

公告本

申請日期	89.6.30
案 號	89112083
類 別	C07C>P/145

A4
C4

TP13823

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 572877

一、發明 名稱	中 文	丙 酮 之 氫 化 方 法
	英 文	Process for the hydrogenation of acetone
二、發明 創作人	姓 名	1. 華納波茲克 (Dr. Werner Pompetzki) 2. 喬奇斯庫耳 (Dr. Joachim Schuler) 3. 德瑞奇馬契彌耳 (Dr. Dietrich Maschmeyer)
	國 籍	1. 德 國 2. 德 國 3. 德 國
	住、居所	1. 德國多士坦 D-46284 合章 156a 2. 德國瑪耳 D-45772 比得費達街 2 3. 德國雷克林華生 D-45657 威京街 5a
三、申請人	姓 名 (名稱)	苯酚化學管理有限公司 PHENOLCHEMIE Verwaltungsgesellschaft mbH
	國 籍	德 國
	住、居所 (事務所)	德 國 D-45966 格萊貝迪泉街 3 號
	代 表 人 姓 名	華納柯連 (Werner Kleinloh) 麥克史塔門 (Michael Staarmann)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(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
德

1999年7月17日 19933691.1

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係關於丙酮之氫化而得異丙醇之方法。

丙酮是大量體積的工業產物且能由標的方法獲得，譬如經由丙烯的氧化，或如虎克(Hook)酚合成中的副產物。

在虎克酚合成中，每分子酚可獲得1分子丙酮。對於酚的需求非常不同於丙酮，舉例而言，在二酚A之合成中酚和丙酮以2:1的比例消耗。

丙酮的可能下游產物是已顯著廣泛使用的異丙醇。有非常顯著比例的異丙醇轉換為醚，特別是二異丙醚及第三丁基異丙醚。

丙酮轉換為異丙醇的進行通常經由催化性氫化作用。至於異丙醇醚的製造，經常使用氫化作用及醚化作用的組合方法來製造。譬如，EP 0 694 518，EP 0 665 207，EP 0 652 200及EP 0 661 257揭示製備各種異丙醚的方法。全部這些專利申請包含下列的方法順序：

- a)含丙酮之液相的催化性氫化作用
- b)所得異丙醇於酸催化系統上的醚化作用。

方法步驟a)及b)是直接於另一之後進行，亦即不需逐漸造成得自a)之產物混合物。

再者，EP 0 665 207教示單一步驟方法，其中a)及b)的進行是以適當組合之催化劑於單一反應器中進行。

基於副產物的形成(此方法是設計用於異丙醚的製備)，反應步驟a)之後分離異丙醇是非常昂貴的。

EP 0 379 323中敘述的方法是從丙酮製備異丙醇的較佳方法。此處，需要時，丙酮是在使用溫度20至200°C，

五、發明說明()

壓力 1 至 80 巴之滴流式反應器 (trickle reactors) 中被催化性的氫化。使用滴流式反應器是為了創造液體及氣體間的廣大轉移面積。因此他們必需要有一個具有較大表面積的滴流式表面。所獲得之異丙醇品質及副產物的比例並未討論。

至於許多應用方面，異丙醇必需不含如異丙醚或來自氫化作用之微量溶劑的副產物。特別是醫學或化妝品應用或異丙醇的下游產物要求非常高等級之純度。工業規模要達到高純度唯有使用昂貴的純化步驟。舉例而言，當異丙醇的製備是經由加入水到丙烷上時，含硫化合物能阻礙其於化妝品或醫藥工業的使用。刪除這些組成分之唯一可能是經由使用活性碳， Al_2O_3 或金屬如銅或鎳進一步處理異丙醇。

因此本發明之目的是提供一更有效氫化丙酮而得高純度異丙醇之方法。很驚訝發現丙酮能於多級程序中氫化而得高純度的異丙醇。

本發明之方法能用於工業規模，從丙酮製備 (每年 >100,000 公噸) 異丙醇。實際上副產物的形成完全被避免所以複雜之逐漸造成是不必要的。

因此本發明提供丙酮之氫化而得異丙醇之方法，其中至少在兩程序階段中進行水相氫化作用。

下列反應能發生於丙酮的氫化作用：

五、發明說明()

相較之下，本發明能使含非常少比例水的丙酮氫化成為可能。這是更意外的，因為上述文獻提及加入水到供應流是增加選擇性或減少副產物之形成所必需本發明之方法中，丙酮的水含量少於或相等於重量的1.0%，較佳為少於或相等於重量的0.5%，特佳為重量的0.2%，能氫化形成異丙醇。

工業規模程序中尋求的高轉換作用，能藉由一連串連接的循環反應器或串級反應器於本案中達成。

本發明之多級程序能使丙酮被氫化而得到高純度的異丙醇。個別，平行及/或串級方法階段能構形如循環反應器或管形反應器。

反應條件能變異於廣大範圍內；液相氫化作用能在60到140°C之溫度進行，較佳從70到130°C，以及在壓力20到50巴之壓力進行，較佳從25到35巴。溫度和壓力條件能不同於各種方法階段。

通常，使用過多的氫；氫對丙酮的莫耳比例能從1.5:1到1:1。

本發明方法之特殊實施例中，使用兩程序階段的製造，其中第一程序階段的反應器構形為循環反應器，以及第二程序階段的反應器構形為管形反應器。

本發明之方法的簡化流程圖式與一些可任意選擇的組成分示於第一圖中。

上游循環反應器A與產物再循環可得到主要部分的必要轉換。此反應器於高濃度階段操作且能使用小循環比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

例運轉。來自循環反應器的產物易使中間物冷卻(B)。於操作如管形反應器之不需產物再循環的豎烘箱(C)中進行對最終轉換的氫化作用。氫的傳入及傳出線以a)表示，以及產物線以p)表示。兩反應器(第一圖中的A及C)設計成隔熱的反應器。

第一程序階段的有利起始溫度為50到90°C，以及全部壓力是從10到30巴。假如催化劑具高起始活性，則可能以降低起始溫度或在第一個反應器中增加循環比例來設定所要之出口溫度以與第二個反應器的入口溫度一致。

第一程序階段的反應器能操作如以6到10的循環比例之循環反應器。循環流滴中的丙酮比例從重量的8到20%，然而異丙醇的比例相對量的升高。氫化作用是放熱的，所以需於循環反應器中或下游提供冷卻作用。第一程序階段的液相氫化作用能在60到130°C的溫度進行，以從80到120°C為佳，以及壓力從20到50巴，而從25到35巴為佳。

第二程序階段以管形反應器之特色操作，能在60到140°C的溫度進行，以從70到130°C為佳，以及壓力從20到50巴。

相同之氫化作用催化劑能使用於不同之程序階段中。合適的氫化作用催化劑商品包括在 Al_2O_3 ， TiO_2 ，或 ZrO_2 支持物質上作為活性成分的Cu，Cr，Ru或Ni。

在本發明之方法中，已發現含鎳催化劑譬如在中性支持物上含約重量10%的鎳是有用的。

五、發明說明()

在全部案例中用於催化劑的支持物質皆是中性的。中性的支持物質舉例而言如 α - Al_2O_3 ， TiO_2 ， ZrO_2 或富鋁紅柱石。

在本發明之方法可得高純度的異丙醇。氫化作用中形成之副產物如 4-甲基-3-戊烯-2-酮，4-甲基-2-戊醇，二丙酮醇，己烯乙二醇和二異丙醚的全部濃度能少於 300 ppm，以少於 200 ppm 為佳，而少於 100 ppm 特佳。

由於其高彈性，因此多級反應器之觀念提供更進一步之優點。循環比例，壓力及溫度能個別設定於反應器中。反應器中的催化劑活性減少是有可能的，舉例而言可使其對應到下一反應器的較高溫度。

當設計反應器時，應確定良好液體分布或高氣體交換面積。這可藉由適當的液體分布器如拉西環 (Rasching ring)，鐵絲網和沙樂混合器 (Sulzer mixer) 及足夠高通過的每單位交叉切面面積 (換言之至少 $30\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 的直線速度) 來達成。

以下實例作為本發明之例證但不因此而限制其範圍。

實例：

使用第 2 圖中所示之實驗裝置。

在分組實驗中，起始物質 F 置於分開容器 A 中並經由通過反應器打到巡迴路線四周。隨後將此裝置帶到預定之反應條件。反應開始時，巡迴路線接通至反應器 R。約 5 分鐘後已建立好不變之溫度及壓力並取得第一個產物樣本。分別透過 G 和 H 將氫導入及排出。使用合適之

五、發明說明 ()

催化劑重量，打入循環的產物可在單一通過催化劑床上達到不同的轉換。再者，保證定溫操作，因其可簡化實驗的動力評估。實驗期間在不同時間取樣本得以記錄濃度-接觸時間曲線。此類實驗對應到不連續操作攪拌槽之反應器工程模式或管形反應器。

使用位在中性 α - Al_2O_3 支持物上的含鎳催化劑 (10% 重量的鎳)。

實驗結果：

第一程序階段的循環反應器

入口溫度	70°C
出口溫度	115°C
循環比例	1:8
直線速度	220 m/h

	在入口的重量百分比	在出口的重量百分比
丙酮	22.2	12.5
異丙醇	77.8	87.5

第二程序階段的管形反應器

入口溫度	70°C
出口溫度	126°C
直線速度	38 m/h

	在入口的重量百分比	在出口的重量百分比
丙酮	12.5	0.54
異丙醇	77.8	99.45
副產物		< 100 ppm

副產物是：甲基異丁基酮，4-甲基-2-戊醇，己烯乙二醇以及再更高鍋爐尚未決定。

五、發明說明 (8)

[圖式簡單說明]

第 1 圖為本發明方法之簡化流程圖與一些可選擇之組成分。

第 2 圖為本發明所用之一實驗裝置圖。

[圖式元件符號說明]

	第 1 圖	第 2 圖
a	氫傳入及傳出線	-
p	產物線	-
A	循環反應器	分開之容器
B	中間冷卻	-
C	豎烘箱	-
F	-	起始物質
G	-	氫傳入及傳出線
H	-	氫傳入及傳出線
P	-	產物線
R	-	反應器

四、中文發明摘要 (發明之名稱：丙酮之氫化方法)

本發明係關於丙酮之氫化而得異丙醇之方法，其中至少在兩程序階段中進行丙酮的液相氫化作用。

此新穎方法能得到高選擇性及高純度的異丙醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

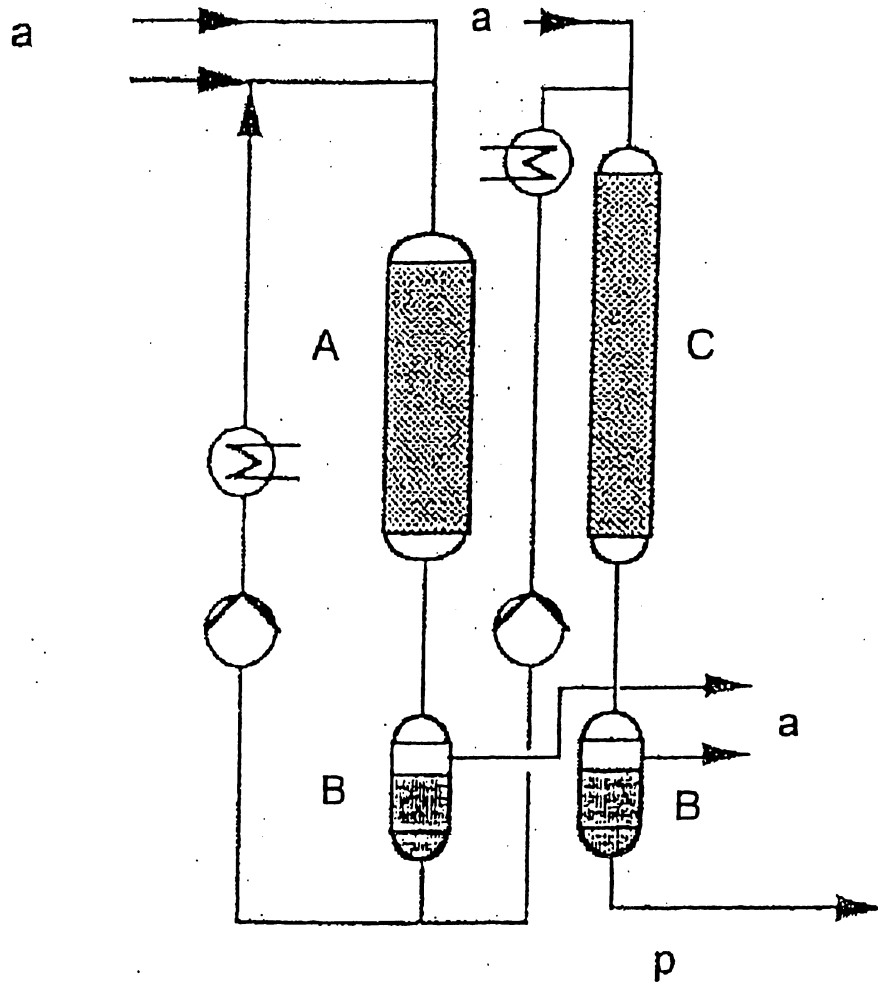
訂

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for the hydrogenation of acetone)

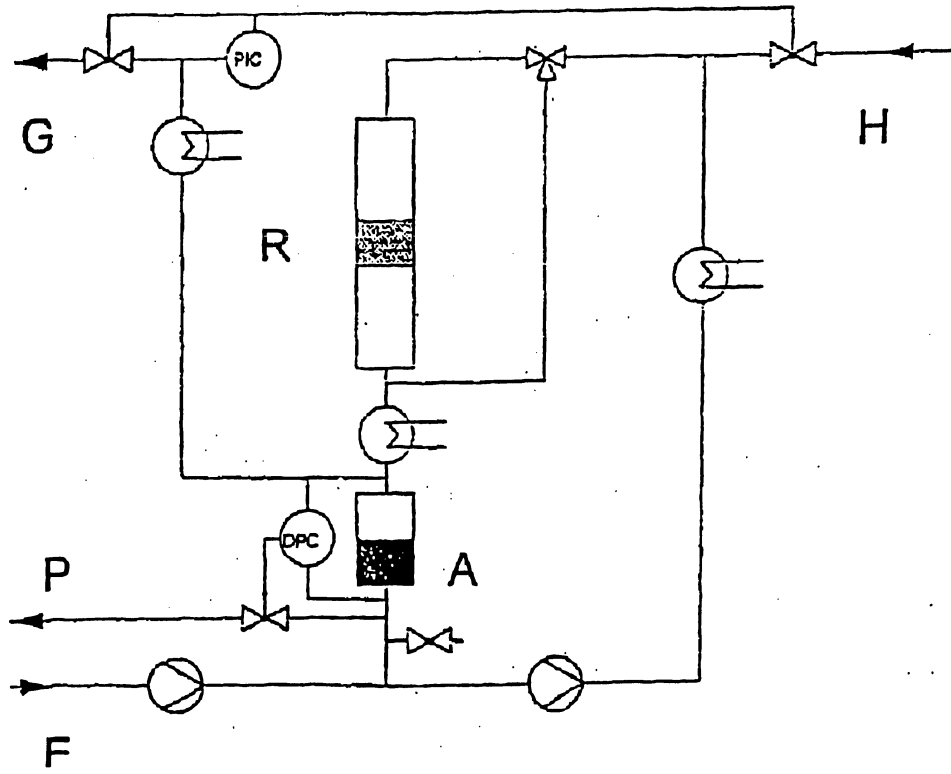
The invention relates to a process for the hydrogenation of acetone to give isopropanol in which a liquid-phase hydrogenation of acetone is carried out in at least two process stages.

The novel process enables isopropanol to be obtained with a high selectivity and in high purity.

線



第 1 圖



第2圖

六、申請專利範圍

第 89112083 號「丙酮之氫化方法」專利案

(92年1月28日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種丙酮氫化以得異丙醇之方法，包括至少在兩程序階段中進行丙酮的液相氫化作用，第一程序階段於循環反應器中進行，其液相氫化作用是在 60 到 130°C 之溫度以及從 20 到 50 巴之壓力進行，第二程序階段於管形反應器中進行，其液相氫化作用是在 60 到 140°C 之溫度以及從 20 到 50 巴之壓力進行。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氫化作用中形成之副產物的全部濃度不超過 300ppm。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中丙酮是在水含量少於重量 1.0% 下氫化。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用位在中性支持物上的含鎳催化劑於液相氫化作用。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中使用位在 α - Al_2O_3 支持物上的含鎳催化劑。