

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種中孔材料，特別是催化材料，及中孔材料用於有機化合物（特別是烴類）之選擇性氧化的用途。

【先前技術】

已知多種方法及催化劑用於有機化合物之選擇性氧化作用上。例如，USP 5948683 (Koermer et al.) 揭示一種用於在一氧化碳存在下未飽和烴類之選擇性氧化作用的催化性材料。該催化性材料包括磷酸化氧化鈾，藉由混合氧化鈾顆粒與磷酸鹽之溶液，然後將自溶液分離出之顆粒鍛燒而製得。

USP 5811599 (Alive et al.) 揭示一種在鈦矽酸鹽催化劑存在下使用過氧化氫水溶液氧化烴類的方法。

USP 5707917 (Geus et al.) 揭示一種用於將烴類選擇性氧化之催化劑，其包括將以一或多種金屬氧化物及鈳-磷氧化物為主之載體分散於載體表面上。該方法包括氧化及還原相。烴類與催化劑在還原相接觸及以氧化及未氧化形式吸附至催化劑上。經負載之催化劑然後饋至氧化相，其中在氣態氧之存在下形成所需產物，隨後將之分離。

對於烴類及其他有機化合物之選擇性氧化上仍然需要一改良方法及催化劑。

【發明內容】

此處所提供之材料包括基於微孔及中孔計具有至少 97 體積 % 中孔之非晶型多孔無機氧化物，及至少一種選自一或多種過渡金屬及一或多種貴金屬之催化活性金屬。此處亦提供一種製造該材料之方法及該材料作為有機化合物之選擇性氧化作用之催化劑的用途。

此處所提供之方法及催化劑係用於具有高選擇性之烴類或其他有機化合物之選擇性氧化作用。

【實施方式】

本發明催化劑包括結構上實質為中孔之三維、穩定、多孔無機氧化物材料。該材料具有非晶型但規則化（擬晶型）結構。中孔材料述於 USP 6358486 B1，其全文併入本文為參考資料。催化劑進一步包括一或多種貴金屬及／或一或多種過渡金屬。

本發明非晶型無機氧化物材料通常包括中孔及微孔。微孔定義為具有直徑小於約 2 nm 之孔洞。中孔定義為具有直徑約 2 nm 至約 50 nm 之孔洞。本案無機氧化物材料具有中孔至少約 97 體積%，較佳至少約 98 體積%。

一種製備較佳孔洞之包含二氧化矽的催化劑載體之方法述於 USP 6358486 B1。較佳催化劑之平均中孔尺寸以 N₂-孔率計測量為約 2 nm 至約 25 nm。通常，中孔無機氧化物之製備如下：加熱（1）於水中之無機氧化物前驅

(3)

物，及（2）有機誘導劑之混合物，使有機誘導劑與氧化物前驅物或自前驅物產生之氧化物物種充分混合，及較佳在其上形成氫鍵。

起始物質通常為非晶型材料，及由一或多種無機氧化物（如氧化矽或氧化鋁）與額外金屬氧化物或無額外金屬氧化物所組成。矽或鋁原子可被如下催化活性過渡金屬原子替代，如鈦、鈮、銅、銦、錳、鋅、鉻、鉬、鎢、鎳、鈷、鐵等。過渡金屬之重量組成較佳高至約 60%，更佳約 0.001% 至約 20%，基於催化劑之總重計。額外金屬在開始製備包含中孔結構之製程前可視情況加入。例如，可製備包含過渡金屬烷氧化物、矽或鋁烷氧化物（如原矽酸四乙酯“TEOS”，或三異丙氧基鋁）及有機誘導劑之均勻合成混合物。然後將合成混合物老化、乾燥、及鍛燒至產生中孔結構。合成混合物之乾燥可以如下方式進行：加熱合成混合物至乾燥溫度約 50℃ 至約 150℃（較佳 60℃ 至約 120℃）一足夠時間以移除水及／或揮發有機液體。經乾燥混合物之鍛燒可以如下方式進行：加熱經乾燥混合物至鍛燒溫度約 300℃ 至約 1000℃（較基約 400℃ 至約 700℃）一足夠時間以形成中孔結構。鍛燒時間典型為約 2 小時至約 40 小時，至少部分視鍛燒溫度而定。加熱移除水及／或揮發有機化合物之後及鍛燒之前，有一選擇性步驟：將經乾燥混合物在容器中於溫度約 130℃ 至約 200℃ 下加熱約 2 小時至約 96 小時。此步驟可用於操控最終組成物之中孔尺寸、表面積及孔洞體積。

(4)

並且，製備材料後，在系統中之陽離子可視情況被其他離子取代，如鹼金屬（例如鈉、鉀、鋰等）。

形成中孔之有機誘導劑較佳為多元醇（glycol）（包括二或多個羥基之化合物），如丙三醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙三醇等，或者由三乙醇胺、碲戊環、四伸乙基五胺、及二甘醇二苯甲酸酯。較佳地，誘導劑具有沸點至少約 150°C。

中孔催化劑載體為擬晶型材料（即以現今 X 射線繞射技術沒有觀察到結晶）。中孔壁厚較佳約 3 nm 至約 25 nm。由 BET (N₂) 測得之催化劑載體表面積較佳約 400 m²/g 至約 1200 m²/g。催化劑孔洞體積較佳約 0.3 cm³/g 至約 2.2 cm³/g。

在混合期間，適當選取之活性金屬與誘導劑（如三乙醇胺、或“TEA”）形成錯合物。將錯合物以及作為形成中孔誘導劑之自由有機化合物（如 TEA）乾燥。之後，在鍛燒期間，錯合物被分解，及將任何有機物種移除。則過渡金屬均勻地塗覆於中孔之內表面。視過渡金屬之負載而定，這些過渡金屬之配位狀態可加以控制。大部分活性位址係容易進入的，因為活性位址多位於中孔表面。另外，三維中孔系統亦可促進粒子內之質傳。

含或不含過渡金屬之無機氧化物載體可進一步併入催化性有效量之一或多種貴金屬以加以改良，該貴金屬如金（Au）、銀（Ag）、鉑（Pt）、鈀（Pd）、銥（Ir）、銩（Rh）、鈳（Ru）、錒（Re）、或銱（Os）。這些貴金

(5)

屬可形成具有 10 nm 或更小直徑之中孔的奈米尺寸顆粒。貴金屬之重量百分比基於催化劑總重計可高至約 60%，較佳約 0.1%至約 40%。

可用任何適當方法將貴金屬併入無機中孔氧化物，如離子交換或者以可溶、可分解之貴金屬化合物的溶液浸漬，然後加以清洗、乾燥，及使經浸漬無機氧化物進行如鍛燒之處理以分解貴金屬化合物，因而製得在無機氧化物孔洞中具有自由貴金屬之經活化催化劑。適當貴金屬化合物包括如硝酸鹽、氯化物、鉍錯合物等。

經貴金屬浸漬之無機氧化物催化劑的清洗係視情況以水進行以移除一些陰離子。將催化劑乾燥以移除水及／或其他揮發性化合物可藉由將催化劑加熱至乾燥溫度約 50℃至約 190℃而完成。鍛燒至活化催化劑可在約 150℃至約 600℃溫度下進行一足夠時間而達成。通常，鍛燒可進行 2 至 40 小時，至少部分視鍛燒溫度而定。

所得催化劑可用於述於下之選擇性氧化方法：

A) 烯烴之環氧化以製得環氧化物。適當烯烴包括 C_2 至 C_{20} 不飽和烴化合物，如乙烯、丙烯、丁烯（1-丁烯、2-丁烯、異丁烯）、丁二烯、戊烯、直鏈或支鏈己烯、1-辛烯、環己烯等。氧化劑包括氧、含氧氣體、過氧化氫（ H_2O_2 ）、氮氧化物、有機氫過氧化物、有機過酸等。環氧化作用典型在溫度約 30℃至約 300℃（較佳 50℃至約 250℃）、壓力約 1 大氣壓至約 40 巴、及空間速度約 10 WHSV 至約 2000 WHSV 下進行。反應在氣相、液相或混

(6)

合（氣體／液體）相中進行。

B) 烷類之部分氧化以製得酮或醇衍生物。適當烷類包括丙烷、丁烷、戊烷、環己烷等。適當氧化劑包括氧、含氧氣體、過氧化氫（ H_2O_2 ）、氮氧化物、有機氫過氧化物、及有機過酸。烷類之部分氧化至酮典型地在溫度約 0°C 至約 200°C 、壓力約 1 巴至約 30 巴、及空間 WHSV 速度約 100 hr^{-1} 至約 $100,000\text{ hr}^{-1}$ 下進行。醇之產生通常在溫度約 60°C 至約 450°C 及壓力高至約 60 巴下進行。反應可在氣相、液相或混合相中進行。

C) 醇之部分氧化。適當醇包括，例如，苧醇、苯乙醇、苯酚、及肉桂醇。適當氧化劑包括氧、含氧氣體、過氧化氫、氮氧化物、有機氫過氧化物、及有機過酸。例如，苯甲醛可藉由使用此處所揭示包含例如銅之催化劑在約 300°C 至約 500°C 及壓力高至約 20 巴下部分氧化苧醇而製得。

D) 將羥基加至芳族環結構之芳族化合物的羥基化作用。該芳族化合物較佳包括苯及甲苯，雖然亦可使用其他芳族化合物。適當氧化劑包括氧、含氧氣體、過氧化氫、氮氧化物、有機氫過氧化物、及有機過酸。苯氧化成苯酚及甲苯氧化成甲酚可在溫度 25°C 至 500°C 及壓力高至 65 巴下進行。該方法亦可在蒸餾塔反應器於溫度範圍高於 100°C 至 270°C 及苯分壓約 0.1 atm 至約 45 atm 下進行。

E) 用氨（ NH_3 ）及過氧化氫或氧化氮進行酮之肟化作用（ammoximation）以產生肟。適當之酮包括，例如，

(7)

丙酮、甲基乙基酮（MEK）、苯乙酮、環己酮、環十二烷酮等。反應條件典型包括溫度約 25℃ 至約 150℃（較佳 40℃ 至約 120℃），及壓力約 1 至 10 大氣壓（較佳 1 至 5 大氣壓）。

本發明之不同特徵以下列實例說明之。使用裝有石墨單色光鏡之 Philips PW 1840 繞射儀之 $\text{CuK}\alpha$ 輻射記錄 X 射線粉末繞射圖。樣品在 $0.5-40^\circ$ 之 2θ 範圍以 0.02° 階度掃描之。使用裝有 LaB6 纖維為電子來源之 Philips CM30T 電子顯微鏡在 300 kV 操作以進行透射式電子顯微照相（TEM）。用 Quantachrome Autosorb-6B 在 77 K 下測量氮吸收等溫線。使用 BJJ 模型計算中孔度。除非另外說明，所有組成份數以重量計。

實例 1

用下文所述製程製備及測量本發明包含鈦之催化劑。首先，將 1.1 份正丁氧基鈦（IV）與 35.0 份原矽酸四乙酯（“TEOS”）混合。然後，將 25.3 份三乙醇胺（“TEA”）加至上述混合物，同時加以攪拌。攪拌 1 小時後，將 21.3 份去離子水逐滴加至上述混合物，同時加以攪拌。攪拌另一小時後，將 17.3 份氫氧化四乙基銨（“TEAOH”）（25%）逐滴加至上述混合物。最終均勻混合物在室溫下老化 24 小時，在 100℃ 乾燥 24 小時，然後在 700℃ 於空氣中以 1° min^{-1} 之速率鍛燒 10 小時。

所得材料之 XRD 圖示於圖 1A，該圖顯示角度 2θ 於約

(8)

1.0° 下僅在 0.5° 及 2.5° 間出現強譜峰，此表示該產物為中孔結構材料。圖 1B 為所得材料之 TEM 圖。圖 1B 顯示彎曲且迂迴曲折之孔洞不規則相連而形成三維孔洞網絡。用氮吸收測量所得材料之 BET 表面積為約 917 m²/g。從圖 2 知所得材料之平均中孔直徑為 4.5 nm，及總孔洞體積為約 0.89 cm³/g。

接著，使用第三丁基氫過氧化物為氧化劑在 40℃ 於 N₂ 中進行環己烯環氧化的反應以顯示催化活性。反應混合物由 1 份催化劑、9.6 份環己烯（99%，使用前用無水 MgSO₄ 乾燥之）及 13.2 份二氯甲烷（99%）組成。用氣相層析（WAX 52 CB）分析樣品。6 小時後，約 45.6% 環己烯被轉變，選擇率幾乎為 100%。總頻率（定義為每小時每莫耳鈦中環己烯之轉變莫耳數）為 20.2 h⁻¹。

比較例 A

所用含鈦催化劑並非根據本發明，而係根據述於先前記載（L.Y. Chen, G.K. Chuah, S. Jaenicke, Catal. Lett. 50 (1988) 107.）加以合成，以 Ti-MCM-41 表示。其具有 BET 表面積為 934 m²/g 及平均孔洞直徑為約 3.3 nm。在與實例 1 相同條件下試驗，顯示總頻率僅為 3.6 h⁻¹，此表示所得環己烯轉變率比由實例 1 催化劑所得環己烯轉變率低 20%。

實例 2

(9)

將金之奈米尺寸顆粒加至實例 1 所製備之催化劑。藉由將 0.34 重量份 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加至 400 份水中製得 AuCl_4^- 水溶液。將之加熱至 70°C ，及藉由加入 NaOH 水溶液將其 pH 調整至約 7.0。然後將 2 份實例 1 催化劑懸浮於上述溶液中，再將 pH 調整至 7.0。懸浮液在 70°C 下老化 1 小時，用蒸餾水清洗 3 次，在 100°C 下乾燥 2 小時，及最後在 300°C 下鍛燒 4 小時。

丙烯之蒸氣相環氧化成氧化丙烯係在填充催化劑之垂直固定床石英反應器中進行。反應物進料包含各 10 體積 % 之 C_3H_6 、 H_2 及 O_2 於 Ar 中，氣相每小時空間速度 (GHSV) 為 $10000 \text{ h}^{-1} \text{ ml g}^{-1}$ (催化劑)。反應溫度維持在 120°C 。進料及產物用線上氣相層析 (GC) 分析。約 3.5% 丙烯轉變成氧化丙烯，選擇率約 96%。

實例 3

根據如下所述 USP 6,358,486 實例 1 製程合成含矽材料：

首先，將 1.3 重量份異丙氧基鋁溶於 39.1 份氫氧化四丙基鋁 (40%) 水溶液中。接著，將 47.88 份 TEA (97%) 及 14.0 份水混合。將 TEA 水性混合物逐滴 (8-10 g/min) 加至含鋁混合物，並同時攪拌。最後，將 33.1 份 TEOS (98%) 逐滴 (4-6 g/min) 加至所得混合物，並同時攪拌。最終混合物在室溫下老化 48 小時，將之塗覆於一盤上以形成高度 1.0-1.2 公分之一層，及在靜態空

(10)

氣爐中於 100℃ 下乾燥 18 小時。所得材料在空氣中使用如下所述步驟鍛燒：以加熱速率 1℃/min 將材料加熱至 500℃，然後靜止 4 小時，然後以加熱速率 1℃/min 加熱至 550℃，之後，靜止 10 小時。

所得材料用如下方式製備含銀催化劑：藉由浸漬至 AgNO₃ 水溶液材料中。浸漬後，材料在 250℃ 下鍛燒 4 小時。經浸漬催化劑用 ICP 分析及顯示約 30.5% 之銀含量。

含銀催化劑維持在一大氣壓 220℃ 下之微流反應器中。反應物流包含 20 體積% 乙烯、40 體積% 氧及 40 體積% 氮。總反應物流之 GHSV 為 4,500 hr⁻¹。用氣體層析分析產物。在 1 小時內，乙烯之轉變率達 19.8%，至環氧乙烷之選擇率為約 29%。

實例 4

1.7 份正丁氧基鈦 (IV) (99%) 與 106 份 TEOS (98%) 混合。然後將 77 份 TEA (97%) 與 58 份去離子水之混合物逐滴加至上述混合物中，並同時攪拌。約攪拌 1 小時後，將 63 份 TEAOH (25%) 逐滴加至混合物。合成混合物中 Si/Ti 莫耳比為 100。最終均勻混合物在室溫下老化 24 小時，在 98℃ 下乾燥 24 小時，然後在 650℃ 下於空氣中以 1℃/min 速率鍛燒 10 小時。所得材料 XRD 圖示於圖 3。

實例 5

(11)

除了使用 3.4 重量份正丁氧基鈦 (IV) 及混合物中 Si/Ti 比為 50 外，進行與實例 4 相同之製程。所得材料 XRD 圖示於圖 3。

實例 6

除了使用 8.6 重量份正丁氧基鈦 (IV) 及混合物中 Si/Ti 比為 20 外，進行與實例 4 相同之製程。所得材料 XRD 圖示於圖 3。

實例 7

除了使用 17.2 重量份正丁氧基鈦 (IV) 及混合物中 Si/Ti 比為 10 外，進行與實例 4 相同之製程。所得材料 XRD 圖示於圖 3。

從實例 4-7 可看出，將適當量鈦化合物加至起始合成混合物中可輕易控制本發明催化劑材料中鈦負載。實例 4-7 中所得材料之 XRD 圖顯示這些材料為中孔的。

實例 8

首先，將 1.2 重量份乙醯基醋酮酸鉻 (III) 與 34.5 份 TEOS (98%) 混合。然後，將 25 份 TEA (97%) 逐滴加至上述混合物，並同時攪拌。攪拌 1 小時後，將 18.8 份去離子水逐滴加至上述混合物，並同時攪拌。另攪拌 1 小時後，將 20.5 份氫氧化四乙基銨 (25%) 逐滴加至上述混合物。最終均勻混合物在室溫下老化 24 小時，在 100

℃ 下乾燥 24 小時。經乾燥凝膠在壓力鍋於 180℃ 下加熱 8 小時，最後在 650℃ 於空氣中以 1℃ min⁻¹ 之速率鍛燒 10 小時。

圖 4 顯示此材料之 XRD 圖，顯示角度 2θ 在約 1.3° 出現強譜峰。氮吸附顯示表面積為 618 m²/g，孔洞體積 0.67 cm³/g 及平均孔洞尺寸直徑 5.5 nm。這些數據顯示實例 8 含鉻材料在結構上為中孔。此材料於實例 1 相同條件下測試作為環己烯環氧化作用之氧化劑。於 6 小時後，約 46% 環己烯轉變至環己烯環氧化物，選擇率約 94%。

上述說明包含很多特定條件，這些特定條件不應視為本發明範圍之限定，而應僅視為本發明較佳具體例之例示。熟悉此項技藝人士可於本發明範疇及精神內想到其他可能的改變，如所附申請專利範圍所示。

【圖式簡單說明】

下文所述具體例參見圖式，其中：

圖 1A 示實例 1 催化劑材料之 X 射線繞射圖。

圖 1B 示實例 1 催化劑材料之透射式電子顯微鏡影像。

圖 2 示實例 1 催化劑材料之孔洞體積及孔洞大小數據。

圖 3 示實例 4、5、6 及 7 催化劑材料之 X 射線繞射圖。

圖 4 示實例 8 催化劑材料之 X 射線繞射圖。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：中孔材料及其在選擇性氧化有機化合物上的用途

一種特別用於選擇性氧化烴類及其他化合物之材料，其包括基於微孔及中孔計具有至少 97 體積 % 中孔之非晶型多孔無機氧化物，及至少一種選自一或多種過渡金屬及一或多種貴金屬之催化活性金屬。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：Mesoporous material and use thereof for the selective oxidation of organic compounds

A material especially useful for the selective oxidation of hydrocarbons and other organic compounds includes a non-crystalline, porous inorganic oxide having at least 97 volume percent mesopores based on micropores and mesopores, and at least one catalytically active metal selected from the group consisting of one or more transition metal and one or more noble metal.

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種材料，其包含：

- a) 具有基於微孔及中孔計至少 97 體積 % 中孔之非晶型、多孔無機氧化物，該中孔係互相連接的，以及
- b) 至少一種選自一或多種過渡金屬及一或多種貴金屬之催化活性金屬。

2. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中該過渡金屬係選自鈦、鈮、銅、鋯、錳、鋅、鐵、鎳、鈷、鉻、鉬及鎢。

3. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中該貴金屬係選自金、銀、鉑、鈱、銥、銑、釷、銻、及銱。

4. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中催化活性金屬為金或銀。

5. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中催化活性金屬為鉻。

6. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中催化活性金屬為鈦。

7. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中非晶型多孔無機氧化物的 X 射線繞射圖具有在 0.5° 及 2.5° 間之 2θ 譜峰。

8. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中非晶型多孔無機氧化物包含至少 98 體積 % 中孔。

9. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中，中孔尺寸範圍約 2 nm 至約 25 nm。

(2)

10. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中無機氧化物為氧化矽。

11. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中無機氧化物為氧化鋁。

12. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中組成物中過渡金屬含量高至約 60 重量%。

13. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中組成物中過渡金屬含量約 0.001 重量%至約 20 重量%。

14. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中組成物中貴金屬含量高至約 60 重量%。

15. 如申請專利範圍第 1 項之材料，其中組成物中貴金屬含量約 0.1 重量%至約 40 重量%。

16. 一種製備催化劑的方法，其包括下列步驟：

a) 將至少一種無機氧化物來源及至少一種中孔形成劑以及選擇性一或多種催化活性過渡金屬來源混合，形成合成混合物；

b) 乾燥該合成混合物；

c) 將經乾燥混合物加熱至鍛燒溫度一段足夠時間，以形成具有至少 97 體積%中孔之非晶型載體結構；以及

d) 將至少一種催化活性貴金屬及／或過渡金屬併入催化劑中。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中無機氧化物係選自氧化鋁及氧化矽。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中無機氧化

物來源係選自烷氧基矽及烷氧基鋁。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中烷氧基矽為原矽酸四乙酯，烷氧基鋁為異丙氧基鋁。

20. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中藉由將包含過渡金屬之化合物與步驟 a) 中無機氧化物之來源混合以形成合成混合物，而將催化活性過渡金屬併入催化劑中。

21. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中在將經乾燥合成混合物加熱至鍛燒溫度的步驟 c) 之後，藉由將包含過渡金屬之化合物併入催化劑中，而將催化活性過渡金屬併入催化劑中。

22. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中過渡金屬係選自鈦、鈮、銅、鋅、鎳、鋅、鉻、鉬、錫、鎳、鈷、及鐵。

23. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中包含過渡金屬之化合物為鈦之烷氧化物。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中鈦之烷氧化物為正丁氧基鈦。

25. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中將經乾燥合成混合物加熱至鍛燒溫度包括將經乾燥合成混合物加熱至溫度約 120°C 至約 200°C 約 2 小時至約 96 小時。

26. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中貴金屬係選自金、銀、鉑、鈀、銻、銻、鈦、銻、及鐵。

27. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中將至少一種催化活性貴金屬或過渡金屬併入催化劑中之步驟 d) 係

包括以貴金屬及／或過渡金屬之可溶、可分解化合物的溶液浸漬非晶型載體結構，之後，使貴金屬化合物及／或過渡金屬化合物分解。

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中使貴金屬化合物及／或過渡金屬化合物分解的步驟包括在足夠使貴金屬化合物及／或過渡金屬化合物分解之溫度下鍛燒經貴金屬及／或過渡金屬浸漬之非晶型載體。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中使貴金屬是金或銀。

30. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中中孔形成劑係選自丙三醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丙二醇、三乙醇胺、礆戊環、四伸乙基五胺、及二甘醇二苯甲酸酯。

31. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中將至少一種催化活性貴金屬及／或過渡金屬併入之步驟 d)係包括將催化活性貴金屬及過渡金屬併入催化劑。

32. 一種將有機化合物選性氧化之方法，其包括：

在部分氧化反應條件下，於包含以中孔及微孔計至少 97 體積 % 之非晶型多孔無機氧化物以及至少一種選自一或多種過渡金屬及一或多種貴金屬的催化活性金屬的催化劑存在下，使有機化合物與氧化劑接觸。

33. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中有機化合物為烯烴，選擇性氧化方法包括將烯烴環氧化以產生對應環氧化物。

34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中烯烴係選

(5)

自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、異丁烯、丁二烯、戊烯、己烯、1-辛烯、及環己烯，氧化劑係選自氧、含氧氣體、過氧化氫、氮氧化物、有機氫過氧化物、及有機過酸，反應條件包括溫度約 50℃ 至約 250℃，壓力約 1 大氣壓至約 60 巴，及空間速度約 10 WHSV 至約 2000 WHSV。

35. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中催化活性金屬係選自鈦、鉻、釩、金及銀。

36. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中有機化合物為烷烴，選擇性氧化方法為將烷烴部分氧化以產生對應酮或醇。

37. 如申請專利範圍第 36 項之方法，其中烷烴係選自丙烷、丁烷、戊烷、及環己烷，氧化劑係選自氧、含氧氣體、過氧化氫、氮氧化物、有機氫過氧化物、及有機過酸，反應條件包括溫度約 0℃ 至約 200℃、壓力約 1 巴至約 30 巴、及空間速度約 100 hr⁻¹ 至約 1000 hr⁻¹ 下進行。

38. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中有機化合物為酮，選擇性氧化方法為將酮肟化 (ammoximation) 以產生對應肟。

39. 如申請專利範圍第 38 項之方法，其中酮係選自丙酮、甲基乙基酮、苯乙酮、環己酮、及環十二烷酮，氧化劑為過氧化氫或氮氧化物，其與氨混合，反應條件包括溫度約 25℃ 至約 150℃，及壓力約 1 大氣壓至約 10 大氣

壓。

40. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中有機化合物為芳族化合物，選擇性氧化方法為將芳族化合物羥基化，以將至少一羥基加至芳族環結構。

41. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該芳族化合物係選自苯及甲苯，氧化劑係選自氧、含氧氣體、過氧化氫、氮氧化物、有機氫過氧化物、及有機過酸，反應條件包括溫度 125℃ 至約 500℃，壓力高至 65 巴。

42. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中催化活性過渡金屬係選自鈦、釩、及鉻。

43. 如申請專利範圍第 32 項之方法，其中催化活性貴金屬為金或銀。

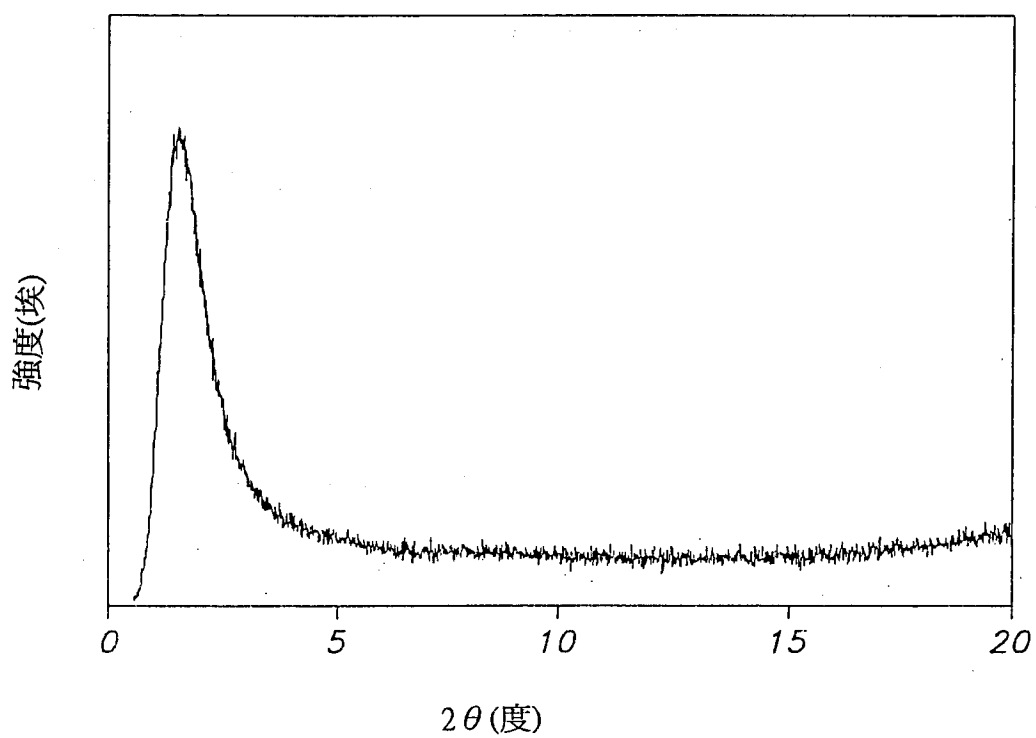
$1/5$ 

圖 1A

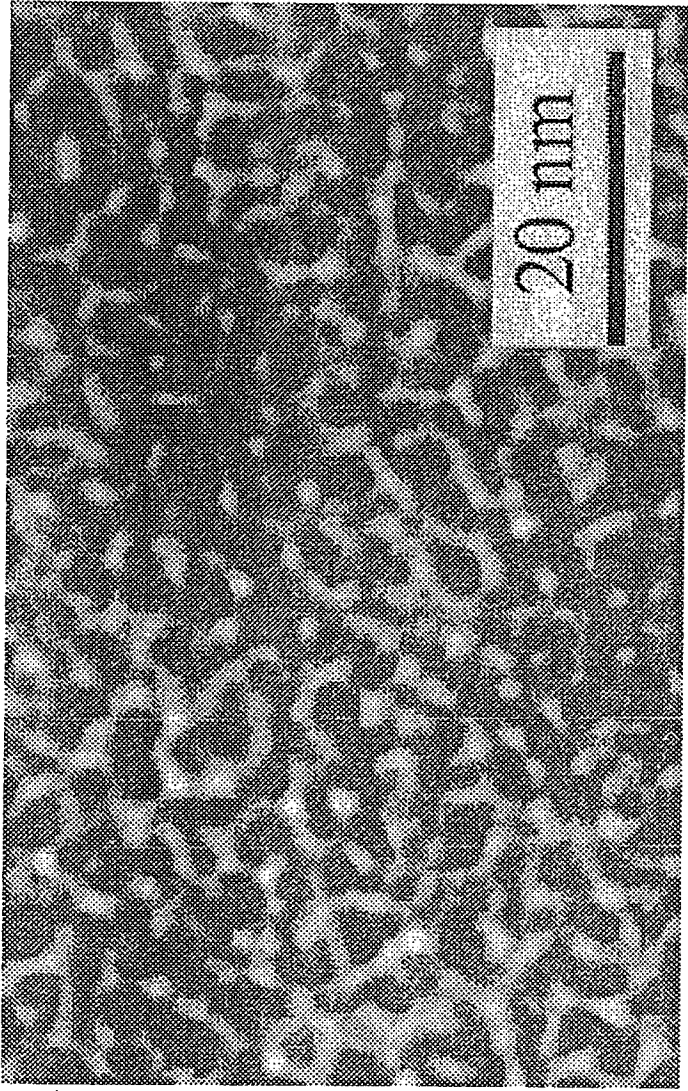


圖1B

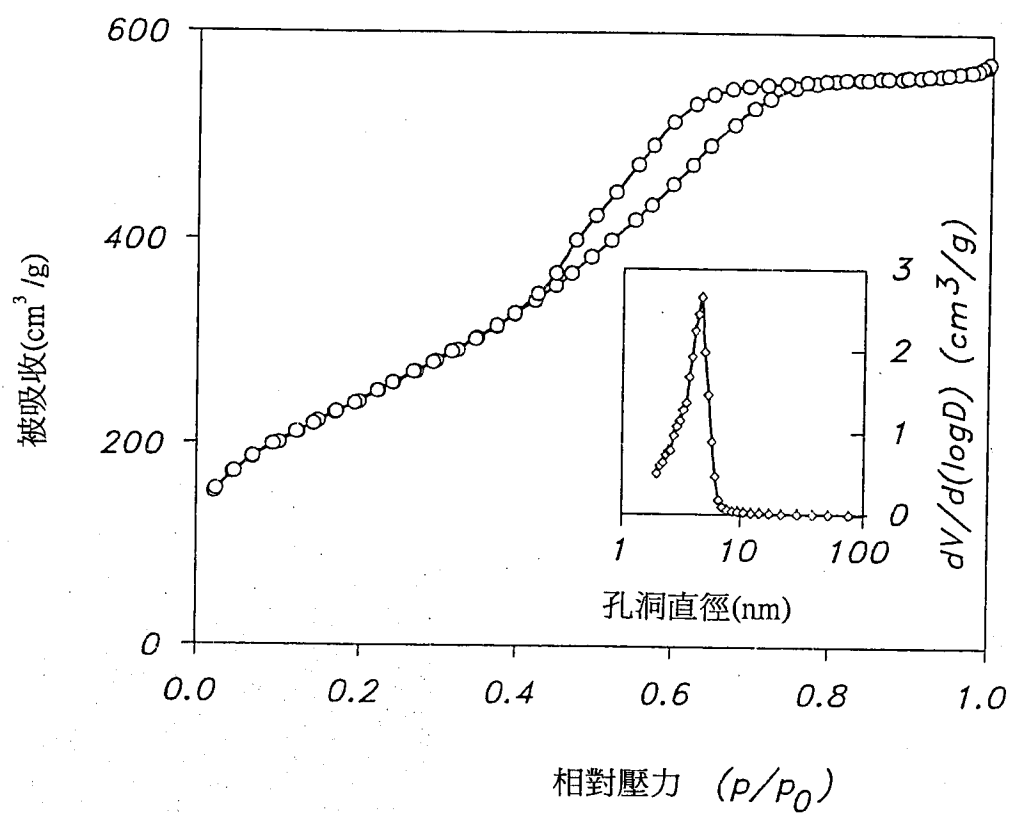


圖2

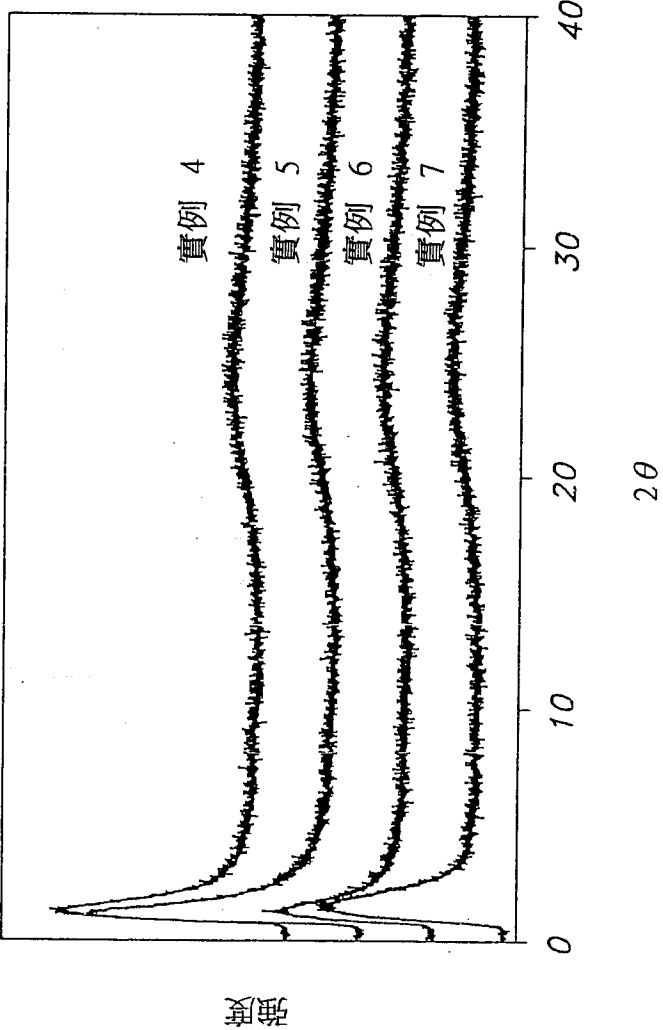


圖3

+

+



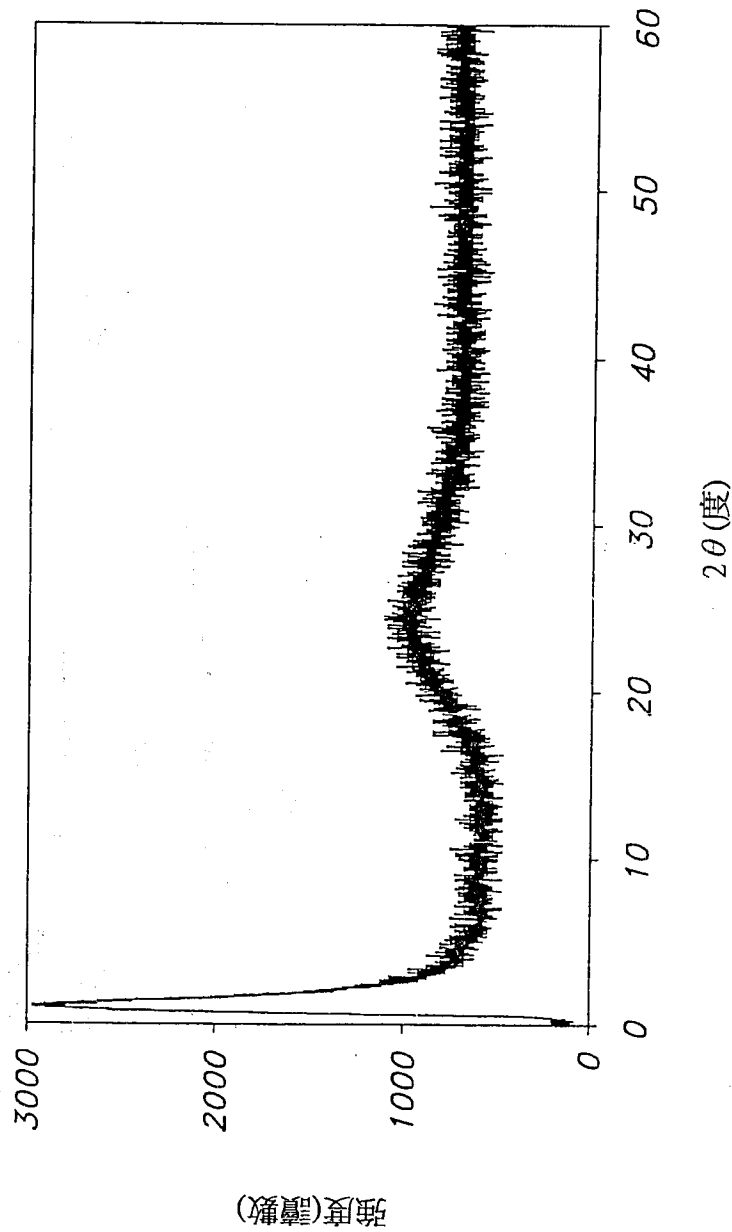


圖4

+

+

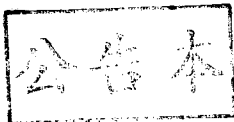


陸、(一)、本案指定代表圖為：第 1A 圖

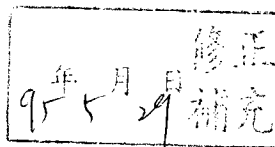
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



發明專利說明書



841938

(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：92125646

※申請日期：92年09月17日

※IPC分類：B01J 29/04 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 中孔材料及其在選擇性氧化有機化合物上的用途

(英) Mesoporous material and use thereof for the selective oxidation of organic compounds

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) A B B 路慕斯全球股份有限公司

(英) ABB LUMMUS GLOBAL INC.

代表人：(中) 1. 瑪格麗特 杜普蘭提爾

(英) 1. DUPLANTIER, MARGARET

地 址：(中) 美國新澤西州布倫菲百老街一五一五號

(英) 1515 Broad Street, Bloomfield, NJ 07003, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 單志平

(英) SHAN, ZHIPING

地 址：(中) 美國新澤西州布倫菲大衛街一五六號

(英) 156 Davey Street, Bloomfield, NJ 07003, U.S.A.

2. 姓 名：(中) 湯瑪斯 馬斯區梅爾

(英) MASCHMEYER, THOMAS

地 址：(中) 荷蘭台夫特威齊米納蘭一三九號

(英) Wilhelminalaan 139, 2625 LH Delft, the Netherlands

3. 姓 名：(中) 傑寇伯斯 傑森

(英) JANSSEN, JACOBUS CORNELIS

地 址：(中) 荷蘭台夫特貴比霍夫一號

(英) Grabijhof 1, 2625 LL Delft, the Netherlands

◎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. 美國 ; 2002/09/18 ; 10/246,495 ☒ 有主張優先權