

双面影印

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97132885

※ 申請日期： 97.8.28

※IPC 分類： C07C 37/60, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

39/04, (2006.01)

用於製造羥基化芳烴之整合方法

INTEGRATED PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HYDROXYLATED AROMATIC HYDROCARBONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

陶氏全球科技股份有限公司 / DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

代表人：(中文/英文)

特瑞根 約翰 B. / TREANGEN, JOHN B.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國密西根州密德蘭市·陶氏中心 2040 號

2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U. S. A.

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

福林 安娜 / FORLIN, ANNA

國籍：(中文/英文)

義大利 / ITALY

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/08/29、 60/968,761

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係相關於一種製造羥基化芳烴之整合方法，如
5 自苯與過氧化氫製造酚。

【先前技術】

發明背景

酚為一種已知之市售產品。製造酚之一方法係涉及使
用過氧化氫而使苯羥基化。目前需要一種增進之方法來製
10 造酚類，其更有效且成本更低。

【發明內容】

發明概要

本發明係提供上述問題與缺點之一或多種解決方法。

在一廣義觀點中，本發明為一種製造羥基化芳烴之整
15 合方法，包含：(A)將過氧化氫與芳烴與烷基氫之混合物接
觸，在催化劑存在下，形成羥基化芳烴與水，其中至少一
部分之芳烴、烷基氫與過氧化氫來自於步驟(C)；(B)將該羥
基化芳烴、水及任一副產物，與未反應之芳烴與烷基氫分
離；以及(C)使用該來自步驟(B)之未反應芳烴與烷基氫，作
20 為步驟(A)製造過氧化氫之溶劑。

在某些實施例中，該催化劑為沸石；該催化劑為ZSM-5
沸石；該催化劑為ZSM-5沸石，其包含鐵與鋁；該羥基化
芳烴為酚類；該芳烴為苯；該接觸步驟(B)之溫度範圍為約
50至約150°C；該接觸步驟(B)之溫度範圍為約80至約130

°C；該烷基氰為乙腈；該苯轉換率範圍為約5至約25%；該酚轉換率至少約97%；以及其組合。

在另一廣義觀點中，本發明為一種製造酚類之整合方法，包含：(A)將過氧化氫與苯與乙腈之混合物接觸，在催化劑存在下，以形成酚與水，其中至少一部分之苯、乙腈與過氧化氫來自步驟(C)；(B)將該酚、水及任一副產物，與未反應之苯與乙腈分離，以及(C)使用來自步驟(B)之苯與乙腈，作為步驟(A)製造過氧化氫之溶劑。

在另一廣義觀點中，本發明係相關於一種製造酚類之整合方法，包含：(A)將過氧化氫與苯與乙腈之混合物接觸，在沸石催化劑存在下，以形成酚與水，其中至少一部分之苯、乙腈與過氧化氫來自步驟(C)；(B)將該酚、水及任一副產物，與未反應之苯與乙腈分離，以及(C)使用來自步驟(B)之苯與乙腈，作為步驟(A)製造過氧化氫之溶劑。

在另一廣義觀點中，本發明係相關於一種製造羥基化芳烴之整合系統，包含：(A)一羥基化反應器，其中過氧化氫係與芳烴與烷基氰混合物接觸，在催化劑存在下，形成羥基化芳烴與水，其中至少一部分之芳烴、烷基氰與過氧化氫來自於過氧化氫反應器(C)；(B)一分離器，其中該羥基化芳烴、水與任何副產物，係與未反應之芳烴與烷基氰分離；以及(C)一過氧化氫反應器，其中來自分離器(B)之未反應芳烴與烷基氰，係作為製造過氧化氫之溶劑混合物。

在另一廣義觀點中，本發明係相關於一種用於製造羥基化芳烴之整合系統之製造方法，包含：(A)提供一羥基化

反應器，其中過氧化氫係與芳烴與烷基氰混合物接觸，在催化劑存在下，形成羥基化芳烴與水，其中至少一部分之芳烴、烷基氰與過氧化氫來自於過氧化氫反應器(C)；(B)提供一分離器，其中該羥基化芳烴、水與任何副產物，係與未反應之芳烴與烷基氰分離；以及(C)提供一過氧化氫反應器，其中來自分離器(B)之未反應芳烴與烷基氰，係作為製造過氧化氫之溶劑混合物。

本發明提供了多種優點。使用芳烴如苯，與烷基氰如乙腈之混合物於羥基化反應中，可幫助提供高產率之酚。同樣地，使用添補有鐵與鋁之ZSM-5催化劑，可幫助提供高產率之酚。使用芳烴與烷基氰作為溶劑，用於直接製造過氧化氫，提供較低成本之製造與純化過氧化氫之方法，其可於芳烴/烷基氰流中，直接自氧與氫產生，該處氫轉換為過氧化氫之反應選擇性一般大於60%。主要不希望之產物為水，其產生量相當低；因此芳烴/烷基氰流中之過氧化氫出口流可直接使用作為羥基化反應器之進料。

圖式簡單說明

第1圖為本發明整合流程之代表性方塊圖。

【實施方式】

20 較佳實施例之詳細說明

將芳烴與過氧化氫接觸，在催化劑存在下，會使芳烴羥基化(氧化形成羥基)，可發生於各種反應器中。一般而言，反應器為固定床。在一實施例中，該方法係栓狀流方式引入。過氧化氫直接合成單元之流出物，係送至羥基化

反應器中。反應物流過催化劑之流量一般範圍為約0.1至約10 WHSV，更常見為約0.5至約5WHSV，且在一實施例中，為約1至約3WHSV。應瞭解到，WHSV為液時空速(liquid hourly space velocity)，定義為每小時每單位重量催化劑上之液體重量。

在一實施例中，過量之過氧化氫係使用於羥基化反應器中，某些在羥基化過程中分解為氧與水。一般而言，在羥基化反應器出口流中並無殘餘之過氧化氫，但會有氧存在，之後會作為氣流移出並清洗。羥基化發生之溫度一般取決於待羥基化之芳香化合物種類。一般而言，該溫度範圍為50°C至150°C。在一實施例中，該溫度範圍為約80°C至約130°C，用於羥基化苯。

可用於實施本發明之芳烴可變化。一般而言，該芳烴具有6至約30個碳。該芳烴可包括非芳香性基團，如烷基。此芳烴之代表性範例包括，但不侷限於苯、甲苯、乙苯、二甲苯、二苯、二苯甲烷、二苯乙烷、萘、蒽，及其混合物。在一實施例中，該芳烴為苯。

該烷基氰化合物之一般式為： $R-CN$ ，其中R為具1至約10個碳之烷基。該烷基可在位置1經取代，或可在該烷基鏈之其他位置被取代。在一實施例中，本發明所使用之烷基氰為乙腈(甲基氰化物)。

所使用之芳烴與烷基氰之相對量可變化。烷基氰比芳烴之比例可由約0.1：1變化至10：1。在一實施例中，烷基氰比芳烴之比例範圍為約0.5：1至約2：1。在一實施例中，

烷基氰比芳烴之比例範圍為約1.5：1。應瞭解到，芳烴已經羥基化，會降低芳烴與烷基氰混合物中之芳烴量。因此，組成用之芳烴需要再加至整合流程中，以維持希望之芳烴比烷基氰比例。

- 5 以過氧化氫使芳烴羥基化過程中所使用之催化劑可廣泛變化。已知之催化劑如各種沸石(如ZSM-5、絲光沸石，及其他)，以及矽酸鹽催化劑如矽酸鈦皆可使用。該催化劑可添補各種其他化合物，使用已知技術。此類其他化合物之代表性範例包括Be、Ti、V、Mn、Fe、Co、Zn、Zr、Rh、
- 10 Ag、Sn、Sb、Al、B，及其組合物。此類化合物與任一其他促進劑或材料皆可使用，為此技術領域者顯然可知。

在羥基化反應器中之芳烴比過氧化氫之比例可廣泛地變化。一般而言，芳烴比過氧化氫之比例範圍為約0.1：1至約1：1。在一實施例中，過氧化氫比芳烴之比例範圍為

15 約0.5：1至約0.7：1。

在本發明方法中，苯轉換為酚之轉換率範圍一般為約5(%)至約25%。更常見為，該轉換率範圍為約7%至約20%。在本發明之一實施例中，轉換率為至少10%。苯轉換率係定義為(以%表示) $100 \times (\text{反應器中轉換之苯} / \text{進料於反應器中之苯總量})$ 。

20

在本發明之方法中，該酚選擇率一般為至少約90%。更常見的是，該酚之選擇率為至少約94%。在本發明之一實施例中，該酚選擇率為至少約97%。

來自羥基化反應器之流出物係進行分離。因此，水、

羥基化芳烴，以及羥基化過程中製造之任何副產物，係與未反應之芳烴與烷基氰分離。此分離可使用標準技術完成，如將產物蒸餾、結晶或固化，搭配傾倒或過濾、萃取，或其他傳統方法。該羥基化芳烴可進一步在下游純化。

- 5 來自分離步驟之芳烴與烷基氰流出物，之後使用作為溶劑系統，在過氧化氫反應器中。過氧化氫之製造可使用一般技術引入。一般而言，氫、氧與催化劑及共催化劑，係注入過氧化氫反應器中，其中過氧化氫形成。氫與氧之使用量為不會造成爆炸混合物之量。苯與烷基氰溶劑系統
- 10 可溶解在過氧化氫合成過程中形成之過氧化氫與水。該催化劑亦可存在於固定床、涓流床，或類似物上。揭示過氧化氫合成之參考文獻代表包括已公開之美國專利申請案號2003/0083510，在此併入本案以作為參考資料。

- 已知催化劑可用於製造過氧化氫之反應中。這些催化
- 15 劑為週期表上第VIII及/或Ib族之一元素，尤其是來自Ru、Rh、Pd、Ir、Pt與Au系列之元素，其中Pd與Pt尤佳。該催化活性元素或元素群一般係結合至顆粒載體上，但也可塗覆於具有足夠大之活性表面之單片(monolithic)載體上，其具有通道，或於其他平面載體上。載體結合之貴重金屬催
- 20 化劑特佳為適用於涓流床反應器中，作為固定床者，具有預定之粒徑。一般載體適用之粒徑範圍為約0.01至約5 mm，尤其是範圍約0.05至約2 mm。載體/催化劑組合物中之貴重金屬含量一般為約0.01至約10%重。

適當之載體材料，除了活性碳之外，為水-不溶性氧化

物、混合氧化物、硫酸鹽、磷酸鹽，以及鹼土金屬、Al、Si、Sn之矽酸鹽，以及三至六族(IIIa至VIa)金屬。活性碳一般為較佳載體，但篩選時應注意其分解過氧化氫之作用應最小化。在氧化物中， SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、
5 Nb_2O_5 ，以及 Ta_2O_5 為較佳，以及在硫酸鹽中，硫酸鋇為較佳。

因此，適當催化劑之代表性範例包括由鈮、鉑、鈮與鉑合金或非合金組合物，組成之催化劑，具有或不具有促進劑如銀或金，及類似物，其可存在於支撐物材料上，如
10 二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鋯，與沸石，其中該催化劑可為粉末、擠出物、顆粒，以及類似形式。

請參照第1圖，為本發明整合方法之方塊圖。就第1圖之目的而言，該芳烴為苯，該烷基氰為乙腈，而製造出酚。在第1圖中，顯示一整合方法，編號為10，其包括一直接合
15 成過氧化氫之反應器20，一羥基化反應器30，用於使苯氧化為酚，以及一分離單元40。

就過氧化氫反應器20而言，來自分離裝置40之苯與乙腈(再循環流)，係經由管線44供應至反應器20中。氫與氧係提供至過氧化氫反應器20中，分別經由管線21與22。經由
20 管線23施加適當之催化劑至反應器20中。此外，該催化劑為預先注入之固定床。因此，過氧化氫可直接於反應器20中製造。過氧化氫，以及苯與乙腈之混合物之後經由管線24引入反應器30中。

在氧化反應器30(其亦稱之為羥基化反應器)中，組成用

苯係供應至反應器30，經由管線31。適當之羥基化催化劑
係供應至反應器30，經由管線32。此外，氧化催化劑為一
固定床，其已預先注入。在反應器30中，苯係與過氧化氫
接觸，在羥基化催化劑存在下，形成酚與水。反應器可連
5 續式或批次式操作。在此二情況下來自反應器30之流出
物，其包含苯、乙腈、酚、水，與任一其他不希望之副產
物，係經由管線33送至分離單元40。過氧化氫可使用於羥
基化反應器中，由於在羥基化反應過程中會平行分解成氧
氣(O₂)與水。氧氣被移除並清洗，經由出口清洗管線34。

10 在分離裝置40中，水、任一副產物以及酚係經分離，
並分別經由管線41、42與43移出。應瞭解到分離單元40可
包括一或多個單獨裝置，以完成希望之分離，而該分離單
元40係代表方塊流程步驟。來自分離單元40之苯與乙腈係
經由管線44送至過氧化氫反應器20中。

15 下列範例係用於詳細說明本發明，並非用於侷限本發
明範疇或後附之專利申請範圍。除非另有指出，所有百分
比皆為重量百分比。

範例 1 - 5

20 下表顯示羥基化反應器所得之結果，其中流出物經處
理以移出酚，而所得之流含有未反應之苯與乙腈，係送至
過氧化氫製造單元中，而來自過氧化氫製造單元之流出物
則送至羥基化反應器中。存在於羥基化反應器中之催化劑
為栓狀流配置。表中所提供之資料係基於2週之運作，其中
未觀察到催化劑失活或鐵漏出。在所有運作過程中，共溶

劑為乙腈，且乙腈比苯之比例為1.5：1。在所有運作過程中，催化劑之量為4克。

範例	催化劑	溫度 (°C)	苯： H ₂ O ₂	WHSV	%苯轉 換率	%酚選 擇率	產率(g Ph/Kg cat/hr)
1	Fe 矽酸鹽 (1.25% Fe)	130	0.65	2.25	7.0	97	120
2	Fe/Al ZSM-5 (1.25% Fe, 1.25% Al)	100	0.56	1.1	8.2	94	50
3	Fe/Al ZSM-5 (0.0625% Fe, 1.25% Al)	80	0.56	1.1	12	99	89
4	Fe/Al ZSM-5 (0.0625% Fe, 1.25% Al)	100	0.56	1.1	14	98	91
5	Fe/Al ZSM-5 (0.0625% Fe, 1.25% Al)	80	0.56	1.1	15	98	N/A

- 5 本發明之其他修飾與替代實施例，為此技術領域者明顯可知，經由本份說明。因此，本敘述可理解為僅用於說明，且用於揭示此技術領域者可進行之方式。應瞭解到本發明於此顯示之形式與描述，應採用為說明用實施例。等效之元素或材料可用於替代上面描述者，而本發明之某些
- 10 特徵可獨立於其他特徵，為此技術領域者明顯可知，經由本份說明書之幫助。

【圖式簡單說明】

第1圖為本發明整合流程之代表性方塊圖。

【主要元件符號說明】

10...整合方法

21...管線

20...過氧化氫合成反應器

22...管線

23...管線

24...管線

30...羥基化反應器

31...管線

32...管線

33...管線

34...出口清洗管線

40...分離單元

41...管線

42...管線

43...管線

44...管線

五、中文發明摘要：

一種製造羥基化芳烴，如酚類之整合方法。該方法包括(A)將過氧化氫與芳烴與烷基氰之混合物接觸，在催化劑存在下，形成羥基化芳烴與水，其中至少一部分之芳烴、烷基氰與過氧化氫來自於步驟(C)；(B)將該羥基化芳烴、水及任一副產物，與未反應之芳烴與烷基氰分離；以及(C)使用該來自步驟(B)之未反應芳烴與烷基氰，作為步驟(A)製造過氧化氫之溶劑。

六、英文發明摘要：

An integrated process for the production of a hydroxylated aromatic hydrocarbon such as phenol. The process includes (A) contacting hydrogen peroxide with a mixture of an aromatic hydrocarbon such as benzene and an alkyl cyanide such as acetonitrile in the presence of a catalyst to form the hydroxylated aromatic hydrocarbon and water, wherein at least a portion of the aromatic hydrocarbon, alkyl cyanide, and hydrogen peroxide are from step (C); (B) separating the hydroxylated aromatic hydrocarbon, water, and any by-products from unreacted aromatic hydrocarbon and alkyl cyanide; and (C) using the aromatic hydrocarbon and alkyl cyanide from step (B) as a solvent in the production of hydrogen peroxide in step (A).

十、申請專利範圍：

1. 一種製造羥基化芳烴之整合方法，包含：

(A)將過氧化氫與芳烴與烷基氰之混合物接觸，在催化劑存在下，形成羥基化芳烴與水，其中至少一部分之芳烴、烷基氰與過氧化氫來自於步驟(C)；

(B)將該羥基化芳烴、水及任一副產物，與未反應之芳烴與烷基氰分離；以及

(C)使用該來自步驟(B)之未反應芳烴與烷基氰，作為步驟(A)製造過氧化氫之溶劑。

- 10 2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑為沸石。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑為ZSM-5沸石。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該催化劑為ZSM-5沸石，其包含鐵與鋁。
- 15 5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該羥基化芳烴為酚類。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該芳烴為苯。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接觸步驟(B)之溫度範圍為約50至約150°C。
- 20 8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接觸步驟(B)之溫度範圍為約80至約130°C。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烷基氰為乙腈。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該苯轉換率範圍為約5至約25%。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該酚轉換率至少約97%。
12. 一種製造酚類之整合方法，包含：
- (A)將過氧化氫與苯與乙腈之混合物接觸，在催化劑存在下，以形成酚與水，其中至少一部分之苯、乙腈與過氧化氫來自步驟(C)；
- (B)將該酚、水及任一副產物，與未反應之苯與乙腈分離，以及
- (C)使用來自步驟(B)之苯與乙腈，作為步驟(A)製造過氧化氫之溶劑。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該催化劑為沸石。
14. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該催化劑為ZSM-5沸石。
15. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該催化劑為ZSM-5沸石，其包含鐵與鋁。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接觸步驟(B)之溫度範圍為約50至約150°C。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接觸步驟(B)之溫度範圍為約80至約130°C。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該苯轉換率範圍為約5至約25%。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該酚轉換率至少約97%。
20. 一種製造酚類之整合方法，包含：

(A)將過氧化氫與苯與乙腈之混合物接觸，在沸石催化劑存在下，以形成酚與水，其中至少一部分之苯、乙腈與過氧化氫來自步驟(C)；

5 (B)將該酚、水及任一副產物，與未反應之苯與乙腈分離，以及

(C)使用來自步驟(B)之苯與乙腈，作為步驟(A)製造過氧化氫之溶劑。

21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該催化劑為ZSM-5沸石，其包含鐵與鋁。

10 22. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該接觸步驟(B)之溫度範圍為約50至約150°C。

23. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該接觸步驟(B)之溫度範圍為約80至約130°C。

15 24. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該苯轉換率範圍為約5至約25%。

25. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該酚轉換率至少約97%。

26. 一種製造羥基化芳烴之整合系統，包含：

20 (A)一羥基化反應器，其中過氧化氫係與芳烴與烷基氫混合物接觸，在催化劑存在下，形成羥基化芳烴與水，其中至少一部分之芳烴、烷基氫與過氧化氫來自於過氧化氫反應器(C)；

(B)一分離器，其中該羥基化芳烴、水與任何副產物，係與未反應之芳烴與烷基氫分離；以及

(C)一過氧化氫反應器，其中來自分離器(B)之未反應芳烴與烷基氰，係作為製造過氧化氫之溶劑混合物。

27.一種用於製造羥基化芳烴之整合系統之製造方法，包含：

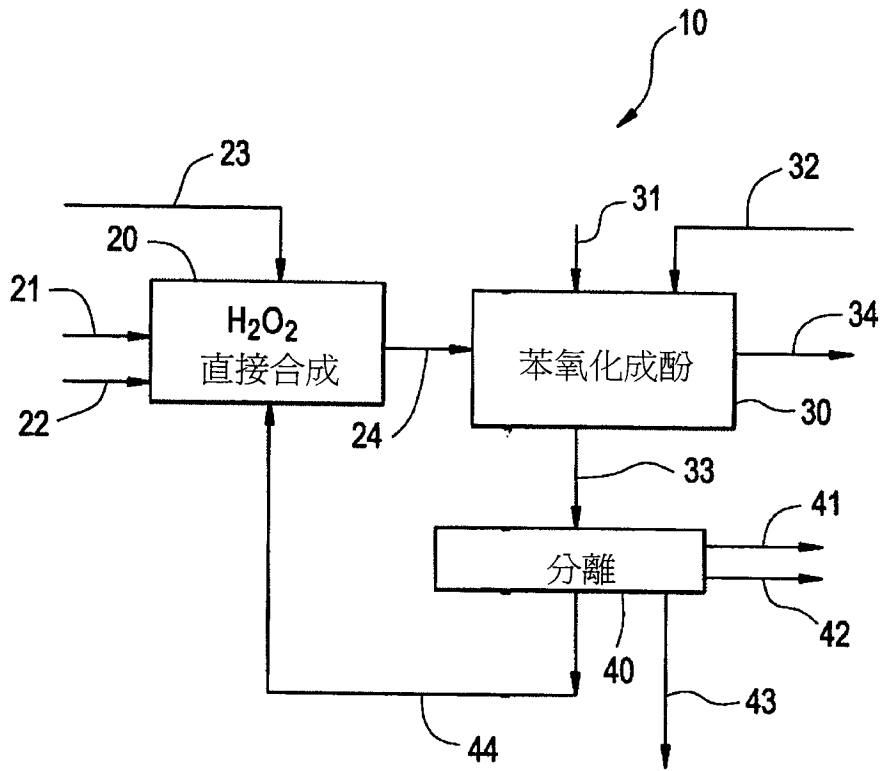
5 (A)提供一羥基化反應器，其中過氧化氫係與芳烴與烷基氰混合物接觸，在催化劑存在下，形成羥基化芳烴與水，其中至少一部分之芳烴、烷基氰與過氧化氫來自於過氧化氫反應器(C)；

10 (B)提供一分離器，其中該羥基化芳烴、水與任何副產物，係與未反應之芳烴與烷基氰分離；以及

(C)提供一過氧化氫反應器，其中來自分離器(B)之未反應芳烴與烷基氰，係作為製造過氧化氫之溶劑混合物。

15

第 1 圖



七、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：

10…整合方法	32…管線
20…過氧化氫合成反應器	33…管線
21…管線	34…出口清洗管線
22…管線	40…分離單元
23…管線	41…管線
24…管線	42…管線
30…羥基化反應器	43…管線
31…管線	44…管線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：