

公告本

申請日期	84.9.29
案 號	84110181
類 別	001C29/38

A4
C4

312690

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl. 6

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	多元醇之製法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCING POLYHYDRIC ALCOHOL
二、發明 創作人	姓 名	1. 二宮 暎之 2. 渡邊 俊雄 3. 森 晃 4. 池邊 貴樹 5. 岩本 淳
	國 籍	1-5 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1. 岡山縣倉敷市水島海岸3丁目10番地 三菱瓦斯化學株式會社 水島工場內 2-5 同上所
	代 表 人 姓 名	(三菱瓦斯化學株式會社) 三菱瓦斯化學股份有限公司 日 本 東京都千代田區丸の内二丁目5番2號 大 平 晃

裝

訂

線

312690

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

日 本 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
1994年10月20日特願平6-255352號

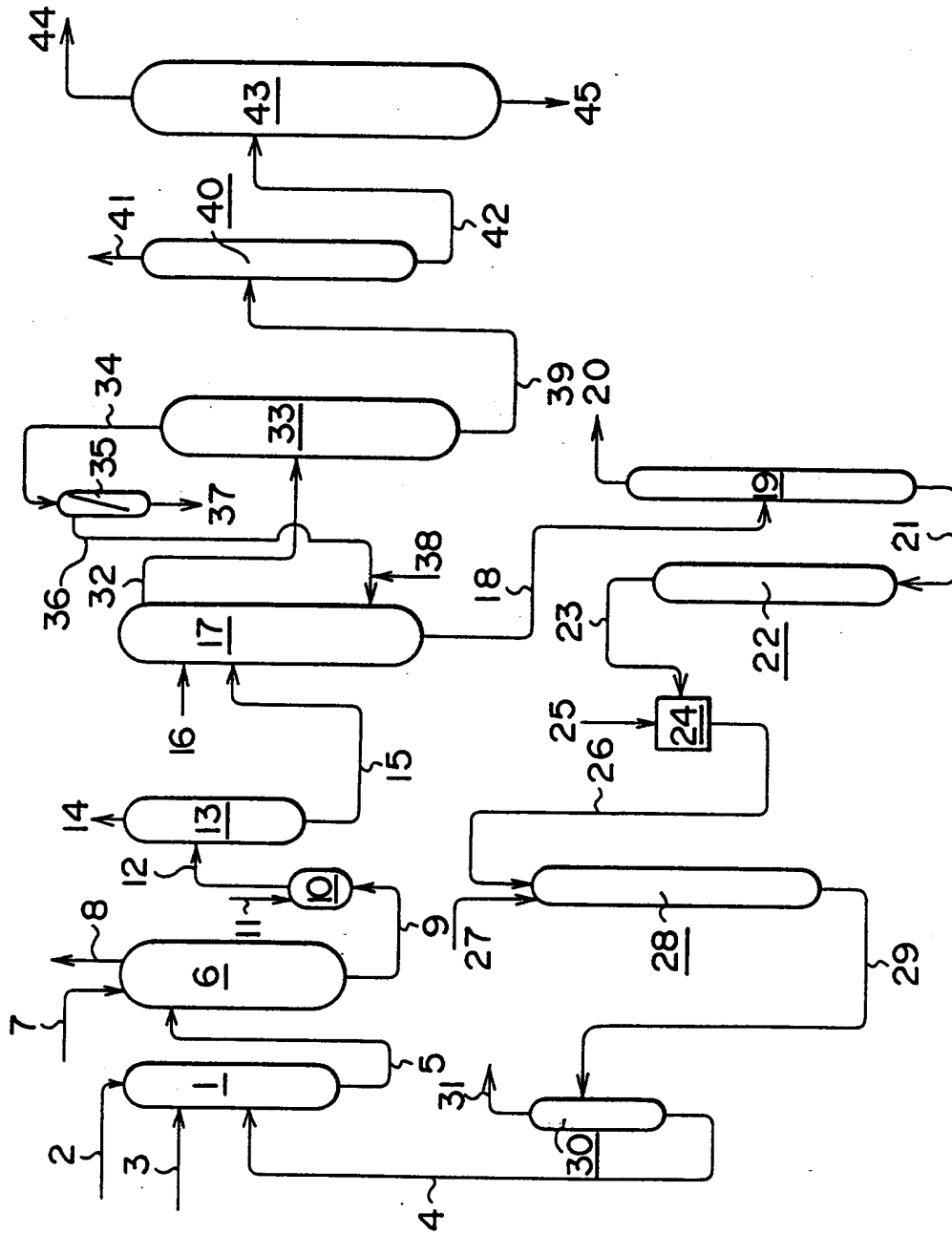
有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線



第1圖

五、發明說明(1)

1. 本發明之領域

本發明乃有關多元醇之製法，本多元醇可用為聚酯樹脂，醇酸樹脂，聚胺基甲酸酯樹脂，聚碳酸酯樹脂，增塑劑，界面活性劑，潤滑油之原料，化粧品之基材，反應性單體等。

2. 相關技術之說明

已知之多元醇兩段反應製法乃使脂族醛和甲醛進行醛醇縮合反應，接著進行交叉之“坎尼扎羅反應”(Cannizzaro reaction)，此兩反應均在鹼觸媒存在下進行，該脂族醛如式(i)所示：



式中 R^1 ， R^2 及 R^3 各為氫原子或 C_{1-22} 直鏈或分枝脂族烴基，但至少有一 R 為氫原子。

前述製法記載於日本專利申請公開案 139141/1988 (相當於美國專利 4,814,509 號)，日本專利申請公開案 162538/1983 (相當於美國專利 4,514,578 號) 等，但此等製法之產物多元醇均和甲酸鹽一起產出。

用於前述製程之鹼性觸媒例如有鹼金屬或鹼土金屬的氫氧化物及碳酸鹽，具體例為氫氧化鈉，氫氧化鉀，氫氧化鈣，氫氧化鋰，碳酸鈉，碳酸鉀，碳酸鈣及碳酸鋰；及胺化物，尤指叔胺，例如三甲胺，三乙胺，二乙胺，二乙甲胺，二甲乙胺，二異丙胺及三丁胺。

五、發明說明(2)

新戊二醇(一種多元醇,以下略為"NPG")之製法係在第一反應階段中利用醛醇縮合反應合成羥基第三戊醛(以下略為"HPA"),然後使所得HPA氫化成NPG,參閱日本專利53421/1982(相當於歐洲專利44412號),日本專利申請公開案299239/1989(相當於美國專利4,933,493號),及日本專利申請公開案182442/1992(相當於美國專利5,395,989號)等專利。

三羥甲醇(以下略為"TMP")之製法係如前述進行醛醇縮合反應後,進行氫化而得,參閱日本專利申請公開案92705/1978(相當於美國專利412290號)及日本專利申請公開案287738/1988(相當於美國專利5,149,861號)。

在鹼觸媒存在下製造多元醇時,會有和目標產物多元醇等莫耳量的甲酸鹽副產物。此甲酸鹽副產物例如可用來製造亞硫酸氫鈉等,但其需求有限。於是大部分的甲酸鹽副產物均只好當成廢料處理,因恐造成環境污染,所以須花昂貴的處理費用。

另方面,NPG之製程中包含醛醇反應,且其後的氫化反應需有約50至150仟克/厘米²之高壓,凡此種種均會使生產設備複雜化。

此外,按照前述專利之方法製造TMP時,目標之TMP產率很低,且每單位時間之生產速率小;也看不到以該法工業化生產TMP之例子。

本發明摘要

為克服前述之問題及困難,經本案發明者深入的研究

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

及探討，而發現多元醇之新穎有效製法，其中交叉坎尼扎羅反應所得之甲酸鹽副產物可在貴金屬觸媒或還原狀態的鎳觸媒存在下進行氧化或水解而形成至要由碳酸氫鹽所構成之鹼性化合物；而此所得鹼性化合物可直接或先經加熱或加熱濃縮之後，使大部分的碳酸氫鹽轉變成碳酸鹽，並循環至反應系統中，因而該鹼性化合物當作觸媒，以有效製備多元醇；藉由此項發現而實現本發明之目的。

具體而言，本發明之多元醇製法係在甲酸鹽經氧化或水解所得之碳酸氫鹽或碳酸鹽為主要成分之鹼化合物存在下，使式(i)所示之脂族醛和甲醛反應而得：



式中 R^1 ， R^2 及 R^3 各為氫原子或 C_{1-22} 直鏈或分枝之脂族烴基，但至少有一者為氫原子。

本發明亦提供按前法生產多元醇之製程，其中包含使脂族醛和甲醛反應所得之甲酸鹽副產物於貴金屬觸媒或還原狀態的鎳觸媒之存在下形成以碳酸氫鹽及碳酸鹽為主要成分之鹼化合物，並使此鹼化合物循環至反應系統中。

附圖之簡單說明

圖1乃顯示依照本發明方法生產多元醇之設備之一實施例之流程圖。

五、發明說明(3')

圖式符號之簡單說明

1 : 醛醇縮合反應器

6 : 交叉坎尼扎羅反應器

10 : 中和槽

13 : 濃縮塔

17 : 萃取塔

19 : 殘液處理用蒸餾塔

22 : 活性碳處理塔

24 : 稀釋塔

28 : 甲酸鹽轉化器

30 : 加熱槽

33 : 萃取汽提塔

35 : 分離槽

40 : 原先的蒸餾塔

43 : 精餾塔

2-5, 7-9, 11, 12, 14-16, 18, 20, 21, 23,

25-27, 29, 31, 32, 34, 36-39, 41, 42, 44, 45 : 管線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

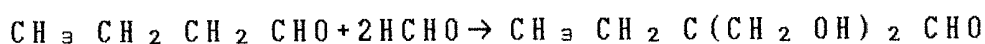
線

五、發明說明(4)

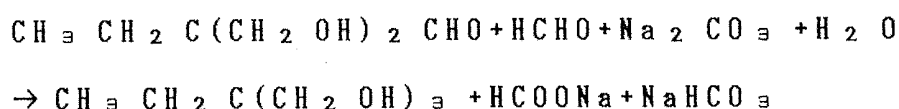
較佳具體例之說明

依照本發明脂族醛和甲醛反應而得多元醇之製程是一種兩段反應，包含醛醇縮合反應和交叉之坎尼扎羅反應。一系列之反應包含第一步之醛醇縮合反應，和其後的交叉坎尼扎羅反應，由甲酸鹽副產物製造碳酸氫鹽之反應及由所得之碳酸氫鹽轉變成碳酸鹽之反應，茲以正丁醛(以下略為NBAC)製造TMP為本發明反應之典型例，其反應式如下：

(1) 醛醇縮合反應

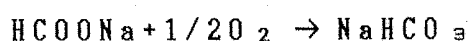


(2) 交叉坎尼扎羅反應

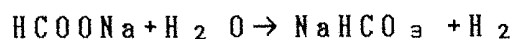


(3) 由甲酸鹽製造碳酸氫鹽之反應

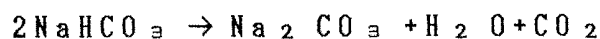
(3-1) 氧化之場合



(3-2) 水解之場合



(4) 碳酸氫鹽轉變成碳酸鹽之反應



由於所得碳酸鹽不僅可做為交叉坎尼扎羅反應之觸媒，又可做為反應物，因此將所得碳酸鹽循環至反應系統中並再使用之。

依本發明通式(i)所代表的脂族醛可為合成產物或天

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

然產物，例如是乙醛，丙醛，正丁醛，異丁醛，戊醛，己醛，庚醛，辛醛，癸醛，十二碳醛，十四碳醛，十六碳醛，廿碳醛，廿二碳醛，十八碳醛，異十六碳醛，異十八碳醛及異廿二碳醛。此等醛可單獨或混合使用。

用於本發明之甲醛可呈水溶液或固體(多聚甲醛)之形式，端賴於所欲多元醇之形式所定。

所用的甲醛之理論及實際莫耳量端賴於所欲製造之目標多元醇類型而定。例如在異丁醛[以下略為IBAL，即通式(i)中 R^1 ， R^2 及 R^3 之一為氫原子，而另兩個為 $-CH_3$]之場合下，甲醛的IBAL之莫耳比為2.0至2.5。在NBAL[通式(i)式中 R^1 ， R^2 及 R^3 中之兩個為氫原子，而第三個為 $-CH_3$]之場合下，甲醛對NBAL之莫耳比為3.0至6.0。此外，在通式(i)中 R^1 ， R^2 及 R^3 中有兩個為氫原子，而第三個為 C_6-22 脂族烴基之脂族醛之場合下，甲醛對前述脂族醛之莫耳比為3.0至8.0。

依本發明存在於醛醇縮合反應和前述交叉坎尼扎羅反應中之鹼化合物乃甲酸鹽經氧化或水解所形成之碳酸氫鹽。但因在 50°C 或以上的溫度下，碳酸氫鹽會部分地轉變成為對應的碳酸鹽，同時釋出二氧化碳氣體，故鹼化合物實質上為碳酸氫鹽和碳酸鹽之混合物。

雖然甲酸鹽或碳酸氫鹽及碳酸鹽可為鈉，鉀，鋰，鈣及銨鹽，但在工業上最常用的是鈉鹽。

鹼化合物對脂族醛之莫耳比可為1至5。為抑制副產物之形成，而高產率地製得所欲的多元醇，必須根據所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

用的脂族醛，以調整前述之莫耳比。例如若脂族醛為 IBAL，則合適的莫耳比為 2.01 至 2.10，而若脂族醛含 $C_6 - 22$ ，則莫耳比為 3 至 4。

如前述，在交叉坎尼扎羅反應中甲酸(得自烷醛和甲醛之反應)和鹼化合物反應可得甲酸鹽。本發明中醛醇縮合反應和交叉坎尼扎羅反應中所用的觸媒乃前述甲酸鹽氧化或水解所得之碳酸氫鹽，及前述碳酸氫鹽所轉變而得之碳酸鹽。製造碳酸氫鹽和碳酸鹽之反應(以下稱之為"鹼性轉化反應")乃在還原態之例如鈦，銻，鉍，鐵及銨之貴金屬觸媒或鎳觸媒之存在下，在水溶液中進行之。

在本發明之製程中，第一步的醛醇縮合反應和第二步的交叉坎尼扎羅反應可依各自的反應條件各自獨立地進行，或在相同反應器中彼此不分地進行。此兩反應若採用低級脂族醛[即通式(i)中 R^1 ， R^2 及 R^3 中有一或兩個為 $C_1 - 4$ 脂族烴基]時，則不必用溶劑。另方面，若脂族醛式中有一或兩個 R^1 ， R^2 及 R^3 為 $C_5 - 22$ 脂族烴基，則此等反應可在例如第三丁醇之叔醇溶劑中進行，此反應溶劑之用量較佳為通式(i)脂族醛的 0.5 至 10 倍。

脂族醛和甲醛之反應溫度為 -5 至 $110^\circ C$ ，較佳為 25 至 $60^\circ C$ ，而最適的反應溫度則在某程度下端賴於脂族醛之類型。例如由丙醛[即通式(i)中 R^1 ， R^2 及 R^3 中有兩個為氫，第三個為甲基]製造三羥甲基乙烷(以下略為 TME)時，反應溫度為 30 至 $80^\circ C$ 。在由癸醛生產三羥甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

壬烷之場合下，反應溫度較佳為25至60℃，並且反應物較佳為在60℃之反應溫度下熟化約1小時。

用於本發明之鹼化合物乃碳酸氫鹽和碳酸鹽之混合物，於是第二步之交叉坎尼扎羅反應會伴隨著二氧化碳氣體之產生。

因此，較佳為在低壓，大氣壓，或加壓，尤佳為在1至2.3 仟克/厘米²之壓力下不連續或連續地進行反應，同時將二氧化碳氣體排出反應系統，故能避免惱人的二氧化碳起泡，亦即防止氣液混合物由反應器噴出或溢出。

有鑑於此，由NBAL和甲醛製造TMP之場合下，係在甲醛水溶液中經由各別的噴嘴恒速地滴入NBAL及包含碳酸氫鹽和碳酸鹽之鹼溶液。

由如此所得之反應物製造所欲的多元醇有許多方法，製法之選用端賴於反應條件而定。此外，處理反應產物之方法端賴於所欲多元醇之物性，尤指視醇在水中溶解度而定。

例如在製造TMP之場合下，須濃縮反應產物，直到甲酸鹽在反應產物中之濃度達25至30%重量，其後所欲的TMP和甲酸鹽利用溶劑萃取法分離之。萃取用之溶劑可為NBAL(其亦為反應物)及有效的有機溶劑包含例如甲乙酮及異丁甲酮之酮，例如異丁醇及異丙醇之醇，以及例如醋酸丁酯之酯。

在由乙醛[通式(i)中 R^1 ， R^2 及 R^3 均為氫]製造季

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

戊四醇(以下略為PE)之場合下，濃縮反應產物後，冷卻，利用固液分離，使結晶之PE和水溶液中之甲酸鹽分離。以水洗所得的PE濾餅，並乾燥得最終產物。

在由脂族醛[通式(i)中， R^1 ， R^2 及 R^3 中有兩個係氫，另一具 $C_5 - 22$]製造多元醇之場合，例如由 C_8 辛醛製造三羥甲基庚烷(以下略為TMH)時，則在反應產物中加入水，可使目標的TMH和甲酸鹽分離成有機相及水相。兩相分離後，蒸餾除去有機相中的溶劑，並進一步純製成高純度之TMH。

另方面，將水相中的甲酸鹽直接送至甲酸鹽轉化器，或使甲酸鹽先以活性炭處理，以去除會使觸媒劣化之物質(如甲酸鈉以外之有機酸鹽，甲醛濃縮物及甲醛所形成之甲醛聚糖)，然後以水調整甲酸鈉之濃度後才送至甲酸鹽轉換器中。在該轉化器中活性炭處理過之鹽或未處理之鹽在還原態之貴金屬觸媒或鎳觸媒之存在下，在或不在氧原子(通常為空氣)之存在下轉變成以碳酸氫鹽為主要成分之鹼化合物。

所用的活性炭可呈任何類型，例如得自椰子殼者，及得自煤者，並且可呈任何形狀，例如是活性炭粒，活性炭纖維，蜂巢式及模塑之活性炭。

甲酸鹽轉變成碳酸氫鹽及碳酸鹽所用之貴金屬觸媒例如鈦，銦，鈮，鉑，鐵，鉍，金及銀，其中特別有效的是鈮及鈦。觸媒可為含至少兩種貴金屬混合而得之多成分觸媒。

五、發明說明(9)

前述之還原態鎳觸媒乃通常用於氫化反應等之還原鎳觸媒，例如是工業上所用之阮來鎳，市售之還原鎳，安定化鎳，甲酸鎳等。

前述之觸媒可負載於炭或鋁，鎳，鈦之氧化物等，其可呈片狀，球形，圓柱體及粉體。觸媒可依固定床系統及懸浮系統使用之。

甲酸鹽轉變成碳酸氫鹽(其後又經氧化或水解轉變成碳酸鹽)之鹼性反應可依常法在50至200℃，較佳為60至160℃之溫度，於常壓至100仟克/厘米²之壓力下進行。

所得的含碳酸氫鹽和碳酸鹽之鹼化合物可直接送回反應，或先加熱濃縮，使大部分的碳酸氫鹽轉變成碳酸鹽後，才送回反應器，用於醛醇縮合反應及交叉坎尼扎羅反應。

茲參閱附圖，圖1乃依本發明之方法生產多元醇(例如是由NBAL生產TMP)之設備例及流程圖。圖1中，甲醛經由管線2，NBAL經管線3，和前次反應回收之碳酸氫鹽和碳酸鈉的混合溶液經管線4一起送入醛醇縮合反應器1，進行醛醇縮合反應。

其次，使所得的醛醇縮合反應液體經管線5送至交叉坎尼扎羅反應器6，並且使氫氧化鈉經管線7亦送至反應器6中進行交叉坎尼扎羅反應。

在此，經管線7送來的氫氧化鈉量端賴於由前次反應中甲酸鈉轉變之碳酸氫鈉及碳酸鈉量而定。亦即若回收率為98%，則鹼量缺2%，因此只要補充2%即可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(10)

因為依本發明由交叉坎尼扎羅反應所得之鹼化合物主要為碳酸氫鹽及碳酸鹽，而在反應時會產生二氧化碳，所以必須經由管線8將所產生的二氧化碳排出。

將所得交叉坎尼扎羅反應液體經管線9送至中和槽10，並以管線11送來的甲酸中和至pH7.0。使中和之反應液體經管線12送至濃縮塔13，在塔中濃縮至甲酸鈉的濃度為25至30%重量，同時經管線14將蒸餾出來的水送至系統外。

將濃縮之反應液經管線15送至萃取塔17之中間高度處，並由低於中間高度之管線36及38引入萃取溶劑，且由高於中間高度之管線16引入清洗用水，連續地進行溶劑萃取。萃取液及殘液分別由萃取塔17之上方及下方，經管線32及18取出。

將如此所得的殘液送至蒸餾塔19處理，在該塔中經管線20取出例如殘餘之一些溶劑的低沸點成分，而塔底的殘留物則經管線21送至活性炭處理塔22，將會使觸媒劣化之物質去除。使處理過之殘留物經管線23送至稀釋槽24，在此槽中以管線25送來的水稀釋甲酸鈉之濃度至12-18%。

使如此稀釋調節過之甲酸鈉溶液經管線26送至甲酸鹽轉化器28，在該轉化器中於還原態之貴金屬觸媒或鎳觸媒之存在下，將甲酸鈉轉變成碳酸氫鈉，同時按照需要，經管線25提供空氣。在此場合下，轉化溫度為50℃或更高，一部分的碳酸氫鹽轉變成碳酸鹽，並且將所得的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

轉化液送回至醛醇縮合反應器 1。為能進一步加強轉化液之鹼性，通常使甲酸鹽轉化器 28 排出之轉化液經管線 29 送至加熱槽 30，在加熱槽中加熱至 90-100℃，使大部分的碳酸氫鈉變成碳酸鈉，同時將轉化時所產生的二氧化碳經管線 31 排放到系統外。

甲酸鈉轉變成碳酸氫鈉，並進一步變成碳酸鈉所得之液體經管線 4 送回縮合反應器 1 中供下一反應之用。

另方面，由萃取塔 17 上方取出的萃取液經管線 32 送至萃取汽提塔 33。自汽提塔 33 蒸餾出來的溶劑及溶解之水經管線 34 送至分離槽 35，在該槽中分離成水相和有機相。經管線 37 將水相移出，而以管線 36 回收有機相，再用為溶劑。

將汽提塔 33 中之殘留物經管線 39 送至原先的蒸餾塔 40，在該塔中使沸點低於 TMP 之低沸點成分由塔頂逸出，而粗製之 TMP 則由塔底經管線 42 送至精餾塔 43，在塔 43 之頂部經管線 44 取出純製之 TMP，而由塔底經管線 45 移出殘餘物。

依本發明方法可輕易地有效地製得多元醇，而實質上沒有低附加價值之甲酸鹽副產物。

具體而言，本發明可避免在製程系統外排放甲酸鹽，除非是要甲酸鹽做為成品，因此可解決多元醇和甲酸鹽需求失衡之困境。

此外，本發明之製程能由脂族醛和甲醛容易地有效地製得高品質之多元醇；就工業上的觀點而言，本製程頗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)

具優勢。

茲以非限制本發明範圍之實施例對本發明做更詳細的說明。

例 1

在貴金屬觸媒存在下，由正丁醛(NBAL)和甲醛進行鹼性轉化反應而得三羥甲基丙烷(TMP)之製法。

第一段反應：

在3200克(12.78莫耳)12%重量甲醛水溶液中經由各別的噴嘴加入含有316.7克(3.77莫耳)碳酸氫鈉及20.1克(0.19莫耳)碳酸鈉之鹼性水溶液及289克(4.0莫耳)NBAL歷0.5小時(但NBAL不直接和鹼性溶液混合)，於30至75℃之溫度繼續反應30分鐘。反應完成後立即在反應系統中加入甲酸以中和系統至pH7。其後減壓濃縮所得反應液體直到甲酸鈉濃度達20%重量，並分別以1500克NBAL做為溶劑萃取濃縮之反應液體三次。混合所得之三次萃取液，使混合液以裝有五片蒸餾板之“歐蘇”(Oldshue)蒸餾塔於1毫米汞柱之真空進行真空蒸餾。結果移除43克初餾份後，得479.7克做為主要餾份之TMP，對NBAL而言，產率相當於89.5%莫耳。

另方面，使NBAL萃取後之772.5克殘液在50℃依0.2小時⁻¹之LSV(液體空間流速，進料之流速：毫升/小時·充填活性炭之毫升體積)通過裝有150毫升活性炭(Kuraray公司出品之Kuraaycoal GLL)內徑為13毫米之玻璃管。在如此處理之殘液中加入2049.5克水，以調整

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

甲酸鈉溶液至10%重量。

在裝有原料飼入管，氧飼入管，做為外熱源之加熱器及冷卻套層之15毫米內徑和300毫米長度的充填床型管形反應器中引入做為液態原料之甲酸鈉水溶液進行鹼性轉化反應。此管形反應器內均勻地充填著100毫升0.5%重量鈦/炭觸媒，並由管頂依 3.0 小時^{-1} LSV[液體空間流速；原料流速毫升/小時除以充填觸媒之毫升數]引入前述之液態原料，同時提供空氣自動地調整氧的分壓為 3.5 仟克/厘米^2 ，並利用外熱源及冷卻水將反應溫度自動控制在 130°C 。

如此所得鹼性轉化液的組成分析結果列於表3中。以碳酸氫鈉及碳酸鈉全量對甲酸鈉飼入量之莫耳比而言，鹼性轉化液之產率為99%。

第二段反應：

在852.9克(12.78莫耳)45%重量甲醛水溶液中加入第一段反應所得之2720.5克鹼性轉化液及289克(4.0莫耳)NBAL歷0.9小時，接著仿照第一段反應進行反應。

反應完成後，蒸餾得TMP，產率為91.0%(對NBAL莫耳而言)。如此所得之TMP量和第一段所得量均列於表1中。

仿照第一段反應，將NBAL萃取後之殘液轉成活性炭處理過之甲酸鈉水溶液，並轉變成以碳酸氫鈉和碳酸鈉為主要成分之鹼性轉化液，此鹼性轉化液之產率為99.5%莫耳。

五、發明說明 (14)

第三至十段反應

重覆第一段反應，一共進行八次。結果顯示，第三至第十次反應之鹼性轉化液之平均產率為99.6%莫耳。例1之每段反應的TMP品質評估結果均列於表1中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

表 1

第一段反應					第二段反應					第三段反應					第四段反應					第五段反應																			
熔點 (°C)										58.6					58.8					58.5					58.6					58.6									
酸含量										≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001									
水含量										0.02					0.02					0.03					0.02					0.03									
灰分含量 (%)										≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001									
熔體顏色 (APHA)										20					15					20					10					10									
第六段反應																				第七段反應					第八段反應					第九段反應					第十段反應				
熔點 (°C)										58.7					58.9					58.8					58.7					58.7									
酸含量										0.001					0.001					0.001					≤ 0.001					≤ 0.001									
水含量										0.03					0.03					0.02					0.01					0.03									
灰分含量 (%)										≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001					≤ 0.001									
熔體顏色 (APHA)										15					10					10					15					10									

五、發明說明 (16)

例 2

利用貴金屬觸媒使乙醛和甲醛進行鹼性轉化反應而得季戊四醇(PE)之製法。

第一段反應：

在4500克(29.97莫耳)20%重量甲醛水溶液中經由各別的噴嘴加入含有269.09克(3.2毫莫耳)碳酸氫鈉粉末和32克(0.30莫耳)碳酸鈉之鹼性水溶液及137.5克(3.12莫耳)乙醛歷0.8小時(但乙醛和鹼性水溶液並不直接混合)，在此段時間內繼續反應，反應溫度上升至65℃，並控制在65℃。又在65℃之溫度下繼續反應40分鐘。反應完畢後立即在反應系統中加入甲酸，中和反應系統至pH7。接著，在1.5仟克/厘米²之壓力下蒸餾回收殘留在反應液體中的甲醛，將其餘的反應液體減壓濃縮直到甲酸鈉濃度達15%重量，將濃縮之反應液體冷卻至25℃，使PE結晶析出，並用離心分離器回收結晶之PE。乾燥得356.4克成品，相當於產率84.0%(對乙醛之莫耳數而言)。

另方面由第一次離心分離所得之濾液和水洗液共1208克，摻入954克水，按例1之方法進行鹼性轉化反應。結果得鹼性轉化液，產率99.2%莫耳。此鹼性轉化液之組成分析列於表3中。

第二段反應：

在1995.3克(29.97莫耳)45%重量甲醛水溶液中經各別的噴嘴加入第一段反應所得的2620克鹼性轉化液及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(17)

137.5克(3.12莫耳)乙醛歷0.8小時。接著仿照第一段反應進行反應。

反應完成後，結晶析出PE，產率為84.5%(對乙醛莫耳數而言)。如此所得之PE量及第一段反應之品質均列於表2中。

仿照第一段反應，使離心分離所得之濾液進行鹼性轉化反應。結果鹼性轉化產物之產率為99.9%莫耳。

表 2

例 2 之 PE 品質

	第一段反應	第二段反應
熔點(℃)	183.1	183.0
單季戊四醇(%)	96.5	96.6
水含量(%)	0.06	0.07
灰分含量(%)	0.06	0.06

表 3

鹼性轉化液之組成分析(%重量)

	例 1	例 2
甲酸鈉	0.83	0.80
碳酸氫鈉	10.74	6.53
碳酸鈉	1.39	1.33
甲醛	0.31	1.10
三羥甲基丙烷	0.04	—
正丁醛	0.01	—
單季戊四醇	—	0.31
水	85.96	88.98
其他	0.72	0.95

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

例 3

利用貴金屬觸媒使癸醛和仲甲醛進行鹼性轉化反應而得三羥甲基壬烷 (TMN) 之製法。

第一段反應：

混合 77.4 克 (2.5 莫耳) 97% 重量仲甲醛，200 克第三庚醇，71.5 克 (0.85 莫耳) 碳酸氫鈉及 8.0 克 (0.07 莫耳) 碳酸鈉。在 40℃ 攪拌此混合物，接著加入 80.0 克 (0.51 莫耳) 癸醛歷 4.0 小時，又繼續反應 1.0 小時，在此段時間內，反應溫度終於上升至 87℃。反應完畢後立即加入甲酸以中和系統至 pH7。然後在所得反應液體中加入 120 克水，攪拌 0.5 小時後放置。液體分離成兩相。重覆地以水洗有機相，並蒸餾除去溶劑得 89.5 克 TMN 為反應產物，產率為 80.5% (對癸醛之莫耳數而言)。另方面，使和有機相分離之 495 克水相和 72 克水混合，並且仿照例 1 進行鹼性轉化反應。使所得反應產物在 90℃ 或以下減壓濃縮至乾固。此鹼性轉化產物之產率為 95% 莫耳。

第二段反應：

利用鹼性鹽 (實質上為濃縮至乾固的碳酸鈉) 仿照第一段反應進行第二段反應。結果經兩相分離所得之 TMN 產率為 81% (對癸醛之莫耳而言)。此鹼性轉化產物之產率為 96% 莫耳。

例 4

利用貴金屬觸媒使異丁醛 (IBAL) 和甲醛進行鹼性轉化反應而得新戊二醇 (NPG) 之製法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

第一段反應：

在 30℃ 1126.1克 (15.0莫耳) 40% 重量甲醛中攪拌加入 514.9克 (7.14莫耳) IBAL和 667克 (8.0莫耳) 48% 重量氫氧化鈉歷 0.75小時。加熱所得混合物至 60℃，又進一步至 65℃，並在 65℃ 繼續反應 10分鐘。反應完畢後立即在反應系統中加入甲酸以中和系統至 pH7。以異丁基甲酮 (以下略為 MIBK) 為溶劑萃取反應產物。使所得萃取液先進行真空蒸餾而回收 MIBK，然後在 70毫米汞柱減壓蒸餾，可得 720.3克 NPG，產率 96.8% (對 IBAL莫耳而言)。

另方面蒸餾除去含於殘液中例如甲醇之低沸點成分。此外，在做為觸媒之氫氧化鈉存在下，使殘留在殘液中濃度約 1% 的甲醛和 IBAL進行醛醇縮合反應而以羥基第三戊醛 (HPA) (其為 NPG 之前身) 之形式回收甲醛。詳而言之，放置醛醇縮合反應而分離兩相。上面含 HPA 之 IBAL相可做為 IBAL原料用於下一回的反應，而以水稀釋下面的殘液相，使得甲酸鈉稀釋至濃度為 11% 重量，然後仿照例 1 進行鹼性轉移反應。結果鹼性轉化產物之產率為 100%莫耳。

第二段反應：

在 790.3克 (15.0莫耳) 57% 重量甲醛水溶液中加入第一段反應所得全部的鹼性轉化液及 514.9克 (7.14莫耳) 含前述 HPA 之 IBAL歷 0.75小時。接著仿照第一段反應進行反應。

反應完畢後，萃取並蒸餾 NPG，產率為 96.0% (對 IBAL

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

莫耳數而言)。另方面鹼性轉化產物之產率為99.9%莫耳。

例5

利用還原態之貴金屬觸媒使正丁醛(NBAL)和甲醛鹼性轉化反應而得三羥甲基丙烷(TMP)之製法。

第一段反應：

在485克(2.42莫耳)15%重量甲醛水溶液中由各別的噴嘴引入含95.4克(0.90莫耳)碳酸鈉之鹼性水溶液和54.6克(0.75莫耳)NBAL歷0.5小時，加入時，反應溫度由30℃上升至90℃，並在90℃繼續反應30分鐘。反應完畢後立即在反應系統中加入甲酸，以中和系統至pH7。其後減壓濃縮所得反應液，直到甲酸鈉濃度為25%重量，並使濃縮之反應液分別以600克NBAL為溶劑萃取三次。收集所得三次之萃取液，並使混合物進行常壓蒸餾回收NBAL及溶解之水，然後利用裝有五片蒸餾板之歐蘇蒸餾塔於1毫升汞柱之真空做真空蒸餾。移除3.8克初餾份後，得75.2克TMP為主餾份，產率75.0%(對NBAL莫耳數而言)。

另方面在50℃使NBAL萃取過之151.0克殘液依0.2小時⁻¹LSV(液體空間流速；原料流速毫升/小時除以充填活性炭之毫升體積)通過裝有150毫升活性炭(Kuraray化學公司出品之"Kuraray GCL")之13毫米內徑的玻璃管。然後使如此處理過之殘液以320.0克水調整至甲酸鈉濃度為13%重量。

五、發明說明 (21)

用於甲酸鈉分解反應之阮來鐮的製法如下。在1000毫升燒杯中的400克20%氫氧化鈉水溶液中逐漸加入75克阮來鐮合金(含50%重量鐮及50%重量鋁)，同時系統保持在30℃或以下之溫度。待所有阮來鐮合金均加入後，系統加熱至110℃。4小時後加入100毫升20%重量氫氧化鈉水溶液，又繼續加熱3小時。在氫氣停止產生後，冷卻系統至室溫，並重覆地以水洗，進行活化，直到洗水之pH約8。

在500毫升裝有攪拌器之SUS製的壓熱釜中加入470克13%重量甲酸鈉水溶液(得自TMP合成反應)和30克前面製得之活化阮來鐮，在180℃攪拌，同時以空氣調節壓力至15仟克/厘米²。5小時後，冷卻系統至室溫，並過濾除去觸媒，而得鹼性轉化液。由分解液之組成分析知鹼性轉化產物之產率為理論值的81.9%莫耳。

第二段反應：

在181.7克(2.42莫耳)40%重量甲醛水溶液中加入第一段反應所得全部的470.0克鹼性轉化液及44.3克(0.61莫耳)NBAL歷0.9小時。接著仿照第一段反應進行反應。

反應完畢後，蒸餾得TMP，產率為75.5%(對NBAL莫耳數而言)。如此所得的TMP品質和第一段反應所得者均列於表4中。

亦仿照第一段反應，NBAL萃取殘液轉成活性炭處理過之甲酸鈉水溶液，並變成含有碳酸氫鈉和碳酸鈉為主要成分之鹼性轉化液，此鹼性轉化產物之產率為80.80%莫耳。

五、發明說明 (22)

耳。

表 4

例 5 TMP 之品質

第一段反應 第二段反應

熔點 (°C)	59.5	58.9
酸含量 (%)	≤ 0.001	≤ 0.001
水含量 (%)	0.02	0.02
灰分含量 (%)	≤ 0.001	≤ 0.001
熔體顏色 (APHA)	20	10

例 6

利用還原態之阮來鐮使乙醛和甲醛進行鹼性轉化反應而得季戊四醇 (PE) 之製法。

第一段反應：

在 1680 克 (11.19 莫耳) 20% 重量甲醛水溶液中經各別的噴嘴引入含有 142.8 克 (1.7 莫耳) 碳酸氫鈉和 32 克 (0.30 莫耳) 碳酸鈉之鹼性水溶液及 89.3 克 (2.03 莫耳) 乙醛歷 0.8 小時 (但乙醛和鹼性水溶液不直接接觸)，同時控制反應溫度上升至 85°C。在 85°C 繼續反應 40 分鐘。反應完畢後立即在反應系統中加入甲酸，以中和系統至 pH7。在 1.5 仟克 / 厘米² 之壓力下蒸餾回收反應液中的甲醛，其後減壓濃縮殘餘之反應液，直到甲酸鈉濃度達 25% 重量，冷卻濃縮之反應液至 25°C，以結晶析出 PE，並以離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(23)

心分離器回收結晶之PE。乾燥得231.9克成品，產率84.0%(對乙醛之莫耳數而言)。

另方面在760克第一次離心分離所得之濾液及水洗後之濾液中加入420克水，以活性炭處理，仿照例5進行鹼性轉化反應。結果鹼性轉化液之產率為90.6%莫耳。

第二段反應：

在840.4克(11.91莫耳)40%重量甲醛水溶液中加入第一段反應所得全部的1180克鹼性轉化液及189.3克(2.03莫耳)乙醛歷0.8小時。然後仿照第一段反應進行反應。

反應完畢後，結晶析出PE，產率為84.5%(對乙醛之莫耳數而言)。如此所得PE之品質和第一段反應所得者均列於表5中。

仿照第一段反應，使離心分離之濾液進行鹼性轉化反應。結果鹼性轉化產物之產率為99.7%莫耳。

表 5

例 6 PE品質

第一段反應 第二段反應

熔點(℃)	183.2	183.1
單季戊四醇(%)	96.4	96.6
水含量(%)	0.05	0.07
灰分含量(%)	0.02	0.05

例 7

五、發明說明 (24)

利用還原態之鎳觸媒使異丁醛 (IBAL) 和甲醛進行鹼性轉化反應而得新戊二醇 (NPG) 之製法。

第一段反應：

在 30℃ 1126.5 克 (15.0 莫耳) 40% 重量甲醛水溶液中攪拌加入 514.9 克 (7.14 莫耳) IBAL 及 667 克 (8.0 莫耳) 48% 重量氫氧化鈉，歷 0.75 小時。加熱所得混合物至 60℃，又控制升溫至 65℃，並在 65℃ 繼續反應 10 分鐘。反應完畢後立即加入甲酸，以中和反應系統至 pH7。以異丁基甲酮 (MIBK) 為溶劑萃取反應產物。使所得萃取液先真空蒸餾回收 MIBK，然後在 70 毫米汞柱減壓蒸餾得 720.3 克 NPG，相當於產率為 96.8% (對 IBAL 莫耳數而言)。

另方面蒸餾除去殘液中的例如甲醇之低沸點成分。此外，殘留在殘液中濃度約 1% 之甲醛在做為觸媒氫氧化鈉存在下和 IBAL 進行醛醇縮合反應，而以羥基第三戊醛 (HPA，為 NPG 之前身) 之形式回收甲醛。詳而言之，放置醛醇縮合反應產物，分離成兩相。以上面的含 HPA 之 IBAL 相當做 IBAL 原料供下一次使用，而下面的殘液相則以水稀釋至 11% 重量之濃度。

利用裝有原料飼入管，做為外熱源之加熱器及冷卻套層之 40 毫米內徑和 1000 毫米長的充填床型管形反應器，使如此調節之甲酸鈉水溶液進行鹼性轉化反應。在此內部均勻充填著 1000 毫升安定化鎳之反應管頂部以 1.0 小時⁻¹ LSV (液體空間流速；原料飼入速率毫升/小時除以充填觸媒之毫升體積) 引入前述液態原料，同時利用做

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(25)

為外熱源之加熱器及冷卻水自動控制反應溫度為 160°C ，並以空氣調整系統內壓為15仟克/厘米²。

又重覆五次鹼性轉化反應，結果鹼性轉化產物之產率至少達理論值的99.0%莫耳。

第二段反應：

在790.3克(15.0莫耳)57%重量甲醛水溶液中加入前面第一段反應所得全部的鹼性轉化液和514.9克(7.14莫耳)含前述HPA之IBAL歷0.75小時。接著仿照第一段反應進行反應。

反應完畢後，萃取及蒸餾得NPG，產率為94.5%(對IBAL莫耳數而言)。又重覆五次鹼性轉化反應，結果鹼性轉化產物之產率至少達理論值的99.0%莫耳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(26)

實施例 8

由二十二醛和甲醛製造三羧甲基二十一烷(TMHI)

(第一段反應)

裝入 88.2 克 (2.85 莫耳) 之 97 重量 % 三聚甲醛、518.3 克特庚醇、4.3 克 (0.05 莫耳) 碳酸氫鈉和 29.7 克 (0.28 莫耳) 碳酸鈉，並在攪拌下溫度保持 40℃。

在其中添加 172.8 克 (0.51 莫耳) 之 98 重量 % 二十二醛歷 5 小時，更且，反應溫度昇溫至 80℃，繼續反應 1.5 小時。反應後，立刻添加甲酸以中和至 pH7。於該反應生成液中添加 250 克水，攪拌 0.5 小時後靜置。

將該液分離成二相，另重複水洗有機相之後，蒸除溶劑，則得 165.4 克反應生成物。該生成量基於原料二十二醛而言為 81.1 莫耳 %。

另一方面，將上述二相分離所得水相中之甲酸鈉濃度加水調製成為 10 重量 % 之後，依實施例 1 相同方法進行鹼性轉化反應，將所得反應生成液在減壓、溫度於 98℃ 下進行濃縮乾固。鹼性轉化反應之產率為 90 莫耳 %。

(第二段反應)

使用以濃縮乾固所回收之碳酸氫鈉和碳酸鈉之混合物作為主成份之鹼性鹽，並仿照第一段反應進行反應。反應完成後，利用二相分離所得 TMHI 之產率基於二十二醛而言為 83.2 莫耳 %。又，鹼性轉化反應之產率為 92 莫耳 %。

四、中文發明摘要(發明之名稱：

86.5. -8

多元醇之製法

)

本發明提供一種多元醇之製法，包括在甲酸鹽經氧化或水解所得之碳酸氫鹽或碳酸鹽為主要成分之鹼化合物存在下，使式(i)所示之脂族醛和甲醛反應而得：



式中 R^1 ， R^2 及 R^3 各為氫原子或 C_{1-22} 直鏈或分枝之脂族烴基，但至少有一者為氫原子，其中由脂族醛和甲醛反應而得之甲酸鹽副產物係於鈹或鈦觸媒或還原狀態的鎳觸媒之存在下被氧化或水解，以形成包括碳酸氫鹽及碳酸鹽為主要成分之鹼化合物，並將所得鹼化合物循環至該脂族醛和甲醛之反應中，且再使用；在使甲酸鹽於鈹或鈦觸媒或還原態的鎳觸媒存在下進行氧化或水解而製得含碳酸氫鹽或碳酸鹽之鹼化合物之前，預先以活性碳處理該甲酸鹽水溶液，該甲酸鹽係脂族醛和甲醛反應所得之副產物。本製程可容易地及高效率地製得高品質的多元醇，而實質上沒有低附加價值之甲酸鹽副產物的產生。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

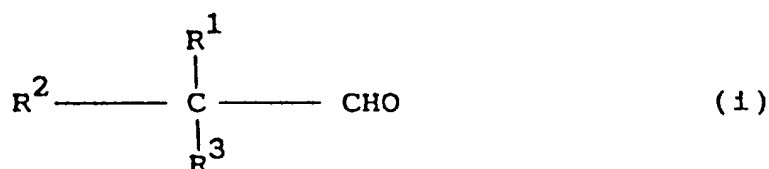
裝

訂

線

四、英文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR PRODUCING POLYHYDRIC ALCOHOL)

There is disclosed a process for producing a polyhydric alcohol which comprises reacting an aliphatic aldehyde with formaldehyde in the presence of a base compound comprising, as principal components, a hydrogencarbonate and a carbonate which have been formed by the oxidation or hydrolysis of a formic acid salt, said aliphatic aldehyde being represented by the general formula (i)



wherein R^1 , R^2 and R^3 are each a hydrogen atom or a straight-chain or branched aliphatic hydrocarbon group having 1 to 22 carbon atoms with the proviso that at least one of them is a hydrogen atom, wherein a formic acid salt which has been by-produced by the reaction of an aliphatic aldehyde with formaldehyde is oxidized or hydrolyzed in the presence of a palladium or ruthenium catalyst or a nickel catalyst in a reductive state to form a base compound comprising, as principal components, a hydrogencarbonate and a carbonate and the resultant base compound is circulated through the reaction of said aliphatic aldehyde and formaldehyde and is reused; the production of said base compound comprising a hydrogencarbonate and a carbonate by

四、英文發明摘要 (發明之名稱:)

the oxidation or hydrolysis of a formic acid salt in the presence of palladium or ruthenium catalyst or a nickel catalyst in a reductive state, said formic acid salt being by-produced by the reaction of an aliphatic aldehyde with formaldehyde, is preceded by the previous treatment of said formic acid salt in the form of aqueous solution by the use of an activated carbon. The above process enables easy and highly efficient production of high quality polyhydric alcohols substantially without by-producing a formic acid salt with a low value-added.

(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

第 84110181 號「多元醇之製法」專利案

(86年5月8日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種多元醇之製法，包括在甲酸鹽經氧化或水解所得之碳酸氫鹽或碳酸鹽為主要成分之鹼化合物存在下，使式 (i) 所示之脂族醛和甲醛反應而得：



式中 R^1 ， R^2 及 R^3 各為氫原子或 C_{1-22} 直鏈或分枝之脂族烴基，但至少有一者為氫原子，其中由脂族醛和甲醛反應而得之甲酸鹽副產物係於鈹或鈳觸媒或還原狀態的鎳觸媒之存在下被氧化或水解，以形成包括碳酸氫鹽及碳酸鹽為主要成分之鹼化合物，並將所得鹼化合物循環至該脂族醛和甲醛之反應中，且再使用；在使甲酸鹽於鈹或鈳觸媒或還原態的鎳觸媒存在下進行氧化或水解而製得含碳酸氫鹽或碳酸鹽之鹼化合物之前，預先以活性碳處理該甲酸鹽水溶液，該甲酸鹽係脂族醛和甲醛反應所得之副產物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之多元醇之製法，其中脂族醛至少選自乙醛，丙醛，正丁醛，異丁醛，辛醛和癸醛。
3. 如申請專利範圍第 1 項之多元醇之製法，其中甲酸鹽為甲酸鈉。

修正

本 年 月 日

補充

86.5.-8

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第1項之多元醇之製法，其中鹼化合物之用量以鹼化合物對脂族醛之莫耳比表示，為1至5倍。
5. 如申請專利範圍第1項之多元醇之製法，其中多元醇係選自三羥甲基乙烷(TME)，三羥甲基丙烷(TMP)，季戊四醇(PE)，三羥甲基壬烷(TMN)，新戊二醇(NPG)及三羥甲基庚烷(TMH)。
6. 如申請專利範圍第1項之多元醇之製法，其中脂族醛和甲醛之反應溫度為-5至110℃。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂