

申請日期	91. 3. 20
案號	91105285
類別	BOJ ^{23/31} , ^{23/807} , ^{23/100} , COIC ^{51/25} , ^{45/35}

公告本

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新型名稱	中 文	用於製造不飽和醛及不飽和羧酸之觸媒
	英 文	CATALYST FOR PREPARATION OF UNSATURATED ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID
二、發明 創作人	姓 名	1.春日洋人(Hiroto KASUGA) 2.白石英市(Eiichi SHIRAISHI)
	國 籍	1.-2.皆屬日本
	住、居所	1.日本國兵庫縣姫路市廣畑區吾妻 3-29-4 ライフガーデン吾妻貳番館 701 2.日本國兵庫縣姫路市廣畑區早瀬町 3-78-9
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本觸媒股份有限公司(株式会社日本觸媒) NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市中心區高麗橋四丁目 1 番 1 號
	代 表 人 姓 名	柳田浩 (Hiroshi YANAGIDA)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

日本國（地區）申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.03.21 特願 2001-80081

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

發明領域

本發明係關於用於製造不飽和醛及不飽和羧酸之觸媒。特定言之，本發明係關於經自氣相催化氧化異丁烯、第三丁醇（下文中可稱為 t-丁醇）或丙烯而適合於使用來製造甲基丙烯醛和甲基丙烯酸，或丙烯醛和丙烯酸之觸媒。本發明亦係關於使用該觸媒來製造此等不飽和醛和不飽和羧酸之方法。

先前技藝

關於在氣相催化氧化異丁烯、第三丁醇或丙烯而各自製造相對應之不飽和醛和不飽和羧酸時所使用之觸媒，已作成許多建議。

已知：當將觸媒形狀自粒片改變成環狀時，可改良產率，舉例而言，JP 59(1984)-46132A（=美國專利案 4,511,671A，歐洲專利案 102,641 A1）中揭示：(1)由於幾何學之表面面積之增加，改良了轉化率，(2)因為減少觸媒壁厚度而增加移除熱之效應，改良了產率，(3)壓力損失減少，及(4)由於減少熱負載而延長觸媒壽命作為採用特定環形的優點。為了更增加此等效果，宜將環厚度薄化。然而，減少厚度引起機械強度之降低而造成許多問題，舉例而言，例如當將成品之環形觸媒保持在圓筒罐中時，在罐底部之觸媒可能破裂而變得無效，或當將彼等加進反應管中及在反應管中壓力損失之散射增加時，彼等可能破裂。

作為用於改良觸媒強度之方法，已知是添加纖維狀材

五、發明說明（2）

料。舉例而言，JP 51(1976)-20357B（此專利案與五氧化二釩觸媒、銅-鉻酸觸媒、鎳-矽藻土觸媒及錳-鉻酸觸媒相關）中揭示，添加一種例如青石棉之纖維狀材料至通過乾燥或煨燒並隨後粉碎所獲得之觸媒粉末的方法。然而，添加纖維狀材料至包括鉬和鉍作為主要成分之觸媒中的效果係未知。又，關於環形觸媒，在個別觸媒環中，雖然可改良其機械強度，但添加纖維狀材料引起增加分散機械強度的問題。

JP 59(1984)-183832A（=美國專利案 4,564,607A）中揭示於製備以雜多元酸為基礎之觸媒時使用具有平均直徑不超過 $5\mu\text{m}$ 之鬚晶作為增強劑之方法。而，關於包括鉬和鉍作為主要成分之觸媒，添加鬚晶導致產率減低，唯改良了觸媒強度。

JP 6(1994)-381A（=美國專利案 5,532,199A，EP 574,895 A1）中揭示於製備含有鉬和鉍作為主要成分之經支載觸媒時，使用具有 $2-200\mu\text{m}$ 平均直徑之無機纖維作為輔助載體之方法。此方法目的在製備經支載之觸媒其中，載體攜帶大量之觸媒，而為了此目的，製備的方法必須是如此方法：將經由催化性分散有效成分和無機纖維在液體中所形成之漿體沈積在載體上，而同時將液體氣化和蒸發。然而，此種製備方法不一定容易操作，且催化活性基於製備條件之變更而改變。因此，於製備能顯示均勻催化性能之觸媒有困難。

五、發明說明（3）

經由本發明予以解決之問題

因此，本發明的目的在解決先前技藝中之上述問題，係經由提供適合於催化氣相氧化異丁烯、第三丁醇、或丙烯，而產生相對應之不飽和醛和不飽和羧酸之觸媒，即：其機械強度優良，能以高產率提供目標產物及隨著時間消逝，其催化性能顯示甚少退化之觸媒。

解決問題之方法

透過余等研究工作終於發現：用於製造不飽和醛和不飽和羧酸之觸媒可達到上述目的；此觸媒係由將含有至少鉬和鉍作為活性成分之觸媒組合物形成為環，且另含有無機纖維（例如玻璃纖維、礬土纖維、矽石纖維、碳纖維等）在該觸媒組合物中。本發明係基於上述知識而完成。

因此，根據本發明，提供用於製造不飽和醛和不飽和羧酸之觸媒，其特徵為：它係由環形之本體所組成，其中包括含有至少鉬和鉍作為活性成分之觸媒組合物及無機纖維。

另外，根據本發明，提供一種方法，其特徵為：使用上述觸媒在使用分子氧進行催化氣相氧化異丁烯、第三丁醇或丙烯中，因此產生各自之相對應甲基丙烯醛和甲基丙烯酸或丙烯醛和丙烯酸。

根據本發明，為何添加無機纖維而能獲得不僅觸媒之機械強度且催化性能之改良且隨時間消折，觸媒退

五、發明說明（4）

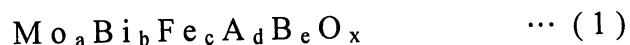
化之抑制的原因尚未完全了解，推測可能，因為將觸媒組合物用無機纖維沖淡，分散了反應期間所產生之熱，抑制了順序反應以及抑制了解媒之熱降解。又，鑒於該項觀察即：當所添加之無機纖維具有特定大小時，獲得觸媒之機械強度的改良，經假定：將無機纖維充分分散在觸媒中而維持與觸媒組合物之充分混合及接觸之狀況。

本發明之具體實施例

本發明的觸媒具有通常稱為成形觸媒之型式，它係呈環形之觸媒的形式，而由含有鉬和鉍作為主要成分之觸媒組合物和無機纖維之觸媒組合物所造成。它不是經由支載觸媒組合物在載體上形成所謂之支載觸媒。

作為該觸媒組合物的典型實例，可提名由下列通式

(1)所代表之觸媒組合物：



其中 Mo 是鉬；Bi 是鉍；Fe 是鐵；A 是選自鎳和鈷之至少一種元素；B 是選自鹼金屬元素、鹼土金屬元素、鉍、磷、碲、銻、錫、銻、鉛、銱、錳、砷、鋅、矽、鋁、鈦、銳和鎢之至少一種元素；O 是氧；a、b、c、d、e 和 x 代表各自之 Mo、Bi、Fe、A、B 和 O 之原子序數，其中 a 是 12，b 是 0.1-10，c 是 0.1-20，d 是 2-20；e 是 0-30 而 x 是經由其他元素之氧化程度所決定之數值。

五、發明說明 (5)

經由通式 (I) 所代表之觸媒組合物可遵循通常使用於製備此型觸媒之那些方法予以調配。作為每種成分之起始原料，各成分之氧化物或在加熱下形成氧化物之各成分的鹽類，例如硝酸鹽、銨鹽、有機酸鹽、碳酸鹽、鹼金屬係鹽等可適當選擇供使用。

作為無機纖維，可使用玻璃纖維、陶瓷纖維、碳纖維等，其中以玻璃纖維、礬土纖維和矽石纖維較佳。特別是玻璃纖維較方便使用。一種以上之無機纖維可適當地聯合使用，或可將具有不同平均纖維長度或纖維直徑之纖維聯合使用。於使用玻璃纖維之情況，可適當地聯合使用具有不同玻璃組成之纖維。

作為此等無機纖維，可便利使用具有 $50 \mu\text{m}$ 至 1.5mm 平均纖維長度 (宜係 $50 \mu\text{m}$ 至 1.2mm) 和 $2 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 平均纖維直徑 (宜係 $5 \mu\text{m}$ 至 $15 \mu\text{m}$) 之無機纖維。在完成之成形觸媒中，平均纖維長度屬於上述範圍以內就足夠。因此，除去使用無機纖維，其平均長度預先調整至 $50 \mu\text{m}$ 至 1.5mm 以外，可容許將具有超過 1.5mm 平均長度之無機纖維與一部份或全部的觸媒組合物混合，且在劇烈攪拌下使纖維破裂，最後致使其平均長度屬於 $50 \mu\text{m}$ 至 1.5mm 的範圍內。然而，後者實施會將使無機纖維的分散性惡化。使用無機纖維其平均纖維長度和平均纖維直徑各自偏離 $50 \mu\text{m}$ 至 1.5mm 和 $2 \mu\text{m}$ 至 $20 \mu\text{m}$ 等範圍則引起各種問題例如，不能獲得具有均勻性能之觸媒而因此有所異議。

五、發明說明(6)

基於觸媒之重量，適當無機纖維含量是 0.01 至 30%，宜是 0.05 至 20%，尤其 0.1 至 10%，此等百分數是以重量計。於該含量太低之情況，改良觸媒之機械強度的效果不充分，而於含量太高之情況，經包含在觸媒中之觸媒組合物變得較少且使催化性能退化。

除去添加無機纖維至觸媒組合物及將該系統形成為環之特點以外，本發明的那些觸媒可遵循通常使用於製造不飽和醛和不飽和羧酸之製備熟知觸媒的方法予以製備。

更明確言之，一種令人滿意之觸媒可經由添加無機纖維至，舉例而言，由通式(1)所表示之觸媒組合物中，然後經由習見所使用之成形方法例如擠壓模製，壓製等將該系統形成為環予以製備。添加無機纖維之方式並不重要，而可使用任何方法只要它能促成經均勻分散存在的所添加之無機纖維入成品觸媒中。舉例而言，可將無機纖維添加至觸媒組合物之起始化合物中，並將所產生之漿體乾燥和成形，繼以煨燒；或將觸媒組合物乾燥、煨燒並粉碎，及將無機纖維加至所產生之粉末中，充分混合並將混合物成形。特別，前者方法是良好的，因為它以良好再現性產生顯示改良之機械強度、目標產物之產率和觸媒壽命之觸媒。煨燒處理通常係在溫度範圍 400 至 800°C 下予以實施。可將無機纖維一次添加或以分成部份而添加。舉例而言，可將其一部份添加至含有起始化合物之漿體中，而

五、發明說明（7）

其餘則加至乾燥和經煅燒之粉末中。

在成形之時刻，若必須，可使用習見所使用之黏結劑例如聚乙烯醇、硬脂酸、硝酸銨、石墨、水、醇等。

環成形之觸媒顆粒每一者宜具有 3 至 10mm 的外徑，0.1 至 0.7 倍外徑之內徑及 0.5 至 2 倍外徑之長度（高度）。

根據本發明，除去使用上述之成形觸媒作為觸媒之特點以外，該催化氣相氧化反應可遵循使用分子氧來催化氣相氧化異丁烯、第三丁醇或丙烯而產生相對應之甲基丙烯醛和甲基丙烯酸，或丙烯醛和丙烯酸之通常所應用之方法予以實施。舉例而言，可將由 1-10 體積 % 之異丁烯、第三丁醇或丙烯、3-20 體 % 之分子氧、0-60 體積 % 之水蒸汽及 20-80 體積 % 之一種惰性氣體例如氮、CO₂ 等所組成之氣態混合物在 250-450°C 範圍內之溫度及常壓至 1Mpa 之壓力下並以每小時 300-5,000 的空間速度 (STP) 引至成形之觸媒上。

於根據本發明，實施催化氣相氧化時，顯然，可使用此種方法作為填充每一反應管，以兩或數種的活性程度不同之觸媒（此等觸媒係由變更組成、煅燒條件、觸媒之大小和形狀予以製成）成為堆積之各層，以便催化活性自反應管的氣體入口連續上昇向著氣體出口而抑制熱聚積在熱點上，或任何的各種其他所熟知之抑制方法。

五、發明說明 (8)

本發明之效果

根據本發明，易於製備機械强度高、能以高產率產生不飽和醛和不飽和羧酸（彼等是目標產物），並具有均勻催化性能且隨著時間消逝而顯示催化活性（產率減少）甚少減低之觸媒，而且，根據本發明，可將丙烯醛和丙烯酸或甲基丙烯醛和甲基丙烯酸以長時間高產率製造。

實例

下文中，本發明將參照操作實例予以更明確地解釋。各實例及比較性實例中所示之轉化率和產率其定義如下：

(轉化率)(莫耳%) =

$$\frac{(\text{起反應之起始原料的莫耳數})}{(\text{起始原料之莫耳數})} \times 100$$

產率(莫耳%) =

$$\frac{(\text{所形成之不飽和醛及所形成之不飽和羧酸的總莫耳數})}{(\text{起始原料之莫耳數})} \times 100$$

各觸媒的性能試驗及抗碎裂強度試驗係由下列各方法予以實施。

催化性能試驗 - 1

將一百(100)毫升的觸媒填充入 25mm 內徑的鋼反應管中，將由 6 體積%之異丁烯、13 體積%之氧、15 體積%水蒸汽及 66 體積%之氮所組成之氣態混合物引入該鋼反應管中。反應係在每小時 1600 之空間速度及

五、發明說明 (9)

340°C 之反應溫度下予以實施。將反應氣體在 30 小時後分析。

催化性能試驗 -2

將一千五百 (1,500) 毫升的觸媒填充入 25mm 內徑之鋼反應管中，將由 6 體積 % 之異丁烯、13 體積 % 之氧、15 體積 % 水蒸汽及 66 體積 % 之氮所組成之氣態混合物引入該鋼反應管中。反應係在每小時 1600 之空間速度及 340°C 之反應溫度下予以實施。將反應氣體在 8,000 小時後分析。

催化性能試驗 -3

將一百 (100) 毫升的觸媒填充入 25mm 內徑之鋼反應管中，將由 7 體積 % 之異丁烯、14 體積 % 之氧、25 體積 % 水蒸汽及 54 體積 % 之氮所組成之氣態混合物引入該鋼反應管中。反應係在每小時 1800 之空間速度及 310°C 之反應溫度下予以實施。將反應氣體在 30 小時後分析。

抗碎裂強度試驗

將 30 克之觸媒自具有 25mm 內徑和 5m 長度之垂直豎立之不鏽鋼的頂部落下，並使用一具 4 篩孔篩接收。量計經保留在篩上之觸媒的重量，觸媒之抗碎裂強度應用下列方程式予以測定：

抗碎裂強度 (%) =

$$\frac{\text{(經保留在篩上之觸媒的重量)}}{\text{(所落下之觸媒的重量)}} \times 100$$

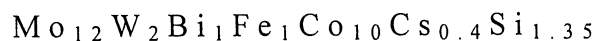
五、發明說明 (10)

實例 1

將六千(6,000)毫升之水加熱至 40°C，及在附以攪拌下將 2118 克之仲鉬酸銨和 530 克之仲鎢酸銨溶入其中。因此，製成一種溶液(液體 A)。分開，將 486 克之硝酸鉍溶入硝酸水溶液中(其係由 60 毫升之硝酸(濃度：65WT%)和 240 毫升之水所組成)而製成另外之溶液(液體 B)。再分開，將 2912 克之硝酸鈷和 404 克之硝酸鐵溶入 2000 毫升的水中而形成一種溶液(液體 C)，及將 78.0 克之硝酸銫溶入 400 毫升的水中而形成一種溶液(液體 D)。然後，在加熱和攪拌下，將液體 B、液體 C 和液體 D 經由所述之順序逐滴加至液體 A 中並予以混合。另外，將 406 克之 20WT% 矽凝膠和 68.9 克之不含鹼之玻璃纖維(其具有 10 μm 平均纖維直徑和 500 μm 平均纖維長度)加至混合物中，繼以充分攪拌。

因此，將所獲得之懸浮液在攪拌下加熱來蒸發該系統至乾，並將所產生之固體物質成形為每一者具有 6.0 mm 外徑、1.0mm 內徑及 6.6mm 長度的環，將它在 500 °C 下煅燒歷 6 小時同時通過空氣而產生觸媒。

除去玻璃纖維和氧以外，此觸媒之組成是：



及其玻璃纖維含量是 2.0 重量%。

將催化性能試驗 -1 及碎裂強度試驗使用此觸媒予以實施。此觸媒的催化性能、反應時間期間之壓力損失

五、發明說明 (11)

及抗碎裂強度列於表 1 中。

實例 2-9 及比較例 1-4

除去將觸媒的所使用之玻璃纖維或形狀如表 1 中所示予以改變外，重複實例 1 而製成觸媒。

催化性能試驗 -1 及碎裂強度試驗使用此等觸媒予以實施。其催化性能、反應時間期間之壓力損失及抗碎裂強度列於表 1 中。

五、發明說明 (12)

表 1

	無機纖維	所添加之 無機纖維 數量(WT%)	觸媒形狀 外徑×內徑× 長度(mm)	異丁烯 轉化率 (莫耳%)	甲基丙烯酸 + 甲基丙烯 酸之總產率 (莫耳%)	碎裂 強度 (%)	反應時期之 壓力損失(kPa)
實例 1	玻璃纖維 (10 μ m ϕ / 500 μ m 長度)	2.0	6.0×1.0×6.6	99.1	89.1	98.5	16.4
實例 2	玻璃纖維 (7 μ m ϕ / 500 μ m 長度)	2.0	6.0×1.0×6.6	98.9	89.0	98.1	16.2
實例 3	玻璃纖維 (13 μ m ϕ / 500 μ m 長度)	2.0	6.0×1.0×6.6	99.0	89.2	97.9	16.7
實例 4	玻璃纖維 (10 μ m ϕ / 150 μ m 長度)	2.0	6.0×1.0×6.6	98.8	89.1	98.8	16.5
實例 5	玻璃纖維 (10 μ m ϕ / 3mm 長度)	2.0	6.0×1.0×6.6	98.9	88.8	94.9	17.2
實例 6	玻璃纖維 (10 μ m ϕ / 500 μ m 長度)	0.5	6.0×1.0×6.6	99.0	88.7	95.5	17.3
實例 7	玻璃纖維 (10 μ m ϕ / 500 μ m 長度)	7.0	6.0×1.0×6.6	99.2	89.0	99.1	16.4
實例 8	玻璃纖維 (10 μ m ϕ / 500 μ m 長度及 10 μ m ϕ / 3mm 長度)	2.0 2.0	6.0×1.0×6.6	98.9	89.6	99.0	16.8
實例 9	玻璃纖維 (10 μ m ϕ / 500 μ m 長度)	2.0	5.0×3.0×5.5	99.2	90.2	95.4	13.1

五、發明說明 (13)

表 1 (續)

比較例	無機纖維	所添加之 無機纖維 數量 (WT%)	觸媒形狀 外徑×內徑× 長度(mm)	異丁烯 轉化率 (莫耳%)	甲基丙烯醛 + 甲基丙烯 酸之總產率 (莫耳%)	碎裂 強度 (%)	反應時期之 壓力損失(kPa)
比較例 1	-	-	6.0×1.0×6.6	99.0	88.2	90.4	18.1
比較例 2	玻璃粉 (40 μm φ)	2.0	6.0×1.0×6.6	99.1	88.4	89.7	18.0
比較例 3	碳化矽 (0.4 μm/40 μm 長)	2.0	6.0×1.0×6.6	99.0	88.3	99.1	15.4
比較例 4	-	-	5.0×3.0×5.5	98.9	89.0	75.0	18.2

五、發明說明 (14)

實例 10

催化性能試驗 -2 使用實例 1 之觸媒予以實施。結果是：異丁烯轉化率：90.2 莫耳%；甲基丙烯醛加甲基丙烯酸之總產率：82.3 莫耳%。

比較例 5

催化性能試驗 -2 使用比較性實例 1 之觸媒予以實施。異丁烯轉化率是 85.1 莫耳%而甲基丙烯醛加甲基丙烯酸之總產率是 76.6 莫耳%。

實例 11

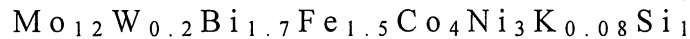
將六千(6,000)毫升之水加熱至 40°C，及在附以攪拌下，將 2000 克之仲鉬酸銨和 50 克之仲錳酸銨溶入其中而形成一種溶液（液體 A）。分開，將 778 克之硝酸鉍溶入硝酸水溶液中（其係由 100 毫升之硝酸（濃度：61WT%）和 400 毫升之水所組成）而產生一種溶液（液體 B）。再分開，將 1100 克之硝酸鈷、824 克之硝酸鎳及 572 克之硝酸鐵溶入 2000 毫升的水中而形成一種溶液（液體 C），及將 7.6 克之硝酸鉀溶入 100 毫升的水中而產生一種溶液（液體 D）。然後在加熱和攪拌下，將液體 B、C 和 D 經由所述之順序加至液體 A 中，並附以繼續攪拌和混合，另外，將 242 克之 20WT% 矽凝膠和 151 克之不含鹼之玻璃纖維（其具有 10 μ m 平均纖維直徑和 500 μ m 平均纖維長度）加至混合物中，繼以充分攪拌。

因此，將所獲得之懸浮液加熱並攪拌予以蒸發至乾

五、發明說明 (15)

，並成形為每一者具有 6.0mm 外徑、1.0mm 內徑及 6.6mm 長度的環，將它在 480°C 下煅燒歷 8 小時同時通過空氣而產生觸媒。

除去玻璃纖維和氧以外，此觸媒之組成是：



及其玻璃纖維含量是 5 重量%。

將催化性能試驗 -3 及碎裂強度試驗使用此觸媒予以實施，而產生 98.3 莫耳%的丙烯轉化率、91.8 莫耳%之丙烯醛加丙烯酸之總產率、18.9KPa 的反應時間期間之壓力損失及 98.9%之抗碎裂強度。

比較例 6

除去未使用玻璃纖維以外，重複實例 11 而提供一種觸媒。

催化性能試驗 -3 及抗碎裂強度試驗使用此觸媒予以實施。丙烯轉化率是 98.5 莫耳%、丙烯醛加丙烯酸之總產率是 90.9 莫耳%，在反應時間期間之壓力損失是 21.6KPa 而抗碎裂強度是 94.1%。

在下列實例 12 和比較例 7 中，將顯示不同活性程度之兩種觸媒堆疊，並以如此方式填充入反應管中，以便將具有較低活性之觸媒定位在反應管之入口邊上，且具有較高活性之觸媒在反應管之出口邊上，並實施反應。

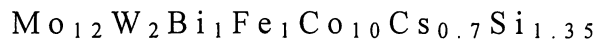
實例 12

[製備予以堆疊之觸媒 1]

五、發明說明 (16)

除去將硝酸鉍之數量改變至 136.4 克及將各環成形為每一者具有 5.0mm 外徑、3.0mm 內徑和 5.5mm 之長度外，堆疊之觸媒 1 以實例 1 中操作予以製成。

除去玻璃纖維及氧以外，此觸媒之組成是：



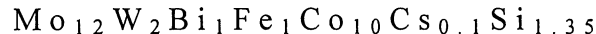
及其玻璃纖維含量是 2.0 重量%。

使用此觸媒所實施之催化性能試驗 -1 及抗碎裂強度試驗的結果示於表 2 中。

[製備予以堆疊之觸媒 2]

除去將硝酸鉍之數量改變至 19.5 克以外，重複用於製備上述觸媒 1 之步驟而製成予以堆疊之觸媒 2。

除去玻璃纖維及氧以外，此觸媒之組成是：



及其玻璃纖維含量是 2.0 重量%。

實施催化性能試驗 -1 及抗碎裂強度試驗之結果示於表 2 中。

[反應]

透過將反應管填充以 750 毫升之觸媒 1 在氣體入口邊及 750 毫升之觸媒 2 在氣體出口邊，將反應在與催化性能試驗 -2 者之相同條件下予以實施，形成堆疊。在反應歷經 30 小時後，催化性能示於表 2 中。

比較例 7

[製備予以堆疊之觸媒 3]

除去未添加玻璃纖維以外，觸媒 3 以與實例 12 中之

五、發明說明 (17)

觸媒 1 之相同方式予以製備。

使用此觸媒所實施之催化性能試驗 -1 及抗碎裂強度試驗之結果示於表 2 中。

[製備予以堆疊之觸媒 4]

除去未添加玻璃纖維以外，觸媒 4 以與實例 12 中之觸媒 2 之相同方式予以製備。

使用此觸媒所實施之催化性能試驗 -1 及抗碎裂強度試驗之結果示於表 2 中。

[反應]

填充 750 毫升之觸媒 3 在反應管的氣體入口邊上，及 750 毫升之觸媒 4 在堆疊中反應管的氣體出口邊上，該反應係在與催化性能試驗 -2 者之相同條件下予以實施。在反應歷經 30 小時後，催化性能示於表 2 中。

五、發明說明 (18)

表 2

	觸媒組成	無機纖維	所添加之無機纖維的數量 (wt%)
實例 12	觸媒 1 $\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.7}\text{Si}_{1.35}$	玻璃纖維 ($10\ \mu\text{m}\ \phi / 500\ \mu\text{m}$ 長)	2.0
	觸媒 2 $\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.1}\text{Si}_{1.35}$	玻璃纖維 ($10\ \mu\text{m}\ \phi / 500\ \mu\text{m}$ 長)	2.0
比較例 7	反應 觸媒 1 : 750 毫升 觸媒 2 : 750 毫升		
	觸媒 3 $\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.7}\text{Si}_{1.35}$	-	-
	觸媒 4 $\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_{10}\text{Cs}_{0.1}\text{Si}_{1.35}$	-	-
	反應 觸媒 3 : 750 毫升 觸媒 4 : 750 毫升		

五、發明說明 (19)

表 2(續)

	觸媒形狀 外徑x內徑x 長度(mm)	異丁烯轉化率 (莫耳%)	甲基丙烯醛+ 甲基丙烯酸之 總產率(莫耳%)	抗碎裂強度(%)	在反應時間期 間之壓力損失 (kPa)
實例 12	觸媒 1	96.0	88.3	98.4	13.2
	觸媒 2	99.5	88.1	98.0	13.0
	反應	99.5	91.8	-	12.9
比較例 7	觸媒 3	97.1	86.9	76.4	17.9
	觸媒 4	99.8	86.4	74.3	18.4
	反應	99.7	90.2	-	18.5

四、中文發明摘要（發明之名稱： 用於製造不飽和醛及不飽和羧酸之
觸媒）

本發明提供適合於催化氣相氧化異丁烯、第三丁醇或丙烯而各自製造相對應之不飽和醛和不飽和羧酸之觸媒，該觸媒係由環成形之經成形體所組成，其由(i)含有至少鉬和鉍作為活性成分之觸媒組合物，及(ii)無機纖維所組成。該觸媒之機械強度優良，可以高產率產生目標產物且隨時間消逝而顯示甚少之活性降解。

英文發明摘要（發明之名稱： CATALYST FOR PREPARATION OF UNSATURATED
ALDEHYDE AND UNSATURATED CARBOXYLIC ACID）

A catalyst suited for catalytic vapor-phase oxidation of isobutylene, t-butanol or propylene to produce respectively corresponding unsaturated aldehyde and unsaturated carboxylic acid is provided. Said catalyst consists of ring-formed shaped bodies composed of (i) a catalyst composition containing at least molybdenum and bismuth as the active ingredients and (ii) inorganic fibers. The catalyst excels in mechanical strength, can give the object products at high yield and shows little activity degradation with time.

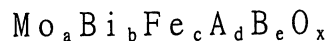
六、申請專利範圍

第 91105285 號「用於製造不飽和醛及不飽和羧酸之觸媒」專利案

(93 年 12 月 27 日修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種用於製備不飽和醛和不飽和羧酸之觸媒，其特徵為呈環形本體形式係由含有至少鉬和鉍作為活性成份之觸媒組合物及含有基於觸媒之重量計為 0.01 至 30 重量%之無機纖維所組成，其中觸媒組合物是由下列通式所示之一：



其中 Mo 是鉬；Bi 是鉍；Fe 是鐵；A 是選自鎳和鈷之至少一種元素；B 是選自鹼金屬元素、鹼土金屬元素、鉈、磷、碲、銻、錫、鈾、鉛、銱、錳、砷、鋅、矽、鋁、鈦、銦和鎢之至少一種元素；O 是氧；a、b、c、d、e 和 x 代表各自之 Mo、Bi、Fe、A、B 和 O 之原子序數，其中 a 是 1-12，b 是 0.1-10，c 是 0.1-20，d 是 2-20；e 是 0-30 而 x 是經由其他元素之氧化程度所決定之數值，且該無機纖維具有 50 μm 至 1.5mm 之平均纖維長度，及 2 μm 至 20 μm 之平均纖維直徑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中無機纖維是選自玻璃纖維、礬土纖維、矽石纖維和碳纖維之至少一種。

六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中環形本體具有 3 至 10mm 之外徑、0.1 至 0.7 倍外徑之內徑及 0.5 至 2 倍外徑之長度。
4. 一種使用分子氧將異丁烯、第三丁醇或丙烯催化氣相氧化而各自產生相對應之甲烯丙烯醛和甲基丙烯酸或丙烯醛和丙烯酸之方法，該方法之特徵為：使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之觸媒。