

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：92135625

C 37/08 (2006.01)

※申請日期：92 年 12 月 16 日

※IPC 分類：

409/10 (2006.01)

壹、發明名稱：

37/08 - 0000

(中) 苯酚，丙酮， α -甲基苯乙烯及氧化丙烯之共製法，及其中所用之觸媒

(外) Co-production of phenol, acetone, alpha-methylstyrene and propylene oxide, and catalyst therefor

貳、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. 瑪格瑞特 哈瑞斯

(英) 1. HARRIS, MARGARET L.

地 址：(中) 美國德州海灣鎮海灣大道五二〇〇號

(英) 5200 Bayway Drive, Baytown, TX 77520, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 杜倫 拉分

(英) LEVIN, DORON

地 址：(中) 美國新澤西州安達爾威斯特契斯特泰瑞斯八十八號

(英) 88 Westchester Terrace, Annandale, NJ 08801, USA

2. 姓 名：(中) 喬斯 聖多史得本

(英) SANTIESTEBAN, JOSE G.

地 址：(中) 美國路易斯安那州貝頓路格堤鹿廣場一九二一八號

(英) 19218 Troon Court, Baton Rouge, LA 70810, USA

3. 姓 名：(中) 西 史密斯

(英) SMITH, C. MORRIS

地 址：(中) 美國德州西大學廣場坦里三七二六號

(英) 3726 Tangley, West University Place, TX 77005, U.S.A.

4. 姓 名：(中) 詹姆士 法丘立

地 址：(英) VARTULI, JAMES C.
(中) 美國賓州史材威爾巴特里特大道八十九號
(英) 89 Bartlett Drive, Schwenksville, PA 19473 , USA

肆、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：

【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 ; 2002/12/16 ; 10/320,237 ☒ 有主張優先權

地 址：(英) VARTULI, JAMES C.
(中) 美國賓州史材威爾巴特里特大道八十九號
(英) 89 Bartlett Drive, Schwenksville, PA 19473 , USA

肆、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：

【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 ; 2002/12/16 ; 10/320,237 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種苯酚、丙酮、 α -甲基苯乙烯和任意氧化丙烯之共製法；更特別是有關一種從氫過氧化枯烯製備苯酚、丙酮和 α -甲基苯乙烯之方法及觸媒。

【先前技術】

在合併苯酚和丙酮工廠中可藉由將氫過氧化枯烯(CHP)選擇性還原成二甲基苯基甲醇(DMPC)，AMS的水合形式，產生增加量之 α -甲基苯乙烯(AMS)。DMPC也已知為2-苯基-2-丙醇或二甲基苯基甲醇(DMBA)。小量的DMPC以枯烯至CHP的氧化作用之副產物產生。DMPC在酸性觸媒存在下進行脫水作用而產生AMS。一些苯酚製造商回收AMS，如果其以足夠量產生。其他苯酚製造商不回收AMS，但將其氫化回至枯烯而循環到氧化反應器。AMS的氫化作用可在苯酚工廠的蒸餾區回收AMS/枯烯流之後發生。作為一替代方法，全部裂解反應器流出物，包括所有的AMS可在工廠的蒸餾區分離苯酚和丙酮之前氫化，例如，美國專利第5,245,090號。

AMS工業上使用於多種應用中，特別是使用於某些共聚物和特用聚合物的製造中。此外，AMS發現作為精細化學品(例如不飽和AMS二聚物)之製備中的中間物之利用性。這些二聚物在共聚物例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯樹脂和苯乙烯-丁二烯橡膠之製備中作為分子量控制劑使

用。AMS 二聚物的氫化形式具有作為潤滑組成物中之成分的工業價值。

在增加從枯烯製造苯酚之 AMS 產率的嚐試中，已發展許多專利方法。這些方法典型地尋求經由次級反應將 AMS 的損失減到最少來增加 AMS 產率。一種方法採用多步驟方法：在逆向混合反應器中反應 CHP 和 DMPC 與硫酸以產生過氧化二異丙苯，其接著在高溫、柱塞流條件下進行分解以產生 AMS、苯酚和丙酮，例如美國專利第 4,358,618 號。經由次級反應將 AMS 的損失減到最少之替代方法採用多步驟法：在逆向混合反應器中分解 CHP，接著在已加入抑制劑例如丙酮及/或水控制 AMS 次級反應之後在柱塞流反應器中的 DMPC 之脫水作用，例如，美國專利第 5,998,677 和 5,463,136 號。然而，這些方法不會增加 AMS 的產率超過可在氧化劑單元中所產生的 DMPC 之完全脫水獲得的理論最大值。這些方法只尋求將 AMS 至重副產物的損失減到最少，和產生理論最大值之 70-80 % 的 AMS 產率，以離開氧化劑單元之 DMPC 為基準。

【發明內容】

本發明之方法提供一種藉由在適當的不均觸媒上一部分 CHP 流還原成 DMPC 來增加基於氧化劑流出物中的 DMPC 之理論最大值以上的 AMS 產率之方法。此具有提高量的 DMPC 之工業生產液流然後可進料至苯酚工廠的裂解單元，其中其餘的 CHP 進行酸-催化分解而成苯酚和丙

酮。在分解期間，酸性觸媒將 DMPC 脫水成 AMS。藉由控制 CH 還原成 DMPC 之分率，在工廠中所產生的 AMS 之量可連續地設定以滿足市場的需求。

本發明之方法也提供一種藉由在環氧化反應中使一部份 CHP 與外源的丙烯反應控制 AMS 產率之方法。在環氧化反應器中，一部分的 CHP 在環氧化觸媒存在下還原成 DMPC 且丙烯進行到氧化丙烯。氧化丙烯可以有價值的副產物回收。離開環氧化反應器之液體溶液具有提高量的 DMPC，且然後可進料至苯酚工廠的裂解單元，其中其餘的 CHP 進行酸-催化分解至苯酚和丙酮。在分解期間，酸性觸媒可將 DMPC 脫水成 AMS。藉由控制 CH 還原成 DMPC 之分率，在工廠中所產生的 AMS 之量可連續地設定以滿足市場的需求。

目前沒有存在一種允許苯酚製造商製造所要之 AMS 的方法。AMS 只可從在氧化反應器所產生的 DMPC 之脫水作用回收。目前的方法不允許當 DMPC 含量被氧化作用增加時，經由導致較高量之苯乙酮的不宜副反應的氧化作用來控制所產生之 DMPC 的量之彈性。很多將 AMS 的產率最大化的方法已揭示在專利文獻中，無論 AMS 是否以分離產物回收或氫化成枯烯且循環。找尋這些改良 AMS 產率的方法以藉由使用丙酮作為溶劑稀釋 AMS 或使用替代反應器組態將 AMS 的副反應減到最少。無論所使用之方法，目前該技藝工廠狀態的最大 AMS 產率典型地在 70-80% 基範圍內，以離開氧化反應器之 DMPC 為基準。

發明概述

本發明包括一種 AMS 與丙酮和苯酚之共製法，其包含步驟：在一種含氧流存在下氧化一種含枯烯之流以形成一種含 CHP 之流。一部分 CHP 流在觸媒，較佳非酸性觸媒存在下還原而形成一種含 DMPC 之流。含 DMPC 之流和其餘部分的該 CHP 流在觸媒，較佳酸性觸媒存在下轉化以形成一種含 AMS、丙酮和苯酚的產物流。AMS、丙酮和苯酚各從該產物流分離。在本發明中，CHP 還原到 DMPC 的量可從含 CHP 之流的約零改變到高至約 50 重量百分比。

本發明也包括一種共製 AMS 和氧化丙烯與丙酮及苯酚之方法，其包含步驟：在一種含氧流存在下氧化一種含枯烯之流以形成一種含 CHP 之流。一部分的 CHP 流可在環氧化觸媒和含丙烯之流存在下還原形成一種含 DMPC 和氧化丙烯之流。氧化丙烯從反應流分離而留下含 DMPC 之流。含 DMPC 之流和其餘部分的該 CHP 流在觸媒(較佳酸性觸媒)存在下轉化，以形成一種含 AMS、丙酮和苯酚之產物流。AMS、丙酮和苯酚，其各從該產物流分離。在本發明中，CHP 還原成 DMPC 的量可從包含 CHP 之流的約零改變到高至約 50 重量百分比。

本發明進一步包括一種將氫過氧化枯烯還原成二甲基苯基甲醇之非酸性觸媒，該觸媒包含金屬和觸媒載體，較佳受載於氧化鋯或鋁磷酸鹽(aluminophosphates)上之鈷。

較佳具體實施例之詳細說明

圖 1 表示本發明作為苯酚、丙酮和 AMS 之共製法的處理流程之具體實施例的概要流程圖。流 10 中的枯烯進料至氧化反應器 101，其中 CHP 係藉由反應枯烯與以流 12 進料之來自空氣的氧製備。可加入幫助枯烯的氧化作用之引發劑為流 13。較佳地，這些引發劑可為有機氫過氧化物例如 CHP、三級-丁基過氧化氫、乙基苯過氧化氫、或相似物。或者，這些引發劑可為催化有機烴之氧化作用的已知偶氮基類自由基引發劑或過氧基類自由基引發劑。該等可使用於本發明方法中的偶氮基類自由基引發劑和過氧基類自由基引發劑的例子分別描述在聚合物科學和工程學的百科全書，第 2 冊，第 143 頁及以下，1985，和第 2 冊，第 1 頁以下，1988。CHP 流 14，包含 DMPC 和苯乙酮，與未反應枯烯可藉由在處理流程 1 的裂解區(未顯示)之前除去一部分未反應枯烯來濃縮。

在本發明一具體實施例中，其中增加量的 AMS 與苯酚和丙酮一起產生，CHP 流 14 然後分裂成流 15 和 16，且根據所要之 AMS 工廠輸出設定分裂比 $\alpha = 16/15$ 。流 16 進料至還原反應器 103 中，其中一部分的流 16 中之 CHP 在適當觸媒上還原成 DMPC。離開還原反應器之流 17 具有增加濃度的 DMPC，相對於 CHP 流 14。較佳，為了將在還原反應器 103 中之 CHP 到苯酚和丙酮的轉化減到最少，其中所用的觸媒可為一種由非酸性或低酸性觸媒載體

和金屬所組成之不均觸媒。非酸性或低酸性觸媒載體包括(但不限制於)矽石、氧化鋁、結晶或無定形鋁磷酸鹽；第 4 族金屬氧化物，例如氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛，及其混合物；和以 MCM-41 為例之中孔分子篩。沈積在該觸媒載體上之金屬包括(但不限制於)第 8 族、第 9 族、或第 10 族過渡金屬，例如鈷、鐵、鎳或其混合物；第 2 族金屬、例如鎂、鈣、鋇或其混合物；第 1 族金屬、例如鋰、鈉、鉀、及其混合物；第 3 族金屬、例如釷、釷、鏷或其混合物；或混合物及/或上述之組合。使用在本專利申請案之族數係得自使用 CRC 手冊化學和物理，第 79 版，CRC 出版部，Boca Raton，佛羅里達(1998)中所述之 IUPAC 公式的元素週期表。

更佳，該等不均觸媒可為在載體上之第 8 族、第 9 族、或第 10 族過渡金屬，例如受載在第 4 族金屬氧化物(例如氧化鋯)上的鈷或受載在鋁磷酸鹽上之鈷，如揭示在討論於下之實例 1 和 3。這些混合之金屬氧化物可藉由該等熟習該項技術者已知的典型方法例如浸漬、初基濕潤或離子交換製備，或他們可藉由從溶解鹽溶液共沈澱金屬氧化物而製備。

流 15 和 17 進料至第一個裂解反應器 102，其中酸性觸媒將 CHP 分解成苯酚和丙酮，及將 DMPC 脫水成 AMS。酸性觸媒可為液相，例如硫酸，經由流 18 進料。較佳地，觸媒可為能夠將氫過氧化物分解成醇和酮之固相，例如固體酸性觸媒。該等固體酸性觸媒包括藉由在至

少 400℃ 之溫度下煅燒第 4 族金屬氧化物的來源和第 6 族金屬之氧基陰離子的來源產生之觸媒，如美國專利第 6,169,215 號所揭示；硫酸化過渡金屬氧化物，如美國專利第 6,169,216 號所揭示；及鈾和第 4 族金屬的混合金屬氧化物，如美國專利第 6,297,406 號所揭示。美國專利第 6,169,215；6,169,216；和 6,297,406 之揭示以引用之方式全部合併在本文中。來自裂解反應器 102 之流出物，流 19，係由苯酚、丙酮、AMS、苯乙酮、枯烯和一些從次級反應產生的重成分(heavies)組成。

在本文所述的任何一個具體實施例中爲了將重成分的形成減到最少，最好在裂解反應器中稀釋 AMS。一可能稀釋流爲產物本身。如果第一個裂解反應器 102 以固體酸性觸媒，例如該等描述在美國專利第 6,169,215；6,169,216；和 6,297,406 中者操作，於塞流反應器組態，希望在入口中具有儘可能低的 AMS 濃度，以將 AMS 之次級反應減到最少。爲了達成此目標，希望將稀釋流 23 中的 AMS 減到最少。此可藉由氫化一部分的流出物流 19 作爲流 20 達成。流 20 在氫流 22 和氫化觸媒(未顯示)存在下於氫化反應器 104 中氫化。

較佳地，使用於氫化反應器 104 中的氫化觸媒包括氫化成分和觸媒載體。氫化觸媒的氫化成分可衍生自第 8 族、第 9 族或第 10 族過渡金屬，例如鉑、銱、銲、鈮、銻、釷、鎳、鈷、鐵和其二或更多的混合物。較佳金屬爲鈮和鉑。第 8 族、第 9 族或第 10 族過渡金屬可任意地和

第 14 族金屬，較佳錫，及/或第 7 族金屬，較佳銻及/或錳混合。其他在該技藝已知能夠作用如氫化成分的金屬包括(但不限制於)，第 6 族金屬，例如鎢，和鉬和第 2 族金屬，例如銅、銀和金，單獨或組合。氫化成分的量可在總觸媒之 0.001 到 30 重量%的範圍，較佳從 0.01 到 5 重量%。氫化成分可在載體材料上交換，浸漬在其中或與其物理混合。適當觸媒載體材料為在該藝中已知者，例如，氧化鋁、矽石、黏土、碳、氧化鋯、氧化鈦和中孔分子篩，以 MCM-41 類材料為例和其混合物。

稀釋流 23 可完全進料至第一個裂解反應器 102 的前端。或者，稀釋流 23 可以一或更多著延著床之長度的階段進料以提供必需的稀釋效果。設定分裂比 $\beta = 20/21$ 以提供必需的稀釋劑以將重成分的形成減到最少。增加的 β 減少在裂解反應器(等)中所產生的重成分的量，但在可回收 AMS 的損失之成本下如此做。除提供裂解反應器必需的稀釋之外，流 23 可在進入第一個裂解反應器 102 之前冷卻以幫助從反應器移除熱。作為替代稀釋劑，或除產物環循之外，來自丙酮塔 113 的丙酮可以流 29 回到裂解反應器中。

來自第一個裂解反應器 102 之流 21 可送到第二個裂解反應器 105。第二個裂解反應器 105 可在與第一個裂解反應器 102 相同或不同的條件下操作。例如，第二個裂解反應器 105 可在高於第一個裂解反應器 102 之溫度下操作。第二個裂解反應器 105 將典型地為一種柱塞流反應

器，且可或不包含觸媒床。如果液體酸例如硫酸使用在第一個裂解反應器 102，有足夠酸度殘餘在流 21 中以催化在第二個裂解反應器 105 中的必需反應。在一較佳具體實施例中，第二個裂解反應器 105 包含固體酸性觸媒，例如該等在美國專利第 6,169,215；6,169,216；和 6,297,406 號中所描述者。第二個裂解反應器 105 用以分解任何可在第一個裂解反應器 102 中形成的過氧化二異丙苯，和將任何剩餘的 CHP 轉化成苯酚和丙酮。在一替代具體實施例中，一系列之二或更多的反應器可用於 CHP 之最後轉化，和在各反應器床之前可或不加入一種稀釋劑例如丙酮。

在本發明一替代具體實施例中，可操作處理流程 1 以製備具有最小量的所產生之 AMS 的苯酚和丙酮。當以此模態操作時，分裂比 α 為零，其中所有的 CHP 流 14 進料至第一個裂解反應器 102(如流 15)，藉此繞道還原反應器 103。然後稀釋流 23，和任意流 29，連同流 15 在酸性觸媒存在下一起進料至第一個裂解反應器 102，其中 CHP 分解成苯酚和丙酮。該酸性觸媒較佳為一種能夠分解有機過氧化物的固體酸性觸媒，例如該等上述所揭示者。在此具體實施例中流出物流 19 主要由苯酚、丙酮、枯烯和小量的 AMS 和重成分組成。稀釋流 23 係藉由氫化流 20，部分之流出物流 19，在氫化反應器 104 中使用適當的氫化觸媒，例如該等上述所揭示者而形成。流 21，其餘部分之流出物流 19，然後可進料至次級裂解反應器 105 以進

一步轉化，如果需要。

在本發明另一具體實施例中，二-床、單一反應器(未顯示)可使用於還原和裂解，因為 DMPC 形成和 CHP 裂解的反應溫度相似。頂床可包含不將顯著量的 CHP 轉化成苯酚和丙酮的不均觸媒，如上述討論，以產生 DMPC 至所要的 AMS 產率。底床可包含適當酸性觸媒以將其餘 CHP 分解成苯酚的和丙酮且將 DMPC 脫水成 AMS。

而如上述所討論的，在裂解反應器 102 和 105 中最好使用固體觸媒，利用液體酸例如硫酸完成 CHP 的分解(未顯示)在本發明的範圍內。如果使用液體酸，在工廠的回收區之前將需要中和步驟。該類中和步驟可使用液體鹼或離子交換樹脂或相似物，如該等熟習該項技術者已知的。

有許多該等熟習該項技術者已知用於分離個別成分和離開工廠裂解區之流 24 的方法。下列蒸餾流程只為說明的目而提出。來自裂解反應器 105 之流 24 送到粗丙酮塔 110，其中丙酮和輕成分與苯酚和重成分分離。塔頂餾出物流 25 送到輕頂塔 112，其中移除輕化合物例如乙醛為流 26。來自頂塔的塔底物，流 27 進料至精煉丙酮塔 113，其中產物規格丙酮回收為流 28。來自粗丙酮塔 110 的塔底物，流 31，包含苯酚及一些 AMS、枯烯、苯乙酮和重成分，進料至重端塔 114，其中重成分分離為流 33。塔頂餾出物流 32 進料至烴移除塔 115，其中分離剩餘的 AMS 和枯烯與苯酚和通到 AMS 回收區為流 34。粗苯酚產物，流 35，進料至苯酚最終塔 116，其中產物規格苯酚塔

頂回收為流 36。AMS 及枯烯流 30 和 34 進料至 AMS 回收塔 117，其中 AMS 回收為產物流 39，而枯烯為流 38 回到氧化劑反應器 101。

藉由控制分裂比 α 和 B，在工廠中產生之 AMS 的量可連續地設定，含 CHP 之流的從約零到約 50 重量%；較佳含 CHP 之流的從約零到約 30 重量%；更佳含 CHP 之流的從約零到約 20 重量%；和最佳含 CHP 之流的從約零到約 15 重量%以滿足市場對 AMS 的需求。

圖 2 表示本發明作為氧化丙烯、AMS、苯酚和丙酮之共製法的處理流程 40 之另一具體實施例的概要流程圖。流 41 中的枯烯進料至氧化反應器 101，其中 CHP 係藉由反應枯烯與以流 42 進料之來自空氣的氧製備。可加入幫助枯烯的氧化作用之引發劑為流 43。較佳地，這些引發劑可為有機氫過氧化物例如 CHP、三級-丁基過氧化氫、乙基苯過氧化氫、或相似物。或者，這些引發劑可為催化有機烴之氧化作用的已知自由基引發劑例如偶氮基類自由基引發劑或過氧基類自由基引發劑，如上述與處理流程 1 相關者。CHP 流 45，包含 DMPC 和苯乙酮，與未反應枯烯可藉由在處理流程 40 的裂解區之前除去一部分未反應枯烯來濃縮。

CHP 流 45 然後分裂成流 46 和 47，且根據所要之 AMS 工廠輸出設定分裂比 $\alpha = 47/46$ 。流 47 進料至環氧化反應器 120，其中流 47 中之一部分的 CHP 與含丙烯進料流 44 反應以產生氧化丙烯為產物流 70。在環氧化反應期

提供必需的稀釋劑以將重成分的形成減到最少。增加的 β 減少在裂解反應器(等)中所產生的重成分的量，但在可回收 AMS 的損失之成本下如此做。作為替代稀釋劑，或除產物環循之外，來自丙酮塔 113 的丙酮可以流 59 回到裂解反應器中。

來自第一個裂解反應器 102 之流 51 可送到第二個裂解反應器 105。第二個裂解反應器 105 可在與第一個裂解反應器 102 相同或不同的條件下操作。例如，第二個裂解反應器 105 可在高於第一個裂解反應器 102 之溫度下操作。裂解反應器 105 將典型地為一種柱塞流反應器，且可或不包含觸媒床。如果液體酸例如硫酸使用在第一個裂解反應器 102，有足夠酸度殘餘在流 51 中以催化在反應器 105 中的必需反應。在一較佳具體實施例中，裂解反應器 105 包含固體酸性觸媒，例如該等在美國專利第 6,169,215；6,169,216；和 6,297,406 號中所描述者。裂解反應器 105 用以分解任何可在第一個裂解反應器 102 中形成的過氧化二異丙苯，和將任何剩餘的 CHP 轉化成苯酚和丙酮。在一替代具體實施例中，一系列之二或更多的反應器可用於 CHP 之最後轉化，和在各反應器床之前可或不加入一種稀釋劑例如丙酮。

而如上述所討論的，裂解反應器 102 和 105 中最好使用固體觸媒，利用液體酸例如硫酸完成 CHP 的分解在本發明的範圍內。如果使用液體酸，在工廠的回收區之前將需要中和步驟(未顯示)。該類中和步驟可使用液體鹼或離

子交換樹脂或相似物，如該等熟習該項技術者已知的。

有許多該等熟習該項技術者已知用於分離個別成分和離開工廠裂解區之流 54 的方法。下列蒸餾流程只為說明的目而提出。來自裂解反應器之流 54 送到粗丙酮塔 110，其中丙酮和輕成分與苯酚和重成分分離。塔頂餾出物流 55 送到輕頂塔 112，其中移除輕化合物例如乙醛為流 56。來自頂塔的塔底物，流 57 進料至精煉丙酮塔 113，其中產物規格丙酮回收為流 58。來自粗丙酮塔 110 的塔底物，流 61，包含苯酚及一些 AMS、枯烯、苯乙酮和重成分，進料至重端塔 114，其中重成分分離為流 53。塔頂餾出物流 62 進料至烴移除塔 115，其中分離剩餘的 AMS 和枯烯與苯酚和通到 AMS 回收區為流 64。粗苯酚產物，流 65，進料至苯酚最終塔 116，其中產物規格苯酚塔頂回收為流 86。AMS/枯烯流 60 和 64 進料至 AMS 回收塔 117，其中 AMS 回收為產物流 69，而枯烯為流 68 回到氧化劑反應器 101。

藉由控制分裂比 α 和 B，在工廠中產生之 AMS 的量可連續地設定，含 CHP 之流的從約零到約 50 重量%；較佳含 CHP 之流的從約零到約 30 重量%；更佳含 CHP 之流的從約零到約 20 重量%；和最佳含 CHP 之流的從約零到約 15 重量%以滿足市場對 AMS 的需求。此外，產生氧化丙烯，一種高價值產物。

【實施方式】

現將以參考下列實例更詳細地描述本發明。對於處理流程 1，需要一種適合使用於反應器 103 的不均觸媒。實例 1 和 3 將描述該類觸媒的合成。實例 2 和 4 描述這些觸媒於 CHP 還原至 DMPC 的用途。

實例 1

使用混合製備一種包含 500 克水、45 克濃磷酸、117 克硝酸鈷，和 75 克濃硫酸的溶液。製備另一包含 1600 克水和 300 克硫酸鋁的溶液。合併這二種溶液且攪拌。鈷/鋁/磷的莫耳比為 1/8/1。產物的 pH 以加入硫酸的 50 重量 % 溶液調節到 9。材料放置在聚丙烯瓶中且在蒸氣箱 (100 °C) 中放置 48 小時。然後將材料過濾，洗滌，和在約 85 °C 乾燥。部分材料空氣煅燒至 540 °C 經六小時。元素分析和物理性質如表 I 所示。

表 I

元 素	重 量 %
Co	7.1
Al	25.3
P	3.4
表面積， m^2/g	145

部分上述材料以硝酸銨的 0.1N 溶液 (100 毫升之 0.1N 硝酸銨溶液對 10 克煅燒材料)。此處理以新鮮溶液進行總

共四次。然後被過濾，洗滌，和在約 85℃ 乾燥材料。部分部分材料空氣煅燒至 540℃ 經六小時。此材料表面積為 310 m²/g。

實例 2

250 毫升之安裝冷凝器、攪拌器和滴液漏斗且位於用於溫度控制之水浴的圓底燒瓶內，進料 100.0 克丙酮和 1.00 克實例 1 之觸媒的混合物。混合物加熱到回流 (57℃) 並攪拌，和以約 2 克/分鐘的速率逐滴加入 50.0 克的 80 重量 % CHP 溶液 (分析為 80.8 重量 % CHP，7.7 重量 % 枯烯，6.9 重量 % DMPC，2.1 重量 % 苯乙酮)。加入 CHP 溶液之後，在一定間隔抽出反應物溶液的小樣品 (約 0.2 毫升)，過濾，和以氣相色層分析法 (GC) 分析。

下表 II 顯示在完成 CHP 之加入之後 1 和 3 小時反應物溶液的組成 (重量 %)。為了分析表 II 中的數據，提供下列定義：

CHP 轉化率 (%) = (重量 % CHP_{進料} - 重量 % CHP_{產物}) / (重量 % CHP_{進料})

DMPC 之 % 增加 = (重量 % DMPC_{產物} - 重量 % DMPC_{進料}) / (重量 % DMPC_{進料})

表 II

	進 料	1 小 時	3 小 時
丙 酮	66.67	66.97	66.72
枯 烯	2.56	2.41	2.31
苯 酚	0.09	0.05	0.06
α - 甲 基 苯 乙 烯	0.07	0.15	0.16
苯 乙 酮	0.70	1.57	1.97
DMPC	2.36	5.65	7.67
氫 過 氧 化 枯 烯	26.93	22.53	20.71
CHP 轉 化 率		16.4 %	23.1 %
DMPC 之 % 增 加		152.4 %	225.2 %

上 述 實 例 顯 示 Co/Al/PO_4 觸 媒 將 CHP 還 原 成 DMPC。
 觸 媒，為 非 酸 性，對 於 將 CHP 分 解 成 苯 酚 和 丙 酮 是 非 活
 性 的。

實 例 3

二 百 五 十 克 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 88 克 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 溶 解 在 1.5 升 的 蒸 餾 水 中 並 攪 拌。製 備 另 一 包 含 130 克 濃
 NH_4OH 和 1.6 升 蒸 餾 水 的 溶 液。使 用 噴 嘴 混 合 以 50 毫 升 /
 分 鐘 的 速 率 合 併 這 二 個 溶 液。最 後 組 成 物 的 pH 藉 由 加 入
 濃 氫 氧 化 銨 調 節 到 約 9。然 後 將 此 漿 料 放 在 聚 丙 烯 瓶 中 和
 在 蒸 氣 箱 (100°C) 中 放 置 72 小 時。藉 由 過 濾 回 收 所 形 成 的
 產 物，以 過 量 水 洗 滌，和 於 85°C 乾 燥 過 夜。部 分 的 此 觸

媒在流動空氣中煅燒至 800℃ 經 3 個小時以形成具有 20 重量 % Co 之觸媒。

實例 4

250 毫升之安裝冷凝器、攪拌器和滴液漏斗且位於用於溫度控制之水浴的圓底燒瓶內，進料 100.0 克丙酮和 1.00 克實例 3 之觸媒的混合物。混合物加熱到回流 (57℃) 並攪拌，和以約 2 克/分鐘的速率逐滴加入 50.0 克的 80 重量 % CHP 溶液 (分析為 80.8 重量 % CHP，7.7 重量 % 枯烯，6.9 重量 % DMPC，2.1 重量 % 苯乙酮)。加入 CHP 溶液之後，在一定間隔抽出反應物溶液的小樣品 (約 0.2 毫升)，過濾，和以 GC 分析。

下表 III 顯示在完成 CHP 之加入後 1 和 3 小時反應物溶液的組成 (重量 %)。

表 III

	進 料	1 小 時	3 小 時
丙 酮	66.67	67.37	67.32
枯 烯	2.56	2.27	2.20
苯 酚	0.09	0.04	0.03
α - 甲 基 苯 乙 烯	0.07	0.13	0.13
苯 乙 酮	0.70	2.29	2.43
DMPC	2.36	8.52	9.95
氫 過 氧 化 枯 烯	26.93	19.17	17.48
CHP 轉 化 率		28.8 %	35.1 %
DMPC 之 % 增 加		261.2 %	321.9 %

上 述 實 例 顯 示 Co/ZrCO_2 觸 媒 將 CHP 還 原 成 DMPC。
 觸 媒，為 非 酸 性，對 於 將 CHP 分 解 成 苯 酚 和 丙 酮 是 非 活
 性 的。

實 例 5

實 例 1 和 3 之 觸 媒 適 合 使 用 於 處 理 程 1 中 的 反 應 器
 103。藉 由 調 節 分 裂 比 α ，和 使 用 溫 度 和 接 觸 時 間 之 處 理
 參 數 控 制 轉 化 率，改 變 CHP 流 14 可 被 還 原 到 DMPC 的 百
 分 比。為 了 說 明，處 理 流 程 1 的 物 料 平 衡 顯 示 在 表 IV
 中，其 中 還 原 之 CHP 的 量 在 0 和 12 重 量 % 之 間 改 變。

表 IV

還原之 % CHP	0	5	7	11.8
苯酚產率 (%)	94.1	88.9	86.8	81.8
AMS 產率 (%)	80	171.6	208.2	296.1
AMS/苯酚 (%)	3.5	8	10	15

表 IV 中所顯示的苯酚產率為所產生之苯酚的量如進料到 101 之被轉化的枯烯。表 IV 中所顯示的 AMS 產率為在工廠中所產生 AMS 的量，相對於在氧化步驟中所產生之 DMPC 的量。如表 IV 中所顯示，藉由將還原之 CHP 的量從零改變到約 12%，在工廠中所產生之 AMS 對苯酚的比可從 3.5% 改變到約 15%。

如該等熟習該項技術者已知的，有許多影響苯酚工廠之產率的因素。在苯酚的製造中有許多處理步驟，如處理流程 1 和 40 所舉例說明的，其影響總製造產率。為了此實例之說明，已要求下列選擇性。在氧化作用步驟中，在反應器 101 中枯烯對到 CHP 的選擇性為約 95%。非 CHP-氧化產物至 DMPC 的選擇性為約 83%。在第一個裂解反應器 102 和第二裂解反應器 105 中，至苯酚和丙酮之選擇性為約 99.5%。在脫水反應中至 AMS 的選擇性為約 80%。其餘 20% 之 AMS 轉化成 AMS 二聚物和 p-枯烯基苯酚。

如表 IV 中所示，苯酚和 AMS 產率為在還原反應器 103 中被還原之 CHP 的函數。約 7% 之在氧化反應器 101

中所產生之 CHP 的還原作用表示約 10% 之 AMS 產率相對於由工廠所產生之苯酚的量，表示 200% 過量的產率，其大於沒有使用還原反應器所產生者兩倍。

所產生之額外 DMPC 與還原 CHP 的方法無關。結果，AMS 產率同樣與 DMPC 是否經由如圖 1 之流程的還原反應或如圖 2 的流程所示的環氧化反應形成無關。

【圖式簡單說明】

圖 1 為苯酚、丙酮和 AMS 之共製法的處理流程之概要流程圖。

圖 2 為苯酚、丙酮、AMS 和氧化丙烯之共製法的處理流程的概要流程圖。

主要元件對照表

10、12、13、15、16、17、18、19、20、21、24、
26、27、28、29、31、33、35、36、37、38 流
14 CHP 流
22 氫流
23 稀釋流
25 塔頂餾出物流
30、34 枯烯流
32 塔頂餾出物流
39 產物流
101 氧化反應器

(22)

102 第一個裂解反應器

103 還原反應器

104 氫化反應器

105 第二個裂解反應器

110 粗丙酮塔

112 輕頂塔

113 丙酮塔

114 重端塔

115 烴移除塔

116 苯酚最終塔

117 AMS 回收塔

45 CHP 流

49 流出物流

52 氫進料流

53 稀釋流

55 塔頂餾出物流

60、64 枯烯流

62 塔頂餾出物流

69 產物流

70 產物流

伍、中文發明摘要

發明之名稱：苯酚,丙酮, α -甲基苯乙烯及氧化丙烯之共製法,及其中所用之觸媒

揭示一種製備 α -甲基苯乙烯、丙酮及苯酚之方法，其中所產生之 α -甲基苯乙烯的量可藉由將一部分氫過氧化枯烯選擇性轉化成二甲基苯基甲醇， α -甲基苯乙烯的水合形式來控制。如此所產生之二甲基苯基甲醇一旦在苯酚工廠的酸裂解單元中脫水將導致 α -甲基苯乙烯之增加產生。藉由控制氫過氧化枯烯還原至二甲基苯基甲醇的分率，在工廠中所產生之 α -甲基苯乙烯的量可連續設定以滿足市場對 α -甲基苯乙烯的需求。也揭示一種用於還原氫過氧化枯烯之非酸性觸媒。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

CO-PRODUCTION OF PHENOL, ACETONE, ALPHA-METHYLSTYRENE AND PROPYLENE OXIDE, AND CATALYST THEREFOR

A process is disclosed for producing α -methylstyrene, acetone, and phenol wherein the amount of α -methylstyrene produced may be controlled by selectively converting a portion of the cumene hydroperoxide to dimethyl phenyl carbinol, the hydrated form of α -methylstyrene. The dimethyl phenyl carbinol thus produced will lead to increased production of α -methylstyrene upon dehydration in the acid cleavage unit of the phenol plant. By controlling the fraction of the cumene hydroperoxide reduced to dimethyl phenyl carbinol, the amount of α -methylstyrene produced in the plant can be continuously set to meet the demand of the market for α -methylstyrene. Also disclosed is a non-acidic catalyst for reduction of cumene hydroperoxide.

圖1

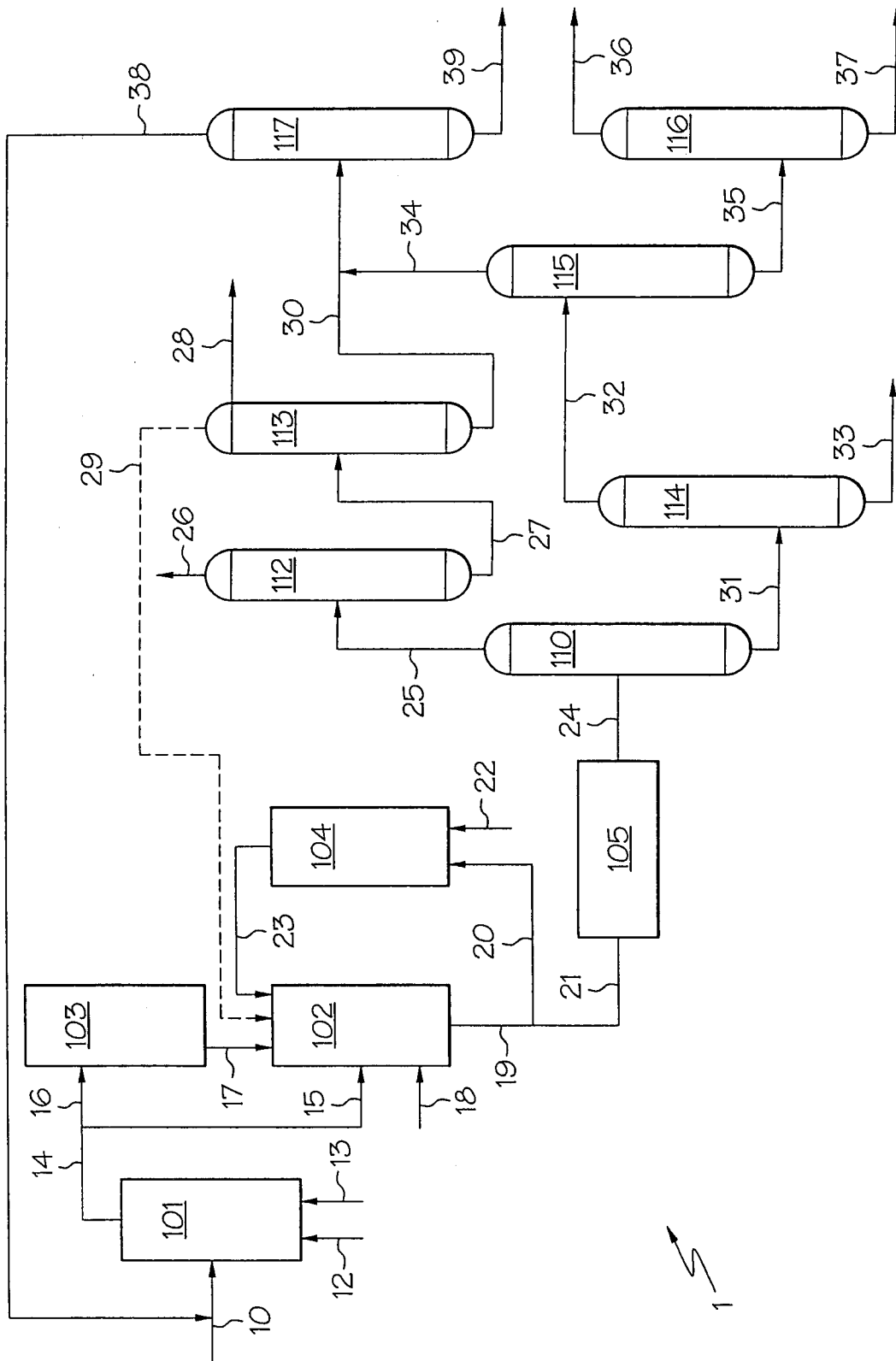
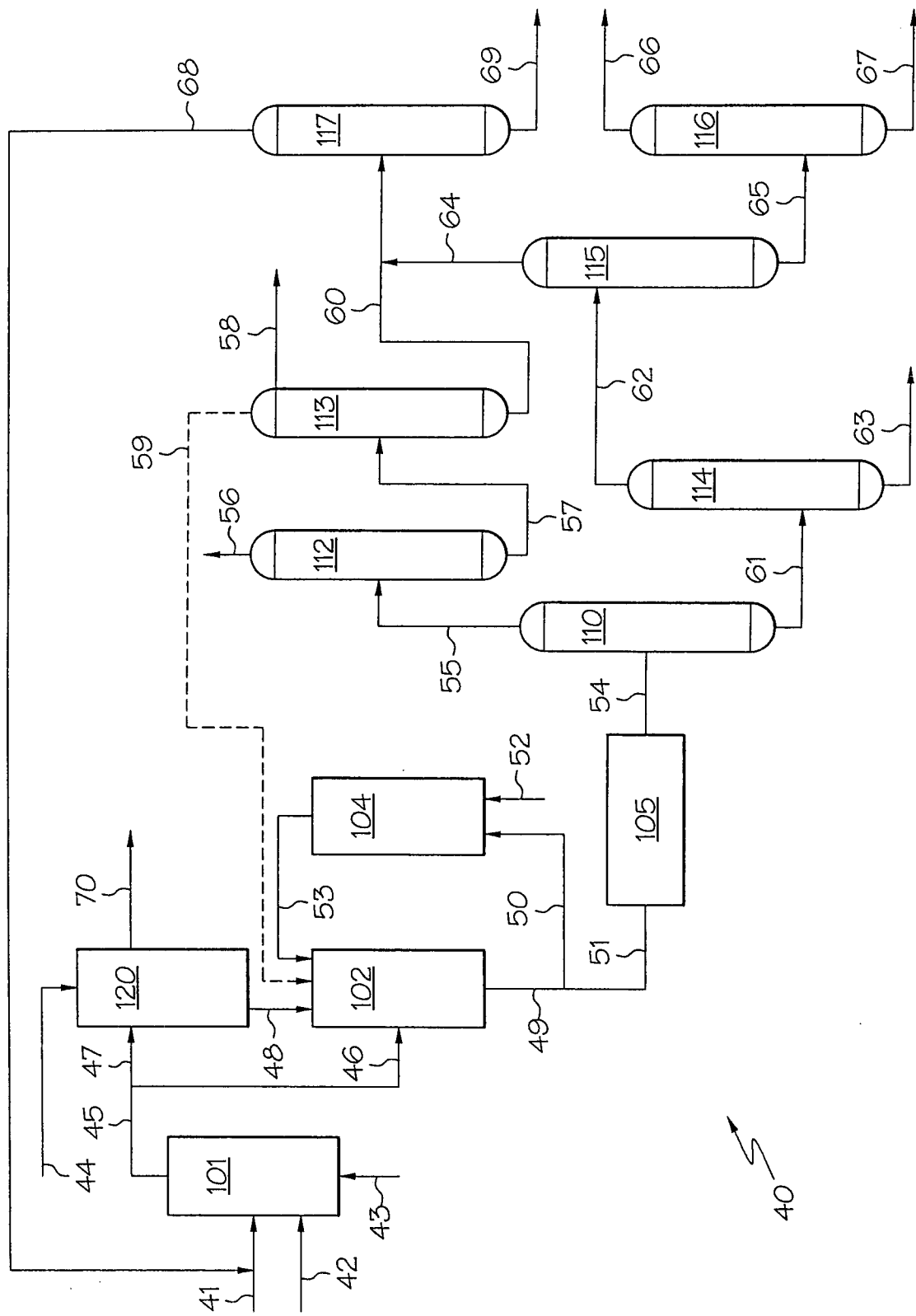


圖2



柒、（一）、本案指定代表圖為：第 1 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10、12、13、15、16、17、18、19、20、21、24、26、27、28、29、31、33、35、36、37、38 流，14 CHP 流，22 氫流，23 稀釋流，25 塔頂餾出物流，30、34 枯烯流，32 塔頂餾出物流，39 產物流，101 氧化反應器，102 第一個裂解反應器，103 還原反應器，104 氫化反應器，105 第二個裂解反應器，110 粗丙酮塔，112 輕頂塔，113 丙酮塔，114 重端塔，115 烴移除塔，116 苯酚最終塔，117 AMS 回收塔

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

97.11.12
年 月 日修正

間，CHP 在適當觸媒上還原成 DMPC，適當的環氧化觸媒包括受載在矽石上或鉬的鈦。較佳地，該等環氧化觸媒可為該等揭示在美國專利第 6,114,551 號(以引用之方式合併在本文中)的觸媒。因此，離開還原反應器之流 48 具有增加濃度的 CHP，相對於 DMPC 流 45。流 48 和 46 進料至第一個裂解反應器 102，其中酸性觸媒將 CHP 分解成苯酚和丙酮，且將 DMPC 脫水成 AMS。較佳，適當酸性觸媒，例如混合的金屬氧化物，與該等上述相關處理流程 1 所揭示者相同。來自第一個裂解反應器 102 之流出物流主要由苯酚、丙酮、AMS、苯乙酮、枯烯，和一些從次級反應所產生的重成分組成。

為了將重成分的形成減到最少，最好在裂解反應器中稀釋 AMS。一可能的稀釋流為產物本身。如果第一個裂解反應器 102 以柱塞流反應器組態使用酸性觸媒操作，希望在入口中具有儘可能低的 AMS 濃度，以將 AMS 之次級反應減到最少。為了達成此目標，希望將稀釋流 53 中的 AMS 減到最少。此可藉由氫化一部分的流出物流 49 作為流 50 達成。流 50 在氫流 52 和氫化觸媒(未顯示)存在下於氫化反應器 104 中氫化。

使用於氫化反應器 104 中的適當觸媒包括貴金屬例如受載於載體上之鈀和鉑，如上述所揭示其可為或不為酸性。稀釋流 53 可完全進料至第一個裂解反應器 104 的前端。或者，稀釋流 53 可以一或更多著延著床之長度的階段進料以提供必需的稀釋效果。設定分裂比 $\beta = 50/51$ 以

拾、申請專利範圍

附件 4A：

第 92135625 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 97 年 11 月 12 日修正

1. 一種製備 α -甲基苯乙烯、丙酮及苯酚之方法，其包含下列步驟：

(a) 在一種含氧流存在下氧化一種含枯烯之流以形成一種含氫過氧化枯烯之流，

(b) 在觸媒存在下反應該包含氫過氧化枯烯之流的第一部分以形成一種含二甲基苯基甲醇之流，和

(c) 回收一種藉由在酸性觸媒存在下使該包含二甲基苯基甲醇之流和其餘部分之該氫過氧化枯烯流接觸所形成的包含 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚之產物流。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(c)包括在該酸性觸媒存在下使該包含二甲基苯基甲醇之流、該氫過氧化枯烯流和稀釋流接觸。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該稀釋流為丙酮。

4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之方法，其中步驟(c)尚包括在氫化觸媒存在下使部分之該產物流與氫接觸以形成該稀釋流。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化步驟(a)包括在引發劑存在下氧化該含枯烯之流。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該引發劑係選自氫過氧化枯烯、三級-丁基過氧化氫、乙基苯過氧化氫、偶氮基類自由基引發劑、過氧基類自由基引發劑和其混合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該步驟(b)的觸媒由金屬和觸媒載體組成。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該金屬係選自、第 1 族金屬、第 2 族金屬、第 3 族金屬、第 8 族過渡金屬、第 9 族過渡金屬、第 10 族過渡金屬和其混合物。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其中該觸媒載體係選自矽石、氧化鋁、結晶或無定形鋁磷酸鹽(aluminophosphates)、第 4 族金屬氧化物、中孔分子篩和其混合物。

10. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該金屬為鈷且該觸媒載體為氧化鋁。

11. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該金屬為鈷且該觸媒載體為鋁磷酸鹽。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該步驟(c)的酸性觸媒係選自液體觸媒和固體酸觸媒。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該酸性觸媒為硫酸。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該酸性觸媒為一種選自被第 6 族金屬氧化物改質的第 4 族金屬氧化物、硫酸化過渡金屬氧化物、氧化鈾和第 4 族金屬氧化物

的混合金屬氧化物及其混合物的固體酸觸媒。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該酸性觸媒包含在固定床反應器中。

16. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該氫化觸媒由氫化成分和觸媒載體組成。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該氫化成分係選自第 6 族金屬、第 7 族金屬、第 8 族金屬、第 9 族金屬、第 10 族金屬、第 11 族金屬和其混合物。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中該氫化成分為鈀或鉑。

19. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該觸媒載體係選自氧化鋁、矽石、黏土、碳、氧化鋯、氧化鈦、中孔分子篩和其混合物。

20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在反應步驟 (b) 中該第一部分之該含氫過氧化枯烯之流，為該含氫過氧化枯烯之流的從高於零至約 50 重量百分比。

21. 如申請專利範圍第 20 項之方法，其中在反應步驟 (b) 中該第一部分之該含氫過氧化枯烯之流，為該含氫過氧化枯烯之流的從高於零至約 15 重量百分比。

22. 一種製備 α -甲基苯乙烯、氧化丙烯、丙酮及苯酚之方法，其包含下列步驟：

(a) 在一種含氧流存在下氧化一種含枯烯之流以形成一種含氫過氧化枯烯之流，

(b) 在環氧化觸媒存在下反應丙烯流和該含氫過氧化

枯烯之流的第一部分以形成一種含二甲基苯基甲醇之流和包含氧化丙烯之第一產物流；

(c) 回收藉由在酸性觸媒存在下使該包含二甲基苯基甲醇之流和其餘部分之該氫過氧化枯烯流接觸所形成的包含 α -甲基苯乙烯、丙酮和苯酚之第二產物流。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中步驟(c)包括在該酸性觸媒存在下使該包含二甲基苯基甲醇之流、其餘部分之該氫過氧化枯烯流和稀釋流接觸。

24. 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該稀釋流為丙酮。

25 如申請專利範圍第 23 項之方法，其中步驟(c)尚包括在氫化觸媒存在下使一部分之該產物流與氫接觸。

26. 如申請專利範圍第 25 項之方法，其中該氫化觸媒由氫化成分和觸媒載體組成。

27. 如申請專利範圍第 26 項之方法，其中該氫化成分係選自第 6 族金屬、第 7 族金屬、第 8 族金屬、第 9 族金屬、第 10 族金屬、第 11 族金屬和其混合物。

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中該氫化成分為鈀或鉑。

29. 如申請專利範圍第 26、27 或 28 項之方法，其中該觸媒載體係選自氧化鋁、矽石、黏土、碳、氧化鋯、氧化鈦、中孔分子篩系列和其混合物。

30. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該氧化步驟(a)包括在引發劑存在下氧化該含枯烯之流。

31. 如申請專利範圍第 30 項之方法，其中該引發劑係選自氫過氧化枯烯、三級-丁基過氧化氫、乙基苯過氧化氫、偶氮基類自由基引發劑、過氧基類自由基引發劑和其混合物。

32. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該步驟(b)的環氧化觸媒係選自受載於矽石上之鈦和受載於鉬上之鈦。

33. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該步驟(c)的酸性觸媒係選自液體觸媒和固體酸觸媒。

34. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該酸性觸媒為硫酸。

35. 如申請專利範圍第 33 項之方法，其中該酸性觸媒為一種選自被第 6 族金屬氧化物改質的第 4 族金屬氧化物、硫酸化過渡金屬氧化物、氧化鈰和第 4 族金屬氧化物的混合金屬氧化物及其混合物的固體酸觸媒。

36. 如申請專利範圍第 35 項之方法，其中該固體酸觸媒包含在固定床反應器中。

37. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中在反應步驟(b)中該第一部分之該含氫過氧化枯烯之流，為該含氫過氧化枯烯之流的從高於零至約 50 重量百分比。

38. 如申請專利範圍第 37 項之方法，其中在反應步驟(b)中該第一部分之該含氫過氧化枯烯之流，為該含氫過氧化枯烯之流的從高於零至約 15 重量百分比。

39. 一種製備苯酚、丙酮及 α -甲基苯乙烯之方法，

其包含步驟：

(a) 在一氧化反應器中於氧流存在下氧化枯烯流，以形成一包含氫過氧化枯烯及二甲基苯基甲醇之氧化流，

(b) 將一部分的該氧化流送入一還原反應器中，以形成一包含二甲基苯基甲醇之還原流；

(c) 將該還原流以及該氧化流的剩餘部分送入具有第一酸性觸媒的第一個裂解反應器中，以形成包含苯酚、丙酮及 α -甲基苯乙烯的第一個流出物流；及

(d) 在具有氫化觸媒的氫化反應器中，於氫流存在下，將該第一個流出物流的一個經選擇部分氫化，以形成一稀釋流，該稀釋流係循環回到該第一個裂解反應器中；

(e) 將該第一個流出物流的剩餘部分送入具有第二酸性觸媒的第二個裂解反應器中，以形成第二個流出物流，該第二個流出物流包含相較於該第一個流出物流之額外數量的苯酚、丙酮及 α -甲基苯乙烯；

(f) 在一分離區中分離該第二個流出物流，以形成苯酚流、丙酮流及 α -甲基苯乙烯流；

且其中該經氫化而形成稀釋流的該第一個流出物流的經選擇部分之量，係可有效地將在該第一個裂解反應器中比 α -甲基苯乙烯重之成分的形成減到最少。

40. 如申請專利範圍第 39 項之方法，其中該第一酸性觸媒或該第二酸性觸媒係為液體酸觸媒或固體酸觸媒。

41. 如申請專利範圍第 39 或 40 項之方法，其中至少一部分之該稀釋流由丙酮組成。

42. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該固體酸

觸媒係選自被第 6 族金屬氧化物改質的第 4 族金屬氧化物、硫酸化過渡金屬氧化物、氧化鈰和第 4 族金屬氧化物的混合金屬氧化物及其混合物。

43. 如申請專利範圍第 40 項之方法，其中該氫化觸媒由氫化成分和觸媒載體組成。

44. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中該氫化成分係選自第 6 族金屬、第 7 族金屬、第 8 族金屬、第 9 族金屬、第 10 族金屬、第 11 族金屬和其混合物。

45. 如申請專利範圍第 44 項之方法，其中該氫化成分為鈀或鉑。

46. 如申請專利範圍第 43 項之方法，其中該觸媒載體係選自氧化鋁、矽石、黏土、碳、氧化鋯、氧化鈦、中孔分子篩系列和其混合物。

47. 一種將氫過氧化枯烯還原成二甲基苯基甲醇之非酸性觸媒，其包含金屬和觸媒載體，

其中該金屬係選自第 1 族金屬、第 2 族金屬、第 3 族金屬、第 8 族過渡金屬、第 9 族過渡金屬、第 10 族過渡金屬和其混合物，且

其中該觸媒載體係選自矽石、氧化鋁、結晶或無定形鋁磷酸鹽、第 4 族金屬氧化物、中孔分子篩和其混合物，

先決條件為該觸媒不是受載於氧化鋁上的鈀。

48. 如申請專利範圍第 47 項之觸媒，其中該金屬為鈷且該觸媒載體為氧化鋯。

49. 如申請專利範圍第 47 項之觸媒，其中該金屬為鈷且該觸媒載體為鋁磷酸鹽。