

申請日期	89 年 2 月 15 日
案 號	89102540
類 別	C07C37/20, B01J 8/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	雙酚 A 合成時所用之混合型離子交換樹脂床
	英 文	Combination ion exchange resin bed for the synthesis of bisphenol A
二、發明 創作人	姓 名	(1) 露狄·露曼 Peemans, Rudy Francois Alain J. (2) 艾都華·斯拉曼 Schlarmann, Eduard Hendricus (3) 蓋洛·奇辛傑 Kissinger, Gaylord Michael
	國 籍	(1) 比利時 (2) 荷蘭 (3) 美國
	住、居所	(1) 比利時俄普斯－柯爾普斯白墾街六十號 Balkenstraat 60, B-3071 Erps-Kwerps, Belgium (2) 荷蘭伯京霍夫凡維茲瑪十二號 Hof van Wezemaal 12, 4624 JP Bergen op Zoom, The Netherlands (3) 美國印地安納州伊凡維爾歡景大道五一六號 516 Pleasant View Drive, Evansville, IN 47711, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.

裝

訂

線

申請日期	89 年 2 月 15 日
案 號	89102540
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(4) 雪頓·夏佛 Shafer, Sheldon Jay (5) 哈里許·阿卡亞 Acharya, Harish R.
	國 籍	(4) 美國 (5) 印度 (4) 美國紐約州克里夫蘭頓公園曼恩大道十號 10 Mann Boulevard, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.
	住、居所	(5) 美國紐約州克里夫蘭頓公園歐布魯卡蒙一六〇號 160 Oakbrook Commons, Clifton Park, NY 12065, U.S.A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1999 年 2 月 26 日 09/258,235 ☒有主張優先權

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

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明係關於以固定床反應器製造雙酚 A(下文中有時稱為 BPA)的方法，此方法使用混合型離子交換樹脂床，其壓降低、觸媒損壞低、且觸媒壽命長。

以離子交換樹脂催化製造雙酚 A 的方法為已知，參考，例如，US4051079，4391997，4400555，4590303，5395857，JP-A 8 272972，EP-A 210366 等。

已知工業上製造雙酚 A(BPA)時，係令過量酚與丙酮之混合物通過充填有二乙烯苯交聯之磺化聚苯乙烯離子交換樹脂觸媒的柱型固定床反應器。該混合物的流向可視所需地為向下或向上，其各有優缺點。當流向為向下時，通過離子交換床的壓降(因為所用離子交換床的可壓縮性)為主要缺點。球型的樹脂顆粒於壓力下會變形成雙凸狀，使得產能呈對數的降低。觸媒床之緊密壓縮會促進流動通道的形成，使得流經反應器的物流不均勻。所以所用觸媒無法被完全利用。

今發現一種工業上由酚與丙酮於充填有大量磺酸化離子交換樹脂觸媒的柱型固定床反應器產製雙酚 A 之方法，其觸媒損壞與去活化率顯著被降低。因為觸媒樹脂珠粒損壞與去活化率之降低，此觸媒床便不用頻頻更換，縮短生產時間損耗，同時保持有效壓降。

上述液壓問題可特別在低交聯(即低於 2%)離子交換樹脂觸媒中發現。但是另一方面此離子交換樹脂觸媒在合成雙酚 A 時顯現優異觸媒珠粒完整性、反應性、選擇性並保有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (2)

觸媒活性。

雖然較高交聯度(即大於2%而低於4%)離子交換樹脂觸媒可使低交聯離子交換樹脂觸媒之液壓問題隨交聯度升高而降低，觸媒在合成BPA時之易碎性與去活化率仍會顯著降低觸媒壽命。

在合成BPA時，觸媒的較高交聯度效果在構成樹脂觸媒床上部的觸媒(其最先與進入樹脂觸媒床之全部反應混合物接觸)中最為明顯。亦觀察到較高交聯度(即大於2%而低於4%)之觸媒珠粒當位於床上部時(向下流的例子中)，於很短的樹脂觸媒床操作時間內便大量破碎，於是導致很大的壓降(因為破碎顆粒堵塞觸媒床之流動通道，進而妨礙觸媒床之有效操作)。

另一方面，當以較低交聯度(即低於2%)且固有撓性高之觸媒珠粒作為床上部時(其最先與進入樹脂觸媒床之全部反應混合物接觸)，其忍受反應混合物流入力量時，並沒有發覺破損也沒有堵塞觸媒床之流動通道，所以樹脂觸媒床之效率仍可保持，而樹脂觸媒床之壽命就可延長了。

改進低交聯樹脂珠粒之液壓性的一種方法係將一些磺酸基覆以陽離子。例如，DE-A 3619450與US 3394089所述覆以 $-\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 或類似系統為特別有用。除了離子交換樹脂之脆性(即剛性較高)，亦發現該基團在合成BPA時有催化效應。但是此系統之有用壽命相較於未改質樹脂系統縮短10倍(因為輔觸媒單元之去活化)，所以並不經濟。大量該磺化二乙烯苯交聯之樹脂觸媒的後續再生為耗時且昂貴，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (3)

亦得用等量新鮮離子交換樹脂置換以維持BPA的產量。

尚未發現符合上述所需性質(壓降低、觸媒損壞低、觸媒壽命長)之樹脂觸媒床。該所需性質(低損壞、低堵塞、長壽命)在所附輔助觸媒與整體觸媒中均可發現。再者，作為吸震層之較低交聯度(即低於2%)離子交換樹脂觸媒造成饋入觸媒床之高比例丙酮迅速反應。顯著降低有害焦油與先趨物的形成，該焦油與先趨物會阻塞較高交聯度(即大於2%而低於4%)離子交換樹脂觸媒上的反應位置。故使較高交聯度、較高剛性離子交換樹脂觸媒於長時間後仍可以繼續使用而不喪失效率(因為焦油的形成減少了或沒有了)。

本發明之簡述

本發明之離子交換床，其係用於含凝膠型式或巨孔磺酸離子交換樹脂觸媒床之固定床反應器中由酚與丙酮製造雙酚A，為具有上層與下層之樹脂觸媒床，其中：

該下層包括交聯度較上層高的樹脂，較好大於2%，更好大於2%而低於4%，且佔整體床體積之50至95%，較好75至85%

，
該上層佔整體床體積之5至50%，較好15至25%，且包括交聯度低之未改質樹脂，較好低於2%，

或是包括交聯度低之樹脂，較好低於2%，且其中1至35mol%的磺酸基利用離子固定而覆以含烷基-SH之物種。

本發明之詳述

五、發明說明(4)

本發明於含凝膠型式或巨孔磺酸離子交換樹脂(呈樹脂觸媒床型式)之固定床反應器中由酚與丙酮製造雙酚A之方法，包括將酚與丙酮混合物通過具有上層與下層之樹脂觸媒床之方法，其中：

該下層包括交聯度較上層高的樹脂，較好大於2%，更好大於2%而低於4%，且佔整體床體積之50至95%，較好75至85%

，
該上層佔整體床體積之5至50%，較好15至25%，且包括交聯度低之未改質樹脂，較好低於2%，或是包括交聯度低之樹脂，較好低於2%，且其中1至35mol%的磺酸基利用離子固定而覆以含烷基-SH之物種。

一較佳具體例中，離子交換床下層之交聯度為大於等於2%至小於等於4%。

另一較佳具體例中，離子交換床下層為一種其1至25mol%的磺酸基經離子固定而覆以含烷基-SH之物種的樹脂。

另一較佳具體例中，離子交換床上層之交聯度小於等於2%。其為未改質樹脂或一種其1至35mol%的磺酸基經離子固定而覆以含烷基-SH之物種的樹脂。

離子固定於DE-A 3619450或US3394089中有說明。

實行本發明方法時，較好令丙酮與酚由床的上部流至床的下部。此亦為習用製造雙酚A之流動方式。然而若有任何理由想要以相反方向令酚與丙酮於床中流動，即，令丙酮與酚由床的下部流至床的上部，只要藉由逆轉各層使低交聯樹脂位於底部且高交聯樹脂位於上部，仍可達成較長

五、發明說明（ 5 ）

床壽命、較低觸媒損壞與較高BPA產率等優點。重點即在於低交聯樹脂覆蓋酚與丙酮進入床時的表面，藉由吸收酚與丙酮混合物流入時的全部衝擊力量，使觸媒破損降至最低。所以本發明說明中，上層係指酚與丙酮混合物流入樹脂觸媒床時經過的層，下層係指反應後混合物流出樹脂觸媒床時經過的層。

出人意料外地，以低交聯樹脂作為樹脂觸媒床的上層且以高交聯樹脂作為樹脂觸媒床的下層，可以延長樹脂觸媒床的壽命（因為觸媒堵塞與去活化以及觸媒珠粒的破碎情形降低）。再者於本發明一較佳具體例中，以高交聯樹脂作為樹脂觸媒床的主要成分，可以於高生產速率提高BPA的產率。

由液壓觀點來看，本發明樹脂床行為好似反應器中只充填有較低剛性樹脂層，即，反應器之容量不再由充填物的液壓所決定，而是由丙酮轉化率（丙酮轉化係於樹脂觸媒床的上層低交聯樹脂中極快速進行的反應）決定。

除了合成BPA時有利之液壓性質，本發明兩層混合床出人意料外地顯示與僅由低交聯離子交換樹脂（交聯度小於等於2%）所組成樹脂床相同的優異反應性與選擇性。

於本發明方法一較佳具體例中，將酚、再循環母液（由酚、雙酚A、副產物組成）與丙酮混合物經由管線從上部進入反應器中。反應器通常充填有佔總體積50至80%之離子交換樹脂。水濕潤之離子交換樹脂觸媒在裝入反應器前可先乾燥或是部分乾燥，此舉的優點為乾燥或是部分乾燥後之

五、發明說明（ 6 ）

離子交換樹脂觸媒已於乾燥階段中收縮，所以於與酚接觸的脫水階段不至於再收縮。因此可以裝入更多的離子交換樹脂觸媒且於脫水階段不擾亂該二觸媒層。

反應器的下層部分有一作為樹脂床載體之礦物材質層。反應混合物向下流經此固定床。反應溶液由反應器的下端部分流出，然後進一步處理。

饋入量通常以氣壓控制閥與流量計來控制。饋入溫度為50°C至62°C；卸料溫度為75°C至85°C。反應器係於絕熱條件下操作。藉由隔絕與備用熱源來避免熱損失。通過樹脂觸媒床之壓降於反應器上部測量。基於安全的理由，由樹脂觸媒床引起之壓降達2巴時，停止饋入反應混合物。

饋入反應器的反應混合物重量組成於下列範圍中變化：酚75-85wt%，雙酚A與副產物：12-20wt%，丙酮：2-6 wt%。

實例1(比較例)

於一BPA反應器中饋入磺化聚苯乙烯(4%與二乙烯苯交聯)離子交換觸媒，反應器饋入速率為1.0WHSV，溫度為58°C，觀察到壓降為0.65巴，轉化率為96%。當饋入速率為1.3WHSV時，壓降增為1.1巴。

實例2

於同於實例1之BPA反應器中饋入與實例1等重之觸媒，其中90wt%(乾重)磺化聚苯乙烯(4%與二乙烯苯交聯)觸媒(同於實例1之珠粒大小)作為樹脂觸媒床的下層，10wt%(乾重)磺化

五、發明說明（ 7 ）

聚苯乙烯(2%與二乙烯苯交聯)觸媒作為樹脂觸媒床的上層。出人意料外地，由於上層之2%觸媒，壓降不升也不降。使用同於實例1之進料與溫度條件，觀察到壓降僅為0.67巴。當饋入速率為1.3WHSV時，其他條件均相同，壓降增為1.1巴。

實例3(比較例)

於實驗室規格之反應器中模擬使用實例1之離子交換樹脂觸媒床以說明將BPA直接進料至上層為4%交聯樹脂珠粒的離子交換樹脂床之結果。將5g市售4%交聯離子交換樹脂觸媒置入實驗室規格之反應器中。市面上典型製造雙酚A所用進料係含有77wt%酚，6wt%丙酮與17wt%雙酚A與其他存在於雙酚A廠循環流中的化合物，將之以下流方式，70°C，10WHSV饋入反應器中歷時16天。第1天之轉化率為4.2g/小時，第16天之轉化率為3.4g/小時。

實例4

於實驗室規格之反應器中模擬使用本發明之離子交換樹脂觸媒床以說明改良之BPA觸媒效能，這是依本發明將BPA直接進料至上層為2%交聯樹脂珠粒的離子交換樹脂床，結果使離子交換樹脂觸媒珠粒的破損與觸媒堵塞情形降低。將2.5g市售4%交聯離子交換樹脂觸媒置入實驗室規格之反應器中，然後上面再饋入2.5g市售2%交聯離子交換樹脂觸媒。市面上典型製造雙酚A所用進料係含有77wt%酚，6wt%丙

五、發明說明 (8)

酮與17wt%雙酚A與其他存在於雙酚A廠循環流中的化合物，將之以下流方式，70°C，10WHSV饋入反應器中歷時16天。第1天之轉化率為4.74g/小時，第16天之轉化率為4.59g/小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

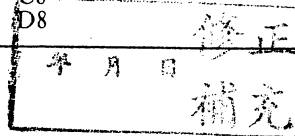
雙酚 A 合成時所用之混合型離子交換樹脂床

本發明為觸媒離子交換樹脂床，其壓降低、觸媒損壞低、觸媒去活化低，以及使用此觸媒離子交換樹脂床合成雙酚 A 之改良方法。

英文發明摘要（發明之名稱：

COMBINATION ION EXCHANGE RESIN BED FOR THE SYNTHESIS OF
BISPHENOL A

The invention is a catalytic ion exchange resin bed with low pressure drop, low catalyst breakage and low catalyst deactivation as well as an improved process for the production of bisphenol A employing such a catalytic ion exchange resin bed.



六、申請專利範圍

附件 2A: 第 89102540 號專利申請案
中文申請專利範圍替換本
民國 93 年 1 月 16 日呈

1. 一種離子交換床，其係用於含凝膠型式或巨孔磺酸離子交換樹脂觸媒床之固定床反應器中由酚與丙酮製造雙酚 A，其中前述反應混合物由該固定床之頂端進入，其改良處在於包括具有上層與下層之樹脂觸媒床，其中：

該下層包括交聯度較上層高的樹脂，且其交聯度為大於 2% 至小於等於 4% 以及其 1 至 25mol% 的磺酸基經離子固定而覆以含烷基-SH 之物種，且佔整體床體積之 50 至 95%，

該上層佔整體床體積之 5 至 50%，且包括下列二者之一：

交聯度低於 2% 之未改質樹脂，或是

交聯度低於 2% 之樹脂，且其中 1 至 35mol% 的磺酸基利用離子固定而覆以含烷基-SH 之物種。

2. 如申請專利範圍第 1 項之離子交換床，其中上層為未改質樹脂。

3. 如申請專利範圍第 1 項之離子交換床，其中上層為一種其 1 至 25mol% 的磺酸基經離子固定而覆以含烷基-SH 之物種的樹脂。

4. 如申請專利範圍第 1 項之離子交換床，其中下層佔整體床體積之 75 至 85%，上層佔整體床體積之 15 至 25%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

。

5.一種於含凝膠型式或巨孔磺酸離子交換樹脂(呈樹脂觸媒床型式)之固定床反應器中由酚與丙酮製造雙酚 A 之方法，其中前述反應混合物由該固定床之頂端進入，其改良處包括將酚與丙酮混合物通過具有上層與下層之樹脂觸媒床，其中：

該下層包括交聯度較上層高的樹脂，且其交聯度為大於 2%至小於等於 4%以及其 1 至 25mol%的磺酸基任意經離子固定而覆以含烷基-SH 之物種，且佔整體床體積之 50 至 95%，

該上層佔整體床體積之 5 至 50%，且包括下列二者之一：

交聯度低於 2 % 之未改質樹脂，或是

交聯度低於 2 % 之樹脂，且其中 1 至 35mol%的磺酸基利用離子固定而覆以含烷基-SH 之物種。

6.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中上層為未改質樹脂。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中上層為一種其 1 至 25mol%的磺酸基經離子固定而覆以含烷基-SH 之物種的樹脂。

8.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中下層佔整體床體積之 75 至 85%，上層佔整體床體積之 15 至 25%。

9.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中至少一層至少被部分脫水。

六、申請專利範圍

10.如申請專利範圍第9項之方法，其中二層均至少被部分脫水。

11.如申請專利範圍第9項之方法，其中至少一層被完全脫水。

12.如申請專利範圍第9項之方法，其中二層均被完全脫水。

13.一種於含凝膠型式或巨孔磺酸離子交換樹脂(呈樹脂觸媒床型式)之固定床反應器中由酚與丙酮製造雙酚A之方法，其中前述反應混合物由該固定床之頂端進入，其改良處包括將酚與丙酮混合物通過具有上層與下層之樹脂觸媒床，其中：

該下層包括交聯度較上層高的樹脂，且其交聯度為大於2%至小於等於4%以及其1至25mol%的磺酸基任意經離子固定而覆以含烷基-SH之物種，且佔整體床體積之75至85%，

該上層佔整體床體積之15至25%，且包括下列二者之一：

交聯度低於2%之未改質樹脂，或是

交聯度低於2%之樹脂，且其中1至35mol%的磺酸基利用離子固定而覆以含烷基-SH之物種。

14.如申請專利範圍第13項之方法，其中上層為未改質樹脂。

15.如申請專利範圍第13項之方法，其中至少一層至少被部分脫水。

六、申請專利範圍

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中二層均至少被部分脫水。

17.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中至少一層被完全脫水。

18.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中二層均被完全脫水。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線