸媒接觸該反應物，氧及氨以完成該氨氧化反應。可以以相同方式及於本專利通常陳述之條件下進行該反應。

在最常使用之氨氧化反應中，係於高溫下將烯烴，氨，氧(或空氣)之混合物餵入反應器內，並使其經過觸媒顆粒床。此種溫度之範圍通常在約400°C至約550°C，且較佳約425°C至約500°C，而該壓力約1氣壓至約6氣壓(100千帕至約600千帕)。雖然在化學計算量上需要等莫耳量之該氨及烯烴，但是通常需要以氨對烯烴之莫耳比超過1進行操作，才能減少副反應之發生。同樣，該氧之化學計算需求量為該烯烴莫耳量之1.5倍。通常將該原料混合物導入該觸媒床內，其W/F(其定義為於標準溫度及壓力下，該觸媒之重量(克)除以該反應物原流流之流量(毫升/秒))在約2克-秒/毫升至約15克-秒/毫升範圍內，較佳自約3克-秒/毫升至約10克-秒/毫升。

該氨氧化反應具放熱性，且為方便起見，在熱分佈及移

除中，較佳使該催化床具流動性。然而，亦可以使用具有另一種熱移除裝置(例如，冷卻旋管)於其內之固定觸媒床。

藉由本發明該方法製備之觸媒很適合使用於此種方法，由於文中使用該獨特且新穎觸媒製備程序，所以可改良該所要產物(群)之產率及選擇率。

氧化反應

如前述，在烯烴之催化氧化反應時亦可使用本發明該觸媒以製備各種不同反應產物。

對於加氧化合物之氧化反應所使用之各反應物為氧及烯烴，例如，丙烯，異丁烯及具有多至3個鄰接的碳原子(亦即，3個碳原子以直鏈排列)之其它烯烴。

該烯烴可以與石蠟烴(例如，乙烷，丙烷，丁烷，戊烷)混合；例如，該原料可包含丙烯-丙烷混合物。因此可使用不需要特別製備之普通精煉原料流。

根據該觸媒，欲氧化之該特定烯烴，與通過料量之速率或接觸時間有關之條件，烯烴對氧之比率進行該氧化反應之溫度可大不同。通常，當於接近常壓之壓力(亦即0.1-10氣壓)下操作時，最好使用150°C至600°C範圍內之溫度。然而，亦可以於其它壓力下進行該方法，且就使用超氣壓(例如，高於10氣壓)而言，亦可使用稍低溫度。就使丙烯轉化成丙烯醛所使用該方法而言，頃發現於常壓下，200°C至500°C之溫度範圍最佳。

雖然可以使用非常壓之壓力，但是通常較佳於(或接近)常壓下操作，因為於此種壓力下可良好進行該反應，且可

避免使用昂貴的高壓設備，並可減少不想要副產物及廢棄物之形成。

該方法所使用之視接觸時間並不重要，且其可選自廣大的可操作時間範圍，其可以自0.1至50秒不等。該視接觸時間之定義為於該反應條件下測定一單位體積氣體與該視單位體積之觸媒接觸之時間長度(秒)。其可以自，例如，該觸媒床之視體積，該反應器之平均溫度及壓力，該反應混合物幾種組份之流率算出。

當然，該最佳接觸時間根據所欲處理之烯烴而不同，但是就丙烯及異丁烯而言，該較佳接觸時間為0.15至15秒。

一般而言，氧對烯烴之莫耳比在約0.5：1至5：1之間可得到最令人滿意的結果。就丙烯轉化成丙烯醛而言，氧對烯烴之較佳比為約1：1至約2：1。本方法所使用該氧可衍生自任何來源；然而，空氣為最不昂貴的氧源，因為為較佳氧源。

惰性稀釋劑(例如，氮及二氧化碳)可存在於該反應混合物內。

在進行前述氮氧化乃氧化方法時，可以使用適於在汽相中進行氧化反應之任何裝置種類。可連續或斷續進行該方法。該觸媒可以是使用大微粒或小粒狀觸媒之固定床觸媒，或可以使用流體床觸媒。

描述可說明本發明之以下實例以增進對本發明之清楚瞭解。然而，應該明白各該實例雖然表示較佳具體實施例，但是僅作為說明用，並不應視為對本發明之限制，因為熟

悉本項技藝者自該說明文可輕易瞭解屬於本發明精神內之各種改變及修飾。

實例

材料之縮寫及來源

Sb₂O₃ 三氧化銻 -Great Lkes Chemical

HNO₃ 硝酸，70% A.C.S.試劑級 -VWR Scientific Products

U₃O₈ 八氧化三鈾 -Starmet Corporation

Bi₂O₃ 氧化鉍 -Ferro Corporation

NH₄OH 氫氧化銨，28%，A.C.S.試劑級 - VWR Scientific

Products

Fe(NO₃)₃ 硝酸鐵，7% Fe溶液 -Bluegrass Chemicals

SiO₂ 矽石溶膠 -Ondeo Nalco

MoO₃ 三氧化鉬 -Climax Molybdenum

如文中使用，下述名詞之定義如下：

1."W/F"之定義為於STP下測定，該觸媒之重量(克)除以該反應物原料流之流率(毫升/秒)，且該單位為克-秒/毫升。

2."丙烯(C₃H₆)轉化率"之定義為：

$$\frac{\text{原料中 C}_3\text{H}_6 \text{ 莫耳數} - \text{流出液中 C}_3\text{H}_6 \text{ 莫耳數}}{\text{原料中 C}_3\text{H}_6 \text{ 莫耳數}} \times 100$$

3."丙烯腈(AN)選擇率"之定義為：

$$\frac{\text{流出液中之 AN 莫耳數}}{\text{已轉化原料中 C}_3\text{H}_6 \text{ 莫耳數}} \times 100$$

4."丙烯腈(AN)產率"之定義為：

$$\frac{\text{所形成AN莫耳數}}{\text{C}_3\text{H}_6\text{原料莫耳數}} \times 100$$

5."觸媒活性指數值(CAI)"之定義為：

$$-\{\ln[1-(\text{轉化率}\%/100)]\} \times 100 / \text{觸媒重量}$$

在內徑為約41毫米之流化床反應容器內進行實例1-6各該觸媒之評估以測定丙烯腈選擇率，產率及丙烯轉化率。該評估中所使用觸媒數量在360克與440克之間，且經調整以得到介於98.5-99.2%間之丙烯轉化率。使7.7莫耳%丙烯(C₃H₆)，8.4莫耳%氨(NH₃)，該剩餘空氣之反應混合物向上通過該觸媒床，其速率足以得到所要W/F值。該反應床溫度維持於460°C下，且壓力維持於約207千巴(30 psia)。

在使用熱交換器及可變速攪拌器(漿式葉片葉輪，無障板)之套箱式不銹鋼(~10升)反應器內進行全部觸媒製備反應。在本發明各該實例中，使用其具有第16號Norprene[®]電線之Cole-Parmer Masterflex[®]蠕動泵以受控速率裝填HNO₃。15分鐘HNO₃裝填時間相當於48.2毫升/分鐘之裝填速率，30分鐘HNO₃裝填時間相當於24毫升/分鐘之裝填速率及45分鐘HNO₃裝填時間相當於16毫升/分鐘之裝填速率。

實例 1

根據以下方法製備該組成U₁Fe_{2.03}Sb_{5.63}Mo_{0.12}Bi_{0.061}O_f-50% SiO₂觸媒。將1324克水加入該反應器內，且以210 rpm啟動該攪拌器。將590克Sb₂O₃裝入該反應器內，且於完全

添加該 Sb_2O_3 後，攪拌該反應器內容物，費時30分鐘。設定該 HNO_3 裝填泵15分鐘添加時間，然後將1020克 HNO_3 裝入該反應器內，同時攪拌。該 HNO_3 裝填完成後，將10.2克 Bi_2O_3 裝入該反應器內。然後使該反應器內容物加熱至 $58-60^\circ\text{C}$ 。一旦該溫度達 60°C 時，將該反應器溫度控制器設定至 88°C ，然後將201.8克 U_3O_8 裝入該反應器內。一旦完成該 U_3O_8 添加步驟後，使該反應器內容物之溫度上升至 100°C ，並維持該反應器內容物於 100°C 下，費時4小時。中止該反應器加熱，將冷卻水加至該反應器套箱內，並添加1135克去離子水(DI)冰至該反應器內。當該反應器內容物達 52°C 溫度時，將1166克冷 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液裝入該反應器內。該 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 添加完成後，使該反應器內容物冷卻至 32°C 。製備 NH_4OH 溶液(1349毫升28% NH_4OH /1051毫升 H_2O)，並將 NH_4OH 裝入該反應器內以調整該pH。記錄該反應器內容物達pH 5所需之時間，添加189克 H_2O ，並維持該pH，費時15分鐘。其後，重新開始添加 NH_4OH ，直到該pH達8為止。該pH達8後，添加3026克 H_2O ，並使該反應器攪拌器速率減至100 rpm。使該反應器靜止一夜。

藉由真空過濾自該母液內分離該水合混合金屬氧化物沉澱物，並使該濕濾餅在20升去離子水中再漿化，然後再過濾，移除於沉澱時所形成該硝酸銨。

使3300克已洗滌濾餅與2337克 SiO_2 溶膠及3.4重量%鉬溶液(其係經由使12.05克 MoO_3 溶解在稀 NH_4OH (37毫升28% NH_4OH /187毫升 H_2O)溶液內製成)混合。添加額外的稀釋水

以使該漿體之固體含量降至25重量%。球磨該漿體，費時20小時，並於83-85°C出口溫度下經噴霧乾燥。先後於400°C下煨燒該噴霧乾燥顆粒，費時1小時，再於850°C下煨燒1小時，得到該最終觸媒。

實例2

除了該初反應器攪拌器速度為180 rpm，設定該HNO₃裝填泵30分鐘添加時間，並於該Fe(NO₃)₃添加完成後使該反應器攪拌器速度增至210 rpm不同外，根據實例1之程序製備該組成U₁Fe_{2.03}Sb_{5.63}Mo_{0.12}Bi_{0.061}O_f-50% SiO₂觸媒。

實例3

除了該初反應器攪拌器速度為150 rpm，設定該HNO₃裝填泵45分鐘添加時間，並於該Fe(NO₃)₃添加完成後，使該反應器攪拌器速度增至210 rpm不同外，根據實例1之程序製備該組成U₁Fe_{2.03}Sb_{5.63}Mo_{0.12}Bi_{0.061}O_f-50% SiO₂觸媒。

實例4

除了設定該HNO₃裝填泵45分鐘添加時間不同外，根據實例1之程序製備該組成U₁Fe_{2.03}Sb_{5.63}Mo_{0.12}Bi_{0.061}O_f-50% SiO₂觸媒。

實例5

除了該初反應器攪拌器速度為150 rpm，且於該Fe(NO₃)₃添加完成後，使該反應器攪拌器速度增至210 rpm不同外，根據實例1之程序製備該組成U₁Fe_{2.03}Sb_{5.63}Mo_{0.12}Bi_{0.061}O_f-50% SiO₂觸媒。

實例6(對照物)

根據以下方法製備該組成 $U_1Fe_{2.03}Sb_{5.63}Mo_{0.12}Bi_{0.061}O_{f-50\%SiO_2}$ 。將 1020 克 HNO_3 及 10.2 克 Bi_2O_3 裝入該反應器內，並以 60 rpm 啟動該反應器攪拌器，然後使該反應器內容物加熱至 58-60°C。一旦該溫度達 60°C 時，將該反應器溫度控制器設定至 88°C，並將 201.8 克 U_3O_8 裝入該反應器內。一旦該 U_3O_8 添加完成後，維持該反應器內容物之溫度於 90°C 至 95°C 下，費時 30 分鐘。添加 1324 克 H_2O 至該反應器內，使該反應器內容物再加熱至 90°C 至 95°C，並使該反應器攪拌器速度增至 150 rpm。將 590 克 Sb_2O_3 粉末裝入該反應器內。一旦完成該 Sb_2O_3 粉末添加時，使該反應器內容物之溫度增至 100°C，並維持該反應器內容物於 100°C 下，費時 4 小時。中止該反應器加熱，施加冷卻水至該反應器套箱內，並添加 1135 克去離子水 (DI) 冰至該反應器內。當該反應器內容物達 52°C 溫度時，將 1166 克冷 $Fe(NO_3)_3$ 溶液裝入該反應器內。一旦完成該 $Fe(NO_3)_3$ 添加時，使該反應器攪拌器速度增至 210 rpm，並使該反應器內容物冷卻至 32°C。製備 NH_4OH 溶液 (1349 毫升 28% NH_4OH /1051 毫升 H_2O)，並將 NH_4OH 裝入該反應器內以調整該 pH。記錄該反應器內容物達 pH 5 之時間，添加 189 克 H_2O ，並維持該 pH，費時 15 分鐘。其後，重新開始添加 NH_4OH ，直到該 pH 達 8 為止。該 pH 達 8 後，添加 3026 克 H_2O ，並使該反應器攪拌器速率減至 100 rpm。使該反應器靜止一夜。

藉由真空過濾自該母液內分離該水合合金屬氧化物沉澱物，並使該濕濾餅在 20 升去離子水中再漿化，並再過濾，

移除於沉澱時所形成該硝酸銨。

使3140克已洗滌濾餅與2499克SiO₂溶膠及3.4重量%鉬溶液(其係藉由使12.74克MoO₃溶解在稀NH₄OH(40毫升28%NH₄OH/198毫升H₂O)溶液內製成)混合。添加額外的稀釋水以使該漿體之固體含量降至25重量%。球磨該漿體，費時20小時，然後於83-85°C出口溫度下經噴霧乾燥。先後於400°C下煨燒該噴霧乾燥顆粒，費時1小時，再於850°C下煨燒1小時，得到該最終觸媒。

本發明全部反應器漿體(實例1-5)顯得比該對照物之反應器漿體(實例6)更具均質性。

實例7

藉由根據上述程序進行氨氧化反應，測定實例1-6各該觸媒在丙烯(C₃H₆)進行該氨氧化反應製備丙烯腈(AN)之方法中之性能。該氨氧化反應之參數示於表1中。測定該觸媒性能結果並示於表2中。

表1

觸媒	1(發明)	2(發明)	3(發明)	4(發明)	5(發明)	6(對照組)
反應溫度°C	460	460	460	460	460	460
反應壓力, x10 ² 千帕	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07
原料莫耳百分比, %						
C ₃ H ₆	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
NH ₃	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
Air	差額	差額	差額	差額	差額	差額
W/F, 克-秒/毫升	3.339	3.723	3.406	3.642	3.654	4.120

表 2

實例	HNO ₃ 添加時 間分鐘	攪拌器 RPM	%CO 產率	%CO ₂ 產率	%HCN 產率	AN Sel., %	%AN 產率	%C ₃ H ₆ 轉化率	CAI	裝填 (重量) 克
5 (發明)	15	150	4.90	6.88	7.25	79.66	78.88	99.03	1.189	390
1 (發明)	15	210	4.43	5.98	7.15	80.68	79.56	98.61	1.189	360
2 (發明)	30	180	4.93	6.77	7.49	79.39	78.50	98.88	1.110	405
3 (發明)	45	150	4.57	6.45	7.31	80.20	79.21	98.76	1.220	360
4 (發明)	45	210	4.58	6.19	7.12	80.67	79.69	98.78	1.146	385
6(對照 組)	N/A	60/150/210	5.13	7.00	7.30	79.28	78.55	99.09	1.067	440

表 2 之結果證明本發明各該觸媒具有比該對照物觸媒更高 AN 選擇率且更具活性(亦即, 較高 CAI), 亦即, 使用該 Sb₂O₃ 漿體加成之本發明各該觸媒優於使用 Sb₂O₃ 粉末加成之該對照物觸媒。此外, CO 及 CO₂ 產率優於該對照物觸媒。

使用配備 APD3710 電子器件之 Philips APD 3600 基座 XRD 儀器利用 X 射線繞射(XRD)分析實例 1-6 各該觸媒以測定該最終觸媒之結晶狀氧化物組成是否有任何差異。

在該對照物觸媒(實例 6)中所發現之該 α -Sb₂O₃ 結晶相比在本發明全部觸媒(實例 1-5)中所發現之該 α -Sb₂O₃ 結晶相更顯著。相對於該對照物觸媒(實例 6), 本發明各該觸媒顯

示 AN 活性銻酸鹽相， FeSbO_4 ， USbO_5 ， $\text{USb}_3\text{O}_{10}$ 之含量增加，
而該 $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ 結晶相之含量減少。

伍、中文發明摘要：

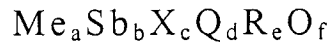
本發明係關於一種製備呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽之混合金屬氧化物觸媒之方法，其中該觸媒之實驗式為 $Me_aSb_bX_cQ_dR_eO_f$ (其中 Me, X, Q, R, a, b, c, d, e 及 f 如文中定義)，該方法包括以下步驟：(a) 以 HNO_3 及一或多種 Me 化合物與視需要，一或多種選自 X, Q 或 R 化合物之化合物接觸水性 Sb_2O_3 漿體，形成第一混合物；(b) 加熱並乾燥該第一混合物，形成一種固體產物；及 (c) 煅燒該固體產物，形成該觸媒；關於藉由該方法製成之觸媒，及該觸媒在氨氧化及氧化方法之用途。本發明該觸媒特別可用於自丙烯，氨及含氧氣體製備丙烯腈之方法。

陸、英文發明摘要：

A process for preparing an antimonate-based mixed metal oxide catalyst in a catalytically active oxidized state, wherein the catalyst is represented by the empirical formula $Me_aSb_bX_cQ_dR_eO_f$, wherein Me, X, Q, R, a, b, c, d, e, and f are as defined herein, comprising (a) contacting an aqueous Sb_2O_3 slurry with HNO_3 and one or more Me compounds, and, optionally, one or more compounds selected from X, Q, or R compounds to form a first mixture; (b) heating and drying the first mixture to form a solid product; and (c) calcining the solid product to form the catalyst, the catalysts prepared by the process, and the use of the catalysts in ammoxidation and oxidation processes. The catalysts of the invention are particularly useful for the production of acrylonitrile from propylene, ammonia, and an oxygen-containing gas.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製備呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽之混合金屬氧化物觸媒之方法，該觸媒之實驗式為：



其中Me為至少一種選自Fe, Co, Ni, Sn, U, Cr, Cu, Mn, Ti, Th, Ce, Pr, Sm或Nd之元素；X為至少一種選自V, Mo或W之元素；Q為至少一種選自Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Zr, Hf, Nb, Ta, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As或Se之元素；R為至少一種選自Bi, B, P或Te之元素；且寫在底下的小寫字母a, b, c, d, e及f表示原子比，且其原子比如下：a為0.1至15，b為1至100，c為0至20，d為0至20，e為0至10，f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之金屬之價需求之數值；該方法包括以下步驟：

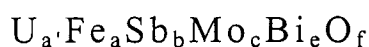
(a)以HNO₃及一或多種Me化合物與視需要，一或多種選自X, Q或R化合物之化合物接觸水性Sb₂O₃漿體，形成第一混合物；

(b)加熱並乾燥第一混合物，形成一種固體產物；及

(c)煅燒該固體產物，形成該觸媒。

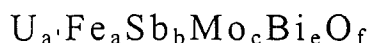
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其尚包括添加一種選自氧化矽，氧化鋯，氧化鋁或氧化鈦之載體材料至該第一混合物內，然後乾燥該第一混合物，其中以該觸媒總重為基準計，該觸媒含約10至約90重量%該載體材料。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中以該觸媒總重為基準計，該觸媒含約35至約65重量%該載體材料。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該載體材料為矽石溶膠。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中c為0.01至10，而e為0.01至5。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中Me選自Fe, Co, Ni, Sn, U, Cr, Cu, Mn, Ti, Th或Ce；且R選自Bi, Te或P。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中 Me_a 包含 Fe_a 及 $U_{a'}$ ，且a及a'獨立選自0.1至10。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中R為Bi，而X為Mo。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該觸媒之實驗式為：



其中a及a'獨立選自0.1至5，b為1至10，c為0.001至0.2，且e為0.001至0.2。

10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該煅燒溫度為約500°C至約1150°C。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該煅燒溫度為約600°C至約900°C。
12. 一種製備呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽之混合金屬氧化物觸媒之方法，該觸媒之實驗式為：



其中寫在底下之小寫字母a, a', b, c, e, f表示原子比，且該原子比如下：a為0.1至5，a'為0.1至5，b為1至10，c為0.001至0.2，e為0.001至0.2，f為可滿足存在於該觸媒

內呈氧化態之Sb，U，Fe，Bi，Mo之價需求之數值，該方法包括以下步驟：

(a)以HNO₃，鉍之氧化物或硝酸鹽，及鈾之氧化物或硝酸鹽接觸水性Sb₂O₃漿體，形成第一混合物；

(b)於足以誘發該所要結晶狀銻氧化物形成之溫度及時間下，使該第一混合物經加熱，形成第二混合物；

(c)添加鐵化合物水溶液至該第二混合物內，形成第三混合物；

(d)調整該第三混合物之pH至約7至約8.5，藉以形成呈水性相之水合混合氧化物沉澱物；

(e)自該水性相內分離該水合混合氧化物沉澱物；

(f)形成該水合混合氧化物沉澱物組份之水性漿體；

(g)添加鉬酸鹽至該水合混合氧化物組份漿體內；

(h)使該水合混合氧化物-鉬酸鹽組份漿體形成乾燥顆粒；及

(i)煨燒該乾燥顆粒，形成該觸媒。

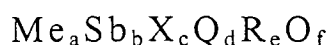
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中a為0.1至1，a'為0.1至1，b為1至5，c為.01至0.1，且e為0.01至0.05。

14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該第一混合物係自三氧化鉍，八氧化鈾形成。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該第三混合物係自硝酸鐵形成。

16. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中係於約80°C至約110°C溫度下使該第一混合物經加熱約1小時至約6小時。

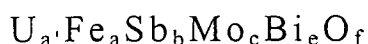
17. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該鉬酸鹽為鉬酸鉍。
18. 根據申請專利範圍第12項之方法，其尚包括添加一種選自氧化矽，氧化鋯，氧化鋁或氧化鈦之載體材料至該水合混合氧化物組份漿體內，然後乾燥該水合混合氧化物-鉬酸鹽組份漿體，其中以該觸媒總重為基準計，該觸媒含約10至約90重量%該載體材料。
19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中以該觸媒總重為基準計，該觸媒含約35至約65重量%該載體材料。
20. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該載體材料為矽石溶膠。
21. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中係先添加該載體材料至該水合混合氧化物組份漿體內，然後才添加該鉬酸鹽。
22. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中係藉由使水性漿體經噴霧乾燥，形成該乾燥顆粒。
23. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該煅燒溫度為約500°C至約1150°C。
24. 根據申請專利範圍第23項之方法，其中該煅燒溫度為約600°C至約900°C。
25. 一種呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽混合金屬氧化物觸媒，該觸媒之實驗式為：



其中Me為至少一種選自Fe，Co，Ni，Sn，U，Cr，Cu，Mn，Ti，Th，Ce，Pr，Sm或Nd之元素；X為至少一種選

自 V, Mo 或 W 之元素；Q 為至少一種選自 Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Zr, Hf, Nb, Ta, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As 或 Se 之元素；R 為至少一種選自 Bi, B, P 或 Te 之元素；且寫在底下的小寫字母 a, b, c, d, e, f 表示原子比，且其原子比如下：a 為 0.1 至 15, b 為 1 至 100, c 為 0 至 20, d 為 0 至 20, e 為 0 至 10, f 為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之金屬之價需求之數值，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第 1 項之方法製備。

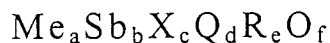
26. 根據申請專利範圍第 25 項之觸媒，其係藉由申請專利範圍第 2 項之方法製備。
27. 根據申請專利範圍第 25 項之觸媒，其係藉由申請專利範圍第 9 項之方法製備。
28. 一種呈催化活性氧化態之主要含銻酸鹽混合金屬氧化物觸媒，該觸媒之實驗式為：



其中寫在底下之小寫字母 a, a', b, c, e, f 表示原子比，且該原子比如下：a 為 0.1 至 5, a' 為 0.1 至 5, b 為 1 至 10, c 為 0.001 至 0.2, e 為 0.001 至 0.1, f 為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之 Sb, U, Fe, Bi, Mo 之價需求之數值，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第 12 項之方法製備。

29. 根據申請專利範圍第 28 項之觸媒，其係藉由申請專利範圍第 13 項之方法製備。

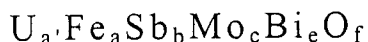
30. 根據申請專利範圍第28項之觸媒，其係藉由申請專利範圍第18項之方法製備。
31. 一種製備腈之氮氧化方法，其中係於高溫下在觸媒存在下，以呈汽相之氧及氮接觸一種選自烯烴，醛或醇之反應物，其中該觸媒之實驗式為：



- 其中Me為至少一種選自Fe，Co，Ni，Sn，U，Cr，Cu，Mn，Ti，Th，Ce，Pr，Sm或Nd之元素；X為至少一種選自V，Mo或W之元素；Q為至少一種選自Li，Na，K，Rb，Cs，Be，Mg，Ca，Sr，Ba，Sc，Y，La，Zr，Hf，Nb，Ta，Re，Ru，Os，Rh，Ir，Pd，Pt，Ag，Au，Zn，Cd，Hg，Al，Ga，In，Tl，Ge，Pb，As或Se之元素；R為至少一種選自Bi，B，P或Te之元素；且寫在底下的小寫字母a，b，c，d，e，f表示原子比，且其原子比如下：a為0.1至15，b為1至100，c為0至20，d為0至20，e為0至10，f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之金屬之價需求之數值，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第1項之方法製備。
32. 根據申請專利範圍第31項之方法，其中該反應物為烯烴。
33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該烯烴為丙烯或異丁烯。
34. 根據申請專利範圍第31項之方法，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第2項之方法製備。
35. 根據申請專利範圍第31項之方法，其中該觸媒係藉由申請

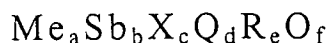
專利範圍第9項之方法製備。

36. 一種製備脛之氮氧化方法，其中係於高溫下在觸媒存在下以呈汽相之氧及氮接觸一種選自烯烴，醛或醇之反應物，其中該觸媒之實驗式為：



其中寫在底下之小寫字母a, a', b, c, e, f表示原子比，且該原子比如下：a為0.1至5，a'為0.1至5，b為1至10，c為0.001至0.2，e為0.001至0.1，f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之Sb, U, Fe, Bi, Mo之價需求之數值，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第12項之方法製備。

37. 根據申請專利範圍第36項之方法，其中該反應物為烯烴。
38. 根據申請專利範圍第37項之方法，其中該烯烴為丙烯或異丁烯。
39. 根據申請專利範圍第36項之方法，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第13項之方法製備。
40. 根據申請專利範圍第36項之方法，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第18項之方法製備。
41. 一種製備醛或羧酸之氧化方法，其中係於高溫下在觸媒存在下，以呈汽相之氧接觸一種烯烴，其中該觸媒之實驗式為：



其中Me為至少一種選自Fe, Co, Ni, Sn, U, Cr, Cu, Mn, Ti, Th, Ce, Pr, Sm或Nd之元素；X為至少一種選自V, Mo或W之元素；Q為至少一種選自Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Zr, Hf, Nb,

Ta, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Pb, As或Se之元素；R為至少一種選自Bi, B, P或Te之元素；且寫在底下的小寫字母a, b, c, d, e, f表示原子比，且其原子比如下：a為0.1至15，b為1至100，c為0至20，d為0至20，e為0至10，f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之金屬之價需求之數值，且該觸媒係藉由申請專利範圍第1項之方法製備。

42. 根據申請專利範圍第41項之方法，其中該烯烴為丙烯或異丁烯。
43. 根據申請專利範圍第41項之方法，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第2項之方法製備。
44. 根據申請專利範圍第41項之方法，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第9項之方法製備。
45. 一種製備醛或羧酸之氧化方法，其中係於高溫下在觸媒存在下，以呈汽相之氧接觸一種烯烴，其中該觸媒之實驗式為：



其中寫在底下之小寫字母a, a', b, c, e, f表示原子比，且該原子比如下：a為0.1至5，a'為0.1至5，b為1至10，c為0.001至0.2，e為0.001至0.1，f為可滿足存在於該觸媒內呈氧化態之Sb, U, Fe, Bi, Mo之價需求之數值，且該觸媒係藉由申請專利範圍第12項之方法製備。

46. 根據申請專利範圍第45項之方法，其中該烯烴為丙烯或異丁烯。

47. 根據申請專利範圍第45項之方法，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第13項之方法製備。
48. 根據申請專利範圍第45項之方法，其中該觸媒係藉由申請專利範圍第18項之方法製備。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)