

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2006年01月10日 60/757,764 （主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種烴類的部分氧化製程，以於非極性液態介質中形成氧化產物。

【先前技術】

目前商業上的(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯腈製程係涉及以丙烯或異丁烯饋料起始之兩步驟催化的氧化反應。該氧化作用典型係於氣相中進行，儘管業已報導有丙烯氧化成丙烯酸的液相氧化作用。例如，歐洲專利申請案第145,469號揭示使用含鈹的催化劑在水中將丙烯氧化成丙烯酸。然而，烷類係較烯類更為容易取得且又便宜的起始物質，因此在液態介質中直接將烷類氧化成不飽和羧酸類或腈類為所欲者。在液相介質中將烯類或其他烴類氧化成各種氧化產物的替代性氧化方法亦為所欲者。

為解決上述問題，本發明係提供一種液相方法，該方法係於液態介質中將烴類氧化以形成氧化產物。

【發明內容】

本發明提供將烴氧化的製程，該製程包括使該烴在至少一種氧化催化劑的存在下經歷液相催化的氧化反應以形成氧化產物，其中，該液相包括沸點為至少 25°C 且希德布朗溶解度參數(Hildebrand solubility parameter)不大於 $7\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ ($14\text{MPa}^{1/2}$) 之溶劑。

百分比係重量百分比且溫度係°C，除非另行指明。沸點是大氣壓沸點。溶解度是在 20°C 量測。如在本文中使

用，術語”(甲基)丙烯酸系”意指丙烯酸系或甲基丙烯酸系。

除了煙之外，煙的液相氧化作用饋料成分亦可包括在該反應條件下會脫水成為烯的相應烷醇。在本發明的一個具體實例中，該煙為 C_3-C_8 煙，或者非環狀 C_3-C_8 煙，或者非環狀 C_3-C_8 烷或烯。 C_3-C_8 非環狀烷較佳係 C_3-C_4 烷，亦即，丙烷、異丁烷或正丁烷。該煙可以氣態或液態形式引入至該饋料中，但較典型以氣態形式。在該反應中亦存在含氧氣體。該氣體可為氧、空氣或任何其他適合該反應的含氧氣體。該含氧氣體亦可含氮及其他惰性氣體類，包括氫。該饋料亦可含有水，該饋料中的水係以氣態或液態的形式引入至饋料，但較典型以氣態形式。前述之水並非該反應所用之溶劑。較佳地，該饋料包括自 0.5 至 0.9 莫耳%的煙，或者 3 至 50 莫耳%的煙。

氧化產物係含氧者，或相較於該起始煙為含額外不飽和度者。在本發明的一個具體實例中，該氧化產物係飽和及不飽和的羧酸類。在另一具體實例中，該氧化產物係不飽和的醛。在另一具體實例中，該水相催化氧化反應中存在有氨，且該氧化產物係不飽和的腈；此氧化作用通常稱為氨氧化作用。本文所用之通稱術語“氧化”係意指任何(氨)氧化製程，例如，煙類氧化成不飽和的醛類或羧酸類，以及在氨的存在下使煙類氧化以產生不飽和的腈類。

該液相包括至少一種溶劑，該溶劑可為低分子量化合物、油或聚合物材料。該等溶劑(群)較佳係在水中之溶解

度少於 5%，更佳少於 3%，且最佳少於 1% 的非極性溶劑。該等溶劑(群)具有希德布朗溶解度參數不大於 $7 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ($14 \text{ MPa}^{1/2}$)，或者不大於 $6.5 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ($13 \text{ MPa}^{1/2}$)，或者不大於 $6 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ ($12 \text{ MPa}^{1/2}$)。希德布朗溶解度參數， δ ，對液體而言係等於該內聚能密度 (cohesive energy density) 的平方根，亦即， $\delta = \{(\Delta H - RT)/V_m\}^{1/2}$ ，式中 ΔH 是汽化的莫耳熱， R 是氣體常數， T 是絕對溫度，而 V_m 是莫耳體積。溶劑群的希德布朗溶解度參數在文獻中是現成可得的。較佳地，該溶劑在該反應條件下對於氧化作用是安定的，亦即，在該反應期間，該溶劑氣化的量是無法偵測到的，或至少對產率或產物純度沒有不良的影響。對於氧化作用的安定性亦可定義為氧化還原電位大於 3.5 eV ，或者大於 4.0 eV ，或者大於 4.5 eV ，該氧化還原電位係計算電子的損失且係相對於在乙腈中的標準氫電極半反應。氧化還原電位， E° ，可藉由習知之技術根據實驗來量測，或用方程式 $E^\circ = \Delta G/F - K$ 從自由能 ΔG 計算，式中 F 是法拉第常數且 K 係取決於參考電極的選擇(氫電極的 $K=4.43 \text{ eV}$)。自由能可自量子化學計算 (quantum chemical calculation) 導出，參見，例如，Baik et al., *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 7407-7412; Fu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 7227-7234。用上述方法計算得到全氟烴類的氧化還原電位約 5 eV 。

在本發明的一個具體實例中，該液相包含至少一種氟化有機化合物，較佳係全氟烴。全氟烴類實質上係完全氟

物反應或交互作用者。合適的例子包括，但不限於，氮、氫、氫、氫或其混合物。該惰性氣氛較佳係氫或氮。該惰性氣氛可流經該催化劑前驅物的表面或可不流經該表面（靜態的環境）。當該惰性氣氛係流經該催化劑前驅物的表面，該流速可在一個廣泛的範圍間變化，例如，於自 1 至 500hr^{-1} 的空間速度 (space velocity)。

該鍛燒作用通常係於自 350°C 至 850°C 的溫度進行，較佳自 400°C 至 700°C ，更佳自 500°C 至 640°C 。該鍛燒係進行一段適於形成前述之催化劑之時間。執行該鍛燒作用典型係持續自 0.5 至 30 小時，較佳自 1 至 25 小時，更佳係 1 至 15 小時，以獲得該所欲之混合金屬氧化物。

在操作的較佳模式中，該催化劑前驅物係以兩階段鍛燒之。在第一階段中，該催化劑前驅物係在自 200°C 至 400°C ，較佳自 275°C 至 325°C 的溫度在氧化環境（例如，空氣）下鍛燒 15 分鐘至 8 小時，較佳自 1 至 3 小時。在第二階段中，該得自第一階段的材料係在自 500°C 至 750°C ，較佳自 550°C 至 650°C 的溫度在無氧化環境 (non-oxidizing environment)（例如，惰性氣氛）下鍛燒，15 分鐘至 8 小時，較佳自 1 至 3 小時。還原性氣體 (reducing gas)，如，例如，氮或氫，可視需要地在第二階段鍛燒作用期間添加。

在操作的特別較佳模式中，在第一階段的該催化劑前驅物係於室溫置於所欲之氧化氣氛，並接著升溫至第一階段鍛燒溫度且維持該在溫度達所欲之第一階段鍛燒時間。該氣氛接著以所欲之第二階段非氧化氣氛置換且升溫至所

欲之第二階鍛燒溫度並維持該溫度達所欲之第二階段鍛燒時間。

儘管任何類型的加熱機構，例如，烘爐，皆可於鍛燒作用過程中利用，但該機構較佳係於經設計之氣態環境流體下執行鍛燒作用。因此，以具有所欲氣體(群)之連續流體流經固態催化劑前驅物粒子之床來執行該鍛燒作用係有益者。

本發明之氧化製程可用批次或連續方式進行。合適的反應器之實例包括，例如，攪動式批次反應器類(agitated batch reactor)、連續攪拌槽反應器類(continuous stirred-tank reactor)、塞狀流動管式反應器類(plug-flow tubular reactor)、漿液反應器類、及滴流床反應器類(trickle-bed reactor)。該反應器壓力可視該溶劑與該反應物的沸點而變化。

氧化作用係於反應器中進行，在反應器中該液相係包含可溶性催化劑或者係與固態非均質催化劑接觸。由於該饋入氣體可包含不溶性惰性物質或過量的反應物，因此氣相亦可能存在，亦即，該反應器可於具有或不具有蒸氣頂部空間(vapor head space)的情況下操作。該設計最佳係預防可燃條件或爆炸發生者。較佳地，若使用非均質催化劑，該催化劑係藉篩網或其他阻障將之侷限在該反應器的一部份，該等篩網或阻障係容許氣體及液體通過，但防止催化劑離開該反應器。在本發明的一個具體實例中，非均質催化劑係容納在接附於攪拌器軸(agitator shaft)的簍

(basket)中。在另一具體實例中，該催化劑係以固定床或滴流床局限之。或者，可利用漿液反應器。

在一個具體實例中，該非極性反應溶劑可自該反應器連續地回抽(withdrawn)並藉循環流(recycle stream)再饋給(re-fed)。當極性反應產物產出，該等極性反應產物會在反應器內形成第二液相，該等產物包括(甲基)丙烯酸或腈和水。在本發明的一些具體實例中，液-液相分離可於該反應器中完成，例如，於靜止區(quiescent zone)中完成，且該產物係以分離的極性液相形式移除；視需要地，該產物可與非極性反應溶劑一起移除(亦即，以兩相液體流出物形式)。

該反應的較佳操作溫度係自 25°C 至 400°C。該反應溫度較佳係至少 100°C，更佳係至少 150°C。該反應溫度較佳係不高於 300°C，更佳係不高於 250°C。該反應器中之壓力較佳至少為大氣壓力(101kPa 絕對壓力)且不超過 5000 psig(34,474 kPa)。該壓力較佳係不高於 2000 psig(13,789 kPa)，且更佳係不超過 500 psig(3,447 kPa)。在一個較佳具體實例中，該反應係於較低壓力下進行，亦即，不高於 250 psig(1,724 kPa)，更佳係不高於 100 psig(689 kPa)，且最佳係不高於 50 psig(345kPa)。

在本發明的一個具體實例中，除了溶劑以外的物質係自該反應器中蒸餾並濃縮之。該濃縮物較佳係以分離的液體和氣體製程流(process stream)形式自非可濃縮物(noncondensables)分離。在本發明的另一具體實例中，溶

劑與水性產物兩者均可自該反應器移除。在相分離之後，若該溶劑仍含有附連之(entrained)水性產物，該溶劑可視需要地與萃取劑接觸，較佳係於分離器容器中，且該溶劑接著可再循環至該反應器中。較佳地，該萃取劑在該溶劑中具有非常低的溶解度，亦即，低於10%，更佳低於5%，且最佳低於1%。較佳之萃取劑包括極性溶劑，例如，水、乙酸、甲酸、 C_1-C_5 醇類、四氫呋喃、 C_3-C_8 酮類、 C_3-C_8 酯類、乙腈、甲醯胺、 N,N -二甲基甲醯胺、二甲基亞砷及其混合物。其他較佳之萃取劑包括，例如，親水性離子液體類；親水性全氟烴類，例如，三氟乙醇、三氟乙酸；及在反應溶劑中具有低溶解度之非極性溶劑，例如，苯、甲苯和二甲苯。

在本發明的一個具體實例中，該起始物質係非環狀烯。除了烯之外，此製程所用之饋料成分亦可包括會在反應條件下脫水產生烯之相應的烷、炔及/或烷醇。較佳地，該 C_3-C_8 非環狀烯較佳係 C_3-C_4 烯，亦即，丙烯、異丁烯或正丁烯。該烯可於氣態或液態形式引入。較佳地，該饋料包括自0.5%至90%的 C_3-C_8 非環狀烯。該烯可經氧化成醛，例如，丙烯氧化成丙烯醛或異丁烯氧化成甲基丙烯醛或在氨存在下氧化成腈。

就藉由本發明之製程對烯類進行氧化作用而言，包括下列各者的混合金屬氧化物(MMO)催化劑能夠催化(甲基)丙烯醛的產生：至少一種VIB族元素的原子(例如，Cr、Mo、W或Unh)、至少一種的VA族元素的原子(例如，N、P、As、

Sb 或 Bi)及至少兩種 VIII 族的原子。例如，該催化劑可含有多於一個同樣是 VIII 族元素的原子(例如，VIII 族元素的原子包括 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)。在另一具體實例中，該催化劑包括兩個 VIII 族的原子，該兩種原子是不同的元素。在又一具體實例中，該催化劑至少包括 Fe、Co 或 Ni。在又另一具體實例中，催化劑包括至少兩種不同的原子，該等原子係選自 Fe、Co 或 Ni 及其混合的化合物(例如，FeCo、FeNi、CoFe、CoNi)。

該催化劑通常包括至少一種 VIB 族元素的原子(例如，Cr、Mo、W 或 Unh)。在另一具體實例中，該催化劑至少包括 Mo。

在一個具體實例中，該催化劑包括至少一種 VA 族元素的原子(例如，N、P、As、Sb 或 Bi)。催化劑的另一具體實例包括 Mo、Bi、Fe 及至少一種 Ni 或 Co 原子。

該催化劑視需要地包括選自任何 IA 族鹼金屬元素的至少一種原子(例如，H、Li、Na、K、Rb、Cs 或 Fr)。該催化劑視需要亦包括選自包含下列各族的元素的一種或多種原子：IIIA 族(例如，B、Al、Ga、In 或 Tl)且其中一個具體實例具有 Al 或 Tl 之至少一者；IIIB 族，包含鑰系及鈷系的元素(例如，Sc、Y、La、Ac、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No 或 Lr)且其中一個具體實例具有 Ce；VIIB 族(例如，Mn、Tc、Re 或 Uns)；VIA 族(例如，O、S、Se、Te 或 Po)且其中一個具體實例具有 Te；

本為氣相氧化作用所設計之非均質催化劑(US 6,180,825)；該催化劑是 $\text{MoV}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.17}\text{Pd}_{0.01}$ 的氧化物，且該催化劑並不溶解於全氟烴溶劑中。

該反應係於能夠加壓操作的連續流攪拌槽反應器中進行。大約 90cc 的空反應器體積 (free reactor volume) 完全以該全氟烴溶劑填滿；亦即，沒存在有氣體的頂部空間。約 30cc 的催化劑容納於環形圓柱狀的“簍”內，該簍的側壁是以不鏽鋼網所製造，該網允許該全氟烴溶劑接觸該催化劑。該催化劑簍係固定於該攪拌器軸，且於反應過程中旋轉該簍以在該全氟烴溶劑中使該饋給氣體氣泡混合及散佈。

為執行該反應，該反應器係藉由外源性電熱罩加熱至介於 150 至 190°C 之間。操作溫度絕不允許超過 190°C。藉由安裝於流出物管 (effluent line) 的背壓調節器 (back-pressure regulator) 控制反應器壓力，將壓力設於介於 150 至 250 psig (1034 至 1724 kPa) 之間。在此等條件下，該反應器內容物係低於其環境沸點 (ambient boiling point)。配合溫度的上升將壓力升高以抑制該全氟烴溶劑及該反應器內容物 (AA、 H_2O 等) 的沸騰。丙烷、氧及氮係以非可燃性之混合物形式經由液浸管以介於 5 至 100 標準立方公分/分鐘 (sccm) 的流速發泡進入該反應器，該非可燃性混合物以莫耳為基礎計包括 1.75 莫耳 % C_3H_8 、8.0 莫耳 % O_2 及 90.25 莫耳 % N_2 。

該反應器之液態內容物 (主要為溶劑) 係經由外冷器及

相分離器連續地再循環(10.5cm³/min)。流出物熱交換器 (effluent heat exchanger) 係安置於該反應器及該壓力調節器之間。冷卻的流出物係通過氣/液分流器，該分流器係將一部份的氣體導向氣相色層分析以進行成分分析，而其餘的部份則排出。該液體係導向重力相分離器，蒐集其中上層的水相以進行分析並回收下層的全氟烴溶劑相以返回該反應器。

在上述的操作條件下檢驗的所有例子中都有產生丙烯酸。於 150 及 190°C 操作的表現數據與丙烷轉換率的表現數據係顯示於表 1，該等數據係隨著該饋入的氣體流速變化而改變。所有數據的數值都具有 100±3% 的碳可計量性 (carbon accountability)。

丙烷轉換率 (X)、丙烯酸選擇率 (S) 及丙烯酸產率係如下列計算：

$$X = 100 \times \left(\frac{\frac{1}{3} \text{ 莫耳數 } CO + \frac{1}{3} \text{ 莫耳數 } CO_2 + \text{ 莫耳數 } C_3H_6 + \frac{1}{3} \text{ 莫耳數 } HAc + \text{ 莫耳數 } PA + \text{ 莫耳數 } AA}{\text{所饋入之 } C_3H_8 \text{ 莫耳數}} \right)$$

(HAc = 乙酸 ; PA = 丙酸 ; AA = 丙烯酸)

$$S = 100 * \left(\frac{Y}{X} \right)$$

$$Y = 100 * \left(\frac{\text{所產生之 } AA \text{ 莫耳數}}{\text{所饋入之 } C_3H_8 \text{ 莫耳數}} \right)$$

表 1：實施例 1 至 5 的表現數據

實施例	溫度 (°C)	氣體饋入流速 (sccm)	錶壓 psig(kPa)	X(%)	S(%)	Y(%)	r(mg/hr)
1	150	94.2	179(1234)	7.6	25.0	1.9	6.1
2	150	46.7	163(1124)	11.0	32.8	3.6	5.7
3	150	22.7	163(1124)	19.1	37.7	7.2	5.5
4	190	94.2	222(1531)	19.9	40.3	8.0	25.5
5	190	46.7	228(1572)	27.1	41.1	11.1	17.5

X=丙烷轉換率；S=AA選擇率；Y=AA產率；r=AA生成之速率

[實施例 6 至 9]

丙烷於全氟烴聚合物油介質中氧化成丙烯酸之液相氧化作用

藉由使用具有可忽略之蒸氣壓之替代性液態反應介質，實施例 1 至 5 中所用之製程可於實質上較低之壓力下操作。此外，若該壓力下降的夠低，則該反應器中非全氟烴的物質將以氣態形式排出該反應器而非以液態形式。

Fromblin® PFPE Y LVAC 06/6 係(得自蘇威-蘇克萊斯公司(Solvay-Solexis Inc.))為與實施例 1 至 5 中所用之該全氟烴溶劑有相似化學性質的全氟聚醚油，係用以取代在實施例 1 至 5 中所使用的液態反應介質。該製程之研究係於 190°C 且介於 15 至 150psig(錶壓(gauge)分別為 103 至 1034 kPa)進行。在此情況中，所使用之饋給氣體以莫耳為基礎計包括 7.00 莫耳% C_3H_8 、14.00 莫耳% O_2 及 79.00 莫耳% N_2 。所用之饋給氣體流速係於 10 至 100sccm 之間變化。針對在該範圍內所測試的條件觀察丙烯酸生成率。

於恆定的溫度(190°C)與饋給速率(10.9sccm)下的表

現係以壓力的函數進行檢驗，且當壓力降低時觀察到 AA 選擇率顯著地改善(表 2)。在該等實驗中，發現該 Fomblin™ 含有一些附連的水性 AA，該 AA 藉由以水洗滌該 Fomblin™ 而萃取之。該經萃取之 AA 計為餘量物質。由於該 Fomblin™ 係經回收的，因此返回的一些附連的 AA 有可能是經氧化的。此外，此種複雜的情況可能造成較差的碳可計量性，對這些實驗來說，此等較差的碳可計量性為 $100 \pm 10\%$ 。

表 2：實施例 6 至 9 之表現數據

實施例	溫度 (°C)	錶壓 psig(kPa)	X(%)	S(%)	Y(%)	r(mg/hr)
6*	190	150(1034)	32.6	17.7	5.77	8.49
7	190	65(448)	42.3	21.3	9.01	13.3
8	190	35(241)	28.9	33.9	9.80	14.4
9	190	15(103)	33.0	45.2	14.91	21.9

X=丙烷轉換率；S=AA 選擇率；Y=AA 產率；r=AA 生成之速率

* 實施例 6 的碳可計量性為 72%

[實施例 10]

在沒有液態反應介質再循環的情況下丙烷氧化成丙烯酸
的液相氧化作用

在實施例 1 至 5 中所用的製程亦可在不將該反應器內容物透過相分離器循環的情況下來操作。為達到此種操作模式，靜止區必須維持在朝向該反應器的頂部，藉此使該液-液相分離可於該反應器本身內部完成。較佳地：在單體氧化產物的案例中，亦將該靜止區冷卻並使該水相的體積

最小化。在此情況中，僅上層之水相排出該反應器，排除了將該液態反應介質回收及再循環利用之需求。換言之，該介質從未離開該反應器。

實施例 6 至 9 所用之製程亦可在不將該反應器內容物透過相分離器循環的情況下來操作。為達到此種操作模式，必須將壓力維持在允許該水性產物相沸騰但不使該全氟烴反應介質沸騰的值。此外，該反應器並未完全被該反應介質所填滿，而在該反應器內維持少量的頂部空間。在此情況下，僅有來自該頂部空間的氣體排出該反應器，排除了將該液態反應介質回收及再循環利用之需求。換言之，該介質從未離開該反應器。

[實施例 11]

在饋料濃度上升的情況下將丙烷氧化成丙烯酸液相氧化作用

在前述實施例中所用之全氟化液體對丙烷和氧的吸收大致上遵守亨利法則 (Henry's Law)；在該液體中的溶質濃度係與在接觸氣相中的物質濃度成比例。此外，該丙烷氧化反應速率為溶解的丙烷濃度的函數；因此為了提昇該反應器的生產力，可提升在該液態反應介質中的反應物的濃度。

在該反應器內部的氣體氣泡中以及在排出的氣體中，穩定態丙烷及氧的濃度係隨著該饋給氣體的流速而上升。由於轉換率隨著饋給速度的增加而減少，因此當饋入的越多時，該等丙烷及氧的穩定態濃度越接近該饋給氣體的濃

度。在本發明的實驗中觀察到饋給速度和轉換率間的關係。然而，在低轉換率下的操作並非永遠是可行的。增加在該全氟烴液體中的丙烷及氧濃度的另一手段是使用具有較高反應物濃度的饋給氣體，因此進一步提昇此製程。例如，以莫耳為基礎計使用包括 7.00 莫耳% C_3H_8 和 14.00 莫耳% O_2 的饋料是較使用包括 1.75 莫耳% C_3H_8 和 8.00 莫耳% O_2 的饋料來得更佳。

五、中文發明摘要：

一種將烴氧化的製程，該製程包括使該烴在至少一種氧化催化劑的存在下經歷液相催化氧化反應以形成氧化產物。

六、英文發明摘要：

A process for oxidizing a hydrocarbon, which comprises subjecting the hydrocarbon to a liquid phase catalytic oxidation reaction in the presence of at least one oxidation catalyst to form an oxidized product.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

99年11月18日修正

第 96100014 號專利申請案
(99 年 11 月 18 日)

發明專利說明書

公告本

(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：96/00014

※申請日期：96.11.2

※IPC 分類：C07C 51/45

一、發明名稱：(中文/英文)

液相(氨)氧化製程

LIQUID-PHASE(AMM)OXIDATION PROCESS

253/44
45/34
B01J 23/887

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯公司

ROHM AND HAAS COMPANY

代表人：(中文/英文) 愛德樂 馬可 S / ADLER, MARC S.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·賓州 19106-2399·費城·獨立大道西區 100 號

100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399,

U. S. A.

國籍：(中文/英文) 美國 / USA

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 雷蒙斯 安德魯 麥可 / LEMONDS, ANDREW MICHAEL

2. 蘇洛托洛夫 丹諾德 李 / ZOLOTOROFE, DONALD LEE

國籍：(中文/英文)

1. 至 2. 美國 / USA

PP: 11/18

化的，但可能殘留微量具有碳氫鍵的化合物。較佳之全氟烴類包括，例如，全氟-醚類和全氟-聚醚類以及 C₄-C₁₈ 全氟烷類。其他較佳之溶劑可包括，例如，經選擇的聚矽氧類或矽氧烷類及聚矽氧或矽氧烷聚合物；以及具有本文前述之溶解度及安定性質的疏水性離子液體類。

該氧化催化劑可為溶於該溶劑中的液體或不溶於該溶劑中的固體。

對經由本發明製程的烷類氧化作用而言，能夠將烷類氧化成不飽和的羧酸類或腈類的混合金屬氧化物(“MMO”)催化劑是合適的。此種催化劑的通式為 A_aM_bN_cX_dZ_eO_f，式中 A 是選自 Mo 和 W 所構成之群的至少一種元素；M 是選自 V 和 Ce 所構成之群的至少一種元素；N 是選自 Te、Sb 和 Se 所構成之群的至少一種元素；X 是選自 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、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 所構成之群的至少一種元素；以及 Z，若存在時，是選自 Zn、Ga、Ir、Sm、Pd、Au、Ag、Cu、Sc、Y、Pr、Nd 和 Tb 所構成之群的至少一種元素；且其中，當 a=1 時，b=0.01 至 1.0、c=0.01 至 1.0、d=0.01 至 1.0、e=0 至 0.1，且 f 是取決於該等其他元素群的氧化態。在一個具體實例中，該 MMO 係促進性的(promoted)MMO，在該 MMO 中存在有 Z，較佳具有自 0.001 至 0.1 的 e 值。促進性的 MMO 係描述於，例如，美國專利第 6,825,380 號、第 6,790,988 號、第 6,700,015 號

PP 11 18

及第 6,504,053 號。在另一具體實例中，不存在 $Z(e=0)$ ，在此情況下該 MMO 催化劑之通式為 $A_aM_bN_cX_dO_f$ 。

當 $a=1$ 、 $b=0.1$ 至 0.5 、 $c=0.05$ 至 0.5 、 $d=0.01$ 至 0.5 ，且 $e=0.01$ 至 0.02 係較佳。當 $a=1$ 、 $b=0.15$ 至 0.45 、 $c=0.05$ 至 0.45 、 $d=0.01$ 至 0.2 ，且 $e=0$ 至 0.015 係更佳。在一個具體實例中， $e=0.005$ 至 0.1 ；較佳係 $e=0.005$ 至 0.1 ；更佳係 $e=0.01$ 至 0.05 。 f 的值，亦即，氧存在的量，係取決於在該催化劑中其他元素的氧化態。然而， f 典型是在 3 至 4.7 的範圍中。 A 較佳係 Mo。 M 較佳係 V。 N 較佳係 Te 或 Sb。 X 較佳係 Nb 或 Ta；且 X 最佳係 Nb。在本發明的一個具體實例中，該催化劑係 $Mo_aV_bTe_cNb_dZ_eO_f$ 。在一個具體實例中， Z 是 Pd。

該 MMO 催化劑是由水性漿液或溶液(較佳為溶液)形成，該等漿液或溶液係包括含有該 MMO 成分金屬的鹽類之溶液。水係藉由任何於此技術領域中所知之合適的方法移除，以形成催化劑前驅物。該等方法包括，但不限於，真空乾燥、冷凍乾燥、噴霧乾燥(spray dry)、旋轉蒸發以及風乾(air dry)。乾燥 MMO 催化劑的條件係已知可且見於美國專利案第 6,825,380 號；第 6,790,988 號；6,700,015 號及第 6,504,053 號。

該催化劑前驅物一經獲得即鍛燒之。該鍛燒作用可在含氧的氣氛(atmosphere)下執行或在實質上不含氧的氣氛下執行，例如，在惰性氣氛或在真空下執行。該惰性氣氛可為實質上呈惰性之任何組成，亦即，不與該催化劑前驅

99 11 18

IVA 族(例如, C、Si、Ge、Sn 或 Pb)且其中一個具體實例具有 Mn 或 Pb 之至少一者; VB 族(例如, V、Nb、Ta 或 Unp)且其中一個具體實例具有 Nb; IVB 族(例如, Ti、Zr、Hf 或 Unq)且其中一個具體實例具有 Ti; IIB 族(例如, Zn、Cd 或 Hg)且其中一個具體實例具有 Zn。

在一個具體實例中, 該催化劑的通式如下:



式中 O 是氧; A 是選自 Ni 和 Co 中的至少一種元素; E 是選自鹼金屬元素或鹼土金屬元素、Tl、P、Te、Sb、Sn、Ce、Pb、Nb、Mn、As、Zn、Si、B、Al、Ti、Zn 和 W 的至少一種元素; 且式中 a、b、c、d、e 和 x 分別是元素 Mo、Bi、Fe、A、E 和 O 的相對原子比例(relative atomic ratio), 其中 a 是 12, b 是 0.1 至 10, c 是 0.1 至 20, d 是 1 至 20, e 是 0 至 30, 且 x 是取決於其他元素的氧化態的正值。

【實施方式】

[實施例 1 至 5]

丙烷於全氟烴溶劑介質中氧化成丙烯酸液相氧化作用

丙烷氧化成丙烯酸(AA)的液相氧化作用係於全氟烴溶劑(Fluorinert™FC-77, 得自 3M 公司)中在混合金屬氧化物丙烷氧化催化劑存在下進行。該溶劑對丙烷及氧的溶解具有良好的溶解特性。該溶劑對水或 AA 及類似的羧酸類的水性組成物是不具可混溶性的。本實驗所用之催化劑係原

99年11月18日修正換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種將烴氧化的製程，該製程包括在至少一種氧化催化劑的存在下使該烴經歷液相催化氧化反應以形成氧化產物，其中該液相包括沸點為至少 25°C 且希德布朗 (Hildebrond) 溶解度參數不大於 $7\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ ($14\text{MPa}^{1/2}$) 之溶劑；其中至少一種氧化催化劑係選自下列所構成之群：

(i) 具有以下實驗式之混合金屬氧化物



式中 A 是選自 Mo 和 W 所構成之群的至少一種元素；M 是選自 V 和 Ce 所構成之群的至少一種元素；N 是選自 Te、Sb 和 Se 所構成之群的至少一種元素；X 是選自 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、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 所構成之群的至少一種元素；以及 Z 是選自 Zn、Ga、Ir、Sm、Pd、Au、Ag、Cu、Sc、Y、Pr、Nd 和 Tb 所構成之群的至少一種元素；且其中，當 $a=1$ 時， $b=0.01$ 至 1.0 、 $c=0.01$ 至 1.0 、 $d=0.01$ 至 1.0 、 $e=0$ 至 0.1 ，以及 f 是取決於該等其他元素的氧化態；以及

(ii) 具有以下實驗式之混合金屬氧化物



式中 O 是氧；A 是選自 Ni 和 Co 中的至少一種元素；

E 是選自鹼金屬元素或鹼土金屬元素、Tl、P、Te、Sb、Sn、Pb、Nb、Mn、As、Zn、Si、B、Al、Ti、Zn 和 W 的至少一種元素；且式中 a、b、c、d、e 和 x 分別是元素 Mo、Bi、Fe、A、E 和 O 的相對原子比例，其中 a 是 12，b 是 0.1 至 10，c 是 0.1 至 20，d 是 1 至 20，e 是 0 至 30，且 x 是取決於該等其他元素的氧化態的正值；

且其中該反應之溫度為至少 100°C 且不高於 250°C。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該氧化催化劑係具有以下實驗式之混合金屬氧化物



式中 A 是選自 Mo 和 W 所構成之群的至少一種元素；M 是選自 V 和 Ce 所構成之群的至少一種元素；N 是選自 Te、Sb 和 Se 所構成之群的至少一種元素；X 是選自 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、Pb、P、Pm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 所構成之群的至少一種元素；以及 Z 是選自 Zn、Ga、Ir、Sm、Pd、Au、Ag、Cu、Sc、Y、Pr、Nd 和 Tb 所構成之群的至少一種元素；且其中，當 a=1 時，b=0.01 至 1.0、c=0.01 至 1.0、d=0.01 至 1.0、e=0 至 0.1，以及 f 是取決於該等其他元素的氧化態。

3. 如申請專利範圍第 2 項之製程，其中，該煙係非環狀

PP. 11-18

- C₃-C₈ 烷且該氧化產物係不飽和羧酸。
4. 如申請專利範圍第 3 項之製程，其中，該氧化催化劑為 Mo_aV_bTe_cNb_dZ_eO_f，其中 Z 是選自 Zn、Ga、Ir、Sm、Pd、Au、Ag、Cu、Sc、Y、Pr、Nd 和 Tb 所構成之群的至少一種元素；且當 a=1 時，b=0.01 至 1.0、c=0.01 至 1.0、d=0.01 至 1.0、e=0 至 0.1，以及 f 是取決於該等其他元素的氧化態。
 5. 如申請專利範圍第 4 項之製程，其中，該溶劑係全氟烷、全氟聚醚或全氟醚。
 6. 如申請專利範圍第 5 項之製程，其中，該反應之溫度為至少 150°C 且不高於 250°C。
 7. 如申請專利範圍第 6 項之製程，其中，該烴為丙烷、異丁烷或正丁烷。
 8. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該溶劑具有不大於 $6\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ ($12\text{MPa}^{1/2}$) 之希德布朗溶解度參數。
 9. 如申請專利範圍第 8 項之製程，其中，該溶劑係全氟烷、全氟聚醚或全氟醚。
 10. 如申請專利範圍第 1 項之製程，其中，該氧化產物係於相分離之後自該溶劑中取得。
 11. 如申請專利範圍第 10 項之製程，其中，該額外的氧化產物係以在萃取劑中的溶液之形式自該溶劑分離；該萃取劑在該溶劑中具有少於 1% 的溶解度。