[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480026065.8

[51] Int. Cl.
C08G 85/00 (2006.01)
C08F 8/36 (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01)
C07C 39/16 (2006.01)
B01J 31/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523055C

[51] Int. Cl. (续)
C07B 61/00 (2006.01)
[22] 申请日 2004.9.1
[21] 申请号 200480026065.8
[30] 优先权
[32] 2003. 9.10 [33] JP [31] 317759/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/012634 2004.9.1
[87] 国际公布 WO2005/026237 日 2005.3.24
[85] 进入国家阶段日期 2006.3.10
[73] 专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 寺嶋隆 丸山裕子 高井敏浩
藤原谦二
[56] 参考文献
JP2001 - 348349A 2001.12.18
JP2003 - 119225A 2003.4.23
JP2003 - 119222A 2003.4.23
审查员 李开杨
[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

双酚 A 的制造方法

[57] 摘要

本发明的目的在于提供一种双酚 A 的制造方法，该方法使苯酚与丙酮反应制造双酚 A，能够维持高选择性，并在更高温度下进行反应，其结果带来较高生产效率。 本发明涉及以向间规聚苯乙烯类聚合物中导入阳离子交换基并且其酸量在 0.8 毫当量/g 以上为特征的阳离子交换树脂、含有阳离子交换树脂的催化剂、以及利用阳离子交换树脂催化剂的双酚 A 的制造方法。

1. 一种含有阳离子交换树脂的阳离子交换树脂催化剂，其特征在于：

向间规聚苯乙烯类聚合物中导入阳离子交换基而成，并且其酸量在 0.8 毫当量/g 以上，结晶度在 5%以上，

所述聚苯乙烯类聚合物是只将苯乙烯性单体聚合得到的聚合物、或者将苯乙烯性单体和多乙烯基芳香族单体共聚得到的聚合物。

2. 如权利要求 1 所述的阳离子交换树脂催化剂，其特征在于：

所述阳离子交换树脂通过使间规聚苯乙烯类聚合物形成结晶后，从形成结晶的聚合物颗粒的外表面导入阳离子交换基而得到。

3. 如权利要求 1 所述的阳离子交换树脂催化剂，其特征在于：

所述聚苯乙烯类聚合物的间同规正度在 70%以上。

4. 一种如权利要求 1 所述的阳离子交换树脂催化剂，其为用作在由苯酚和丙酮制造双酚 A 的反应中的催化剂。

5. 一种双酚 A 的制造方法，其特征在于：

在使苯酚与丙酮反应制造双酚 A 的方法中，将权利要求 1 所述的阳离子交换树脂催化剂用作催化剂。

双酚 A 的制造方法

技术领域

本发明涉及一种含有具有聚苯乙烯类聚合物骨架的阳离子交换树脂的催化剂。

另外，本发明涉及双酚 A 的制造方法。更详细讲，涉及在阳离子交换树脂催化剂的存在下，使丙酮与酚反应制造双酚 A 的方法。

背景技术

双酚 A[2，2-二(4-羟苯基)丙烷]，通常是在均相酸或固体酸催化剂的存在下，使酚与丙酮反应进行制造的。反应混合物除了双酚 A 以外，还含有未反应的丙酮、未反应的苯酚、反应生成水以及其他反应副产物。副产物的主要成分是 2-(2-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷（以下称 o,p'-BPA），此外还有三酚、聚酚化合物、苯并二氢吡喃（chroman）化合物、以及着色杂物等。

作为用作催化剂的均相酸的实例可列举盐酸、硫酸等。使用均相酸时，通过在低温下反应，能够一边析出苯酚和双酚 A 的加合物结晶，一边进行反应，所以丙酮的转化率很高，同时能降低异构体 o,p'-BPA 的副产量，以高选择率制造双酚 A。然而，盐酸等均相酸催化剂的情况，需要从反应混合液中除去催化剂、或进行中和的工序，使得操作复杂化。此外，因为酸均匀地溶解在反应液中，对装置等造成腐蚀，由此，反应装置中必须使用高价的耐腐蚀材料，很不经济。

作为固体酸催化剂，主要是使用磺酸型阳离子交换树脂。双酚 A 的生成反应实质上只在酸催化剂下进行，但是使用这样的固体酸催化剂时，在丙酮由催化剂颗粒表面向催化剂上的活性点扩散的过程中，反应速度很慢。因此，通常采用的方法是通过在反应体系内使含有巯基的化合物共存而提高催化剂活性和选择率。（例如，特公昭 45-10337 号，特公昭 46-19953 号等）。

在特开平 62-178532 中，提出为获得充分的反应转化率，使用有效

粒径在 0.3mm 以下的微粒子、或粉末状的磺酸型阳离子交换树脂的方法。

对成为磺酸型阳离子交换树脂母体材料的树脂体的结构，也进行了种种改进。磺酸型阳离子交换树脂是通过将苯乙烯和二乙烯基苯自由基共聚得到的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物进行磺化而制得的。聚合时的二乙烯基苯不仅能防止聚苯乙烯链溶解在有机溶剂中，而且是利用其含量支配通过采用极性溶剂形成磺酸型阳离子交换树脂中的细孔、即凝胶微孔的大小、和磺酸型阳离子交换树脂的机械强度的重要因素。

即、二乙烯基苯含量很少的磺酸型阳离子交换树脂，由于凝胶微孔很大，所以催化活性很高，但机械强度很差，另外其含量很多时，虽然增加了机械强度，但形成很小的凝胶微孔，从而降低活性。在日本专利特开平 5-97741 和日本专利特开平 6-320009 中记载：并用二乙烯基苯含量少的磺酸型阳离子交换树脂、和其含量多的磺酸型阳离子交换树脂，并将其体填充到反应器中，弥补各种缺点的方法。还有在 WO 00/00454 中报导：使用如二乙烯基联苯的大分子代替二乙烯基苯，由此提倡大凝胶微孔的磺酸型阳离子交换树脂，以改善反应转化率。

上述方法中的磺酸型阳离子交换树脂是将由苯乙烯和二乙烯基苯等多乙烯基芳香族化合物进行自由基共聚形成的无规聚苯乙烯作为母体材料。由于无规聚苯乙烯是不具有明确熔点的非结晶树脂，所以可知对于市售的向其导入磺基的离子交换树脂，其耐热性大有余地改进，在 80℃以上的加热条件下使用时，会产生溶脱物，由此引发的问题是机械强度低下，因凝胶微孔闭塞导致活性低下，以及长时间内性能劣化，由此成为在高温度下使用时的障碍。

为了解决此类问题，采用提高交联度以提高无规聚合物链的耐热性的方法。提高交联度时，由于离子交换树脂颗粒内的扩散极大降低，因此通过物理处理，在颗粒内设有称作“大孔（macropores）”的大孔隙，以改善扩散性。

然而，具有这种大孔的离子交换树脂，在吸附水等极性很高的分子时，因膨润而导致颗粒膨胀，抑制交联结构，当其达到不能承受时，发生崩裂。为此希望开发一种用水溶剂处理的耐热性离子交换树脂。

在美国专利第 3342755 号中，通过将苯乙烯部分邻接苯环的第三级碳上的氢置换成卤素，达到解决问题的目的，但已知氯会从树脂中溶脱，从而引发其混入到反应混合物中的新问题。

另外，作为耐热性很高的离子交换树脂，已知有 nafion 等全氟磺酸类的树脂，但酸量的最大值约为 1.0 毫当量/g。这种聚合物的骨架，由于是通过四氟乙烯与三氟乙烯醇衍生物共聚而形成的，因此引入给定量以上的三氟乙烯醇衍生物在聚合技术上是很困难的，即表示增大酸量是不可能的。

在 Polymer Preprints 志、1993 年、34 卷、852 页和 Macromolecules 志、1994 年、27 卷、287 页以及 Polymer lnternational 志、2001 年、50 卷、421 页等中，都记载了一种通过将磺基导入间规聚苯乙烯中，随后进行结晶化，从而合成具有磺基的结晶性聚合物的方法。认为已磺化的间规聚苯乙烯在随后的结晶化中，必须显著地抑制导入的酸性官能团的量使其很少，因此在该例中，只能得到很少的酸量，最大酸量为 1.0 毫当量/g，这在催化剂的实际用途中是不适宜的。

这样到目前为止，具有耐热性、高酸量，可用作催化剂的离子交换树脂还没有实例。如果能开发出具有耐热性和高酸量的离子交换树脂，则在低温下用以往的离子交换树脂，将矿物酸用作催化剂进行异丁烯和丙烯的水合、由苯酚和丙酮合成双酚 A、由苯胺和甲醛合成亚甲基二苯胺等这些的反应中，该离子交换树脂将成为能在高温下使用的固体催化剂，并成为工业上非常有用的催化剂。

专利文献 1：美国专利第 3342755 号公报

专利文献 2：日本专利特开 2004-55165 号公报

非专利文献 1：Polymer Preprins，1993 年，34 卷，852 页

非专利文献 2：Macromolecules，1994 年，27 卷，287 页

非专利文献 3：Polymer International，2001 年，50 卷，421 页

发明内容

本发明提供一种含有聚苯乙烯类阳离子交换树脂的催化剂，该催化剂，其耐热性优异且具有充分酸量。另外，本发明提供一种双酚 A 的制造方法，该方法使苯酚与丙酮反应制造双酚 A，通过将耐热性高

的阳离子交换树脂用作催化剂，解决了上述问题，既能保持高的选择性、又能在更高的温度下进行反应，其结果带来很高的生产效率。

本发明者们为了解决上述课题，经过深入研究，结果发现：通过向具有结晶性的聚合物中导入酸性官能团得到阳离子交换树脂并将其用作催化剂，不仅不损害活性、选择性和耐久性，而且能在更高的温度下进行反应，其结果以高的生产效率得到双酚 A，至此完成本发明。

即，本发明涉及如下的阳离子交换树脂催化剂。

（1）一种含有阳离子交换树脂的阳离子交换树脂催化剂，其特征在于，向间规聚苯乙烯类聚合物中导入阳离子交换基而成，并且其酸量在 0.8 毫当量/g 以上。

另外，本发明的阳离子交换树脂催化剂的优选方式和所用的制造方法如下所示。

（2）如（1）所述的阳离子交换树脂催化剂，其特征在于，结晶化度在 5%以上。

（3）如（1）所述的阳离子交换树脂催化剂，其特征在于，上述聚苯乙烯类聚合物的间同规正度（syndiotacticity）在 70%以上。

（4）一种如（1）所述的阳离子交换树脂催化剂，其为用作在由酚和丙酮制造双酚 A 的反应中的催化剂。

（5）一种双酚 A 的制造方法，其特征在于，在使酚与丙酮反应制造双酚 A 的方法中，将（1）所述的阳离子交换树脂用作催化剂。

根据本发明，可提供酸量高、活性优异、并可在高温下使用的阳离子交换树脂催化剂。

根据本发明的方法，能够以较高收率和选择率制造双酚 A，另外可以在安全上、工艺上和经济上具有显著优势地生产双酚 A。

具体实施方式

对苯乙烯类聚合物进行化学处理，导入酸性官能团，调制本发明的阳离子交换树脂催化剂。

作为苯乙烯类聚合物可举出聚苯乙烯、聚（α-甲基苯乙烯）等 α 或 β 置换聚苯乙烯、聚（p-甲基苯乙烯）等苯基置换聚苯乙烯。其中优选无置换的聚苯乙烯。

例如，苯乙烯性单体单独聚合、或将苯乙烯性单体和多乙烯基芳香族化合物进行共聚而得到的聚苯乙烯类中，相对于由碳一碳键形成的主链、侧链的苯基交替位于相反方向的间规聚苯乙烯，和苯基位于同一方向的全规聚苯乙烯，从具有结晶性方面考虑为优选，从快速结晶方面考虑，间规聚苯乙烯更优选。

间规聚苯乙烯可以是市售的，也可以是只将苯乙烯性单体聚合得到的聚合物，还可以是将苯乙烯性单体与多乙烯基芳香族单体进行共聚得到的聚合物。聚合方法没有特殊限定，但利用只将苯乙烯性单体聚合得到的聚合物时，和利用将苯乙烯性单体与多乙烯基芳香族单体共聚得到的聚合物时，例如利用特开平 8-151492、特开平 8-151414、特开平 8-143729、特开平 8-134122、特公平 7-77790、特公平 7-57767、特公平 7-55994 等公开的方法，可得到高立体规则性的聚合物。

表示间规聚苯乙烯的立体规则性（stereoregularity）的立构规正度（tacticity），可利用 13C-NMR 法测定，可用连接的多个结构单位的存在比率例如 2 个时为二单体（dyad）、3 个时为三单体（triad）、5 个时为五单体（pentad）表示，在外消旋二单体中优选在 70%以上，更优选在 75%以上。

对于间规聚苯乙烯，在不损害本发明的范围内，也可以混合如全规聚合物的立体结构不同的聚合物。

本发明中使用的聚合物，可以具有交联结构。所谓交联结构是聚合物分子的主链或侧链与其他聚合物分子的主链或侧链由成桥结构而联结的结构，可以以任何方法导入交联结构。例如，具有一个乙烯基的苯乙烯、与多乙烯基芳香族的二乙烯基苯共聚时，能够与生成聚合物主链同时导入交联结构。另外利用日本专利特开 2002-363116 号公报中公开的方法，可以对不具有交联结构的聚合物在以后进行交联。

在使用苯乙烯性单体与多乙烯基芳香族单体共聚得到的聚合物时，例如，以（多乙烯基芳香族单体的重量）/（总单体的重量）表示的交联度在 0.01％以上 20%以下，优选在 0.1％以上 15%以下，更优选在 0.1％以上 10%以下。

由此得到的离子交换树脂的溶脱可被抑制，另外可强化物理强度，并保持在离子交换树脂内的物质扩散性，其结果可长时间保持催化剂

活性。

作为所用的苯乙烯性单体，可列举有苯乙烯和置换苯乙烯，例如α-甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯、乙基乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基联苯、甲基乙烯基联苯等，优选苯乙烯。

对于多乙烯基芳香族单体，可列举例如二乙烯基苯、二乙烯基甲苯、二乙烯基氯苯，苯二酸二烯丙酯（diallyphthalate）、二乙烯基萘、二乙烯基二甲苯、二乙烯基乙基苯、三乙烯基萘、多乙烯基蒽、二乙烯基菲、二乙烯基联苯二乙烯基三联苯、二乙烯基二苯基甲烷、二乙烯基二苯基乙烷等，优选二乙烯基苯。

苯乙烯性单体和多乙烯基芳香族单体可任意组合使用，但为了充分进行交联，在如苯乙烯和二乙烯基苯的乙烯基彼此组合，调和聚合反应的反应性是非常必要的。

本发明的特点是利用热处理或其他方法，将聚合物形成结晶，随后，从聚合物颗粒外表面导入酸性官能团。若采用此方法，不仅不会损害颗粒整体的结晶性，而且可以导入任意比例的酸性官能团。

即，如果充分进行结晶化工序中的操作，能够得到高结晶度的聚合物，另外也可以以简单的操作得到低结晶度的聚合物，向这些聚合物中导入酸性官能团时，通过选定反应条件和亲电试剂（electrophilic reagent）的种类，可以控制酸性官能团的导入量，这样，结晶度和酸性官能团的量可采取任意值。

使聚合物形成结晶的方法没有特殊限定，可采用公知的方法，但对结晶性聚合物进行热处理的方法是比较简便的，所以优选。作为热处理，例如可举出：将聚合物加热到熔点以上再冷却的方法；在熔点以下保持加热后、再冷却的方法；将聚合物溶解或分散在溶剂中加热后、再冷却的方法等，可采用任一种方法。为了提高所得离子交换树脂的耐热性，以X射线法求得结晶度的值，优选在5%以上50%以下，更优选在10%以上50%以下。所谓求取聚合物结晶度的X射线法是一般使用的方法，记载在“高分子实验学 第17卷 高分子的固体结构II”（共立出版，1984年）的313页等中。

本发明向聚合物导入的酸性官能团，可列举羧基、磺酸基等，作为酸催化剂，考虑到具有充分的强度，在亲电子反应中简便导入等，

优选为磺酸基。

导入磺酸基，可使用公知方法，例如可列举：在膨润剂或溶剂的存在下，加入规定量的硫酸、乙酰硫酸、发烟硫酸、氯硫酸等试剂，以液相进行磺化的方法；和以气相使三氧化硫等磺化剂与聚合物接触，进行磺化的方法等。从磺化率方面考虑，优选以液相进行磺化的方法。

以液相进行磺化中使用的溶剂或膨润剂，只要是不与磺化试剂反应的就可以，没有特殊限定，对聚苯乙烯类聚合物溶解性过高的物质，会损害聚合物的结晶性。另外对聚苯乙烯类聚合物的亲合性过低时，不能充分进行磺化。考虑到这些方面，可适当选择膨润剂或溶剂，在聚苯乙烯类聚合物中使用聚苯乙烯时，使用硝基苯、冰醋酸、1,4-二恶烷、石油醚等极性高的溶剂时，由于是从聚合物表面进行磺化，所以优选。

为了使催化剂具有充分功能，导入酸性官能团后的离子交换树脂的酸量，优选在 0.8 毫当量/g 以上，更优选在 1.1 毫当量/g 以上。另外离子交换树脂的酸量是将 0.2g 质子型的干燥树脂在 100ml 10%的 NaCl 水溶液中搅拌 1 小时，对其滤液的总量可以用 0.05 规定 NaOH 水溶液进行反滴定而求得。

本发明中得到的离子交换树脂，在加热条件下使用时，与以往相比，能够得到溶脱物很少产成的离子交换树脂。例如，将 50g 水和 2g 离子交换树脂在 130℃下搅拌 18 小时，酸成分向水中的溶脱优选在 1.5%以下，更优选在 1.1%以下。

这种离子交换树脂的形态，在聚合得到的聚苯乙烯阶段中被规定。即聚合得到的粉末在原状态下导入酸性官能团，得到粉末状的离子交换树脂。另一方面，在聚苯乙烯阶段，用公知方法加工成形颗粒状或片状，或在纺丝后加工成纤维状，将这些成形体作为原料，导入酸性官能团时，可得到保持原聚苯乙烯形状的离子交换树脂。作为聚苯乙烯的形态，比表面积大的粉末或颗粒状，在容易导入酸性官能团或催化活性优异的方面而言，为优选。

双酚 A 的生成反应本质上只在酸催化剂下进行，但通常采取的方法是将含有疏基的化合物作为助催化剂共存，以提高催化剂活性和选择性。本发明中优选使含巯基的化合物共存。作为该方法，有向原料

苯酚和丙酮的混合物中，混合少量的烷基硫醇等含巯基化合物而使用的方法，和使含巯基化合物与阳离子交换树脂的酸性官能团结合的方法等，也可以使用任何方法。

向苯酚和丙酮的混合物中混入的含巯基化合物，只要分子内含有巯基的就可以，对其他结构没有特殊限制，作为实例可列举巯甲基、2-巯乙基、3-巯-n-丙基等巯烷基类、4-巯环已基、4-巯甲基环已基等脂环式烃基类，p-巯苯基、p-巯甲基苯基等巯芳香基类等。这些芳香族或脂肪族或脂环式烃基，除了巯基外，还可以是具有卤素原子、烷氧基、硝基、羟基等置换基的烃基。向苯酚和丙酮的混合物中添加这种含巯基化合物的量，优选在 100wtppm 到 5wt%的范围。由此，可以用少量的助催化剂，最大限度地实现助催化剂的效果。

对与阳离子交换树脂酸性官能团的一部分结合的含巯基化合物没有特殊限制，只要是能与阳离子交换树脂的酸性官能团形成离子结合的化合物就可以。作为这样的化合物，可列举有 2-巯乙基胺（半胱胺）、3-巯丙基胺（3-mercaptopropylamine）、N,N-二甲基-3-巯丙基胺等巯烷基胺类、3-巯甲基吡啶、3-巯乙基吡啶、4-巯乙基吡啶等巯烷基吡啶类、噻唑烷、2,2-二甲基噻唑烷、2-甲基-2-苯基噻唑烷、3-甲基噻唑烷等噻唑烷类等。含巯基化合物与酸性官能团结合的比率，为磺酸型阳离子交换树脂中总磺酸基的 2～50%，优选 5～30%。因此，不仅不会因酸量降低导致活性降低，而且能最大限度地实现助催化剂的效果。使含巯基化合物与阳离子交换树脂结合的方法，可以利用如日本专利特公昭 46-19953 号公报中示出的现有公知的方法。

作为本发明中制造双酚 A 的原料所使用的苯酚，可以使用通常能够得到的工业用苯酚。对于工业用苯酚，有以枯烯（cumene）法或甲苯氧化法等制造的苯酚，也可以是用任意方法制造的苯酚。一般市售纯度在 98%以上的苯酚。这种工业用苯酚可原样用于双酚 A 的合成反应中，优选在实施反应前，以连续式或间歇式，将苯酚预先与强酸型阳离子交换树脂接触，处理温度为 50～120℃，接触时间 5 分钟～10 小时，再使用处理后得到的物质。更加优选如上述将工业用苯酚与强酸型阳离子交换树脂接触处理后，在常压～10mmHg 的减压下，在 70~200℃温度下进行蒸馏处理后，再使用处理后得到的物质。

对本发明中使用的丙酮没有特殊限定，但优选通常能够得到的市售工业用丙酮。一般能够得到是纯度为99%以上的丙酮。

对原料苯酚和丙酮的使用量（量比）没有特别的限定，但优选以苯酚/丙酮的摩尔比计，在0.1～100范围、更优选在0.5～50范围内实施。若苯酚量过少，难以达到原料丙酮的高转化率，若苯酚量过多，可达到丙酮的高转化率，但为了使用必要以上的苯酚，会导致反应器过大，进而需要进行苯酚的大量循环，因此不能高效率地制造。

对反应温度，本发明没有特殊限定，但优选在0～300℃，更优选在30～200℃的范围。反应温度极低时，会降低反应速度，反应生成物的生产效率也会降低。另一方面，反应温度极高时，会进行不理想的副反应等，从副产物的增大、原料苯酚和丙酮还有生成物双酚A的稳定性方面考虑也不优选，导致反应选择率降低，是不经济的。

反应可在减压、加压以及常压中的任一种状态下实施。从反应效率（单位体积的反应效率）考虑，不优选在过低的压力下实施。通常优选的实施压力范围在0.1～200大气压，更优选在0.5～100大气压。.但本发明并不限定在这些压力范围内。

实施本发明时，对所用催化剂的量没有特殊限定，例如，以间歇式实施反应时，相对于原料苯酚，重量百分比优选在0.001～200%，更优选在0.1～50%的范围内。

实施本发明时，在反应系统内可添加相对于催化剂和反应试剂为非活性的溶剂或气体，以稀释状态进行。具体，将甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、已烷、环已烷等脂肪族烃类、氮气、氩气、氦气等惰性气体或者根据情况将氢气作为稀释剂使用。

实施本发明时，其方法是可以用间歇式、半间歇式、或连续流通式中的任一种方法实施。也可以在液相、气相、气液混合相中的任一种形态下实施。从反应效率的观点考虑，优选用液相反应进行实施。作为催化剂的填充方式，可采用固定床、流动床、悬浊床、塔板层固定床等各种方式，也可以用任意方式实施。

对反应时间（流通反应中，滞留时间或催化剂接触时间）没有特殊限定，通常为0.1秒～30小时，优选0.5秒～15小时。反应后，利用过滤、提取、蒸馏等分离方法，将反应生成物与上述催化剂等分离

并回收。作为目的生成物双酚 A 通过从分离回收得到的回收物中，利用溶剂提取、蒸馏、碱处理、酸处理等逐次处理方法，或者将它们适当组合操作等的通常分离、精制法进行分离精制，而能够得到。另外，可以将未反应的原料进行回收，再循环回反应系统内使用。

间歇反应时，反应后、分离反应生成物，可以将回收的催化剂原样或其一部分或全部再生后，再次使用于反应中。以固定床或流动床流动反应方式进行实施时，由于供于反应，部分或全部催化剂会失去活性，或活性降低时，中断反应后，再生催化剂，再供于反应，另外连续或间断地取出一部分，再生后，循环回反应器再次使用。进而还可间断地将新催化剂供于反应器中。以移动床式流动反应进行实施时，与间歇反应同样，分离回收催化剂，若需要可再生后使用。

（实施例）

以下根据实施例，更具体地说明本发明。然而，本发明并不限于这些实施例。

实施例 1

（1）苯乙烯性聚合物的合成

向容器中加入 180ml 甲苯、45ml 苯乙烯、24ml 10%甲基铝氧烷（methyl aluminoxane）/甲苯溶液、3.6ml 0.5%茂基三氯化钛（cyclopentadienyltitanium trichloride）/甲苯溶液，在氮气氛围中，50℃下反应 2 小时。随后将回收的聚合物洗净、干燥。对得到的聚合物进行 ^{13}C-NMR 测定，确认该聚合物是间规聚苯乙烯。将 5mg 该聚合物以 10℃/分钟进行 DSC 测定，在 222℃下观察到 Tc（结晶化）峰。

（2）苯乙烯性聚合物的热处理

将充分干燥的苯乙烯性聚合物在氮气氛围下，200℃下保持 4 小时，随后在氮气氛围下放置冷却。

（3）苯乙烯性聚合物的磺化

加入 130g 硝基苯、10g（2）中热处理的苯乙烯性聚合物、50g 硫酸，在 80℃下反应 3 小时。反应后滤出树脂部分，用离子交换水充分洗净，再在 80℃下，减压干燥 24 小时，得到阳离子交换树脂 1。所得阳离子交换树脂 1 的酸量为 1.1 毫当量/g。将该阳离子交换树脂 1 用 CuKα 线进行 XRD 测定时，在 2θ 为 6.7、11.7、13.5、20.4 度时观察到

峰。结晶度为21%。

实施例2

加入130 g 硝基苯、10g实施例1中（2）得到的热处理后苯乙烯性聚合物、50 g硫酸，在80 ℃下反应6小时。反应后，滤出树脂部分，用离子交换水充分洗净，再在80℃下，减压干燥24小时，得到离子交换树脂2。所得阳离子交换树脂2的酸量为1.7毫当量/g。将该阳离子交换树脂2用CuKα线进行XRD测定时，在2θ为6.7、11.7、13.5、20.4度时观察到峰。结晶度为14.9%。

实施例3

除了用45ml苯乙烯和0.7ml 80%二乙烯基苯代替45ml苯乙烯以外，在与实施例1同样的条件下进行实施，得到阳离子交换树脂3。利用^{13}C-NMR测定热处理前的苯乙烯性聚合物，确认该聚合物是间规苯乙烯。对5mg热处理前的苯乙烯性聚合物，以10℃/分钟进行DSC测定时，在217℃ 时观察到Tc（结晶化）的峰。阳离子交换树脂3的酸量为3.7毫当量/g。对该阳离子交换树脂3，用CuKα线进行XRD测定时,在2θ为6.7、11.7、13.5、20.4度时观察到峰。结晶度为10.5%。

（比较例1）

（1）苯乙烯性聚合物的磺化

加入130g硝基苯、10g实施例1的（1）得到的苯乙烯性聚合物、50g硫酸，在80℃下反应3小时。反应后，滤出树脂部分，用离子交换水充分洗净，再在80℃下减压干燥24小时，得到阳离子交换树脂4。测定酸量为1.1毫当量/g。

（2）阳离子交换树脂4的热处理

将充分干燥的阳离子交换树脂4，在氮气氛围下，在200℃下保持4小时，随后在氮气氛围中放置冷却。对该热处理后的阳离子交换树脂4用CuKα线进行XRD测定时，未观察到明确的峰。

（比较例2）

除了使用充分进行洗净和干燥的大孔树脂（Amberlyst）31取代苯乙烯性聚合物以外，其他与实施例1的（2）同样进行热处理。对其用CuKα线进行XRD测定时，未观察到明确的峰。

实施例4

向 70ml 的耐压反应器内，加入 50g 蒸馏水、2g 实施例 1 中调制的阳离子交换树脂 1，用氮气将耐压反应器内加压到 5kg/cm^2 表压后，在 130℃下加热搅拌 18 小时。随后冷却到室温，释放压力后，全部取出内装物，用孔径 0.1μm 的薄膜滤器过滤后，分别测定滤液和残余的酸量。其结果，从滤液中检测出加入的酸量约为 1.1%，从残余中检测出残存酸量.

实施例 5

除了使用实施例 2 调制的阳离子交换树脂 2 代替阳离子交换树脂 1 以外，其他与实施例 4 同样进行操作。其结果从滤液中检测出加入的酸量约为 1.0%，从残余中检测出残存酸量。

实施例 6

除了使用实施例 3 调制的阳离子交换树脂 3 代替阳离子交换树脂 1 以外，其他与实施例 4 同样进行操作。其结果从滤液中检测出加入的酸量约为 0.7%，从残余中检测出残存酸量。

（比较例 3）

除了使用比较例 1 调制的阳离子交换树脂 4 代替阳离子交换树脂 1 以外，其他与实施例 4 同样进行操作。其结果从滤液中检测出加入的酸量约为 3.0%，从残余中检测出残存酸量。

（比较例 4）

除了使用充分进行洗净和干燥的大孔树脂（Amberlyst）31 代替阳离子交换树脂 1 以外，其他与实施例 4 同样进行操作。其结果从滤液中检测出加入的酸量约为 2.0%，从残余中检测出残存酸量。

实施例 7

阳离子交换树脂的改性

将 5g 实施例 3 中得到的阳离子交换树脂 3 分散在 100ml 离子交换水中，边搅拌，边在 1 小时内滴加任意量 0.85%氨基乙硫醇盐酸盐溶液。随后，在室温下搅拌 5 小时后，滤出树脂部分，用离子交换水充分洗净，再在 80℃下减压干燥 24 小时，得到改性阳离子交换树脂 A。（此处得到的改性阳离子交换树脂 A 是 35%的磺酸基与氨基乙硫醇结合得到的改性阳离子交换树脂。）

实施例 8

向 70ml 的耐压反应器内，加入 1.59g 丙酮和 28.41g 苯酚，并加入 0.75g 实施例 7 中调制的改性阳离子交换树脂 A，用氮气使耐压反应器内加压到 5kg/cm^2 表压后，在反应温度 75℃下加热搅拌 2 小时，进行反应。反应结束后冷却到室温，释放压力后取出反应液，利用液相色谱进行定量分析。其结果示于表 1。

实施例 9

除了加入 20.66g 苯酚，反应温度变为 85℃以外，其他与实施例 8 同样进行反应。结果示于表 1。

实施例 10

除了加入 12.91g 苯酚，反应温度变为 100℃以外，其他与实施例 8 同样进行反应。结果示于表 1。

表 1

	丙酮加入量 (g)	苯酚加入量 (g)	反应温度 (℃)	丙酮转化率 (%)	双酚 A 选择率(%)
实施例 8	1.59	28.41	75	65.2	92.8
实施例 9	1.59	20.66	85	61.5	90.9
实施例 10	1.59	12.91	100	64.4	86.8

（比较例 5）

除了使用将 35%市售的大孔树脂（Amberlyst）31 的磺酸基用氨基乙硫醇进行离子交换得到的改性大孔树脂（Amberlyst）31，作为催化剂以外，其他在与实施例 8 相同的条件下进行反应。其结果示于表 2。

（比较例 6）

除了使用将 35%市售的大孔树脂（Amberlyst）31 的磺酸基用氨基乙硫醇进行离子交换得到的改性大孔树脂（Amberlyst）31，作为催化剂以外，其他在与实施例 9 相同的条件下进行反应。其结果示于表 2。

（比较例 7）

除了使用将 35%市售的大孔树脂（Amberlyst）31 的磺酸基用氨基乙硫醇进行离子交换得到的改性大孔树脂（Amberlyst）31，作为催化剂以外，其他在与实施例 10 相同的条件下进行反应。其结果示于表 2。

表 2

	丙酮加入量(g)	苯酚加入量(g)	反应温度(℃)	丙酮转化率(%)	双酚 A 选择率(%)
比较例 5	1.59	28.41	75	62.8	91.4
比较例 6	1.59	20.66	85	48.4	88.4
比较例 7	1.59	12.91	100	61.1	81.1

实施例 11

将在实施例 10 中用作催化剂的改性阳离子交换树脂 A，通过反应后过滤而取出，再次加入原料，在相同条件下进行反应。结果示于表 3。

实施例 12

将在实施例 11 中用作催化剂的改性阳离子交换树脂 A，再通过反应后过滤而取出，再次加入原料，在相同条件下进行反应。结果示于表 3。

实施例 13

将在实施例 11 和 12 中用作催化剂的改性阳离子交换树脂 A，再通过反应后过滤而取出，再次加入原料，在相同条件下进行反应。结果示于表 3。

表 3

	催化剂再利用次数	丙酮加入量(g)	苯酚加入量(g)	反应温度(℃)	丙酮转化率(%)	双酚 A 选择率(%)
实施例 11	第 1 次	1.59	12.91	100	63.5	86.5
实施例 12	第 2 次	1.59	12.91	100	65.0	87.2
实施例 13	第 3 次	1.59	12.91	100	64.0	87.0

（比较例 8）

将在比较例 7 中用作催化剂的改性大孔树脂（Amberlyst）31，反应后过滤取出，再次加入原料，在相同条件下进行反应。结果示于表 4。

（比较例 9）

将在比较例 8 中再次用作催化剂的改性大孔树脂（Amberlyst）31，再次反应后过滤而取出，再次加入原料，在相同条件下进行反应，结

果示于表 4。

（比较例 10）

将比较例 8 和 9 中再一次用作催化剂的改性大孔树脂（Amberlyst）31，再次反应后过滤取出，再次加入原料，在相同的条件下，进行反应。结果示于表 4。

表 4

	催化剂再利用次数	丙酮加入量(g)	苯酚加入量(g)	反应温度(℃)	丙酮转化率(%)	双酚 A 选择率(%)
比较例 8	第 1 次	1.59	12.91	100	59.5	80.0
比较例 9	第 2 次	1.59	12.91	100	57.8	80.5
比较例 10	第 3 次	1.59	12.91	100	55.0	79.5

实施例 14

向 70ml 的耐压反应器内，加入 1.59g 丙酮和 28.41g 苯酚以及 0.75g 实施例 3 中调制的阳离子交换树脂 3，再加入 3-巯基丙酸，使其浓度达到 3000ppm 后，用氮气使耐压反应器内加压到 5kg/cm^2 表压，在 75℃的反应温度下，加热搅拌反应 2 小时，进行反应。反应结束后，冷却到室温，释放压力后取出反应液，用液相色谱法进行定量分析。结果示于表 5。

实施例 15

除了加入 20.66g 苯酚，反应温度变为 85℃以外，其他与实施例 14 同样进行反应。结果示于表 5。

表 5

	丙酮加入量(g)	苯酚加入量(g)	反应温度(℃)	丙酮转化率(%)	双酚 A 选择率(%)
实施例 14	1.59	28.41	75	81.2	93.9
实施例 15	1.59	20.66	85	79.4	90.5

（比较例 11）

除了使用市售的大孔树脂（Amberlyst）31 代替实施例 1 调制的阳离子交换树脂，作为催化剂以外，其他在与实施例 14 同样的条件下，进行反应。结果示于表 6。

（比较例 12）

除了使用市售的大孔树脂（Amberlyst）31 代替实施例 1 调制的阳离子交换树脂，作为催化剂以外，其他在与实施例 15 同样的条件下，进行反应。结果示于表 6。

表 6

	丙酮加入量 (g)	苯酚加入量 (g)	反应温度 (℃)	丙酮转化率 (%)	双酚 A 选择率(%)
比较例 11	1.59	28.41	75	81.0	91.5
比较例 12	1.59	20.66	85	77.9	87.3