

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97139349

※申請日期：97年10月14日

※IPC分類：C07C 407/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 烴類之氧化方法

(英) Oxidation of hydrocarbons

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司
(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 瑞德 法蘭克
(英) 1. REID, FRANK E.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道 5200 號
(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

409/04 (2006.01)
409/08 (2006.01)
409/14 (2006.01)
37/08 (2006.01)
37/20 (2006.01)
39/04 (2006.01)
39/16 (2006.01)
45/53 (2006.01)
59/14 (2006.01)

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 達卡 吉哈德
(英) DAKKA, JIHAD M.

國籍：(中) 以色列
(英) ISRAEL

2. 姓名：(中) 法丘立 詹姆士
(英) VARTULI, JAMES C.

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

3. 姓名：(中) 魯斯馬 史帝芬
(英) ZUSHMA, STEPHEN

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97139349

※申請日期：97年10月14日

※IPC分類：C10G 40/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 烴類之氧化方法

(英) Oxidation of hydrocarbons

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 艾克頌美孚化學專利股份有限公司
(英) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

代表人：(中) 1. 瑞德 法蘭克
(英) 1. REID, FRANK E.

地址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道 5200 號
(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

409/04 (2006.01)

409/08 (2006.01)

409/14 (2006.01)

37/08 (2006.01)

37/20 (2006.01)

39/04 (2006.01)

39/16 (2006.01)

45/53 (2006.01)

59/14 (2006.01)

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 達卡 吉哈德
(英) DAKKA, JIHAD M.

國籍：(中) 以色列
(英) ISRAEL

2. 姓名：(中) 法丘立 詹姆士
(英) VARTULI, JAMES C.

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

3. 姓名：(中) 魯斯馬 史帝芬
(英) ZUSHMA, STEPHEN

國籍：(中) 美國
(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

200938520

856766

【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 ; 2007/10/31 ; 60/984,264 ☒有主張優先權

九、發明說明

主張優先權

本申請案主張 2007 年 10 月 31 日申請之美國臨時性申請案序號 60/984,264 號的權益，其藉由引用全部內容方式而被併入。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使烴類氧化的方法，且特別是使烷基芳族烴氧化而產生例如酚及經取代之酚類的方法。

【先前技術】

烴類之氧化作用在工業有機化學中為重要的反應。因此，例如，在商業上環己烷之氧化係用於製造環己醇及環己酮，其為製造尼龍的重要前驅物，然而，烷基芳族烴之氧化作用則用於製造酚，其為製備聚碳酸酯及環氧樹脂的前驅物。

烴類之氧化可使用熟知之氧化劑，如 KMnO_4 、 CrO_3 及 HNO_3 予以進行。然而，這些氧化劑卻有著相對昂貴的缺點，而且其之使用會伴隨產生不想要的偶合產物，這些偶合產物可代表處置的問題及生態上的污染。

因此，較佳的是使用以過氧化物或 N_2O 為基礎的氧化劑。無論如何最便宜的氧化劑是分子氧，不論是純淨的形式或是大氣的氧。然而，氧本身通常並不適於氧化烴類，因為發生在能量上有利的三重態形式的 O_2 分子的反應

性並不充分。

經由利用氧化還原金屬觸媒，可能利用分子氧以氧化有機化合物，因此，很大數量的工業方法係以烴類的經金屬催化之自動氧化作用為基礎。因此，例如，以 O_2 使環己烷氧化為環己醇及/或環己酮的氧化作用係使用鈷鹽予以進行。這些工業方法係以自由基鏈機構為基礎，其中二-自由基氧與烴自由基反應，並自另一烴中提取 H 原子而形成過氧基及隨後之鏈增長作用。然而，除了金屬鹽之外，有機分子亦可作用為自由基引發劑。

然而，這些方法的缺點是選擇率會隨著轉化率的增高而大大地減低，因此這些方法必須在非常低程度的轉化率下操作。因此，例如，環己烷生成環己醇/環己酮之氧化作用係在 10 至 12% 的轉化率下進行，以使選擇率為 80 至 85% (“Industrielle Organische Chemie” [Industrial Organic Chemistry] 1994, 261, VCH-Verlag, D-69451 Weinheim)。

金屬鹽觸媒之另一選擇方案係使用有機介質，如 N-羥基酞醯亞胺 (NHPI)。因此，美國專利 6,852,893 號及 6,720,462 號描述使烴基質氧化的方法，該方法係在自由基引發劑及觸媒(典型地為 N-羥基酞醯亞胺觸媒，如 N-羥基酞醯亞胺 (NHPI)) 存在下使基質與含氧氣體接觸，其中氧含量為 5 至 100 體積%。該方法係在 0°C 與 500°C 之間的溫度及大氣壓與 100 巴 (100 至 10,000 kPa) 之間的壓力下進行。觸媒對烴基質的莫耳比可在 10^{-6} 莫耳% 至 1 莫耳% 的範圍內，而自由基引發劑對觸媒之莫耳比可為 4 : 1

或更小，如 1：1 至 0.5：1。可藉由此方法氧化之適當基質包括異丙苯、環己基苯、環十二基苯及第二-丁基苯。

美國專利 7,038,089 號揭示自烴製備氫過氧化物的方法，該烴係選自相應於該氫過氧化物之一級烴、二級烴及其混合物，該方法包含在 130 與 160℃之範圍的溫度下，於含有該烴及觸媒(包含環系醯亞胺化合物及鹼金屬化合物)的反應混合物中，使該烴與含氧氣體進行氧化作用。適當之烴類包括 C₄ 至 C₂₀ 三級烷(例如，異-丁烷、異-戊烷、異-己烷等等)、具有 1 至 6 個芳族環之 C₇ 至 C₂₀(烷基)芳族烴類、或具有 1 至 6 個芳族環之 C₉ 至 C₂₀(環烷基)芳族烴類(如二甲苯、異丙苯、異丙基甲苯、乙基苯、二異丙基苯、環己基苯、四氫萘(萘滿)、茚滿，等)等等。所用之環系醯亞胺化合物的含量以反應混合物之重量計可從 0.0001 至 1%，較佳地從 0.0005 至 0.5%，而鹼金屬化合物的含量以反應混合物之重量計可從 0.000005 至 0.01%，較佳地從 0.00001 至 0.005%。

然而，雖然目前的工作已持續證明，利用環系醯亞胺作為烴氧化觸媒，亦顯現彼等在商業過程之應用需要進一步的研究。特別是，環系醯亞胺，例如 N-羥基酞醯亞胺，很貴且在氧化反應的條件下容易水解。而且，未反應之醯亞胺觸媒及其分解產物(酸類和醚類)可對下游反應造成重大問題，例如氫過氧化物斷裂。因此，將環系醯亞胺成功地應用到烴類的氧化作用將需要處理氧化流出物，以移除未反應之醯亞胺及其分解產物，且若可能，回收並再循

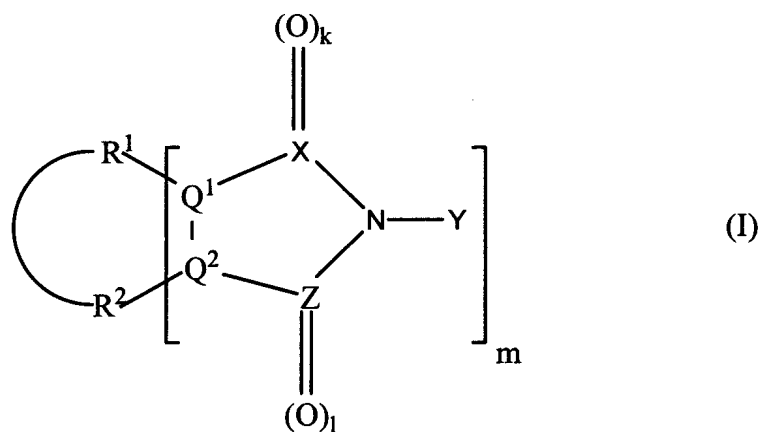
環有價值的未反應醯亞胺。

根據本發明，頃發現未反應之醯亞胺觸媒及其分解產物可自烷基芳族化合物之催化氧化作用的流出物中至少部份地移除，其係藉由以具有鹼性質之固態吸附劑處理該流出物。該未反應之醯亞胺從流出物選擇性地移除，留下實質上不含醯亞胺物質的產物。隨後，用極性溶劑清洗吸附劑，醯亞胺物質可被回收以再循環到氧化步驟。

【發明內容】

在一方面中，本發明係關於一種使烴氧化為相應之氫過氧化物、醇、酮、羧酸或二羧酸的方法，該方法包含：

(a)在含有通式(I)之環系醯亞胺的觸媒存在下使烴與含氧氣體接觸：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或選自原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ，但先決條件是 R^1 及 R^2 可經由共價鍵而互相連結；

Q^1 及 Q^2 各自獨立地選自 C 、 CH 、 N 及 CR^3 ；

X 及 Z 各自獨立地選自 C 、 S 、 CH_2 、 N 、 P 及週期表

中之第 4 族元素；

Y 為 O 或 OH；

k 為 0、1、或 2；

l 為 0、1、或 2；

m 為 1 至 3，及

R^3 為 R^1 所例示者(基、基團、或原子)中之任一者；

以及

其中該接觸產生含有經氧化之烴產物及該式(I)之未反應醯亞胺觸媒的流出物；及

(b)以固態吸附劑處理該流出物，以從該流出物中移除至少部份的該式(I)之未反應醯亞胺觸媒及產生經處理的流出物，該經處理的流出物含有該經氧化之烴產物。

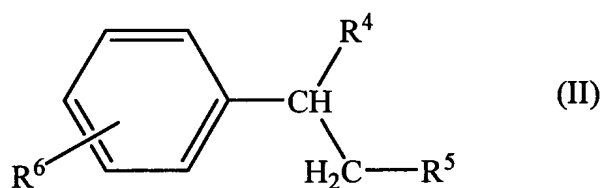
合宜地，該固態吸附劑包括金屬氧化物、金屬碳酸鹽、碳酸氫鹽、黏土、或離子交換樹脂。

合宜地，該金屬氧化物具有每克金屬氧化物的 CO_2 的化學吸附對每克金屬氧化物的 NH_3 的化學吸附的莫耳比例大於 0.5，例如大於 0.75，例如大於 1.0。

於一具體例中，該方法進一步包括回收以固態吸附劑所移除之該未反應醯亞胺觸媒和再循環該觸媒至(a)。合宜地，未反應醯亞胺觸媒藉由用極性溶劑清洗該固態吸附劑而從該固態吸附劑回收。

合宜地，該烴為烷烴或環烷烴，例如異丁烷或環己烷。

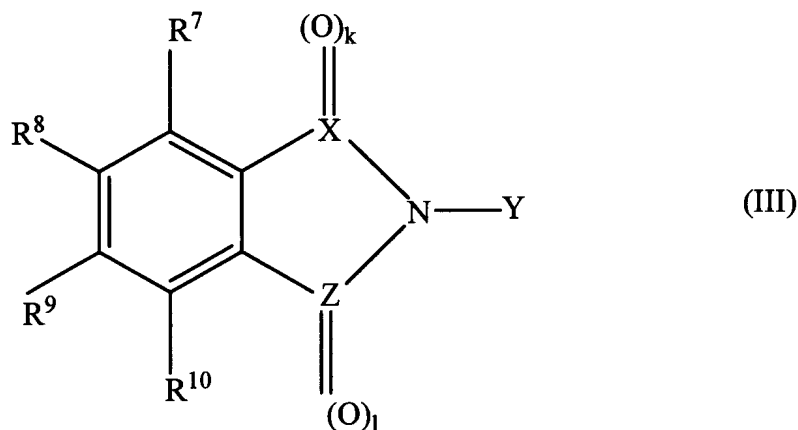
另一選擇地，該烴為通式(II)之烷基芳族化合物：



其中 R^4 及 R^5 各自獨立地表示氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，但先決條件是 R^4 及 R^5 可連結而形成具有 4 至 10 個碳原子之環狀基團，該環狀基團可隨意地經取代，且 R^6 表示氫、一或多個具有 1 至 4 個碳原子之烷基或環己基。

合宜地，通式 (II) 之該烷基芳族化合物係選自乙基苯、異丙苯、第二-丁基苯、第二-戊基苯、對-甲基-第二-丁基苯、1,4-二苯基環己烷、第二-己基苯、及環己基苯。

合宜地，該環系醯亞胺為通式 (III)：



其中 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或選自原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ；

X 及 Z 各自獨立地選自 C 、 S 、 CH_2 、 N 、 P 及週期表

中之第 4 族元素；

Y 為 O 或 OH；

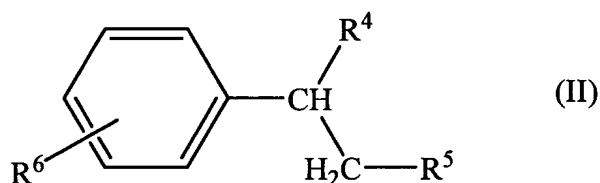
k 為 0、1、或 2；和

l 為 0、1、或 2。

在一具體實施例中，該環系醯亞胺包含 N-羥基酞醯亞胺。

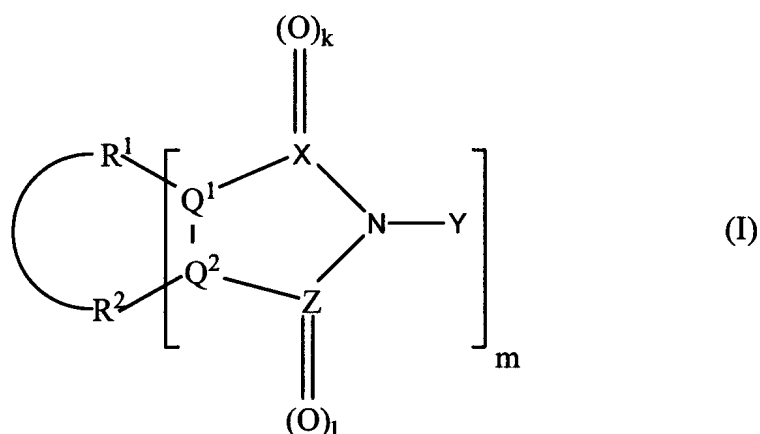
在另一方面中，本發明係關於一種製造酚之方法，該方法包含：

(a)使含有通式(II)之烷基芳族化合物的反應介質：



其中 R^4 及 R^5 各自獨立地表示氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，但先決條件是 R^4 及 R^5 可連結而形成具有 4 至 10 個碳原子之環狀基團，該環狀基團可隨意地經取代，且 R^6 表示氫、一或多個具有 1 至 4 個碳原子之烷基或環己基，

在含有通式(I)之環系醯亞胺的觸媒存在下與氧接觸：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或選自原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ，但先決條件是 R^1 及 R^2 可經由共價鍵而互相連結；

Q^1 及 Q^2 各自獨立地選自 C 、 CH 、 N 及 CR^3 ；

X 及 Z 各自獨立地選自 C 、 S 、 CH_2 、 N 、 P 及週期表中之第 4 族元素；

Y 為 O 或 OH ；

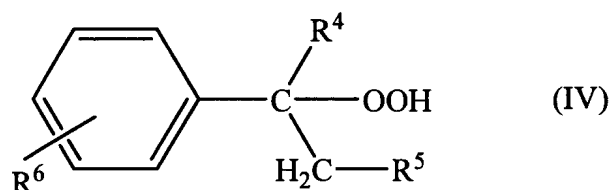
k 為 0、1、或 2；

l 為 0、1、或 2；

m 為 1 至 3，及

R^3 為 R^1 所例示者(基、基團、或原子)中之任一者；

其中該接觸產生含有該式 (I) 之未反應醯亞胺觸媒及通式 (IV) 之氫過氧化物的流出物：



其中 R^4 、 R^5 及 R^6 具有如式 (II) 之相同意義；

(b) 以固態吸附劑處理該流出物，以從該流出物移除至少部份的該式 (I) 之該未反應醯亞胺觸媒及產生經處理的流出物，該經處理的流出物含有通式 (IV) 之該氫過氧化物；及

(c) 將來自該有機相之式 (IV) 氫過氧化物轉化為酚及通式 $R^4COCH_2R^5$ (V) 之醛或酮，其中 R^4 及 R^5 具有如式 (II) 之相同意義。

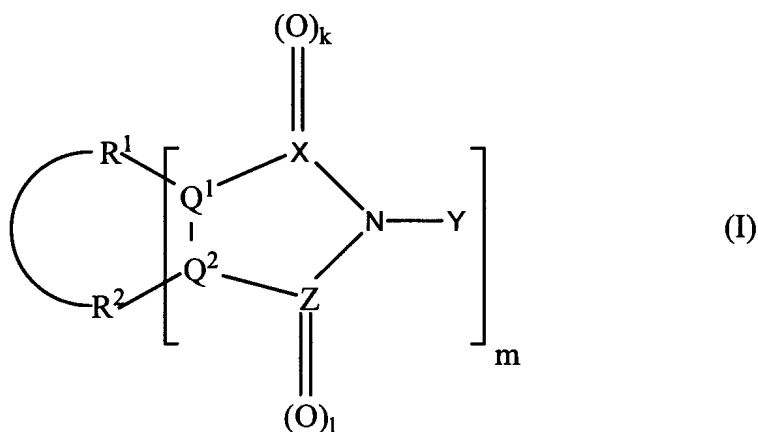
合宜地，該接觸 (a) 係在約 20°C 與約 150°C 之間的溫度 (如約 70°C 與約 130°C 之間) 進行。進行該接觸 (a) 時的壓力合宜地在約 15 kPa 與約 500 kPa 之間，例如約 100 kPa 至約 150 kPa 之間。

發明詳述

在本文中“基團”、“基”、及“取代基”一詞是可交替使用。為了此揭示目的，“烴基”係定義為基，其含有氫原子及高至 20 個碳原子，且其可為直鏈、支鏈、或環狀，當為環狀時為芳族或非芳族。“經取代之烴基”係表示烴基中至少一個氫原子已被至少一個官能基取代的基或至少一個非烴原子或基團已被插入至該烴基內的基團。合宜地， R^1 及 R^2 各自獨立地選自脂族烷氧基或芳族烷氧基、羧基、烷氧基-羧基及烴基，每個基團具 1 至 20 個碳原子。

本發明提供一種使烴氧化為相應之氫過氧化物、醇、

酮、羧酸或二羧酸中之至少一者的方法。該方法包含在含有通式(I)之環系醯亞胺的觸媒存在下使含有烴之反應介質與含氧氣體接觸：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ，但先決條件是 R^1 及 R^2 可經由共價鍵而互相連結； Q^1 及 Q^2 各自獨立地選自 C 、 CH 、 N 及 CR^3 ； X 及 Z 各自獨立地選自 C 、 S 、 CH_2 、 N 、 P 及週期表中之第 4 族元素； Y 為 O 或 OH ； k 為 0、1、或 2； l 為 0、1、或 2； m 為 1 至 3，及 R^3 可為 R^1 所例示者(基、基團、或原子)中之任一者。如本文所用，係使用如 *Chemical and Engineering News*, 63(5), 27(1985)所揭示之週期表族群的新編號系統。

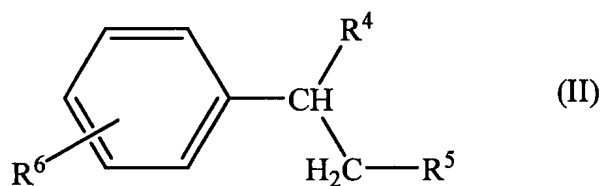
該接觸產生流出物，該流出物含有所欲之經氧化的烴產物與該式(I)之未反應醯亞胺觸媒。然後，該流出物在經氧化之烴產物濃縮之前或之後，以固態吸附劑處理以便自該流出物中移除至少部份，且典型地移除實質上所有該

未反應醯亞胺觸媒，和產生經處理的流出物，該經處理的流出物含有經氧化之烴產物。之後，可回收經氧化之烴產物，以供進一步加工。

藉由用極性溶劑(例如，乙醇)清洗載入醯亞胺之固態吸附劑，可回收未反應醯亞胺觸媒，以可能再循環至氧化步驟。

烴進料

利用本發明方法，可選擇性地氧化寬廣族群的經取代或未經取代之飽和或不飽和的烴類，例如烷烴、環烷烴、烯烴、環烯烴、及芳族化合物。然而，特別地，該方法有使異丁烷選擇性氧化為氫過氧化第三丁基及第三丁醇的效用，環己烷選擇性氧化為氫過氧化環己基、環己醇及環己酮的效用，及選擇性氧化為通式(II)之烷基芳族化合物之相應的氫過氧化物的效用：



其中 R^4 及 R^5 各自獨立地表示氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，但先決條件是 R^4 及 R^5 可連結而形成具有 4 至 10 個碳原子之環狀基團，該環狀基團隨意地經取代，且 R^6 表示氫、一或多個具有 1 至 4 個碳原子之烷基或環己基。在具體實施例中， R^4 及 R^5 連結而形成具有 4 至 10 個碳

原子之環狀基團，合宜地為環己基，其經一或多個具有 1 至 4 個碳原子之烷基或一或多個苯基取代。適當之烷基芳族化合物的實例為乙基苯、異丙苯、第二-丁基苯、第二-戊基苯、對-甲基-第二-丁基苯、1,4-二苯基環己烷、第二-己基苯、及環己基苯，而以第二-丁基苯及環己基苯為較佳。亦將明瞭的是，在 R^4 及 R^5 連結而形成環狀基團的情況中，形成此環狀環的碳數目係從 4 至 10。然而，此環本身可攜帶一或多個取代基，如一或多個具有 1 至 4 個碳原子之烷基或一或多個苯基，如在 1,4-二苯基環己烷的情況。

在一實際具體實施例中，通式 (II) 之烷基芳族化合物為第二-丁基苯，且係藉由在非均相觸媒(如沸石 β 或更佳地至少一種 MCM-22 家族的分子篩(如下文定義))存在下及烷基化條件下，以至少一種 C_4 烷基化試劑使苯烷基化而製造。烷基化條件合宜地包括從約 60°C 至約 260°C 之溫度，例如在約 100°C 與約 200°C 之間。烷基化壓力合宜地為 7000 kPa 或更少，例如約 1000 至約 3500 kPa。烷基化作用合宜地在以 C_4 烷基化試劑為基礎之重量時空速度 (WHSV) 為約 0.1 至約 50 hr^{-1} 之間進行，例如約 1 與約 10 hr^{-1} 之間。

C_4 烷基化試劑合宜地包括至少一種直鏈丁烯，也就是丁烯-1、丁烯-2 或其混合物。烷基化試劑亦可為含有直鏈丁烯之烯系 C_4 烴混合物，例如可得自乙烷、丙烷、丁烷、LPG 及輕質石腦油的蒸氣裂解，石腦油及其它煉油廠

進料的催化性裂解，及可得自含氧化合物(如甲醇)轉化為低級烯烴。例如，下列之 C_4 烴混合物通常可在任何利用蒸氣裂解而產生烯烴之煉油廠中取得，且適於作為 C_4 烷基化試劑：粗製蒸氣裂解之丁烯流、萃餘液-1(從該粗製蒸氣裂解之丁烯流中經溶劑萃取或氫化移除丁二烯後所留下的產物)，及萃餘液-2(從該粗製蒸氣裂解之丁烯流中經移除丁二烯及異丁烯後所留下的產物)。

在另一實際具體實施例中，通式(II)之烷基芳族化合物為環己基苯，且係藉由使苯在非均相二功能之觸媒存在下與氫接觸而製造，該觸媒含有至少一種具有氫化活性之金屬，典型地選自鈀、鈦、鎳及鈷，及具有烷基化活性之結晶無機氧化物物質，典型地為至少一種 MCM-22 家族的分子篩(如下文定義)。接觸步驟合宜地在約 50°C 至約 350°C 之溫度進行。接觸壓力可在，例如，約 100 至約 7000 kPa。在接觸步驟中苯對氫之莫耳比較佳地為約 0.01 至約 100。接觸步驟期間之 WHSV 較佳地在約 0.01 至約 100 的範圍內。

如本文所使用，術語“MCM-22 家族物質”(或“MCM-22 家族之物質”或“MCM-22 家族之分子篩”或“MCM-22 家族沸石”)包括下列中之一或二者：

- 由普通第一級結晶結構單元之單位晶胞製得的分子篩，該單位晶胞具有 MWW 架構拓撲。(單位晶胞為原子之空間排列，其係以三度空間鋪陳以便描述該晶體結構。此類晶體結構被描述於 “Atlas of

Zeolite Framework Types”，Fifth edition, 2001，其全部內容被併入本文作為參考)；

- 由普通第二級結構單元製得之分子篩，為此類 MWW 架構拓撲單位晶胞的二度空間鋪陳，形成一個單位晶胞厚度之單層，較佳地為一個 c-單位晶胞厚度；
- 由普通第二級結構單元製得之分子篩，為一個或大於一個的單位晶胞厚度之層，其中該大於一個的單位晶胞厚度之層係由堆疊、填密、或結合一個單位晶胞厚度的至少兩個單層所製造。此類第二級結構單元之堆疊可為規則方式、不規則方式、無規方式、及其任何組合；及
- 由具有 MWW 架構拓撲之單位晶胞的任何規則或無規之 2 度空間或 3 度空間之組合所製得的分子篩。

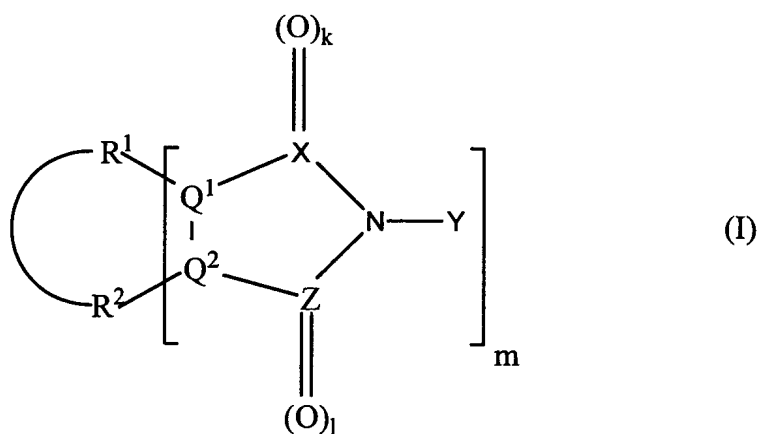
MCM-22 家族的分子篩包括那些在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃有著 d-間距最大值之 X-射線繞射圖的分子篩。用於表現該物質之特徵的 X-射線繞射數據係經由標準技術，例如使用銅之 K- α 雙值作為入射輻射及配備閃光計數器且又連結電腦作為收集系統之繞射儀，而獲得。

MCM-22 家族之物質包括 MCM-22(揭示於美國專利 4,954,325 號)、PSH-3(揭示於美國專利 4,439,409 號)、SSZ-25(揭示於美國專利 4,826,667 號)、ERB-1(揭示於歐洲專利 0293032 號)、ITQ-1(揭示於美國專利 6,077,498 號

)、ITQ-2(揭示於國際專利公開案 WO97/17290 號)、MCM-36(揭示於美國專利 5,250,277 號)、MCM-49(揭示於美國專利 5,236,575 號)、MCM-56(揭示於美國專利 5,362,697 號)、UZM-8(揭示於美國專利 6,756,030 號)、及其混合物。MCM-22 家族之分子篩較佳地作為烷基化觸媒，因為發現，在與其它丁基苯異構物比較時，彼等對第二-丁基苯之製造有很高的選擇率。較佳地，該分子篩係選自 (a)MCM-49，(b)MCM-56 及 (c)MCM-49 與 MCM-56 之同型，如 ITQ-2。

烴之氧化作用

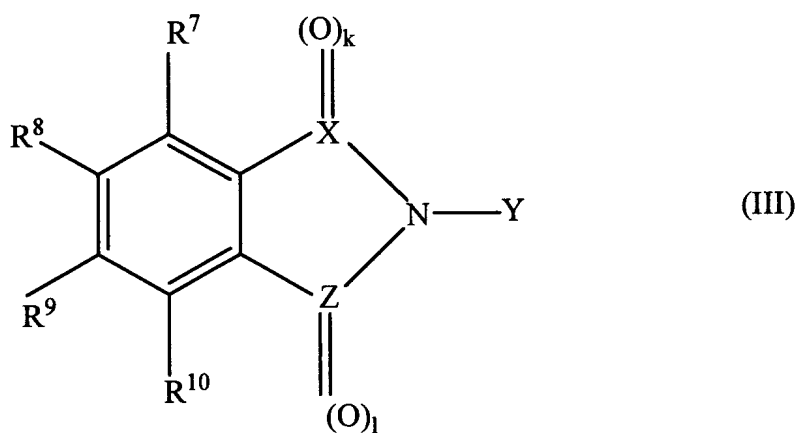
本發明方法中之氧化步驟係藉由在含有通式 (I) 之環系醯亞胺的觸媒存在下使烴基質與含氧氣體接觸而完成：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或選自原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ，但先決條件是 R^1 及 R^2 可經由共價鍵而互相連結； Q^1 及 Q^2 各自獨立地選自 C 、

CH、N 及 CR^3 ；X 及 Z 各自獨立地選自 C、S、 CH_2 、N、P 及週期表中之第 4 族元素；Y 為 O 或 OH；k 為 0、1、或 2；l 為 0、1、或 2；m 為 1 至 3，及 R^3 為 R^1 所例示者（基、基團、或原子）中之任一者。合宜地， R^1 及 R^2 各自獨立地選自脂族烷氧基或芳族烷氧基、羧基、烷氧基-羰基及烴基，每個基團具有 1 至 20 個碳原子。

一般而言，作為氧化觸媒之環系醯亞胺為通式：



其中 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、OH 及 NO_2 ，或選自原子 H、F、Cl、Br 及 I；X 及 Z 各自獨立地選自 C、S、 CH_2 、N、P 及週期表中之第 4 族元素；Y 為 O 或 OH；k 為 0、1、或 2；l 為 0、1、或 2。合宜地， R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自獨立地選自脂族烷氧基或芳族烷氧基、羧基、烷氧基-羰基及烴基，每個基團具有 1 至 20 個碳原子。

在一實際具體實施例中，該環系醯亞胺包含 N-烴基酞醯亞胺。

用於進行氧化步驟之條件隨著欲氧化之烴基質的種類而顯著地不同，但通常適當的條件包括在約 20℃ 與約 150℃ 之間的溫度，如約 70℃ 與約 130℃ 之間。氧化步驟較佳地係在約 15 kPa 與約 500 kPa 之間(如約 15 kPa 與約 150 kPa 之間)的壓力進行。

氧化流出物的處理

視烴基質之本質而定，氧化步驟的產物可包括該相應烴之氫過氧化物、醇、酮、羧酸或二羧酸中的一或多者。此外，無論如何，來自氧化方法之流出物除了所欲之烴氧化產物外，還可包含未反應環系醯亞胺觸媒。因此，根據本發明方法，氧化流出物係以固態吸附劑(其有效移除一些或實質上所有的未反應醯亞胺觸媒)處理，以便產生經處理的流出物，該流出物富含該經氧化的烴產物且包括經減量或含量為零之環系醯亞胺。較佳地，進行吸附程序以便使有機相中之醯亞胺含量減低到小於有機相的 100 ppm，如小於 50 ppm，例如小於 10 ppm。此是所欲的，不僅因為該醯亞胺很貴，也因為其對下游操作和分離可能具有有害的影響，例如氫過氧化物斷裂。

適當的固態吸附劑為那些具有鹼性質者，包括鹼金屬碳酸鹽及/或碳酸氫鹽，其可被配置在多孔載體、黏土、離子交換樹脂和金屬氧化物，特別是混合的金屬氧化物上。

具有充分鹼性性質且在本發明之方法中為有效吸附劑

之金屬氧化物可藉由 CO_2 和 NH_3 在這些金屬氧化物物質上的化學吸附的莫耳比例予以測定。 CO_2 ，弱酸，用於滴定存在於被測試之金屬氧化物的鹼性位置。同樣地，滴定 NH_3 ，強鹼，以指出該物質上的酸性位置。許多因素決定化學吸附的實際含量，例如，物質的表面積（常常被金屬氧化物製備方法顯著地影響）、試驗化學吸附時的溫度和試驗化學吸附時的壓力。爲了本發明之目的，"鹼性"氧化物被定義爲具有每克金屬氧化物的 CO_2 的化學吸附對每克金屬氧化物的 NH_3 的化學吸附的莫耳比例大於 0.5，典型地大於 0.75，且特別大於 1.0，之氧化物，當如下所述之試驗時。

測定每克金屬氧化物的 CO_2 的化學吸附對每克金屬氧化物的 NH_3 的化學吸附的莫耳比例之試驗係在周遭壓力使用 Mettler TGA/SDTA 851 熱重分析系統予以進行。金屬氧化物樣品在流動空氣中鍛燒至約 500°C （除了如表 1 所註釋）持續約 3 小時，至少直到得到固定的樣品重量。樣品溫度接著在流動空氣（亦可使用氮）中減低至化學吸附所欲之溫度。接著，使樣品在所欲之溫度於流動氮氣中平衡和稱重。二氧化碳的化學吸附在 100°C 測量，且氮的化學吸附在 250°C 測量。稱重之後，樣品進行含有氮和二氧化碳或氮之氣體混合物之一些脈衝（約 12 秒/脈衝），直到得到固定的重量。氣體混合物包括約 10 重量%的二氧化碳或氮，剩餘者爲氮。試驗每一脈衝的氣體混合物之後，金屬氧化物樣品用流動氮沖刷約 3 分鐘。於每一試驗中使

用約 20 個單獨脈衝的氣體混合物。鍛燒之後，基於金屬氧化物樣品重量，樣品重量的增加，以 mg/g 金屬氧化物表示，係用於測定每克金屬氧化物吸附 CO₂ 或 NH₃ 的莫耳數。

針對一些金屬氧化物物質(包括一些實例中所試驗的物質)，每克吸附劑對 CO₂ 的化學吸附和對 NH₃ 的化學吸附的莫耳比例顯示於表 1。

表 1

試驗物質	鍛燒溫度，℃	CO ₂ /NH ₃ 化學吸附莫耳比例
TiO ₂	700	0.33
W/ZrO ₂	800	0.07
La ₂ O ₃	700	0.86
La/SiO ₂	500	0.92
AlPO _x	500	0.75
NdAlPO _x	500	1.04
YAlPO _x	500	0.86
PrAlPO _x	500	1.05
MgO	700	11.47
Y ₂ O ₃	700	14.95

適於作為本發明方法之固態吸附劑之金屬氧化物包括週期表中的第 2 族、第 3 族、第 4 族、鑰系、鈷系之氧化物和混合的氧化物。於一具體例中，吸附劑包括 2 或多種金屬氧化物，較佳地為一種第 4 族金屬氧化物和一或多種選自第 2 族、第 3 族、鑰系、和鈷系金屬氧化物。氧化物可使用各種方法製備，雖然一般係藉由從溶液中沈澱和 /

或鍛燒以使適當的前驅物轉化而製備的。適當的前驅物包括金屬鹽類，例如鹵化物、硫酸鹽、磷酸鹽、鹵化物、硝酸鹽、氧氯化物、烷氧化物、和乙酸鹽。

於一具體例中，金屬氧化物係藉由先於溶劑(例如水)中製備含有金屬之鹽的液態溶液而製造。得到的溶液之後施予足以造成固態氧化物物質沈澱的條件，例如，藉由加入沈澱試劑，典型地鹼，例如，氫氧化鈉或氫氧化鉍。液體溶液在沈澱期間一般維持在 200°C 或低於 200°C 之溫度，例如，在從約 0°C 至約 200°C 之範圍，例如從約 20°C 至約 100°C。得到的凝膠接著較佳地在至少 80°C，較佳地至少 100°C，之溫度予以熱水處理，持續至多 10 天，例如至多 5 天，例如至多 3 天。得到的物質之後被回收，例如藉由過濾或離心、清洗、和乾燥。得到的特定物質之後典型地被鍛燒，一般在氧化氛圍中，在至少 400°C 之溫度，例如從約 400°C 至約 800°C，持續至多 48 小時，例如持續約 0.5 小時至約 24 小時，例如持續約 1 小時至約 10 小時。

當使用 2 或多種金屬氧化物時，其可共沈澱或個別沈澱，和在後面階段的任何加工互相組合，包括作為鍛燒固態粒子

用於作為該固態吸附劑之適當的離子交換樹脂包括該等習知地用於移除酸性或鹼性物質之樹脂，例如 Amberlyst 交換樹脂。

環系醯亞胺吸附步驟中所使用之條件並不是嚴密地被

控制著，但一般包括約 10°C 至約 130°C 之溫度，例如約 20°C 至約 80°C 。吸附時間可為，例如從約 1 分鐘至約 30 分鐘，例如約 5 分鐘至約 10 分鐘。

藉由固態吸附劑移除之後，未反應環系醯亞胺可藉由用極性溶劑，例如用乙醇或丙酮，清洗該吸附劑而輕易地回收。回收的醯亞胺之後可被再循環至氧化步驟，不論有無先移除乙醇，因為發現乙醇與醯亞胺的存在對觸媒的氧化活性或選擇性無不利影響(參見圖 3 和 4)。

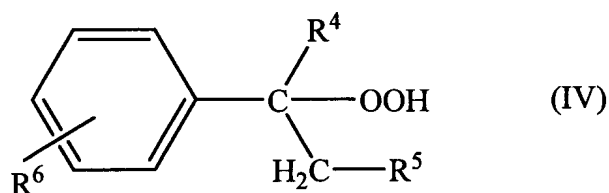
氧化產物

本發明之氧化方法的產物視欲氧化之烴基質的本質而定，但通常為氫過氧化物、醇、酮、羧酸或二羧酸，特別是氫過氧化物。

例如，當烴基質為異丁烷，則氧化產物包括氫過氧化第三丁基(其作為氧化試劑，例如，用於烯烴環氧化)及第三丁醇(其作為汽油添加劑)。

當烴基質為環己烷，則氧化產物包括氫過氧化環己基、環己醇及環己酮。氫過氧化環己基易分解為額外之環己醇及環己酮，不論是經熱力方式或藉助於觸媒。環己醇可使用水性硝酸氧化而生成己二酸，其為合成尼龍 6,6 的前驅物，而環己酮可轉化為環己肟，其歷經酸催化重排作用而生成己內醯胺，其為合成尼龍 6 的前驅物。

當烴基質為通式(II)之烷基芳族化合物，則氧化反應之產物包括通式(IV)之氫過氧化物：



其中 R^4 、 R^5 及 R^6 具有如式 (II) 之相同意義。較佳地，該氫過氧化物為氫過氧化第二-丁基苯或氫過氧化環己基苯。接著，藉由酸斷裂作用可使此氫過氧化物轉化為酚或經取代之酚及通式 $\text{R}^4\text{COCH}_2\text{R}^5$ (V) 之醛或酮，其中 R^4 及 R^5 具有如式 (II) 之相同意義。當然，酚可與丙酮反應而生成雙酚 A，其為製造聚碳酸酯及環氧樹脂的前驅物。

氫過氧化物斷裂反應合宜地藉由在約 20°C 至約 150°C 溫度 (如約 40°C 至約 120°C)，及/或約 50 至約 2500 kPa 壓力 (如約 100 至約 1000 kPa) 及/或以氫過氧化物為基礎之液體時空速度 (LHSV) 為約 0.1 至約 100 hr^{-1} (較佳地約 1 至約 50 hr^{-1}) 下，於液相中使氫過氧化物與觸媒接觸而進行。氫過氧化物較佳地以對斷裂反應呈惰性的有機溶劑 (如甲基乙基酮、酚或第二-丁基苯) 稀釋以便協助熱排除。此斷裂反應合宜地在催化蒸餾單元中進行。

斷裂步驟中所使用之觸媒可為均相觸媒或非均相觸媒。

適當之均相斷裂觸媒包括硫酸、過氯酸、磷酸、鹽酸及對-甲苯磺酸。氯化鐵、三氟化硼、二氧化硫及三氧化硫也是有效的均相斷裂觸媒。較佳的均相斷裂觸媒為硫酸。

用於氫過氧化第二-丁基苯之斷裂的適當非均相觸媒包括綠土黏土，如酸性蒙脫石二氧化矽-氧化鋁黏土，如描述於美國專利 4,870,217 號 (Texaco)，其全部揭示內容藉由引用而被併入本文中。

本發明將參考下列非限制性實施例而更特定地說明。

【實施方式】

實例 1. 金屬氧化物吸附劑的製備

(a) 5% La/ZrO₂

製備由 7.79 克硝酸鏷六水合物和 30 克去離子 (DI) 水所組成之溶液。緩慢地將此溶液加到下文所述之製備 (d) 所製備之 61.3 克氧化鋯中。產物在 80°C 乾燥隔夜接著在空氣中於 700°C 鍛燒 3 小時。

(b) 5% Y/Al₂O₃

製備由 4.3 克硝酸釔六水合物和 30 克 DI 水所組成之溶液。緩慢地將此溶液加到 28.65 克氧化鋁中。產物在 80°C 乾燥隔夜接著在空氣中於 700°C 鍛燒 3 小時。

(c) 5% La/SiO₂

製備由 7.79 克硝酸鏷六水合物和 30 克 DI 水所組成之溶液。緩慢地將此溶液加到 56 克二氧化矽中。產物在 80°C 乾燥隔夜接著在空氣中於 500°C 鍛燒 3 小時。

(d) ZrO_2

150 克 $\text{ZrO}(\text{Cl})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.5 升的蒸餾水中。製備另一含有 50 克濃 NH_4OH 和 0.5 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(e) 5% $\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$

製備由 3.9 克硝酸鏷六水合物和 30 克 DI 水所組成之溶液。緩慢地將此溶液加到 28.65 克氧化鋁中。產物在 80°C 乾燥隔夜接著在空氣中於 700°C 鍛燒 3 小時。

(f) La_2O_3

100 克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.5 升的蒸餾水中。製備另一含有 20 克濃 NH_4OH 和 0.5 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(g) Y_2O_3

100 克 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.75 升的蒸餾水中。製備另一含有 50 克濃 NH_4OH 和 0.75 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(h) Nd_2O_3

100 克 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.5 升的蒸餾水中。製備另一含有 20 克濃 NH_4OH 和 0.5 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(i) Pr_2O_3

100 克 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.5 升的蒸餾水中。製備另一含有 20 克濃 NH_4OH 和 0.5 升的蒸餾水的溶液。

這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒(100℃)72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85℃ 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700℃，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(j) CeO_2

100 克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.75 升的蒸餾水中。製備另一含有 30 克濃 NH_4OH 和 0.75 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒(100℃)72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85℃ 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700℃，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(k) Sm_2O_3

100 克 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.5 升的蒸餾水中。製備另一含有 20 克濃 NH_4OH 和 0.5 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒(100℃)72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85

℃ 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700℃，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(l) 95% Y_2O_3 / 5% ZrO_2

150 克 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 8.75 克 of $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 攪拌溶於 0.75 升的蒸餾水中。製備另一含有 100 克濃 NH_4OH 和 0.75 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化鉍而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100℃) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85℃ 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700℃，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(m) 75% Y_2O_3 / 25% ZrO_2

150 克 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 55.4 克 $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 攪拌溶於 0.75 升的蒸餾水中。製備另一含有 100 克濃 NH_4OH 和 0.75 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化鉍而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100℃) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85℃ 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700℃，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(n) TiO_2

150 克 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.5 升的蒸餾水中。製備另一含有 50 克濃 NH_4OH 和 0.5 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(o) MgO

200 克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶於 0.5 升的蒸餾水中。製備另一含有 50 克濃 NH_4OH 和 0.5 升的蒸餾水的溶液。這二溶液以速率 50ml/分鐘使用噴嘴混合予以組合。最後組成物的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而被調整至近乎 9。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 700°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(p) SiO_2

175 克 NaSiO_3 攪拌溶於 1.6 升的蒸餾水中。溶液的 pH 藉由加入 50% 硫酸而調整至近乎 8。此漿料接著放入

於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒(100°C)72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 500°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(q) 75% SiO_2 /25% Al_2O_3

132 克 NaSiO_3 攪拌溶於 0.8 升的蒸餾水中。製備另一由 73 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8 升去離子 H_2O 所組成之溶液。二溶液邊攪拌緩慢地組合。溶液的 pH 藉由加入 50% 硫酸而調整至近乎 8。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒(100°C)72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 500°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(r) 50% SiO_2 /50% Al_2O_3

88 克 NaSiO_3 攪拌溶於 0.8 升的蒸餾水中。製備另一由 145 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8 升去離子 H_2O 所組成之溶液。二溶液邊攪拌緩慢地組合。溶液的 pH 藉由加入 50% 硫酸或濃氫氧化銨而調整至近乎 8。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒(100°C)72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 500°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(s) 25% SiO_2 / 75% Al_2O_3

44 克 NaSiO_3 攪拌溶於 0.8 升的蒸餾水中。製備另一由 218 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8 升去離子 H_2O 所組成之溶液。二溶液邊攪拌緩慢地組合。溶液的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而調整至近乎 8。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 500°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(t) 13% SiO_2 / 87% Al_2O_3

22 克 NaSiO_3 攪拌溶於 0.8 升的蒸餾水中。製備另一由 253 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 0.8 升去離子 H_2O 所組成之溶液。二溶液邊攪拌緩慢地組合。溶液的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而調整至近乎 8。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒 (100°C) 72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 500°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(u) Al_2O_3

製備由 290 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 1.6 升 DI 水所組成之溶液。溶液的 pH 藉由加入濃氫氧化銨而調整至近乎 8

。此漿料接著放入於聚丙烯瓶子中且置於蒸汽盒(100°C)72 小時。所形成的產物藉由過濾、用過量的水清洗、和在 85°C 乾燥隔夜，而被回收。一部份的產物在流動空氣中鍛燒至 500°C ，持續 3 小時，以產生活性氧化物物質。

(v) 二氧化矽擠出物上之 5% La

製備由 7.79 克硝酸鏷六水合物和 30 克 DI 水所組成之溶液。緩慢地將此溶液加到 56 克的二氧化矽擠出物中。產物在 80°C 乾燥隔夜，接著在空氣中於 500°C 鍛燒 3 小時。

(w) La/SiO₂

藉由將 1000 克水和含有 10 重量 %SiO₂ 的 310 克 TMA 矽酸鹽(矽酸四甲基銨)溶液混合製備溶液。製備另一含有 1300 克水和 14 克硝酸鏷六水合物之溶液。這二溶液邊攪拌地組合。產物的 pH 藉由加入濃硫酸而調整至近乎 9。該物質被置於聚丙烯瓶子中和放置在蒸汽盒(100°C)72 小時。該物質接著被過濾和清洗和在約 85°C 乾燥。部分的物質被空氣鍛燒至 500°C 持續 3 小時。該物質接著與 1N 硝酸銨溶液以比例為 100ml 硝酸銨溶液/10 克矽酸鹽物質方式組合。此混合物在室溫攪拌 1 小時，接著過濾。此交換步驟總共被重複 4 次，每次用新鮮硝酸銨溶液。該物質接著用去離子水清洗和在約 85°C 乾燥隔夜。最後，該物質在 500°C 空氣鍛燒 3 小時。化學分析為：鏷-13.6 重量 %

，矽 -39.12 重量 %。該鍛燒物質的表面積為 $218 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

(x) AlPO_x

製備由 500 克 DI 水、45 克濃磷酸和 75 克濃硫酸所組成之溶液。製備另一由 1600 克 DI 水和 300 克鋁酸鈉所組成之溶液。這二溶液邊攪拌地組合，且若需要，加入濃硫酸將 pH 調整至 9。此混合物接著被置於聚丙烯瓶子中和置於在 100°C 之蒸汽盒中 48 小時。混合物接著被過濾、清洗、在約 80°C 乾燥隔夜。該物質接著在空氣中於 540°C 鍛燒 3 小時，且隨後藉由漿化 10 克該物質/100ml 1N 硝酸銨溶液而銨交換。此交換步驟總共被重複 4 次。經交換的產物接著被過濾、清洗、和之後在 80°C 乾燥隔夜。最後，產物在 500°C 空氣鍛燒 3 小時。

實例 2. 在 NHPI 存在下的 SBB 氧化作用

TCI America 所供應的 150 公克第二-丁基苯(SBB)及 0.69 克 (0.46 重量 %)N-羥基酞醯亞胺(NHPI)被稱重置入 Parr 反應器內，該反應器配有攪拌器、熱電偶、氣體入口、取樣端口及含有迪安-斯塔克(Dean Stark)收集阱(用於排除水)之冷凝器。該反應器及內容物係在 700 rpm 下攪拌，並以流速 250 毫升/分鐘之氮氣噴射 5 分鐘。然後，以氮氣使反應器加壓至 100 psig(790 kPa)，同時維持在氮氣噴射下，接著受熱至 115°C 。當反應溫度到達時，將氣體從氮氣轉換為空氣，並以 250 毫升/分鐘之空氣噴射該

反應器達 6 小時。每小時取樣，並藉由氣相色層分析測量每一樣品之 NHPI 及乙酸濃度。用卡爾－費休 (Karl Fisher) 滴定法測量水分析。6 小時後，再將氣體轉換回氮氣，並關掉熱。當反應器已冷卻，使之減壓並移開內容物。結果顯示於圖 1。

實例 3. 使用吸附劑自氧化混合物中移除 NHPI

進行一系列的試驗，於每一試驗中，來自實例 2 之氧化產物的 5 克樣品通過填充 1 克固態吸附劑之管柱。每一試驗在室溫 (25℃) 於氮氣流通下進行。在吸附處理之前和之後，使用 HPLC 分析方法，分析 NHPI 含量。HPLC 儀器連著 2 個偵測器 i) UV 偵測器，和 ii) 氮傳導偵測器。所使用的吸附劑包括 Aldrich 所供應的聚乙烯醇 (僅用於比較之目的)、W. Grace. 所供應的鹼性黏土 (Natka Kholin, 02-77681)、和於實例 1 的個別製備例 (a) 和 (b) 所製備的 5% La/ZrO₂ 和 5% Y/Al₂O₃。結果顯示於圖 2(a) 至 2(c)，且證明，聚乙烯醇對移除 NHPI 是無效，鹼性黏土和 5% La/ZrO₂ 和 5% Y/Al₂O₃ 吸附劑實質上移除所有來自實例 2 的氧化產物的 NHPI。

實例 4. 於 NHPI 和乙醇存在下的 SBB 氧化作用

TCI America 所供應的 150 克第二丁基苯 (SBB) 和 0.16 克 (0.11 重量 %) N-羥基酞醯亞胺 (NHPI) 和 7.5 克乙醇被稱重置入 Parr 反應器內，該反應器配有攪拌器、熱電

偶、氣體入口、取樣端口及含有迪安-斯塔克收集阱(用於排除水)之冷凝器。該反應器及內容物係在 1000 rpm 下攪拌，並以流速 250 毫升/分鐘之氮氣噴射 5 分鐘。然後，反應器維持在氮氣噴射下時受熱至 125℃。當反應溫度到達時，將氣體從氮氣轉換為空氣，並以 250 毫升/分鐘之空氣噴射該反應器 4 小時。每小時取樣，並藉由 HPLC 和氣相色層分析測量每一樣品之 NHPI 及乙酸濃度。用卡爾-費休滴定法測量水分析。4 小時後，再將氣體轉換回氮氣，並關掉熱。當反應器已冷卻，使之減壓並移開內容物。結果顯示於圖 3 和 4，且顯示出用 NHPI 氧化 SBB 實質上不因加入乙醇而受影響。這些試驗證明，乙醇可用於從吸附劑回收 NHPI，亦可用於將 NHPI 導入氧化反應器。

實例 5. 於 NHPI 存在下的 SBB 氧化作用，和使用不同的吸附劑從氧化混合物中移除 NHPI

TCI America 所供應的 150 克第二丁基苯(SBB)和 0.16 克(0.11 重量%)N-羥基酞醯亞胺(NHPI)被稱重置入 Parr 反應器內，該反應器配有攪拌器、熱電偶、氣體入口、取樣端口及含有迪安-斯塔克收集阱(用於排除水)之冷凝器。該反應器及內容物係在 1000 rpm 下攪拌，並以流速 250 毫升/分鐘之氮氣噴射 5 分鐘。然後，反應器維持在氮氣噴射下時受熱至 125℃。當反應溫度到達時，將氣體從氮氣轉換為空氣，並以 250 毫升/分鐘之空氣噴射該反應器 4 小時。每小時取樣，並藉由 HPLC 和氣相色層分

析測量每一樣品之 NHPI 及乙酸濃度。用卡爾－費休滴定法測量水分析。4 小時後，再將氣體轉換回氮氣，並關掉熱。當反應器已冷卻，使之減壓並移開內容物。

進行一系列的試驗，於每一試驗中，所得到的氧化產物的 5 克樣品通過填充實例 1 所製備的各種金屬氧化物物質的管柱。在吸附處理之前和之後，使用 HPLC 和 GC 分析方法，分析 NHPI 含量(重量 ppm)和混合物組成物。HPLC 儀器連著 2 個偵測器 i)UV 偵測器，和 ii)氮傳導偵測器。結果顯示於表 2。

實例 6. 在 80℃ 使用吸附劑從氧化混合物移除 NHPI 和濃氫過氧化物溶液(88 重量%)

來自實例 5 的部分氧化產物藉由在溫度 80℃ 和 13.3 Pa(0.1 mm Hg)真空下從產物中汽提 SBB 而被濃縮。進行一系列的試驗，於每一試驗中，濃縮產物的 5 克樣品與實例 1 所製備的各種金屬氧化物物質混合，且混合物在 80℃ 受熱 15 分鐘。在吸附處理之前和之後，使用 HPLC 和 GC 分析方法，分析 NHPI 含量(重量 ppm)和混合物組成物。HPLC 儀器連著 2 個偵測器 i)UV 偵測器，和 ii)氮傳導偵測器。結果顯示於表 3。

表 2

吸附劑 (實例 1 製備)	NHPI ppm		氫過氧化物 重量%	
	處理之前	處理之後	處理之前	處理之後
ZrO ₂ (d)	806	<10	19.395	19.022
La ₂ O ₃ (f)	806	<10	19.395	19.243
Y ₂ O ₃ (g)	806	<10	19.395	18.798
Nd ₂ O ₃ (h)	806	<10	19.395	19.276
Pr ₂ O ₃ (i)	806	<10	19.395	19.208
CeO ₂ (j)	806	<10	19.395	18.645
Sm ₂ O ₃ (k)	806	270	19.395	19.597
Y ₂ O ₃ -5%ZrO ₂ (l)	806	<10	19.395	18.888
Y ₂ O ₃ -25%ZrO ₂ (m)	806	<10	19.395	18.864
TiO ₂ (n)	806	<10	19.395	18.935
MgO (o)	806	<10	19.395	19.257
SiO ₂ (p)	806	121	19.395	18.863
75/25 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (q)	806	<10	19.395	18.629
50/50 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (r)	806	18	19.395	18.878
25/75 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (s)	806	<10	19.395	19.059
13/87 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (t)	806	<10	19.395	18.906
Al ₂ O ₃ (u)	806	<10	19.395	18.645
La SiO ₂ 擠出物(v)	806	<10	19.395	19.234

表 3

吸附劑	NHPI ppm		氫過氧化物 重量%	
	處理之前	處理之後	處理之前	處理之後
La-SiO ₂	2104	<10	88.123	87.914
SiO ₂	2104	NA	88.123	0.000
La ₂ O ₃	2104	<10	88.123	88.201
AlPO	2104	<10	88.123	88.115
Y ₂ O ₃ -5%ZrO ₂	2104	NA	88.123	0.000
Al ₂ O ₃	2104	NA	88.123	0.000
CeO ₂	2104	NA	88.123	0.000
13/87 SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2104	NA	88.123	0.000

實例 7. 使用吸附劑填充管柱從氧化混合物移除 NHPI 接著使用極性溶劑從管柱移除 NHPI

0.64 cm(1/4 英吋)直徑×15.2 cm(6 英吋)長不鏽鋼管柱用 3.3 克 La SiO₂ 擠出物或 AlPO 樣品填充。管柱受熱至 80℃，接著將來自實例 6 的 15 克濃縮氧化產物(受熱至 80℃)以近乎 2 毫升/分鐘泵通過管柱。之後，管柱被冷卻至 65℃，和將 25 克乙醇(受熱至 65℃)泵通過管柱。結果顯示，在 80℃，吸附劑從濃縮氧化產物移除 NHPI，和乙醇從吸附劑完全移除 NHPI。數據顯示，藉由乙醇清洗所回收的 NHPI 含量為 2144 ppm。

當本發明用特定的具體例予以描述和說明，具有該項技藝之通識者將瞭解，本發明本身提供無需在本文中說明之變體。為此理由，於是，僅將參考所附之申請專利範圍，以達決定本發明真實範圍之目的。

【圖式簡單說明】

圖 1 為描繪根據實例 2 之方法，第二丁基苯(SBB)在 690 kPag(100 psig)和 0.46 重量%NHPI 存在下的氧化作用中，轉化率和氫過氧化第二丁基苯(SBBHP)選擇率對生產時間(T.O.S.)的圖。

圖 2(a)至(c)為在依據實例 3 之方法，用各種吸附劑萃取流出物之後，實例 2 之方法的流出物的高壓液相色層分析(HPLC)光譜。

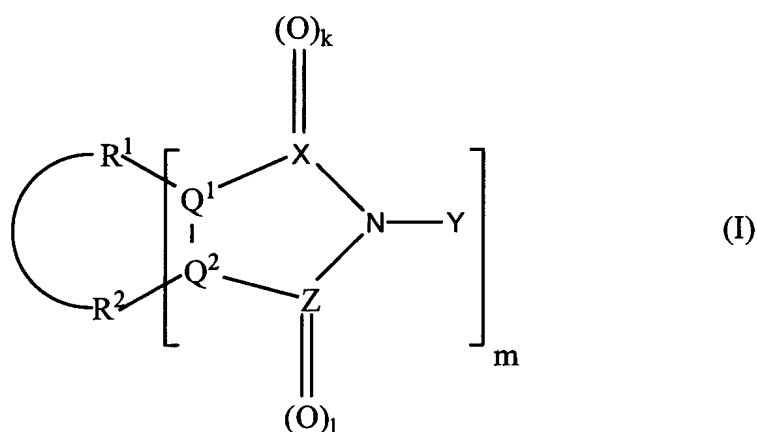
圖 3 為描繪依據實例 4 之方法，SBB 在大氣壓和在 0.11 重量 %NHPI 存在下的氧化作用中，有和無加入乙醇二者之第二丁基苯 (SBB)轉化率對生產時間的圖。

圖 4 為描繪於實例 4 之方法中，氫過氧化第二丁基苯 (SBBHP)選擇率對 SBB 轉化率之圖。

五、中文發明摘要

發明之名稱：烴類之氧化方法

本發明係關於一種使烴氧化為相應之氫過氧化物、醇、酮、羧酸或二羧酸之方法，該烴係在含有通式(I)之環系醯亞胺的觸媒存在下與含氧氣體接觸：

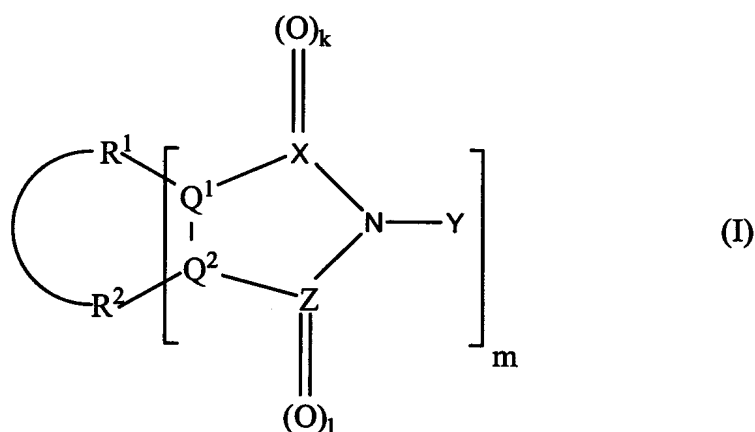


其中 R^1 及 R^2 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或選自原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ，但先決條件是 R^1 及 R^2 可經由共價鍵而互相連結； Q^1 及 Q^2 各自獨立地選自 C 、 CH 、 N 及 CR^3 ； X 及 Z 各自獨立地選自 C 、 S 、 CH_2 、 N 、 P 及週期表中之第 4 族元素； Y 為 O 或 OH ； k 為 0、1、或 2； l 為 0、1、或 2； m 為 1 至 3，及 R^3 可為 R^1 所例示者中之任一者。該接觸產生含有經氧化之烴產物及該式(I)之未反應醯亞胺觸媒的流出物，且該流出物係以固態吸附劑處理，以移除至少部分的未反應醯亞胺觸媒和產生經處理的流出物，該經處理的流出物含有該經氧化之烴產物。然後可回收該有機相。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Oxidation of hydrocarbons

In a process for oxidizing a hydrocarbon to a corresponding hydroperoxide, alcohol, ketone, carboxylic acid or dicarboxylic acid, the hydrocarbon is contacted with an oxygen-containing gas in the presence of a catalyst comprising a cyclic imide of the general formula (I):

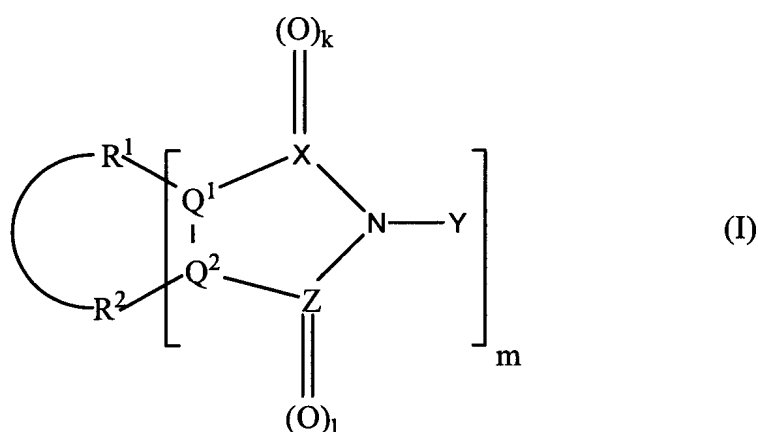


wherein each of R^1 and R^2 is independently selected from hydrocarbyl and substituted hydrocarbyl radicals having 1 to 20 carbon atoms, or from the groups SO_3H , NH_2 , OH and NO_2 , or from the atoms H , F , Cl , Br and I provided that R^1 and R^2 can be linked to one another via a covalent bond; each of Q^1 and Q^2 is independently selected from C , CH , N and CR^3 ; each of X and Z is independently selected from C , S , CH_2 , N , P and elements of Group 4 of the Periodic Table; Y is O or OH ; k is 0, 1, or 2; l is 0, 1, or 2; m is 1 to 3, and R^3 can be any of the entities listed for R^1 . The contacting produces an effluent comprising an oxidized hydrocarbon product and unreacted imide catalyst of said formula (I) and the effluent is treated with a solid sorbent to remove at least part of the unreacted imide catalyst and produce a treated effluent comprising said oxidized hydrocarbon product. The organic phase can then be recovered.

十、申請專利範圍

1. 一種使烴氧化為相應之氫過氧化物、醇、酮、羧酸或二羧酸之方法，該方法包含：

(a) 在含有通式 (I) 之環系醯亞胺的觸媒存在下使烴與含氧氣體接觸：



其中 R^1 及 R^2 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或選自原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ，但先決條件是 R^1 及 R^2 可經由共價鍵而互相連結；

Q^1 及 Q^2 各自獨立地選自 C 、 CH 、 N 及 CR^3 ；

X 及 Z 各自獨立地選自 C 、 S 、 CH_2 、 N 、 P 及週期表中之第 4 族元素；

Y 為 O 或 OH ；

k 為 0、1、或 2；

l 為 0、1、或 2；

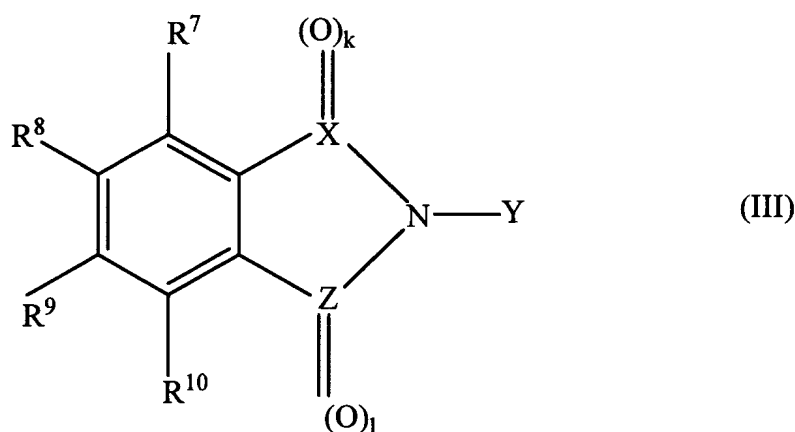
m 為 1 至 3，及

R^3 為 R^1 所例示者中之任一者；以及

其中該接觸產生含有經氧化之烴產物及該式(I)之未反應醯亞胺觸媒的流出物；及

(b)以固態吸附劑處理該流出物，以從該流出物中移除至少部份的該式(I)之未反應醯亞胺觸媒，及產生經處理的流出物，該經處理的流出物含有該經氧化之烴產物。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該環系醯亞胺為通式(III)：



其中 R^7 、 R^8 、 R^9 及 R^{10} 各自獨立地選自具有 1 至 20 個碳原子之烴基及經取代之烴基，或選自基團 SO_3H 、 NH_2 、 OH 及 NO_2 ，或選自原子 H 、 F 、 Cl 、 Br 及 I ；

X 及 Z 各自獨立地選自 C 、 S 、 CH_2 、 N 、 P 及週期表中之第 4 族元素；

Y 為 O 或 OH ；

k 為 0、1、或 2；及

l 為 0、1、或 2。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該環系醯亞胺包含 N -羥基酞醯亞胺。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該接觸(a)係在 20℃與 150℃之間的溫度進行。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該溫度係在 70℃與 130℃之間。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該接觸(a)係在 15 kPa 與 500 kPa 之間的壓力進行。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該壓力係從 15 kPa 至 150 kPa。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該固態吸附劑係選自金屬氧化物、金屬碳酸鹽、碳酸氫鹽、黏土、離子交換樹脂和其任二者或更多者之混合物。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該固態吸附劑為具有每克金屬氧化物的 CO_2 的化學吸附對每克金屬氧化物的 NH_3 的化學吸附的莫耳比例大於 0.5 之金屬氧化物。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該比例大於 0.75。

11.如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該比例大於 1.0。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括回收以該固態吸附劑所移除之未反應醯亞胺觸媒，和循環該觸媒至(a)。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該未反應醯亞胺觸媒藉由用極性溶劑清洗該固態吸附劑而從該固態吸附劑回收。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該烴包含烷烴或環烷烴。

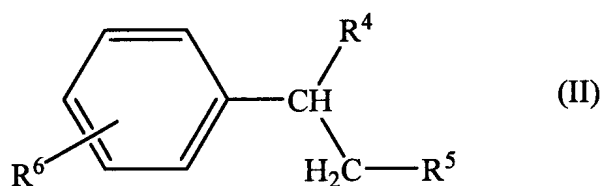
15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該烴包含異丁烷或環己烷。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該烴包含環己烷，該經氧化的烴產物包括環己醇，及該方法進一步包括使環己醇轉化為己二酸。

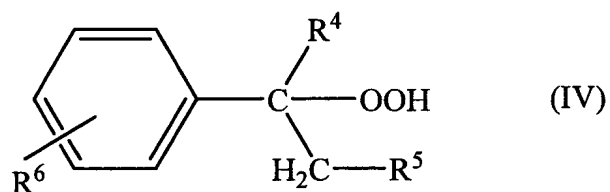
17.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該烴包含環己烷，該經氧化的烴產物包括環己酮，及該方法進一步包括使環己酮轉化為己內醯胺。

18.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該烴包含異丁烷，該經氧化的烴產物包括氫過氧化第三丁基，及該方法進一步包括使用氫過氧化第三丁基作為氧化觸媒。

19.如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法，其中該烴包含通式 (II) 之烷基芳族化合物：



其中 R^4 及 R^5 各自獨立地表示氫或具有 1 至 4 個碳原子之烷基，但先決條件是 R^4 及 R^5 可連結而形成具有 4 至 10 個碳原子之環狀基團，該環狀基團隨意地經取代，且 R^6 表示氫、一或多個具有 1 至 4 個碳原子之烷基或環己基，及其中該經氧化之烴產物含有通式 (IV) 之氫過氧化物：



其中 R^4 、 R^5 及 R^6 具有如式 (II) 之相同意義。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該通式 (II) 之烷基芳族化合物係選自乙基苯、異丙苯、第二-丁基苯、第二-戊基苯、對-甲基-第二-丁基苯、1,4-二苯基環己烷、第二-己基苯、及環己基苯。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中該烷基芳族化合物為第二-丁基苯或環己基苯。

22. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其進一步包含使該式 (IV) 之氫過氧化物轉化為酚和通式 $\text{R}^4\text{COCH}_2\text{R}^5$ (V) 之醛或酮，其中 R^4 及 R^5 具有如式 (II) 之相同意義。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其進一步包含使所產生之酚轉化為雙酚。

圖1

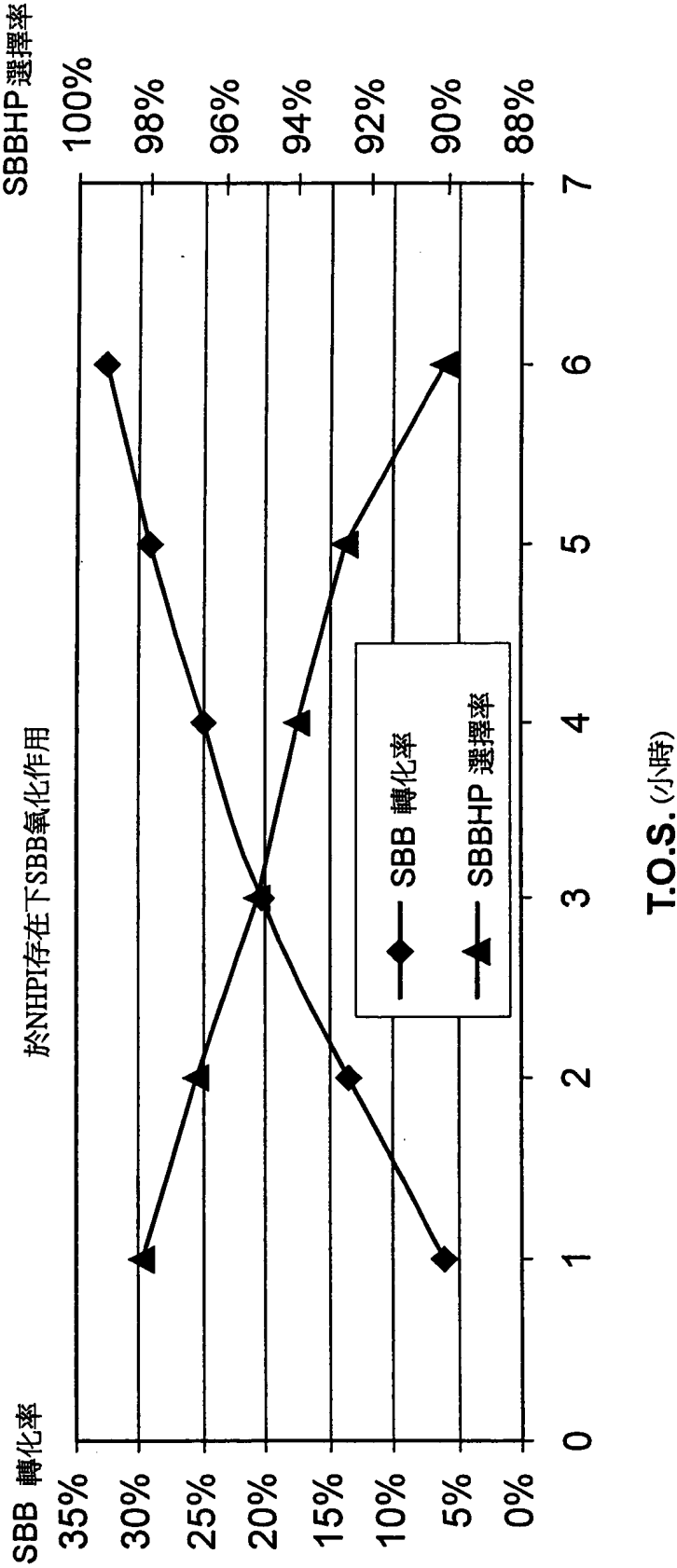


圖2A

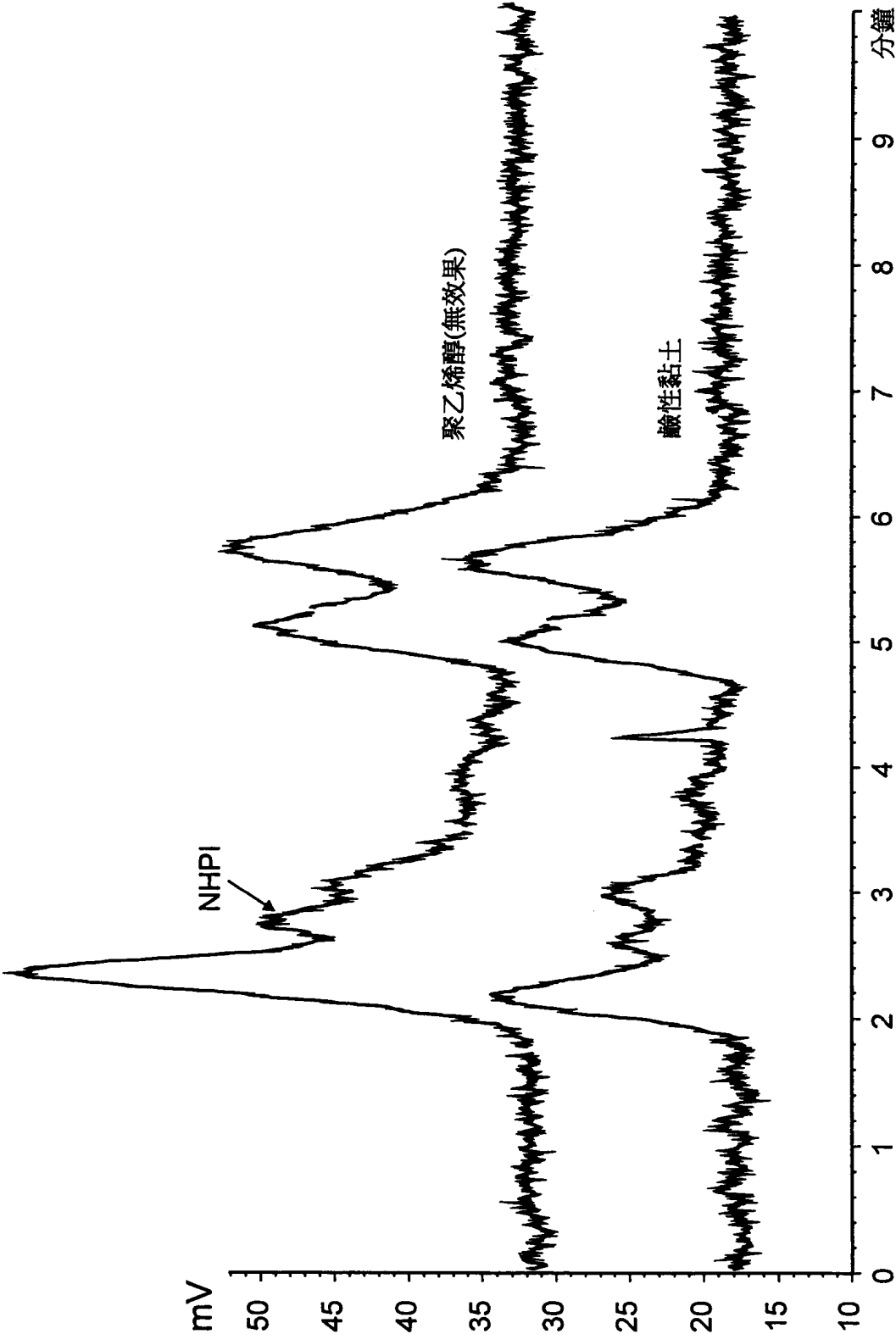


圖2B

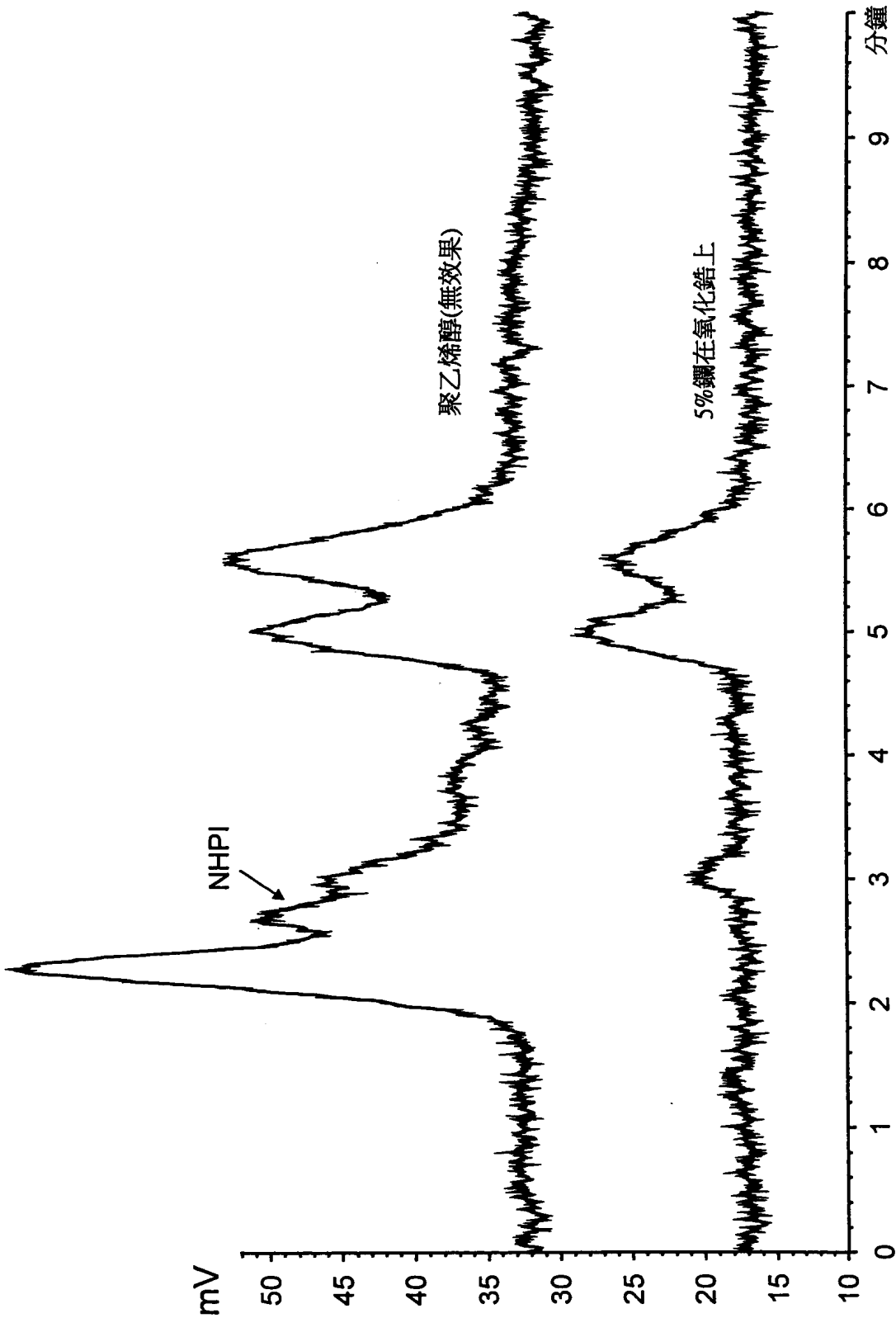


圖 2C

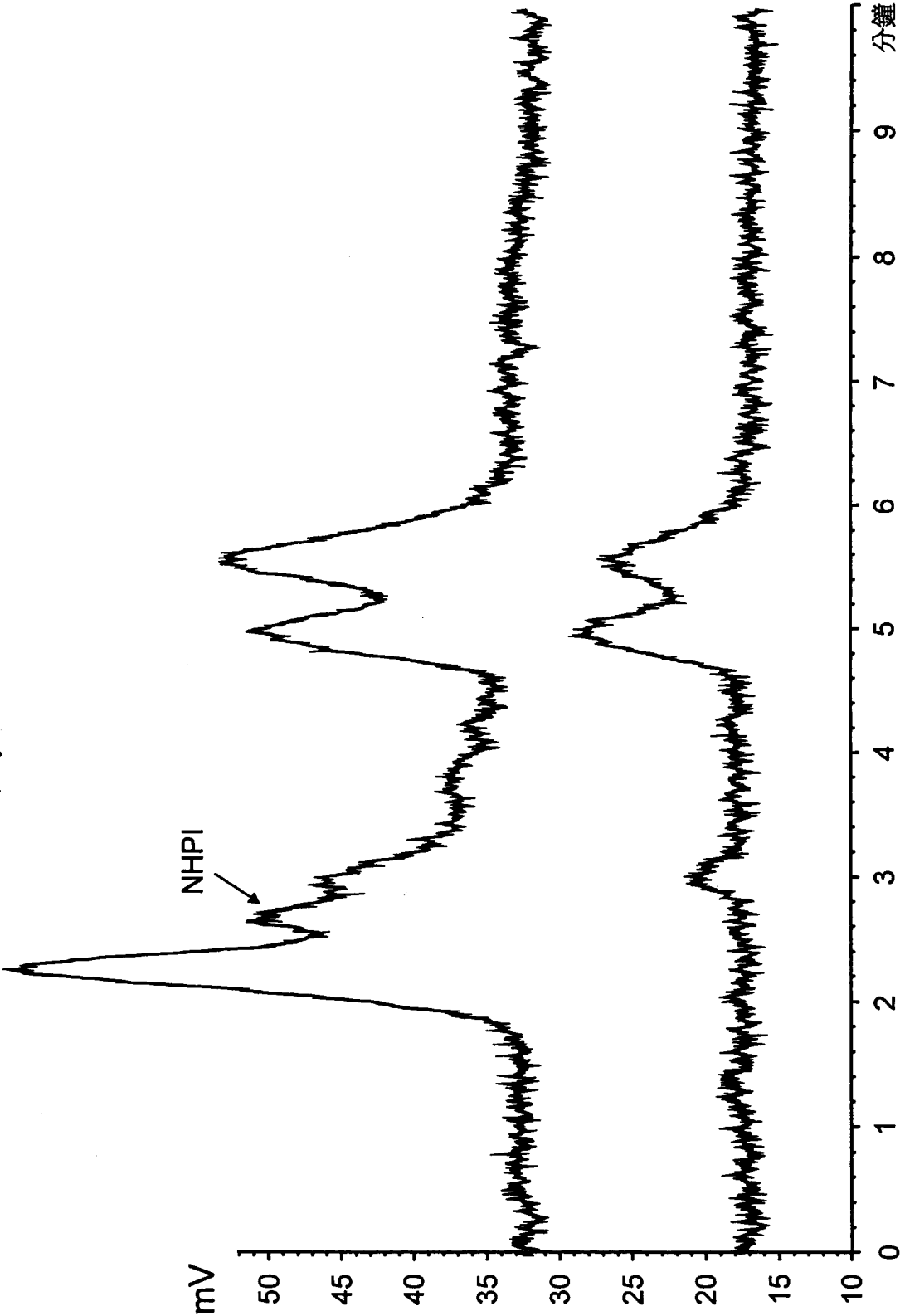


圖 3

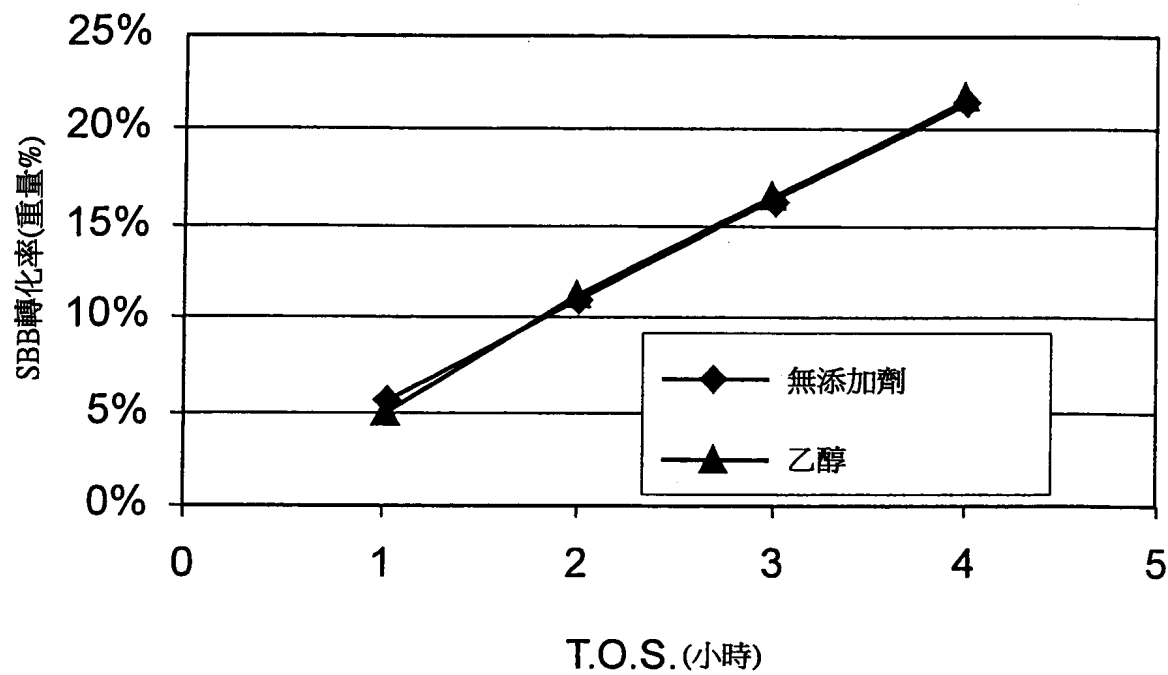
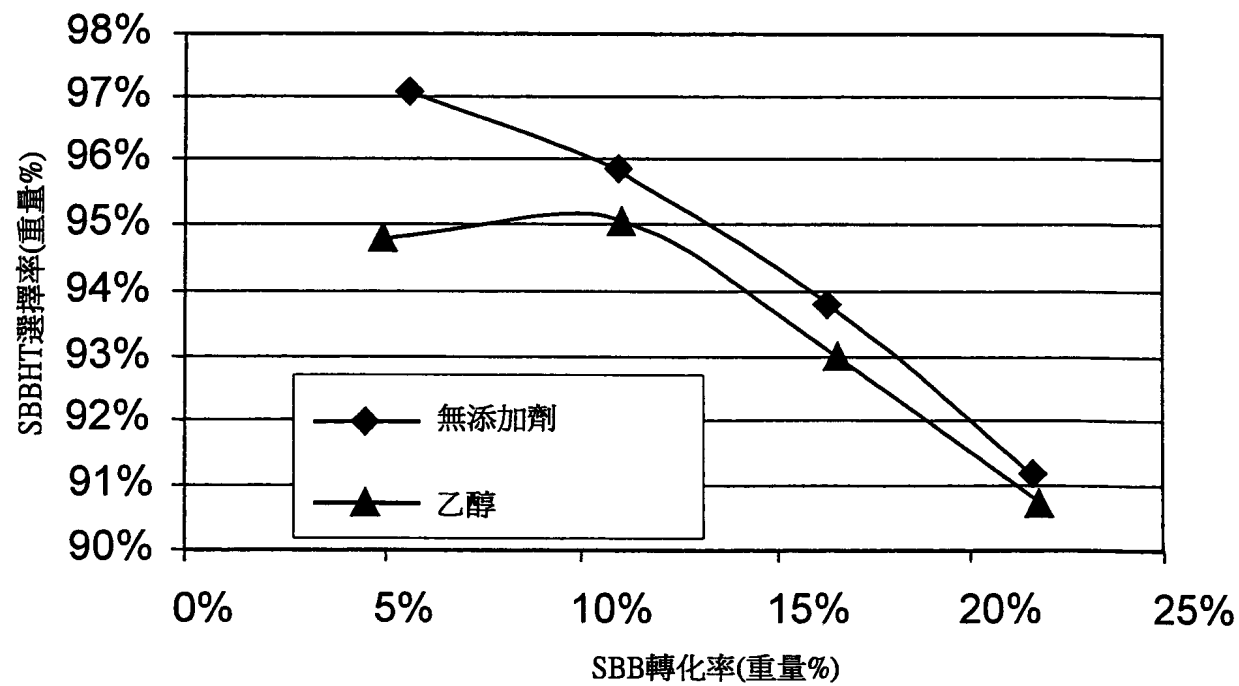


圖 4



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

