



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I448445 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：098106184

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : C07C2/74 (2006.01) C07C13/28 (2006.01)
 C07C45/53 (2006.01) C07C49/403 (2006.01)
 C07C37/08 (2006.01) C07C39/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/14 美國 61/044,678

(71)申請人：艾克頌美孚化學專利股份有限公司 (美國) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. (US)

美國

(72)發明人：陳繼姪 CHENG, JANE C. (US)；陳曇仁 CHEN, TAN-JEN (US)；高許 普瑞森吉特 GHOSH, PRASENJEET (IN)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 6037513

WO 01/53236A1

WO 95/31421A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

製造環己基苯之方法

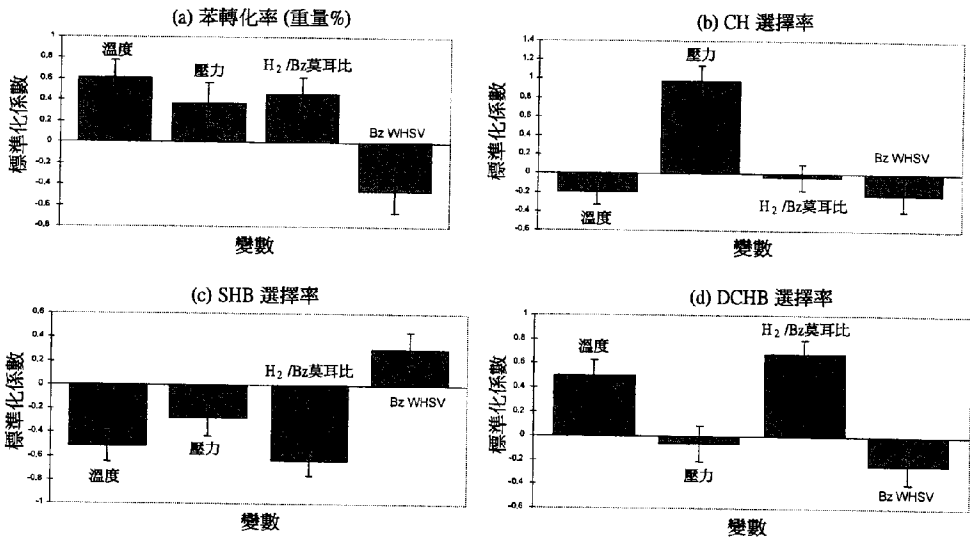
PROCESS FOR PRODUCING CYCLOHEXYLBENZENE

(57)摘要

本發明關於一種製造環己基苯之方法，其係在加氫烷基化條件下使苯及氫與含有 MCM-22 族分子篩及至少一種氫化金屬之觸媒系統接觸。該條件包括溫度為約 140°C 至約 175°C，壓力約 135 psig 至約 175 psig (931 kPag 至 1207 kPag)，氫對苯之莫耳比約 0.30 至約 0.65 及苯的每小時重量空間速度約 0.26 至約 1.05 hr⁻¹。

In a process for producing cyclohexylbenzene, benzene and hydrogen are contacted under hydroalkylation conditions with a catalyst system comprising a MCM-22 family molecular sieve and at least one hydrogenation metal. The conditions comprise a temperature of about 140°C to about 175°C, a pressure of about 135 psig to about 175 psig (931 kPag to 1207 kPag), a hydrogen to benzene molar ratio of about 0.30 to about 0.65 and a Weight hourly space velocity of benzene of about 0.26 to about 1.05 hr⁻¹.

圖 1





發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98106184

G07C 3/4 (2006.01)

※申請日：98 年 02 月 26 日

G07C 13/8 (2006.01)

※IPC 分類：

G07C 45/3 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

G07C 49/43 (2006.01)

製造環己基苯之方法

G07C 31/8 (2006.01)

Process for producing cyclohexylbenzene

G07C 39/4 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明關於一種製造環己基苯之方法，其係在加氫烷基化條件下使苯及氫與含有 MCM-22 族分子篩及至少一種氫化金屬之觸媒系統接觸。該條件包括溫度為約 140℃ 至約 175℃，壓力約 135 psig 至約 175 psig (931 kPag 至 1207 kPag)，氫對苯之莫耳比約 0.30 至約 0.65 及苯的每小時重量空間速度約 0.26 至約 1.05 hr⁻¹。

三、英文發明摘要：

In a process for producing cyclohexylbenzene, benzene and hydrogen are contacted under hydroalkylation conditions with a catalyst system comprising a MCM-22 family molecular sieve and at least one hydrogenation metal. The conditions comprise a temperature of about 140°C to about 175°C, a pressure of about 135 psig to about 175 psig (931 kPag to 1207 kPag), a hydrogen to benzene molar ratio of about 0.30 to about 0.65 and a weight hourly space velocity of benzene of about 0.26 to about 1.05 hr⁻¹.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

相關申請案之交叉引用

本申請案主張 2008 年 4 月 14 日申請之 USSN 61/044,678 號之權益，其揭示內容以引用方式完全併入本文。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種製造環己基苯之方法，及隨意地將該所得之環己基苯轉化為苯酚及環己酮之方法。

【先前技術】

苯酚是化學工業中的重要產品，例如，其可用來製造酚醛樹脂、雙酚 A、 ϵ -己內醯胺、己二酸、及增塑劑。

近來，苯酚製造最常用的路徑係 Hock 方法。此為三步驟方法，其中第一步驟包含使用丙烯將苯烷基化以產生異丙基苯，接著將異丙基苯氧化為相應之氫過氧化物，然後使該氫過氧化物裂解以產生等莫耳的苯酚和丙酮。然而，業界對苯酚的需求成長得比丙酮還快速。此外，由於丙烯開發上的不足，所以丙烯的成本可能會增加。因此，使用高級烯烴替代丙烯作為進料而共同產生高級酮類（而非丙酮）的方法可能是吸引人的製造苯酚之選擇性路徑。

例如，將環己基苯氧化（類似於異丙基苯之氧化作用）可提供製造苯酚的選擇性路徑，但不會有丙酮共同產生的問題。此選擇性路徑係共同生產環己酮，環己酮的市場

正成長中，其可用作為工業溶劑、氧化反應中之活化劑及用於己二酸、環己酮樹脂、環己酮肟、己內醯胺及尼龍 6 之製造中。然而，此選擇性路徑需要開發製造環己基苯前驅物的商業上可用之方法。

多年來已知悉，環己基苯可藉由加氫烷基化方法或還原性烷基化方法自苯中製得。在此方法中，苯係在觸媒存在下與氫反應以使苯進行部份氫化而生成環己烯，然後該環己烯會將苯起始物質烷基化。因此，美國專利 4,094,918 號及 4,177,165 號揭示在含有經鎳-及稀土元素處理之沸石及鈀促進劑的觸媒上將芳族烴加氫烷基化。類似地，美國專利 4,122,125 號及 4,206,082 號揭示使用鈦及鎳化合物（其承載於經稀土元素處理之沸石上）作為芳族化合物加氫烷基化的觸媒。在這些先前技藝之方法中所用的沸石有沸石 X 和 Y。此外，美國專利 5,053,571 號提出使用承載於貝它沸石上之鈦及鎳作為芳族加氫烷基化的觸媒。然而，這些關於苯之加氫烷基化的早先提案卻遭受到一些問題，即對環己基苯之選擇率很低，特別是在經濟上可行的苯轉化率，以及產生大量不想要之副產物。

近來，美國專利 6,037,513 號已揭示在苯之加氫烷基化中環己基苯選擇率可藉由將苯和氫與一含有至少一種氫化金屬及 MCM-22 族之分子篩的雙功能觸媒接觸而增進。該氫化金屬較佳地係選自鈀、鈦、鎳、鈷及其混合物，且該接觸步驟係在溫度約 50 至 350℃、壓力約 100 至 7000 kPa、苯對氫之莫耳比約 0.01 至 100、及 WHSV 約 0.01 至

100 下進行。此 '513 號專利也揭示該所得之環己基苯可接著被氧化為相應之氫過氧化物，及將該過氧化物分解為所欲之苯酚及環己酮。

然而，儘管近來的進展，將苯加氫烷基化以產生環己基苯卻仍未商業化。問題之一係該加氫烷基化反應所涉及的化學相當複雜，且除了所欲之環己基苯外還易於產生環己烷、甲基環戊烷、甲基環戊基苯、甲基環戊基-環己基苯、及二環己基苯。雖然二環己基苯可利用苯來進行轉烷基化而產生額外的環己基苯，但商業上可用之方法係需要使低價值之雜質的產生減至最少，因為要將這些雜質除去及/或處理是很昂貴的。在這些雜質中，甲基環戊烷及甲基環戊基苯特別不為人喜愛，因為彼等接近的沸點（各別地，相對於環己烷/苯及環己基苯）使得彼等非常難與環己基苯分離。而且，雖然環己烷可藉由脫氫作用而轉化回苯，但此舉代表一個昂貴且迂迴的進料提取路徑。

除了這些複雜性，還有關於經由將苯加氫烷基化而生成環己基苯以製造苯酚是否可為替代習知經由異丙基苯路徑的商業上可用之選擇性方案的明顯問題。然而，由於廣泛的研究，目前已建立觸媒組成物與方法參數之組合，以提供具有高環己基苯產率及低產量之不想要雜質的苯加氫烷基化方法。

【發明內容】

在一方面中，本發明關於一種製造環己基苯之方法，

該方法包含在加氫烷基化條件下使苯及氫與含有 MCM-22 族分子篩及至少一種氫化金屬之觸媒系統接觸，其中該條件包括溫度為約 140°C 至約 175°C，壓力約 135 psig 至約 175 psig (931 kPag, 1032 kPa 至 1207 kPag, 1308 kPa)，氫對苯之莫耳比約 0.30 至約 0.65 及苯的每小時重量空間速度約 0.26 至約 1.05 hr⁻¹。

合宜的是，該條件包括溫度為約 150°C 至約 160°C 及 / 或壓力為約 145 psig 至約 155 psig (1000 kPag 至 1069 kPag) 及 / 或氫對苯之莫耳比為約 0.45 至約 0.64 及 / 或苯的每小時重量空間速度為約 0.3 至約 0.6 hr⁻¹。

合宜的是，該 MCM-22 族分子篩具有包含在 12.4±0.25、6.9±0.15、3.57±0.07 及 3.42±0.07 埃之晶格面距最大值的 X-射線繞射圖式。在一具體實施例中，該 MCM-22 族分子篩係選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56、UZM-8 及彼等中任何二或多個之混合物，特別係選自 MCM-22、MCM-49、MCM-56 及彼等中任何二或多個之組合。

合宜的是，該至少一種氫化金屬係選自鈀、鈦、鎳、鋅、錫、及鈷，而以鈀較佳。一般而言，該至少一種氫化金屬係以該觸媒系統重量計約 0.05 至約 10 重量%之量存在，例如介於約 0.1 至約 5 重量%之間。

在一具體實施例中，至少 50 重量%，如至少 75 重量%，及較佳地幾乎全部（亦即大於 95、98、或 99 重量%）

的該氫化金屬係承載在與該分子篩不同的無機氧化物上。合宜的是，該無機氧化物包括元素週期表中第 2、4、13 及 14 族之至少一種元素的氧化物，例如氧化鋁及/或氧化鈦及/或氧化鋯。

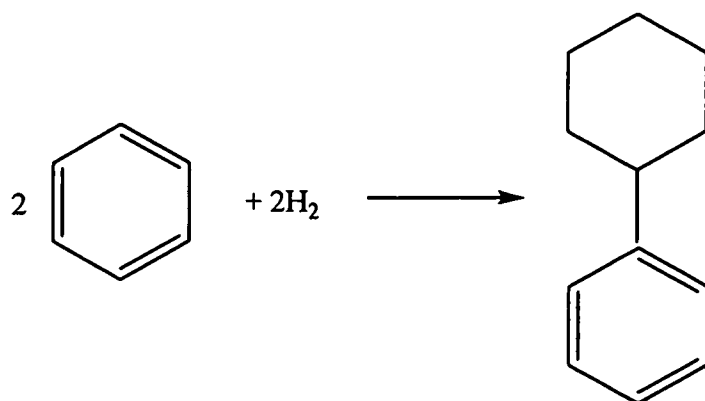
在另一方面中，本發明關於一種共同生產苯酚及環己酮之方法，該方法包含藉由本文所述之製程製造環己基苯，將環己基苯氧化以產生環己基苯氫過氧化物，並將該環己基苯氫過氧化物裂解以產生苯酚及環己酮。在較佳具體實施例中，該方法進一步包含將該環己酮脫氫以產生另外之苯酚。

【實施方式】

本文揭示一種將苯加氫烷基化以產生環己基苯之方法，且在本發明之較佳具體實施例中，於第二步驟中將環己基苯轉化為環己酮及苯酚。目前此加氫烷基化方法除了產生所欲之一環己基苯產物外還產生二環己基苯，所以該方法可包含另一步驟，即以額外之苯將該二環己基苯轉烷基化而生成另外的一環己基苯產物。

苯之加氫烷基化

本發明方法（其包含上述較佳具體實施例中之第一製程步驟）涉及在加氫烷基化條件下及加氫烷基化觸媒存在下使苯與氫接觸，依此，苯係進行下述之部份氫化/烷基化反應以產生環己基苯（CHB）：



競爭性反應包括使苯完全飽和而生成環己烷（CH）、將苯二烷基化以產生二環己基苯（DCHB）及使苯進行重組/烷基化反應而產生雜質如甲基環戊烷（MCP）、甲基環戊基苯（MCPB）、及甲基環戊基-環己基苯（MCPCHB）。雖然可將二環己基苯轉烷基化以生成額外之CHB產物，但環己烷之轉化卻表示有價值之進料的損失，然而，如甲基環戊烷（MCP）及甲基環戊基苯（MCPB）之雜質則特別為人所不喜歡，因彼等之沸點和CHB非常接近，所以很難將MCP及MCPB與CHB分離。所以，在加氫烷基化反應中最重要的是使DCHB、MCP、及MCPB雜質之產生減至最低，以使這些物質在加氫烷基化產物混合物（本文中亦稱為加氫烷基化流出物）中之濃度維持在可接受的低量。

根據本發明提供一種經最佳化的苯加氫烷基化方法，其係以高選擇率及在高產率下有效地將苯轉化為環己基苯（CHB），其中所產生之環己烷以加氫烷基化總流出物計較佳為小於或等於3重量%，及/或所產生之MCP、MCPB及MCPCHB加總起來較佳為小於或等於5重量%。典型地，所產生之二環己基苯（DCHB）以加氫烷基化總流出

物計係小於 15 重量 %。

任何市售之苯進料都可用於加氫烷基化步驟中，但較佳地係這些苯要具有至少 99 重量 % 之純度。同樣地，雖然氫來源也不受限制，但通常較喜歡的是該氫有至少 99 重量 % 純度。

合宜的是，加氫烷基化步驟之總進料含有小於 1000 ppm，如小於 500 ppm，例如小於 100 ppm 重量份之水，及/或小於 100 ppm，如小於 30 ppm，例如小於 3 ppm 重量份之硫，及/或小於 10 ppm，如小於 1 ppm，例如小於 0.1 ppm 重量份的氮。

加氫烷基化反應可在寬廣範圍的反應器結構中進行，包括固定床、漿體反應器、及/或催化蒸餾塔。再者，加氫烷基化反應可在單個反應區或數個反應區中進行，其中至少係將氫分階段地導入反應中。不論氫是連續地或分階段地送入反應中，重要的是送入反應之氫總莫耳數對送入反應之苯莫耳數的比介於 0.30 : 1 與 0.65 : 1 之間，例如介於約 0.45 : 1 與約 0.64 : 1 之間。尤其，從隨後之實施例中可明顯得知的是，將氫對苯之莫耳比控制在這些範圍內將可使環己基苯之產量增至最大且不會顯著地增加二環己基苯之產量。

該加氫烷基化反應所用之觸媒係為含有 MCM-22 族之分子篩及氫化金屬的雙功能觸媒。如本文所用之“MCM-22 族物質”（或“MCM-22 族之物質”或“MCM-22 族之分子篩”）包括下述之一或多者：

- 由普通第一級結晶結構塊單位晶胞（該單位晶胞具有 MWW 型架構拓撲）所製得的分子篩。（單位晶胞係原子的空間排列，其若在三維空間中鋪陳即描述晶體構造。此晶體構造係揭示於“Atlas of Zeolite Framework Types”，Fifth edition，2001 年，其全部內容以引用方式併入本文）；
- 由普通第二級結構塊單位所製得的分子篩，其為此類 MWW 型架構拓撲之單位晶胞的二維鋪陳而形成一個單位晶胞厚度之單層（較佳為一個 c-單位晶胞厚度）；
- 由普通第二級結構塊單位所製得的分子篩，其為一或一個以上單位晶胞厚度之層，其中一個以上單位晶胞厚度之層係從堆疊、填密、或結合至少兩個具一個單位晶胞厚度的單層而製造。此第二級結構塊單位之堆疊可為規則方式、不規則方式、無規方式、或其任何組合；以及
- 由具有 MWW 型架構拓撲之單位晶胞的任何規則或無規之 2 維或 3 維組合所製得的分子篩。

MCM-22 族之分子篩通常具有包含在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃之晶格面距最大值的 X-射線繞射圖式。用來特徵化該物質（b）之 X-射線繞射數據係藉由標準技術獲得，例如利用銅之 K- α 二重線作為入射輻射及配備閃光計數器且連結電腦作為收集系統之繞射儀。MCM-22 族之分子篩包括 MCM-22（揭示於美國專

利 4,954,325 號) 、 PSH-3 (揭示於美國專利 4,439,409 號) 、 SSZ-25 (揭示於美國專利 4,826,667 號) 、 ERB-1 (揭示於歐洲專利 0293032 號) 、 ITQ-1 (揭示於美國專利 6,077,498 號) 、 ITQ-2 (揭示於國際專利公告 WO97/17290 號) 、 MCM-36 (揭示於美國專利 5,250,277 號) 、 MCM-49 (揭示於美國專利 5,236,575 號) 、 MCM-56 (揭示於美國專利 5,362,697 號) 、 UZM-8 (揭示於美國專利 6,756,030 號) 、 及彼等中二或多者的混合物。較佳的是，該分子篩係選自 (a) MCM-49、 (b) MCM-56 及 (c) MCM-49 與 MCM-56 之同型物，如 ITQ-2。

雖然適當之金屬包括鈮、鈦、鎳、鋅、錫、及鈷，但任何已知之氫化金屬都可用於本發明之加氫烷基化觸媒中，且以鈮特別有利。通常，存在於觸媒中之氫化金屬的數量以該觸媒系統計，較佳地介於約 0.05 至約 10 重量 % 之間，例如介於約 0.1 至約 5 重量 % 之間。在一具體實施例中，若 MCM-22 族分子篩為鋁矽酸鹽之情況，則存在之氫化金屬的量係使該分子篩內之鋁對該氫化金屬之莫耳比在約 1.5 至約 1500，例如約 75 至約 750，如約 100 至約 300。

氫化金屬可藉由例如浸漬或離子交換而直接承載在 MCM-22 族分子篩上。然而，在更多較佳具體實施例中，有至少 50 重量 %，例如至少 75 重量 %，及特別佳地為實質上全部（亦即至少 95、98 或 99 重量 %）的該氫化金屬承載在與該分子篩複合但和分子篩分開（亦即不同）的無

機氧化物上。尤其發現藉由將氫化金屬承載於無機氧化物上，當與等量之氫化金屬承載在分子篩上的觸媒比較時，則觸媒之活性及其對環己基苯及二環己基苯的選擇率將提高。

在此複合之加氫烷基化觸媒中所用的無機氧化物只要具安定性且在加氫烷基化反應之條件下呈惰性，就不需予以嚴格定義。適當之無機氧化物包括元素週期表中第 2、4、13 及 14 族之氧化物，例如氧化鋁、氧化鈦、及/或氧化鈷。如本文所用，週期表各族之編碼制係如 *Chemical and Engineering News*, 63 (5), 27 (1985) 中所揭示。

氫化金屬係在含金屬之無機氧化物與該分子篩複合之前，合宜地藉由浸漬而沉積在無機氧化物上。典型地，該觸媒複合物係藉由共粒化而製得，其中分子篩與含金屬之無機氧化物之混合物係在高壓下（通常為約 350 至約 350,000 kPa）成形為顆粒，或藉由共擠壓而製得，其中分子篩與含金屬之無機氧化物的漿料將隨意地與各別之黏合劑一起而被強制通過模具。若需要時，可隨後地將額外之氫化金屬沉積在該所得之觸媒複合物上。

不論分開的無機氧化物是否配合著分子篩使用，該觸媒系統可額外地與黏合劑組合以促進其在本發明方法中之用途。適當之黏合劑包括合成或天然發生之物質及無機物質，如黏土、二氧化矽及/或金屬氧化物。金屬氧化物可為天然發生或凝膠狀沉澱物或凝膠之形式，包括二氧化矽與金屬氧化物之混合物。可用作為黏合劑之天然發生的黏

土包括那些蒙脫石及高嶺土族的黏土，這些族群包括已知為 Dixie、McNamee、Georgia 及 Florida 黏土之亞膨潤土及高嶺土，或主要礦物組成爲埃洛石、高嶺石、地開石、珍珠陶土或富矽高嶺石之其他者。此類黏土可依原始開採或最初鍛燒、酸處理或化學改質之原物料狀態使用。適當之金屬氧化物黏合劑包括二氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-氧化鎂、二氧化矽-氧化鋯、二氧化矽-氧化鈦、二氧化矽-氧化鉍及二氧化矽-氧化鈦，以及三元組成物如二氧化矽-氧化鋁-氧化鈦、二氧化矽-氧化鋁-氧化鋯、二氧化矽-氧化鋁-氧化鎂及二氧化矽-氧化鎂-氧化鋯。

本發明方法中所用之條件在達成所欲之環己基苯選擇率上很重要，且包括溫度爲約 140°C 至約 175°C，特別是約 150°C 至約 160°C，壓力爲約 931 kPag 至 1207 kPag (135 psig 至約 175 psig)，特別是約 1000 kPag 至 1069 kPag (145 psig 至約 155 psig)，氫對苯之莫耳比約 0.30 至約 0.65，特別是約 0.45 至約 0.64，及苯之每小時重量空間速度約 0.26 至約 1.05 hr⁻¹，特別是約 0.3 至約 0.6 hr⁻¹。

經由使用這些條件及 MCM-22 族沸石，本發明之加氫烷基化方法可有效地將苯轉化爲下表 1 所示之產物混合物（重量%）。

表 1

	較佳範圍	更佳範圍
苯轉化率	30-55 %	40-50 %
CHB 產率	25-40 %	30-35 %
DCHB 產率	5-13 %	6-9 %
環己烷產率	1.0-2.5 %	1.5-2.0 %
其他副產物產率 (包括 MCP、 MCPB、MCP-CHB)	1.5-4.0 %	1.8-2.5 %
MCP 產率	0.04-0.2 %	0.045-0.1 %
MCPB 產率	0.7-1.2 %	0.8-1 %
MCP-CHB 產率	0.5-1.5 %	0.6-1.4 %

二環己基苯之轉烷基化

雖然此加氫烷基化步驟對環己基苯有很高的選擇率，但從表 1 中看出，來自加氫烷基化反應之流出物通常含有某些二烷基化產物，及未反應之芳族進料和所欲之一烷基化物質。未反應之芳族進料通常係藉由蒸餾回收並再循環至烷基化反應器中。將來自苯蒸餾之底部物進一步蒸餾以便將一環己基苯產物與任何二環己基苯及其他重質份分離。視存在於反應流出物之二環己基苯的數量而定，所希望的是以額外之苯將二環己基苯轉烷基化以使所欲之一烷基化物質的產量增至最大。

以額外之苯進行的轉烷基化通常係在不同於加氫烷基化反應器的轉烷基化反應器內及在適當之轉烷基化觸媒上進行，轉烷基化觸媒為諸如 MCM-22 族之分子篩、貝它沸石、MCM-68 (參考美國專利 6,014,018 號)、沸石 Y 或發光沸石。轉烷基化反應典型地係在至少部份液相條件下

進行，該條件適當地包括溫度為約 100 至約 300°C、壓力約 800 至約 3500 kPa、總進料之每小時重量空間速度約 1 至約 10 hr⁻¹、及苯/二環己基苯重量比約 1:1 至約 5:1。

環己基苯之氧化

在較佳具體實施例中，經由本發明之方法所產生的環己基苯係進一步轉化。因此，為了將環己基苯轉化為苯酚及環己酮，最初係將環己基苯氧化為相應之氫過氧化物。此舉係藉由將含氧氣體如空氣導入含有環己基苯之液相中而達成。和異丙基苯不同，沒有觸媒存在下之環己基苯的大氣氧化作用非常緩慢，因此該氧化作用普遍係在觸媒存在下進行。

用於環己基苯氧化步驟之適當觸媒為揭示於美國專利 6,720,462 號（其全部內容藉由引用方式併入本文）中之經 N-羥基取代的環狀醯亞胺類，諸如 N-羥基苯鄰二甲醯亞胺、4-胺基-N-羥基苯鄰二甲醯亞胺、3-胺基-N-羥基苯鄰二甲醯亞胺、四溴基-N-羥基苯鄰二甲醯亞胺、四氯基-N-羥基苯鄰二甲醯亞胺、N-羥基黑醯亞胺（N-hydroxyhetimide）、N-羥基腐植醯亞胺、N-羥基苯偏三甲醯亞胺、N-羥基苯-1,2,4-三甲醯亞胺、N,N'-二羥基（苯均四甲酸二醯亞胺）、N,N'-二羥基（二苯基酮-3,3',4,4'-四甲酸二醯亞胺）、N-羥基馬來醯亞胺、吡啶-2,3-二甲醯亞胺、N-羥基琥珀醯亞胺、N-羥基（酒石酸醯亞胺）、N-羥基-5-原冰片烯-2,3-二甲醯亞胺、外-N-羥基-7-氧雜二環

[2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二甲醯亞胺、N-羥基-順式-環己烷-1,2-二甲醯亞胺、N-羥基-順式-4-環己烯-1,2-二甲醯亞胺、N-羥基萘二甲醯亞胺鈉鹽或 N-羥基-o-苯二磺醯亞胺。較佳地，該觸媒為 N-羥基苯鄰二甲醯亞胺。另一適當之觸媒為 N,N',N''-三羥基三聚異氰酸。

這些觸媒物質可單獨使用或在自由基引發劑存在下使用，並可用作為液相、均質觸媒或經承載在固體載體上以提供異質觸媒。典型地，該經 N-羥基取代之環狀醯亞胺或 N,N',N''-三羥基三聚異氰酸之使用量以環己基苯計為 0.0001 至 15 重量%，如 0.001 至 5 重量%。

氧化步驟的適當條件包括溫度介於約 70 至約 200°C 之間，如約 90 至約 130°C，及壓力約 50 至 10,000 kPa。任何含氧氣體（以空氣為較佳）都可用作為氧化介質。反應可在批次反應器或連續流動反應器中進行。可添加鹼性緩衝劑以與氧化期間所形成之酸性副產物反應。此外，也可導入水相，其可幫助使鹼性化合物（如碳酸鈉）溶解。

氫過氧化物之裂解

在將環己基苯轉化為苯酚及環己酮中的最終反應步驟涉及環己基苯氫過氧化物之裂解，合宜的是，此步驟係藉由在約 20 至約 150°C 溫度，如約 40 至約 120°C 及/或壓力約 50 至約 2,500 kPa，如約 100 至約 1000 kPa 下，於液相中使該氫過氧化物與觸媒接觸來進行。環己基苯氫過氧化物較佳地係稀釋於對裂解反應呈惰性之有機溶劑中以協助

熱之去除，溶劑為例如甲基乙基酮、環己酮、苯酚或環己基苯。裂解反應可合宜地在催化蒸餾裝置中進行。

裂解步驟中所用之觸媒可為均質觸媒或異質觸媒。

適當之均質性裂解觸媒包括硫酸、高氯酸、磷酸、鹽酸及對-甲苯磺酸。氯化鐵、三氟化硼、二氧化硫及三氧化硫也是有效的均質性裂解觸媒。較佳的均質性裂解觸媒為硫酸，且較佳濃度在 0.05 至 0.5 重量%範圍內。對均質性酸觸媒而言，較佳地是在裂解步驟後接著中和步驟。典型地此中和步驟包含與鹼性組分接觸，隨後傾析富含鹽之水相。

用於環己基苯氫過氧化物之裂解的適當之異質觸媒包括綠土黏土，如揭示於美國專利 4,870,217 號之酸性蒙脫石二氧化矽-氧化鋁黏土，該專利之全部內容在此以引用方式併入本文。

來自裂解步驟之粗製環己酮及粗製酚可進行另外之純化以製得純苯酚及環己酮。適當之純化過程包括，但不受限於，連續的蒸餾塔以便將該環己酮及苯酚與其他物質中分離。粗製或純的環己酮本身可進行脫氫作用以便轉化為苯酚。此脫氫作用可例如在觸媒如鉑、鎳或鈀上進行。

下述之實施例係為了說明之目的，故並不限制本發明之範圍。

實施例 1：觸媒之製備

觸媒係藉由將 Pd 觸媒與 MCM-49 觸媒共粒化而製備。

該 Pd 觸媒係藉由將 5 公克 γ 氧化鋁浸漬在硝酸鈰溶液中，然後在空氣中及 350°C 下鍛燒該經 Pd 浸漬之氧化鋁 3 小時而製得。在氧化鋁上之 Pd 裝填量為 0.3 重量%。該 MCM-49 觸媒係藉由將一具有 80 重量% MCM-49 及 20 重量%氧化鋁之壓出物碾碎至 0.042cm (1/60") 或更細之顆粒而製得。接著將該 Pd/Al₂O₃ 觸媒與碾碎之 MCM-49/Al₂O₃ 以 1:3 重量比混合，接著使用在 138 MPag (20,000 psig) 下之手壓機將之製成顆粒以形成該共粒化之觸媒。然後將該觸媒分級至 0.250 mm 至 0.149mm (60-100 網目) 之網孔以供試驗。

實施例 2：苯之加氫烷基化

將 8 公克實施例 1 所製備之觸媒放在不銹鋼固定床式微反應器中。此反應器具有 1.27cm (1/2 英吋) 之內直徑且在整個觸媒床的中央有一 0.32cm (1/8 英吋) 的熱電偶套管。在 300°C 及 1atm 下以 100cc/min 之氫氣預處理該觸媒 2 小時。在氫氣中冷卻至 155°C 後，透過注射泵在 60cc/小時下將苯送進反應器內達 1 小時，同時將反應器壓力增加至 1034 kPag (150 psig)。然後將苯進料速率減小至 0.52 WHSV 並將氫/苯莫耳比調整至 1.28。在冷凝產物阱中收集液體產物並離線分析。藉由改變四種方法變數並使用各種試驗條件來評估觸媒性能。表 2 顯示這些方法變數及其範圍。總共使用 36 個試驗條件來研究 CHB 之製造。

表 2

變數	條件總數	最小值	最大值	平均值	標準差
溫度，℃	36	125	175	148.28	13.40
壓力，kPag	36	862	4137	1796	1141
壓力，psig	36	125	600	260.56	165.55
H ₂ /苯莫耳比	36	0.32	1.28	0.76	0.33
苯 WHSV	36	0.26	1.05	0.60	0.24

觸媒性能之結果顯示在表 3 至表 6 中，其中 CHB 表示環己基苯，DCHB 表示二環己基苯，MCPB 表示甲基環戊基苯及 MCP-CHB 表示甲基環戊基-環己基苯。表 3 顯示在試驗條件 1 至條件 10 下所得之試驗結果；表 4、5 及 6 各別顯示在試驗條件 11 至 19、20 至 28、及 29 至 36 下所得之試驗結果。

表 3

試驗條件編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
溫度, °C	150	150	150	125	125	150	150	150	150	138
壓力, kPag	1034	1034	1034	1207	1207	862	862	1207	1207	1034
壓力, psig	150	150	150	175	175	125	125	175	175	150
H ₂ /苯莫耳比	0.45	0.63	1.00	0.46	0.63	0.45	0.63	0.45	0.63	0.63
苯WHSV	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
苯轉化率, %	37.5	43.1	47.6	24.0	24.9	36.7	36.2	38.9	49.5	32.6
選擇率, 重量%										
環己烷	4.0	4.5	4.8	7.6	7.6	4.8	3.7	5.4	5.1	5.4
CHB	79.0	72.5	63.8	82.4	81.5	77.7	73.0	78.0	71.8	78.9
DCHB	13.2	18.5	24.3	8.3	6.5	13.8	18.2	13.1	17.3	12.8
其他物質	3.8	4.5	7.1	1.7	4.5	3.7	5.1	3.5	5.8	2.9
總量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CHB + DCHB	92.2	91.0	88.1	90.7	88.0	91.5	91.2	91.1	89.1	91.7
產物產率, %										
環己烷	1.5	1.9	2.3	1.8	1.9	1.8	1.3	2.1	2.5	1.8
CHB	29.6	31.2	30.4	19.8	20.3	28.5	26.4	30.3	35.5	25.7
DCHB	5.0	8.0	11.6	2.0	1.6	5.1	6.6	5.1	8.6	4.2
CHB+DCHB	34.6	39.2	41.9	21.8	21.9	33.6	33.0	35.4	44.1	29.9

表 4

試驗條件編號	11	12	13	14	15	16	17	18	19
生產天數	2.7	5.7	8.7	12.2	15.7	23.7	27.7	28.7	31.2
溫度, °C	150	150	150	150	150	150	150	150	150
壓力, kPag	1138	2069	2069	1138	1034	1034	1034	2069	4137
壓力, psig	165	300	300	165	150	150	150	300	600
H ₂ /苯莫耳比	1.28	1.28	1.28	1.28	0.64	0.64	1.28	0.64	0.64
苯WHSV	0.52	0.52	1.05	0.26	0.52	0.26	0.52	0.52	1.05
苯轉化率, %	45.7	68.5	38.1	68.5	33.6	41.9	40.6	53.5	51.6
氫轉化率, %	48.6	75.0	30.4	98.0	86.8	97.0	30.6	97.3	96.5
選擇率, 重量%									
甲基環戊烷	0.40	0.30	0.09	0.26	0.09	0.13	0.27	0.18	0.11
環己烷	4.0	6.1	5.1	6.0	4.2	5.0	3.9	5.9	10.4
CHB	63.9	58.6	71.8	58.4	75.8	72.8	61.5	69.1	67.5
甲基環戊基苯	2.5	2.2	2.0	2.3	2.1	2.4	2.5	2.3	1.9
DCHB	24.5	27.6	18.2	27.3	15.5	16.6	26.4	19.4	17.2
甲基環戊基-環己基苯	3.1	3.1	2.2	3.6	1.8	2.4	3.3	2.2	2.3
其他物質	1.4	2.0	0.6	2.1	0.4	0.4	1.9	0.7	0.5
總量	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CHB + DCHB sel, %	88.4	86.2	90.0	85.6	91.3	89.4	88.0	88.6	84.7
產物產率, %									
環己烷	1.8	3.0	2.5	2.9	2.0	2.4	1.9	2.9	5.1
CHB	29.2	28.6	35.0	28.4	37.0	35.5	30.0	33.7	32.9
DCHB	11.2	13.5	8.9	13.3	7.5	8.1	12.9	9.5	8.4
CHB+DCHB	40.4	42.0	43.9	41.7	44.5	43.6	42.9	43.2	41.3

表 5

試驗條件編號	20	21	22	23	24	25	26	27	28
生產天數	34.7	36.7	39.6	41.4	43.7	56.6	57.8	61.7	64.7
溫度, °C	150	150	175	175	150	150	125	125	150
壓力, kPag	1034	2069	1034	1034	1034	2069	4137	4137	2069
壓力, psig	150	300	150	150	150	300	600	600	300
H ₂ /苯莫耳比	0.64	0.32	0.64	0.64	0.64	0.32	0.64	1.28	1.28
苯WHSV	0.52	0.52	1.05	0.52	0.52	1.05	1.05	0.52	0.52
苯轉化率, %	37.6	28.1	29.5	53.5	41.8	28.6	19.6	37.1	64.4
氫轉化率, %	67.8	96.6	53.9	96.8	64.9	95.3	33.7	32.2	65.0
選擇率, 重量%									
甲基環戊烷	0.11	0.09	0.52	0.74	0.13	0.07	0.04	0.04	0.16
環己烷	4.5	6.5	3.7	4.2	3.4	5.3	10.3	12.9	7.9
CHB	73.0	79.5	70.8	66.2	72.8	79.4	79.2	71.8	59.8
MCPB	2.1	2.5	4.3	4.9	2.3	2.0	1.1	1.0	2.0
DCHB	17.4	9.6	16.9	19.2	18.3	11.7	8.3	12.7	25.1
MCP-CHB	2.2	1.6	3.1	3.8	2.4	1.3	0.8	1.3	3.3
其他物質	0.5	0.0	0.6	0.8	0.6	0.2	0.0	0.2	1.6
總量	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CHB + DCHB sel, %	90.4	89.1	87.7	85.4	91.1	91.1	87.5	84.5	84.8
產物產率, %									
環己烷	2.2	3.2	1.8	2.0	1.6	2.6	5.0	6.3	3.9
CHB	35.6	38.7	34.5	32.3	35.5	38.7	38.6	35.0	29.1
DCHB	8.5	4.7	8.2	9.3	8.9	5.7	4.1	6.2	12.2
CHB+DCHB	44.1	43.4	42.7	41.6	44.4	44.4	42.6	41.2	41.3

表 6

試驗條件編號 試樣ID	29	30	31	32	33	34	35	36
	71	76	79	83	86	87	91	97
生產天數	67.7	72.7	75.7	77.9	79.7	80.7	84.7	89.7
壓力, kPag	1034	1034	4137	4137	4137	1034	2069	2069
溫度, °C	150	150	150	175	175	150	125	125
壓力, psig	150	150	600	600	600	150	300	300
H ₂ /苯莫耳比	1.28	0.64	0.64	1.28	0.64	0.64	0.64	0.32
苯WHSV	0.26	0.26	0.52	1.05	1.05	0.52	0.52	0.52
苯轉化率, %	72.9	53.9	47.8	82.7	49.6	31.0	24.5	20.9
氫轉化率, %	70.2	98.5	97.9	93.8	98.2	51.5	38.6	77.6
選擇率, 重量%								
甲基環戊烷	0.34	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0
環己烷	5.6	5.1	13.0	12.6	9.6	4.2	5.8	13.3
CHB	53.0	67.1	67.1	49.0	67.3	73.8	79.0	76.5
MCPB	2.5	2.27	2.17	3.18	3.50	2.19	1.09	0.96
DCHB	32.0	21.7	15.4	27.9	15.8	16.9	12.4	8.1
MCP-CHB	3.4	2.5	1.8	4.2	2.9	1.9	1.2	0.8
其他物質	3.1	1.0	0.4	2.7	0.5	0.5	0.2	0.1
總量	100	100	100	100	100	100	100	99.8
CHB + DCHB sel, %	85.0	88.8	82.5	76.9	83.2	90.8	91.4	84.7
產物產率, %								
環己烷	2.7	2.5	6.4	6.2	4.7	2.1	2.8	6.5
CHB	25.8	32.7	32.7	23.9	32.8	36.0	38.5	37.3
DCHB	15.6	10.6	7.5	13.6	7.7	8.2	6.1	4.0
CHB+DCHB	41.4	43.3	40.2	37.5	40.5	44.2	44.5	41.3

利用表 2 至 5 中之數據，可評估方法變數對觸媒性能之影響。方法變數如溫度（縮寫為 temp）、壓力（縮寫為 press）、 H_2 /苯（Bz）莫耳比、及苯 WHSV 都顯示對觸媒性能有顯著的影響。圖 1 顯示彼等對苯轉化率之影響，及對環己烷（CH）、CHB 及 DCHB 選擇率的影響。圖 2 顯示彼等對其他副產物如 MCP（甲基環戊烷）、MCPB（甲基環戊基苯）、及 MCP-CHB（甲基環戊基-環己基苯）之生成的影響。以這些結果為基礎，顯現出利用 MCM-22 族觸媒及一組經控制之方法條件，可製造高產率之環己基苯及非常低產量的不想要之雜質（特別是環己烷、MCP、MCPB 及 MCP-CHB）。

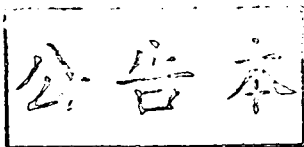
本發明已藉由參考特定具體實施例闡明解說，熟諳此藝者將明瞭本發明適合於本文中並不需要解說的變異。基於此理由，為了確定本發明之真正範圍起見，應僅參考隨附之申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 (a) 至 (d) 為方法變數溫度、壓力、氫對苯之莫耳比及苯之每小時重量空間速度對苯轉化率重量%（圖 1 (a)）、環己烷（CH）選擇率（圖 1 (b)）、環己基苯（CHB）選擇率（圖 1 (c)）、及二環己基苯（DCHB）選擇率（圖 1 (d)）之影響的圖表。

圖 2 (a) 至 (d) 為方法變數溫度、壓力、氫對苯之莫耳比及苯之每小時重量空間速度對非 CH 及 DCHB 之雜

質的總選擇率（圖 2（a））、甲基環戊烷（MCP）選擇率（圖 2（b））、甲基環戊基苯（MCPB）選擇率（圖 2（c））、及甲基環戊基-環己基苯（MCPCHB）選擇率（圖 2（d））之影響的圖表。



98.8.20 P1~3

七、申請專利範圍：

第 98106184 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 98 年 8 月 20 日修正

1. 一種製造環己基苯之方法，該方法包含在加氫烷基化條件下使苯及氫與含有 MCM-22 族分子篩及至少一種氫化金屬之觸媒系統接觸，其中該條件包括溫度為 140°C 至 175°C ，壓力為 931 kPag 至 1207 kPag (135 psig 至 175 psig)，氫對苯之莫耳比為 0.30 至 0.65 及苯的每小時重量空間速度為 0.26 至 1.05 hr^{-1} 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該條件包括溫度為 150°C 至 160°C 及/或壓力為 1000 kPag 至 1069 kPag (145 psig 至 155 psig) 及/或氫對苯之莫耳比為 0.45 至 0.64 及/或苯的每小時重量空間速度為 0.3 至 0.6 hr^{-1} 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 MCM-22 族分子篩具有包含在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃之晶格面距最大值的 X-射線繞射圖式。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 MCM-22 族分子篩係選自 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56、UZM-8 及彼等中任何二或多個之混合物。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該 MCM-22 族分子篩係選自 MCM-22、MCM-49、MCM-56 及彼等中任

何二或多個之組合。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種氫化金屬係選自鈮、釷、鎳、鋅、錫、及鈷。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該氫化金屬包括鈮。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種氫化金屬係以該觸媒系統重量計 0.05 至 10 重量%之量存在。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該氫化金屬係以該觸媒系統重量計 0.1 至 5 重量%之量存在。

10. 如申請專利範圍第 1-9 項中任一項之方法，其中至少 50 重量%之該氫化金屬係承載在與該分子篩不同的無機氧化物上。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中至少 75 重量%之該氫化金屬係承載在該無機氧化物上。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中實質上所有的該氫化金屬係承載在該無機氧化物上。

13. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該無機氧化物係與分子篩複合，且該氫化金屬係在該無機氧化物與分子篩複合之前施加在該無機氧化物上。

14. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該無機氧化物包括元素週期表中第 2、4、13 及 14 族之至少一種元素的氧化物。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該無機氧

化物包括氧化鋁及/或氧化鈦及/或氧化鋯。

16. 如申請專利範圍第 1-9 項中任一項之方法，其產生一含有環己基苯產物之流出物，該流出物還含有二環己基苯，且在轉烷基化條件下使至少一部份之該二環己基苯與苯接觸以生成另外之環己基苯。

17. 如申請專利範圍第 1-9 項中任一項之方法，其中該加氫烷基化條件係經選擇以產生一含有不超過 3 重量%之環己烷及/或加總不超過 5 重量%之甲基環戊烷、甲基環戊基苯及甲基環戊基-環己基苯的加氫烷基化總流出物。

18. 一種共同生產苯酚及環己酮之方法，該方法包含藉由申請專利範圍第 1-9 項中任一項之方法產生環己基苯，將該環己基苯氧化以產生環己基苯氫過氧化物，並使該環己基苯氫過氧化物裂解以產生苯酚及環己酮。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其進一步包含將該環己酮脫氫以產生另外之苯酚。



858677

圖 1

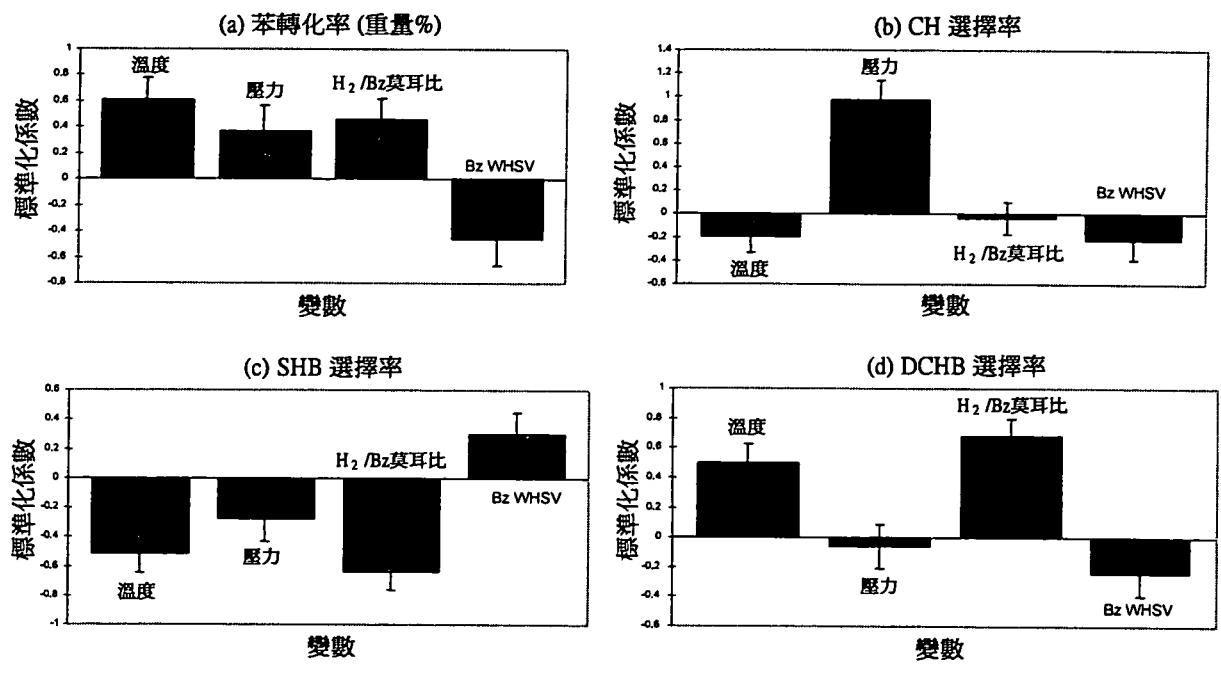


圖 2

