



修正替換本
92年7月1日

發明專利說明書

572885

(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：91110485

※ 申請日期：91.5.20

※IPC 分類：C07C 47/22, 53/14, B01J 8/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

(甲基)丙烯醛以及/或是(甲基)丙烯酸之製造方法
METHOD FOR PRODUCING (METH) ACROLEIN
AND/OR (METH) ACRYLIC ACID

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱麗陽股份有限公司

Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

代表人：(中文/英文) 皇 芳之 Yoshiyuki SUMERAGI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都港區港南一丁目 6 番 41 號

6-41, Konan 1-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

參、發明人：(共 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 渡邊 聖午 SEIGO WATANABE
2. 大北 求 OH-KITA MOTOMU
3. 佐藤 俊裕 TOSHIHIRO SATO

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國廣島縣大竹市御幸町 20-1

20-1, MIYUKI-CHO, OTAKE-SHI, HIROSHIMA 739-0693
JAPAN

2. 日本東京都港区港南一丁目 6-41
6-41, KONAN 1-CHOME, MINATO-KU, TOKYO 108-8506,
JAPAN

3. 日本廣島縣大竹市御幸町 20-1
20-1, MIYUKI-CHO, OTAKE-SHI, HIROSHIMA 739-0693,
JAPAN

國 籍：(中文/英文) 日本 JP

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 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2001/05/30；2001-162454
2. 日本；2001/06/27；2001-194903
- 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：

發明領域

本發明是有關一種甲基丙烯醛以及/或是甲基丙烯酸
的製造方法，其中使用內有固態氧化觸媒的固定床管型反
應器，並使異丁烯與/或三級丁醇與氧分子於氣相下接觸，
而氧化得產物。

本發明尚有關於一種丙烯醛與/或丙烯酸的製造方法，
其中使用內有固態氧化觸媒的固定床管型反應器，並使丙
烯與氧分子於氣相下接觸，而氧化得產物。

發明背景

在令異丁烯與/或三級丁醇於氣相下與氧接觸而氧
化，以製備甲基丙烯醛與/或甲基丙烯酸的方法中，以及
在令丙烯於氣相下接觸氧而氧化，以製備丙烯醛與/或丙
烯酸的方法中，所使用的觸媒已有許多的相關提案。這些
提案的內容主要是有關於構成該等觸媒的元素及其比例。

由於前述氣相氧化反應是一種放熱反應，所以觸媒層
會積蓄熱量，並因此而產生局部的高溫區域，謂之熱點
(hotspot)。由於此部分的溫度高而會導致過度氧化，所以
目標產物的產率會下降。因此，將該氧化反應應用在工業
生產上時，如何降低熱點的溫度是一項重要的課題。尤其
是爲了提升產能，而將原料氣體中的異丁烯與/或三級丁
醇(下文將簡稱「作異丁烯等化合物」)或丙烯的濃度提高
時，熱點的溫度也會變高，因此其反應條件將大爲受限。

因此，如欲提高工業上生產(甲基)丙烯酸與/或(甲基)丙烯酸時的產率，降低熱點部分的溫度是非常重要的。尤其是對含有鉬的固態氧化觸媒而言，因其中鉬成分容易昇華，所以防止熱點產生是很重要的。

此外，以上的(甲基)丙烯酸之定義為甲基丙烯酸與或丙烯酸，且(甲基)丙烯酸之定義為甲基丙烯酸與或丙烯酸。

降低熱點溫度的方法至今已有許多相關提案。舉例來說，在日本專利申請案早期公開公報第平 3-176440 號所揭露的方法中，係改變觸媒的組成以製備數種活性相異的觸媒，並在充填時使觸媒的活性由氣體原料入口處向出口處漸增，而通入含有異丁烯等化合物及氧氣的氣體原料至此觸媒層上。另外，在日本專利申請案早期公開公報第昭 55-113730 號所揭露的方法中，係改變觸媒的組成以製備數種活性相異的觸媒，並在充填時使觸媒的活性由氣體原料入口處向出口處漸增，而通入含有丙烯及氧氣的氣體原料至此觸媒層上。再者，日本專利申請案早期公開公報第平 8-92147 號所揭露的方法，係使用配備有熱媒浴(heat medium bath)的多管式固定床反應器，並在丙烯氧化成丙烯酸酯的氣相氧化反應過程中，控制熱能的流動，以使熱媒浴的溫度由反應器入口處向出口處漸增達 2~10°C。

使用上述方法時，反應器內靠近氣體原料入口處的觸媒層的單位體積反應量即會降低，使單位體積的反應放熱也降低，進而降低熱點處的溫度。

此外，日本專利申請案第 2001-55355 號係使用含有

鉬(Mo)、釩(V)與碲(Te)或銻(Sb)各元素中至少一種作為必要成分的複合金屬氧化物觸媒，在氣態下進行碳水化合物接觸氧化反應，以製備不飽和腈類與/或不飽和羧酸。於此方法中，在觸媒層的溫度達到反應啓始溫度之前，係在大體上未含有氧氣與/或可燃性氣體的氣體環境下加溫。同時，本說明書中的比較例也記載了在空氣環境下加溫的方法。

然而，僅使用上述方法來降低熱點溫度的效果並不足夠，所以仍有(甲基)丙烯醛與(甲基)丙烯酸產率低下的問題。

發明概要

本發明之目的係提出一種製備(甲基)丙烯醛以及/或是(甲基)丙烯酸的方法，其係於內有固態氧化觸媒的固定床管型反應器中進行，並可在異丁烯等化合物或丙烯於氣相下與氧氣接觸，而氧化得產物的過程中，有效地降低熱點的溫度，而得以提高(甲基)丙烯醛與(甲基)丙烯酸的產率。

在本發明之方法中，係使含有氧氣與異丁烯等化合物或丙烯的氣體原料，通入至固定床管型反應器中由固態氧化觸媒構成的觸媒層上，以製備(甲基)丙烯醛與(甲基)丙烯酸；而在通入氣體原料之前，係通入含有氧氣及異丁烯等化合物或丙烯的氣體至該觸媒層達 1 小時以上，以製備(甲基)丙烯醛與/或(甲基)丙烯酸，其中異丁烯等化合物或丙烯的濃度較氣體原料為低。

又，本發明之重點亦在於將固態氧化觸媒填充在固定床管型反應器中所得之觸媒層。

在本發明中，係通入含有氧氣、氮氣、水蒸氣以及佔 0~0.5%體積(代號 vol)之異丁烯等化合物或丙烯的氣體至該觸媒層上，同時加溫到 250°C~400°C。

接著，係於 250°C~400°C 下，通入含有 1~3.8 體積(vol)%之異丁烯等化合物或丙烯、7~16 vol%的氧氣，以及 5~50 vol%的水蒸氣的氣體至該觸媒層上，其時間長達 1 小時以上。

然後，於 250°C~400°C 下，通入含有 4~9 vol%之異丁烯等或丙烯、7~16 vol%的氧氣，以及 5~50%容量的水蒸氣的氣體原料至該觸媒層上，以製備(甲基)丙烯醛與/或(甲基)丙烯酸。

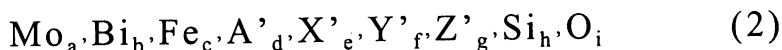
如上所述，本發明之(甲基)丙烯醛與/或(甲基)丙烯酸的合成反應，係於一固定床管型反應器中進行。此管型反應器的種類並不特別限定，但較佳為工業上所使用的，具有數千至數萬支內徑 10~40mm 反應管的多管型反應器。另外，固定床管型反應器較佳為配備有熱媒浴者，其中熱媒的種類並不特別限定，但例如為含有硝酸鉀與亞硝酸鈉的鹽類熔融物。

本發明所使用之固態氧化觸媒只要是氧化反應用的固態觸媒即可，並無特別限制，而可使用習知含有鉬的複合氧化物。在以異丁烯等化合物為原料的反應中，較佳以下式(1)所示之複合氧化物作為觸媒：



式(1)中 Mo、Bi、Fe 及 O 分別為鉬、鉍、鐵及氧的代號；A 為鎳與/或鈷；X 為鎂、鋅、鉻、錳、錫與鉛之群組中所選出的至少一種元素；Y 為磷、硼、硫、碲(Te)、矽、鍺、鈾(Ce)、鈮(Nb)、鈦、鋯(Zr)、鎢及銻之群組中所選出的至少一種元素；且 Z 為鉀、鈉、銣(Rb)、銇(Cs)及鉈(Tl)之群組中所選出的至少一種元素。a、b、c、d、e、f、g 及 h 係為各元素的原子數比，當 a=12 時，其他數值的範圍為 $0.1 \leq b \leq 5$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $1 \leq d \leq 12$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0.01 \leq g \leq 3$ ，而 h 則為可平衡前述各元素之總價數的氧原子數比。其中，特佳的原子數比組合為 $0.2 \leq b \leq 3$ 、 $0.5 \leq c \leq 4$ 、 $2 \leq d \leq 10$ 、 $0.1 \leq g \leq 2$ ，其中 a 仍定為 12 以作為比較標準。

另外，以丙烯作為反應原料時，較佳以下式(2)所示之複合氧化物作觸媒：



式(2)中 Mo、Bi、Fe、Si 及 O 分別為鉬、鉍、鐵、矽及氧的代號；A' 為鎳與/或鈷；X' 為鎂、鋅、鉻、錳、錫、銻、鋇、銅、銀及鉛之群組中所選出的至少一種元素；Y' 為磷、硼、硫、碲(Te)、鋁、鉀、鍺、銦(In)、鐳(La)、鈾(Ce)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鈦、鋯(Zr)、鎢及銻之群組中所選出的至少一種元素；且 Z' 為鉀、鈉、銣、銇及鉈(Tl)之群組中所選出的至少一種元素。a'、b'、c'、d'、e'、f'、g'、h' 及 i 係為各元素的原子數比，當 a=12 時，其他數值的範圍為 $0.01 \leq b' \leq 5$ 、 $0.01 \leq c' \leq 5$ 、 $1 \leq d' \leq 12$ 、 $0 \leq e' \leq 10$ 、 $0 \leq f' \leq 10$ 、

$0.001 \leq g' \leq 3$ 、 $0 \leq h' \leq 20$ ，而 i 則為可平衡前述各元素之總價數的氧原子數比。其中，特佳的原子數比組合為 $0.1 \leq b' \leq 3$ 、 $0.1 \leq c' \leq 4$ 、 $2 \leq d' \leq 10$ 、 $0.005 \leq g' \leq 2$ ，其中 a 仍定為 12 以作為比較標準。

本發明所使用之觸媒的製備方法並無特別限定，其不因成分比例範圍大幅差異而有所限制，而可以使用習知的各種方法來進行。

製備觸媒時所用的原料並無特別限定，而可將前述各元素的硝酸鹽、碳酸鹽、醋酸鹽、銨鹽、氧化物、鹵化物等等組合使用。如以含有鉬元素的原料為例，可使用者為對鉬酸銨(ammonium paramolybdate)、三氧化鉬、鉬酸，以及氯化鉬等等。

此外，本發明可以使用無載體的觸媒，也可以使用載於氧化矽、氧化鋁、氧化矽·氧化鋁複合物，以及碳化矽等非活性載體上的有載體觸媒，或者是稀釋後的各種觸媒。

另外，在本發明中，觸媒層之定義為固定床管狀反應器之反應管內觸媒所分布的空間，也就是說不僅包含觸媒本身所佔的空間，而是其以非活性載體等設計稀釋後所佔的空間。但是，由於反應管兩端未充填任何物體的空間，以及僅填充有非活性載體的空間實質上不含有獨媒，所以並不包括在觸媒層中。

在上述使用內含固態氧化觸媒之固定床管型反應器，並使異丁烯等化合物或丙烯在氣態下與氧分子接觸，而氧化產生(甲基)丙烯醛與/或(甲基)丙烯酸的反應中(以下僅以

「氧化反應」稱之)，較佳的反應溫度範圍為 250~400°C。不過，在反應開始進行，即通入含有 4~9 vol%之異丁烯等化合物或丙烯、7~16 vol%之氧氣及 5~50 vol%之水蒸氣的氣體原料(以下簡稱氣體原料)流過觸媒層時，氣體原料入口附近的觸媒層中會產生最高溫度甚高的熱點。

為解決上述問題，發明人在深入研究之後，提出一種製造(甲基)丙烯醛與/或(甲基)丙烯酸的方法，其仍是在填充有固態氧化觸媒的固定床管型反應器中，使異丁烯等化合物或丙烯在氣態下與氧分子接觸氧化而得產物。不過，此方法會在通入上述氣體原料之前，通入含有氧氣及異丁烯等化合物或丙烯的氣體至該觸媒層上，其時間長達 1 小時以上，且其中異丁烯等化合物或丙烯的濃度較氣體原料為低。如此在以一般的反應條件進行氧化反應時，即可有效降低熱點的溫度，致使(甲基)丙烯醛與/或(甲基)丙烯酸之製備具有高的產率。

在此方法中，尤以下列設定對降低熱點溫度之特別有效。此設定係在通入上述氣體原料之前，通入含有氧氣、氮氣、水蒸氣以及 0~0.5 vol%之異丁烯等化合物或丙烯的氣體，同時加溫到 250°C~400°C。接著，於 250°C~400°C 下通入含有 1~3.8 vol%之異丁烯等化合物或丙烯、7~16 vol%的氧氣，以及 5~50 vol%的水蒸氣的氣體達 1 小時以上。如此，在採用一般的反應條件時，也就是在 250°C~400°C 之反應溫度下使用前述氣體原料進行氧化反應時，對降低熱點溫度特別有效。

在系統加溫到 250°C~400°C 之前的溫度，亦即開始加溫時的溫度並無特別限制，而以 10~240°C 為佳。另外，升溫速率亦無特別限制，而以 10~500°C/小時為佳，且更佳為 20~400°C/小時。

在加溫到 250°C~400°C 的過程中，通入之氣體係為含有氧氣及異丁烯等化合物(或丙烯)的氣體，較佳為含有氧氣、氮氣、水蒸氣，以及 0~0.5%體積之異丁烯等化合物(或丙烯)的氣體。此氣體中氧氣、氮氣、水蒸氣之濃度並無特別限制，但較佳濃度為：氧氣 1~21 vol%、氮氣 29~98.5 vol%，且水蒸氣 0.5~50 vol%。另外，雖然前述異丁烯等化合物(或丙烯)濃度為 0~0.5 vol%，但較佳是 0~0.3 vol%，且更佳是 0~0.1 vol%。如果在觸媒層溫度未達 250°C 之前即通入異丁烯等化合物(或丙烯)含量超過 0.5 vol%的氣體，則會在觸媒上產生高沸點的化合物，致使觸媒的活性基受到毒化。再者，異丁烯等化合物的濃度係指異丁烯及三級丁醇的濃度總和。此外，於此氣體中亦可包含氧氣、氮氣、水蒸氣及異丁烯等化合物(或丙烯)以外的氣體，其例如為 CO₂ 等非活性氣體、低級飽合醛類、酮類等等。但是，當此氣體中含有低級飽合醛類等有機化合物時，異丁烯等化合物(或丙烯)與其他有機化合物的濃度總和較佳在 0.5 vol%以下。又，加溫時氣體的流量亦無特別限制，但較佳具有 100~2000/h 的空間速度(space velocity)。再者，此時反應器內的壓力通常為一大氣壓到數個大氣壓之間。

如前所述，加溫後通入之氣體中含有 1~3.8 vol%之異

丁烯等化合物或丙烯、7~16 vol%的氧氣，以及 5~50 vol%的水蒸氣。不過，異丁烯等化合物或丙烯之濃度較佳為 1~3 vol%，更佳為 1~2.5 vol%；氧氣之濃度較佳為 7.5~14 vol%，更佳為 8~12 vol%；而水蒸氣之濃度較佳為 2~40 vol%，更佳為 4~30 vol%。通入此氣體時的溫度為 250°C~400°C。再者，雖然前所通入此氣體的時間係在 1 小時以上，但較佳為 1.5~100 小時，更佳為 2~50 小時。此氣體中亦可包含氧氣、水蒸氣及異丁烯等化合物(或丙烯)以外的氣體，其例如為氮氣、CO₂、低級飽合醛類及酮類等等。又，加溫後所通入之氣體的流量亦無特別限制，但較佳為具有 100~3000/h 的空間速度者。再者，此時反應器內的壓力通常為一大氣壓到數個大氣壓之間。在通入此氣體時，觸媒層之對應部分亦會產生熱點，但其最高溫度較習知者為低。

接著，於之前所述之反應條件下，即使用含有 4~9 vol%之異丁烯等化合物(或丙烯)的氣體原料，於 250°C~400°C之反應溫度下進行氧化反應時，熱點的最高溫度即可有效地降低。如此即可抑制熱點處的連續氧化反應，而可得到高產率的(甲基)丙烯醛與/或(甲基)丙烯酸。此氣體原料的流量並無特別限制，但空間速度較佳為 300~3000/h，更佳為 500~2000/h。氧化反應之反應溫度較佳為 250~400°C，更佳為 280~380°C。再者，此時反應器內的壓力通常為一大氣壓到數個大氣壓之間。

在實施本發明時，氣體原料、加溫時通入之氣體及加

溫後通入的氣體的氧氣來源，以得自空氣者在經濟考量上最為有利。

為讓本發明之上述目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，作詳細說明如下：

較佳實施例說明

以下將舉出一些實例以更詳細地說明本發明。在該些實例中，「份」係表示重量份，觸媒之組成比係由觸媒成分原料的添加量計算而得，且反應器所使用的熱媒係為佔 50 個重量百分比(wt%)的硝酸鉀與佔 50wt%的亞硝酸鈉所組成的鹽類融熔物。另外，熱點係由觸媒層上的溫度差 ΔT (觸媒層的溫度-熱媒浴的溫度)檢測出來。

觸媒層內的溫度係由插入保護管中的熱電偶所測出，此保護管係配置於垂直反應管之管軸方向的橫截面的中心。另外，保護管的內部係與反應系統隔絕，而要改變測量溫度的位置時，係以調整熱電偶插入長度的方式為之。再者，氣體原料及反應生成之氣體，係使用氣相層析儀加以分析。

另外，異丁烯等化合物(或丙烯)的反應比例、生成之(甲基)丙烯酸與(甲基)丙烯醛的選擇比，以及(甲基)丙烯醛與(甲基)丙烯酸的產率係分別定義如下：

$$\text{異丁烯等化合物(或丙烯)的反應比例(\%)} = (B/A) \times 100$$

$$\text{(甲基)丙烯醛的選擇比(\%)} = (C/B) \times 100$$

$$\text{(甲基)丙烯酸的選擇比(\%)} = (D/B) \times 100$$

$$\text{(甲基)丙烯醛與(甲基)丙烯酸的產率(\%)}$$

$$= \{(C+D) / A\} \times 100$$

其中，A 為異丁烯等化合物(或丙烯)的莫耳數，B 為反應消耗之異丁烯等化合物(或丙烯)的莫耳數，C 為生成之(甲基)丙烯醛的莫耳數，D 則為生成之(甲基)丙烯酸之莫耳數。

實例 1

將 500 份的對鉬酸銨、18.5 份的對鎢酸銨、18.4 份的硝酸銻及 354.5 份 20wt%的矽土溶膠(silica sol)加入 1000 份的水中，再加熱攪拌而得溶液 A。另外，將 250 份 60wt%的硝酸加入 850 份的水中，待其分布均勻後溶入 57.2 份的硝酸鉍。接著再依序溶入 238.4 份的硝酸亞鐵、4.7 份的硝酸鉻、411.8 份的硝酸鎳，以及 60.5 份的硝酸鎂，而得溶液(B)。然後，在將溶液 B 加入溶液 A 而呈漿液狀後，加入 34.4 份的三氧化銻，並加熱攪拌之，以將大部分的水分蒸發除去。所得之糕狀物在 120°C 下乾燥後，再於 500°C 下燒結 6 個小時。接著在 100 份的燒結物中加入 2 份的石墨，再使用壓錠成形機壓製成外徑 5mm、內徑 2mm、長 5mm 的環狀，即得觸媒 1。觸媒 1 中氧元素之外的元素組成爲 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ni}_6\text{Mg}_1\text{Cr}_{0.05}\text{W}_{0.3}\text{Sb}_1\text{Si}_5\text{Cs}_{0.4}$ 。

此處採用配備有熱媒浴、內徑 25.4mm 的鋼製固定床管型反應器，將其熱媒浴的溫度設定為 180°C，並在原料入口處填充由 620ml 的觸媒 1 與 130ml 外徑 5mm 的氧化鋁球混合所得之材料，且在出口處填充 750ml 的觸媒 1。

如此所得之觸媒層的長度為 3005mm。

接著於此觸媒層上通入由 9 vol%的氧氣、10 vol%的水蒸氣，以及 81 vol%的氮氣所組成的氣體，其空間速度為 240/h；同時以 50°C/小時之速率，將熱媒浴的溫度升高到 340°C。

接著，使熱媒浴的溫度保持在 340°C，改通入由 2 vol%的異丁烯、8 vol%的氧氣、15 vol%的水蒸氣，以及 75 vol%的氮氣所組成的氣體(即加溫後通入氣體)達 3 個小時，其空間速度為 1000/h。

接著，使熱媒浴的溫度繼續保持在 340°C，改通入由 5 vol%的異丁烯、12 vol%的氧氣、10 vol%的水蒸氣，以及 73 vol%的氮氣所組成的氣體，其反應溫度(熱媒浴溫度)為 340°C，且空間速度為 1000/h。在測量觸媒層的溫度時，係在距離氣體原料入口 500mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 33°C。另外，異丁烯之反應比例為 95.5%、甲基丙烯醛之選擇率為 85.7%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.6%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 85.3%。

實例 2

本例係以實例 1 之相同方式進行氧化反應，除了其中加溫後通入氣體之組成改為 2.6 vol%的異丁烯、8 vol%的氧氣、15 vol%的水蒸氣，以及 74.4 vol%的氮氣之外。結果，係在距離氣體原料入口 470mm 處的觸媒層中觀察到

溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 35°C 。另外，異丁烯之反應比例為 95.6%、甲基丙烯醛之選擇率為 85.4%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.6%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 85.1%。

實例 3

本例係以實例 1 之相同方式進行氧化反應，除其中加溫後通入之氣體的通入時間改為 1.5 小時之外。結果是，在距離氣體原料入口 470mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 35°C 。另外，異丁烯之反應比例為 95.7%、甲基丙烯醛之選擇率為 85.3%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.6%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 85.1%。

比較例 1

此例進行氧化反應之方法大致與實例 1 所述者相同，不過其在熱媒浴的溫度到達 340°C 之後，並不通入上述加溫後通入氣體，而立即通入前述之氣體原料。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 45°C 。另外，異丁烯之反應比例為 94.3%、甲基丙烯醛之選擇率為 83.1%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.7%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 81.9%。

比較例 2

此例進行氧化反應之方法大致與實例 1 所述者相同，不過其中通入上述加溫後通入氣體的時間改成 10 分鐘。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 44°C。另外，異丁烯之反應比例為 94.4%、甲基丙烯醛之選擇率為 83.2%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.7%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 82.0%。

比較例 3

此例進行氧化反應之方法大致與實例 1 所述者相同，不過其中加溫後通入氣體的組成改為 4.5 vol%的異丁烯、12 vol%的氧氣、10 vol%的水蒸氣，以及 73.5 vol%的氮氣。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 45°C。另外，異丁烯之反應比例為 94.3%、甲基丙烯醛之選擇率為 83.1%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.7%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 81.9%。

比較例 4

此例進行氧化反應之方法大致與實例 1 所述者相同，不過其中加溫後通入氣體的組成改為 0.6 vol%的異丁烯、8 vol%的氧氣、15 vol%的水蒸氣，以及 76.4 vol%的氮氣。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察

到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 44°C 。另外，異丁烯之反應比例為 94.4%、甲基丙烯醛之選擇率為 83.2%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.7%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 82.0%。

比較例 5

此例進行氧化反應之方法大致與實例 1 所述者相同，不過其中在加溫到 340°C 之期間，所通入的氣體組成改為 2 vol%的異丁烯、8 vol%的氧氣、15 vol%的水蒸氣，以及 75 vol%的氮氣。結果是，在距離氣體原料入口 550mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 31°C 。另外，異丁烯之反應比例為 92.2%、甲基丙烯醛之選擇率為 85.8%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.4%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 82.2%。由此結果可見，雖然此例之熱點的溫差 ΔT 低於實例 1，但因異丁烯的反應比例較低，故需注意觸媒在加溫時被毒化的問題。

實例 4

將 42 份 60wt%的硝酸加入 400 份的水中，待其分布均勻後溶入 68.7 份的硝酸鈹。接著再依序溶入 102.9 份的硝酸鎳，以及 24.1 份的三氧化錫。然後，於此溶液中加入 165 份 28%的氨水，而得白色沈澱物及上方藍色的澄清溶液，再加熱攪拌之，以蒸發除去其中大部分的水分。所得之糕狀物在 120°C 下乾燥 16 小時後，再於 750°C 下燒結

2 個小時，然後磨碎成微細顆粒，以得鉍-鎳-銻化合物的微細粉末。

另一方面，將 500 份的對鉬酸鉍、12.3 份的對鎢酸鉍及 23.0 份的硝酸鉍加入 1000 份的水中，再加熱攪拌之以得溶液(c)。另外，將 230.8 份的硝酸亞鐵、418.9 份的硝酸鈷及 60.5 份的硝酸鎂依序加入 700 份的水中，以得溶液(D)。接著，將溶液 D 加入溶液 C 而成漿液狀，之後再加入 425.5 份 20%的矽土溶膠及前述鉍-鎳-銻化合物的微細粉末，然後加熱攪拌之，以蒸發除去其中大部分的水分。所得之糕狀物在 130°C 下乾燥後，再於空氣中及 300°C 下燒結 1 個小時，然後將其磨碎。接著在 100 份磨碎的燒結物中加入 2 份的石墨，再使用壓錠成形機壓製成外徑 5mm、內徑 2mm、長 3mm 的環狀。所得之錠片再於通入空氣之情形下，在 520°C 下燒結 3 小時，即得觸媒 2。觸媒 2 中氧元素之外的元素組成爲 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.2}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{Sb}_{0.7}\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{6.1}\text{Mg}_{1.0}\text{Cr}_{0.5}\text{Si}_{6.0}$ 。

此處採用配備有熱媒浴、內徑 25.4mm 的鋼製固定床管型反應器，將其熱媒浴的溫度設定爲 180°C，並在原料入口處填充由 620ml 的觸媒 2 與 130ml 外徑 5mm 的氧化鋁球混合所得之材料，且在出口處填充 750ml 的觸媒 2。如此所得之觸媒層的長度爲 3005mm。

接著於此觸媒層上通入由 9 vol%的氧氣、10 vol%的水蒸氣，以及 81 vol%的氮氣所組成的氣體，其空間速度爲 240/h；同時以 50°C/小時之速率，將熱媒浴的溫度升高

到 340°C。

接著，使熱媒浴的溫度保持在 340°C，改通入由 2 vol% 的三級丁醇、8 vol% 的氧氣、15 vol% 的水蒸氣，以及 75 vol% 的氮氣所組成的氣體達 3 個小時，其空間速度為 1000/h。

接著，使熱媒浴的溫度繼續保持在 340°C，改通入由 5 vol% 的三級丁醇、12 vol% 的氧氣、10 vol% 的水蒸氣，以及 73 vol% 的氮氣所組成的氣體，其反應溫度(熱媒浴溫度)為 340°C，且空間速度為 1000/h。在測量觸媒層的溫度時，係在距離氣體原料入口 550mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 32°C。另外，三級丁醇之反應比例為 100.0%、甲基丙烯醛之選擇率為 84.0%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.2%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 87.2%。

比較例 6

此例進行氧化反應之方法大致與實例 4 所述者相同，不過其在熱媒浴的溫度到達 340°C 之後，並不通入前述加溫後通入氣體，而立即通入前述之氣體原料。結果是，在距離氣體原料入口 450mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 44°C。另外，三級丁醇之反應比例為 100.0%、甲基丙烯醛之選擇率為 81.7%、甲基丙烯酸之選擇率為 3.3%，且甲基丙烯醛與甲基丙烯酸之產率為 85.0%。

實例 5

將 500 份的對鉬酸銨、6.2 份的對鎢酸銨、1.4 份的硝酸鉀及 212.7 份 20wt%的矽土溶膠(silica sol)加入 1000 份的水中，再加熱攪拌而得溶液 A。另外，將 50 份 60wt%的硝酸加入 850 份的水中，待其分布均勻後溶入 103.0 份的硝酸鉍。接著再依序溶入 114.4 份的硝酸亞鐵、274.7 份的硝酸鈷、34.3 份的硝酸鎳、7.0 份的硝酸鋅，以及 30.3 份的硝酸鎂，而得溶液(B)。然後，在將溶液 B 加入溶液 A 而呈漿液狀後，加入 10.3 份的三氧化銻，並加熱攪拌之，以將大部分水分蒸發除去。所得之糕狀物在 120°C 下乾燥後，再於 500°C 下燒結 4 個小時。接著在 100 份的燒結物中加入 2 份的石墨，再使用壓錠成形機壓製成外徑 4mm、內徑 2mm、長 4mm 的環狀，即得觸媒 3。觸媒 3 中氧元素之外的元素組成爲 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Fe}_{1.2}\text{Co}_4\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.1}\text{Mg}_{0.5}\text{Sb}_{0.3}\text{K}_{0.06}\text{Si}_3$ 。

此處採用配備有熱媒浴、內徑 25.4mm 的鋼製固定床管型反應器，將其熱媒浴的溫度設定爲 180°C，並在原料入口處填充由 620ml 的觸媒 3 與 130ml 外徑 5mm 的氧化鋁球混合所得之材料，且在出口處填充 750ml 的觸媒 3。如此所得之觸媒層的長度爲 3005mm。

接著於此觸媒層上通入由 9 vol%的氧氣、10 vol%的水蒸氣，以及 81 vol%的氮氣所組成的氣體，其空間速度爲 240/h；同時以 50°C/小時之速率，將熱媒浴的溫度升高到 310°C 爲止。

接著，使熱媒浴的溫度保持在 310°C，改通入由 2 vol% 的丙烯、8 vol% 的氧氣、15 vol% 的水蒸氣，以及 75 vol% 的氮氣所組成的氣體(即加溫後通入氣體)達 3 個小時，其空間速度為 1000/h。

接著，使熱媒浴的溫度繼續保持在 310°C，改通入由 5 vol% 的丙烯、12 vol% 的氧氣、10 vol% 的水蒸氣，以及 73 vol% 的氮氣所組成的氣體，其反應溫度(熱媒浴溫度)為 340°C，且空間速度為 1000/h。在測量觸媒層的溫度時，係在距離氣體原料入口 500mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 29°C。另外，丙烯之反應比例為 98.5%、丙烯醛之選擇率為 88.3%、丙烯酸之選擇率為 5.8%，且丙烯醛與丙烯酸之產率為 92.7%。

實例 6

本例係以實例 5 之相同方式進行氧化反應，除了其中加溫後通入氣體之組成改為 2.6 vol% 的丙烯、8 vol% 的氧氣、15 vol% 的水蒸氣，以及 74.4 vol% 的氮氣之外。結果，係在距離氣體原料入口 470mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 31°C。另外，丙烯之反應比例為 98.6%、丙烯醛之選擇率為 88.1%、丙烯酸之選擇率為 5.8%，且丙烯醛與丙烯酸之產率為 92.6%。

實例 7

本例係以實例 5 之相同方式進行氧化反應，除其中加

溫後通入之氣體的通入時間改爲 1.5 小時之外。結果是，在距離氣體原料入口 470mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係爲 31°C 。另外，丙烯之反應比例爲 98.6%、丙烯醛之選擇率爲 88.1%、丙烯酸之選擇率爲 5.8%，且丙烯醛與丙烯酸之產率爲 92.6%。

比較例 7

此例進行氧化反應之方法大致與實例 5 所述者相同，不過其在熱媒浴的溫度到達 310°C 之後，並不通入前述加溫後通入氣體，而立即通入前述之氣體原料。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係爲 41°C 。另外，丙烯之反應比例爲 98.9%、丙烯醛之選擇率爲 86.5%、丙烯酸之選擇率爲 5.0%，且丙烯醛與丙烯酸之產率爲 90.5%。

比較例 8

此例進行氧化反應之方法大致與實例 5 所述者相同，不過其中通入上述加溫後通入氣體的時間改成 10 分鐘。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係爲 40°C 。另外，丙烯之反應比例爲 98.7%、丙烯醛之選擇率爲 86.7%、丙烯酸之選擇率爲 5.1%，且丙烯醛與丙烯酸之產率爲 90.6%。

比較例 9

此例進行氧化反應之方法大致與實例 5 所述者相同，不過其中加溫後通入氣體的組成改爲 4.5 vol%的丙烯、12 vol%的氧氣、10 vol%的水蒸氣，以及 73.5 vol%的氮氣。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係爲 41°C。另外，丙烯之反應比例爲 98.9%、丙烯醛之選擇率爲 86.5%、丙烯酸之選擇率爲 5.0%，且丙烯醛與丙烯酸之產率爲 90.5%。

比較例 10

此例進行氧化反應之方法大致與實例 5 所述者相同，不過其中加溫後通入氣體的組成改爲 0.6 vol%的丙烯、8 vol%的氧氣、15 vol%的水蒸氣，以及 76.4 vol%的氮氣。結果是，在距離氣體原料入口 400mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係爲 40°C。另外，丙烯之反應比例爲 98.7%、丙烯醛之選擇率爲 86.7%、丙烯酸之選擇率爲 5.1%，且丙烯醛與丙烯酸之產率爲 90.6%。

比較例 11

此例進行氧化反應之方法大致與實例 5 所述者相同，不過其中在加溫到 310°C 之期間，所通入的氣體組成改爲 2 vol%的丙烯、8 vol%的氧氣、15 vol%的水蒸氣，以及 75 vol%的氮氣。結果是，在距離氣體原料入口 550mm 處的

觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 20°C 。另外，丙烯之反應比例為 94.7%、丙烯醛之選擇率為 88.0%、丙烯酸之選擇率為 5.6%，且丙烯醛與丙烯酸之產率為 88.6%。由此結果可見，雖然此例之熱點的溫差 ΔT 低於實例 5，但因丙烯的反應比例較低，故需注意觸媒在加溫時被毒化的問題。

實例 8

將 500 份的對鉬酸鉍、12.3 份的對錳酸鉍及 1.4 份的硝酸鉀加入 1000 份的水中，再加熱攪拌之。之後，加入由 4.1 份 85wt%之磷酸溶於 100 份水中所得之溶液，再加熱攪拌之以得溶液(C)。另外，將 50 份 60wt%的硝酸加入 850 份的水中，待其分布均勻後溶入 114.5 份的硝酸鉍。接著再依序溶入 143.0 份的硝酸亞鐵、309.0 份的硝酸鈷、7.0 份的硝酸鋅、3.2 份的硝酸銀，以及 6.1 份的硝酸鎂，而得溶液(D)。然後，在將溶液 C 加入溶液 D 而呈漿液狀後，再加熱攪拌之，以將大部分水分蒸發除去。所得之糕狀物在 130°C 下乾燥後，再於空氣中及 300°C 下燒結 1 小時，再磨碎此燒結物。接著在 100 份的燒結物中加入 2 份的石墨，再使用壓錠成形機壓製成外徑 4mm、內徑 2mm、長 4mm 的環狀，即得觸媒 4。觸媒 4 中氧元素之外的元素組成為 $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0.2}\text{Bi}_1\text{Fe}_{1.5}\text{P}_{0.15}\text{Ag}_{0.08}\text{Co}_{4.5}\text{Zn}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{K}_{0.06}$ 。

此處採用配備有熱媒浴、內徑 25.4mm 的鋼製固定床管型反應器，將其熱媒浴的溫度設定為 180°C ，並在原料

入口處填充由 620ml 的觸媒 4 與 130ml 外徑 5mm 的氧化鋁球混合所得之材料，且在出口處填充 750ml 的觸媒 4。如此所得之觸媒層的長度為 3005mm。

接著於此觸媒層上通入由 9 vol% 的氧氣、10 vol% 的水蒸氣，以及 81 vol% 的氮氣所組成的氣體，其空間速度為 240/h；同時以 50°C/小時之速率，將熱媒浴的溫度升高到 310°C。

接著，使熱媒浴的溫度保持在 310°C，改通入由 2 vol% 的丙烯、8 vol% 的氧氣、15 vol% 的水蒸氣，以及 75 vol% 的氮氣所組成的氣體(加溫後通入氣體)達 3 個小時，其空間速度為 1000/h。

接著，使熱媒浴的溫度繼續保持在 310°C，改通入由 5 vol% 的丙烯、12 vol% 的氧氣、10 vol% 的水蒸氣，以及 73 vol% 的氮氣所組成的氣體，其反應溫度(熱媒浴溫度)為 310°C，且空間速度為 1000/h。在測量觸媒層的溫度時，係在距離氣體原料入口 550mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 32°C。另外，丙烯之反應比例為 99.0%、丙烯醛之選擇率為 89.0%、丙烯酸之選擇率為 6.2%，且丙烯醛與丙烯酸之產率為 94.2%。

比較例 12

此例進行氧化反應之方法大致與實例 8 所述者相同，不過其在熱媒浴的溫度到達 310°C 之後，並不通入前述加溫後通入氣體，而立即通入前述之氣體原料。結果是，在距離氣體原料入口 450mm 處的觸媒層中觀察到溫度最高

的熱點，且此最高溫度之 ΔT 係為 44°C 。另外，丙烯之反應比例為 99.4%、丙烯醛之選擇率為 86.5%、丙烯酸之選擇率為 5.9%，且丙烯醛與丙烯酸之產率為 91.8%。

發明之效果

由上可知，如採用本發明之甲基丙烯醛與/或甲基丙烯酸的製備方法，即可在內有固態氧化觸媒的固定床管型反應器中，異丁烯與/或三級丁醇於氣相下與氧氣接觸而氧化時，有效地降低熱點的溫度，以提高產物的產率。

另外，由於此方法中固態氧化觸媒係採用式(1)所示之複合氧化物，故能提升甲基丙烯醛與甲基丙烯酸的產率。

另一方面，如採用本發明之丙烯醛與/或丙烯酸的製備方法，即可在內有固態氧化觸媒的固定床管型反應器中，異丁烯與/或三級丁醇於氣相下與氧氣接觸而氧化時，有效地降低熱點的溫度，以提高產物的產率。

另外，由於此方法中固態氧化觸媒係採用式(2)所示之複合氧化物，故能提升丙烯醛與丙烯酸的產率。

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

伍、中文發明摘要：

一種(甲基)丙烯醛以及/或是(甲基)丙烯酸之製造方法，係於內有固態氧化觸媒之固定床管型反應器中進行，並可在異丁烯等化合物或丙烯於氣相下與氧氣接觸，而氧化得產物之過程中，有效地降低熱點之溫度，而得以提高(甲基)丙烯醛與(甲基)丙烯酸之產率。此方法係將含有氧氣與異丁烯等化合物或丙烯之氣體原料，通入至固定床管型反應器中由填入之固態氧化觸媒所構成之觸媒層上，以製備(甲基)丙烯醛與(甲基)丙烯酸；而在通入氣體原料之前，係先使含有氧氣及異丁烯等化合物(或丙烯)之氣體，通入至該觸媒層達 1 小時以上，其中異丁烯等化合物(或丙烯)之濃度較氣體原料為低。

陸、英文發明摘要：

A method for producing (meth)acrolein and/or (meth)acrylic acid is described. The method can effectively lower the temperature of the hot spot during the reaction of isobutylene (or the like) or propylene with oxygen molecules in gas phase that is conducted in a fixed bed tubular reactor filled with a solid-state oxidative catalyst, so as to increase the yields of (meth)acrolein and (meth)acrylic acid. Before the main reaction gas that contains oxygen and more concentrated isobutylene (or the like) or propylene is introduced, a gas that contains oxygen

and more dilute isobutylene (or the like) or propylene is conducted to the catalyst layer constituted by the solid-state oxidative catalyst filled in the fix bed tubular reactor for more than one hour. Then, the reaction gas is conducted to the catalyst layer for producing (meth)acrolein and (meth)acrylic acid.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(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：

公告本

修正替換本

92.7.1
日

拾、申請專利範圍：

1.一種製備甲基丙烯醛以及/或是甲基丙烯酸的方法，其中係使用充填有一固態氧化觸媒的一固定床管型反應器，並通入一氣體原料至該固態氧化觸媒所構成之一觸媒層上，其中該氣體原料含有氧氣及異丁烯與/或三級丁醇；而在通入該氣體原料之前，係先行通入含有氧氣及異丁烯與/或三級丁醇的一氣體達 1 小時以上，其中異丁烯與/或三級丁醇之濃度低於該氣體原料。

2.一種製備甲基丙烯醛以及/或是甲基丙烯酸的方法，其係使用填充有一固態氧化觸媒的一固定床管型反應器，且該固態氧化觸媒係構成一觸媒層，該方法包括：

通入含有氧氣、氮氣、水蒸氣以及 0~0.5 vol%之異丁烯與/或三級丁醇的氣體至該觸媒層上，同時加溫到 250°C~400°C；

於 250°C~400°C 下，通入含有 1~3.8 vol%之異丁烯與/或三級丁醇、7~16 vol%的氧氣，以及 5~50 vol%的水蒸氣的氣體至該觸媒層上，其時間達 1 小時以上；

於 250°C~400°C 下，通入含有 4~9 vol%之異丁烯與/或三級丁醇、7~16 vol%的氧氣，以及 5~50 vol%的水蒸氣的氣體原料至該觸媒層上，以製備甲基丙烯醛與/或甲基丙烯酸。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製備甲基丙烯醛以及/或是甲基丙烯酸的方法，其中該固態氧化觸媒包括由下式(1)所表示的複合氧化物：



其中，Mo、Bi、Fe 及 O 分別為鉬、鉍、鐵及氧的代號；A 為鎳與/或鈷；X 為鎂、鋅、鉻、錳、錫與鉛之群組中所選出的至少一種元素；Y 為磷、硼、硫、碲(Te)、矽、鍺、鈾(Ce)、鈮(Nb)、鈦、鋯(Zr)、鎢及銻之群組中所選出的至少一種元素；且 Z 為鉀、鈉、銣、銇及鉍(Tl)之群組中所選出的至少一種元素；a、b、c、d、e、f、g 及 h 係為各元素的原子數比，而當 a=12 時，其他數值的範圍為 $0.1 \leq b \leq 5$ 、 $0.1 \leq c \leq 5$ 、 $1 \leq d \leq 12$ 、 $0 \leq e \leq 10$ 、 $0 \leq f \leq 10$ 、 $0.01 \leq g \leq 3$ ，而 h 則為可平衡前述各元素之總價數的氧原子數比。

4. 一種製備丙烯醛與/或丙烯酸的方法，其中係使用填充有一固態氧化觸媒的一固定床管型反應器，並通入一氣體原料至該固態氧化觸媒所構成之一觸媒層上，其中該氣體原料含有氧氣及丙烯；而且在通入該氣體原料之前，係先行通入含有氧氣及丙烯的一氣體達 1 小時以上，其中丙烯之濃度低於該氣體原料。

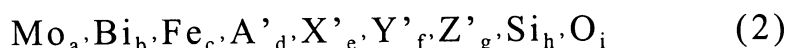
5. 一種製備丙烯醛與/或丙烯酸的方法，其係使用填充有一固態氧化觸媒的一固定床管型反應器，且該固態氧化觸媒構成一觸媒層，該方法包括：

通入含有氧氣、氮氣、水蒸氣以及 0~0.5 vol% 之丙烯的氣體至該觸媒層上，同時加溫到 250°C~400°C；

於 250°C~400°C 下，通入含有 1~3.8 vol% 之丙烯、7~16 vol% 之氧氣，以及 5~50 vol% 之水蒸氣的氣體至該觸媒層上，其時間達 1 小時以上；

於 250°C~400°C 下，通入含有 4~9 vol% 容量之丙烯、7~16 vol% 的氧氣，以及 5~50 vol% 之水蒸氣的氣體原料至該觸媒層上，以製備丙烯醛與/或丙烯酸。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項所述之製備丙烯醛與/或丙烯酸的方法，其中該固態氧化觸媒包括由下式(2)所表示之複合氧化物：



其中，Mo、Bi、Fe、Si 及 O 分別為鉬、鉍、鐵、矽及氧的代號；A' 為鎳與/或鈷；X' 為鎂、鋅、鉻、錳、錫、鋇、鋇、銅、銀及鉛之群組中所選出的至少一種元素；Y' 為磷、硼、硫、碲(Te)、鋁、鉀、銻、銻、銻、銻(Ce)、銻(Nb)、銻(Ta)、鈦、鋯(Zr)、鎢及銻之群組中所選出的至少一種元素；且 Z' 為鉀、鈉、銣、銣及銣(Tl)之群組中所選出的至少一種元素；a'、b'、c'、d'、e'、f'、g'、h' 及 i 係為各元素的原子數比，而當 a'=12 時，其他數值的範圍為 0.01≤b'≤5、0.01≤c'≤5、1≤d'≤12、0≤e'≤10、0≤f'≤10、0.001≤g'≤3、0≤h'≤20，而 i 則為可平衡前述各元素之總價數的氧原子數比。