

412517

公告本

申請日期	87. 4. 17
案 號	87105844
類 別	C12 37/16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

412517

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	將取自聯苯酚生產之母液收集處理之方法
	英 文	Process for working up mother liquors from bisphenol production
二、發明 創作人	姓 名	1. 費格德 (Gerhard Fennhoff) 2. 費漢格 (Hans-Josef Buysch) 3. 費哥登 (Gerd Fengler)
	國 籍	1-3為德國
三、申請人	住、居所	1. 德國威利奇城安斯街9a號 Am Schronhof 9 a, 47877 Willich, Germany 2. 德國柯費得城貝丹街二八號 Brandenburger Str. 28, 47809 Krefeld, Germany 3. 德國柯瑞夫城杜威街一二號 Deutschordensweg 12, 47802 Krefeld, Germany
	姓 名 (名稱)	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
代 表 人 姓 名	國 籍	德國籍
	住、居所 (事務所)	德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

412517

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期：西元1997年5月16日 案號：19720540.2，有 無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關將取自生產二羥基二芳基烷類(聯苯酚)之殘餘母液(其係當聯苯酚被分離時即由製程中被排放者)收集處理的方法。

藉酮類與酚之酸催化反應來生產聯苯酚為屬已知。對此已有許多不同的提案(參照如:US-A 2 775 620, EP-A 342 758, EP-A 616 993, EP-A 342 758, DE-OS 3 833 900, US-A 4 308 404, US-A 4 308 405, EP-A 630 878, US-A 4 876 391, US-A 3 242 219)。

於Ullmann之工業化學百科全書,第5版,A 19卷,348-52頁中,有關於聯苯酚生產之一項較早文獻的調查報告。一般而言,聯苯酚,特別是聯苯酚A(BPA)(產業上最重要的聯苯酚),係藉由將酮與苯酚引入由聯苯酚的收集處理所獲得之循環母液中,將此混合物通過酸性離子交換劑及發生形成聯苯酚之轉化而製備者。可能不反應之任何酮可由反應混合物中被回收及被導回反應中。將反應混合物冷卻,若需要,可將聯苯酚結晶(成為苯酚加合物)、分離及以苯酚洗滌。藉快速蒸餾將苯酚由加合物中分離,並回收純的聯苯酚。讓由結晶而來之母液通過酸性離子交換劑,其中所包含之異構物會進行重排而形成聯苯酚。藉結晶分離由此所形成之聯苯酚及將所得之結晶轉到第一結晶步驟。將現所獲得母液之一小部分(約10至20%)取出置於一旁,大部分則返回反應中。由取出之部分蒸餾出苯酚,再使其返回反應中。將蒸餾期間所得之殘餘物由此製程中移除,且將其用於例如苯酚樹脂之製備中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

少許量之重要化合物，如聯苯酚及異構物，會在被取出且最後被排放之小部份中損失。所以由母液移除是絕對必要的，不讓無用且干擾之化合物的量變得太大。因此已嘗試收集處理及分解排放的部分，期能回收有用於聯苯酚製造之重要的材料。對此，亦已有許多不同的提案。

藉由在約 300°C 下之熱解作用 (pyrolysis)，能獲得適當產量之苯酚及烷基苯酚，但其仍然必須被完全純化 (US-A 2 497 503)。如 EP-A 17852 中所描述的，一種氫化處理亦可導致重要產物的形成。斷裂反應 (cleavage) 亦可被酸性和鹼性化合物所加速。然而，只有苯酚可藉由利用諸如硫酸或甲苯硫酸等之酸類來獲得 (US-A 3 466 337)。另一方面，鹼性觸媒會引起卸料之斷裂反應成為苯酚及異烯烴苯酚。可提及的觸媒為無機化合物，如 NaOH、KOH、NaHCO₃、醋酸鈉、連二磷酸鈉、K₂CO₃、MgO 及 Al 異丙酸酯 (US-A 4 277 628, US-A 4 594 459, US-A 4 131 749)。

然而，於此製程中僅有一部分之卸料被分解，且此操作為間歇性或半連續的。完全連續的方法尚未知悉。

關於較高純度的聯苯酚而言，這些方法已被改良之處在於，由斷裂反應而來之苯酚/異烯烴苯酚之混合物於第一聯苯酚部分分離之後係被導入第一母液中。使混合物通過酸性觸媒且使異烯烴苯酚與苯酚的反應及重排作用同時進行。然後藉結晶作用自混合物中分離第二聯苯酚部分，而第二母液再次被斷裂去除。將第二聯苯酚部分導入第一結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

晶反應中。依此，聯苯酚的純度多少會增加，但此方法會因另外的循環而變得更加複雜(US-A 4 954 661)。

已有建議藉由蒸餾法，至少部分地收集處理上述聯苯酚方法中的第二母液或是在第一量聯苯酚分離後及於重排後之第一母液，使包含於其中之重要產物能有更好的效用。將由此所獲得之聯苯酚再導入第一結晶步驟並於該處純化之。將包含低沸點成分之異構物導入反應中(WO 94/20445及EP-A 552 518)。其困難度在於以合理的費用由相當富含異構物及副產物之母液中獲得具極低量苯并二氫吡喃及氫節(彼等很難移除)之完全純質的部分，而不會過度增加不再有用的殘餘物及降低產率。正因為這樣，一部分的蒸餾產物必須予以棄置。

於蒸餾期間所獲得之低聯苯酚餾分亦可被分解，且斷裂產物可被再導入製程中(EP-A 332 203)。

現已發現，利用上述方法之聯苯酚的合成產率可簡單地藉由苯酚被蒸餾去除時，將第二母液的排放部分與鹼性觸媒混合，且連續地以熔融液形式將其分配於反應性精餾(reactive rectification)階段中而增加。於反應性精餾期間，此熔融液會被分解成流進反應中之一種苯酚與異烷烴苯酚之混合物(其以一種上懸產物被取得)以及底部物(bottoms)；該底部物一旦被酸化時，將被分配於第二反應性精餾階段中，於該處被分解成苯酚(其視需要可於進一步純化後回到反應中)及被棄置的第二底部物。

供製造用於根據本發明方法中之析出物的適當芳香族羧

(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)

基化合物為在對位位置上無取代且不包含二級取代基，如
 氰基、羧基或硝基之化合物；可被提及的實例為苯酚、o-
 及 m-甲苯酚、2,6-二甲基苯酚、o-第三丁基苯酚、2-甲基
 6-第三丁基苯酚、o-環己基苯酚、o-苯基苯酚、o-異丙基
 苯酚、2-甲基-6-環戊基苯酚、o-及 m-氯苯酚、2,3,6-三甲
 基苯酚。較佳的化合物為苯酚、o-及 m-甲苯酚、2,6-二甲
 基苯酚、o-第三丁基苯酚及 o-苯基苯酚；苯酚尤佳。

適當之酮類包含至少一種在羰基官能上之脂族基，可被提
 及的實例為丙酮、甲乙酮、甲丙酮、甲基異丙酮、二乙基
 酮、苯乙酮、環己酮、環戊酮、甲基-、二甲基-及三甲基
 環己酮，其亦可具有成雙的甲基，諸如 3,3-二甲基-5-甲基
 環己酮（氫異佛爾酮）。較佳的化合物為丙酮、苯乙酮、
 環己酮及其包含甲基的同系物；丙酮特佳。

用於根據本發明方法之原料為於藉由芳香族羥基化合物
 與酮及異烯烴苯酚在酸性觸媒上之反應而製備二羥基二芳
 基烷類期間所產生之母液。

用於根據本發明方法之較佳析出物特別地亦為於雙（4-
 羥芳基）烷類之分離後所餘留之母液，其在添加所消耗之
 羥基化合物及視需要去除一部分以避免不想要副產物的聚
 積之後，將回到製程中；在聯苯酚合成的情況中，此種母
 液包含約 78-88 重量%之苯酚和 12-22 重量%之聯苯酚 A
 及下列組成之副產物：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(5)

聯苯酚 A	40-65 重量%
o,p-聯苯酚	14-19 重量%
三苯酚	2-6 重量%
苯并二氫吡喃	4-17 重量%
1,3,3-三甲基二羥基苯基氫茛	3-13 重量%
其他次級產物	3-15 重量%

用於鹼性斷裂反應之適當觸媒為文獻中所提及者，較佳為鹼金屬氧化物及氫氧化物，尤佳為 NaOH 及 KOH。於根據本發明之製法中，他們將被引入斷裂反應析出物的熔融液中，被溶解及均勻的分佈；溫度有利地為介於 100°C 和 200°C 之間，較佳為 120°C 和 180°C 之間。

用於酸性斷裂反應之適當觸媒為文獻中所提及者，較佳為硫酸、磷酸、亞磷酸、其部分鹽類，諸如 NH_4HSO_4 、 NaHSO_4 、 KHSO_4 、 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 KH_2PO_3 及其類似物；再者為此等酸之有機衍生物，亦即芳香族磺酸及二磺酸，諸如苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、苯酚磺酸、二苯基二磺酸、二苯基醚二磺酸；其次是芳香族膦酸及亞膦酸，諸如苯-、甲苯-、二甲苯-膦酸及亞膦酸、二苯基二膦酸及二苯基二亞膦酸；固態酸，諸如酸性氧化鋁、鋁氧土（如皂土及蒙脫土）、沸石、氧化鈦及氧化鋇、氧化銱及氧化鉭亦是；酸性鋁氧土為較佳。

添加至待分解混合物中之觸媒的用量，基於分解混合物之用量，為由 0.01 重量% 至 5 重量%，較佳為由 0.05 重量% 至 3 重量%，尤佳為由 0.1 至 2 重量%。

五、發明說明(6)

在酸性觸媒的情況中，為能固定這些特定之可能的用量，於鹼性斷裂反應之後，鹼性觸媒必須由底部物中移除(這在任何情況下都可能過於昂貴)，或者在添加所需用量之酸性觸媒之前，必須將它們先以強酸中和。依此方式，須確定有充分用量之活性酸的存在。為本發明之目的，酸化乃意謂將酸加至由鹼性斷裂反應而來之底部物中，其用量為可使被包含於其中的鹼性觸媒被中和，此外尚有充分量之酸性觸媒供後續的酸性斷裂反應用。

觸媒，如溶解或懸浮於苯酚中者，可連續被計量加入發生斷裂反應之管柱的液流中。但亦有可能於中間容器中將他們分批混合至待分解的材料中，然後將此混合物連續輸送至發生斷裂反應的管柱中。

實施反應性精餾之管柱相當於一般所用的蒸餾塔。於管柱中，斷裂反應係在藉由蒸餾及分餾斷裂產物苯酚及異烯烴苯酚，而將其由未分解或可能無法分解之化合物中分離之後所發生者。於此期間，斷裂產物(一般已經夠純可供進一步使用)留在頂層，無法分解之成分則為底部物被排放。反應性精餾為熟悉此項技藝者所熟知且被描述於，例如，Ullmann之工業化學百科全書，第5版，B4卷，321-8頁中者。

於本案中，在發生斷裂反應之管柱的較低部分適度地降低管柱直徑是有利的，這相當於在斷裂反應期間，降低液體及氣體在管柱中由頂部至底部的體積。

為建立被分解材料於管柱中之適當的滯留時間，可將盤

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

子插入發生斷裂反應之管柱中。這尤其可適用於斷裂反應進行的部分。於上方部分，使用填充物質或填料對產物之有效分離而言是適當的。

由第二斷裂反應管柱蒸餾出來之苯酚的純度，並不適合用於聯苯酚之合成，可將其通入一另外的管柱，要不然就通入第一斷裂反應管柱做進一步純化。

根據本發明之方法尤其有利地可與高選擇性之聯苯酚製法組合。這些方法的區別在於使用最低可能之酮濃度及低溫。此可藉由在依序連接之至少兩個反應器中將苯酚和回到反應中之母液與異烯烴苯酚反應而達成，該反應器包含酸性離子交換劑且係由最低可能溫度開始操作，然而溫度會隨著增加之轉化率而升高；其中酮與異烯烴苯酚之總量被分配於個別反應器之間且在導入各自反應器之前被均勻地分佈於反應混合物中。

在個別反應器之前提供習知類型的混合單元以確使酮及異烯烴苯酚各自均勻地分佈於苯酚原料及反應混合物中，以及在通過觸媒床之路徑前提供熱交換器供混合物之必要的調質是有利的。

於離開反應器之後，以蒸餾先去除未反應的酮，然後進行第一結晶。分離晶體且以苯酚洗滌，然後分離聯苯酚。隨後將母液脫水且通過重排反應器中。於重排後，聯苯酚之第二部分由反應混合物中被結晶、分離、洗滌及導入第一結晶步驟中。分配由第二結晶步驟而來之母液，使 80 至 90% 回到反應中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

蒸發其餘的 10 至 20%，將蒸餾之苯酚送入反應或洗滌。其餘的殘餘物（其包含聯苯酚、異構物及各種類型之次級產物）一旦與鹼性觸媒混合時，即以熔融液形式連續被計量加入反應性精餾中，且在底部物溫度為 190°C 至 270°C，較佳在 200°C 至 260°C，尤其在 210°C 至 250°C，及 15 至 0.5 毫巴，較佳為 12 至 1 毫巴，尤佳為 10 至 1 毫巴的壓力下，於該處被分解。將包括苯酚及異烯烴苯酚及其低聚物所構成之蒸餾液通至反應中，而底部物則於酸化後被計量加入類似於前一個之第二反應性精餾中，且在 150°C 至 260°C，較佳在 160°C 至 250°C，尤其在 170°C 至 240°C 及上述之壓力下，於該處被分解。在那兒，苯酚被蒸餾出且視需要可經由一管柱進一步純化並混合於反應液流中。在管柱的底部抽離底部物，且將他們移除廢棄。

由於相當小量的產物在聯苯酚工廠中運作，若由鹼性斷裂反應所形成之底部物成分的量太小而無法供一管柱的經濟作業，適當地可混合由數次運作而得之小量，或由一工廠中收集底部物以形成一較大量，然後於一適當裝置中分解之。

利用根據本發明之方法，能於聯苯酚的製造中，以一完全連續、無需精密設備及裝置之簡單操作來增加產率。

實施例

一種由傳統聯苯酚 A 之生產而來，且係於 BPA 之分離、重排、第二 BPA 分離階段及藉蒸餾去除苯酚之後所獲得

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

且具下列組成的樹脂：

0.5%	苯酚
0.90%	二甲基二苯并吡喃
0.33%	o,o'-聯苯酚
17.74%	o,p'-聯苯酚
6.31%	苯并二氫吡喃
56.31%	BPA
7.05%	氫節
0.90%	螺雙氫節
4.37%	三苯酚
1.18%	三羥基苯并二氫吡喃 (MW 402)
4.26%	未知化合物

於熔化及添加 0.3 重量% KOH 之後，在 145°C 之溫度下連續被導入具有 370 毫升液體容量之 10-板管柱中，用量為 400g/h。管柱被圍繞於一溫度被調整至 180°C 之加熱元件中，在底部供應溫度被調整至 235°C 之底部物，於頂部則提供一長 50 公分之鏡面 Vigreux 管柱作為分離裝置。於 2 毫巴下之操作期間，將蒸餾液連續地由反應管柱中經由 Vigreux 管柱排出，而某一比例分配量的樹脂則流入底部燒瓶中，由燒瓶中連續地排掉一定量，以維持燒瓶約半滿。於數小時後，獲得下列組成之蒸餾液：

50.4%	苯酚
0.03%	o,o'-聯苯酚

五、發明說明(10)

- 0.04% o,p'-聯苯酚
- 0.3% 苯并二氫吡喃
- 1.2% 二甲基二苯并吡喃
- 1.3% 未知成分

餘量 p-異丙烯苯酚及其低聚物

其相當於約 50% 之分配量樹脂，因此約 50 重量% 之殘餘物來自底部燒瓶。

收集相當大量之此殘餘物，與充分的硫酸混合而將存在的 KOH 轉變成 KHSO_4 ，亦添加相對於殘餘物之用量為 0.9 重量% 之酸性葉矽酸鹽 (Tonsil Optimum)，攪拌混合物且於上述之裝置中以類似於 BPA 樹脂的方式將其分解，其中管柱被調整至 $\sim 150^\circ\text{C}$ ，底部溫度被調整為 180 至 190°C 。殘餘物分配量之 62% 連續被傳遞而成為下列組成之蒸餾液：

- 91.5% 苯酚
- 0.02% o,o'-聯苯酚
- 0.14% o,p'-聯苯酚
- 1.90% 苯并二氫吡喃
- 0.01% 二甲基二苯并吡喃
- 0.04% BPA
- 0.17% 氫萘
- 0.41% 螺雙氫萘
- 5.8% 未知化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

因此，由第二斷裂反應而來之殘餘物為第一殘餘物之38重量%，且為原始被導入BPA樹脂之19重量%。視方法而定，假定5000至6000 tpy之樹脂由10000 tpy之BPA輸出量所產生，藉由根據本發明之方法，廢棄物的量可降低至1000至1200 tpy，其中斷裂產物被用於BPA之合成，BPA之產率可提高4000至4800 tpy，相當於約4至5%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：將取自聯苯酚生產之母液收集處理之方法)

本發明係有關將取自生產二羥基二芳基烷類 (聯苯酚) 之殘餘母液 (其係當聯苯酚被分離時即由製程中被排放者) 收集處理的方法。

英文發明摘要 (發明之名稱： Process for working up mother liquors from bisphenol production)

The present invention relates to a process for working up the residual mother liquors from the production of dihydroxydiarylanes (bisphenols discharged from the process once the bisphenol has been separated.

(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

專利申請案第 87105844 號
ROC Patent Appln. No. 87105844
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese- Encl. I
(88 年 2 月 23 日 送呈)
(Submitted on February 23, 1999)

1. 一種將母液收集處理的方法，該母液係由苯酚與酮和異烯烴苯酚在酸性觸媒上反應生產二羥基二芳基烷類時產生者，該方法係
 - (1) 藉蒸餾作用於 100 至 270°C 之溫度間自排放之母液中移除苯酚，將苯酚被蒸餾移除時所獲得之底部物與 0.01 重量%至 5 重量%(以分解混合物之量為準)之選自鹼金屬氧化物與鹼金屬氫氧化物之鹼性觸媒混合，且於一反應性精餾階段中，在底部溫度為 190 至 270°C 且壓力為 15 至 0.5 毫巴之條件下，連續將其分解成通過上方成為蒸餾液之苯酚和異烯烴苯酚，以及底部物；
 - (2) 將底部物與 0.01 重量%至 5 重量%(以分解混合物之量為準)之選自下列之酸性觸媒混合：硫酸、磷酸、亞磷酸、其部分鹽類及類似物、以及這些酸的有機衍生物，且予以酸化及連續地導入第二反應性精餾階段中，並於 150 至 260°C 之溫度及 15 至 0.5 毫巴之壓力下分解成苯酚及將被棄置的底部物；
 - (3) 使由階段(1)及(2)而來之苯酚和異烯烴苯酚，視需要於進一步純化後，返回到反應中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

策

訂

六、申請專利範圍

專利申請案第 87105844 號
ROC Patent Appln. No. 87105844
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese- Encl. I
(88 年 2 月 23 日 送呈)
(Submitted on February 23, 1999)

1. 一種將母液收集處理的方法，該母液係由苯酚與酮和異烯烴苯酚在酸性觸媒上反應生產二羥基二芳基烷類時產生者，該方法係
 - (1) 藉蒸餾作用於 100 至 270°C 之溫度間自排放之母液中移除苯酚，將苯酚被蒸餾移除時所獲得之底部物與 0.01 重量%至 5 重量%(以分解混合物之量為準)之選自鹼金屬氧化物與鹼金屬氫氧化物之鹼性觸媒混合，且於一反應性精餾階段中，在底部溫度為 190 至 270°C 且壓力為 15 至 0.5 毫巴之條件下，連續將其分解成通過上方成為蒸餾液之苯酚和異烯烴苯酚，以及底部物；
 - (2) 將底部物與 0.01 重量%至 5 重量%(以分解混合物之量為準)之選自下列之酸性觸媒混合：硫酸、磷酸、亞磷酸、其部分鹽類及類似物、以及這些酸的有機衍生物，且予以酸化及連續地導入第二反應性精餾階段中，並於 150 至 260°C 之溫度及 15 至 0.5 毫巴之壓力下分解成苯酚及將被棄置的底部物；
 - (3) 使由階段(1)及(2)而來之苯酚和異烯烴苯酚，視需要於進一步純化後，返回到反應中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

策

訂