



(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 I589555 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：102122370

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 24 日

(51) Int. Cl. : C07C37/08 (2006.01)

C07C39/04 (2006.01)

(30) 優先權：2012/07/13 美國

61/671,283

(71) 申請人：貝吉特許有限責任公司 (美國) BADGER LICENSING LLC (US)
美國

(72) 發明人：柏霍夫 羅納德 BIRKHOFF, RONALD (US)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 5015786A

WO 2009/058527A1

WO 2011/161523A1

審查人員：蔡雨靜

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 23 頁

(54) 名稱

製造酚的方法

PROCESS FOR PRODUCING PHENOL

(57) 摘要

製造酚的方法中，在烷化條件下將苯與包含異丙醇的 C₃ 烷化劑接觸，而使至少部分的異丙醇和苯反應產生異丙苯。至少部分產出的異丙苯接著在氧化氣體的存在下經氧化以產生包含氫過氧化異丙苯、未反應異丙苯及廢氧化氣體(spent oxidizing gas)的氧化流出物。從該氧化流出物分離出未反應異丙苯、並經處理以自未反應異丙苯除去含氮雜質並生產經純化之異丙苯流，該經純化之異丙苯流再循環至該氧化步驟。來自氧化流出物至少部分的氫過氧化異丙苯經裂解以產生包含酚與丙酮的裂解流出物。酚由裂解流出物回收，而來自裂解流出物的至少部分之丙酮經氫化以產生用於再循環至烷化步驟的異丙醇。

In a process for producing phenol, benzene is contacted with a C₃ alkylating agent comprising isopropanol under alkylation conditions such that at least part of the isopropanol reacts with the benzene to produce cumene. At least part of the resultant cumene is then oxidized in the presence of an oxidizing gas to produce an oxidation effluent comprising cumene hydroperoxide, unreacted cumene and a spent oxidizing gas. The unreacted cumene is separated from the oxidation effluent and is treated to remove nitrogenous impurities therefrom and produce a purified cumene stream, which is recycled to the oxidization step. At least part of the cumene hydroperoxide from the oxidation effluent is cleaved to produce a cleavage effluent comprising phenol and acetone. The phenol is recovered phenol from the cleavage effluent, whereas at least part of the acetone from the cleavage effluent is hydrogenated to produce isopropanol for recycle to the alkylation step.

※申請案號：102122370

※申請日：102 年 06 月 24 日

※IPC 分類：C07C 37/08 (2006.01)
39/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造酚的方法

Process for producing phenol

【中文】

製造酚的方法中，在烷化條件下將苯與包含異丙醇的 C₃ 烷化劑接觸，而使至少部分的異丙醇和苯反應產生異丙苯。至少部分產出的異丙苯接著在氧化氣體的存在下經氧化以產生包含氫過氧化異丙苯、未反應異丙苯及廢氧化氣體(spent oxidizing gas)的氧化流出物。從該氧化流出物分離出未反應異丙苯、並經處理以自未反應異丙苯除去含氮雜質並生產經純化之異丙苯流，該經純化之異丙苯流再循環至該氧化步驟。來自氧化流出物至少部分的氫過氧化異丙苯經裂解以產生包含酚與丙酮的裂解流出物。酚由裂解流出物回收，而來自裂解流出物的至少部分之丙酮經氫化以產生用於再循環至烷化步驟的異丙醇。

【英文】

In a process for producing phenol, benzene is contacted with a C₃ alkylating agent comprising isopropanol under alkylation conditions such that at least part of the isopropanol reacts with the benzene to produce cumene. At least part of the resultant cumene is then oxidized in the presence of an oxidizing gas to produce an oxidation effluent comprising cumene hydroperoxide, unreacted cumene and a spent oxidizing gas. The unreacted cumene is separated from the oxidation effluent and is treated to remove nitrogenous impurities therefrom and produce a purified cumene stream, which is recycled to the oxidization step. At least part of the cumene hydroperoxide from the oxidation effluent is cleaved to produce a cleavage effluent comprising phenol and acetone. The phenol is recovered phenol from the cleavage effluent, whereas at least part of the acetone from the cleavage effluent is hydrogenated to produce isopropanol for recycle to the alkylation step.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製造酚的方法

Process for producing phenol

【技術領域】

[0001] 本發明係關於製造酚的方法。

【先前技術】

[0002] 酚是化學工業中一項重要且具用途的產品，例如，可用於生產酚樹脂、 ϵ -己內醯胺、己二酸、塑化劑和特別是雙酚 A。由於聚碳酸酯在電子、醫療、及汽車工業的擴大應用，對酚的需求以生產雙酚 A 及隨後的聚碳酸酯正在加速。

[0003] 目前，製造酚最常見的方法是經由異丙苯的 Hock 法。通常此法包含以丙烯進行苯的烷化來產生異丙苯，隨後異丙苯之氧化來產生相應的氫過氧化物以及接著氫过氧化物的裂解以生產等莫耳量之酚與丙酮的三個步驟。

[0004] 然而，異丙苯、酚及雙酚 A 生產的快速成長，已經引起一些對關於酚工廠生產丙酮副產物不平衡的憂心。以此方法，從異丙苯會生產大概 1:1 莫耳比率的丙酮和酚，但在下游雙酚 A 製程時使用大概 1:2 莫耳比

率。沒有用在雙酚 A 生產的過剩丙酮已經導致酚製造者對可能引起供需失衡並毀壞酚製造業經濟效益的一些憂心。另外，由於的丙烯逐漸短缺，可能使丙烯的成本增加。如此，使用較少或不使用丙烯進料，以生產異丙苯的方法，可以是具吸引力的製造酚替代路徑。

[0005] 許多研究上的努力已針對上述丙酮不平衡及丙烯供給問題的議題來提出解決之道，而解決方法是藉由再循環酚工廠產出的過剩丙酮來生產異丙苯。例如，美國專利第 5,015,786 號教示了一種製備酚的方法，包含數個步驟：（a）用異丙醇及沸石觸媒在液相條件下烷化苯來合成異丙苯，（b）用氧分子氧化來自步驟（a）之異丙苯以產生氫過氧化異丙苯，（c）使氫過氧化異丙苯受到酸裂解來合成酚和丙酮，及（d）在液相條件下將來自步驟（c）的丙酮用氫氣氫化形成用於再循環至步驟（a）的異丙醇。

[0006] 利用從酚工廠之過剩丙酮來生產異丙醇以製造異丙苯的一個問題，是丙酮易包含大量的含氮雜質，這些含氮雜質還會傳遞至異丙醇中間產物。此等雜質對應用於下游烷化步驟的沸石觸媒作用就如同毒物，因此必須被除去或減少至極低量。然而，因為丙酮與異丙醇的分子極性及異丙醇會與極性含氮化合物競爭吸收，使得以習知的固體酸吸收劑來除去丙酮和異丙醇進料中這些雜質的嘗試已證實只是稍微有效。而且，丙酮和異丙醇的高水溶性排除了水洗滌的使用，這個在其他地方常用於自漚流中除去

106年1月9日修正頁(本)
劃線

含氮化合物的方法。

[0007] 根據本發明，在酚工廠裡，例如異丙苯氧化及酚回收階段，慣用於預防有機酸積累的苛性洗滌步驟，現在發現是丙酮中間物中的氮雜質的一個重要因素。尤其是，在酚工廠內做為腐蝕抑制劑的含氮化合物，已被發現在各種異丙苯再循環流之苛性洗滌期間經轉移進入有機相的異丙苯。含氮化合物轉移進入用於氧化步驟的異丙苯再循環流中，會導致丙酮產物中含氮雜質的形成。然而，異丙苯不同於丙酮和異丙醇，是可容許以習知固體酸處理和水洗滌來純化。因此本發明藉由對酚工廠上游之異丙苯再循環流進行有效的氮移除，以尋求迴避下游丙酮和異丙醇流的純化問題。

【發明內容】

[0008] 就態樣來說，此發明是屬於一種製造酚的方法，該方法包含：

(a) 在烷化條件下將苯與包含異丙醇及隨選之丙烯的 C₃ 烷化劑接觸，而使至少部分的該異丙醇和苯反應產生異丙苯；

(b) 在氧化氣體的存在下氧化至少部分在 (a) 產出的異丙苯以產生包含氫過氧化異丙苯和未反應異丙苯以及廢氧化氣體(spent oxidizing gas)的氧化流出物；

(c) 處理來自氧化流出物中至少部分未反應異丙苯，以自未反應異丙苯除去含氮雜質並生產經純化之異丙

苯流；

(d) 再循環該經純化之異丙苯流至氧化 (b)；

(e) 裂解來自氧化流出物至少部分的氫過氧化異丙苯以產生包含酚與丙酮的裂解流出物；

(f) 從裂解流出物回收酚；

(g) 從裂解流出物氫化至少部分的丙酮以產生異丙醇；和

(h) 再循環來自 (g) 的至少部分之異丙醇以接觸 (a)。

[0009] 通常，上述處理 (c) 包含使至少部分未反應的異丙苯通過固體吸收劑，例如分子篩或酸性黏土，和/或以酸性水溶液洗滌至少部分之未反應異丙苯。

[0010] 在實施例中，此方法進一步包含：

(i) 在該氧化流出物汽化異丙苯以自該氧化流出物分離出未反應的異丙苯及生產經濃縮的氫過氧化異丙苯流；

(j) 經濃縮的氫過氧化異丙苯流進料至裂解 (e)；
和

(k) 以苛性溶液洗滌在 (i) 中分離的異丙苯並將經洗滌之異丙苯進料至處理 (c)。

[0011] 在另外的實施例中，此方法進一步包含：

(l) 自該廢氧化氣體回收未反應的異丙苯；和

(m) 以苛性溶液洗滌在 (l) 回收之異丙苯並將經洗滌之異丙苯進料至處理 (c)。

[0012] 通常，回收 (f) 包含分餾裂解流出物以製造含丙酮流、含酚流及含未反應異丙苯的另外流。該另外流中的未反應異丙苯接著以苛性溶液洗滌並進料至處理 (c)。

[0013] 方便地，接觸 (a) 在氫與分子篩烷化觸媒的存在下發生。烷化條件通常包含 20°C 至 350°C 之溫度，100 kPa 至 20,000 kPa 之壓力，及 0.1 : 1 至 100 : 1 之苯對進料至烷化區之 C₃ 烷化劑的莫耳比率。

【實施方式】

[0014] 敘述一種由苯製造酚的方法。此法使用經由異丙苯之 Hock 法修改版本，將丙烯原料的需求排除或減至最低。此法包括四個主要階段。在第一階段，苯在沸石觸媒上與包含異丙醇之 C₃ 烷化劑起烷化反應。接著在第二階段，將所產出的異丙苯經氧化成爲對應的氫過氧化物。第三階段涉及氫過氧化異丙苯的裂解以生產等莫耳量的酚與丙酮，接著該產出的酚與丙酮通常以 1 : 2 之莫耳比率供應雙酚 A 之製造。在第四階段，來自第三階段的過剩丙酮經氫化產生異丙醇，接著該異丙醇用於再循環至第一階段作爲部份或全部之 C₃ 烷化劑。

[0015] 已經發現與上述製造方法相關聯的其中一個問題，是進料至氫化階段的丙酮通常包含反應性含氮雜質（高至 10 重量百萬分點）。這些雜質向前帶入異丙醇中，而且如果不移除，將導致應用於烷化階段之沸石觸媒

快速毒化及去活化。這些雜質已被追溯至以胺為底質之腐蝕抑制劑，其係加入以降低來自本方法中氧化及裂解階段所產生的有機酸副產物凝液系統中的腐蝕。這些胺在苛性洗滌異丙苯再循環流期間轉移進有機相中並導致丙酮產物中含氮雜質的形成。為將此問題減至最小，在本方法中回收之未反應異丙苯在再循環至氧化階段之前，先經處理以除去含氮雜質。依此方法，可降低氫化反應的異丙醇產物中具反應性的氮量。

苯烷化以製造異丙苯

[0016] 在本法第一階段中，用包含異丙醇、及隨選地經添加之丙烯的 C_3 烷化劑，在沸石烷化觸媒存在、並使至少部分的反應混合物在製造期間維持在液態條件下將苯烷化。典型條件包含約 20°C 至約 350°C 之溫度，例如約 60°C 至約 300°C ，約 100 kPa 至約 $20,000\text{ kPa}$ 之壓力，例如約 500 kPa 至約 $10,000\text{ kPa}$ ，及約 $0.1:1$ 至約 $100:1$ ，例如約 $1:1$ 至約 $10:1$ 之苯對 C_3 烷化劑的莫耳比率。通常，烷化在氫存在下進行，為烷化進料直接添加氫，或氫存在於下述來自第四氫化階段用於再循環的反應器流出物中。以此方式，經發現氫可自液態反應介質中協助除去在烷化步驟裡與異丙苯共同產生的水，從而減少觸媒與水之間的接觸及因水造成去活化觸媒的趨勢。對某些觸媒，在烷化階段期間氫的存在也減少了因焦炭形成在觸媒上所造成的去活化。但是，因為能導致不希望有的苯損失為環己

烷，應該避免使用過多的氫。合宜地，在該第二反應區中氫對異丙醇的莫耳比率是約 0 : 1 至約 100 : 1，例如約 0 : 1 至約 10 : 1。

[0017] 應用在烷化步驟的觸媒可包含至少一種具有約束指數 (Constraint Index) 在 2-12 (如美國專利第 4,016,218 號所定義) 之中型孔隙分子篩。合適的中型孔隙分子篩包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、及 ZSM-48。美國專利第 3,702,886 號及再發證專利第 29,948 號詳述 ZSM-5。美國專利第 3,709,979 號詳述 ZSM-11。美國專利第 3,832,449 號敘述 ZSM-12。美國專利第 4,556,477 號敘述 ZSM-22。美國專利第 4,076,842 號敘述 ZSM-23。美國專利 4,016,245 號敘述 ZSM-35。美國專利第 4,234,231 號較詳細地敘述 ZSM-48。

[0018] 另外，烷化觸媒可包含一種或多種具約束指數小於 2 之大型孔隙分子篩。合適的大型孔隙分子篩包括沸石 β 、沸石 Y、超穩定 Y (USY)、除鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、及 ZSM-20。美國專利第 3,923,636 號敘述 ZSM-14 沸石。美國專利第 3,972,983 號敘述 ZSM-20 沸石。美國專利第 3,308,069 號及再發證專利第 28,341 號敘述沸石 β 。美國專利第 3,293,192 及 3,449,070 號敘述低鈉超穩定 Y (USY) 分子篩。美國專利第 3,442,795 號發現的方法可製備除鋁 Y (Deal Y) 沸石。美國專利第 4,401,556 號敘述 UHP-Y 沸

石。絲光沸石是一種天然存在的材料，但合成型式也是能獲得的，例如 TEA-絲光沸石（即，自包含四乙銨導向劑的反應混合物製備合成絲光沸石），美國專利第 3,766,093 及 3,894,104 號揭示了 TEA-絲光沸石。

[0019] 然而，較佳的是烷化觸媒包含至少一種之 MCM-22 族分子篩。如在此使用的，「MCM-22 族分子篩」之術語（或「MCM-22 族的材料」或「MCM-22 族材料」或「MCM-22 族沸石」）包含一種或多種的：

- 由普通的第一級結晶構建塊單位晶胞製成之分子篩，該單位晶胞具有 MWW 架構拓樸。（單位晶胞是以一種原子們在三維空間鋪排出的空間排列關係來敘述結晶結構。在 2001 年第五版「Atlas of Zeolite Framework Types」中討論的這種結晶結構，其全部內容皆納為參考）；

- 由普通的第二級構建塊製成之分子篩，為一種像 MWW 架構拓樸單位晶胞那樣的二維鋪排，而形成了一單位晶胞厚度的單層，較佳為一個 c-單位晶胞的厚度；

- 由普通的第二級構建塊製成之分子篩，為一個或大於一個單位晶胞厚度的薄層，其中大於一個單位晶胞厚度的薄層是由堆疊、裝填、或結合至少兩個一單位晶胞厚度之單層所製成。該第二級構建塊的堆疊可為規則方式、不規則方式、隨機方式、或屬於此三種方式的任何組合；及

- 由具有 MWW 架構拓樸的單位晶胞以任何規則或

隨機之二維或三維組合所製成之分子篩。

[0020] MCM-22 族分子篩包含那些最大晶格面距在 12.4 ± 0.25 、 6.9 ± 0.15 、 3.57 ± 0.07 及 3.42 ± 0.07 埃之 X 射線繞射圖式的分子篩。被用來描述材料特性的 X 射線繞射數據是由使用銅 $K\alpha$ 雙譜線作為入射輻射、配備閃爍計數器及連接電腦作為收集系統的繞射儀之標準技術所獲得。

[0021] MCM-22 族分子篩包括 MCM-22（敘述於美國專利第 4,954,325 號）、PSH-3（敘述於美國專利第 4,439,409 號）、SSZ-25（敘述於美國專利第 4,826,667 號）、ERB-1（敘述於歐洲專利第 0293032 號）、ITQ-1（敘述於美國專利第 6,077,498 號）、ITQ-2（敘述於國際專利公報第 WO97/17290 號）、MCM-36（敘述於美國專利第 5,250,277 號）、MCM-49（敘述於美國專利第 5,236,575 號）、MCM-56（敘述於美國專利第 5,362,697 號）、及屬於它們的混合物。相關的 UZM-8 沸石也可合適地做為本烷化觸媒之用。

[0022] 上述分子篩在無任何黏結劑或基質時就可用作烷化觸媒使用，即，是所謂的自我黏結形式。另外，分子篩可與能抵抗用於烷化反應的溫度和其他條件的另一材料複合。這樣的材料包含活性和無活性材料、與合成或天然存在的沸石、以及無機材料例如黏土和/或氧化物例如氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鎂或這些與其他氧化物的混合物。後者可要麼是天然存在、要麼是具凝膠狀沈澱物形式、要麼是包含氧化矽和金

屬氧化物的凝膠。黏土也可包括氧化物型黏結劑以修改觸媒的機械性質或協助其製造。使用自身具催化活性的材料與分子篩結合，即，與之聯合或存在於其合成期間，可改變觸媒的轉化率和/或選擇性。而無活性材料適合做為稀釋劑來控制轉化量，以便在沒有應用其他措施來控制反應速率時，能經濟地及有規則地獲得產品。這些材料可以加入天然存在的黏土，例如膨土及高嶺土，來改善在商業運轉條件下的觸媒壓碎強度並具備觸媒黏結劑或基質的功能。分子篩與無機氧化基質的相對比例變化很大，篩的含量範圍為從約 1 至約 90 之重量百分比特別較常見的，是當複合物以珠的形式製備時，為複合物的約 2 至約 80 之重量百分比範圍。

[0023] 烷化步驟可以用分批或連續式基準進行。此外，反應可以在固定床或移動床反應器裡進行。然而，較佳的固定床操作，通常是在有著包含一個或多重串聯烷化觸媒床之烷化反應區。

[0024] 通常烷化步驟是以能使 C_3 烷化劑（異丙醇和任何添加的丙烯）達到實質的完全轉化來操作，因此來自烷化反應器的流出物主要由異丙苯、共同產生的水、未反應的苯、及其他的反應產物所組成。如果氫存在於進料中，氫也會存在該流出物中。有部分的流出物通常會再循環至烷化區以控制反應溫度。然而，在烷化反應器中避免水的積累是重要的，因此在流出物再循環前會將烷化流出物脫水。如果氫存在於流出物中，通常是將該流出物通入

蒸汽/液體分離器中，將流出物分為富含氫的蒸汽流與少氫的液體流來達成。富含氫的蒸汽流通常在經壓縮及冷卻以分離任何夾帶之水與芳烴後，接著再循環至烷化反應器中。少氫的液體流則分離為富含水的含水流和少水包含異丙苯、未反應苯、及其他反應產物的芳烴流。如果氫不在流出物中，該流出物流可經冷卻，分離為富含水的含水流和包含異丙苯、未反應苯、及其他反應產物的少水芳烴流。

[0025] 在移除水與移除氫（如果必要）之後，將烷化反應流出物通入蒸餾塔，在該處回收異丙苯並除去未反應苯以再循環回至烷化反應區。

異丙苯氧化

[0026] 從烷化反應流出物回收的異丙苯經由在多重串聯反應器為佳之液相氧化方法以轉化為氫過氧化異丙苯。該氧化方法在通常是空氣的含氧氣體的存在下，於溫度從 50 至 120°C，及 0 至 1MPaG（計式壓）之壓力下實施。在氧化反應器的總滯留時間經常是從 3 至 20 小時。

[0027] 氧化反應可在有或無觸媒下進行。在使用觸媒時，合適的觸媒包含鹼性材料，例如鹼金屬如鋰、鈉和鉀及鹼土金屬如鈣和鎂之碳酸鹽與氫氧化物。這些化合物可以在固體形式或水溶液狀態下使用。觸媒（金屬底質）的量通常不多於 10 克當量，以每噸異丙苯 0.1 至 6 克當量為較佳。

[0028] 氧化反應的產物包含夾帶異丙苯的廢氣體所組成之氣相，及通常包含 20 至 50 重量%之氫過氧化異丙苯與 50 至 80 重量%之未反應異丙苯、和以雙甲基苯甲醇 (DMPC) 為主要組成的各種副產物之液相。

[0029] 來自氧化階段的氣相產物經冷卻並接著通過一連串、通常包含木炭之吸收床，以在排出或燃燒廢氣體之前先在吸收床那裡除去所夾帶的異丙苯。用木炭吸附器所收集的異丙苯利用低壓蒸汽脫附、隨後冷凝蒸汽並傾析有機相及水相來進行回收。接著有機相進料至異丙苯再循環系統，詳述如下。

[0030] 來自氧化階段的液相產物，通常在真空條件下，經由一個或多個階段的加熱，以除去大多數未反應異丙苯，並在產物進料至裂解步驟前濃縮產物中之氫過氧化異丙苯到 75 至 85 重量百分率。在送至異丙苯再循環系統之前，從液相產物除去的異丙苯蒸汽經冷卻並與與方法中所產生之其他異丙苯再循環流合併，例如從廢氣體回收之異丙苯。

氫過氧化異丙苯裂解

[0031] 來自氧化階段之濃縮氫過氧化異丙苯在通常為硫酸的酸觸媒存在下，經分解或裂解主要產生酚和丙酮，此時大多數的雙甲基苯甲醇 (DMPC) 副產物經轉化為 α -甲基苯乙烯 (AMS)。該裂解反應通常是在約 40°C 至約 60°C 的溫度和約 0kPa 至約 500kPa 之壓力下進行。

[0032] 在裂解反應器所加入的酸觸媒可以經中和來避免因副反應所造成之產率損失，並保護下游分餾區以免於腐蝕。這通常是在裂解流出物通入分餾區之前在裂解反應器流出物中注入苛性鹼來達成。

[0033] 在中和後，裂解流出物最初通入包含至少一個粗製丙酮回收塔和一個精製丙酮回收塔之丙酮回收區。在粗製丙酮回收塔裡，流出物經分離為粗製酚底流，該流可進料至酚回收區，和粗製丙酮頂流。該頂流接著進料至精製丙酮回收塔，在該塔未反應異丙苯和水經移除為底流，而丙酮產物則回收為頂流。在除水之後，未反應異丙苯送至異丙苯再循環系統。

[0034] 在粗製酚經歷多種化學處理及分餾以回收精製的酚產物之前，丙酮回收區除去的粗製酚流進料至再一次包含一個複柱蒸餾區的酚回收區，在那蒸餾區除去了異丙苯/ α -甲基苯乙烯（AMS）之混合流。

[0035] 在酚回收區所除去的異丙苯/ α -甲基苯乙烯（AMS）之混合流最初予以苛性洗滌以除去任何的殘留酸，接著通入氫化反應器使 α -甲基苯乙烯（AMS）在鉑觸媒存在下進行輕度氫化以高度選擇性來製造異丙苯。所產出的異丙苯經富集產物接著送入異丙苯再循環系統。

[0036] 通常，自裂解反應流出物回收之酚和異丙苯以 2：1 之莫耳比率用於製造雙酚 A，由此導致丙酮的淨餘。

丙酮氫化

[0037] 在本方法中，來自裂解階段的過剩丙酮經氫化產生用來再循環至烷化階段的異丙醇。丙酮的氫化是在包含金屬觸媒的存在下將過剩丙酮與氫接觸來實施。觸媒通常是雷氏鎳，但其他有用的觸媒包含鎳、銅-鉻、雷氏鎳-銅、銅-鋅和鉑族金屬，例如，在活性碳、鋁和其他載體上的鉑、鈀、鈳、及相似金屬。反應溫度範圍從 20°C 至約 350°C，但較常介於約 40°C 和 250°C 間，例如介於約 60°C 和 200°C 間。氫化可以藉液相、氣相或氣-液混合相反應來實施。壓力範圍從 100 kPa 至 20,000 kPa，例如從約 500 至約 10,000 kPa。氫氣相對於丙酮反應物之莫耳比率通常從 0.1 : 1 至 100 : 1，例如從 1 : 1 至 10 : 1。

[0038] 氫化可以在有或無反應介質下實施。合適的介質例子包含醇類例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇。也可用的介質為二元醇類例如乙二醇、丙二醇、二伸乙甘醇、及三伸乙甘醇；和醚類例如二異丙醚、二丁醚、乙二醇二甲基醚、二甲醇二甲醚（二伸乙甘醇二甲醚）及三甘醇二甲醚。非質子性極性溶劑也可以使用，例如，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、乙腈、及二甲亞砷。飽和烴例如己烷、庚烷、環戊烷、及環己烷亦可使用。水也能做為氫化反應的溶劑。

[0039] 氫化步驟可以用分批或連續式基準進行。依照所使用特定觸媒的形狀，使用粉末觸媒時可在流體化床進行反應，或使用粒狀觸媒時可在固定床來進行反應。以

從反應混合物分離觸媒的便利性及反應系統的簡單性來看，固定床操作是較佳者。

[0040] 氫化反應是放熱反應，且為避免過多的溫度上升，部分的以異丙醇為主要組成之反應流出物，能經冷卻並再循環至氫化反應器入口。在一個具體實施例中，再循環液體對丙酮進料的重量比率是在約 1：1 至約 100：1 之間。

[0041] 此外，在氫化反應流出物中部分未反應的氫可再循環至氫化反應器入口，以便降低烷化步驟中含異丙醇進料之氫量。

異丙苯再循環流之處理

[0042] 從上述討論將可了解到，本方法產生了一系列的異丙苯再循環流。為了確保本方法的經濟效益，這些再循環流皆送回至異丙苯氧化階段。然而，這些異丙苯再循環流包含了在氧化與裂解步驟以及它們附屬的分離和純化階段所產生的和/或外加的酸性雜質。這些酸性雜質抑制了異丙苯氧化反應，因此在送至異丙苯氧化階段前，異丙苯再循環流以苛性水溶液處理，例如氫氧化鈉溶液。從方法中之冷凝蒸氣及除礦質水來稀釋濃縮苛性溶液可製備出苛性洗滌溶液。但是，這些方法的水流有著包含相對高量（高至 10 重量百萬分點）之溶解含氮化合物的趨勢，特別是在上游蒸餾設備中為抵抗腐蝕所添加的胺。這些含氮化合物在苛性洗滌步驟所使用的高 pH（通常從約 8 到

約 14) 下容易轉移至有機相裡。一旦轉移，這些雜質有著留在有機相的傾向並從異丙苯傳遞至丙酮且接著傳到了用於烷化階段的異丙醇。如此，在本方法的異丙苯再循環系統中，在苛性洗滌步驟之後接著為再循環異丙苯的處理，以從再循環異丙苯除去含氮雜質。該處理之實施通常是將至少部分的再循環異丙苯通過固體吸收劑，例如分子篩或酸性黏土。在此方法下從氫化步驟至烷化步驟反應的進料異丙醇含氮量可降低到少於 0.03 重量百萬分點。

申請專利範圍

修正頁(本)
劃線
106年1月19日

1. 一種製造酚的方法，該方法包含：

(a) 在烷化條件下將苯與包含異丙醇及隨選之丙烯的 C_3 烷化劑接觸，而使至少部分的該異丙醇和苯反應產生異丙苯；

(b) 在氧化氣體的存在下氧化至少部分在 (a) 產出的異丙苯以產生包含氫過氧化異丙苯和未反應異丙苯以及廢氧化氣體(spent oxidizing gas)的氧化流出物；

(c) 處理來自氧化流出物中至少部分未反應異丙苯，以自未反應異丙苯除去含氮雜質並生產經純化之異丙苯流；

(d) 再循環該經純化之異丙苯流至氧化 (b)；

(e) 裂解來自氧化流出物至少部分的氫過氧化異丙苯以產生包含酚與丙酮的裂解流出物；

(f) 從裂解流出物回收酚；

(g) 從裂解流出物氫化至少部分的丙酮以產生異丙醇；和

(h) 再循環來自 (g) 的至少部分之異丙醇以接觸 (a)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中上述處理 (c) 包含使至少部分未反應的異丙苯通過固體吸收劑。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該固體吸收劑包含分子篩或酸性黏土。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其

中來自 (b) 的至少部分未反應之異丙苯在該處理 (c) 前先以酸性水溶液洗滌。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，另外包含：

(i) 在該氧化流出物汽化異丙苯以自該氧化流出物分離出未反應的異丙苯及生產經濃縮的氫過氧化異丙苯流；

(j) 該經濃縮的氫過氧化異丙苯流進料至裂解 (e)；和

(k) 以苛性溶液洗滌在 (i) 中分離的異丙苯並將該經洗滌之異丙苯進料至處理 (c)。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其另外包含：

(l) 自該廢氧化氣體回收未反應的異丙苯；和

(m) 以苛性溶液洗滌在 (l) 回收之異丙苯並將該經洗滌之異丙苯進料至處理 (c)。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該回收 (f) 包含分餾該裂解流出物以製造含丙酮流、含酚流、及含未反應異丙苯的另外流。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該另外流中的未反應異丙苯以苛性溶液洗滌並接著進料至處理 (c)。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該接觸 (a) 在分子篩烷化觸媒存在下發生。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該烷化觸媒包含至少一種選自由 ZSM-3、ZSM-4、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-14、ZSM-18、ZSM-20、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、沸石 β 、沸石 Y、超穩定 Y (USY)、除鋁 Y (Deal Y)、絲光沸石、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56、及 UZM-8 所組成的群組之沸石觸媒。

11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該烷化觸媒包含至少一種選自由 MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、MCM-36、MCM-49、MCM-56、UZM-8、及其混合物所組成的群組之沸石觸媒。

12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該烷化條件包含 20°C 至 350°C 之溫度、100 kPa 至 20,000 kPa 之壓力、及 0.1 : 1 至 100 : 1 之苯對進料至該烷化區之 C₃ 烷化劑的莫耳比率。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中苯對進料至該烷化區之 C₃ 烷化劑的莫耳比率在 0.3 : 1 至 10 : 1 範圍內。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中苯對進料至該烷化區之 C₃ 烷化劑的莫耳比率在 0.5 : 1 至 5 : 1 範圍內。

15. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中苯對進料至該烷化區之 C₃ 烷化劑的莫耳比率在 1 : 1 至 3 : 1 範圍

內。

16. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中溫度在 100 至 300°C 範圍內。

17. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中溫度在 150 至 280°C 範圍內。

18. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該 C₃ 烷化劑包含異丙醇對丙烯莫耳比率 0.01 : 1 至 100 : 1 的異丙醇及丙烯混合物。