

# 公告本

申請日期	86.10.07
案 號	86114661
類 別	C07C37/00

A4  
C4

(90年7月修正頁) 438753

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	包括惰性氣體之組合物及利用此組合物製備芳族化合物之方法
	英 文	" COMPOSITION COMPRISING AN INERT GAS AND PROCESS FOR PREPARING AROMATICS BY USING THE COMPOSITION "
二、發明 創作人	姓 名	1. 克里斯多福 R. 布曲拉      5. 珍尼 E. 默如斯 2. 傑瑞 R. 艾伯納            6. 艾瑞克 D. 梭 3. 麥克 J. 葛洛絲            7. 安東尼 K. 幽如亞 4. 威廉 D. 麥克吉
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國佛羅里達州潘撒可拉沙灘市西拉霍蒙沙路27號 2. 美國米蘇里州聖彼德市班吾巷233號 3. 美國佛羅里達州康特曼市坦頗默路1508號 4. 美國米蘇里州聖路易市法蘭明多路22號 5. 美國佛羅里達州康特曼市美特路1801號 6. 美國米蘇里州千斯特費市維特梅路45號 7. 美國佛羅里達州潘撒可拉市吾隆路9221號
	姓 名 (名稱)	美商孟山都公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國米蘇里州聖路易市北林堡街800號
三、申請人	代 表 人 姓 名	強 · H · 班森

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

# 公告本

88.1.11 修正  
 年 月 日  
 補充

87.2.10

申請日期	<del>86.10.07</del>
案 號	86114661
類 別	C7C 37/0

A4  
C4

438753

(88年元月修正頁)

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	包括惰性氣體之組合物及利用此組合物製備芳族化合物之方法
	英 文	" COMPOSITION COMPRISING AN INERT GAS AND PROCESS FOR PREPARING AROMATICS BY USING THE COMPOSITION "
二、發明 創作人	姓 名	1. 克里斯多福 R. 布曲拉      5. 珍尼 E. 默如斯 2. 傑瑞 R. 艾伯納            6. 艾瑞克 D. 梭 3. 麥克 J. 葛洛絲            7. 安東尼 K. 幽如亞 4. 威廉 D. 麥克吉
	國 籍	均美國
住、居所	住、居所	1. 美國佛羅里達州潘撒可拉沙灘市西拉霍蒙沙路27號 2. 美國米蘇里州聖彼德市斑吾巷233號 3. 美國佛羅里達州康特曼市坦頗默路1508號 4. 美國米蘇里州聖路易市法蘭明多路22號 5. 美國佛羅里達州康特曼市美特路1801號 6. 美國米蘇里州千斯特費市維特梅路45號 7. 美國佛羅里達州潘撒可拉市吾隆路9221號
	三、申請人	姓 名 美商孟山都公司 (名稱)  國 籍 美國  住、居所 美國米蘇里州聖路易市北林堡街800號 (事務所)  代 表 人 強 · H · 班森 姓 名

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

438753

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權  
 美國 1996年10月7日 60/027,553 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

## 發明背景

藉由苯或苯衍生物之觸媒部分氧化而製造酚或酚衍生物係已知。例如，在升高溫度下使用各種觸媒如：五氧化釩於矽石或沸石(如：ZSM-5 及 ZSM-11)上，曾揭示於例如：Iwamoto 等人所著之物理化學雜誌(J. Physical Chemistry (ACS)), Vol. 87, No. 6, (1983) 第 903-905 頁；Suzuki 等人所著之 1988 年日本化學學會之 Chemistry Letters 第 953-956 頁；美國專利第 5,001,280、5,110,995、及 5,055,623 號，將此等刊物之揭示併入本文供參考。

雖然此等方法可用以製造酚及酚衍生物二者，但鑑於化合物酚之商業重要性，此等方法之顯著潛在用處為供酚之製造之用。

至今，此等方法之商業實用，因低生產量、高度放熱反應之溫度上升控制及導致形成不欲之副產物之問題、及氧化亞氮與苯之混合物之可燃性等原因，而受阻礙。

最近，藉由發現使用莫耳數不充分之氧化亞氮(與先前所使用之過量或至少為化學計量之用量相反)將增加對所欲產物之選擇性、提供較高之氧化亞氮轉化率及較高之觸媒生產效率、且亦能夠使導因於放熱反應所產生之溫度上升較低與使能夠以非爆炸性混合物之形式操作，而對此種方法已有顯著改良。此發現詳載於 1995 年 4 月 10 日申請之美國專利申請第 08/419371 號(申請中)，將該申請案之揭示併入本文供參考。

然而，使用比所需量大量過剩之苯，以使反應選擇性最

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

佳化，需要分離與循環大量之苯。即使苯之比例高而足夠提供反應器中不可燃性混合物，在下游操作中分離苯以供循環時，若氧化亞氮於反應中之消耗少於 100%，則亦可在下游裝置中留下可燃性或爆炸性之苯與氧化亞氮混合物。甚且，苯為可燃性、毒性之化學藥品，及因反應所需之大量過剩之貯存與處理會增大滲漏之機率。

因此，彼等熟習此技藝者認知限制苯之過量至考慮生產率之量，同時，達到控制可燃性及/或絕熱溫度上升問題，係此技藝中所需要之進步。

### 發明概述

本發明提供一種使用於酚及酚衍生物之製法之混合物，及使用所述之形式之混合物之方法。混合物之特徵為：氧化亞氮對苯之比少於 0.5，以及充分之惰性氣體使得混合物不可燃。氧化亞氮、苯、及惰性氣體較佳比例之使用，使得反應能絕熱進行，不會有過量之溫度上升。

進一步由較佳具體實施例之敘述而了解本發明。

### 較佳具體實施例之敘述

本發明構成藉由於觸媒之存在下使苯或經取代之苯與氧化亞氮反應形成酚或經取代之酚之觸媒部分氧化之方法或該方法中所使用之混合物。參考苯形成酚之反應而敘述該混合物與方法。可了解使用經取代之苯以代替苯，會導致產生對應之經取代之酚。

根據本發明之方法，於所選擇使苯氧化成酚之條件下，使苯與氧化亞氮之混合物與觸媒於反應器中接觸。混合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號



## 五、發明說明 ( 3 )

中之氧化亞氮對苯之莫耳比將少於 0.5。較佳使氧化亞氮對苯之比為充分低至提供至少 50 莫耳百分比，最佳 75 至 85 百分比，之苯反應成酚之可獲得之選擇性。"可獲得之選擇性"意謂在所給反應條件與觸媒下，藉由減少氧化亞氮對苯之莫耳比之方式，所能夠獲得之苯對酚之最大選擇性。已知能夠接近 100 百分比之選擇性，但通常得到較低生產率之代價。當於正常反應溫度下使用較佳之觸媒時，一般可在氧化亞氮對苯之比為約 0.1 時逼近或得到可獲得之選擇性。藉由習用之分離技術，在反應器之下游中，自產物分離未反應之苯，並循環至反應器。

本發明之重要需求為：整個製程中所存在之惰性氣體（即，不會對反應有負面影響或不會不為所欲地參與反應，或對觸媒有負面影響之氣體）之量足夠使整個製程中所遇到之各種苯/氧化亞氮混合物為不可燃性。（可燃性/不可燃性係依 ASTM 標準 E918 所測定）。對於大部分觸媒與反應條件而言，氮、二氧化碳、氫、氫、或其混合物將組成令人滿意之惰性氣體。將了解在製程之不同部份中會需要不同比例之惰性氣體，以滿足最小之要求。例如，反應器中氧化亞氮對苯之比可充分低至使得反應器中即使沒有任何惰性氣體之存在，亦為不可燃。然而在下游移除苯以供循環時，在分離裝置或系統之其他部份中可留下氧化亞氮與苯之殘餘之可燃性蒸氣混合物。此種情況需要在反應器之前或反應器中注射惰性氣體。自製程控制簡化之觀點而言，較佳為在反應器之內容混合物中包含充分之惰性氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

體，以確保在所預期之氧化亞氮對苯之範圍內之下游混合物為不可燃性。在苯及/或酚之分離期間，使惰性氣體保持與氧化亞氮混合，及因此能夠使其抗燃功用能在任何下游之含氧化亞氮混合物中獲得。

免於可燃性之最大保護可藉由具有惰性氣體對氧化亞氮充分高之比例之混合物而達成，則不論此處苯之量為何，混合物將為不可燃性。若氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比為0.25或更少，則為該例。此種混合物可如預混饋料而予以安全貯存且其使用可確保避免導因於未預期之氧化亞氮低轉化率或其他反應變化之問題。當然，較佳之混合物亦將含有最適於酚產物選擇性之苯與氧化亞氮之比例。在實用範圍內使用過量之惰性氣體並未被反對，且能提供防止氧化劑滲漏至系統中之附加保護。

反應器中所使用之氧化亞氮、苯與惰性氣體之混合物較佳為含有至少0.3莫耳百分比，但少於5莫耳百分比、最佳少於3莫耳百分比，之氧化亞氮。更低之量易於限制生產量，更高之量則使得可燃性與絕熱溫度上升之控制更困難。

藉由選擇反應器中混合物之比例，能夠將來自放熱反應之絕熱溫度上升限制於150°C或更少。當完成此點時，可使反應絕熱進行，而消除昂貴之熱交換裝置之使用，不會不當的增加不為所欲之副產物之形成。增加混合物之惰性氣體或苯含量以供溫度控制，亦使得混合物之可燃性較小。

由上述之討論顯然可知，於惰性氣體不存在、而會遭遇

## 五、發明說明(5)

可燃性蒸氣混合物及/或經歷絕熱溫度上升大於 150 度 C 之方法時，將可獲得本發明之最大優點。然而即使在其他系統中，惰性氣體仍將確保反應免於可能導致可燃性混合物或令人無法接受之溫度上升之干擾。例如，在起始時氧化亞氮 100% 反應之系統中，惰性氣體將保護免於因可燃性混合物之形成而結果由於觸媒劣化或其他原因使氧化亞氮轉化率下降。

上述之氧化亞氮、苯與惰性氣體之比例係以製程系統中僅此等材料之比例為準。將了解系統亦含有酚以及通常為少量之各種副產物及/或共產物。又，少量之污染物如：水蒸汽、氧、一氧化碳、氧化氮、二氧化氮及各種有機物係可容忍者。

通常於 250 至 600 度 C 之溫度範圍內進行本方法。更高之溫度會導致形成不為所欲之大量副產物，而更低之溫度則不當的減緩與大部分觸媒反應之速率。然而，可使用能提供可接受之反應速率而不形成過量副產物之任何溫度。可使用能有效供苯或經取代之苯部分氧化成酚或經取代之酚之任何觸媒。例如，可使用於矽石或各種沸石上之五氧化釩。較佳之觸媒包含具有觸媒有效量之鐵之酸化 ZSM-5 及 ZSM-11。進一步，本方法之生產量可藉由使用經水熱法方式於 500 至 900 度 C 之空氣中曝露於水蒸汽而處理達約 2 小時之沸石而加強。此種處理見述於申請中之 1995 年 4 月 10 日所申請之美國專利申請案第 08/419361 號中，將該申請案之揭示併入本文供參考。

## 五、發明說明(6)

一般言之，將操作本發明以使苯對形成酚之選擇性達最大(每莫耳反應之苯所產生之酚莫耳數)；使氧化亞氮對形成酚之選擇性達最大(每莫耳反應之氧化亞氮所產生之酚莫耳數)；使生產量達最大(每單位時間所產生之酚質量除以觸媒質量)；及使觸媒活性損失速率達最小。

將苯轉化成酚之主要反應係伴隨著各種副反應，包含：將苯轉化成焦炭之反應；將苯轉化成二氧化碳與一氧化碳之反應；及將苯轉化成各種部分經氧化之芳族化合物，如：二羥基苯，之反應。增加溫度可增加所有反應之速率，但副反應之速率增加較製造主要產物之所欲反應之速率增加為大。又，副反應之速率越大，觸媒活性損失之速率越快。藉由降低溫度及/或氧化亞氮之濃度而使選擇性與產率達到最適化。

於絕熱反應器中，可藉由降低饋至反應器之饋料物流(反應物與稀釋劑)之溫度而降低溫度。然而，降低饋料物流之溫度太甚，則對生產量有負面影響。可藉由例行測試而決定所給系統之最適溫度，以達到選擇性與生產量之間所欲之平衡。可藉由降低氧化亞氮之轉化量(每莫耳饋至反應器之氧化亞氮所反應之氧化亞氮莫耳數)；藉由增加饋料物流之熱容；或藉由饋料中之氧化亞氮濃度，而使絕熱溫度上升最小化。可以二方式降低氧化亞氮濃度，以利所欲之反應。第一，當然當然可僅是降低饋料中氧化亞氮之莫耳百分比，但留意使濃度不減少太多而不當的影響生產量。第二種方法係減少饋料物流流速(導致增加與觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

接觸之時間)以減少氧化亞氮之平均濃度。又，此點不能過當，以免干擾生產量。

可知饋料成分之比例以外之上述所討論之變數係非獨立者。例如，增加饋料溫度會增加反應出口之溫度，此乃因其增加反應速率及氧化亞氮轉化率之故。又，由於較高之轉化率，使得反應器中平均氧化亞氮濃度減少。氧化亞氮生成酚之產率將依由較低之氧化亞氮濃度所得之好處大過或少於因較高溫度所致之損害而定。類似而言，生產量將依選擇性之任何減少是否由氧化亞氮轉化率之增加來回饋而定。

如曾顯示者，苯可全部或部分由經取代之苯如：酚、氟苯、氯苯、甲苯、乙苯及在環上有可取代之氫原子之具有芳環之類似化合物，所取代。本方法亦可使用以藉由酚之氧化而製造多元醇如：氫醌、間苯二酚、及兒茶酚。當僅需要酚時，可藉由使用氧化亞氮對苯之低饋料比、低溫、及使氧化亞氮之轉化率最大化，而使多元醇(具有多於一個-OH取代基之芳族化合物)進一步之氧化減至最小。

藉由下列實例進一步說明本發明。

## 實例 1-18

於此等實例中，將含有下列表中所示之比例之苯、氧化亞氮、與氮氣之氣體混合物饋至具有 ZSM-5 型沸石觸媒(具有矽石對鋁氧莫耳比 100 及含有 0.45 重量百分比氧化鐵)固定床之絕熱反應器中。可藉由例如記載於 Ione 等人之 Usp. Khimii, 1987, Vol. 56, No. 3, 第 393 頁之步驟製得此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

## 五、發明說明( 8 )

型之觸媒。反應器排出氣體除了酚與未反應饋料物流成分之外，尚將含有少量( $< 0.3$  重量%)二氧化碳、一氧化碳、高沸點有機雜質、水、與氧氣。使排出氣體混合物通過於使得冷凝器之出口溫度為攝氏 15 度及壓力為 1 atm 之條件下操作之冷凝管與蒸氣/氣體分離器。處理含有大部分酚及苯之冷凝液，以分離苯，使苯循環至反應器中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

頁



五、發明說明(9)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

實例 1-18

實例編號	物流#1=饋料 氣體組成物 (莫耳%)			反應器中 N <sub>2</sub> O 生成 率之莫耳 產率(%)	反應器溫度資料 (度C)				物流#2=反應器出口之氣體組成 (莫耳%) 假設無副產物形成以簡 化計算					物流#3=排出氣 體組成物，來自 15°C, 1 atm 冷 凝步驟以回收苯 及酚(莫耳%)			氣體物流之可 燃性 (NF=不可燃)		
	N <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>		入口	出口	上升	N <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	N <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	#1	#2	#3		
1	2	20	78	75	400	464	64	0.5	18.5	79.5	1.5	0.6	6.6	92.8	NF	NF	NF		
2	4	20	76	75	400	525	125	1.0	17.0	79.0	3.0	1.2	6.1	92.7	NF	NF	NF		
3	6	20	74	(75)	400	584	184	1.5	15.5	78.5	4.5	1.8	5.6	92.6	NF	NF	NF		
4	8	20	72	(75)	400	640	240	2.0	14.0	78.0	6.0	2.4	5.3	92.4	NF	NF	NF		
5	10	20	70	(75)	400	695	295	2.5	12.5	77.5	7.5	3.0	4.9	92.1	NF	NF	NF		
6	5	50	45	75	400	492	92	1.3	46.2	48.7	3.8	2.3	6.7	91.0	NF	NF	NF		
7	10	50	40	(75)	400	577	177	2.5	42.5	47.5	7.5	4.7	6.3	89.0	NF	NF	NF		
8	15	50	35	(75)	400	656	256	3.8	38.7	46.2	11.3	7.0	5.9	87.1	NF	NF	NF		
9	20	50	30	(75)	400	731	331	5.0	35.0	45.0	15.0	9.4	5.5	85.1	NF	NF	NF		
10	25	50	25	(75)	400	804	404	6.3	31.3	43.7	18.7	11.8	5.2	83.0	NF	NF	NF		
11	4	80	16	75	400	453	53	1.0	77.0	19.0	3.0	4.7	7.0	88.3	NF	NF	NF		
12	8	80	12	75	400	503	103	2.0	74.0	18.0	6.0	9.3	6.7	84.0	NF	NF	NF		
13	12	80	8	75	400	550	150	3.0	71.0	17.0	9.0	14.0	6.5	79.5	NF	NF	NF		
14	16	80	4	(75)	400	596	196	4.0	68.0	16.0	12.0	18.7	6.3	75.0	NF	NF	NF		
15	20	80	0	(75)	400	641	241	5.0	65.0	15.0	15.0	23.4	6.1	70.5	NF	NF	F		
16	10	40	50	(75)	400	603	203	2.5	32.5	57.5	7.5	3.9	6.0	90.0	NF	NF	NF		
17	8	80	12	25	400	435	35	6.0	78.0	14.0	2.0	27.9	7.1	65.0	NF	NF	F		
18	4	40	56	25	400	429	29	3.0	39.0	57.0	1.0	4.7	7.1	88.2	NF	NF	NF		

四、中文發明摘要(發明之名稱： 包括惰性氣體之組合物及利用此組合物製備芳族化合物之方法 )

於苯與氧化亞氮之觸媒氧化反應製造酚時，使用惰性氣體添加劑，以防止過量放熱溫度之增加以及使整個製程之氣體混合物為不可燃性。

英文發明摘要(發明之名稱： " COMPOSITION COMPRISING AN INERT GAS AND PROCESS FOR PREPARING AROMATICS BY USING THE COMPOSITION " )

Inert gas additive is utilized in the catalytic oxidation of benzene with nitrous oxide to produce phenol in order to prevent excessive exothermic temperature increases and to render gaseous mixtures throughout the process non-flammable.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種組合物，其包括氧化亞氮、在芳環上具有至少一個可取代之氫原子之氯化芳族化合物及惰性氣體，氧化亞氮對芳族化合物之莫耳比小於 0.5，及氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比係充分低，以使得氧化亞氮與惰性氣體混合物不能夠與芳族化合物形成可燃性混合物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中芳族化合物為苯。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比例係於 0.006 至 4.0 之範圍內。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比不超過 0.25。
5. 根據申請專利範圍第 2 項之組合物，其中氧化亞氮構成至少 0.3 莫耳百分比之混合物。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之組合物，其中氧化亞氮構成少於 5 莫耳百分比之組合物。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之組合物，其中氧化亞氮構成少於 3 莫耳百分比之組合物。
8. 一種將具有至少一個可取代之氫原子之芳族化合物羥基化之方法，該方法包括使氧化亞氮與該芳族化合物之氣體混合物(氧化亞氮對芳族化合物之莫耳比小於 0.5)與觸媒接觸，及接著分離未反應之芳族化合物，同時在與氧化亞氮及芳族化合物之混合物中維持 4 至 80 莫耳百分比之惰性氣體，使得氧化亞氮、芳族與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

- 惰性氣體之混合物在整個製程中為不可燃性。
9. 一種製造酚之方法，該方法包括在所選擇將苯氧化成酚之條件下使氧化亞氮與苯之氣體混合物(氧化亞氮對苯之莫耳比小於 0.5)與觸媒於反應器中接觸，及在反應器之下游分離未反應之苯，且在與氧化亞氮及苯之混合物中提供 4 至 80 莫耳百分比之惰性氣體，使得氧化亞氮、苯與惰性氣體之混合物在整個製程中為不可燃性。
  10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中氧化亞氮構成至少 0.3 莫耳百分比之反應器中之氣體混合物。
  11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中苯對氧化亞氮之比足夠高至提供至少 50 莫耳百分比之可獲得之對酚之選擇性。
  12. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中氧化亞氮構成少於 5 莫耳百分比之反應器中之氣體混合物。
  13. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中氧化亞氮構成少於 3 莫耳百分比之反應器中之氣體混合物 3 莫耳百分比。
  14. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中選擇氧化亞氮、苯與惰性氣體之比例，使得反應器中絕熱溫度上升少於攝氏 150 度。
  15. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中在實質為絕熱下操作反應器。
  16. 根據申請專利範圍第 14 項之方法，其中溫度上升少於攝氏 90 度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

17. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中在實質為絕熱下操作反應器。
18. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比不大於 0.25。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

# 公告本

申請日期	86.10.07
案 號	86114661
類 別	C07C37/00

A4  
C4

(90年7月修正頁) 438753

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	包括惰性氣體之組合物及利用此組合物製備芳族化合物之方法
	英 文	" COMPOSITION COMPRISING AN INERT GAS AND PROCESS FOR PREPARING AROMATICS BY USING THE COMPOSITION "
二、發明 創作人	姓 名	1. 克里斯多福 R. 布曲拉      5. 珍尼 E. 默如斯 2. 傑瑞 R. 艾伯納            6. 艾瑞克 D. 梭 3. 麥克 J. 葛洛絲            7. 安東尼 K. 幽如亞 4. 威廉 D. 麥克吉
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國佛羅里達州潘撒可拉沙灘市西拉霍蒙沙路27號 2. 美國米蘇里州聖彼德市班吾巷233號 3. 美國佛羅里達州康特曼市坦頗默路1508號 4. 美國米蘇里州聖路易市法蘭明多路22號 5. 美國佛羅里達州康特曼市美特路1801號 6. 美國米蘇里州千斯特費市維特梅路45號 7. 美國佛羅里達州潘撒可拉市吾隆路9221號
	姓 名 (名稱)	美商孟山都公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國米蘇里州聖路易市北林堡街800號
三、申請人	代 表 人 姓 名	強 · H · 班森

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本

87.2.10

88.1.11 修正  
年 月 日  
補充

申請日期	<del>86.10.07</del>
案 號	86114661
類 別	C7C 37/0

A4  
C4

438753

(88年元月修正頁)

(以上各欄由本局填註)

# 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	包括惰性氣體之組合物及利用此組合物製備芳族化合物之方法
	英 文	" COMPOSITION COMPRISING AN INERT GAS AND PROCESS FOR PREPARING AROMATICS BY USING THE COMPOSITION "
二、發明 創作人	姓 名	1. 克里斯多福 R. 布曲拉      5. 珍尼 E. 默如斯 2. 傑瑞 R. 艾伯納            6. 艾瑞克 D. 梭 3. 麥克 J. 葛洛絲            7. 安東尼 K. 幽如亞 4. 威廉 D. 麥克吉
	國 籍	均美國
住、居所	住、居所	1. 美國佛羅里達州潘撒可拉沙灘市西拉霍蒙沙路27號 2. 美國米蘇里州聖彼德市斑吾巷233號 3. 美國佛羅里達州康特曼市坦頗默路1508號 4. 美國米蘇里州聖路易市法蘭明多路22號 5. 美國佛羅里達州康特曼市美特路1801號 6. 美國米蘇里州千斯特費市維特梅路45號 7. 美國佛羅里達州潘撒可拉市吾隆路9221號
	三、申請人	姓 名 美商孟山都公司 (名稱)  國 籍 美國  住、居所 美國米蘇里州聖路易市北林堡街800號 (事務所)  代 表 人 強 · H · 班森 姓 名

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

## 發明背景

藉由苯或苯衍生物之觸媒部分氧化而製造酚或酚衍生物係已知。例如，在升高溫度下使用各種觸媒如：五氧化釩於矽石或沸石(如：ZSM-5 及 ZSM-11)上，曾揭示於例如：Iwamoto 等人所著之物理化學雜誌(J. Physical Chemistry (ACS)), Vol. 87, No. 6, (1983)第 903-905 頁；Suzuki 等人所著之 1988 年日本化學學會之 Chemistry Letters 第 953-956 頁；美國專利第 5,001,280、5,110,995、及 5,055,623 號，將此等刊物之揭示併入本文供參考。

雖然此等方法可用以製造酚及酚衍生物二者，但鑑於化合物酚之商業重要性，此等方法之顯著潛在用處為供酚之製造之用。

至今，此等方法之商業實用，因低生產量、高度放熱反應之溫度上升控制及導致形成不欲之副產物之問題、及氧化亞氮與苯之混合物之可燃性等原因，而受阻礙。

最近，藉由發現使用莫耳數不充分之氧化亞氮(與先前所使用之過量或至少為化學計量之用量相反)將增加對所欲產物之選擇性、提供較高之氧化亞氮轉化率及較高之觸媒生產效率、且亦能夠使導因於放熱反應所產生之溫度上升較低與使能夠以非爆炸性混合物之形式操作，而對此種方法已有顯著改良。此發現詳載於 1995 年 4 月 10 日申請之美國專利申請第 08/419371 號(申請中)，將該申請案之揭示併入本文供參考。

然而，使用比所需量大量過剩之苯，以使反應選擇性最

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明 ( 3 )

中之氧化亞氮對苯之莫耳比將少於 0.5。較佳使氧化亞氮對苯之比為充分低至提供至少 50 莫耳百分比，最佳 75 至 85 百分比，之苯反應成酚之可獲得之選擇性。"可獲得之選擇性"意謂在所給反應條件與觸媒下，藉由減少氧化亞氮對苯之莫耳比之方式，所能夠獲得之苯對酚之最大選擇性。已知能夠接近 100 百分比之選擇性，但通常得到較低生產率之代價。當於正常反應溫度下使用較佳之觸媒時，一般可在氧化亞氮對苯之比為約 0.1 時逼近或得到可獲得之選擇性。藉由習用之分離技術，在反應器之下游中，自產物分離未反應之苯，並循環至反應器。

本發明之重要需求為：整個製程中所存在之惰性氣體（即，不會對反應有負面影響或不會不為所欲地參與反應，或對觸媒有負面影響之氣體）之量足夠使整個製程中所遇到之各種苯/氧化亞氮混合物為不可燃性。（可燃性/不可燃性係依 ASTM 標準 E918 所測定）。對於大部分觸媒與反應條件而言，氮、二氧化碳、氫、氫、或其混合物將組成令人滿意之惰性氣體。將了解在製程之不同部份中會需要不同比例之惰性氣體，以滿足最小之要求。例如，反應器中氧化亞氮對苯之比可充分低至使得反應器中即使沒有任何惰性氣體之存在，亦為不可燃。然而在下游移除苯以供循環時，在分離裝置或系統之其他部份中可留下氧化亞氮與苯之殘餘之可燃性蒸氣混合物。此種情況需要在反應器之前或反應器中注射惰性氣體。自製程控制簡化之觀點而言，較佳為在反應器之內容混合物中包含充分之惰性氣

(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)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

實例 1-18

實例編號	物流#1=饋料 氣體組成物 (莫耳%)			反應器中 N <sub>2</sub> O 生成 率之莫耳 產率(%)	反應器溫度資料 (度C)				物流#2=反應器出口之氣體組成 (莫耳%) 假設無副產物形成以簡 化計算					物流#3=排出氣 體組成物，來自 15°C, 1 atm 冷 凝步驟以回收苯 及酚(莫耳%)			氣體物流之可 燃性 (NF=不可燃)		
	N <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>		入口	出口	上升	N <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	N <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	#1	#2	#3		
1	2	20	78	75	400	464	64	0.5	18.5	79.5	1.5	0.6	6.6	92.8	NF	NF	NF		
2	4	20	76	75	400	525	125	1.0	17.0	79.0	3.0	1.2	6.1	92.7	NF	NF	NF		
3	6	20	74	(75)	400	584	184	1.5	15.5	78.5	4.5	1.8	5.6	92.6	NF	NF	NF		
4	8	20	72	(75)	400	640	240	2.0	14.0	78.0	6.0	2.4	5.3	92.4	NF	NF	NF		
5	10	20	70	(75)	400	695	295	2.5	12.5	77.5	7.5	3.0	4.9	92.1	NF	NF	NF		
6	5	50	45	75	400	492	92	1.3	46.2	48.7	3.8	2.3	6.7	91.0	NF	NF	NF		
7	10	50	40	(75)	400	577	177	2.5	42.5	47.5	7.5	4.7	6.3	89.0	NF	NF	NF		
8	15	50	35	(75)	400	656	256	3.8	38.7	46.2	11.3	7.0	5.9	87.1	NF	NF	NF		
9	20	50	30	(75)	400	731	331	5.0	35.0	45.0	15.0	9.4	5.5	85.1	NF	NF	NF		
10	25	50	25	(75)	400	804	404	6.3	31.3	43.7	18.7	11.8	5.2	83.0	NF	NF	NF		
11	4	80	16	75	400	453	53	1.0	77.0	19.0	3.0	4.7	7.0	88.3	NF	NF	NF		
12	8	80	12	75	400	503	103	2.0	74.0	18.0	6.0	9.3	6.7	84.0	NF	NF	NF		
13	12	80	8	75	400	550	150	3.0	71.0	17.0	9.0	14.0	6.5	79.5	NF	NF	NF		
14	16	80	4	(75)	400	596	196	4.0	68.0	16.0	12.0	18.7	6.3	75.0	NF	NF	NF		
15	20	80	0	(75)	400	641	241	5.0	65.0	15.0	15.0	23.4	6.1	70.5	NF	NF	F		
16	10	40	50	(75)	400	603	203	2.5	32.5	57.5	7.5	3.9	6.0	90.0	NF	NF	NF		
17	8	80	12	25	400	435	35	6.0	78.0	14.0	2.0	27.9	7.1	65.0	NF	NF	F		
18	4	40	56	25	400	429	29	3.0	39.0	57.0	1.0	4.7	7.1	88.2	NF	NF	NF		

四、中文發明摘要(發明之名稱： 包括惰性氣體之組合物及利用此組合物製備芳族化合物之方法 )

於苯與氧化亞氮之觸媒氧化反應製造酚時，使用惰性氣體添加劑，以防止過量放熱溫度之增加以及使整個製程之氣體混合物為不可燃性。

英文發明摘要(發明之名稱： " COMPOSITION COMPRISING AN INERT GAS AND PROCESS FOR PREPARING AROMATICS BY USING THE COMPOSITION " )

Inert gas additive is utilized in the catalytic oxidation of benzene with nitrous oxide to produce phenol in order to prevent excessive exothermic temperature increases and to render gaseous mixtures throughout the process non-flammable.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種組合物，其包括氧化亞氮、在芳環上具有至少一個可取代之氫原子之氯化芳族化合物及惰性氣體，氧化亞氮對芳族化合物之莫耳比小於 0.5，及氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比係充分低，以使得氧化亞氮與惰性氣體混合物不能夠與芳族化合物形成可燃性混合物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中芳族化合物為苯。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比例係於 0.006 至 4.0 之範圍內。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中氧化亞氮對惰性氣體之莫耳比不超過 0.25。
5. 根據申請專利範圍第 2 項之組合物，其中氧化亞氮構成至少 0.3 莫耳百分比之混合物。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之組合物，其中氧化亞氮構成少於 5 莫耳百分比之組合物。
7. 根據申請專利範圍第 5 項之組合物，其中氧化亞氮構成少於 3 莫耳百分比之組合物。
8. 一種將具有至少一個可取代之氫原子之芳族化合物羥基化之方法，該方法包括使氧化亞氮與該芳族化合物之氣體混合物(氧化亞氮對芳族化合物之莫耳比小於 0.5)與觸媒接觸，及接著分離未反應之芳族化合物，同時在與氧化亞氮及芳族化合物之混合物中維持 4 至 80 莫耳百分比之惰性氣體，使得氧化亞氮、芳族與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂