

203600 告 本

申請日期	81.1.22
案 號	81100436
類 別	07B43/04,43/06

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新 型 專 利 說 明 書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 名稱	中 文	碳醯化合物多段液相氨氧化製法
	英 文	MULTISTEP PROCESS FOR THE LIQUID PHASE AMMOXIMATION OF CARBONYL COMPOUNDS
二、發明 人	姓 名	(1) 余吉湯堤 TONTI, Sergio (2) 羅菲亞 ROFFIA, Paolo (3) 吉瓦蘇堤 GERVASUTTI, Vittorio
	籍 貫 (國籍)	義大利
	住、居所	(1) 義大利威尼斯市東圖提街 8 號 (2) 義大利瓦內斯市瓦內塔街 25 號 (3) 義大利威尼斯市卡羅莎街 95/3 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	義商·伊尼坎安尼克公司 ENICHEM ANIC s.r.l.
	籍 貫 (國籍)	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利巴勒摩市魯吉洛街 55 號
	代 表 人 姓 名	艾伯特布萊

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種碳醯化合物多段液相氨氧化製法，是以 H_2O_2 和 NH_3 ，在 $60^\circ - 100^\circ C$ ，於 1.5 - 5 巴，以及在矽、鈦和氧質的觸媒存在下進行，其特徵為

(a) 在一或以上主要階段， H_2O_2 ：碳醯化合物莫耳比是在 0.9：1.15 範圍（以 1.0 至 1.1 為佳），而碳醯化合物轉化率進行到至少 95%（以 96 - 99% 為佳）；

(b) 在最後階段（排放階段）， H_2O_2 ：碳醯化合物比在較高水準，即 1.5 至 3.0（以 1.5 至 2.2 為佳）者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中

— 主要階段數為 1 或 2，而觸媒為矽酸鈦；

— 第一階段流出物內殘餘碳醯化合物濃度，等於或低於 1% 重量（以 0.5% 為佳），而所有階段的液體反應媒質內氨濃度，在 1.0 至 2.5% 重量範圍（以 1.5 至 2.0% 為佳）；

— 第一階段內比生產率在每小時每份觸媒 6 至 12 份重量時的範圍者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，溫度在 70° 至 $90^\circ C$ 範圍，壓力在 1.8 至 4 巴，觸媒濃度在 1% 至 15% 重量範圍（以 1% 至 6% 為佳）者。

4. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，最後階段（排放階段）的比生產率是每小時每份觸媒在 0.1 至 5（最好是 0.3 至 0.6）份重量範圍者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之製法，是在有機溶劑存在下進行，最好選自特丁醇和甲苯，該溶劑和該碳醯化合物

六、申請專利範圍

間之比在 2.5 至 10 重量範圍者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，液體反應媒質內之最大朐濃度在 10 至 30 % 重量（最好是 20 至 25 %）範圍者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，懸浮於反應液體內的觸媒顆粒，平均粒徑為 1 至 100 微米（最好是 5 至 50 微米）者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，碳醯化合物係選自環己酮、丙酮、甲基乙基甲酮、苯乙酮、環十二烷酮，和庚醛者。

9. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，朐是利用共沸混合物蒸餾，再以有機溶劑，最好是甲苯，加以萃取，而自反應液（在排放階段後）回收者。

10. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中，各階段的反應器為連續攪拌槽反應器（CSTR）型，裝設有多孔性過濾元件，其平均孔徑較觸媒顆粒平均粒徑為小者。

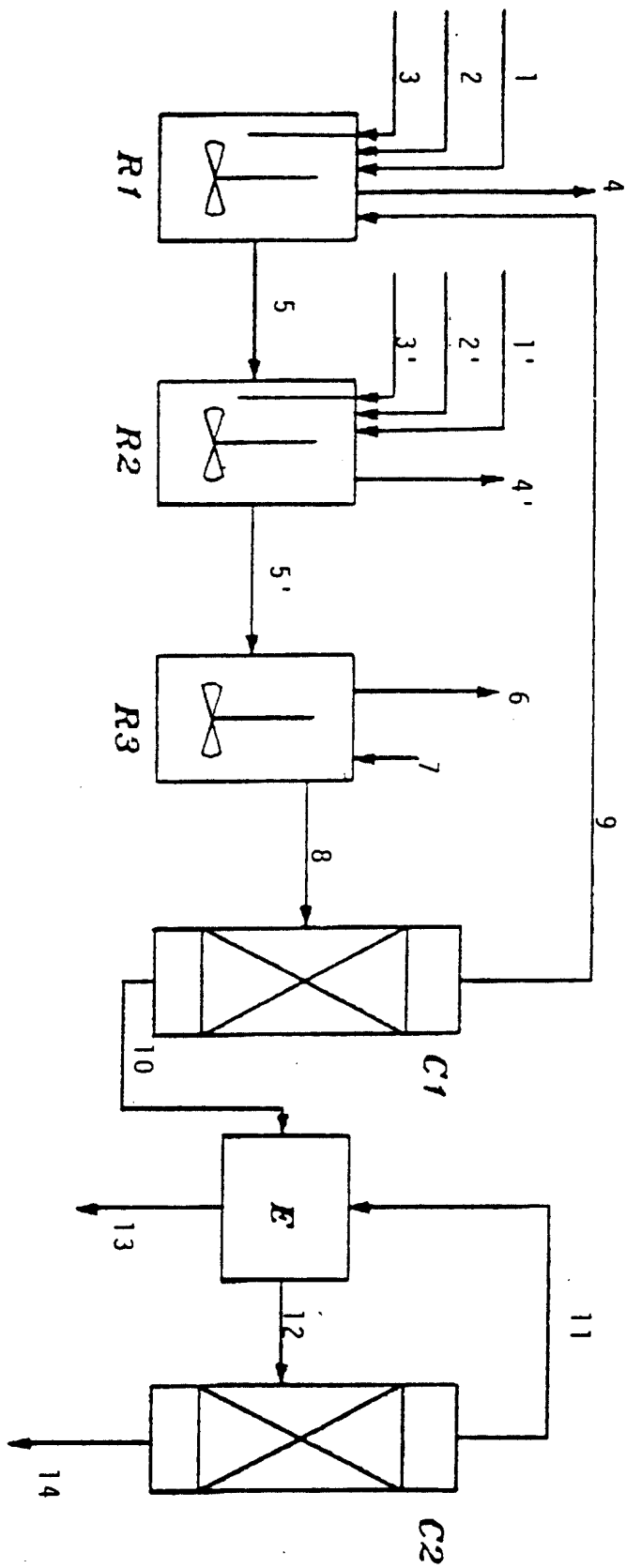
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

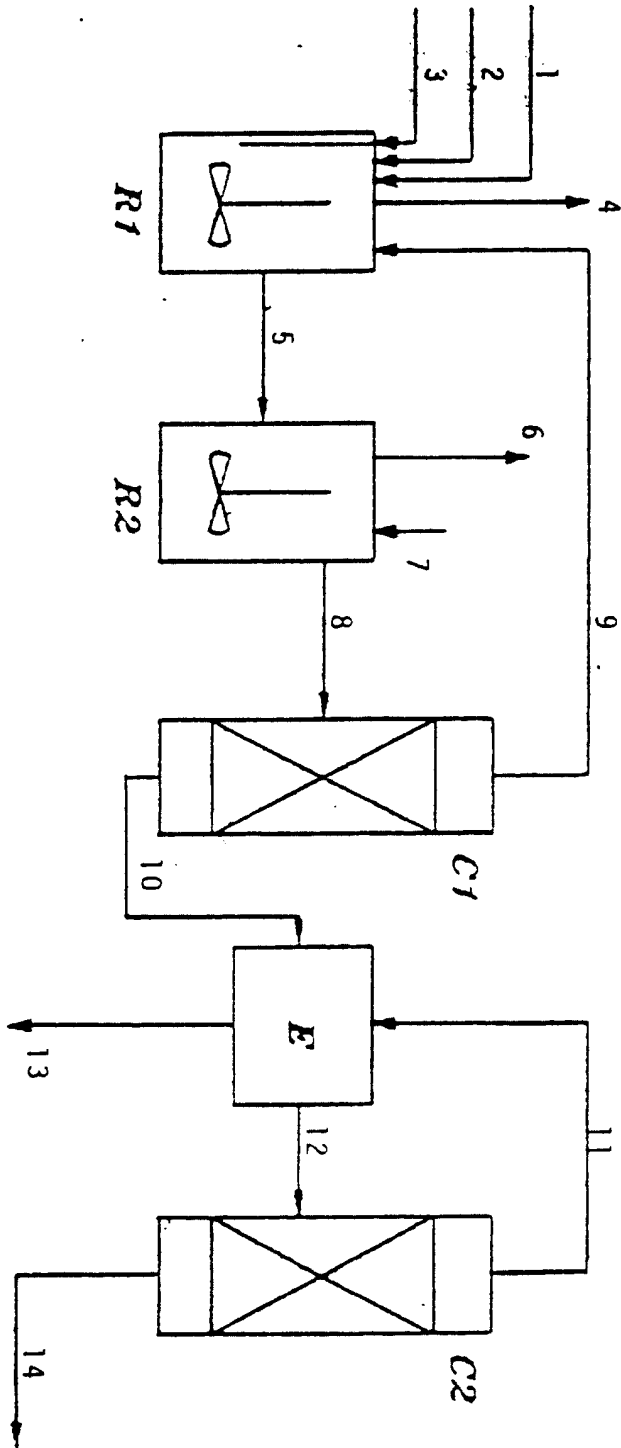
線

203600 本



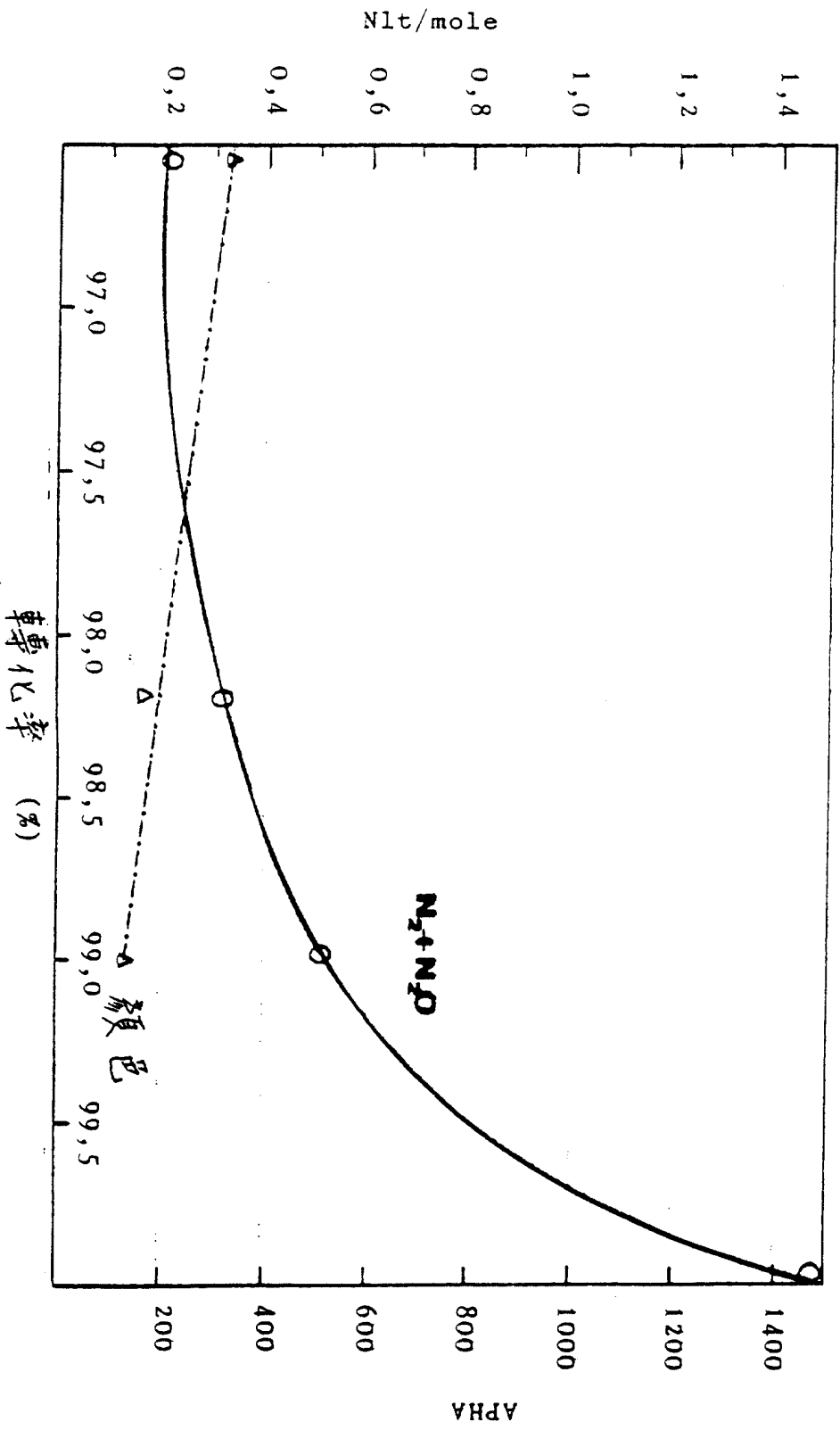
第 1 圖

203600



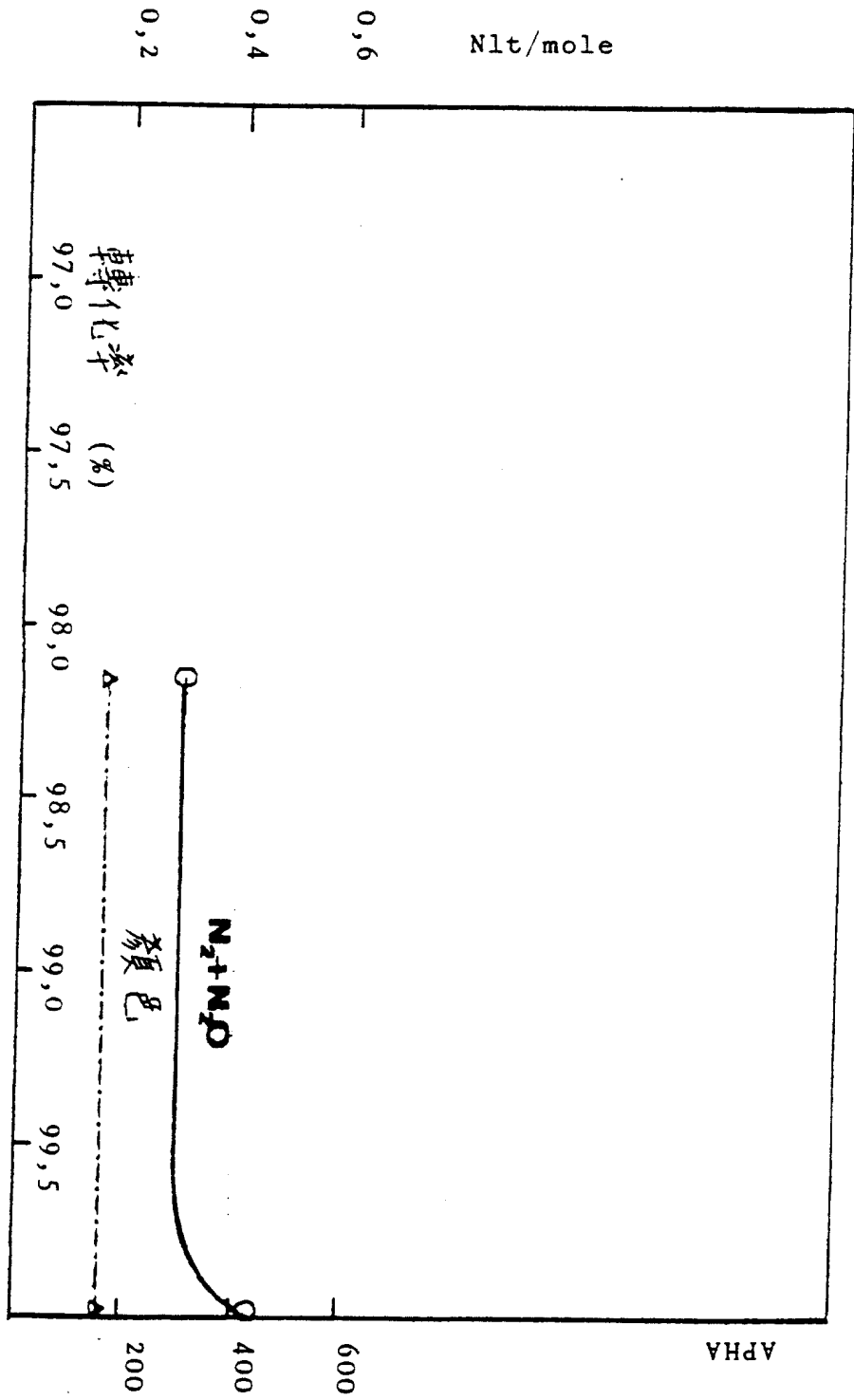
第 2 圖

203600



第 3 圖

203600



第 4 圖

五、發明說明(1)

本發明係關於碳醯化合物使用過氧化氫和氨之多段液相氨氧化製法。典型例為環己酮經氨氧化成為環己酮肟，在說明書中即幾乎始終就此特殊型製法加以說明；當然，並不排除本發明應用於其他碳醯化合物的可能性。

本申請人之歐洲專利 208311, 267362, 299430 和 347026 號，其內容均列此參攷，教示該項氨氧化可在矽和鈦質觸媒存在下有效獲得。此項催化作用可得極高的轉化率和選擇率；然而，實際上從未獲得量產轉化率（可以簡化肟的分離和回收），尤其是以環己酮而言，而未反應的碳醯化合物之成為問題，不但因為必須加以回收，而且可能引起副反應（在肟分離和精製之際）。此等反應的副產品（以環己酮而言，有環己基環己酮、雙環己烯基環己酮，和八氫吩嗪），如眾所知，造成隨後 Beckmann 重排中可得己內醯胺的品質劣化。為完成殘餘酮的肟化，可在技術上已知的操作條件下，以羥胺硫酸酯溶液付之反應。碳醯化合物的非量產轉化率問題，涉及環己酮經氨氧化成為環己酮肟，以及其他酮類（或醛類），諸如丙酮、甲基乙基甲酮（2-丁酮）、苯乙酮、環十二烷酮、庚醛（1-庚醛）等的氨氧化。但羥胺硫酸酯溶液只能由複雜方法製得，例如 Raschig 法（以亞硫酸氫銨將氧化氫還原）。

本申請人茲倡議一氨氧化製法，可將氨氧化法主要階段的流出物中所含殘餘酮（或殘餘醛）量，降至使用羥胺硫酸酯可達成的同樣水準，而不使用上述只有利用相當複雜製法才能製得的該硫酸酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(2)

廣義而言，本發明係關於碳醯化合物多段液相氨氧化製法，是以 H_2O_2 和 NH_3 在 $60 - 100^\circ C$ 和 $1.5 - 5$ 巴，於矽、鈦、和氧質（懸浮）觸媒存在下進行，其特徵為：

(a) 在一或以上主要階段， H_2O_2 ：碳醯化合物莫耳比是在 0.9 至 1.15 範圍（以 1.0 至 1.1 為佳），而碳醯化合物轉化率進行到至少 95% （最好達 $96 - 99\%$ ）；

(b) 在最後（排放）階段， H_2O_2 ：碳醯化合物莫耳比在較高水準，即 1.5 至 3.0 範圍（以 1.5 至 2.2 為佳）。

上述數字範圍對於本法之改進無關宏旨。本申請人以前試圖在單一反應器中進行碳醯化合物之量產轉化率，不需任何附加完成（排放）階段，並從頭即使用較大量的氧化物 (H_2O_2)，以及更長的反應時間，但已知初期過量 H_2O_2 以及時間太長，會造成反應系統的不穩定。即注意到競爭性反應，涉及脘和 / 或碳醯化合物和 / 或氨；其競爭性顯然是指氨氧化反應。該競爭性（副）反應引起所製成脘品質的劣化，並形成相當量的含氮副產品 (NO_2 , N_2 , NO_2^- , NO_3^- 等)。此項品質劣化的結果，即不能符合由脘（串聯）可得己內醯胺的品質規格。易言之，本申請人的功勞是意外發現，可以高度 H_2O_2 過量操作，惟該過量是添加於當轉化率進行至超出某一水準時，即殘餘之碳醯化合物之濃度已極低（更準確言之，碳醯化合物轉化率超過 95% ）時。事實上，可觀察到在此等條件下，預期的品質惡化並未絲毫發生，而且可得碳醯化合物的實際上完全轉化，而不需進行不良而且複雜的後處理（使用羥胺硫酸酯），且無副反應。本發明製法涉

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂

五、發明說明 (3)

及碳醯化合物的實際量產反應，即附帶製成品質等於或高於前案所得之脞。一些較佳操作細節簡述如下：

(A) 主要階段流出物內之殘餘反應劑

主要階段流出物內殘餘碳醯化合物濃度如不超過 1 % (最好是 0.5 %) 重量，以過氧化氫計算的產率和所製成脞的品質而言，可得真正優異結果。

(B) 主要階段的操作條件

液體反應媒質內的氨濃度應在 1.0 至 2.5 % (最好是 1.5 至 2.0 %) 重量範圍。如前所述， H_2O_2 : 酮 (或醛) 進料莫耳比最好在 1.0 至 1.1 範圍。液體媒質內懸浮的觸媒濃度應具有比生產率 (以每小時每份觸媒生產脞重量份計) 6 至 12，以約 8 為佳。各主要階段的滯留時間不超過 120 分鐘，以 30 至 90 分鐘範圍為佳。

(C) 排放階段

在最後階段 (排放階段)，將達成殘餘碳醯化合物的完全轉化，尤其是未反應化合物的濃度不超過 200 ppm (以不超過 100 ppm 為佳，而以在液體媒質上不超過 50 ppm 更佳) 時，如上所述變數應在下列範圍：

— H_2O_2 : 碳醯化合物莫耳比為 1.5 至 3 (以 1.5 至 2.2 為佳) ；

— 滯留時間 10 至 60 分鐘。

在排放階段中，宜不引進其他新鮮氨，因為溶入液體中之量已足以供此目的之用；在過氧化氫過量存在下，相對於碳醯化合物的太高氨過量，會造成氧化劑損失，並形

五、發明說明 (4)

成不良的氣態副產品，諸如 N_2 和 N_2O 。在排放階段中，觸媒的比生產率會降至較低水準，即 0.1 至 5 (以 0.3 至 0.5 為佳)，因不同的操作而定，而溫度最好維持在和主要階段特定的同樣數值。

(D) 通常的考慮

如前所述，所有階段的溫度應在 60° 至 $100^\circ C$ 範圍 (以 70° 至 $90^\circ C$ 為佳)。較低溫度時，反應動力相當慢，而在較高溫度時，平行反應以及連續反應 (由已形成脞開始) 的負作用開始明顯。各主要階段和排放階段中之壓力，應能防止反應液體開始沸騰，並維持液體媒質內的氨濃度在 1 至 2.5 % 重量，以低於 2 % 為佳；在液體過濾中，壓力亦有推動力的作用。一般以 1.5 至 5 巴 (以 1.8 至 3 巴為佳) 即夠，自第一至最後階段遞減。各階段中的滯留時間，除最後階段外，應使殘餘酮或殘餘醛轉化率等於或高於 95 %。各階段的滯留時間一般不超過 1 小時，以防形成的脞隨後起反應。反之，反應時間太短導致碳醯化合物不能令人滿意的轉化率，以及液體媒質內的反應劑濃度太高，促進縮合反應形成副產品。在最後階段 (排放階段)，鑑於要轉化的酮量較低，反應時間應較短。除排放階段外，各階段中過氧化氫 / 酮進料莫耳比，最好應稍微超過 1，因為如前所述，在平行反應中始終消耗少量過氧化氫 (利用氨氧化形成氣體生成物，諸如 N_2 和 N_2O)。此外，如前所述，最後階段中不宜再進料酮，可將酮濃度降至 200 ppm 以下，最後是 100 ppm 以下，其中過氧化氫 / 酮莫耳比應

五、發明說明 (5)

較前一階段所用為高 (由 1.5 至 3, 以 1.5 至 2.2 為佳) 。各階段的生產率嚴格與各反應器內所含溶液內懸浮的觸媒濃度相關。應調節至各階段的連續進料, 使比生產率 (以每小時每份觸媒生產份量表示) 在預定值內。為保證觸媒有效分散於液體媒質內, 觸媒濃度可在 1 至 15 % 重量不等。濃度太低時, 各步驟的生產率太低, 在經濟方面無利潤可言, 而濃度太高, 則引起反應生成物攪拌和 / 或過濾的問題。該濃度最好且宜維持 1 至 60 % 重量。觸媒可用矽酸鈦, 如歐洲專利 267362 和 299430 號所述, 或非晶形化合物之一, 載於歐洲專利 347926 號。觸媒平均粒徑在 1 至 100 微米範圍, 以 5 至 50 微米為佳。

(E) 溶劑

氫氧化 (包含排放階段) 所用適當溶劑, 為較早專利所述的常用有機溶劑, 其中數件已如上述; 該溶劑為水溶性, 但亦可非水溶性, 只要 (在反應條件下) 對過氧化氫安定, 並對脘, 尤其是對環己酮脘, 顯示優良溶化力即可。以許多種脘而言, 亦可在水性媒質內操作, 惟環己酮脘因其水溶解度低, 有沉積於觸媒上的傾向, 因而, 在到達飽和限度時, 會抑制觸媒活性。由於此等理由, 宜使用有機溶劑, 以獲得觸媒和反應器的高度比生產率。適用溶劑有例如對過氧化氫安定的三級醇類, 尤其是特丁醇, 可以任何比率與水混合, 或環己醇, 或芳香族化合物, 諸如苯、甲苯、二甲苯、環苯, 及其混合物。若利用與水不溶混的溶劑, 可看到有下列三相存在: 水相 (反應生成的水)

五、發明說明 (6)

、有機相 (大部份產生的脘維持溶化)，和固體相，懸浮於二液相間，由觸媒系統組成。本案後列所有實施例，均使用特丁醇為溶劑；然而，並不排除使用對過氧化氫安定之其他溶劑 (無論水溶性或非水溶性) 的可能性；例如以甲苯代替特丁醇，可得特佳結果。由於環己酮脘的水溶解度低，且限制水濃度至 (反應中) 形成的濃度，或可能必須與溶劑循環和濃度；例如，在反應結束時分離和再循環的特丁醇，具有水性共沸混合物 (約 12 % 重量水) 的組成份。各階段的脘濃度逐漸上升，而在有機溶劑內操作時，其最大值在 10 至 30 %，最好為 20 至 25 % 重量範圍。雖然以最大值的脘濃度操作，在經濟上有利，惟此濃度不宜超出某一數值，會干擾接續脘反應，導致形成副產品，對品質影响極壞。溶劑和碳醯化合物間之比，一般在 2.5 至 10 重量範圍。

(F) 操作細節

本發明新法以及自最後 (排放) 階段的溶液回收脘，可按第 1 和 2 圖所示流程圖進行，其中，殘餘碳醯化合物濃度降至 200 ppm 以下，甚至 100 ppm 以下之數值，此僅供說明之用，而非限制本發明之範圍。

依照第 1 圖，環己酮 (1)、過氧化氫 (2)、氨 (3)，和補充特丁醇 (圖上未示)，進入主反應器 R1，內設攪拌器、過濾元件 (圖上未示) 和排氣設備 (4)，在此進行氨氧化反應至極高值 (轉化率達 95 % 以上)。反應混合物

(5) 再流入第二階段反應器 R2 (排放反應器)，也設有排

五、發明說明(7)

氣(6)，加過量過氧化氫(7)。最後流出物(8)(實際上不含殘餘酮，而含有特丁醇、環己酮肟，和氨)，送至蒸餾塔C1。由塔頂回收氨和所有溶劑(特丁醇呈含12%重量水的共沸混合物)；氨和共沸混合物(9)再循環至第一階段(主要階段)。由塔底回收由水和環己酮肟組成的液體(10)，再於裝置E內，加甲苯(11)萃取。所有肟均通過甲苯相，由隨後的分離器(圖中未示)抽出甲苯相(12)，再送至塔C2，以供溶劑蒸餾和肟脫水。由該分離器(圖上未示)排出含大部份水溶性異物的水相(13)。由塔C2頂回收甲苯，呈與反應水之共沸混合物狀；脫混(圖上未示)後，甲苯(11)再循環至萃取段。自塔C2底離開的無水肟(14)，送至Beckmann重排以生產己內醯胺。

第2圖以類似符號表示一主要階段改為二主要階段之情況；第3和4圖是關於一些試驗結果，將在實施例內加以討論。

(G) 裝置

本發明宜在串聯配置的反應器內進行和攪拌，以維持不溶於液體媒質內的觸媒呈懸浮狀態。最適用反應器是稱為CSTR(連續攪拌槽反應器)。此種反應器可保證觸媒系統的有效分散，同時基於滯留時間的適度調節，保證碳醯化合物的所需轉化率，其殘餘濃度不應超過某一最適值，超此即會發生前述不良副產品的形成(對肟品質有不良影響，以致肟無法轉化成己內醯胺)。氨、過氧化氫，和碳醯化合物(尤指環己酮)，連續加料至主要階段之各反

五、發明說明 (8)

應器，而溫度即維持在所需值附近（利用冷卻，因反應係放熱）。反應熱可通過反應器內配置的熱交換器間接除去，或促使反應液體在反應器外的冷凍綫路（迴路反應器）循環。各反應器設有排氣口，以除去少量氣體（ N_2 ， O_2 ， N_2O ），利用直接氨氧化形成反應副產品。在該排氣口，宜安裝清洗器，以清洗氣體混合物可能夾帶的少量溶劑。在各反應器內，亦必須安裝過濾系統，和排放觸媒吹洗器。配置在反應器內或反應器外綫路上的過濾系統，容許液相自留在反應器內的觸媒分離，而過濾後的液體，送至另一反應器或蒸餾塔（以最後階段而言）以回收脘。最好是安裝（與過濾系統聯結）一設備，以間歇吹洗排放的觸媒，改換新鮮的補充觸媒，維持各階段內觸媒活性不變。然而，最後階段不設環己酮加料，因為此階段的特殊目的在於碳醯化合物的完全轉化。所以，反應液體直接流至脘回收段，不進行進一步處理。（結晶性或非晶性）觸媒粒徑在數十微米程度，一方面可容易分散於反應媒質，另一方面利用通常過濾系統，即容易自反應媒質分離。以下實施例僅供舉證說明，不視為對本發明範圍之限制。

實施例 1 (比較例) — 主要氨氧化

加裝設攪拌器以及連續加料和排料系統的 1 公升反應器，連續加料：

環己酮 = 70.6 g/h

特丁酮 (TBA) (含約 12 % 重量水) = 232.5 g/h

過氧化氫 (49.7 % 重量) = 54.2 g/h

~ 8 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

(H_2O_2 : 酮進料莫耳比 = 1.10)

氨氣 = 量足以維持一定濃度 (就液體媒質計算約 2 % 重量) 。

利用調整平均滯留時間 72 分鐘 (± 1) 以維持液位一定，觸媒濃度維持一定在 2 % 重量左右 (就液體媒質計算) 。觸媒由橢球形矽酸鈦 (懸浮於液體內) 組成，平均粒徑約 20 微米。利用反應器夾套內循環的恒溫流體，維持反應溫度一定在 $85^\circ C$ (± 1) ；操作壓力為 2.3 巴。所得生成物經裝設多孔性阻板且配置在反應器內側的不銹鋼元件連續抽出 (孔徑 5 微米) ，以防止觸媒通過；在正常操作條件下，離開反應器的生成物具有如下組成物：

環己酮肟	21.0 % 重量
環己酮	0.3 % 重量
水	22.0 % 重量
氨	2.0 % 重量
溶劑 (TBA)	加至 100 % 重量

相當於下列結果：

環己酮轉化率	98.3 %
環己酮對肟之選擇率	99.6 %
H_2O_2 轉化率	100.0 %
H_2O_2 對肟之選擇率	89.1 %

數字和結果列於第 3 圖和表 1，另列氣態副產品 ($N_2 + N_2O$) 和顏色 (APHA) 。如眾所知，該 APHA 着色可依照 ASTM-D-1209/69 標準測定。

五、發明說明 (10)

實施例 1 重複 (比較例)

重複實施例 1，提高 (H_2O_2 : 酮) 進料莫耳比至 1.15。表 1 所列和第 3 圖圖示結果，證明增加過氧化氫量，少許減少生成物顏色，同時造成氨氧化衍生 (氣態) 副產品，尤其是 N_2 和 N_2O ，有不可容許的增加。反之，如該比降到 1.10 以下，會得較少量氣態副產品，但更高的 (APHA) 着色值，如第 3 圖所示，副產品量是以 Nl / 莫耳表示 (反應系統內存在每莫耳肪的標準公升)。

實施例 2 (比較例) - 以羥胺硫酸酯完成氨氧化；整合氨氧化

重複實施例 1，反應器的流出物直接加料至共沸蒸餾塔，由塔頂回收溶劑 (含約 12% 重量 H_2O 的特丁醇)；由塔底回收混合物，具有如下組成份：

環己酮肪	58.6 % 重量
環己酮	0.85 % 重量
水	40.5 % 重量

該殘餘混合物連續加料至第二 (攪拌) CSTR 反應器，另加式 $(NH_2OH)_2SO_4$ 的羥胺硫酸酯水溶液，以下稱 HYXAS，濃度為 10% 重量。羥胺量在於維持 NH_2OH / 環己酮莫耳比等於 2。加氨水溶液 (15% 重量) 繼續維持 pH 於約 4 (± 0.1)。溫度維持於 $90^\circ C$ (± 1)。平均滯留時間為 15 分鐘 (± 1)，所得環己酮肪中殘餘環己酮的最大濃度低於 100 ppm。反應器的流出物送至相分離器，在充分獲得明顯相分離的滯留時間後，得含 6.5% 重量水的

~ 10 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

環己酮肟融液相，和塩水相。該肟經脫水，並送至 Beckmann 重排；數字和結果列於表 1。

實施例 3

在實施例 1 的操作條件下，於第一階段（主要氨氧化階段）加：

環己酮 70.6 g/h

TBA (12 % H₂O) 232.5 g/h

過氧化氫 (49.7 %) 54.2 g/h

(H₂O₂ : 酮進料莫耳比 = 1.10)

氨：維持穩定濃度的充分量（在液體媒質內約 2 % 重量）

此第一階段的流出物等於 300 g/h，具有如下組成份：

環己酮肟 21.0 % 重量

環己酮 0.30 % 重量

水 22.0 % 重量

氨 2.0 % 重量

加料至第二反應器（排放反應器），類似第一反應器，並維持在 1.8 巴的穩定操作壓力和 85 °C 溫度，於此反應器亦加過氧化氫 50 % 重量水溶液。溶液量等於 1.6 克 / 小時，相當於 H₂O₂ / 殘餘酮莫耳比（排放比）等於 2.02。在此第二階段（排放階段），亦以觸媒懸浮液（矽酸鈦）操作，其量等於反應器內所含溶液的約 2 % 重量。平均滯留時間為 30 分鐘（± 1）。離開第二階段的反應生成物（通過過濾元件）顯示如下組成份：

五、發明說明 (12)

環己酮肟	21.3 % 重量
環己酮	低於 100 ppm
水	23.2 % 重量
氨	1.7 % 重量
溶劑	加至 100 %

顧及反應劑全份加料量， H_2O_2 / 環己酮總莫耳比等於 1.13。環己酮轉化率等於 99.95 %，環己酮對環己酮肟的選擇率高於 99 %。過氧化氫轉化率實際上量產，而過氧化氫對肟的選擇率為 87.4 %。利用蒸餾分離溶劑，所得肟脫水後，利用 Beckmann 重排得己內醯胺，（精製後）相當於市場所需品質特性（光學密度在 290 nm 時低於 0.05；過錳酸鉀值高於 20,000 秒；揮發性鹼在 0.5 毫當量 / 公斤以下）。按照本發明操作可知，不用氨氧化反應異質的新反應劑（例如羥胺硫酸酯），可得優異的結果。第 4 圖列出極少量的氣態副產品（0.41 Nℓ / 莫耳）和最後顏色（約 180³ APHA），立刻明白本發明的技術重要性。第 3 圖的二曲綫交叉點實際上表示最適轉化率水準，超出此，宜通過至排放階段（極高 H_2O_2 : 酮比）。事實上不能預見相當於最佳結果的範圍（95 - 99 %）。

實施例 4 - 三段製程

在實施例 1 的反應器內，加料：

環己酮	35.3 g/h
TBA (12 % H_2O)	232.5 g/h
過氧化氫 (50 %)	25.5 g/h

五、發明說明 (13)

(H_2O_2 : 酮進料比 = 1.04)

氨氣：維持濃度一定的充分量 (對液體媒質算出約 2 % 重量)

反應器內液位維持一定，平均滯留時間為 60 分鐘 (± 1)。反應器內的觸媒 (矽酸鈦) 濃度維持一定 (對反應媒質計算約 2 % 重量)。利用反應器夾套內循環的恒溫流體，維持反應溫度在 85 °C (± 1) 一定；壓力等於 2.8 巴。環己酮轉化率為 97.8 %，第一階段的流出物組成份如下：

環己酮肟	13.0 % 重量
環己酮	0.26 % 重量
氨	2.0 % 重量
水	18.2 % 重量

自此第一階段流通至第二反應器的生成物，與前述相同，同時加料：

環己酮	35.3 g/h
過氧化氫 (50 % 重量)	26.0 g/h

(H_2O_2 : 酮進料比 = 1.06)

氨氣：維持濃度一定的充分量 (約 2 % 重量)。

第二階段的操作條件為：

溫度	85 °C (± 1)
壓力	2.3 巴
懸浮液內觸媒	2 % 重量
平均滯留時間	60 分鐘 (± 1)

第二階段流出物等於 373 g/h，具有如下組成份：

~ 13 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (14)

環己酮肟	21.4 % 重量
環己酮	0.30 % 重量
氨	2.05 % 重量
水	22.1 % 重量

第二階段流出物加料至第三反應器（排放反應器），與第一和第二階段之反應器類似，在下述條件操作：

溫度	85 °C
壓力	1.8 巴
觸媒在懸浮液內濃度	約 2 % 重量
平均滯留時間	30 分鐘

該第三反應器加 8 g/h 過氧化氫（10 % 重量），相當於排放比為 2.06。

第三階段流出的生成物等於 380 g/h，具有如下組成份：

環己酮肟	21.3% 重量
殘餘環己酮	100 ppm 以下

過氧化氫 / 環己酮總莫耳比等於 1.08。

環己酮轉化率高於 99.9 %，環己酮對環己酮肟的選擇率為 99.4 %。

過氧化氫轉化率為量產。過氧化氫對肟的選擇率為 91.7 %。

實施例 5

在實施例 1 的操作條件下，2 公升反應器加料：

環己酮	133.75 g/h
-----	------------

五、發明說明 (15)

特丁醇 (12 % H ₂ O)	491.2 g/h
-------------------------------	-----------

過氧化氫 (50 % 重量)	90 g/h
------------------	--------

(H₂O₂ : 酮進料莫耳比 = 0.97)

氨氣 : 維持濃度一定的充分量 (約液體媒質的 2 % 重量) 。

流出物等於 752 g/h , 具有如下組成份 :

環己酮肟	19.4 % 重量
------	-----------

環己酮	0.9 % 重量
-----	----------

水	20.1 % 重量
---	-----------

氨	2.0 % 重量
---	----------

加料至 1 公升容量的排放反應器 , 在如下條件操作 :

溫度	85 °C
----	-------

壓力	1.8 巴
----	-------

滯留時間	32 分鐘
------	-------

懸浮觸媒 (對反應媒質計算)	2 % 重量
------------------	--------

於排放反應器亦加 44 g/h 過氧化氫 , 10 % 重量 (過氧化氫 / 酮莫耳比 = 1.87) 。離開反應器的生成物具有如下組成份 :

環己酮肟	19.3 % 重量
------	-----------

環己酮	200 ppm
-----	---------

水	24.0 % 重量
---	-----------

氨	1.5 % 重量
---	----------

過氧化氫 / 環己酮總莫耳比為 1.6 。

環己酮轉化率高於 99.9 % 。

~ 15 ~

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (16)

酮對肱的選擇率等於 99.3 %。

過氧化氫轉化率為量產。

過氧化氫對肱的選擇率等於 93 %。

實施例	(H ₂ O ₂ /酮) 進料比 (****)	肱 (%)	殘餘酮	HYXAS 添加	最後酮	酮轉化率 (%)	N ₂ +N ₂ O (****)	Color (APHA)
1 (*)	1.10	21	0.30%	無	0.30%	98.3	0.33	180
1/重複 (*)	1.15	n.d.	n.d.	無	n.d.	99.0	0.50	110
2 (*)	1.10	21	0.85% (**)	有	100 ppm以下	n.d.	n.d.	n.d.

(*) 比較例

(**) 溶劑蒸餾後

(***) 過氧化氫 (100%) 和酮間的莫耳比

(****) 反應混合物內所含 每克莫耳的標準公升

表 1

.....
 (請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 2

實施例	a	c	d	e	f	g	h	i
	進料酮 (g/h)	進料過氧化 (g/h)	H ₂ O ₂ : 酮 進料比 (**)	流出物內 的 形 (%)	流出物內 殘餘酮 (%)	H ₂ O ₂ : 酮 排 放 (**)	最後 酮	總比率 (***)
3 第一階段 (主要) 第二階段 (排放)	70.6 = =	54.2 1.6	1.1 = =	21.0 21.3	0.3	= 2.02	= 100 ppm以下	= 1.13
4 第一階段 第二階段 第三階段 (排放)	35.3 35.3 =	25.5 26.0 8.0	1.04 1.06 =	13.0 21.4 21.3	0.26 0.30 =	= = 2.06	= = 100 ppm以下	= = 1.08
5 第一階段 第二階段 (排放)	133.75 =	90 44	0.97 =	19.4 19.3	0.9 =	= 1.87	200 ppm	1.06

~ 17 ~

五、發明說明 (17)

(**) 同一階段加料過氧化氫 (100%) 和酮間的莫耳比
 (***) 整份加於全部階段的過氧化氫 (100%) 和酮間的莫耳比

203600

A 6
B 6

四、中文發明摘要(發明之名稱:

碳醯化合物多段液相氨氧化製法)

一種碳醯化合物多段液相氨氧化製法，是以 H_2O_2 和 NH_3 ，在 $60 - 100^\circ C$ ，於 $1.5 - 5$ 巴，以及在矽、鈦和氧質的觸媒存在下進行，其特徵為

(a) 在一或以上主要階段， H_2O_2 ：碳醯化合物莫耳比是在 0.9 至 1.15 範圍，而碳醯成份轉化率進行到至少 95% ；

(b) 在最後(排放)階段， H_2O_2 ：碳醯化合物莫耳比在較高範圍，即 1.5 至 3.0 。

英文發明摘要(發明之名稱:

MULTISTEP PROCESS FOR THE LIQUID PHASE AMMOXIMATION OF CARBONYL COMPOUNDS)

A multistep process for the liquid phase ammoximation of carbonyl compounds with H_2O_2 and NH_3 , at $60 - 100^\circ C$, at $1.5 - 5$ bar and in the presence of a catalyst based on silicon, titanium and oxygen, characterized in that:

- a) in one or more primary steps, the H_2O_2 : carbonyl compound molar ratio ranges from 0.9 to 1.15 by mols and the carbonyl component conversion is carried out up to at least 95% ;
- b) in a last (exhaustion) step the H_2O_2 : carbonyl compound ratio is in a high range, i.e. from 1.5 to 3.0 by mols.

附註：本案已向 義大利 國(地區)申請專利、申請日期:1991.1.23 案號:MI 91 A 000144

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線