



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213286 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100128270

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07C31/22 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/11 德國

102010033844.3

(71)申請人：奧克昔亞公司 (德國) OXEA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：克里克曼 塞斯坦 KREICKMANN, THORSTEN (DE) ; 弗瑞 古伊多 D FREY, GUIDO D. (DE) ; 諾沃尼 諾曼 NOWOTNY, NORMAN (DE) ; 史特勞斯 漢茲 STRUTZ, HEINZ (DE)

(74)代理人：陳詩經

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之製造方法

PROCESS FOR OBTAINING DITRIMETHYLOLPROPANE AND TRIMETHYLOLPROPANE-ENRICHED PRODUCT STREAMS FROM THE SECONDARY STREAMS OF TRIMETHYLOLPROPANE PREPARATION

(57)摘要

本發明係關於從三羥甲基丙烷蒸餾精製中所得高沸點餾份和殘餾份，製造双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之方法，其中此等餾份和殘餾份之水溶液，係在酸性化合物存在下催化加氫，於除去固體後，與鹼式和酸性離子交換劑接觸。富含三羥甲基丙烷之生成物流，可從所得水性溶離液蒸餾出來，留下双三羥甲基丙烷為蒸餾之殘餾物。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213286 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100128270

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 09 日

(51)Int. Cl. : C07C31/22 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/11 德國

102010033844.3

(71)申請人：奧克昔亞公司 (德國) OXEA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：克里克曼 塞斯坦 KREICKMANN, THORSTEN (DE)；弗瑞 古伊多 D FREY, GUIDO D. (DE)；諾沃尼 諾曼 NOWOTNY, NORMAN (DE)；史特勞斯 漢茲 STRUTZ, HEINZ (DE)

(74)代理人：陳詩經

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之製造方法

PROCESS FOR OBTAINING DITRIMETHYLOLPROPANE AND TRIMETHYLOLPROPANE-ENRICHED PRODUCT STREAMS FROM THE SECONDARY STREAMS OF TRIMETHYLOLPROPANE PREPARATION

(57)摘要

本發明係關於從三羥甲基丙烷蒸餾精製中所得高沸點餾份和殘餾份，製造双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之方法，其中此等餾份和殘餾份之水溶液，係在酸性化合物存在下催化加氫，於除去固體後，與鹼式和酸性離子交換劑接觸。富含三羥甲基丙烷之生成物流，可從所得水性溶離液蒸餾出來，留下双三羥甲基丙烷為蒸餾之殘餾物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於從三羥甲基丙烷製造中之次要物流，製得双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷生成物流之方法。

【先前技術】

三羥甲基丙烷是一種三元醇，在製造塗料、聚胺基甲酸酯和聚酯類，例如酸醇樹脂，具有重要意義。三羥甲基丙烷在工業上是利用正丁醛與甲醛，按照不同變化式，縮合反應而製成。

在所謂加氫製法中，是在催化量的三級胺存在下，於 1 莫耳正丁醛，添加至少 2 莫耳甲醛，經由單羥甲基丁醛中間物，起先得双三羥甲基丁醛，再於加氫步驟，轉化成三羥甲基丙烷。按照 WO 98/28253 A1 所述製法，甲醛使用高達 8 倍莫耳過量。由醛醇加成步驟所得反應混合物，經蒸餾或相分離加工。在蒸餾加工中，未轉化或部份轉化之出發化合物，做為揮發成份驅出，回收至反應階段，而底部生成物經進一步轉化。若蒸餾加工改為在相分離器內，把反應混合物分成水液相和有機相，有機相回到醛醇加成，而水液相經進一步處理。接著是催化和 / 或熱處理，以便把單羥甲基丁醛轉變成二羥甲基丁醛。形成之副產品利用蒸餾除去，此項蒸餾之底部生成物，隨後經催化加氫，而得三羥甲基丙烷。所得粗製三羥甲基丙烷，隨後再經精餾。除去低沸物和中等沸物後，得精製三羥甲基丙烷，為中間物餾份，而保有三羥甲基丙烷當量之高沸縮合生成物，則成為未餾份或底餾份。

在加氫製法之外，三羥甲基丙烷在工業上亦可由稱為 Cannizzaro 反應製造。在第一反應階段，正丁醛與甲醛反應，添加化學統計量的鹼，得二羥甲基丁醛，隨後以過量甲醛還原，得三羥甲基丙烷，同時形成 1 當量之甲酸鹽。典型上，所用鹼為鹼金屬或鹼土金屬化合物之水溶液，例如氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鈣。由於 Cannizzaro 反應中，得 1

當量鹼金屬或鹼土金屬甲酸鹽，為共同生成物，此製法變數之經濟可行性，亦視此共同生成物之市場機會而定。所得反應水溶液，包括三羥甲基丙烷、鹼金屬或鹼土金屬甲酸鹽，以及過量鹼之加工，一般係以萃取法為之。於過量鹼中和後，水溶液以有機溶劑，例如乙酸乙酯萃取。把有機相與水溶液相分離，包括鹼金屬或鹼土金屬甲酸鹽，呈溶解形式，除去萃取劑後，蒸餾而得三羥甲基丙烷。所得三羥甲基丙烷可經進一步精製。按照 US 5,603,835，先從所得三羥甲基丙烷製成水溶液，再度用有機溶劑，例如甲基三級丁基醚萃取。從所得水溶液得三羥甲基丙烷，改進色值在 100 APHA 單位以下。

按照 US 5,948,943 已知製法，經 Cannizzaro 反應後所得粗製反應水溶液，以適當有機溶劑，在只有一液相會離開萃取容器之溫度處理。在萃取容器外面的隨後冷卻中，水溶液相從有機相分離，即從水溶液相單離出三羥甲基丙烷，色值在 100 APHA 以下。

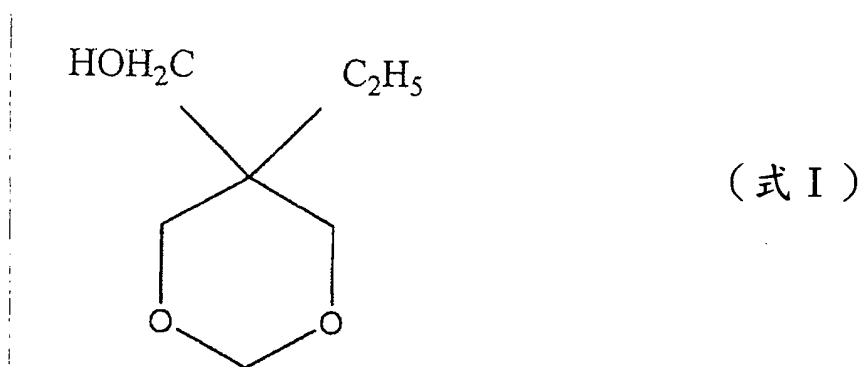
同樣已知可用有機鹼，例如三級胺，進行 Cannizzaro 反應。按照 WO 97/17313 A1 已知程序，甲醛與正丁醛在三級胺的化學計量存在下製造，形成 1 當量的甲酸銨。隨後，從粗製混合物除去水，過量三級胺和過量甲醛，把剩餘混合物加熱。如此把甲酸銨解離成三級胺和甲酸，除去三級胺和又一揮發成份，結果形成三羥甲基丙烷甲酸鹽。除去之三級胺不是循環進入 Cannizzaro 階段，便是在與添加脂族醇之下游反應中，做為三羥甲基丙烷的酯基轉移作用之觸媒，釋出的三羥甲基丙烷，隨即從粗製生成物單離。

不論三羥甲基丙烷之製法，是否利用加氫法，使用催化量之三級胺，利用 Cannizzaro 法，使用克分子量的三級胺，隨後把形成之三羥甲基丙烷甲酸鹽進行酯基轉移作用，或利用 Cannizzaro 法，使用克分子量鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物，並將其萃取除去，所得粗製三羥甲基丙烷都要經單次或

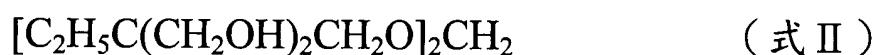
多次之蒸餾精製，由於高沸點，在減壓下進行。按照 DE 100 58 303 A1，三羥甲基丙烷的蒸餾加工，加上離子交換劑處理，不論是醛醇縮合輸出或加氫輸出，在蒸餾加工之前，均與強鹼性離子交換劑接觸。

蒸餾加工會引起高沸餾份，其沸點高於三羥甲基丙烷，或有三羥甲基丙烷衍生物存在之殘餾份，與例如甲醇、甲醛，或在上游反應中有三羥甲基丙烷之其他分子反應所形成。在此等衍生物當中，特別以含甲醛之縮醛為代表，其特徵在於結構要素-O-CH₂-O-，亦可視為甲醛。在甲醛當中，三羥甲基丙烷之下列直鏈式和環式甲醛，可就結構加以說明：

三羥甲基丙烷之單環式甲醛：



直鏈式双三羥甲基丙烷甲醛：



三羥甲基丙烷之甲基（單直鏈式）甲醛：

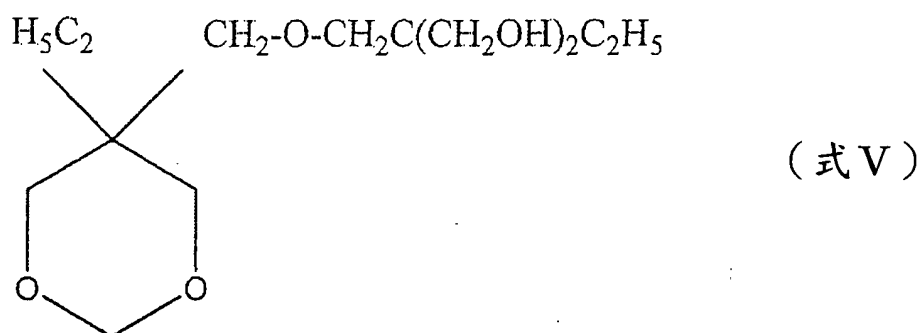


三羥甲基丙烷之甲基（双直鏈式）甲醛：



在此脈絡中，三羥甲基丙烷（I）之單環式甲醛，沸點溫度比三羥甲基丙烷本身低。甲醇衍生之甲醛（III）和（IV）沸點可比並三羥甲基丙烷，而直鏈式双三羥甲基丙烷甲醛（II）存在，成為高沸點成份。

此外，又有直鏈式和環式氧化合物，諸如双三羥甲基丙烷之環式甲醛存在於蒸餾殘留物內：



同樣存在於粗製三羥甲基丙烷蒸餾加工的高沸餾份和殘留物內者，也有實質量之双三羥甲基丙烷 $[\text{CH}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{-CH}_2\text{-}]_2\text{-O}$ 和三羥甲基丙烷本身。另外有少量存在的是低沸成份，諸如甲醇或 2-乙基-1,3-丙二醇。

由於三羥甲基丙烷蒸餾加工之高沸餾份和殘留物，包含相當量的衍生物，以化學方式結合當量之三羥甲基丙烷，故擬議許多製法，特別把含甲醛的縮醛解離，釋放三羥甲基丙烷，以便藉此改進整個三羥甲基丙烷製程之產率。按照 WO 2004/013074 A1，三羥甲基丙烷製造中所得高沸餾份和蒸餾殘留物，用酸處理，反應混合物內之水含量應在 20-90% 重量。不是從酸處理過的生成物蒸餾而得三羥甲基丙烷，便是把處理過的生成物循環到二羥甲基丁醛之加氫階段，而得三羥甲基丙烷。由 DE 198 40 276 A1 已知直鏈式或環式縮醛在水溶液內，於異質性加氫觸媒存在下加氫解離，可得所需多元醇。此製法需加氫溫度在 160°C 以上，以抑制甲酸鹽（特別是利用 Cannizzaro 製法加工時仍然會存在）對觸媒的加氫效益之有害影響。加氫之催化解離同樣可在酸，例如低級羧酸或酸性固體存在下進行。

三羥甲基丙烷製造蒸餾加工之高沸餾份和殘留物，除上述含甲醛之縮醛外，亦包括重大量的双三羥甲基丙烷，同樣做為製造酸醇樹脂、塑化劑和潤滑劑之有益出發材料，具有

工業上之重要意義。前案技術揭示從此等餾餘物製得双三羥甲基丙烷之方法，如此所得生成物視需要進一步精製。

按照 DE 2058518 A1，含双三羥甲基丙烷之蒸餾殘餾物，經過熱蒸汽在減壓下蒸汽蒸餾。除去水後，由結果之水性蒸餾物得到双三羥甲基丙烷，如有需要，由有機溶劑，例如丙酮，再結晶。

由於双三羥甲基丙烷之蒸餾精製很難為，因沸點高之故，由於採用高溫，双三羥甲基丙烷也有分解之虞，又提到蒸餾殘餾物利用再結晶直接加工，而得双三羥甲基丙烷。DE 2358298 A1 考慮到蒸餾殘餾物水溶液之簡單結晶，其中在水溶液內之塩濃度，調節到特殊比率，使双三羥甲基丙烷得充分純度沉析。當三羥甲基丙烷利用 Cannizzaro 製法製造時，蒸餾殘餾物內之塩含量，例如鹼金屬甲酸塩含量，業已充分高，以保證双三羥甲基丙烷溶解於水中後，晶體可以令人滿意的方式析出。也可在水溶液必須添加其他塩，例如鹼金屬塩。

US 2004/0254405 A1 揭示蒸餾殘餾物之再結晶方法，使用有機溶劑，例如丙酮或丁酮，需要結晶溫度、溶劑量、蒸餾殘餾物內之双三羥甲基丙烷程度等特別觀察程度。DE 10 2008 038 021 A1 記載使用適當溶劑和水之混合物，從三羥甲基丙烷製造之蒸餾殘餾物，單離双三羥甲基丙烷。起初得有有機溶劑相和粘稠殘餾物，把二相分離，有機溶劑相用水萃取。把水相單離，除去存在之溶劑殘餘。双三羥甲基丙烷從剩餘之水相結晶。

從高沸餾份和殘餾物（沸點比三羥甲基丙烷高，在三羥甲基丙烷製造過程中蒸餾加工所得），製得双三羥甲基丙烷之已知製法，需要複雜的再結晶步驟，或是複雜的蒸汽蒸餾，隨後從蒸汽蒸餾物除去水。

所以，亟需以很簡單的方式，從如此高沸餾份和殘餾份，獲得所設想工業應用所需純度之双三羥甲基丙烷。同

時，三羥甲基丙烷仍與此等餾份和殘餾物呈物理混合物，且其內存在含化學方式結合三羥甲基丙烷單位之衍生物，同樣需單離成富含三羥甲基丙烷之餾份，可循環回到三羥甲基丙烷精製過程，不但得以回收純雙三羥甲基丙烷，且貫穿整個製程的三羥甲基丙烷產率，可獲得改進。以此方式，在三羥甲基丙烷製造過程中蒸餾加工所得高沸餾份和殘餾物，可以很經濟有效的方式加以利用。

【發明內容】

所以，本發明係關於從三羥甲基丙烷蒸餾精製中所得高沸餾份和殘餾物，獲得雙三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之製造方法。其特徵為：

- (a) 將此等高沸餾份和殘餾物合併，加水製成水溶液；
- (b) 按照步驟(a)製成的水溶液，在溫度 160-280°C，壓力 1-30 MPa，用氫在觸媒和酸性化合物存在內處理；
- (c) 從步驟(b)所得水溶液，除去觸媒和可能存在之其他固體；
- (d) 步驟(c)所得水溶液，以鹼式和酸性離子交換劑二者處理；
- (e) 從步驟(d)所得水性溶離液，除去水和存在之低沸物；
- (f) 從步驟(e)後所得殘餾物，升溫降壓餾出富含三羥甲基丙烷的生成物流，留下雙三羥甲基丙烷，為蒸餾殘餾物。

本發明製法之出發物料，係三羥甲基丙烷蒸餾精製所得生成物流，沸點比三羥甲基丙烷高，可稱為高沸餾份。除此等高沸成份（在蒸餾中仍具揮發性）外，剩餘的蒸餾殘餾物，亦用在本發明製法中。此等合併之生成物流，包括三羥甲基丙烷（主成份），通常為 5-30% 重量範圍，雙三羥甲基丙烷，通常為 10-30% 重量範圍，和直鏈式雙三羥甲基丙烷甲

醛，通常為 25-60% 重量範圍，均對整體出發材料而言，三者呈物理混合物存在。其他鑑定之生成物，有 2-乙基-1,3-丙二醇和三羥甲基丙烷之單環式甲醛，由於其沸點較低，只有少量存在，典型上在 2% 重量以下。環型和直鏈式甲醛，包含三羥甲基丙烷之甲基（單直鏈式）甲醛（III）、三羥甲基丙烷之甲基（雙直鏈式）甲醛（IV），和雙三羥甲基丙烷之環式甲醛（V），形成混合物內之其餘有機成份。

不論三羥甲基丙烷是以 Cannizzaro 法使用鹼金屬或鹼土金屬化合物製造，或是以加氫製法在催化量三烷基胺存在下製成，或以 Cannizzaro 製法使用化學計量三烷基胺進行，在三羥甲基丙烷蒸餾精製中利用特殊製造所得高沸餾份和殘餾份，均係按照發明製序加工。此外，出發物料亦包括鹼金屬或鹼土金屬甲酸鹽，其含量因製造三羥甲基丙烷所採用製法型式而異。

把沸點比三羥甲基丙烷高的高沸餾份，和三羥甲基丙烷蒸餾之殘餾份合併，加水形成水溶液。一般而言，製備水溶液基於全體物質之有機成份含量為 40-90% 重量，以 50-90% 重量為佳，50-80% 重量更好，而以 60-80% 重量尤佳。有機成份含量更低即不妥，因水含量太高；而含量過高，尤其在室溫時，水溶液不均勻，或預計會有固體沉澱。宜在溫度 50℃ 以上製備水溶液。水溶液之溫度範圍更好是確立在 60℃-80℃。

所得水溶液隨即加溫加壓，用氫在觸媒和酸性化合物存在下處理。採用溫度範圍為 160-280℃，以 180-230℃ 為佳，採用壓力在 1-30 MPa，以 6-20 MPa 為佳。酸性化合物可為質子無機酸、有機酸或酸性固體。可用的質子無機酸包含磷酸或硫酸；可用的有機酸包含低級羧酸，諸如甲酸、乙酸、丙酸，或異構型丁酸。其量使要經加氫的水溶液 pH 在 1-5 範圍，以 1-3 為佳。惟由於容易除去，以酸性固體做為酸化合物作業為佳。此類適當固體有例如氧化性化合物，諸如酸性

氧化鋁、天然或矽酸鹽物質，諸如絲光沸石、蒙脫石或酸性沸石，例如 Y 型者，可得工業用量，且在工業上原油催化裂解中所用。其添加量視其酸性而定，每 100 份重量水溶液，一般用量為 0.5-2 份重量，以 0.5-1.0 份重量為佳，固體愈酸性，用量愈少。

亦可使用市售酸性離子交換劑，例如強酸性離子交換劑，像 Amberlyst 15、Amberlite IR 120、Amberlyst DPT-1、Dowex Marathon-C、Dowex HCR 或 Lewatit S 100，或弱酸性離子交換劑，諸如 Amberlite ICR 86 或 Lewatit CNP。其添加量視其酸性而定，每 100 份重量水溶液，一般用量為 1-20 份重量，以 5-10 份重量為佳，固體愈酸性，用量愈少。

加氫步驟所用觸媒，為通常之加氫觸媒，以異質性加氫觸媒為佳，因為在懸浮液加氫情況下，利用簡單過濾，即可以簡便方式從反應混合物除去。以固定床觸媒而言，例如滴淋式或液相模式，反應混合物也是容易從加氫觸媒分離。

典型的加氫觸媒之活性成份，包括 Ru、Rh、Pd、Pt 族貴金屬，或 Cu、Cr、Co、Ni、Fe 族過渡金屬，其中尤指阮內（Raney）觸媒和鉻鐵礦觸媒。除無載體觸媒外，亦可用載體觸媒，Ru、Rh、Pd、Pt 之特別適用載體材料有活性炭、氧化鋁、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 和矽酸鹽。載體觸媒之金屬份量，典型上 0.1-10% 重量範圍，以 1-5% 重量為佳。已知在活性炭上的 Ru、Pd、Pt 特別適用。

加氫階段係在酸性化合物存在下連續或分批進行，酸性化合物之存在，可溶解於水溶液，例如在添加無機酸或低級有機羧酸情況下，或以固體懸浮於水溶液，例如利用滴淋模態或液相模態越過固定床觸媒，或按照懸浮加氫同時攪拌。

在連續模態中，發現以每單位觸媒容積的貫通容量表示的觸媒每小時空間速率，為 0.1-1 h⁻¹，而以 0.2-0.5 h⁻¹ 為佳，以分批製法計，每 100 份重量之出發水溶液（酸性化合物不算在內）使用 0.1-10 份重量觸媒，以 0.5-5 份重量為佳。

若加氫是在固體酸性化合物存在下進行，則加氫完成時，水溶性反應混合物可例如利用過濾，去除固體。

去除固體之加氫物料，隨即交替以市售鹼式和酸性離子交換劑處理，處理順序不拘。加氫物料先以酸性離子交換劑處理，所得溶離液再與鹼式離子交換劑接觸，或反之亦可。通常溫度在 1-100°C 範圍，以 20-70°C 為佳，採用標準壓力。已知以離子交換劑處理，基本上是要在水溶性溶離液隨後蒸餾加工中，於蒸餾殘留物內獲得充分品質之双三羥甲基丙烷。更具體而言，在剩餘双三羥甲基丙烷中，樣本在燃燒後和退火前，添加硫酸修飾的殘留硫酸鹽灰，按 DIN 51575 測定，只用鹼式和酸性離子交換劑處理，即告大為減少。

若加氫是在溶化無機酸或低級有機羧酸存在下為之，水溶液是在除去加氫觸媒後，添加鹼予以中和。在此情況下，也是接著以酸性和鹼式離子交換劑處理，或反其順序，尤其是在通常溫度範圍 1-100°C，更好是 20-70°C，以及在標準壓力。用離子交換劑處理，不但除去加鹼後形成之鹽，而且歸因於双三羥甲基丙烷內增加發生硫酸鹽灰所致之其他雜質。

鹼式離子交換劑包含有一級、二級、三級或四級胺基者。特別重要的是由含有三級胺基或四級胺基呈鹼式的聚苯乙烯質離子交換劑所得。弱鹼式至強鹼式離子交換劑之例，有 Amberlit IR 45、Dowex 4 或 Dowex Marathon-A。特別具有工業上重要意義的是巨網型者，諸如 Amberlyst A21、Lewatit MP62、Lewatit MP64、Imac A20、Zerolit G、Amberlit IRA93 或 Amberlyst A26。

弱酸性或強酸性離子交換劑含有例如羧酸根或磺基，結合於苯乙烯-二乙烯基苯共聚物為基本之聚合物矩陣。羧酸根可例如衍自芳族羧酸或脂族羧酸，而磺基來自芳族或脂族磺酸。強酸性離子交換劑有例如 Amberlyst 15、Amberlyst DPT-1 或 Dowex Marathon-C。水溶液係在適當反應器內，與離子交換劑接觸。離子交換劑可在管式反應器內佈置成例如固定

床，水溶液即通過此流過。固定床容積和離子交換劑顆粒大小，可在大範圍內變化，因而調節至選用的反應器條件和製法狀況，諸如所需流量。已知注意空間速率要在 1-10，尤指 5-8 ($V_{\text{水溶液}} / V_{\text{離子交換劑}} \cdot h$) 範圍。凡此為指標參數，應適當選擇。

本發明程序另一具體例中，在此情況可以很細微粒之離子交換劑，係懸浮於水溶液內。宜保持此懸浮液不斷運動，例如利用攪拌，或引進氣體，例如空氣或氮氣，以達成液相與離子交換劑間之密切接觸。液相對離子交換劑之質量比，可實質上自由調節，也可按照個別需要而定。已知每 100 份重量水溶液，可用 1-10 重量份離子交換劑，以 3-8 份重量為佳。為此製法變化例之效益，適用例如攪拌槽或加壓鍋。

在此程序中，離子交換劑受到機械應力，為了將水相與離子交換劑混合，應調節狀態至可防止粒面受到磨耗或甚至機械性損壞。

水溶液可再循環，藉水相之多次處理，以完全除去雜質。同樣可分成若干階段進行吸收，無論是分批或連續反應制均可。

水溶性加氫輸出以鹼式和酸性離子交換劑處理後，所得溶離液，即利用蒸餾加工。首先，將縮醛水解中釋出的甲醛加氫結果形成之低沸物，尤其是水和甲醇。典型上在 80-140°C 之底部溫度和稍微降壓至 500 hPa 除去。除去大量低沸物後，底溫提升至 180-230°C，壓力同時降至 2 hPa。所得頂部生成物即為富含三羥甲基丙烷的生成物流，含量在 90 至 96% 重量三羥甲基丙烷的程度。大量除去三羥甲基丙烷後，底溫上升至 260°C，以便驅出揮發成份之最後餾份。雙三羥甲基丙烷留在蒸餾殘餾物內，為淡黃色液體，以氣相層析法測得生成物含量在 96-98% 重量範圍，品質充分供工業上應用，且硫酸鹽灰含量明顯減少。冷卻到室溫後，得實際上白色粉末。

取出的富含三羥甲基丙烷生成物流，循環到全製程的精

製階段，供製造三羥甲基丙烷，適當進入精餾階段以製得三羥甲基丙烷。壓力和溫度數字是指標值，可以例行方式達最佳。為免双三羥甲基丙烷在蒸餾底部分解，底溫不可上升超出特定指標值太多。

來自用離子交換劑處理的水性溶離液，可分批或連續實施蒸餾加工。工業上通常之蒸餾塔均適用，以 2-30 層板為宜。

本發明製法得以經濟利用三羥甲基丙烷蒸餾精製所得高沸餾份和殘餾物。由此所得富含三羥甲基丙烷的生成物流循環，可改進工廠效率，比三羥甲基丙烷蒸餾所得高沸餾份和殘餾物不經加工，也不循環之製法制，可提高三羥甲基丙烷產率約 3-7%。同時，本發明製程使双三羥甲基丙烷成為蒸餾殘餾物，其品質足供工業應用，双三羥甲基丙烷不需任何額外蒸餾，後者很難進行，或只能以複雜的再結晶步驟為之。

茲以下列實施例詳述本發明製法，當然不限於所述具體例。

【實施方式】

實施例 1

為進行本發明對來自三羥甲基丙烷蒸餾精製之高沸餾份和殘餾物加工，使用混合物以氣相層析法測得如下組成份(%)：

初餾份	1.7
單環式甲醛(I)	0.1
三羥甲基丙烷	19.3
中間餾份 I	3.1
双三羥甲基丙烷	20.2
中間餾份 II	16.4
直鏈式双三羥甲基丙烷甲醛 (II)	32.7
高沸物	6.5

於有機殘餾物加 60°C 水，製成均質水溶液，溶解之有機殘餾物含量 60% 重量。每 100 份重量水溶液，添加 5 份重量之市售活性炭承載鈦觸媒，呈粉末狀，金屬份量為 5% 重量；和 2 份重量之市售酸性 Y 型沸石。所得懸浮液隨即在 1 公升加壓鍋內，用氫在下列條件處理：

表 1：三羥甲基丙烷經活性炭承載鈦於 Y 型沸石存在下蒸餾所得殘餾物水溶液之加氫

反應條件	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4 (比較例)
溫度(°C)	200	200	200	200
壓力(MPa)	4	8	20	20
反應時間(h)	5	5	5	5
利用氣相層析法所測得組成份(%；有機含量，無水物)：				
初餾份	5.2	4.7	1.6	1.1
單環式甲醛(I)	0.2	0.1	0.6	20.2
三羥甲基丙烷	74.4	72.7	76.4	56.6
中間餾份 I	4.2	1.4	1.5	5.3
双三羥甲基丙烷	15.5	20.8	19.6	16.3
中間餾份(II)	0.1	0.1	0.1	0.2
直鏈式双三羥甲基丙烷 甲醛(II)	0.1	0.1	0.1	0.1
高沸物	0.3	0.1	0.1	0.2

實施例 2

為進行本發明對來自三羥甲基丙烷蒸餾精製之高沸餾份和殘餾物加工，使用混合物以氣相層析法測得如下組成份(%)：

初餾份	0
單環式甲醛(I)	0
三羥甲基丙烷	7.0
中間餾份 I	19.8
双三羥甲基丙烷	20.3
中間餾份 II	0.1
直鏈式双三羥甲基丙烷甲醛 (II)	47.0
高沸物	5.8

於有機殘餾物加 60℃ 水，製成均質水溶液，溶解之有機殘餾物含量 60% 重量。每 100 份重量水溶液，添加 0.5 份重量之市售活性炭承載鈦觸媒，呈粉末狀，金屬份量為 5% 重量；和 0.5 份重量之市售酸性 Y 型沸石。所得懸浮液隨即在 1 公升加壓鍋內，用氫在下列條件處理：

表 2：三羥甲基丙烷經活性炭承載鈦於 Y 型沸石存在下蒸餾所得殘餾物水溶液之加氫

反應條件	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
溫度(℃)	190	200	210	220	230
壓力(MPa)	13	13	13	13	13
反應時間(h)	3	3	3	3	3
利用氣相層析法所測得組成份(%；有機含量，無水物)：					
初餾份	4.3	5.2	6.3	5.9	8.9
單環式甲醛(I)	8.9	3.9	1.9	0.2	0.2
三羥甲基丙烷	60.9	65.1	65.7	68.1	64.7
中間餾份 I	3.7	2.3	1.9	1.6	1.6
双三羥甲基丙烷	21.7	23.1	23.8	23.9	24.2
中間餾份(II)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
直鏈式双三羥甲基丙烷甲醛(II)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
高沸物	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2

把觸媒和酸性沸石過濾後，加氫後所得溫度 20°C 之水溶液，先以空間速率 V/V_h 為 5 h^{-1} 泵送經過充填鹼式離子交換劑 Dowex Marathon-A 之觸媒床，再以同樣空間速率 V/V_h 為 5 h^{-1} 經過充填酸性離子交換劑 Dowex Marathon-C 之觸媒床。所得溶離液隨即於通常 20 公分 Vigreux 柱內分批式蒸餾。蒸餾加工過程，以及個別餾份和蒸餾殘餾物之氣相層析結果（%）編列於下表 3。

所得水性溶離液連續進行蒸餾結果，編列於表 4。第一次蒸餾之底部生成物，用做第二次蒸餾之出發物料。為了蒸餾，使用實驗室蒸餾柱，隨機充填 Raschig 環，第一次蒸餾用 8 層理論板，第二次蒸餾用 4 層理論板。

表 3：由三羥甲基丙烷製造所得殘留物水溶液經加氫和用離子交換劑處理後之分批式蒸餾加工

	輸 入	第一次 餾份	第二次 餾份	第三次 餾份	第四次 餾份	第五次 餾份	第六次 餾份	殘留物
頂溫 °C		98-104	20-24	132-173	178-190	210-220	220-224	
底溫 °C		100-180	70-160	176-190	196-240	250	250	
壓力 hPa		1013	10	10	10	2	2	
重量(克)*	4662.4	1980.1	16.5	957.9	967.1	296.6	61.0	353.9
%		42.5	0.4	20.5	20.7	6.4	1.3	7.6
含水量 (%)	40	95						
氣相層析(%)：								
初餾份	1.2		0.8	0	0	0	0	0
單環式甲醛(I)	5.1		57.8	6.6	0.1	0.2	0.1	0.1
三羥甲基丙烷	77.8		36.2	92.3	98.5	87.0	2.4	0.1
中間餾份 I	1.0		5.2	0.9	0.5	3.5	6.2	0.4
双三羥甲基丙烷	14.9		0	0.2	0.9	9.2	90.4	97.4
中間餾份 II	0		0	0	0	0	0	0.1
直鏈式双三羥甲基 丙烷甲醛(II)	0		0	0	0	0	0	0.1
高沸物	0		0	0	0	0.1	0.9	1.8

* 蒸餾損失：輸入(克)－（第一次至第六次餾份＋殘留物）；
相當於 29.3 克（0.6%）

表 4：由三羥甲基丙烷製造所得殘留物水溶液經加氫和用離子交換劑處理後之連續式蒸餾加工

		蒸餾 1 8 板	蒸餾 2 4 版	
	輸 入	頂部餾份	底部餾份 蒸餾 1	底部餾份 蒸餾 2
壓力	[hPa]	10		2
頂部溫度	[°C]	156-198		204
底部溫度	[°C]	185-240		261
回流比		無		無
量 [g/h]*	1711.5	1221.6	486.6	432.6
氣相層析(%)：				
初餾份	1.1	2.1	0	0
單環式甲醛(I)	8.2	11.6	0	0
三羥甲基丙烷	61.9	83.4	0.8	0.1
中間餾份 I	3.5	2.8	8.7	0.9
双三羥甲基丙烷	25.0	0	87.7	96.7
中間餾份 II	0.1	0.1	0.5	0
直鏈式双三羥甲基丙烷 甲醛(II)	0	0	0	0
高沸物	0.2	0	2.3	2.3

* 質量平衡 [g/h]：

第一次蒸餾：輸入：1711.5 底部：486.6 頂部：1221.6

蒸餾損失：3.3

第二次蒸餾：輸入：486.6 底部：432.6

頂部 / 蒸餾損失：54.0

所得双三羥甲基丙烷蒸餾殘餾物，隨後按 DIN 51575 分析硫酸塩灰含量，添加硫酸修飾之。本發明製法所得双三羥甲基丙烷殘餾物之硫酸塩灰含量在 200-300 ppm 範圍。

比較例

類似實施例 1-3 進行三羥甲基丙烷蒸餾的殘餾物水溶液之加氫。與本發明程序相反的是，除去固體後，水溶液經分餾，不用酸性和鹼式離子交換劑處理。同樣利用 DIN 51575 修飾法，測定所得双三羥甲基丙烷殘餾物內之硫酸塩灰含量，水性加氫輸出不用離子交換劑處理，測得硫酸塩灰含量 1000-1500 ppm。

由本發明實施例證明，利用蒸餾，可從三羥甲基丙烷蒸餾精製中所得高沸餾份和殘餾物，除去富含三羥甲基丙烷的生成物流，同時在蒸餾殘餾物內留下減少硫酸塩灰含量之双三羥甲基丙烷，其品質足供工業應用。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100(28270

C07C 31/22 (2006.01)

※ 申請日：100.8.9

※IPC 分類：C07C 29/80 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之製造方法

PROCESS FOR OBTAINING DITRIMETHYLOLPROPANE AND
TRIMETHYLOLPROPANE-ENRICHED PRODUCT STREAMS FROM
THE SECONDARY STREAMS OF TRIMETHYLOLPROPANE
PREPARATION

二、中文發明摘要：

本發明係關於從三羥甲基丙烷蒸餾精製中所得高沸點餾份和殘餾份，製造双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之方法，其中此等餾份和殘餾份之水溶液，係在酸性化合物存在下催化加氫，於除去固體後，與鹼式和酸性離子交換劑接觸。富含三羥甲基丙烷之生成物流，可從所得水性溶離液蒸餾出來，留下双三羥甲基丙烷為蒸餾之殘餾物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for obtaining ditrimethylolpropane and trimethylolpropane-enriched product streams from the high-boiling fractions and residues which are obtained in the distillative purification of trimethylolpropane, wherein an aqueous solution of these fractions and residues is catalytically hydrogenated in the presence of an acidic compound and, after removing solids, contacted both with basic and with acidic ion exchangers. A trimethylolpropane-enriched product stream can be distilled out of the aqueous eluate obtained, leaving ditrimethylolpropane as the distillation residue.

七、申請專利範圍：

1.一種從三羥甲基丙烷蒸餾精製中所得高沸餾份和殘餾物製得双三羥甲基丙烷和富含三羥甲基丙烷的生成物流之製造方法，其特徵為包括下列步驟：

- (a)將此等高沸餾份和殘餾物合併，加水，製成水溶液；
- (b)步驟(a)製成之水溶液，在溫度 160-280°C，壓力 1-30 MPa，用氫在觸媒和酸性化合物存在內處理；
- (c)步驟(b)所得水溶液，除去觸媒和可能存在之其他固體；
- (d)步驟(c)所得水溶液，以鹼式和酸性離子交換劑二者處理；
- (e)從步驟(d)所得水性溶離液，除去水和存在之低沸物；
- (f)從步驟(e)所得殘餾物，加溫減壓餾出富含三羥甲基丙烷的生成物流，留下双三羥甲基丙烷，成為蒸餾殘餾物者。

2.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中步驟(a)之水溶液係在溫度 50°C 以上製成者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製造方法，其中步驟(b)中水溶液用氫處理是在溫度 180-230°C 和壓力在 6-20 MPa 範圍進行者。

4.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中步驟(b)中之酸性化合物係選自質子無機酸、有機酸和酸性固體者。

5.如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中所用質子無機酸係磷酸或硫酸者。

6.如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中所用有機酸係甲酸、乙酸、丙酸，或異構性丁酸者。

7.如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中所用酸性固體係酸性氧化鋁、酸性沸石或酸性離子交換劑者。

8.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中步驟(b)所用觸

媒是加氫觸媒，包括 Ru、Rh、Pd 和 Pt 之貴金屬，或包括 Cu、Cr、Co、Ni 和 Fe 之過渡金屬者。

9.如申請專利範圍第 8 項之製造方法，其中加氫觸媒包括活性炭、氧化鋁、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 或矽酸鹽，做為承載材料者。

10.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中在步驟(f)中，富含三羥甲基丙烷的生成物流，係從殘留物在 260°C 以下之溫度餾出者。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：