

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 37/82	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/50212 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Oktober 1999 (07.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02191 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 1999 (30.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 14 555.1 1. April 1998 (01.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RÜTGERS VFT AG [DE/DE]; Kekuléstrasse 30, D-44579 Castrop-Rauxel (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TALBIERSKY, Jörg [DE/DE]; Wachtelstrasse 9, D-46282 Dorsten (DE). FUHRMANN, Edgar [DE/DE]; Friedenstrasse 13, D-44579 Castrop-Rauxel (DE). BRÜGGEMANN, Wolfgang [DE/DE]; Gemeindeplatz 3, D-44581 Castrop-Rauxel (DE). (74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK; Kanzlerstrasse 8a, D-40472 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR REMOVING METAL IONS FROM CRESOL MIXTURES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ENTFERNEN VON METALLIONEN AUS KRESOLGEMISCHEN (57) Abstract A method for removing metal ions from cresol or aromatic mixtures containing cresol. Water is added and the water content of the cresol mixture is initially adjusted by at least 0.5 %. The cresol/water mixture is subsequently conducted via an acid ion exchanger and a metal ion content of less than 20 ppb per metal ion is obtained. (57) Zusammenfassung In einem Verfahren zum Entfernen von Metallionen aus Kresol oder Kresol enthaltenden Aromatengemischen wird in dem Kresolgemisch durch Zugabe von Wasser zunächst ein Wassergehalt von mindestens 0,5 Gew.-% eingestellt und das Kresol/Wassergemisch anschließend über einen sauren Ionenaustauscher geleitet, wodurch ein Metallionengehalt von weniger als 20 ppb pro Metallion erreicht wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Entfernen von Metallionen aus Kresolgemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Metallionen aus Kresol oder Kresol enthaltenden Aromatengemischen.

Kresolgemische sind Isomerengemische aus o-, m- und p-Kresol (Methylphenol). Sie fallen unter anderem als Produkt bei der Destillation von Steinkohlenteer an. Je nach Herstellungs- und Lagerungsverfahren können Kresolgemische mehr oder weniger große Mengen an Metallionen als Verunreinigungen enthalten. So enthält ein typisches, aus der Destillation von Steinkohlenteer gewonnenes Kresolgemisch in der Regel 30 bis 70 ppb (1 ppb = 1 mg/t) Natrium, 20 bis 40 ppb Eisen und 1 bis 10 ppb Chrom.

Problematisch sind derartige Verunreinigungen durch Metallionen beispielsweise bei der Verwendung von Kresol als Monomer zur Herstellung von Kresolharzen für die Mikrochipindustrie. Die für diesen Zweck benötigten Kresolgemische dürfen eine Konzentration höchstens 20 ppb pro Metallion aufweisen.

Folglich liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Entfernen von Metallionen aus Kresolgemischen bereitzustellen, durch das die Metallionenkonzentrationen im Kresolgemisch auf

< 20 ppb pro Metallion reduziert werden. Das Verfahren soll ferner möglichst einfach und kostengünstig durchführbar sein.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß man in einem Kresolgemisch oder Kresol enthaltenden phenolischem Gemisch durch Zugabe von Wasser einen Wassergehalt von mindestens 0,5 Gew.% einstellt und das Kresol/Wassergemisch anschließend über einen sauren Ionenaustauscher leitet.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von Kresol oder Kresol enthaltenden Aromatengemischen geeignet, die eine Ausgangsmetallionenkonzentration von 0,01 bis 0,1 ppm (10 bis 100 ppb) pro Metallion aufweisen.

Neben der gewünschten Verringerung der Metallionenkonzentration besitzt das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Vorteil, daß die Konzentration von im Kresolgemisch gegebenenfalls enthaltenen Basen wie Pyridin, Anilin und Chinolin deutlich reduziert wird. Zur Verringerung der Verunreinigung durch Metallionen war auch die Destillation der Kresolgemische in Betracht gezogen worden. Die Destillation erwies sich jedoch als nachteilig, weil dadurch eine Verschiebung der mengenmäßigen Anteile der Bestandteile des Kresolgemischs hervorgerufen wurde. Ferner war die Reduzierung der Metallionenkonzentration deutlich weniger effektiv.

Es hat sich gezeigt, daß unbehandelte Kresolgemische den Ionenaustauscher nach kurzer Zeit für die Entfernung von Metallionen im ppb-Bereich unbrauchbar machen. Überraschend wurde festgestellt, daß dieses Problem nach

Zugabe geringer Mengen Wasser zum Kresolgemisch nicht auftritt und der Ionenaustauscher über einen langen Zeitraum aktiv bleibt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Wassergehalt im Kresolgemisch, insbesondere wenn dieses als Ausgangsmaterial für Polymere in der Mikrochipindustrie eingesetzt werden sollen, auf bis zu 15 Gew.%, insbesondere bis zu 10 Gew.% oder 1 bis 5 Gew.% Wasser, bezogen auf das Gewicht des Kresolgemischs oder Kresol enthaltenden Aromatengemischs, eingestellt.

Als Ionenaustauscher kommen alle Arten von sauren Ionenaustauschern in Frage. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind stark saure Ionenaustauscher, etwa Ionenaustauscherharze auf Basis eines Styrol/Divinylbenzol-Copolymers. Die Verwendung eines stark sauren Ionenaustauscherharzes ist insbesondere im Hinblick auf die Beseitigung von schwer zu entfernenden Ionen wie Na^+ vorteilhaft. Die Ionenaustauscherharze weisen vorzugsweise eine makroporöse Struktur und/oder einen hohen Vernetzungsgrad der Polymermatrix auf.

Ein Beispiel für einen erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ionenaustauscher ist Amberlyst® 15 (Rohm & Haas Company). Amberlyst® 15 ist ein stark saurer, makroporöser Ionenaustauscher auf Basis eines Styrol/Divinylbenzol-Copolymers mit einem Divinylbenzolgehalt von etwa 20 % und einer $-\text{SO}_3\text{H}$ Konzentration (aktive Gruppen) von etwa 4,7 eq/kg. Amberlyst® 15 weist eine Katalysatoroberfläche von etwa 45 m^2/g , einen Wassergehalt von 51-56 % und ein Schüttgewicht von etwa 770 g/l auf.

Die sauren Ionenaustauscher werden, wie bei Reaktionen dieser Art üblich, vor Inbetriebnahme durch Behandlung mit Säuren wie Schwefelsäure aktiviert. Vor und nach der Aktivierung mit Säure wird der Ionenaustauscher in der Regel mit destilliertem Wasser gewaschen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Ionenaustauscher nach dem Waschen mit destilliertem Wasser nicht mit Methanol oder ähnlichen Lösungsmitteln zu trocknen.

Die Menge des Ionenaustauschers sowie die Durchflußgeschwindigkeit hängen grundsätzlich vom Verunreinigungsgrad des zu reinigenden Kresolgemischs ab. So ist bei einem hohen Verunreinigungsgrad des Kresolgemischs eine größere Menge des Ionenaustauschers und/oder eine niedrigere Durchflußgeschwindigkeit erforderlich als bei einem geringen Verunreinigungsgrad. Als praxisgerecht hat es sich erwiesen für 100 kg Ausgangsmaterial 1 kg Ionenaustauscher einzusetzen. Nach einer bestimmten Durchlaufmenge muß der Ionenaustauscher durch übliche Verfahren regeneriert werden.

Die Temperatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist unkritisch. Hier kommt es in erster Linie darauf an, zusätzliche Energiekosten zu vermeiden, weshalb meist die Umgebungstemperatur gewählt werden wird.

Das Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Kresolgemisch, das Phenol und weitere alkylierte Aromaten enthalten kann und insbesondere einen Metallionengehalt von weniger als 20 ppb pro Metallion aufweist. Die im Produktgemisch enthaltene Wassermenge entspricht der im Ausgangsmaterial vor Durchfluß durch den Ionenaustauscher eingestellten Wassermenge.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein aus der Steinkohlenteerdestillation gewonnenes Kresolgemisch mit einer Na-Ionenkonzentration von 70 ppb und einer Fe-Ionenkonzentration von 21 ppb wurde mit 10 Gew.% destilliertem Wasser versetzt und bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 400 ml/h durch einen 38 x 180 mm großen Durchflußreaktor, der mit 150 g eines zuvor nacheinander mit 1 l Wasser, 2 l Schwefelsäure (12 %) und 1 l Wasser behandelten Ionenaustauscher vom Typ Amberlyst® 15 H (Trockengewicht: 89,1 g) gefüllt war, geleitet. Bis zu einer Durchflußmenge von 10.000 ml wies das über den Ionenaustauscher geleitete Kresolgemisch Metallionengehalte von $c(\text{Na})$ 8 ppb und $c(\text{Fe}) < 10$ ppb auf. Nach einer Durchflußmenge von 20.000 ml lagen die Metallionengehalte bei $c(\text{Na})$ 16 ppb und $c(\text{Fe}) < 10$ ppb.

Beispiel 2

Ein aus der Steinkohlenteerdestillation gewonnenes Kresolgemisch mit einer Na-Ionenkonzentration von 26 ppb, einer Fe-Ionenkonzentration von 22 ppb und einer Basenkonzentration von 85 ppm wurde wie in Beispiel 1, jedoch ohne vorherige Wasserzugabe, durch den Amberlyst® 15 Ionenaustauscher geleitet. Nach einer Durchflußmenge von etwa 2500 ml wies das über den Ionenaustauscher geleitete Kresolgemisch Gehalte von $c(\text{Na})$ 7 ppb, $c(\text{Fe}) < 10$ ppb und $c(\text{Base})$ 8 ppm auf. Nach einer Durchflußmenge von etwa 11.000 ml wies das Kresolgemisch wieder deutlich höhere Metallionenkonzentration von

$c(\text{Na})$ 11 ppb und $c(\text{Fe})$ 21 ppb auf. Dies deutet auf einen schnellen Verbrauch des Ionenaustauschers unter wasserfreien Bedingungen hin. Nach einer Durchflußmenge von etwa 10.000 ml wurde mit $c(\text{Na})$ 19 ppb und $c(\text{Base})$ 12 ppm eine Erhöhung der Natrium- und Basenkonzentration beobachtet. Nach einer Durchflußmenge von etwa 12.500 ml überschritt die Natriumkonzentration mit $c(\text{Na})$ 22 ppb die für die Verwendung in der Mikrochipherstellung zulässige Höchstgrenze, wobei die Fe- und Basenkonzentration nach dieser Durchflußmenge $c(\text{Fe})$ 12 ppb und $c(\text{Base})$ 12 ppm betrug. Dies deutet auf einen schnellen Verbrauch des Ionenaustauschers unter wasserfreien Bedingungen hin.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Metallionen aus Kresol oder Kresol enthaltenden Aromatengemischen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in dem Kresolgemisch durch Zugabe von Wasser zunächst einen Wassergehalt von mindestens 0,5 Gew.% einstellt und das Kresol/Wassergemisch anschließend über einen sauren Ionenaustauscher leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Wassergehalt des Kresolgemischs auf 1 bis 10 Gew.% eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ionenaustauscher stark sauer ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C37/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 365 099 A (FALER GARY R ET AL) 21 December 1982 (1982-12-21) * see col.2, 1.57-64, col.1, 1.56-62, col.3, 1.24-32, col.4, 1.49-53 * -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 1999

Date of mailing of the international search report

30/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gryczka, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4365099 A	21-12-1982	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02191

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C37/82

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 365 099 A (FALER GARY R ET AL) 21. Dezember 1982 (1982-12-21) * see col.2, 1.57-64, col.1, 1.56-62, col.3, 1.24-32, col.4, 1.49-53 * -----	1-3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gryczka, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4365099 A	21-12-1982	KEINE	