

公告本

申請日期	37 年 11 月 19 日
案 號	87119200
類 別	

A4
C4

513400

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	酚與其衍生物之製備
	英 文	Preparation of phenol and its derivatives
二、發明 創作人	姓 名	(1) 羅尼德·科斯多夫 Kustov, Leonid Modestovich (2) 維克多·波登 Bogdan, Viktor Ignatyevich (3) 沃德米爾·卡桑斯基 Kazansky, Vladimir Borisovich
	國 籍	(1) 俄羅斯 (2) 俄羅斯 (3) 俄羅斯
	住、居所	(1) 俄國莫斯科哈圖恩斯卡亞街三十公寓十一大樓 Building 11, Apartment 30, Khalturinskaya Street, Moscow, Russia 107392 (2) 俄國莫斯科安哥拉夫街四十一公寓十三大樓 Building 13, Apartment 41, Angelov Street Moscow, Russia 123222 (3) 俄國莫斯科林斯基普羅斯佩一〇一公寓十三大樓 Building 13, Apartment 101, Lenisky Prospect, Moscow, Russia 117071
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company (2) 伊林斯基有機化學協會 Zelinsky Institute of Organic Chemistry
	國 籍	(1) 美國 (2) 俄羅斯
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA (2) 俄國莫斯科林斯基普羅斯佩四十七號 47 Leninsky Prospect, Moscow 117913, Russia
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L. (2) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(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

俄羅斯	1997年7月29日	97112675	<input checked="" type="checkbox"/> 無主張優先權
美國	1998年5月13日	09/078,253	<input checked="" type="checkbox"/> 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()

發明背景

本申請案以 1997 年 7 月 5 日提出申請的俄國專利申請案第 9 7 1 1 2 6 7 5 號為基提出在 3 5 U . S . C s 1 1 9 下之優先權申請。

發明領域

本發明係有關有機合成領域，且特別者，有關製備羥基化芳族化合物（如，酚和其衍生物）之方法，包括用含有氧化亞氮的氣體混合物在異相觸媒存在中將芳族化合物（如，苯和其衍生物）選擇性氧化。經由本文所述的特殊處理改質過的商業沸石或含沸石觸媒係用為該異相觸媒。

先前技藝之說明

在製備酚和其衍生物，例如二酚，氯酚，氟酚，烷基酚和類似者所用技藝中已知有多種方法可用。已知的方法包括如美國專利第 5, 110, 995 號中所述者在氧化物觸媒存在中用 O_2 ， N_2O 或其它氣態氧化劑直接氧化芳烴或彼等的衍生物。不過，在分子氧存在中將苯直接氧化成酚所用的已知氧化物觸媒大部份皆不能夠提供標的產物之高選擇率和產率。彼等觸媒的最成功例子係用各種金屬的磷酸鹽所製成者。特別是， $ZnPO_4$ 即被用來作為在醇存在中將苯氧化成酚的觸媒。於 550 - 600 °C 溫度下， $ZnPO_4$ 觸媒產生物約 25% 產率的酚。不過 $ZnPO_4$ 的選擇率不佳（60%）〔日本專利第 56 -

（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)

7 7 2 3 4 和 5 6 - 8 7 5 2 7 號， 1 9 8 1]。再者，磷酸鹽觸媒因為會消費掉實質量的醇而對於苯氧化係不利者。

以氧化亞氮 (N_2O) 在 5 0 0 - 6 0 0 °C 直接氧化苯所用的釩 - ，鉬 - 或鎢為基的氧化物觸媒系統皆為已知者。 [Iwamoto et al., J. Phys. Chem. 1 9 8 3 , v . 8 7 , n o . 6 , p . 9 0 3]。在超量蒸汽存在中彼等觸媒的最大酚產率為約 7 - 8 %，選擇率為 7 0 - 7 2 %。彼等觸媒的主要缺點為彼等對酚的低選擇率和產率，需要高反應溫度及需要添加蒸汽。

沸石觸媒也可用來經由使用 N_2O 為氧化劑將苯和其衍生物選擇地氧化 (E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, Chem. Lett , 1988, no. 6, p. 953-1 M. Gubelmann et al., Eur. Pat. 341,165, 1989-1 M. Gubelmann et al., US Patent, No. 5,001,280, 1990)。特別者，高氧化矽 Z S M - 5 型 pentasil 沸石經用為將苯，氯苯和氟苯氧化成對應的酚所用之觸媒。在 H Z S M - 5 沸石上於 4 0 0 °C 下用氧化亞氮將苯氧化會導致於高達 1 6 的產與接近 9 8 - 9 9 % 選擇率下形成酚。彼等觸媒的缺點在於彼等在高反應溫度下具有低轉化率，低酚產率與低選擇率。

pentasil 型沸石 (如，Z S M - 5，Z S M - 1 1，Z S M - 1 2，Z S M 2 3)，絲光沸石，沸石 β 和 E U - 1 等皆在彼等的合成中經用少量鐵添加劑改質過者都是可用來實施此種催化反應的已知系統。例如，在美國專利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

第 5, 6 7 7 2, 7 7 7 號和 5, 1 1 0, 9 9 5 號中都有列出用氧化亞氮在 2 7 5 - 4 5 0 °C 氧化苯之實驗結果。其接觸時間為 2 - 4 秒，苯的液體空間速度為 0.4 小時⁻¹，且苯：N₂O 的莫耳比為 1：4。酚產率典型地可達 20 - 30%，且其選擇率為 90 - 97%。彼等觸媒的缺點包括需要在沸石中導入鐵離子與控制鐵離子的氧化態，苯的低液體空間速度值，需要顯著的接觸時間來得到可接受但非令人注目的最後產物產率，以及在高溫（~ 4 5 0 °C）下的低選擇率。

在高溫下經去羥基化的 H Z S M - 5 型觸媒也係技藝中已知者（V.L.Zholobenko, Mend. Commun. 1 9 9 3, p. 2 8）。這種高溫去羥基化處理經發現可在 N₂O：苯比例為 4：1 時使酚產率從 ~ 1 2 增加到 ~ 2 0 - 2 5 重量%。不過，此種觸媒也產生低酚產率，於上述方法中，係在沒有控制沸石活性部位的本質之下以一段式實施高溫去羥基化。所以，在此程序中頗有可能同時形成架構內與架構外（extra framework）兩種活性部位。所有這些方法的明顯缺點為彼等需要相對於羥（如，苯）的大超量 N₂O 來提供使該羥更完全地轉化成所欲氧化產物。

另一種苯氧化方法係在 Panov G.I. et al. 的專利中提出者（P C T W O 9 5 - 2 7 6 9 1）。於此方法中，採用相對於 N₂O 的超量苯（高達 9：1），且 N₂O 轉化成酚的選擇率獲得改良。不過，在此例中，其觸媒含有鐵作為活性成分。彼等觸媒因為必須控制將鐵的氧化鐵導到彼等

（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)

觸媒之內而有問題。此外，酚產率罕於超過 20 重量%，雖則其苯液體每小時空間速度（後文表為“LHSV”）相對於先前諸系統有增加到約 2 - 2.5 小時⁻¹。

於另一種已知方法中，係經由用氧化亞氮在 225 - 450 °C 下於含鐵沸石觸媒存在中將苯和其衍生物氧化性地羥基化而產生酚。此沸石觸媒係經在 350 - 950 °C 含 0.1 - 100 莫耳% H₂O 的蒸汽中預處理過（Kharithonov A.S., et al., 美國專利第 5,672,777 號，1997 - 我國專利第 2074164 號，C07C 37/60，June 1997 - 1 申請案第 94013071/04，C07C 37/60，27.12.1995）。不過，用這種方法處理沸石觸媒並不會促使其活性有實質的增加。此方法的另一項缺點為所得觸媒的低安定性，其在氧化過程中因^渣狀副產物的形成而被去活化。所有上述諸方法的另一項缺點為在蒸氣混合物中的低苯分壓 - 苯含量為 5 莫耳% 且苯分壓為約 40 托。

因此，本發明的一項目的為發展出一種經由芳族化合物（如苯和其衍生物）的選擇性氧化製備經羥基化芳族化合物（如，酚和其衍生物）之方法。特定言之，本發明的目的為使用 N₂O 作為溫和氧化劑在恰當觸媒存在中經由增加羥基化芳族化合物的產率與對標的產物的選擇率而增強氧化程序的生產率。本發明的另一目的為經由減低給料中的氧化劑對烴比例，同時增加用 N₂O 轉化成所欲氧化產物的效率以減少 N₂O 的消耗。本發明的另一目的也在於避免

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

產生副產物。

發明概述

本發明目的可經由下述方法而完成，亦即，一種經由用氧化亞氮將芳族化合物（如，苯和其衍生物）氧化製備成經羥基化芳族化合物（如，酚或其衍生物）之方法。本發明方法因為觸媒活性和選擇性的增加，以及標的產物（亦即，經羥基化芳族化合物）產率之增加，而明顯地增加程序效率。

爲了達到這些結果，係使用氧化亞氮在 225 - 500 °C 下於沸石觸媒存在中將芳族化合物氧化。本發明沸石觸媒係經有特殊本質的強路以士酸 - 鹼部位改質過。這些部位可經由實施一特殊的高溫前處理而導到沸石觸媒內。這種 H 形式沸石的預備熱活化係以兩步驟進行的。於第一步驟中，係將步驟置於 350 - 450 °C 惰性氣體（氮氣或氬氣）或空氣流內加熱。於第二步驟中，係將觸媒置於 450 - 1000 °C 連續惰性氣體或空氣流中煅燒 1 - 3 小時接著將觸媒冷卻到反應溫度（典型者 300 - 450 °C）。於本發明一較佳形式中，該經羥基化芳族化合物爲酚和其衍生物，且該芳族化合物爲苯和其衍生物。

申請人不希望受本發明操作的任何特殊理論所拘束。不過，申請人提出下面有關溫度處理如何影響觸媒之解釋。該兩步驟式高溫處理的目的係有關於特別類型的路以士酸 - 鹼對中心，較佳者架構內路以士酸鹼部位之產生。此

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 6)

係經由將吸附水及／或銨離子（彼等係在 H - 形式或 N H₄ - 形式沸石的製備階段經由離子交換而導入者）脫除階段與 H - 沸石架構固有的結構（橋聯性）O H 基脫除的階段分開實施而達到的。為此目的，該熱處理係以兩步驟進行。於第一步驟中，係將沸石置於高達 3 5 0 - 4 5 0 °C 的溫度下煨燒（一種傳統式處理）。於此第一步驟中，可將經吸附的水與經交換的銨離子徹底地脫除掉。於第二步驟中，係將沸石依沸石組成而在 4 5 0 至 9 5 0 °C 範圍的溫度下煨燒，於此第二步驟中，係脫除掉沸石所含結構（酸性）O H 基。此第二步驟可解決兩項問題：（1）將副反應導致~~殘~~狀產物形成的活性成位之酸性 O H 基脫除掉；及（2）創達出新的（非質子型）但頗強的路以士酸 - 鹼配對，其較佳者係與沸石架構相關聯，其能夠活化 N₂O 分子促成分子氮的發生及吸附在強路以士酸部位的原子態氧物種之形成。該原子態氧係在芳族化合物選擇性氧化成對應的羥基化芳族化合物之反應中作為溫和的氧化劑。該強路以士酸 - 鹼中心為活性氧化中心（原子態氧）的前體，可以使用吸附探針分子，如 C O，H₂，C H₄，等經由 I R 光譜學予以偵檢。

本發明較佳實施例之詳細說明)

根據本發明，製備沸石觸媒所用起始物為商業形式的沸石，例如：

（1）高氧化矽 pentasil - 型沸石，如 Z S M - 5，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

Z S M - 1 1 等，係依例如，美國專利第 3, 7 0 2, 8 8 6 號中所述製得者。該專利併文作為參考；

(2) 沸石 H - 絲光沸石；或

(3) 經類質同形置換的 pentasil 如鐵矽酸鹽類，鎳矽酸鹽類等。

較佳者，在本發明中係使用 S i / A l 或 S i / M e 比 (此處 M e = G a , F e) 大於 2 0 之商業 Z S M 型沸石 (Z S M e - 5 , Z S M - 1 1 , Z S M - 1 2 , Z S M - 2 3 等) 。於本發明更佳形式中，該 S i / A l 或 S i / M e 比係在 4 0 至 1 0 0 範圍內。

根據本發明，係將該商業沸石經由添加無機或有機酸於其中而予以酸化。於本發明一較佳實施例中，係經由將沸石用 1 0 毫升至 1 0 0 毫升酸每克沸石浸透而酸化，其中該酸具有 0 . 1 N 至 2 N 之當量濃度。該酸浸透可用單一步驟，或更佳者，以數個步驟而完成。

酸形式的沸石也可以經由用商業沸石與銨鹽水溶液 (如硝酸鹽或氯化物鹽) 進行交換而製得。例如，可用 0 . 1 - 2 N 恰當銨鹽溶液處理 N a - 形式的 Z S M - 型沸石。鈉對銨或質子的離子交換度係在 3 0 至 1 0 0 % 之間變異，且更佳者 5 0 至 9 5 % 。

沸石可以其純形式或以與恰當黏合劑組合的形式用為觸媒。於本發明一較佳實施例中，係使用比表面積範圍為 1 0 0 至 6 0 0 平方米 / 克的非晶態氧化矽，或比表面積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

範圍為 1 0 0 至 4 0 0 平方米 / 克的氧化鋁，或彼等的混合物作為黏合劑。黏合劑在觸媒中的含量為 5 至 5 0 重量%，且更佳者為 2 0 至 3 0 重量%。

氧化亞氮可以單獨地，或與惰性氣體例如氮氣或氬氣的混合物，或與空氣的混合物之形式使用。

芳族烴類，例如苯，甲苯，乙苯，異丙苯，二甲苯等，鹵化芳族化合物例如氯苯，氟苯，二氟苯等，酚，苯乙烯或彼等的混合物皆典型地用為以氧化亞氮進行的選擇性氧化所用之受質。使用本文所述方法也可以選擇性地進一步氧化芳族化合物例如酚。對於本專利說明書之目的而言，這些受質概括地稱為“芳族化合物”。

於本文所述方法中受質典型地係以與氧化亞氮的混合物導入，其中氧化亞氮對受質的莫耳比為 1 : 7 至 5 : 1，且更佳者為 1 : 2 至 4 : 1。受質的 L H S V 為 0 . 2 至 5 小時⁻¹，更佳者 0 . 5 至 2 小時⁻¹。該反應較佳者係在 3 0 0 至 5 0 0 °C，且更佳者 3 5 0 至 4 5 0 °C 的溫度下進行，反應混合的與觸媒的接觸時間為 0 . 5 至 8 秒，且更佳者 1 至 4 秒。

從反應器冒出的氣體可能包括酚二羥基苯的混合物，可用此技藝中已知的任何技術（G C，L C，M S 或彼等的組合）予以冷凝分離。

觸媒可以經由在 4 0 0 - 6 0 0 °C 的空氣，氧氣，和氧化亞氮氣流，或彼等與惰性氣體的混物流中煅燒而容易地且可逆地再生。該再生操作係進行 1 - 3 小時。

(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)

爲了進一步闡述本發明和其優點，乃提出下面諸特殊實施例，但要了解者彼等僅作爲闡明而絕非限制用。

於下面的該等實施例中，使用下述諸參數： C = 轉化百分比， S = 選擇率百分比， Y = 以通過的產物爲基準之產率 = $C \times S$ 。諸實施例中所報導出的特性值係在氣流上兩小時期間的平均值。

實施例 1

依美國專利第 3,702,886 號中所述進行起始 HZSM-5 沸石之合成，該專利併於本文作爲參考。

用氧化亞氮進行苯氧化的實驗條件爲：

蒸氣相	連續式
觸媒	HZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=42$)
標準前處理溫度	350 °C
在 450,650,750,850,920 或 1100 °C 下高溫煅燒	
反應溫度	350 °C
莫耳比例	苯/ N_2 / $\text{N}_2\text{O}=2/5/8$

將以粉末形式（粒徑 0.2 - 0.5 毫升）分散在 400 毫克）相同粒度的石英粒中之 200 毫克觸媒 HZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=21$) 放置在用石英或不銹鋼構造的管狀反應器內（內徑 7 毫米）。於反應之前，以兩階段預處理該觸媒。第一階段爲將觸媒置於 350 °C 管狀烘箱內的氮氣流或空氣流（60 毫升/分）之下調理 5 小時，第二段爲溫和的高溫煅燒步驟包括將觸媒置於更

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

高溫 (4 5 0 , 6 5 0 , 7 5 0 , 8 5 0 , 9 2 0 或 1 1 0 0 ° C) 連續氮氣流或空氣流中再加熱二小時。於此處理之後，將觸媒在流動氮氣中冷卻到反應溫度 (亦即， 3 5 0 ° C) 。反應係經由將 L H S V 為 0 . 5 - 2 小時⁻¹ 的苯，氧化亞氮與氮 (氮) 氣之混合物連續地導入而進行的。混合物的接觸時間為 1 - 4 秒。

表 1 中列出相對於高溫前處理所用溫度的轉化率，選擇率與酚產率。此外，表 1 也列出去活化百分比 (亦即，在氣流上於後續 6 0 分鐘期間內的轉化率減低) 。如此表中可看出者，在無水空氣中的高溫處理可導致經架構內偶合的路以士酸鹼中心之形成而顯著地增強催化活性。於高於 1 0 0 0 - 1 1 0 0 ° C 的溫度下，發生 H Z S M - 5 沸石構造的崩潰，由是導致活性的下降。

(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)

表 1. 在 350°C HZSM-5 沸石上的苯氧化 (實施例 1)

高溫處理條件	C, %	S, %	Y, %	去活化 (60 分鐘期), %
350	10	97	9.7	50
450	12	95	11.4	42
650	16	95	15.2	45
750	21	96	20.2	42
850	29	94	27.8	14
920	36	98	35.3	11
1100	0	-	-	-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

實施例 2

依實施例 1 中所述完成觸媒製備與觸媒測試，不同處在於採用更高的 450 °C 反應溫度。其數據皆列於表 2 之中。

這些數據顯示在採用更高的反應溫度（如，約 450 °C）時，觸媒所具活性，且尤其是選擇率會隨著高溫煅燒所用溫度的增高而增加。因此，對於本發明所開發出的觸媒而言，苯直接氧化成酚的反應即始在高反應溫度下也會以接近 100 % 的選擇率進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

表 2. 在 450°C HZSM-5 沸石上苯氧化 (實施例 2)

高溫處理條件	C, %	S, %	Y, %	去活化 (60 分鐘期), %
350	47	38	17.8	24
450	51	35	17.9	18.5
650	55	37	20.4	18
750	52	41	21.3	17
850	54	68	36.7	15
920	58	95	55.1	11
1100	0	-	0	-

(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)

實施例 3 和 4

分別依實施例 1 和 2 完成觸媒製備與觸媒測試，不同處在於所用觸媒的類別。爲了定出催化參數對於架構內的 $S i / A l$ 比例之相關性，乃比較有 $S i / A l = 5 0$ 的 H Z S M - 5 沸石（實施例 3）與有 $S i / A l = 2 1$ 的 H Z S M - 5（實施例 4）。於這些試驗中，苯分壓爲 6 0 - 8 0 托。表 3 摘列出評估結果。沸石中的 $S i / A l$ 比例之增加導致對酚的 1 0 0 % 選擇率。此 1 0 0 % 選擇率會在廣範圍的預備高溫處理保持住。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

表 3. 有不同 Si/Al 比例的沸石在苯氧化中的催化性質比較

高溫處 理條件, °C	Si/Al=50 (實施例 3)			Si/Al=21 (實施例 4)		
	C, %	S, %	Y, %	C, %	S, %	Y, %
反應溫度 350°C						
550	2	100	2	14	95	13.3
650	13	100	13	16	95	15.2
750	21	100	21	21	96	20.2
反應溫度 450°C						
450	70	85	59.5	51	35	17.9
750	77	90	69.3	52	41	21.3
850	75	100	75	54	68	36.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

實施例 5

將依實施例 1 經由酸處理或 NH_4 交換製得之沸石 H Z S M - 5 (S i / A l = 2 1) 置於 $450^\circ C$ 流動空氣中煨燒 5 小時 (循環 1) , 接著在 $800^\circ C$ 流動空氣中煨燒 2 小時。在此處理之後, 將觸媒冷卻到室溫, 並與水蒸汽保持接觸 2 4 小時 (第 2 循環) 。接著, 將該樣品再置於 450 , 650 或 $800^\circ C$ 煨燒 2 小時, 並依實施例 1 中所述在 $350^\circ C$ 下進行用 N_2O 氧化苯之反應。表 4 列化催化實驗之結果。

這些數據顯示出在高溫煨燒條件下前處理後的觸媒展現出比在標準條件 ($\sim 450^\circ C$) 下處理過的新鮮觸媒較為佳之活性。此點對於即使將經預處理的觸媒於隨後予以脫水並在 $450 - 500^\circ C$ 下煨燒第二次的情況亦真確。依此, 一旦經偶合的架構路以士酸 - 鹼中心形成之後, 則只要該後續煨燒是在 $450^\circ C$ 以上的溫度下實施, 則彼等都會保持著被水蒸氣所飽和。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

表4.前處理條件對於直接苯氧化中的活心生與選擇率之影響(實施例5)

前處理條件	C, %	S, %
1. 在 450°C 活化(循環 1)	12	95
2. 循環 1+800°C 活化 + 循環 2+450°C 活化	24	96
3. 循環 1+800°C 活化 + 循環 2+650°C 活化	30	95
4. 循環 1+800°C 活化 + 循環 2+800°C 活化	34	97
5. 650°C 活化	16	95

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

實施例 6

裝載 2.3 克根據實施例 3 製得且在 900 °C 前處理所得觸媒（粒徑，1 - 2 毫米）。以 0.5 小時⁻¹的空間速度供給苯，且 N₂O : C₆H₆ 比則為 2 : 1。苯分壓為 120 托（蒸氣相中的苯含量為 16 莫耳%）。於 370 °C 反應溫度下，酚的產率為 25%，且其選擇率為 100%。於 420 °C 反應溫度下，產率為 32%，且選擇率為 99%。

實施例 7

將 2.3 克根據實施例 3 所製且在 900 °C 前處理過的觸媒（粒徑，1 - 2 毫米）裝載劑反應器內。以 0.3 小時⁻¹的 LHSV 供給苯且 N₂O : C₆H₆ 比為 1 : 1。在 370 °C 反應溫度下，酚產率為 37%，且其選擇率為 100%，於 420 °C 下，產率為 49% 且其選擇率為 99%。對於苯選擇性氧化成酚的 N₂O 利用效率為 98%。

實施例 8

依實施例 3 製備 2.3 克 Si / Al = 40 的 HZSM-5 沸石（粒粒，1 - 2 毫米），在 850 °C 前處理，並裝載到反應器內。以 0.5 小時⁻¹的 LHSV 供給苯且 N₂O : C₆H₆ 比為 0.5 : 1。在 400 °C 反應溫度下，基於 N₂O 的酚產率為 28.3%，且其選擇率

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明(9)

爲 99%。另外，以苯爲基的產率爲 14.2%。於 420°C 下，基於 N_2O 的酚產率爲 33.6%，且選擇率爲 98%。另外，基於苯的產率爲 16.8%。對於苯選擇性氧化成酚的 N_2O 利用效率爲 96%。

實施例 9

依實施例 3 製備 2.3 克有 $Si/Al = 40$ 的 HZSM-5 沸石（粒徑，1-2 毫米），在 850°C 下前處理，並裝載劑反應器內。以 0.3 小時⁻¹ 的 LHSV 供給苯且 $N_2O : C_6H_6$ 比爲 0.5 : 1。在 420°C 反應溫度下，基於 N_2O 的酚產率爲 28.2%，且其選擇率爲 98%，對於苯選擇性氧化成酚的 N_2O 利用效率爲 95%。

實施例 10

依實施例 3 製備 2.3 克有 $Si/Al = 40$ 的 HZSM-5 沸石（粒徑，1-2 毫米），在 850°C 下前處理，並裝載在反應器內。以 0.5 小時⁻¹ 的 LHSV 供給苯，且 $N_2O : C_6H_6$ 比例爲 1 : 1。使用 N_2O 與空氣（1 : 3）的混合物作爲氧化劑。在 370°C 下，酚產率爲 26.8%，且選擇率 98%。

實施例 11

將 HZSM-5 沸石（ $Si/Al = 40$ ）與 SiO_2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

黏合劑 (20 % SiO_2 + 80 % H Z S M - 5) 共擠壓並將擠壓物 (圓柱體 2×2 毫米) 以根據實施例 1 中所述程序於兩步驟中煅燒。高溫處理的最後溫度為 900°C 。將此觸媒置於用 N_2O 的苯氧化中測試。於此試驗中，苯 L H S V 為 1.7 小時⁻¹，苯對 N_2O 莫耳比為 7 : 1 (相對於 N_2O 有大超量的苯)，且其溫度為 $440 - 470^\circ\text{C}$ 。酚產率 (以 N_2O 為基) 在 440°C 為 20.6 % 且在 470°C 下為 30.2 %。對於苯選擇性氧化成酚的 N_2O 利用效率為 95 - 96 %。

實施例 1 2

用硝酸鎂水溶液浸漬 H Z S M - 5 沸石，接著在 500°C 下煅燒 4 小時以脫除硝酸根離子而製得經鎂改質的 H Z S M - 5 沸石 (Ga_2O_3 含量為 3 重量 %)。隨後將沸石置於 850°C 前處理後裝載到反應器內。以此方式處理 2.3 克沸石 (粒徑，1 - 2 毫米)。以 0.5 小時⁻¹ 的 L H S V，在 $\text{N}_2\text{O} : \text{C}_6\text{H}_6$ 比為 0.5 : 1 之下供給苯。於 420°C 反應溫度下，基於 N_2O 的酚產率為 20.8 %，或基於苯的酚產率為 10.4 %。選擇率為 100 %。對於苯選擇性氧化成酚的 N_2O 利用效率為 100 %。

實施例 1 3 和 1 4

依實施例 3 製備 250 毫克 $0.5 - 1.0$ 毫米粒徑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (21)

的觸媒。將此觸媒用石英粒 (7 5 0 毫克) 稀釋，並將混合物裝載到反應器內。使用苯 (實施例 1 3) 與酚 (實施例 1 4) 作為受質。氧化亞氮：受質比例為 4 : 1，L H S V 為 0 . 5 小時⁻¹，且反應溫度為 4 3 0 °C。於苯的情況中，得到包括 7 5 % 酚 2 5 % 鄰 - 和對二酚 (1 : 4 比例) 的混合物。總產率為 6 0 % 且選擇率為 9 7 %。於酚的情況中，產生總產率為 7 5 % 的鄰 -，間 - 與對二酚，比例 1 . 0 : 0 . 5 : 4 . 0 之混合物。

實施例 1 5 - 2 0

將 5 0 0 毫克依實施例 1 和之製得的觸媒放置在一流動設置中。所用受質為氟苯，鄰 -，間 -，對 - 二氟苯，甲苯，對二甲苯，和苯乙烯 (分別為實施例 1 5 - 2 0)，氣體混合物中的比例為 H e : 空氣 : 氧化亞氮 = 1 : 3 : 5)。受質的 L S H V 為 1 - 3 小時⁻¹。N₂O : 受質比為 4 : 1，表 5 - 7 中列出有關受質氧化之數據。表中有關轉化率的數個值係對應於 1 0，4 0 和 7 0 分之不同反應時間。經觀察到烷苯的轉化率 (表 7) 會隨時間而減低。此觀察結果可以用觸媒去活化來解釋。於氟苯氧化的情況中，製得主要含對 - 氟酚 (高達混合物的 7 5 %) 的混合物而沒有形成間 - 異構物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明(2)

表 5. 氟苯在沸石觸媒上的氧化 (實施例 1 5)

液體空間速度, 小時 ⁻¹	T, °C	C, %	對氟酚的選擇 率, %
2.3	400	52	92
		25	
1.0	400	60	92
		39	
		27	
1.0	450	74	60
		58	
		56	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

表6.二氟苯在沸石觸媒上的氧化(實施例6)

受質	T, °C	C, %	對二氟酚的 選擇率, %	對氟酚的選 擇率, %
鄰 - 二氟苯	400	30	84	16
間 - 二氟苯	400	23	82	18
對 - 二氟苯	450	44	-	-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

表 7. 烷苯在沸石觸媒上的氧化

實施例	T, °C	烷苯	C, %	烷酚產率, %	其它產物(產率, %)
16	350	對-二甲苯	22	8	甲苯, 假異丙苯 (40)
	400		44	16	甲苯, 假異丙苯 (25)
17	400	甲苯	25	22	-
18	400	乙苯	60	20	苯乙烯 (34)
	450		85	20	苯乙烯 (37), 苯并呋喃 (14)
19	350	苯乙烯	10	0	苯并呋喃 (5)
	400		37	0	苯并呋喃 (10) 苯乙醛, 酸 (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 (25)

實施例 2 1

將在架構內含有於合成中導入的 $G a^{3+}$ 離子之 H Z S M - 5 沸石 ($S i / G a = 4 0$) 逐步地在 $4 5 0^{\circ}C$ 煅燒 5 小時及在 $7 5 0^{\circ}C$ 煅燒 2 小時而施以高溫處理。使用此觸媒進行氟苯的氧化，其中苯的 L H S V 為 2.3 小時⁻¹，反應溫度為 $4 0 0^{\circ}C$ 且氣體混合物的組成為空氣： $N_2 O : H e = 3 : 5 : 2$ 。 $N_2 O$ ：受質比為 $1 : 4$ 。在這些條件之下，氟酚產率為 $2 0\%$ 且選擇率為 $9 7\%$ 。於所製氟酚中主要為對 - 異構物 ($7 0\%$)。

概述之，諸實施例顯示出本發明觸媒應用於將苯和其衍生物在氧化亞氮作為氧化劑之下氧化成對應的酚時，比先前專利所報導的已知觸媒更展現出下列優點：

(1) 本發明觸媒所得苯轉化率可從 $1 0 - 2 0\%$ 增高到 $5 0 - 7 5\%$ 而不會減低選擇率 ($\sim 9 8 - 1 0 0\%$)；

(2) 在高反應溫度 ($\sim 4 0 0 - 7 0 0^{\circ}C$) 下產生的酚之選擇率可從 $3 0 - 4 0\%$ 增高到 $9 5 - 1 0 0\%$ ，且酚產率可增高到高達 $7 0\%$ ；

(3) 芳族化合物選擇性氧化的 $N_2 O$ 利用效率可從 $8 0 - 8 5\%$ 增加到 $9 5 - 1 0 0\%$ ；

(4) 於使用經過預備高溫前處理的沸石觸媒時，可以採用較高的苯分壓，及較低的 $N_2 O$ ：苯比例。此舉可造成氧化亞氮消耗量的減少，及酚生產率之增加；

(5) 經由改質沸石觸媒使其中導入強路以士酸 - 鹼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

部位可以使觸媒所具安定性與壽命獲得顯著地改良。這些部位具有特殊的本質，且係經由在催化檢試它前將沸石高溫煨燒而造成的；

(6) 酚形成的高產率與選擇率可以在不將特殊鐵添加物導到觸媒內與不需蒸汽處理之下達到；

(7) 於某些苯衍生物（如，鹵化苯，酚）的氧化例子中，該方法對於酚的對－異構物）具有高選擇率與區域選擇率（regioselectivity）。

雖然本發明已就其各較佳實施例說明過，不過諳於此技者都了解，可對其作成各種修飾，取代，省略和其它改變而不違離其旨意。因此，本發明範圍不應受限於本文所述本發明較佳實施例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 酚與其衍生物之製備)

述及將芳族化合物 (如苯和其衍生物) 選擇性氧化成羥化芳族化合物 (如, 對應的酚) 所用之方法與觸媒。例如, 苯可經轉化成酚, 其產率至少為 30 - 40%, 且以苯為基的選擇率至少為 95 - 97%。此反應於以 N_2O 為基時的選擇率至少為 90 - 95%。所以, 對於苯完全氧化成 $CO + CO_2$ 或其它副產物未發生實質地 N_2O 分解或消耗。類似的結果也可由苯衍生物 (如氟苯, 二氟苯, 酚) 得到, 雖則於衍生物的情況中所得選擇率略為較低 (如, 於經氟取代苯的情況中為約 80 - 85%)。為此目的而言一較佳觸媒為一組成物其含有高氧化矽 pentasil 型沸石 (如, HZSM-5 型沸石) 且不含有目的地導入之添加劑如過渡金屬或貴金屬。經由用有指定本質的強路以士酸-鹼中心實施特定的沸石改質而達到催化效應。此種改質可經由包括兩步驟的預處理予以達到: 一在 300 - 600 °C 的第一傳統煨燒步驟; 及一在 600 - 950 °C 的第二高溫煨燒步驟。

英文發明摘要 (發明之名稱： PREPARATION OF PHENOL AND ITS DERIVATIVES)

A method and a catalyst are described for selective oxidation of aromatic compounds (e.g., benzene and its derivatives) into hydroxylated aromatic compounds (e.g., corresponding phenols). For example, benzene can be converted into phenol with a yield of at least 30-40%, and a selectivity on the basis of benzene of at least 95-97%. The selectivity for this reaction based on N_2O is at least 90-95%. Therefore, no substantial N_2O decomposition or consumption for complete benzene oxidation to $CO + CO_2$ or other side products occurs. Similar results are obtained with benzene derivatives (e.g., fluorobenzene, difluorobenzene, phenol), although the selectivity is somewhat lower in the case of derivatives (e.g., about 80-85% in the case of fluorosubstituted benzenes). A preferred catalyst for this process is a composition containing a high-silica pentasil-type zeolite (e.g., an HZSM-5 type zeolite) which contains no purposefully introduced additives such as transition or noble metals. The catalytic effect is achieved by performing a specific zeolite modification with strong Lewis acid-base centers of a specific nature. This modification can be achieved by a pretreatment comprising two steps: a first conventional calcination step at 300-600 °C, and a second high-temperature calcination step at 600 - 950 °C.

(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

附件 A :

第 87119200 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 90 年 7 月修正

1 . 一種經由將芳族化合物氧化以製備經羥基化芳族化合物之方法，其中該經羥基化單環芳族化合物具有比該單環芳族化合物多出一個之羥基，該方法包括：將該芳族化合物與氧化亞氮在 225 - 500 °C 之間的反應溫度下組合，及將該氧化亞氮與該芳族化合物曝露到一異相觸媒組成物其包括經強路以士酸 - 鹼中心改質的 H 形式高氧化矽 pentasil - 型沸石；其中該路以士酸 - 鹼中心係經由包括下列諸步驟的特殊預備活化程序所產生的；

(a) 第一，將該沸石置於 350 - 550 °C 第一流動惰性氣體或空氣流內加熱 4 - 6 小時；

(b) 第二，將該沸石置於 450 - 1000 °C 連續惰性氣體或空氣流中煅燒 1 - 3 小時；及

(c) 第三，將該沸石觸媒冷卻到反應溫度，由是形成該異相觸媒組成物。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經羥基化芳族化合物係選自下列所成組合之中者：酚，二酚，氯酚，氟酚，二氯酚，和烷酚。

3 . 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該芳族化合物分子係選自下列所成組合之中者：苯，酚，氟苯，氯苯，1, 2 - 二氟苯，1, 3 - 二氟苯，1, 4 - 二氟苯，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

苯乙烯，與具有含 1 至 3 個碳原子的烷基之一，二和三烷基苯。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該第一流動氣體係選自氮氣與空氣之中者；且該第二氣體係選自惰性氣體與空氣之中者。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該高氧化矽 pentasil 型沸石為具有在 20 至 100 範圍內的 Si / Al 之 ZSM-5 沸石。

6 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 Si / Al 比例係在 30 至 50 之間。

7 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應溫度為 300 至 500 °C。

8 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 N₂O : 受質的莫耳比為 1 : 7 至 10 : 1。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 N₂O : 受質的莫耳比為 0.5 : 1 至 1 : 1。

10 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將惰性氣體稀釋劑加到該芳族化合物與氧化亞氮的組合物，其中該稀釋劑係選自 N₂，He 與 Ar 之群體中者。

11 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將稀釋劑加到該芳族化合物與氧化亞氮的組合內，其中該稀釋劑係選自空氣及空氣與惰性氣體的混合物所成群體之中者。

12 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將稀釋劑加到該芳族化合物與氧化亞氮的組合內，其中該稀釋劑係

(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

選自氧氣與氧氣和惰性氣體的混合物所成群體之中者。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該沸石包括鎂，且氧化矽對鎂的比例為 1 0 至 1 0 0 。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 3 項之方法，其中該鎂係在該沸石的合成中導到該沸石之內。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 3 項之方法，其中係在沸石合成之後，用鎂鹽浸漬該沸石且隨後在空氣中予以煅燒。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 5 項之方法，其中該煅燒步驟係在 5 5 0 至 8 0 0 °C 的溫度下實施的。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該異相觸媒組成物更包括一黏合劑，其中該黏合劑的重量含量為 1 . 0 至 9 9 . 0 重量%。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中該黏合劑的重量含量為 1 0 至 3 0 重量%。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 7 項之方法，其中該黏合劑係選自氧化矽，氧化鋁和彼等的混合物所成群體之中者。

2 0 . 一種製備經強路以士酸 - 鹼中心改質的 H 形式高氧化矽 pentasil 型沸石之方法，其包括下列諸步驟：(a) 第一，將該高氧化矽 pentasil - 型沸石置於 3 5 0 - 4 5 0 °C 第一流動惰性氣體或空氣流內加熱 4 - 6 小時；(b) 第二，將該沸石置於 4 5 0 - 1 0 0 0 °C 連續惰性氣體或空氣流中煅燒 1 - 3 小時；及 (c) 第三，將該沸

(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

石觸媒冷卻到 225 - 500 °C 之溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製