

408105



(87年5月修正頁)

89.5.29  
年 月 日  
多正  
補充

申請日期	84.05.11.
案 號	84104656
類 別	CO 7C 37/86

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 新型 名稱	中 文	一種減少得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物的酚中之 甲基苯并呋喃(MBF)雜質之方法
	英 文	A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF METHYLBENZOFURAN (MBF) IMPURITIES IN PHENOL OBTAINED FROM DECOMPOSITION PRODUCT OF CUMENE HYDROPEROXIDE
二、發明人 創作	姓 名	1.席爾多瑞·約翰·珍茲威斯基 2.蘭伯托·克瑞森特尼 3.詹姆士·艾鳳斯·奎德
	國 稷	均美國
	住、居所	1.美國維吉尼亞州米德洛西安市維伯格街2431號 2.美國維吉尼亞州查斯特市丹尼爾街4211號 3.美國維吉尼亞州查斯特市松木草原街2835號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商太陽股份有限公司
	國 稷	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕凡尼亞州費城市集街1801號
代 表 人 姓 名	艾力克·席·傑能	

408105



(87年5月修正頁)

89.5.29  
年 月 日  
多正  
補充

申請日期	84.05.11.
案 號	84104656
類 別	CO 7C 37/86

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 新型 名稱	中 文	一種減少得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物的酚中之 甲基苯并呋喃(MBF)雜質之方法
	英 文	A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF METHYLBENZOFURAN (MBF) IMPURITIES IN PHENOL OBTAINED FROM DECOMPOSITION PRODUCT OF CUMENE HYDROPEROXIDE
二、發明人 創作	姓 名	1. 席爾多瑞·約翰·珍茲威斯基 2. 蘭伯托·克瑞森特尼 3. 詹姆士·艾鳳斯·奎德
	國 稷	均美國
	住、居所	1. 美國維吉尼亞州米德洛西安市維伯格街2431號 2. 美國維吉尼亞州查斯特市丹尼爾街4211號 3. 美國維吉尼亞州查斯特市松木草原街2835號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商太陽股份有限公司
	國 稷	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕凡尼亞州費城市集街1801號
代 表 人 姓 名	艾力克·席·傑能	

申請日期	84.05.11.
案 號	84104656
類 別	

公 告 本  
400105

A4  
C4

(以上各欄由本局填註) (90年7月說明書(含申請專利範圍)更正本)

## 發明新型專利說明書

一、發明名稱 新型	中 文	一種減少得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物的酚中之 甲基苯并呋喃(MBF)雜質之方法
	英 文	A PROCESS FOR THE REDUCTION OF METHYLBENZOFURAN (MBF) IMPURITIES IN PHENOL OBTAINED FROM DECOMPOSITION PRODUCT OF CUMENE HYDROPEROXIDE
二、發明人 創作	姓 名	1.席爾多瑞·約翰·珍茲威斯基 2.蘭伯托·克瑞森特尼 3.詹姆士·艾鳳斯·奎德
	國 籍	均美國
	住、居所	1.美國維吉尼亞州米德洛西安市維伯格街2431號 2.美國維吉尼亞州查斯特市丹尼爾街4211號 3.美國維吉尼亞州查斯特市松木草原街2835號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商太陽股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕凡尼亞州費城市集街1801號
代 表 人 姓 名	艾力克·席·傑能	

408105

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期：1994.06.06 案號：08/254,729, 有 無主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明 (3)

補充

86.2.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

過 5 ppm，藉由一種芳香磺酸樹脂或一種固態的超強酸催化劑化合物在適當的溫度下之處理可以有效率且經濟的將 2- 及 3- 甲基苯并呋喃(集體的或個別的 MBF) 從酚中去除，在較高濃度丙酮醇之狀況下，本樹脂處理之效率降低而逐漸地失去其經濟上之吸引力。

對本發明有用之強酸樹脂包含芳香磺酸族及典型地包括磺化交叉結合的聚苯乙烯顆粒，此種芳香磺酸樹脂在商業上可方便購得，例如 Amberlyst<sup>®</sup> 15 樹脂，一種串珠型式的磺酸陽離子交換樹脂可向 Rohm and Haas 公司購得，此外，亦可使用固態的超強酸催化劑系統，這些系統已發展作為取代例如用於石油醯化作業之氫氟酸的液態酸性系統之替換物，某些得自於現存的方法 ( $\text{AlCl}_3, \text{S}_6\text{F}_5, \text{SO}_4^{2-}$  對  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  之輔佐受質 (Supporting substrate))，其藉著連結現存的強酸組成至氧化物或鹽類受質上以固定酸之活性，其他是由金屬氧化物群(鎢及鉑)製造而得之更新穎的異多元酸，在"固態的超強酸催化劑"，Makoto Misuno and Toshio Okuhara, Chemtech, 11 月 1993 中討論到典型的催化劑，固態的超強酸催化劑化合物在本文中定義為凡是其酸性強度大於 100% 之硫酸的酸性化合物者。

以樹脂處理之效力在樹脂本身穩定度之範圍內係隨著溫度之增加而增加，例如在攝氏 70 至 120 度之範圍，更佳的是在攝氏 80 至 110 度，較長的接觸時間也會更有效力但卻增加處理之經費。酚及酸性樹脂之接觸可以藉已知之方法

## 五、發明說明(1)

發明背景

1. 發明範圍: 本發明係關高純度之酚的製造，特別是降低酚中甲基苯并呋喃的含量以獲得所欲之高純度酚的方法。

2. 相關技藝說明: 酚可由異丙苯製得，其藉由異丙苯氧化為異丙苯氫過氧化物，接著藉由此氫過氧化物分裂或分解為酚及丙酮而製得，此反應產物被導入一個分離及回收系統，其中丙酮藉著蒸餾由殘餘的產物中分離出來，此殘餘的產物然後被更進一步蒸餾以分離異丙苯，若想要回收 $\alpha$ -甲基苯乙烯(AMS)及異丙苯可使用異丙苯回收柱，或者由異丙苯回收柱所殘餘的產物可導入一個粗略的 $\alpha$ -甲基苯乙烯回收柱將 $\alpha$ -甲基苯乙烯由殘餘產物中分離出來，此剩餘的產物被導入一個酚回收柱以將酚從剩餘的較高沸點的組成中分離出來。

由分餾所獲得之酚產物含有包括 $\alpha$ -甲基苯乙烯，丙酮醇(羥基丙酮)，苯乙酮，苯異丙苯及2-及3-甲基苯并呋喃(集體的或個別的MBF)的許多的雜質，為了某些目的，降低這些雜質以避免在熟化作用或礦化作用或氯化作用中發生變色的問題是重要的，因為甲基苯并呋喃和酚具有相同的揮發性，無法藉由分餾將甲基苯并呋喃有效的分離，在美國專利案號5,064,507及4,857,151中揭示在有水存在下蒸餾，或蒸汽蒸餾，以降低甲基苯并呋喃之量，此種蒸汽蒸餾需要實際的能量的支出以產生需要量的蒸汽及使用大量的蒸餾管以容納有機蒸汽及更多的水蒸汽之流動，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (4) 修正

86年2月4日

來完成，如將樹脂粒和酚混在一起攪拌，或將酚灌通由酸性樹脂所鋪成之基床，其可能是商業上較佳的選擇，在下列的例子中說明溫度及接觸時間之效力，每小時基床體積之單位的定義參看實例1，其對本發明來說較佳的為1至10，更佳的是2至6基床體積/小時，在這些範例中，當2-甲基苯并呋喃存在濃度為1 ppm或更高時，其係以傳統的氣相色層分析法來做分析，低於該濃度時，則使用一種非極性，十八烷基硅烷管及波長254 nm之紫外線偵測儀執行液相色層分析法，在與周圍相同的溫度下，穩定的體積組成為90/10之甲醇/水將作為沖提劑，2-甲基苯并呋喃濃度之計算係基於訊號波峰面積對標準校正線之比較。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

實例1

在表I "入口" 項下顯示包含少於1 ppm之丙酮醇及許多量之甲基苯并呋喃之酚以所標明之速率及溫度通過一基床之酸性樹脂(Amberlyst 15)，基床體積是一體積之酚相對於所使用之樹脂基床之體積，單位基床體積/小時和接觸時間成反比，對出口之標本分析的結果顯示該處理在較高溫及較低之基床體積/小時之值(較長的接觸時間)時較有效力，此結果也顯示甲基苯并呋喃之含量可以降低至少於0.1 ppm。

實例2

在表II "入口" 項下顯示包含許多量之丙酮醇及甲基苯并呋喃之酚以4.0基床體積/小時之速率通過一基床之酸性樹脂，通過樹脂基床後採取標本及分析，結果顯示雖然經此

## 五、發明說明(2)

就操作的經費及資金總額的觀點來看，藉著蒸汽蒸餾以去除甲基苯并呋喃的方法是昂貴的，美國專利案號3,810,946號揭示藉由將加入氫溴酸或氫碘酸之酚加熱以降低甲基苯并呋喃的方法，然而，以鹵化化合物處理導致腐蝕的問題，其實質上增加構造材料之經費。

有需要一種有效且經濟的方法以降低酚中甲基苯并呋喃的含量以獲得所欲之高純度的酚。

### 發明摘述

一種降低得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物的酚中甲基苯并呋喃雜質之方法，其需要將酚處理以降低丙酮醇的含量，將具低含量丙酮醇之酚與一種酸性樹脂在適當的溫度與居留時間下接觸，藉著轉換成較高沸點之化合物的作用以降低甲基苯并呋喃的含量，然後將酚蒸餾以從較高沸點之化合物中將酚分離出來，該酚可以藉已知的方法處理，例如以某種胺處理，以降低丙酮醇的含量，此具低含量丙酮醇之酚係和某種強酸性的樹脂接觸以降低甲基苯并呋喃的含量。

### 完成本發明之最佳方法

根據本發明之方法純化所用之酚產物係得自於異丙苯氫過氧化物分解以構成酚及丙酮為主要產物者，其接著經過蒸餾以去除具有較酚為低沸點之丙酮，現在我們已經發現，假設在酚中沒有或存有少量的丙酮醇(羥基丙酮)，另外一種的酚雜質，例如不超過260ppm的量，不超過200ppm較佳，更好的是不超過100ppm，最好的是不超

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (3)

86.2.1  
補充

過 5 ppm，藉由一種芳香磺酸樹脂或一種固態的超強酸催化劑化合物在適當的溫度下之處理可以有效率且經濟的將 2- 及 3- 甲基苯并呋喃(集體的或個別的 MBF) 從酚中去除，在較高濃度丙酮醇之狀況下，本樹脂處理之效率降低而逐漸地失去其經濟上之吸引力。

對本發明有用之強酸樹脂包含芳香磺酸族及典型地包括磺化交叉結合的聚苯乙烯顆粒，此種芳香磺酸樹脂在商業上可方便購得，例如 Amberlyst<sup>®</sup> 15 樹脂，一種串珠型式的磺酸陽離子交換樹脂可向 Rohm and Haas 公司購得，此外，亦可使用固態的超強酸催化劑系統，這些系統已發展作為取代例如用於石油醯化作業之氫氟酸的液態酸性系統之替換物，某些得自於現存的方法 ( $\text{AlCl}_3, \text{S}_6\text{F}_5, \text{SO}_4^{2-}$  對  $\text{ZrO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  之輔佐受質 (Supporting substrate))，其藉著連結現存的強酸組成至氧化物或鹽類受質上以固定酸之活性，其他是由金屬氧化物群(鎢及鉑)製造而得之更新穎的異多元酸，在"固態的超強酸催化劑"，Makoto Misuno and Toshio Okuhara, Chemtech, 11 月 1993 中討論到典型的催化劑，固態的超強酸催化劑化合物在本文中定義為凡是其酸性強度大於 100% 之硫酸的酸性化合物者。

以樹脂處理之效力在樹脂本身穩定度之範圍內係隨著溫度之增加而增加，例如在攝氏 70 至 120 度之範圍，更佳的是在攝氏 80 至 110 度，較長的接觸時間也會更有效力但卻增加處理之經費。酚及酸性樹脂之接觸可以藉已知之方法

(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) 修正

86年2月4日

來完成，如將樹脂粒和酚混在一起攪拌，或將酚灌通由酸性樹脂所鋪成之基床，其可能是商業上較佳的選擇，在下列的例子中說明溫度及接觸時間之效力，每小時基床體積之單位的定義參看實例1，其對本發明來說較佳的為1至10，更佳的是2至6基床體積/小時，在這些範例中，當2-甲基苯并呋喃存在濃度為1 ppm或更高時，其係以傳統的氣相色層分析法來做分析，低於該濃度時，則使用一種非極性，十八烷基硅烷管及波長254 nm之紫外線偵測儀執行液相色層分析法，在與周圍相同的溫度下，穩定的體積組成為90/10之甲醇/水將作為沖提劑，2-甲基苯并呋喃濃度之計算係基於訊號波峰面積對標準校正線之比較。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

實例1

在表I "入口" 項下顯示包含少於1 ppm之丙酮醇及許多量之甲基苯并呋喃之酚以所標明之速率及溫度通過一基床之酸性樹脂(Amberlyst 15)，基床體積是一體積之酚相對於所使用之樹脂基床之體積，單位基床體積/小時和接觸時間成反比，對出口之標本分析的結果顯示該處理在較高溫及較低之基床體積/小時之值(較長的接觸時間)時較有效力，此結果也顯示甲基苯并呋喃之含量可以降低至少於0.1 ppm。

實例2

在表II "入口" 項下顯示包含許多量之丙酮醇及甲基苯并呋喃之酚以4.0基床體積/小時之速率通過一基床之酸性樹脂，通過樹脂基床後採取標本及分析，結果顯示雖然經此

## 五、發明說明(5)

處理去除了丙酮醇至少於1 ppm之含量，但甲基苯并呋喃卻無法降低至少於4 ppm。

實例3

在表III中顯示包含20 ppm之甲基苯并呋喃與少於1200及500 ppm之丙酮醇的酚分別在不同溫度下以4基床體積/小時之速率通過一基床之酸性樹脂(Amberlyst 15)，通過樹脂基床後採取標本及分析，結果顯示經由此處理丙酮醇阻礙甲基苯并呋喃之去除且在較高溫度時更甚於此，在500 ppm之丙酮醇含量及攝氏110°之狀況下無法去除甲基苯并呋喃。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表I

溫度及接觸時間對從包含少於1 ppm丙酮醇之酚中去除甲基苯并呋喃之影響

溫度(°C)	2基床體積/小時	4基床體積/小時	6基床體積/小時
	入口/出口	入口/出口	入口/出口
65	20ppm/<0.1ppm	23/3	24/14
80	16/<0.1	17/4	18/5
95	17/<0.1	18/<0.1	16/1.0
110	17/<0.1	16/<0.1	16/<0.1

## 五、發明說明(6)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表II

丙酮醇之濃度對以4基床體積/小時通過酸性樹脂從酚中  
去除甲基苯并呋喃之影響

溫度( $^{\circ}\text{C}$ )基床	甲基苯并呋喃		丙酮醇
	入口/出口	入口/出口	
80	20/4ppm		250/<1ppm
95	18/5		260/<1
95	18/5		250/<1
110	22/8		250/<1
116	25/11		260/<1
95	20/10		500/<1
110	25/25		500/<1

表III

溫度及丙酮醇之含量對以4基床體積/小時通過樹脂從酚  
中去除甲基苯并呋喃之影響

基床入口之丙酮醇	出口之甲基苯并呋喃		
	80 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$	110 $^{\circ}\text{C}$
<1ppm	4	<0.1	<0.1
200	4	5	8
500	無作用	10	25

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 一種減少得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物  
的酚中之甲基苯并呋喃(MBF)雜質之方法 )

一種使得自異丙苯氫過氧化物之分解產物的酚中甲基苯并呋喃(MBF)雜質減少之方法，其需要處理酚，降低丙酮醇的含量，將含低量丙酮醇之酚與一種酸性樹脂在適當的溫度及滯留時間下接觸，藉著轉換成較高沸點化合物的作用以降低甲基苯并呋喃之含量，然後將酚蒸餾，從較高沸點之化合物中將酚分離出來。該酚可以藉已知方法處理，例如以胺處理，降低丙酮醇的含量。此含低量丙酮醇之酚和強酸性的樹脂接觸，降低甲基苯并呋喃的含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF  
METHYLBENZOFURAN (MBF) IMPURITIES IN PHENOL  
OBTAINED FROM DECOMPOSITION PRODUCT OF  
CUMENE HYDROPEROXIDE )

A process for the reduction of methylbenzofuran (MBF) impurities in phenol obtained from the decomposition product of cumene hydroperoxide requires treating the phenol to reduce the level of acetol, contacting the phenol containing a low level of acetol with an acid resin at sufficient temperature and residence time to reduce the level of MBF by conversion to higher boiling compounds, then distilling the phenol to separate phenol from higher boiling compounds. The phenol may be treated in known ways, such as by treatment with an amine, to reduce the level of acetol. The phenol containing a low level of acetol is contacted with a strong acid resin to reduce the level of MBF.

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 一種減少得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物  
的酚中之甲基苯并呋喃(MBF)雜質之方法 )

一種使得自異丙苯氫過氧化物之分解產物的酚中甲基苯并呋喃(MBF)雜質減少之方法，其需要處理酚，降低丙酮醇的含量，將含低量丙酮醇之酚與一種酸性樹脂在適當的溫度及滯留時間下接觸，藉著轉換成較高沸點化合物的作用以降低甲基苯并呋喃之含量，然後將酚蒸餾，從較高沸點之化合物中將酚分離出來。該酚可以藉已知方法處理，例如以胺處理，降低丙酮醇的含量。此含低量丙酮醇之酚和強酸性的樹脂接觸，降低甲基苯并呋喃的含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱： A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF  
METHYLBENZOFURAN (MBF) IMPURITIES IN PHENOL  
OBTAINED FROM DECOMPOSITION PRODUCT OF  
CUMENE HYDROPEROXIDE )

A process for the reduction of methylbenzofuran (MBF) impurities in phenol obtained from the decomposition product of cumene hydroperoxide requires treating the phenol to reduce the level of acetol, contacting the phenol containing a low level of acetol with an acid resin at sufficient temperature and residence time to reduce the level of MBF by conversion to higher boiling compounds, then distilling the phenol to separate phenol from higher boiling compounds. The phenol may be treated in known ways, such as by treatment with an amine, to reduce the level of acetol. The phenol containing a low level of acetol is contacted with a strong acid resin to reduce the level of MBF.

408105

四、中文發明摘要（發明之名稱：一種減少得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物  
的酚中之甲基苯并呋喃(MBF)雜質之方法）

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一種使得自異丙苯氫過氧化物之分解產物的酚中甲基苯并呋喃(MBF)雜質減少之方法，其需要處理酚，降低丙酮醇的含量，將含低量丙酮醇之酚與一種酸性樹脂在適當的溫度及滯留時間下接觸，藉著轉換成較高沸點化合物的作用以降低甲基苯并呋喃之含量，然後將酚蒸餾，從較高沸點之化合物中將酚分離出來。該酚可以藉已知方法處理，例如以胺處理，降低丙酮醇的含量。此含低量丙酮醇之酚和強酸性的樹脂接觸，降低甲基苯并呋喃的含量。

英文發明摘要（發明之名稱： A PROCESS FOR THE REDUCTION OF  
METHYLBENZOFURAN (MBF) IMPURITIES IN PHENOL  
OBTAINED FROM DECOMPOSITION PRODUCT OF  
CUMENE HYDROPEROXIDE )

A process for the reduction of methylbenzofuran (MBF) impurities in phenol obtained from the decomposition product of cumene hydroperoxide requires treating the phenol to reduce the level of acetol, contacting the phenol containing a low level of acetol with an acid resin at sufficient temperature and residence time to reduce the level of MBF by conversion to higher boiling compounds, then distilling the phenol to separate phenol from higher boiling compounds. The phenol may be treated in known ways, such as by treatment with an amine, to reduce the level of acetol. The phenol containing a low level of acetol is contacted with a strong acid resin to reduce the level of MBF.

## 六、申請專利範圍

1. 一種減少酚中甲基苯并呋喃(MBF)雜質之方法，該酚係得自於異丙苯氫過氧化物之分解產物，其包括：

處理酚使丙酮醇含量降至不超過260 ppm；

將此含低量丙酮醇之酚和芳香系磺酸樹脂或固態超強酸催化劑化合物在適當的溫度下接觸一段適當的時間，經轉化成較高沸點化合物的方式來降低甲基苯并呋喃之含量；然後

蒸餾此酚使酚從較高沸點化合物中分離出來。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中處理酚，使丙酮醇含量降至不超過200 ppm，然後在攝氏70至120度之溫度下和酸性或催化劑化合物樹脂接觸。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中甲基苯并呋喃之含量降至10 ppm以下。

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中甲基苯并呋喃之含量降至1 ppm以下。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中酚經胺處理，使丙酮醇含量降至不超過200 ppm，然後在攝氏70至120度之溫度下，以每小時1至10基床體積之速率和樹脂基床中之芳香系磺酸樹脂接觸。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中甲基苯并呋喃之含量降至10 ppm以下。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中甲基苯并呋喃之含量降至1 ppm以下。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中酚經胺處理，使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

丙酮醇之含量降至不超過10 ppm之含量，然後在攝氏70至120度之溫度下，以每小時1至10基床體積之速率和樹脂基床中之芳香系磺酸樹脂接觸，其中甲基苯并呋喃之含量降至1 ppm以下。

- 根據申請專利範圍第1項之方法，其中酚經胺處理，使丙酮醇之含量降至不超過5 ppm，然後在攝氏80至110度之溫度下，以每小時2至6基床體積之速率和樹脂基床中之芳香系磺酸樹脂接觸，其中甲基苯并呋喃之含量降至1 ppm以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)