

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

民國 101 年 9 月 25 修正頁

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：097116269

※申請日期：097 年 05 月 02 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) B P A 製法上的改良

(英) BPA process improvement

C01C 39/04 (2006.01)

37/72 (2006.01)

37/74 (2006.01)

37/84 (2006.01)

37/08 (2006.01)

37/20 (2006.01)

37/16 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 貝吉特許有限責任公司

(英) BADGER LICENSING LLC

代表人：(中) 1. 希利 馬克

(英) 1. HEALEY, MARK J.

地 址：(中) 美國麻州劍橋主街 1 號

(英) One Main Street, Cambridge, MA 02142, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 大衛 帕莫

(英) PALMER, DAVID P.

國 籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2007/05/09 ; 60/928,286 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：BPA 製法上的改良

本發明揭示對使用苯酚和丙酮起反應製造 BPA(雙酚 A)而言，以簡單經濟的方式，自例如苯酚/丙酮製程，例如苯酚/丙酮工廠或上游氫過氧化異丙苯裂解製程步驟，和 BPA 生產步驟，的廢棄物物流中，得以回收、提純和再循環苯酚。因此本發明減少了在 BPA 製程中之苯酚的總消耗量。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

BPA PROCESS IMPROVEMENT

The present disclosure enables phenol recovery, purification and recycle in a simple, economic manner from waste streams from, for example, a phenol/acetone production process, e.g., a phenol/acetone plant or an upstream cumene hydroperoxide cleavage process step, and BPA production step, for use in the reaction with acetone to produce BPA. The disclosure therefore reduces the overall consumption of phenol in the production of BPA.

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：

- 1：管線
- 2：管線
- 3：經汽提的BPA製程廢棄物物流
- 3A：含水的物流
- 3B：合併的含水物流
- 4：烴物流
- 5：管線
- 6：管線
- 7：管線
- 8：管線
- 9：管線
- 10：管線
- 11：管線
- 20：汽提管柱
- 21：接觸裝置
- 22：沉降槽
- 23：循環泵

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明揭示係關於雙酚 A(BPA)之改良製法。BPA 為用於製造聚碳酸酯、其他的工程熱塑性塑料和環氧樹脂之商業上重要的化合物。聚碳酸酯的應用尤其需要高純度的 BPA，原因在於其在產品應用中對光學的透明度和色彩的嚴厲的需求。因此，精於此藝人仕持續不斷地努力以改良在較高經濟效率的製程反應計劃中的 BPA 產品之品質。本發明揭示係關於較高經濟效率的製造高純度的 BPA 的製程反應計劃之產量上的改良。

【先前技術】

關於 BPA 及其製造的描述見美國專利 4,950,805 號 (Iimuro 等人)；美國專利 5,345,000 號 (Moriya 等人)；和美國專利 6,806,394 號 (Evitt 等人)，這些專利被併入本發明中以供參考。

BPA 在商業上的製造係藉由丙酮和苯酚在酸性觸媒上的縮合作用，實際上 BPA 的製造消耗的苯酚最多。目前，最常見的苯酚的製造途徑包含四個步驟的製程，其中第一步驟牽涉以丙烯將苯烷基化以製造異丙苯，接著將該異丙苯氧化成對應的氫過氧化物，接著將該氫過氧化物裂解以產生等莫耳份量的苯酚和丙酮，以及其他的反應副產物，接著一系列的自丙酮和苯酚彼此和自不要的反應副產物中分離和提純出丙酮和苯酚的步驟，該不要的反應副產物

形成廢棄物物流，其包含水、未回收的苯酚、未回收的丙酮、和其他的反應副產物。

BPA 的製造消耗 2 莫耳的苯酚和 1 莫耳的丙酮以產生 1 莫耳的 BPA 和 1 莫耳的水。在後續的製程步驟中，自製程中除去水，以及提純 BPA。根據本發明揭示，在經整合的製程中所要的苯酚中的一部份係由異丙苯產生，一部份係藉由有效率地整合自來自苯酚/丙酮製程，例如氫過氧化物裂解，及 BPA 製程，的含水的廢棄物物流回收的苯酚，將總製程改良成具經濟性並且對環境友善。將自來自例如一系列的分離和提純來自氫過氧化物裂解步驟和來自 BPA 製程步驟的粗產物物流中的苯酚和丙酮的步驟的含水的廢棄物物流回收的苯酚，提純及再循環使與丙酮的反應以減少在 BPA 的製造中的苯酚的總消耗量。

各種的步驟被教示以自製程廢棄物物流除去苯酚。美國專利 3,963,610 號描述藉由使用異丙苯作為萃取劑的異丙苯法，自苯酚的製程中所產生的廢水除去苯酚的方法。美國專利 6,071,409 號同樣描述使用叔戊醚作為萃取劑以除去苯酚的萃取法。美國專利 5,344,528 號描述在將廢水物流送至生物廢棄物處理設施之前，以儘可能多地除去苯酚為目的，藉由蒸發自來自苯酚工廠的廢水物流除去苯酚的方法。美國專利 6,824,687 號描述適合自苯酚/丙酮工廠的廢水除去苯酚的方法。

歐洲專利 0758636 B1 號描述二個步驟之自 BPA 製程廢水物流除去苯酚及其他的析出物和產物的方法，而該方

法使用利用有機溶劑的逆流流動萃取法，接著將萃餘物通過填充以聚苯乙烯樹脂的吸附單元。美國專利 6,972,345 B2 號描述使用甲基異丁基酮、苯甲醚、以及任選的三甲苯的混合溶劑萃取劑自 BPA 製程的廢水萃取苯酚的方法。

【發明內容】

發明總論

本發明揭示以簡單經濟的方式，自例如苯酚/丙酮製程，例如苯酚/丙酮提純製程步驟或上游氫過氧化異丙苯裂解製程步驟，及 BPA 製造步驟，的廢水物流回收、提純苯酚，及將其再循環與丙酮起反應以製造 BPA(雙酚 A)。因此本發明揭示減少了在 BPA 製程中的苯酚的總消耗量。

因此，本發明揭示的一個方面牽涉 BPA 之改良製法，其包含在酸性條件下，也許在輔觸媒或促進劑的存在下，令丙酮與化學計量上過量的苯酚起反應以形成反應產物物流的步驟，而該反應產物物流包含粗質 BPA 產物，其中一部份的苯酚，和必要時丙酮，包含自上游苯酚/丙酮製程，例如上游氫過氧化異丙苯裂解製程步驟，和 BPA 製程，所產生的廢水物流回收的苯酚/丙酮。

在另一個方面，本發明揭示在於 BPA 之改良製法，其包含：

(a)回收來自由苯酚/丙酮製程，例如上游氫過氧化異丙苯裂解製程步驟，所產生的粗產物物流(含有苯酚和丙

酮)中的苯酚和丙酮，該苯酚/丙酮製程也產生含水的廢棄物物流，而該含水的廢棄物物流含有水、未回收的苯酚和其他的反應副產物；

(b)在酸性觸媒的存在下，也許在輔觸媒或促進劑(例如硫醇化合物，均相地進料或和酸性觸媒非均相的結合)的存在下，令丙酮與化學計量上過量的苯酚(例如一部份來自步驟(a)的丙酮及來自步驟(a)的苯酚)起反應以形成反應產物物流，而該反應產物物流包含粗質 BPA 產物、未反應的苯酚、可能未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑、冷凝水、和其他的反應副產物；

(c)將來自步驟(b)的反應產物物流以單級蒸餾或多級蒸餾的方式蒸餾出構成 BPA 廢棄物物流之第一物流，而該第一物流包含水、一部份的未反應的苯酚、可能未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑或其衍生物(如果在步驟(b)中存在的話)、和其他的反應副產物，以及蒸餾出第二物流(具有一部份的未反應的苯酚)；當朝下游送到 BPA 提純步驟(包含一或多個固-液相分離和清洗步驟)時，所製得的經濃縮的 BPA 含苯酚的進料物流實質上係由苯酚組成，其中該 BPA 和副產物已經被濃縮；

(d)將步驟(c)的該經濃縮的 BPA 含苯酚的進料物流結晶化以製造經提純的 BPA；

(e)藉由固-液相分離(例如離心或過濾)，將步驟(d)的該經提純的 BPA 結晶分離，及以洗液物流以單或多階段方式清洗該結晶，其中該洗液物流可包括至少部份的該第

二物流或來自後續的結晶化、固-液相分離和清洗步驟之廢洗液或母液，以得到最終的經清洗的 BPA-苯酚加成物、最終的廢洗液和最終的母液。

在一些體系中，本發明之方法包含：

(f1)藉由下列步驟，自 BPA 廢棄物物流(具有該第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(1)自該 BPA 廢棄物物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(2a)將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和不溶混的烴物流接觸，其中該不溶混的烴物流包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中的至少一者；或

(2b)在將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和苯酚廢棄物物流(具有一部份的來自步驟(a)的含水的廢棄物物流)合併之後，將該合併物流和不溶混的烴物流接觸，以使該經汽提的 BPA 廢棄物物流或在合併的物流中的一部份的苯酚回收至該不溶混的烴物流中，其中該不溶混的烴物流包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中的至少一者；接著

(3)將該苯酚減量之經汽提的 BPA 廢棄物物流，或該苯酚減量之合併物流，以含水的物流的型態與該不溶混的烴物流分離；以及

(4)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，進一步自來自步驟(3)的含水的物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水物流；或

(f2)藉由下列步驟，自苯酚/BPA 廢棄物物流(具有來自步驟(a)的含水廢棄物物流和來自步驟(c)的第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(1)自該來自步驟(c)的第一物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(2)將來自步驟(1)和(a)的廢棄物物流合併，以形成合併的廢棄物物流；以及

(3)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，自來自步驟(2)的該合併的廢棄物物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水物流；以及

(g)將步驟(f1)或(f2)之回收的苯酚和/或丙酮產物回收及再循環至步驟(a)和/或(b)。

在前面的步驟(a)中，該回收的苯酚和丙酮可能來自苯酚/丙酮製程，其中氫過氧化異丙苯經反應形成粗產物物流，而該粗產物物流含有苯酚、丙酮、異丙苯、水、和其他的來自氫過氧化異丙苯裂解製程的副產物，以及該製程也產生廢棄物物流，而該廢棄物物流含有水、未回收的苯酚、未回收的丙酮、和其他的來自氫過氧化異丙苯裂解製程之可溶於水的副產物。

在前述之步驟(f1)和步驟(f2)中，該 BPA 廢棄物物流或苯酚/BPA 廢棄物物流可能進一步包含其他的廢棄物物流，而該廢棄物物流含有由在步驟(b)至步驟(e)中的 BPA 製程所產生的苯酚和水。

在前述之步驟(f1)中，在步驟(3)中的含水的物流具有

低於 5 wt% 的苯酚，較佳低於 2 wt% 的苯酚。

用於步驟(f1)和/或步驟(f2)的不溶混的烴物流可由任何的工業化的製程，較佳由苯酚/丙酮製程，例如步驟(a)，取得，而該烴物流含有異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)。在一體系中，用於步驟(f1)的不溶混的烴物流係由步驟(a)的苯酚/丙酮製程取得。在另一體系中，本發明屬於 BPA 之改良製法，其包含下列步驟：

(1)在反應區中，於烷基化條件下，使苯和 C_3 烷化劑(例如丙烯、異丙醇或氯丙烷)與烷基化觸媒接觸，以製得含有異丙苯的烷基化流出物流；

(2)將來自步驟(1)的異丙苯氧化，以製得對應的氫過氧化物；

(3)將來自步驟(2)的氫過氧化物裂解，以製得粗產物物流，而該粗產物物流含有苯酚、丙酮、水、未反應的異丙苯、和其他的反應副產物；

(4)處理來自步驟(3)的粗產物物流以回收苯酚和丙酮，以及產生廢棄物物流，而該廢棄物物流含有水、未回收的苯酚、未回收的丙酮、和其他的反應副產物；

(5)在酸性觸媒的存在下，也許在輔觸媒或促進劑(例如硫醇化合物，均相地進料或和酸性觸媒非均相的結合)的存在下，令丙酮與化學計量上過量的苯酚例如一部份來自步驟(4)的丙酮和例如來自步驟(4)的苯酚起反應以形成反應產物物流，而該反應產物物流包含粗質 BPA 產物、未反應的苯酚、可能未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進

劑、冷凝水、和其他的反應副產物；

(6)將來自步驟(5)的反應產物物流以單級蒸餾或多級蒸餾的方式蒸餾出構成至少一部份的 BPA 廢棄物物流之第一物流，而該第一物流含有水、一部份未反應的苯酚、可能未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑或其衍生物(如果在步驟(5)中存在的話)、和其他的反應副產物，以及蒸餾出第二物流(具有一部份的未反應的苯酚)；當朝下游送到 BPA 提純步驟(包含一或多個固-液相分離和清洗步驟)時，所製得的經濃縮的 BPA 含苯酚的進料物流實質上係由苯酚組成，其中該 BPA 和副產物已經被濃縮；

(7)將步驟(6)的該經濃縮的 BPA 含苯酚的進料物流結晶化以製造經提純的 BPA；

(8)藉由固-液相分離(例如離心或過濾)，將步驟(7)的該經提純的 BPA 結晶分離，和以洗液物流以單或多階段方式清洗該結晶，其中該洗液物流可能包括至少部份的該第二物流或來自後續的結晶化、固-液相分離和清洗步驟之廢洗液或母液，以得到最終的經清洗的 BPA-苯酚加成物、最終的廢洗液和最終的母液；

在一些體系中，本發明之方法進一步包含：

(9a)藉由下列步驟，自 BPA 廢棄物物流(具有步驟(6)的第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(i)自該 BPA 廢棄物物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(ii)將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和不溶混的烴

物流接觸，或在將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和苯酚廢棄物物流(具有一部份的來自步驟(4)的含水的廢棄物物流)合併之後，將該合併物流和不溶混的烴物流接觸，以使來自步驟(i)之經汽提的 BPA 廢棄物物流或在合併的物流中的一部份的苯酚回收至該不溶混的烴物流中，其中該不溶混的烴物流包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中的至少一者，接著

(iii)將該苯酚減量之經汽提的 BPA 廢棄物物流或該苯酚減量之合併物流以含水的物流的型態與該不溶混的烴物流分離；以及

(iv)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，進一步自來自步驟(iii)的含水的物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水物流；或

(9b)藉由下列步驟，自苯酚/BPA 廢棄物物流(具有來自步驟(4)的廢棄物物流和來自步驟(6)的第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(i)自該來自步驟(6)的第一物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(ii)將來自步驟(i)的經汽提的第一物流與來自步驟(4)的廢棄物物流合併，以形成合併的廢棄物物流；以及

(iii)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合自來自步驟(ii)的該合併的廢棄物物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水物流；以及

(10)將步驟(9a)或(9b)之回收的苯酚和丙酮產物回收及進料至步驟(4)和/或(5)。

用於步驟(9a)(ii)和/或步驟(9b)(ii)的不溶混的烴物流可由任何的工業化的製程，較佳由苯酚/丙酮製程，例如步驟(4)，取得，而該烴物流含有異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)。在一體系中，該用於步驟(9a)(ii)的不溶混的烴物流係由步驟(4)的苯酚/丙酮製程取得。

合宜地，在前述之步驟(1)中的 C_3 烷化劑包含丙烯或異丙醇。

在前述之步驟(1)中的烷基化觸媒可能包含選自下列的分子篩： β 沸石、八面沸石、絲光沸石、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49、MCM-56、以及其混合物。合宜地，該分子篩選自下列：MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49、MCM-56、以及其混合物。

在一體系中，前述之接觸步驟(1)係在至少部份的液相條件下進行。合宜地，該烷基化條件包括：至多約250 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度、至多約250大氣壓(25,000 kPa)的壓力、約0.5/1至約30/1的範圍內之苯對 C_3 烷化劑(例如丙烯)的莫耳比、及約0.1 hr^{-1} 至約250 hr^{-1} 的範圍內之以烷化劑為基礎(例如丙烯)的苯重時空速(WHSV)。

在一體系中，在步驟(1)中所產生的烷基化流出物流

含有聚異丙苯，而該方法進一步包含在轉烷化觸媒的存在下將該聚異丙苯和苯接觸以產生異丙苯。合宜地，該轉烷化觸媒包含選自下列的分子篩： β 沸石、八面沸石、絲光沸石、USY、MCM-22、MCM-68、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49、MCM-56、以及其混合物。

前述之氧化步驟(2)可以或不可在觸媒之存在下進行，該觸媒可以是均相的觸媒或更佳是非均相的觸媒。合宜地，該氧化步驟(2)係在下列條件下進行：約 60°C 至約 200°C 的範圍內之溫度，和約0至約1000 kPa的範圍內之壓力。

合宜地，前述之裂解步驟(a)和(3)係在酸性觸媒的存在下進行，該酸性觸媒可以是均相的觸媒或非均相的觸媒。裂解步驟(a)和(3)係在下列條件下進行：約 20°C 至約 150°C ，例如約 40°C 至約 120°C 的範圍內之溫度；約0至約7000 kPa，例如約100至約2860 kPa的範圍內之壓力；約0.1至約100 hr^{-1} ，較佳約1至約50 hr^{-1} 的範圍內之以氫過氧化物為主的液時空速(LHSV)。

用於前述之步驟(b)和(5)的合適的觸媒包括無機酸和有機酸，例如硫酸和氯化氫，和陽離子交換樹脂，任選地與輔觸媒或促進劑一起，該促進劑包括硫醇促進劑，例如烷基硫醇。就非限制性實例而言，步驟(b)和(5)之縮合反應可能是在所添加的促進劑的存在下進行，該促進劑的非限制性實例包括甲硫醇(MESH)、乙硫醇、2,2-二(甲硫基)

丙烷(BMTP)、和巰基羧酸例如巰基丙酸。就進一步的非限制性實例而言，步驟(b)和(5)之縮合反應可能是在所添加的促進劑的存在下進行，該促進劑包含與促進劑結合的樹脂，其包括與巰基烷基吡啶或巰基烷基胺中所含有的四級胺基以離子形式結合的樹脂，該巰基烷基胺最常為由2,2-二甲基噻唑烷水解所形成的2-巰基乙胺。

合宜地，接觸步驟(1)、氧化步驟(2)、和裂解步驟(a)和(3)中的至少一者，並且較佳每一者，可藉由催化蒸餾實現。

在前述之步驟(9a)和步驟(9b)中，該苯酚/BPA廢棄物流可進一步包含其他的廢棄物流，而該廢棄物流含有由在步驟(5)至步驟(8)中的BPA製程所產生的苯酚和水。

在前述之步驟(9a)中，在步驟(iii)中的含水的物流具有低於5 wt%的苯酚，較佳低於2 wt%的苯酚。

本發明體系之詳細描述

本發明中所引用的所有的專利、專利申請案、試驗步驟、優先權文件、文章、公告、文獻、和其他的文件被完整地併入本發明的範圍中以供參考，該揭示與本發明揭示並無不一致並且容許所併入的所有權限。

在本發明中列出以數字表示的上下限時，該從任一下限到任一上限的範圍已經過仔細考慮。

在本說明書中所使用的“架構類型”(framework

type)被用於在“Atlas of Zeolite Framework Types,” 2001中所描述的觀念。

在本說明書中所使用的週期表族的排序結構已揭示於Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985)。

在本文中所使用的“揮發性含硫化合物”或“揮發性含硫化合物類”表示化學化合物(含有至少一個硫原子，並且化合物是純的形式)在101.3 kPa-a 具有低於100℃，例如低於90℃，低於80℃，低於70℃，低於50℃，低於10℃，低於5℃，低於1℃，低於0℃的沸點。在本文中所使用的“揮發性烴”或“揮發性烴類”表示化學化合物(含有0個硫原子，至少一個碳原子，並且化合物是純的形式)在101.3 kPa-a 具有低於100℃，例如低於90℃，低於80℃，低於70℃，低於50℃，低於10℃，低於5℃，低於1℃，低於0℃的沸點。

本發明係有關改良之經濟整合的BPA製法。該方法的一方面使用異丙苯作為製造BPA所需之丙酮和部份的苯酚的來源，以及使用苯酚回收系統自苯酚製程例如苯酚/丙酮工廠或上游氫過氧化異丙苯裂解製程步驟，和BPA製程，的廢棄物物流除去苯酚，以產生適合排放至生物處理設施或直接排放至環境中的含水的廢棄物物流。自該廢棄物物流除去的或回收的苯酚的純度足夠再循環到該苯酚/丙酮製程和/或苯酚/丙酮反應製程以補充BPA製造所要的苯酚。

以C₃烷化劑(例如丙烯)將苯烷基化以製造異丙苯。藉

由分餾法適當地提純該異丙苯。接著將該經提純的異丙苯氧化為氫過氧化異丙苯，接著將其裂解為苯酚和丙酮。

將該裂解產物分餾產生苯酚和丙酮產物物流，接著使其起反應以製造所要的 BPA。

異丙苯之製造

在烷基化步驟中用以製造異丙苯的苯可以為任何的商業上可取得的苯原料，但較佳該苯具有至少 99 wt% 的純度。

在烷基化步驟中用以製造異丙苯的烷化劑可以為任何的脂族或芳族的有機化合物，其具有一或多個可以與苯起反應且具有 3 個碳原子之可取得的烷基化脂族基團。合適的 C₃ 烷化劑的實例包括：丙烯；醇類（包括一元醇、二元醇、三元醇等），例如正丙醇；醛類，例如丙醛；以及丙基鹵化物，例如丙基氯，特別佳的是具丙烯者。

在烷基化步驟中用以製造異丙苯的烷基化觸媒包含選自下列的分子篩：β 沸石（於美國專利 3,308,069 號中描述）、八面沸石、絲光沸石（包括脫鋁絲光沸石）、MCM-22 族分子篩的成員、以及其混合物。MCM-22 族分子篩包括：MCM-22（於美國專利 4,954,325 號中描述）、PSH-3（於美國專利 4,439,409 號中描述）、SSZ-25（於美國專利 4,826,667 號中描述）、ERB-1（於歐洲專利 0293032 號中描述）、ITQ-1（於美國專利 6,077,498 號中描述）、ITQ-2（於美國專利 6,231,751 號中描述）、ITQ-30（於 WO 2005-118476 中描述）

、MCM-36(於美國專利 5,250,277 號中描述)、MCM-49(於美國專利 5,236,575 號中描述)、MCM-56(於美國專利 5,362,697 號中描述)。較佳的觸媒為 MCM-22 族分子篩的成員。

該烷基化觸媒可包括未結合或自結合型態的分子篩，或另外地該分子篩可以習用之方式與氧化物黏著劑(例如氧化鋁)結合，使該最終的烷基化觸媒含有約 2 至約 90 wt% 的分子篩。

該烷基化步驟係在下列情形下進行：於有效的烷基化條件下，在合適的反應區，例如在含有觸媒組成物的固定床之連續式反應器，或在催化蒸餾反應器，使有機反應物(即苯及 C_3 烷化劑)與烷基化觸媒起反應。該烷基化條件包括：至多約 250°C ，例如至多約 150°C ，例如約 10°C 至約 125°C 之範圍內的溫度；約 250 大氣壓 (25,000 kPa) 或更低，約 1 至約 30 大氣壓 (100 至 3,000 kPa) 之範圍內的壓力；約 0.5/1 至約 30/1，例如約 1/1 至約 10/1 的苯對烷化劑(例如丙烯)的莫耳比；以及約 0.1 hr^{-1} 至約 250 hr^{-1} 的，例如約 1 hr^{-1} 至約 50 hr^{-1} 的範圍內之以烷化劑(例如丙烯)為主的重時空速 (WHSV)。

該烷基化反應物可為氣相的或部份地或完全地為液相的，並且可以為純淨的，即不含有意的摻和物或以其他物質稀釋，或其可以借載體氣體或稀釋劑，例如氫氣或氮氣之助與烷基化觸媒組成物接觸。便利地，進入該烷基化步驟的總進料含有低於 1000 ppm，例如低於 500 ppm，例如

低於 100 ppm 的水。除此之外，該總進料典型上含有低於 100 ppm，例如低於 30 ppm，例如低於 3 ppm 的硫，以及低於 10 ppm，例如低於 1 ppm，例如低於 0.1 ppm 的氮氣。

儘管烷基化步驟對異丙苯而言具有高度選擇性，然而來自該烷基化反應的流出物通常會含有一些多烷基化的產物，例如多烷基苯，以及未反應的芳族進料及所要的多烷基化的物種。未反應的芳族進料通常藉由蒸餾回收及再循環到烷基化反應器。將蒸餾的底餾份進一步蒸餾以自任何多烷基化的產物及其他重質餾份分離出異丙苯產物。視存在於該烷基化反應的流出物中的多烷基化的產物的數量而定，可能希望以另外的苯將該多烷基化的產物轉烷基化，以使所要的單烷基化的物種的產量最大化。

以另外的苯將該多烷基化的產物轉烷基化典型上係在轉烷基化反應器中進行，並且使用合適的轉烷基化觸媒，例如 MCM-22 族觸媒、 Ω 沸石、 β 沸石、MCM-68 (見美國專利 6,014,018 號)、Y 沸石、絲光沸石、或其混合物。轉烷基化反應典型上係在至少部份的液相條件下進行。合適的轉烷基化條件包括：約 50℃ 至約 500℃ 之範圍內的溫度；約 10 kPa 至約 3,500 kPa 之範圍內的壓力；約 0.5 hr⁻¹ 至約 500 hr⁻¹ 之範圍內的以總進料為主的重時空速；以及約 0.1/1 至約 10/1 的苯對多烷基苯的重量比。

異丙苯之氧化

接著將前述之烷基化步驟之異丙苯產物氧化以製造對應的氫過氧化物。該氧化步驟係藉由將含氧的氣體(例如空氣)引入含異丙苯的液相的方式進行。反應可以在無觸媒的存在下進行，然而反應速率可以藉由在觸媒的存在下進行氧化來改良，該觸媒是例如水溶性螯合物，其中將多合配位體與至少一種的選自下列的金屬配位：鈷、鎳、錳、銅、鐵及其混合物(見美國專利 4,013,725 號)。或許可使用非均相的觸媒。合適的非均相的觸媒之描述見美國專利 5,183,945 號，其中該觸媒係氧基(羥基)橋接的四核錳絡合物，以及見美國專利 5,922,920 號，其中該觸媒包含氧基(羥基)橋接的四核金屬絡合物，其具有混合的金屬中心，該金屬中心的一種金屬為選自下列的二價金屬：鋅、銅、鐵、鈷、鎳、錳及其混合物，其他的金屬為選自下列的三價金屬：銱、鐵、錳、鎳、鋁及其混合物。該美國專利的全部揭示被併入本發明中以供參考。

其他的用於氧化步驟的合適觸媒為 N-羥基取代的環狀醯亞胺類(其描述見公告的美國專利申請案 2003/0083527 號，被併入本發明中以供參考)，例如 N-羥基酞醯亞胺、4-胺基-N-羥基酞醯亞胺、3-胺基-N-羥基酞醯亞胺、四溴-N-羥基酞醯亞胺、四氯-N-羥基酞醯亞胺、N-hydroxyhetimide、N-hydroxyhimimide、N-羥基苯偏三醯亞胺(N-hydroxytrimellitimide)、N-羥基苯-1,2,4-三羧醯亞胺、N,N'-二羥基(均苯四甲酸二醯亞胺)、N,N'-二羥基(二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧二醯亞胺)、N-羥基順丁烯二

鹽亞胺、吡啶-2,3-二羧鹽亞胺、N-羥基丁二鹽亞胺、N-羥基(酒石鹽亞胺)、N-羥基-5-降莧烯-2,3-二羧鹽亞胺、外-N-羥基-7-氧雜二環[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧鹽亞胺、N-羥基-順環己烷-1,2-二羧鹽亞胺、N-羥基-順-4-環己烯-1,2-二羧鹽亞胺、N-羥基萘鹽亞胺鈉鹽或N-羥基-鄰苯二磺鹽亞胺。這些物質可單獨使用或在自由基引發劑的存在下使用，並且可以液相均相的觸媒的型態使用，或可以固體載體支撐成為非均相的觸媒的型態使用。

用於異丙苯之氧化的合適的條件包括：約60℃至約200℃，例如約80℃至約120℃之範圍內的溫度；約0至約1,000 kPa之範圍內的壓力。

可將鹼性緩衝劑加入該氧化反應中以與在氧化期間可能形成的酸性副產物結合。除此之外，可以引入水相，其可以有助於鹼性化合物(例如碳酸鈉)之溶解。較佳將在該氧化步驟中的單程轉化率維持在約50%以下，一般在約30%以下以使副產物之形成最小化。藉由在裂解步驟之前蒸餾出未反應之烷基苯可以將所產生之氫過氧化物濃縮。

氫過氧化物之裂解

接著將在該氧化步驟中所產生之氫過氧化異丙苯裂解，以製造苯酚及丙酮以及水及其他的反應副產物。該裂解反應係便利地在液相觸媒之存在下及在下列條件下進行：約20℃至約150℃，例如約40℃至約120℃之範圍內的溫度；約0至約7,000 kPa，例如約100至約2,860 kPa之範圍內

的壓力；約 0.1 至約 100 hr^{-1} ，例如約 1 至約 50 hr^{-1} 之範圍內的以氫過氧化物為主的液時空速 (LHSV)。較佳以對裂解反應呈惰性之有機溶劑 (例如異丙苯、苯酚或丙酮) 稀釋該氫過氧化物，以協助熱之去除。有時該裂解反應係在催化蒸餾單元中，在反應器及熱交換器循環圈中，或在多階段反應系統中進行。

用於該裂解步驟之觸媒可以是均相觸媒或是非均相觸媒。

合適的均相異丙苯裂解觸媒包括：硫酸、過氯酸、磷酸、鹽酸及對甲苯磺酸。三氯化鐵、三氟化硼、二氧化硫及三氧化硫也是有效的均相裂解觸媒。較佳的均相裂解觸媒為硫酸。

用於氫過氧化異丙苯之裂解的合適的均相觸媒包括：固體酸性觸媒，例如 β 沸石 (見美國專利 4,490,565 號)；約束指數 1-12 沸石，例如 ZSM-5 (見美國專利 4,490,566 號)；八面沸石 (見 EP-A-492807 號)；被稱為 M41S 材料的磺酸根官能基化的中孔結晶材料，例如 MCM-41 (見美國專利 6,441,251 號)；膨潤石黏土 (見美國專利 4,870,217 號)；在惰性載體 (例如二氧化矽、三氧化二鋁、二氧化鈦及 / 或二氧化鋯) 上具有磺酸官能基或異多重酸 (例如 12-鎢磷酸) 的離子交換樹脂 (見美國專利 4,898,995 號)。另外的適合用於該裂解步驟之固體酸性觸媒包括：包含硫酸化的過渡金屬氧化物，例如硫酸化的二氧化鋯，連同鐵的氧化物或鐵及錳的氧化物之固體酸性觸媒 (見美國專利 6,169,216 號)，以

及銻及 IVB 族金屬(例如銦)的混合氧化物(見美國專利 6,297,406 號)。前述專利中的每一者之揭示全部被併入本發明中以供參考。

該氫過氧化異丙苯裂解反應也可在固體酸性觸媒之存在下進行(見美國專利 6,169,215 號，其被併入本發明中以供參考)。該固體酸性觸媒包含：IVB 族金屬的氧化物(例如二氧化銦或二氧化鈦)，其經 VIB 族金屬的氧陰離子或氧化物(例如鉻、鉬或鎢之氧陰離子)修飾，係藉由在至少約 400℃，例如至少約 600℃，例如約 700℃ 至約 750℃ 之範圍內的溫度下將該氧化物物種煅燒處理。以 VIB 族金屬之氧陰離子修飾 IVB 族金屬之氧化物使該 IVB 族金屬之氧化物具有酸官能性。該固體酸性觸媒也可以含有選自週期表之 IB 族、VIIB 族、或 VIII 族之金屬，例如鐵、錳及/或銅。

苯酚/丙酮之製造

氫過氧化異丙苯之裂解產生不純的物流，其包含來自上游氧化及裂解步驟的丙酮、異丙苯、水、 α -甲基苯乙烯(AMS)及其他的雜質。另外就氫過氧化異丙苯之均相催化裂解而言，此物流含有催化濃度的酸。透過提純程序自此物流分離出及回收苯酚及丙酮，而該提純程序也產生廢棄物物流，而該廢棄物物流包含水、未回收的苯酚、未回收的丙酮及其他的反應副產物。此廢棄物物流為來自苯酚/丙酮製程之參考廢棄物物流，例如來自前述之步驟(a)及

(4)之廢棄物物流。

BPA 之製造

便利地藉由分餾，將該裂解反應階段之產物分離成個別的苯酚及丙酮物流。接著將該苯酚及至少一部份的丙酮用於製造所要的 BPA。

通常，BPA 之製造係根據在前述之步驟(b)至(e)或(5)至(8)而進行：在酸性觸媒的存在下，也許在輔觸媒或促進劑(例如硫醇化合物，均相地進料或與酸性觸媒非均相的結合)的存在下，令丙酮與化學計量上過量的苯酚起反應以形成反應產物物流，而該反應產物物流包含粗質 BPA 產物、未反應的苯酚、可能未反應的丙酮、可能的觸媒、輔觸媒或促進劑、冷凝水、及其他的反應副產物；(c)將來自步驟(b)的反應產物物流以單級蒸餾或多級蒸餾的方式蒸餾出第一物流，而該第一物流含有來自步驟(b)的苯酚及丙酮之縮合的副產物水、一部份的未反應的苯酚、可能未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑或其衍生物(如果在步驟(b)中存在的話)、和其他的反應副產物，以及蒸餾出第二物流(具有一部份的未反應的苯酚)，當朝下游送到 BPA 提純步驟(包含一或多個固-液相分離和清洗步驟)時，所製得的經濃縮的 BPA 含苯酚的進料物流實質上係由苯酚組成，其中該 BPA 和副產物已經被濃縮；(d)將步驟(c)的該經濃縮的 BPA 含苯酚的進料物流結晶化，以製造經提純的 BPA，其中結晶用的冷卻係利用任何合適的方

式進行，包括(視需要)將含有4至6個碳原子的烷烴或烴類之混合物(例如戊烷)蒸發；(e)藉由固-液相分離(例如離心或過濾)，將步驟(d)的該經提純的BPA結晶分離出，及以洗液物流以單或多階段方式清洗該結晶，其中該洗液物流可包括含至少一部份的自步驟(c)回收之揮發的未反應的苯酚的第二物流，或來自後續的結晶化、固-液相分離和清洗步驟之廢洗液或母液，以產生最終的經清洗的BPA-苯酚加成物、最終的廢洗液和最終的母液；以及(f1)藉由下列步驟，自在步驟(c)中的第一物流回收苯酚和可能的丙酮：(1)自該第一物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；(2)將來自步驟(1)的經汽提的第一物流與不溶混的烴物流接觸，而該不溶混的烴物流包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中的至少一者；或在將該來自步驟(1)的經汽提的第一物流與一部份的來自步驟(a)的含水的廢棄物物流合併之後，將該合併的物流與不溶混的烴物流(包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中的至少一者)接觸，以使來自步驟(1)的經汽提的第一物流或在該與合併物流中的一部份的苯酚回收至該不溶混的烴物流；(3)將該經汽提的第一物流，或該合併的物流，以含水的物流的形態與該不溶混的烴物流分離；以及(4)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，進一步自來自步驟(3)的含水的物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水的物流；或(f2)藉由下列步驟，自來自步驟(a)的含水的廢棄物物流和來自步驟(c)的第一物流回收

苯酚和可能的丙酮：(1)自來自步驟(c)的第一物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；(2)將來自步驟(1)和(a)的廢棄物物流合併，以形成合併的廢棄物物流；以及(3)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，自來自步驟(2)的該合併的廢棄物物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水的物流；以及(g)將步驟(f1)或(f2)之回收的苯酚和/或丙酮產物回收及再循環至步驟(a)和/或(b)。前述之步驟(c)的第一物流為來自 BPA 製造步驟之參考的廢棄物物流或更簡單地為 BPA 製程廢棄物物流。然而，可以將含有由 BPA 製程步驟(b)至(e)所產生的水及苯酚之其他的廢棄物物流與步驟(c)的第一物流合併以形成 BPA 製程廢水物流。

所使用的“自物流回收實質上全部的苯酚和丙酮”表示回收入料物流中之至少 55 wt%、60 wt%、65 wt%、70 wt%、75 wt%、80 wt%、85 wt%、90 wt%、或 95 wt% 的苯酚和 55 wt%、60 wt%、65 wt%、70 wt%、75 wt%、80 wt%、85 wt%、90 wt%、或 95 wt% 的丙酮。所使用的“實質上不含苯酚的含水的物流”表示該含水的物流具有小於 100 ppmw，較佳小於 50 ppmw，更佳小於 10 ppmw 的苯酚濃度。所使用的“實質上不溶混的烴”表示在將等份的烴和進料廢棄物物流接觸之後，在水相中存在的烴部份為所引進的烴物流之低於 10 wt%、1 wt%、或 0.1 wt%。

如所詳述，BPA 的製造係藉由在酸性觸媒的存在下過量的苯酚和丙酮起縮合反應。適合用於此反應的觸媒包

括無機酸例如硫酸和氯化氫，和陽離子交換樹脂，任選地和輔觸媒或促進劑一起，該促進劑包括硫醇促進劑例如烷基硫醇。該促進劑的非限制性實例包括甲硫醇(MESH)、乙硫醇、2,2-二(甲硫基)丙烷(BMTP)、和巰基羧酸例如巰基丙酸。就進一步的非限制性實例而言，該縮合反應可能是在所添加的促進劑的存在下進行，該促進劑包含與促進劑結合的樹脂，其包括與巰基烷基吡啶或巰基烷基胺中所含有的四級胺基以離子形式結合的樹脂，該巰基烷基胺最常為由2,2-二甲基噻唑烷水解所形成的2-巰基乙胺。

較概括地說，供步驟(a)用的酸性觸媒係選自均相的觸媒、非均相的觸媒和其組合。該均相的酸性觸媒係選自無機酸。該非均相的酸性觸媒係選自離子交換樹脂。該無機的酸性觸媒可能為鹽酸、硫酸或其組合。該非均相的酸性觸媒可能包括由磺化的聚合的苯乙烯單體(該單體被約1%至約8%的二乙烯苯(樹脂)交聯)製成的離子交換樹脂。合適的磺化的樹脂的具體實例為 Amberlyst® 31、Lewatit® K-1221、Purolite® CT-124、Tulsion® 3845、和Dowex® 50WX4。該聚合物可能含有促進劑觸媒，其和聚合物樹脂(例如巰基乙胺)以離子或共價的方式結合。另外，也可將未經結合的促進劑觸媒例如甲硫醇(MESH)、乙硫醇或2,2-二(甲硫基)丙烷(BMTP)進料到反應器中，該反應器中含有均相的觸媒或非均相的觸媒或其組合。

用於將苯酚和丙酮縮合以製造 BPA 的合適的條件包括：約 1/30 至約 1/3，較佳約 1/20 至約 1/4 的範圍內之丙酮 /

苯酚莫耳比，約 40℃ 至約 150℃，較佳約 50℃ 至約 100℃ 的範圍內之反應溫度，以及約 0.2 至約 30 hr^{-1} ，較佳約 0.5 至約 20 hr^{-1} 的範圍內之重時空速 (WHSV)。接著，如前文所詳細描述的，例如藉由結晶化，自縮合產物分離出該 BPA。

根據本發明之改良的方法，將來自 BPA 製造步驟的廢棄物物流或來自 BPA 製造步驟和任何的苯酚/丙酮上游製程步驟的合併的廢棄物物流回收苯酚，以除去來自 BPA 製造步驟的廢棄物物流或來自苯酚/丙酮製程和 BPA 製程的合併的廢棄物物流中的苯酚，以產生適合排放至生物處理設施或直接排放至環境中的最終的含水廢棄物物流。以足夠的純度將經除去的苯酚回收以再循環到該苯酚/丙酮上游製程步驟和/或該 BPA 製造步驟。

來自使用非均相的酸性觸媒(例如磺化的酸性離子交換樹脂)的 BPA 製程步驟(c)的廢水為含水的物流，其含有約 5 至約 30 wt% 的苯酚和微量的低分子量烴(例如丙酮和甲醇)，及微量的高分子量烴(例如異丙烯苯酚和 p,p'-BPA)。可以將該 BPA 製程步驟廢棄物物流汽提以除去揮發性含硫化合物(包括在苯酚和丙酮的縮合中所使用的聯合進料的促進劑、其衍生物、和自與硫醇促進劑以離子形式結合的離子交換樹脂觸媒釋出的含硫化合物)。該揮發性含硫化合物的實例包括硫化氫、甲硫醇、乙硫醇、和二甲硫醚或二乙硫醚。

在本發明的第一個體系中，該 BPA 製程廢棄物物流

首先被汽提以除去揮發性含硫化合物，接著較佳地，先與來自苯酚/丙酮製程的水溶液(含有約1至約25 wt%的鹼金屬鹽，例如硫酸鈉)接觸，接著與來自氫過氧化物裂解製程的粗產物物流接觸，而該粗產物物流含有足夠的異丙苯，使在所產生的不溶混的烴相中的苯酚對異丙苯，的比率不大於約4:1，較佳約2.5:1至約3.5:1。接著將在該BPA製程步驟廢棄物物流中的烴類大量地萃取到不溶混的烴相中，並與水相分離。接著將該不溶混的烴相進料到苯酚/丙酮分餾裝置，在該分餾裝置中一系列的蒸餾步驟有效地將自該BPA製程步驟廢棄物物流萃取的微量的烴化合物與該苯酚和丙酮產物物流分開。經萃取的高分子量雜質，例如BPA，有效地離開在苯酚殘餘物物流中的苯酚過程。

將至少一部份的所得到的水相(含有未經萃取的苯酚、苯酚鹽、和其他的未經萃取的烴類、以及任何的鹼金屬鹽)轉移到分離程序，以自苯酚廢棄物物流除去殘留的苯酚和烴類。自該水相除去苯酚和其他的烴類的方法可能是下列已知用於處理來自苯酚製程(以氫過氧化異丙苯之裂解為主)的廢水的程序中的任何一者：例如(但不限於)，以不溶混的溶劑萃取、共沸蒸餾、或以活性碳或聚合物吸附劑吸附、或其組合。接著將該經除去的苯酚和烴類回收和再循環到苯酚製程中。供回收和再循環該經除去的苯酚的具體方法視所使用的除去方法而定。在本體系中，不需要個別，的設施以自該BPA廢水物流回收苯酚，因而改良BPA製程的經濟效率。

更具體地參閱圖示，圖1顯示本發明揭示的苯酚回收體系。經由管線1將例如來自步驟(6)或(c)的BPA製程步驟廢棄物物流進料到汽提管柱20，其中經由管線2可能將揮發性含硫化合物分離和再循環到BPA製程步驟(5)或(b)。接著將該經汽提的BPA製程廢棄物物流3和來自循環泵23的含水的物流3A(含有鹼金屬鹽)混合。任選地，在和該含水的物流混合之前，將該經汽提的BPA製程水儲存於平衡槽中。

將合併的含水的物流3B和烴物流4進料到接觸裝置21，該烴物流4含有來自氫過氧化異丙苯裂解的粗產物物流與足夠的異丙苯，以使在所產生的不溶混的烴相中的苯酚對異丙苯的比率不大於約4:1，較佳不大於約3.5:1。該接觸裝置的用途為提高苯酚由水相進入烴相的質量傳遞。經由管線5將該經混合的相進料到沉降槽22中，或另外到傾析式離心分離機以將兩液相分開。經由管線6將經分離的烴相朝下游製程傳遞以將苯酚、丙酮和反應副產物分開。經由管線7藉由泵浦23將一部份的經分離的水相再循環以經由管線3A與進入的經汽提的BPA廢水物流混合。經由管線8可將來自苯酚/丙酮製程步驟的製程廢水加入物流7中以回收貴重的烴類。係藉由經由管線9添加鹼性物流例如苯酚鈉，或藉由經由管線10添加酸例如硫酸，到管線7中之經分離的水相的循環部份中，控制在管線7中的經分離的水相的pH值。可添加過量的鹼例如苯酚鈉以將轉移的苯酚回收到經分離的烴相中。當在管線7中的含水的物

流的 pH 值小於 7，較佳約 5 至約 6 時，可增進苯酚的回收。然而，如果需要中和管線 4 中的烴物流中的有機酸或無機酸的話，該含水的物流的 pH 值可能大於 7。在該情形下，將在管線 7 中的含水的物流的 pH 值控制於約 7 至約 9，較佳約 7.5 至約 8.5，以減少在物流中的苯酚鹽濃度。

經由管線 11 除去經分離的水相中的殘餘的部份，並且進料到用於該苯酚/丙酮製程廢水的下游脫除苯酚製程。該下游脫除苯酚製程將存在於該物流與來自由苯酚/丙酮製程所產生的其他的廢水物流中之未經萃取的苯酚和苯酚鹽（一般由約 0.1 至約 2 wt%）除去。在通過下游脫除苯酚製程之後，殘留於水相中的苯酚濃度小於約 100 ppm，較佳小於約 10 ppm（以重量計）。藉由通過汽提管柱或吸附單元來除去可溶解的或被夾帶的烴類，可以進一步處理該水相以減少其總有機碳含量（TOC）。

在本發明的第二體系中，將例如來自步驟 (6) 或 (c) 的 BPA 製程步驟廢水物流與例如來自步驟 (4) 或 (a) 的苯酚製程步驟廢水物流合併成單一的含水的物流中，該單一的含水的物流含有約 1 至約 20 wt% 的苯酚、約 0 至約 10 wt% 的鹼金屬鹽、及來自該 BPA 製程和苯酚製程的微量的進料組成份和衍生物。該體系可能包括在與苯酚製程廢水物流合併之前，將至少一部份的來自步驟 (6) 或 (c) 的 BPA 製程廢水物流汽提以除去揮發性含硫化合物，其中將至少一部份的經除去的揮發性含硫化合物再循環到該 BPA 製程步驟。在該情形下，可以使用蒸氣、氮氣或其他的氣體物流，

以除去來自 BPA 製程廢水物流的揮發性含硫化合物，例如硫醇類或硫醚類。

接著將合併的廢水物流進料到單一製程，以用於藉由除去苯酚和其他的烴類，而提純廢水物流，及用於回收被除去的苯酚和其他的烴類中。用於提純廢水物流的製程也許是任一種下列方法（例如，但不限於）：以有機溶劑萃取、共沸蒸餾、或以活性碳或聚合物吸附劑吸附、或其組合。

用於此苯酚回收體系的合宜的方法為使用與水不溶混的溶劑，自該合併的廢水物流萃取苯酚和其他的貴重的烴類。苯酚必須優先散佈於該不溶混的溶劑中。有用的萃取溶劑包括但不限於：異丙苯、甲苯、異丙苯和 α -甲基苯乙烯 (AMS) 的混合物、醚類（例如甲基叔丁基醚 (MTBE)、乙基叔戊基醚、和二異丙醚）、酮類（例如甲基乙基酮和甲基異丁基酮）、醋酸酯類（例如醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、和醋酸己酯）。

再次更具體地參閱圖示，圖 2 顯示用於此第二體系的較佳的方法。在經由管線 34 與在管線 31 中的苯酚製程廢水物流混合之前，在汽提管柱 120 中將經由管線 32 之來自例如步驟 (6) 或 (c) 的 BPA 製程步驟廢水物流除去揮發性含硫化合物。在經由管線 35 進料到萃取程序之前，可以任選地將該合併的廢水儲存於平衡槽 121 中。將在管線 35 中的合併的廢水合宜地進料到蒸餾管柱 130，其中經由管線 35B 將至少一部份的丙酮從頂部除去以及再循環到該苯酚/丙

酮製程以進一步提純該回收的丙酮。在自由氫過氧化異丙苯的酸性裂解所產生的粗產物的烴物流分離出丙酮之後，以及在最終提純該經分離的烴物流之前，將在管線 35B 中的物流合宜地引入丙酮分餾裝置中。在接觸槽 122 中，將在管線 35A 中的來自管柱 130 的底部物流與經由管線 36A 之來自萃取管柱 124 的稀萃取物合併，該接觸槽被設計來增進苯酚到有機相的質量傳遞。將經混合的液相進料到沉降槽 123 或傾析式離心機以分開不溶混的各相。接著經由管線 37 將該水相進料到萃取管柱 124 (具有多數個理論板) 以進一步減少苯酚濃度。經由管線 47，將該水相和強酸 (例如硫酸) 在接觸槽 129 中混合，以將萃取管柱進料的 pH 值控制於約 4 至約 7。經由管線 46 將萃取溶劑進料到該萃取管柱 124，並且分散於逆流流動流型的連續的水相中。該經分散的烴相在該萃取管柱 124 的沉降段中合併。接著如前述的經由管線 36A 將該稀萃取物進料到該接觸槽 122。在管線 38 中的由該萃取管柱 124 所產生的萃餘物具有小於約 100 ppmw，較佳小於約 10 ppmw 的苯酚內容物。該萃餘物的 pH 值為約 5 至約 8，較佳約 6 至約 7，以保證能有效地除去在萃取管柱 124 中的苯酚。接著經由管線 38 將該萃餘物進料到汽提管柱 125，來除去可溶解的或被夾帶的烴類 (例如萃取溶劑)，以減少在管線 39 中的流出物物流的總有機碳含量 (TOC)。在排放到環境中之前，可以另外使用次級處理 (例如生物處理或聚合物吸附)，以進一步減少總有機碳含量 (TOC)。經由管線 37A 將來自該汽提管柱 125 的經

汽提的烴蒸氣冷凝，並且經由接觸槽 129 而與在管線 37 中的含水的進料合併而進入萃取管柱 124。

經由管線 41 將來自沉降槽 123 的經濃縮的萃取物相進料到蒸餾管柱 126，在該管柱中將萃取溶劑與正常沸點比苯酚低的經萃取的烴類與經萃取的苯酚分開。經由管線 41A 將經冷凝的頂部蒸汽進料到儲蓄器 127，在此形成不溶混的水相，且經由管線 44 而抽出。此物流含有可溶於水的烴類，例如丙酮、丙酮醇、甲酸和醋酸。經由管線 44A 將所抽出的水相的一部份再循環到平衡槽 121，並且經由管線 44B 將另一部份用來沖洗不需要的雜質，例如來自製程的甲酸、醋酸和丙酮醇。在管線 44B 中的物流較佳地發送到下游生物處理設施（較佳與管線 39 中的流出物物流合併）。

由在儲蓄器 127 中的不溶混的水相傾析出在管線 43 中的經冷凝的烴相，經由管線 43 將其中的至少一部份以回流型態返回蒸餾管柱 126。經由管線 42 以分離的側抽出產物形式自蒸餾管柱 126 回收萃取溶劑。接著將在管線 42 中的回收的萃取溶劑進料到平衡槽 128，並且經由管線 46 再循環到萃取器 124。經由管線 45 將新鮮的萃取溶劑加入平衡槽 128 以維持所要的溶劑存量。

在管線 48 中的蒸餾管柱 126 底流實質上不含萃取溶劑，其含有苯酚和正常沸點比苯酚高的經萃取的烴類，例如雙酚。接著將在管線 48 中的回收的苯酚物流進料到苯酚分餾裝置，來將不需要的微量的有機化合物與例如較貴重的

烴類(例如苯酚、異丙苯和 α -甲基苯乙烯(AMS))分離。較佳在將丙酮與由氫過氧化異丙苯的酸性裂解所產生的粗產物的烴物流分離之後，以及在苯酚與正常沸點比苯酚高的烴類(例如甲酚、苯乙酮和 α -甲基苯乙烯(AMS)二聚物)分離之前，將在管線48中的回收的苯酚物流引入該苯酚分餾裝置。在此方式中，將任何經萃取的雙酚和回收的苯酚分離，並且與前文所提的化合物一道自製程中沖洗出。

另外為簡便起見，在將丙酮和由氫過氧化異丙苯的酸性裂解所產生的粗產物的烴物流分離之前，可以將在管線35B中的回收的烴與在管線48中的回收的苯酚物流的再循環部份引入該分餾裝置，因為這些物流的合併的質量流動實質上小於由氫過氧化異丙苯的酸性裂解所產生的粗產物的烴物流的質量流動。

上述之本發明和其他方面藉由下列實施例加以舉例說明。

【實施方式】

實驗計劃：

根據在表1中所示的組成來準備雙酚A(BPA)和苯酚廢水。

表 1 - BPA 和 苯 酚 廢 水 物 流 的 組 成

物流代號		1	2
物流描述		經汽提的 BPA 廢水	苯酚廢水
化學藥品	分子量	wt%	wt%
丙酮	58.08	0.8%	1.2%
水	18.02	84.6%	75.6%
苯酚	94.11	14.6%	1.1%
丙酮醇	74.10	-	1.6%
硫酸鈉	142.0	-	20.0%
總和		100.0%	100.0%

自 Aldrich Chemical 取得 ACS 試藥等級或更佳的異丙苯、醋酸正丁酯 (nBAc)、二異丙醚 (DIPE)、叔丁基甲醚 (MTBE) 作為萃取溶劑。也可以使用含有苯酚、丙酮、異丙酮和 α -甲基苯乙烯的混合的溶劑。該實驗條件係列於表 2 中。

表 2 - 實驗條件

比較例代號	實施例代號	萃取劑	含水的進料/萃取劑重量比	萃取溫度
1	2,3,4	醋酸正丁酯(nBAc)	6:1	30.0
5	6,7,8	二異丙醚(DIPE)	6:1	30.0
9	10,11,12	叔丁基甲醚(MTBE)	6:1	30.0
13	14,15,16	異丙苯	6:1	30.0
17	18,19,20	混合的溶劑*	1:6	45.0
-	21,22	混合的溶劑	1:12	45.0

*混合的溶劑係由 45 wt% 的苯酚、35 wt% 的丙酮、15 wt% 的異丙苯、和 5 wt% 的 α -甲基苯乙烯所製成的混合物，接著在其使用之前以水加以飽和。

將 BPA 廢水、苯酚廢水、和萃取溶劑裝填入帶玻璃蓋的 250 毫升 Erlenmeyer 燒瓶中。將燒瓶的內容物劇烈地混合，接著放置於溫度保持於 30°C 或 45°C 的振盪浴器中至少 12 小時。在轉移到用於分離的 125 毫升玻璃分液漏斗之前，再次將燒瓶的內容物劇烈地混合。一旦所得到的二相（有機相和水相）變成透明，將其分開為不同的樣品容器以量測重量及 GC(FID/TCD)分析。考慮到溶解度限制，在樣品準備期間，將正丁醇當成用於有機樣品的溶劑，而將水當成用於水性樣品的溶劑。

比較例

就比較例而言，量測用於自該 BPA 廢水物流回收苯酚及丙酮的各種萃取溶劑的效力。計算定義如下的分配係數 D 和回收分率 F 以量測萃取的效力，

$$D = \frac{C_i^{Ch}}{C_i^{Aq}}$$

$$F = \frac{Q_i^{Fd} - Q_i^{Aq}}{Q_i^{Fd}} = 1 - \frac{Q_i^{Aq}}{Q_i^{Aq} + Q_i^{Ch} - Q_i^{Sol}}$$

其中 C 和 Q 分別為組成份 i 的濃度和份量。 Fd 和 Sol 分別代表進料和溶劑。 Ch 和 Aq 分別代表有機相和水相。

在 $Q_i^{Sol} = 0$ 的情形下，該回收分率 F 被更簡單地表示成

$$F = \frac{Q_i^{Ch}}{Q_i^{Aq} + Q_i^{Ch}}$$

將 BPA 廢水及萃取溶劑裝填入帶玻璃蓋的 250 毫升 Erlenmeyer 燒瓶中。將燒瓶的內容物劇烈地混合，接著放置於溫度保持於 30℃ 或 45℃ 的振盪器浴中至少 12 小時。在轉移到用於分離的 125 毫升玻璃分液漏斗之前，再次將燒瓶的內容物劇烈地混合。一旦所得到的二相（有機相和水相）變成透明，將其分為不同的樣品容器以量測重量及 GC(FID/TCD) 分析。在下表 3 中顯示各種溶劑的實驗結果：

表 3 - 比較例結果

比較例 代號	萃取劑	含水的進料/ 萃取劑重量比	萃取溫度	苯酚		丙酮	
				D	F	D	F
1	醋酸正丁酯 (nBAc)	6:1	30.0	17.4	0.87	1.4	0.34
5	二異丙醚 (DIPE)	6:1	30.0	14.9	0.84	1.2	0.30
9	叔丁基甲醚 (MTBE)	6:1	30.0	33.4	0.92	1.1	0.29
13	異丙苯	6:1	30.0	7.3	0.70	2.8	0.47
17	混合的溶劑	1:6	45.0	13.3	0.84	2.9	-8.25

實施例

示範的實施例使用與比較例相同的萃取和分析之步驟，除了在與萃取物接觸之前，將一部份的苯酚廢水加入該 BPA 廢水中。該實施例係對應於 95 wt% 的 BPA 廢水和 5

wt%的苯酚廢水的混合物，85 wt%的 BPA 廢水和15 wt%的苯酚廢水的混合物，以及50 wt%的 BPA 廢水和50 wt%的苯酚廢水的混合物。

下表4顯示用於混合的廢水物流的各種溶劑的實驗結果。相較於對應的比較例之全部的試驗溶劑，實驗性實施例的分配係數和回收分率是改良的。因此將該苯酚廢水和BPA 廢水合併改良了各式各樣的溶劑萃取製程中的苯酚和丙酮之回收效能。

該混合的溶劑實質上係由苯酚和丙酮和相對少量的異丙苯和 α -甲基苯乙烯(AMS)組成。令人意外地，該混合的溶劑仍然有效地自BPA 廢水回收多於80%的苯酚。負值的丙酮回收分率顯指儘管分配係數大於2，在溶劑物流中的一部份丙酮仍然轉移到水相。就其他的溶劑而言，BPA 和苯酚廢水物流的合併將苯酚回收分率提高到高於0.90，並且減緩丙酮由該混合的溶劑到水相的損失。這證實本發明之另一體系：將BPA 廢水物流與組成類似於來自在苯酚製程中的氫過氧化異丙苯之裂解的流出物物流之含苯酚、丙酮、異丙苯和 α -甲基苯乙烯(AMS)的不溶混的烴物流接觸。

表 4 - 驗證的實施例的結果

實施例 代號	萃取劑	含水的進 料/萃取 劑重量比	萃取 溫度	苯酚 廢水 wt%	苯酚		丙酮	
					D	F	D	F
2	醋酸正丁酯 (nBAc)	6:1	30.0	5	24.2	0.90	3.1	0.52
3				15	31.9	0.91	4.0	0.57
4				50	76.4	0.95	4.7	0.56
6	二異丙醚 (DIPE)	6:1	30.0	5	27.8	0.90	2.6	0.47
7				16	32.0	0.91	2.9	0.47
8				50	64.8	0.94	4.1	0.51
10	叔丁基甲醚 (MTBE)	6:1	30.0	5	34.4	0.92	2.6	0.46
11				15	44.9	0.93	2.8	0.47
12				50	109.3	0.97	4.0	0.51
14	異丙苯	6:1	30.0	5	7.5	0.69	8.4	0.71
15				15	9.7	0.74	9.8	0.75
16				51	16.6	0.81	12.7	0.76
18	混合的溶劑	1:6	45.0	5	17.7	0.87	3.3	-7.54
19				16	23.2	0.90	4.2	-5.14
20				53	60.3	0.93	8.8	-1.80
21	混合的溶劑	1:12	45.0	16	26.0	0.93	4.6	-3.04
22				50	64.0	0.95	9.5	-1.11

在具體地描述本發明之示範體系時，吾人會了解：在不違背本發明的精神和範疇下，精於此藝人仕會明白並且輕易完成各種其他的修飾。因此吾人不想讓所附屬的申請專利範圍的範疇受到本發明中所陳述的實施例和描述限制

，而寧可將該申請專利範圍解釋成包含所有存在於本發明中可專利的新穎的特徵，包括精於此藝人仕會看成相等物的與本發明有關的所有特徵。

【圖式簡單說明】

圖1描繪用於本發明之苯酚回收系統體系。

圖2描繪用於本發明之另一種苯酚回收系統體系。

【主要元件符號說明】

- 1：管線
- 2：管線
- 3：經汽提的BPA製程廢棄物物流
- 3A：含水物流
- 3B：合併的含水物流
- 4：烴物流
- 5：管線
- 6：管線
- 7：管線
- 8：管線
- 9：管線
- 10：管線
- 11：管線
- 20：汽提管柱
- 21：接觸裝置

22 : 沉 降 槽

23 : 循 環 泵

31 : 管 線

32 : 管 線

33 : 管 線

34 : 管 線

35 : 管 線

35 A : 管 線

35 B : 管 線

36 A : 管 線

36 B : 管 線

37 : 管 線

37 A : 管 線

38 : 管 線

39 : 管 線

41 : 管 線

41 A : 管 線

42 : 管 線

43 : 管 線

43 A : 管 線

44 : 管 線

44 A : 管 線

44 B : 管 線

45 : 管 線

46 : 管 線

47 : 管 線

48 : 管 線

120 : 汽 提 管 柱

121 : 平 衡 槽

122 : 接 觸 槽

123 : 沉 降 槽

124 : 萃 取 管 柱

125 : 汽 提 管 柱

126 : 蒸 餾 管 柱

127 : 儲 蓄 器

128 : 平 衡 槽

129 : 接 觸 槽

130 : 蒸 餾 管 柱

十、申請專利範圍

1. 一種用於回收苯酚的方法，其包含下列步驟：

(A) 將來自 BPA 製程的第一種廢棄物物流和來自苯酚 / 丙酮製程的第二種廢棄物物流與烴物流接觸，其中該第一種廢棄物物流和該第二種廢棄物物流含有苯酚，以及其中將來自該第一種廢棄物物流和 / 或來自該第二種廢棄物物流之至少部份的苯酚轉移到該烴物流中；接著

(B) 在接觸步驟 (A) 之後將該烴物流和該廢棄物物流分開；以及

(C) 自來自步驟 (B) 的該烴物流中回收該苯酚。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該烴物流和該廢棄物物流實質上不溶混。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中在與該烴物流接觸之前，將該來自 BPA 製程的第一種含水廢棄物物流 (含有揮發性含硫化合物和苯酚) 汽提，以自該含水廢棄物物流中除去至少部份的該揮發性含硫化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該烴包含異丙苯、甲苯、異丙苯和 α -甲基苯乙烯 (AMS) 的混合物、醚類、甲基叔丁基醚、乙基叔戊基醚、二異丙醚、酮類、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、醋酸酯類、醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸戊酯、醋酸己酯、或以上的任何組合。

5. 一種用於回收苯酚的方法，其包含下列步驟：

(A) 將來自 BPA 製程的第一種廢棄物物流 (含有水和苯酚) 與由苯酚 / 丙酮製程所製得的粗產物物流 (含有苯酚和丙

酮)接觸，

(B)自該第一種廢棄物物流和該粗產物物流分離出至少大部份的該苯酚和丙酮，以形成苯酚/丙酮產物物流和第二種廢棄物物流(含有小於 5 wt%的苯酚)；以及

(C)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，自該第二種廢棄物物流回收實質上所有的苯酚，以產生實質上不含苯酚之含水的物流。

6.如申請專利範圍第 5 項的方法，其進一步包含將至少部份的該第二種廢棄物物流再循環到步驟(A)。

7.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中該第一種廢棄物物流包含揮發性含硫化合物，並且在步驟(A)之前將該第一種廢棄物物流汽提。

8.如申請專利範圍第 7 項的方法，其中該第一種廢棄物物流包含佔該第一種廢棄物物流的總重之至少 5 wt%的苯酚。

9.一種用於製造 BPA 的方法，其包含下列步驟：

(a)回收來自由苯酚/丙酮製程所製得的粗產物物流(含有苯酚和丙酮)中的苯酚和丙酮，該苯酚/丙酮製程也產生含水的廢棄物物流(含有水、未回收的苯酚和其他的反應副產物)；

(b)在酸性觸媒的存在下，可能地在輔觸媒或促進劑(以均相方式進料或與酸性觸媒非均相地結合)的存在下，令丙酮與化學計量上過量的苯酚起反應以形成反應產物物流，而該反應產物物流包含粗質 BPA 產物、未反應的苯

酚、可能的未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑、冷凝水、和其他的反應副產物；

(c)將來自步驟(b)的反應產物物流以單級蒸餾或多級蒸餾的方式蒸餾出構成 BPA 廢棄物物流之第一物流，而該第一物流含有水、一部份的未反應的苯酚、可能的未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑或其衍生物(如果在步驟(b)中存在的話)、和其他的反應副產物，以及蒸餾出第二物流(含有一部份的未反應的苯酚)；當朝下游送到 BPA 提純步驟(包含一或多個固-液相分離和清洗步驟)時，所製得的經濃縮的 BPA 酚系進料物流實質上係由苯酚組成，其中該 BPA 和副產物已經被濃縮；

(d)將步驟(c)之該經濃縮的 BPA 酚系進料物流結晶化以製造經提純的 BPA；

(e)藉由固-液相分離及以洗液物流清洗結晶(以單或多階段方式進行)而分離步驟(d)之該經提純的 BPA 結晶，其中該洗液物流可包括至少部份的該第二物流或來自後續的結晶、固-液相分離和清洗步驟之廢洗液或母液，以得到最終之經清洗的 BPA-苯酚加成物、最終的廢洗液和最終的母液；

(f1)藉由下列步驟，自 BPA 廢棄物物流(含有第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(1)自該 BPA 廢棄物物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(2a)將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和不溶混的烴

物流接觸，其中該不溶混的烴物流包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中的至少一者；或

(2b)在將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和苯酚廢棄物物流(含有一部份的來自步驟(a)的含水的廢棄物物流)合併之後，將該合併物流和不溶混的烴物流接觸，以使在該經汽提的 BPA 廢棄物物流或在該與合併物流中之一部份的苯酚回收至該不溶混的烴物流中，其中該不溶混的烴物流包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中之至少一者；接著

(3)將該苯酚減量之經汽提的 BPA 廢棄物物流，或該苯酚減量之合併的物流，以含水的物流的形態與該不溶混的烴物流分離；以及

(4)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，進一步自來自步驟(3)之含水的物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水物流；或

(f2)藉由下列步驟，自苯酚/BPA 廢棄物物流(含有來自步驟(a)之含水的廢棄物物流和來自步驟(c)之第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(1)自該來自步驟(c)的第一物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(2)將來自步驟(1)和(a)的廢棄物物流合併，以形成合併的廢棄物物流；以及

(3)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，自來自步驟(2)之該合併的廢棄物物流回收實質上全部的苯酚和

丙酮，以產生實質上不含苯酚的含水物流；以及

(g)將步驟(f1)或(f2)之回收的苯酚和/或丙酮產物回收及再循環至步驟(a)和/或(b)。

10.如申請專利範圍第9項的方法，其中步驟(a)的該苯酚/丙酮製程包含上游的苯酚/丙酮工廠或上游的氫過氧化物裂解製程步驟。

11.如申請專利範圍第9項的方法，其中在步驟(3)之實質上回收苯酚之前，將來自步驟(f2)的步驟(2)之該合併的廢棄物物流蒸餾以回收至少一部份的丙酮。

12.一種用於製造 BPA 的方法，其包含下列步驟：

(1)在反應區中，於烷基化條件下，使苯和 C_3 烷基劑與烷基化觸媒接觸，以製得含有異丙苯的烷基化流出物；

(2)將來自步驟(1)的異丙苯氧化，以製得氫過氧化異丙苯；

(3)將來自步驟(2)的氫過氧化異丙苯裂解，以製得粗產物物流，而該粗產物物流含有苯酚、丙酮、水、未反應的異丙苯、和其他的反應副產物；

(4)處理來自步驟(3)的粗產物物流以回收苯酚和丙酮，以及產生廢棄物物流，而該廢棄物物流含有水、未回收的苯酚、未回收的丙酮、和其他的反應副產物；

(5)在酸性觸媒的存在下，可能地在輔觸媒或促進劑(以均相方式進料或與酸性觸媒非均相地結合)的存在下，令丙酮和化學計量上過量的苯酚起反應以形成反應產物物流，而該反應產物物流包含粗質 BPA 產物、未反應的苯

酚、可能的未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑、冷凝水、和其他的反應副產物；

(6)將來自步驟(5)的反應產物物流以單級蒸餾或多級蒸餾的方式蒸餾出構成至少一部份的 BPA 廢棄物物流之第一物流，而該第一物流含有水、一部份未反應的苯酚、可能的未反應的丙酮、可能的輔觸媒或促進劑或其衍生物(如果在步驟(5)中存在的話)、和其他的反應副產物，以及蒸餾出第二物流(含有一部份的未反應的苯酚)；當朝下游送到 BPA 提純步驟(包含一或多個固-液相分離和清洗步驟)時，所製得的經濃縮的 BPA 酚系進料物流實質上係由苯酚組成，其中該 BPA 和副產物已經被濃縮；

(7)將步驟(6)之該經濃縮的 BPA 酚系進料物流結晶以製造經提純的 BPA；以及

(8)藉由固-液相分離及以洗液物流清洗結晶(以單或多階段方式進行)而分離步驟(7)之該經提純的 BPA 結晶，其中該洗液物流可包括至少部份的該第二物流或來自後續的結晶、固-液相分離和清洗步驟之廢洗液或母液，以得到最終之經清洗的 BPA-苯酚加成物、最終的廢洗液和最終的母液；

(9a)藉由下列步驟，自 BPA 廢棄物物流(含有步驟(6)的第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(i)自該 BPA 廢棄物物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(ii)將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和不溶混的烴

物流接觸，或在將該經汽提的 BPA 廢棄物物流和苯酚廢棄物物流(含有一部份的來自步驟(4)之含水的廢棄物物流)合併之後，將該合併物流和不溶混的烴物流接觸，以使在來自步驟(i)之該經汽提的 BPA 廢棄物物流或在合併的物流中之一部份的苯酚回收至該不溶混的烴物流中，其中該不溶混的烴物流包含異丙苯、苯酚、丙酮、和 α -甲基苯乙烯(AMS)中之至少一者；接著

(iii)將該苯酚減量之經汽提的 BPA 廢棄物物流或該苯酚減量之合併的物流以含水的物流的形態與該不溶混的烴物流分離；以及

(iv)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，進一步自來自步驟(iii)的含水的物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚之含水的物流；或

(9b)藉由下列步驟，自苯酚/BPA 廢棄物物流(含有來自步驟(4)的廢棄物物流和來自步驟(6)的第一物流)回收苯酚和可能的丙酮：

(i)自該來自步驟(6)的第一物流汽提出任何的揮發性含硫化合物；

(ii)將來自步驟(i)之經汽提的第一物流與來自步驟(4)的廢棄物物流合併，以形成合併的廢棄物物流；以及

(iii)藉由萃取、蒸餾、吸收、或其組合，自來自步驟(ii)之該合併的廢棄物物流回收實質上全部的苯酚和丙酮，以產生實質上不含苯酚之含水的物流；以及

(10)將步驟(9a)或(9b)之回收的苯酚和丙酮產物回收及進料至步驟(4)和/或(5)。

13.如申請專利範圍第12項的方法，其中該 C_3 烷基化劑包含脂族的或芳族的有機化合物或其混合物，而該有機化合物含有一或多個具有3個碳原子之可利用的烷基化脂族基團。

14.如申請專利範圍第12項的方法，其中該在步驟(1)中的烷基化觸媒包含選自下列的分子篩： β 沸石、八面沸石、絲光沸石、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、ERB-1、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-30、MCM-36、MCM-49、MCM-56、以及其混合物。

15.如申請專利範圍第12項的方法，其中該在步驟(1)中所產生的烷基化流出物含有聚異丙苯，並且該方法進一步包含在轉烷基化觸媒的存在下將該聚異丙苯和苯接觸以產生異丙苯。

16.如申請專利範圍第12項的方法，其中該氧化步驟(2)係在氧化觸媒的存在下進行。

17.如申請專利範圍第12項的方法，其中該裂解步驟(3)係在觸媒的存在下進行。

18.如申請專利範圍第12項的方法，其中該步驟(5)係在所添加之選自甲硫醇、乙硫醇、2,2-二(甲硫基)丙烷、巰基羧酸、以及結合促進劑的樹脂之促進劑的存在下進行。

19.如申請專利範圍第12項的方法，其中該步驟(1)、

(2)或(3)中的至少一者係利用催化蒸餾而進行。

20.如申請專利範圍第12項的方法，其中在步驟(iii)之實質上回收苯酚之前，將來自步驟(9b)中步驟(ii)之該合併的廢棄物物流蒸餾以回收至少一部份的丙酮。

21.如申請專利範圍第1項的方法，其中該回收的苯酚係於一種製造 BPA 的方法中用作為苯酚的一部份，而該製造 BPA 的方法包含下列的 BPA 製程步驟：在酸性條件下，可能地在輔觸媒或促進劑的存在下，令丙酮和化學計量上過量的苯酚起反應以形成反應產物物流，而該反應產物物流包含粗質 BPA 產物，其中一部份的苯酚，和可能的丙酮，係由上游的苯酚/丙酮製程和 BPA 製程步驟所產生的廢水物流所回收之再循環物構成。

22.如申請專利範圍第 21 項的方法，其中該上游的苯酚/丙酮製程包含上游的氫過氧化異丙苯裂解製程步驟。

855226

圖1

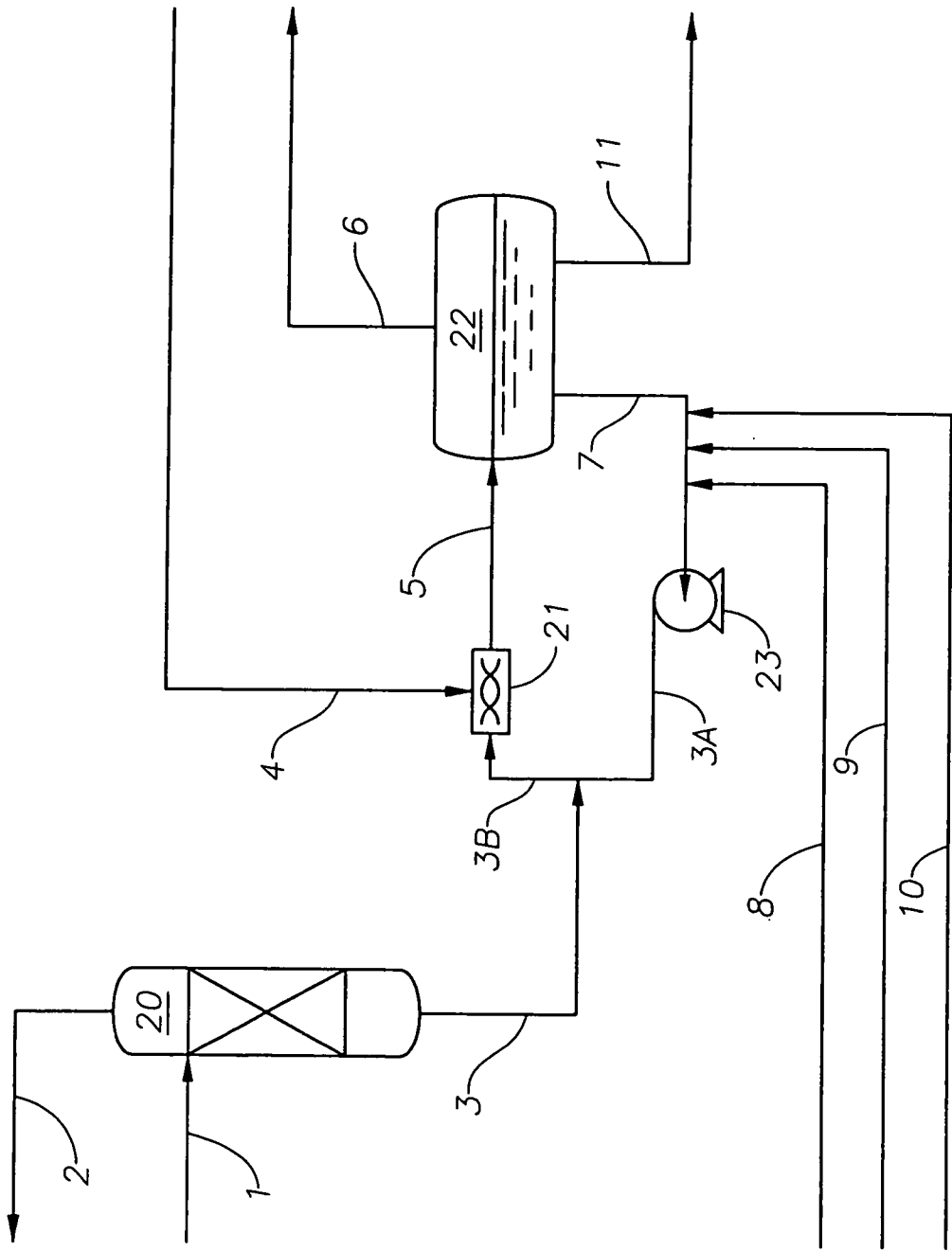


圖2

