

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年11月22日 (22.11.2007)

PCT

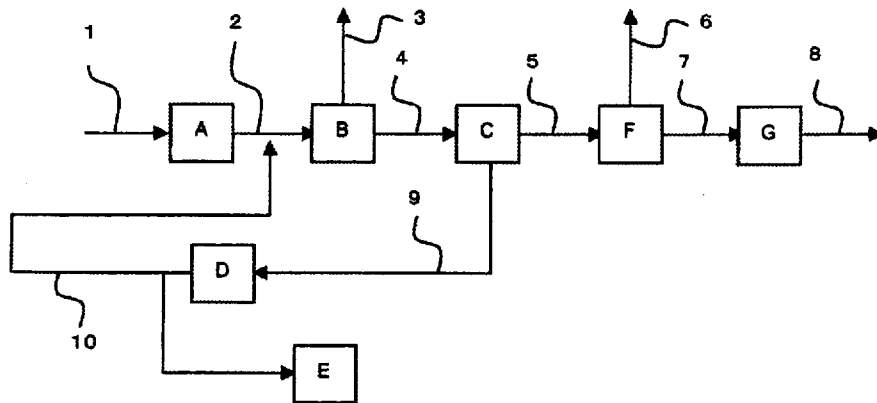
(10) 国際公開番号  
WO 2007/132575 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 37/82 (2006.01) C07C 39/16 (2006.01)  
B01D 9/02 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
C07C 37/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051087
- (22) 国際出願日: 2007年1月24日 (24.01.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-138103 2006年5月17日 (17.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉富 一之 (YOSHITOMI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 児玉 正宏 (KODAMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 増田 修一 (MASUDA, Shuichi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 小比類巻 潤 (KOHIRUIMAKI, Jun) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 山崎 北斗 (YAMASAKI, Hokuto) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 プリデストーン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING HIGH-PURITY BISPHENOL A AND PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: 高純度ビスフェノールAの製造方法及び製造設備



(57) Abstract: A process for producing bisphenol A which comprises: (A) a condensation reaction step in which phenol is condensed with acetone in the presence of an acid catalyst; (B) a concentration step in which the reaction mixture is concentrated; (C) a crystallization/solid-liquid separation step in which the concentrated reaction mixture is cooled to thereby separate a bisphenol A/phenol adduct from a mother liquor; (D) an isomerization step in which the mother liquor is wholly isomerized with an isomerization catalyst and the liquid resulting from the isomerization is circulated to the step (A) and/or step (B); (E) a recovery step in which the bisphenol A/phenol adduct is optionally recovered from part of the liquid resulting from the isomerization in the step (D); (F) an adduct decomposition step in which the phenol is removed from the adduct obtained in the step (C) to obtain a melt of bisphenol A; and (G) a granulation step in which the molten bisphenol A is granulated to produce prills as a product. The step (D) includes a free-acid removal step in which the free acid present in the mother liquor or liquid resulting from the isomerization is removed.

(57) 要約: (A) フェノールとアセトンとを酸性触媒の存在下、縮合反応させる縮合反応工程、(B) 反応混合物を濃縮する濃縮工程、(C) 濃縮された反応混合物を冷却することによりビスフェノールAとフェノールとの付加物と母液とに分離する晶析・固液分離工程、(D) 母液の全量を異性化触媒で異性化処理し、異性化処理液を工程(A)及び/又は工程(B)に循環させる異性化工程、必要に応じて、(E) 工程(D)で処理された異性化処理液の一部からビスフェノールAとフェノールとの付加物を回収する回収工程、(F) 工程(C)で得られた付加物からフェノールを除去し、ビスフェノールA溶液とするアダクト分解工程、及び(G) ビスフェノールA溶液を造粒し、

[続葉有]

WO 2007/132575 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 高純度ビスフェノールAの製造方法及び製造設備

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ビスフェノールAの製造工程の一つである異性化工程において、縮合反応工程で用いた酸性触媒及び晶析・固液分離工程で得られた母液の全量を異性化処理する異性化工程で用いた異性化触媒から流出する微量の遊離酸を除去することにより、高品質の、特に透明性(色相)に優れたビスフェノールAを製造する方法及び該ビスフェノールAの製造設備に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、エンジニアリングプラスチックとして需要が伸びているポリカーボネートは、特に、光ディスク用基板材などの光学材料として需要が急速に伸びている。

光学材料として用いられるポリカーボネートは、限りなく透明(低い色相)であることが求められており、当然、原料であるビスフェノールAに対しても同じことが求められている。

ビスフェノールAは、通常、アセトンと大過剰のフェノールとを酸性触媒の存在下に反応させることにより製造される。酸性触媒としては、強酸性陽イオン交換樹脂が代表的である。反応混合物は、ビスフェノールAの他に、未反応フェノール、未反応アセトン、反応生成水及び着色物質等の反応副生物を含んでいる。この反応混合物は、通常、未反応アセトン、反応生成水を蒸発除去し、晶析・固液分離操作により母液と結晶とに分離・精製される。得られた母液は、大量のフェノールを含むので反応工程に反応原料として再び循環される製造方法が知られている(製造方法1)。また、未反応アセトン、反応生成水を蒸発除去した後、蒸発したフェノールを反応工程に循環させるとともに、晶析・固液分離工程で得られた母液を酸性触媒で異性化処理し、得られた異性化処理液を、未反応アセトン、反応生成水を蒸発除去した後の反応混合物に循環する製造方法も知られている(製造方法2)。

何れの製造方法においても、母液を繰り返し循環させることにより、反応混合物中には用いた酸性触媒から流出する微量の遊離酸が濃縮され、蓄積されることとなる。

この遊離酸、特にスルホン酸は、着色物質を生成させ製品ビスフェノールAの色相悪化を引き起こす原因となり、又は熱分解を引き起こす原因ともなっている。

[0003] 特許文献1, 2には、フェノールとアセトンとを反応させてビスフェノールAを生成させ、得られた反応生成液からビスフェノールAをビスフェノールAとフェノールとのアダクトの形態で除去した後の母液を塩基性イオン交換樹脂と接触させる工程を設け、ビスフェノールAの熱分解を防止する方法が開示されている。

しかしながら、この方法は、母液を酸性触媒にて異性化处理する製造方法2においては、異性化のための酸性触媒から流出する遊離酸を除去することができない。

また、特許文献3には、前記製造方法1において、弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いた遊離酸除去工程を反応工程の入口、出口及び晶析工程で分離された母液を反応工程へ循環する循環ラインに設置し、反応工程で用いた酸性触媒から流出する遊離酸を除去して高品位ビスフェノールA製造のためのビスフェノールAとフェノールとの結晶アダクトの製造方法が開示されている。

特許文献4には、フェノールとアセトンとを反応させてビスフェノールAを生成させる反応工程(A)において、フェノール化合物を用いる前にフェノール化合物の少なくとも一部を強酸性カチオン交換樹脂及び強塩基性アニオン樹脂と接触させ、及び／又は母液を反応混合物に循環させる前に反応混合物の少なくとも一部及び／又は母液の少なくとも一部を強酸性カチオン交換樹脂及び強塩基性アニオン樹脂と接触させるビスフェノールAの製造方法が開示されている。

しかしながら、これら特許文献1～4には、異性化工程を含む製造方法2についてはなんら言及されておらず、さらに、該異性化工程に遊離酸除去工程を設けることについてもなんら開示がない。

[0004] 特許文献1:特開平1-156937号公報

特許文献2:特開平5-201905号公報

特許文献3:特開2001-306813公報

特許文献4:特開平6-9468号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、高品質の、特に透明性(色相)に優れたビスフェノールAを製造する方法及び該ビスフェノールAの製造設備を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた。その結果、異性化反応工程に遊離酸除去工程を設けて母液又は異性化処理液中の遊離酸を除去することにより、高品質の、特に透明性(色相)に優れたビスフェノールAを製造することができることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

[0007] すなわち、本発明は、

(1) (A) 過剰量のフェノールとアセトンとを酸性触媒の存在下、縮合反応させる縮合反応工程、(B) 工程(A)で得られた反応混合物を濃縮する濃縮工程、(C) 工程(B)で得られた濃縮された反応混合物を冷却することによりビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、該付加物と母液に分離する晶析・固液分離工程、(D) 工程(C)で得られた母液の全量を異性化触媒で異性化処理し、異性化処理液を工程(A)及び/又は工程(B)に循環させる異性化工程、(F) 工程(C)で得られたビスフェノールAとフェノールとの付加物からフェノールを除去し、ビスフェノールA熔融液とするアダクト分解工程、及び(G) 工程(F)で得られるビスフェノールA熔融液を造粒し、製品プリルとする造粒工程を有するビスフェノールAの製造工程において、

前記工程(D)に、遊離酸除去工程を設けて母液又は異性化処理液中に存在する遊離酸を除去することを特徴とするビスフェノールAの製造方法、

(2) (A) 過剰量のフェノールとアセトンとを酸性触媒の存在下、縮合反応させる縮合反応工程、(B) 工程(A)で得られた反応混合物を濃縮する濃縮工程、(C) 工程(B)で得られた濃縮された反応混合物を冷却することによりビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、該付加物と母液に分離する晶析・固液分離工程、(D) 工程(C)で得られた母液の全量を異性化触媒で異性化処理し、異性化処理液の一部を工程(B)に循環させる異性化工程、(E) 工程(D)で処理された異性化処理液の残部からビスフェノールAとフェノールとの付加物を回収する回収工程、(F) 工程(C)で得られたビスフェノールAとフェノールとの付加物からフェノールを除去し、ビスフェノールA熔融液とするアダクト分解工程、及び(G) 工程(F)で得られるビスフェノールA熔融

液を造粒し、製品プリルとする造粒工程を有するビスフェノールAの製造工程において、

前記工程(D)に、遊離酸除去工程を設けて母液又は処理液中に存在する遊離酸を除去することを特徴とするビスフェノールAの製造方法、

(3)異性化処理前の母液を遊離酸除去工程に通して遊離酸を除去する上記(1)又は(2)に記載のビスフェノールAの製造方法、

(4)異性化触媒に母液を通液して異性化処理した異性化処理液を遊離酸除去工程に通して遊離酸を除去する上記(1)又は(2)に記載のビスフェノールAの製造方法、

(5)遊離酸除去工程において、遊離酸の除去を陰イオン交換樹脂を用いて行う上記(1)～(4)のいずれか1項に記載のビスフェノールAの製造方法、

(6)遊離酸除去工程において、遊離酸の除去を陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合物を用いて行う上記(1)～(4)のいずれか1項に記載のビスフェノールAの製造方法、

(7)陰イオン交換樹脂が、弱塩基性陰イオン交換樹脂である上記(5)又は(6)に記載のビスフェノールAの製造方法、

(8)陽イオン交換樹脂が、強酸性陽イオン交換樹脂である上記(6)に記載のビスフェノールAの製造方法、

(9)遊離酸除去工程において、0.01～1質量%の水分の存在下で遊離酸除去を行う上記(1)～(8)のいずれか1項に記載のビスフェノールAの製造方法、

(10)上記(1)又は(2)に記載のビスフェノールAの製造工程において、異性化工程(D)に、母液又は異性化処理液中に存在する遊離酸を除去するための遊離酸除去手段を備えたことを特徴とするビスフェノールAの製造設備、  
である。

#### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明を実施する場合のフローシートの一例を示したものである。

#### 符号の説明

[0009] A:縮合反応工程、B:濃縮工程、C:晶析・固液分離工程、D:異性化工程及び遊離酸除去工程、E:回収工程、F:アダクト分解工程、G:造粒工程、

1:原料アセトンとフェノール、2:反応混合物、3:未反応アセトン、反応生成水、フェノール等、4:濃縮液、5:結晶アダクト、6:フェノール、7:ビスフェノールA溶融物、8:製品ビスフェノールAプリル、9:母液、10:異性化処理液

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のビスフェノールAの製造方法は、異性化工程の上流又は下流に遊離酸除去工程を設けることにより縮合反応工程で用いた酸性触媒及び異性化工程で用いた異性化触媒から流出する微量の遊離酸を除去することを特徴とする。

[0011] 本発明のビスフェノールAの製造方法は、

(A)過剰量のフェノールとアセトンとを酸性触媒の存在下、縮合反応させる縮合反応工程、(B)縮合反応工程(A)で得られた反応混合物を濃縮する濃縮工程、(C)濃縮工程で得られた濃縮液を冷却することによりビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、該付加物と母液とに分離する晶析・固液分離工程、(D)遊離酸除去工程を有し、母液の全量を異性化触媒で異性化処理する異性化工程、必要に応じて、(E)異性化工程で処理された異性化処理液の一部からビスフェノールAを回収する回収工程、(F)晶析・固液分離工程で得られたビスフェノールAとフェノールとの付加物からフェノールを除去し、ビスフェノールA溶融液とするアダクト分解工程、(G)ビスフェノールA溶融液を造粒し、製品プリルとする造粒工程等からなる。

[0012] 以下、各工程について詳細に説明する。

(A)縮合反応工程

原料のフェノールとアセトンは、化学量論的にフェノール過剰で反応させる。フェノールとアセトンとのモル比は、通常、フェノール/アセトン=3~30、好ましくは、5~20の範囲である。反応温度は、通常、50~100℃、反応圧力は、通常、常圧~1.5 MPa、好ましくは常圧~0.6 MPaで行われる。触媒としては、通常、スルホン酸型等の強酸性陽イオン交換樹脂が用いられる。さらに、強酸性陽イオン交換樹脂触媒の一部をメルカプトアルキルアミン等の助触媒で中和した触媒を用いることもできる。例えば、2-メルカプトエチルアミン、3-メルカプトプロピルアミン、N,N-ジメチル-3-メルカプトプロピルアミン、N,N-ジ-n-ブチル-4-メルカプトブチルアミン、2,2-ジメチルチアゾリジン等でスルホン酸基の5~30モル%が中和されたものが挙

げられる。

[0013] フェノールとアセトンとの原料液の縮合反応は、連続方式でしかも押し流れ方式である固定床流通方式又は懸濁床回分方式で行われる。固定床流通方式の場合、反応器に供給する原料液の液空間速度(LHSV)は、 $0.2 \sim 50 \text{hr}^{-1}$ 程度である。また、懸濁床回分方式で行う場合、反応温度、反応圧力によっても異なるが、一般的に、該原料液に対して20～100質量%の範囲の樹脂触媒量であり、反応時間は、0.5～5時間程度である。

[0014] (B)濃縮工程

縮合反応工程からの反応混合物は、通常、二段階の工程で濃縮される。第一濃縮工程において、減圧蒸留等の方法により未反応アセトン、反応生成水等が除かれる。減圧蒸留は、温度 $30 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度、圧力 $13 \sim 67 \text{kPa}$ 程度で実施される。続いて、第二濃縮工程において、フェノールを留去し、ビスフェノールAの濃度を調整する。この際のビスフェノールAの濃度は20～60質量%程度とすることが好ましい。ビスフェノールAの濃度が20質量%よりも小さい場合には収率が低くなり、また、60質量%より大きくなると固化温度が高くなって、固化しやすくなり、移送不可能になるという問題が起こる。従って、通常は第一濃縮工程において反応混合液を予め濃縮することにより前記濃度に調整する。この第二濃縮工程は、通常、圧力 $4 \sim 40 \text{kPa}$ 程度、温度 $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 程度の条件下で実施することが好ましい。

[0015] (C)晶析・固液分離工程

濃縮工程からの濃縮液は、通常、 $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 程度から $35 \sim 60^\circ\text{C}$ 程度までに冷却され、ビスフェノールAとフェノールとの付加物(結晶アダクト)を晶析し、スラリー状になる。濃縮液の冷却は、外部熱交換器や、晶析缶に加えられる水の蒸発による潜熱によって除熱される。次にスラリー状の液は固液分離される。この晶析・固液分離工程で得られる母液の組成は、通常、フェノールが65～85質量%、ビスフェノールAが10～20質量%、2, 4'-異性体等の副生物が5～15質量%であり、2, 4'-異性体等の不純物を多く含んでいる。該母液全量は、次ぎの工程の異性化処理工程で、2, 4'-異性体をビスフェノールAに転換するとともに、該母液中に含まれているフェノールとビスフェノールAを回収する。

スラリー状の反応混合物を固液分離することにより分離されたビスフェノールAとフェノールとの結晶アダクトは、次にアダクト分解工程に送られてフェノールを除去することによって高純度のビスフェノールAが得られる。

[0016] 固液分離機のフィルター表面にろ過されて堆積された結晶アダクトを主成分とする固体成分は、洗浄液による洗浄に付される。洗浄液としては、蒸発して回収したフェノール、原料フェノール、水、水-フェノール混合液の他、ビスフェノールAの飽和フェノール溶液と同じものも使用できる。使用される洗浄液の量は多い方が、洗浄効率の点では良いが、結晶アダクトの再溶解ロス、洗浄液の循環、回収、再使用の観点から自ずと上限があり、通常は、質量基準で結晶量の0.1~10倍程度が最も効率的である。

なお、晶析・固液分離の後に結晶アダクトを再溶解し、再度晶析と固液分離を繰り返しても良い。この晶析と固液分離を多段で繰り返すことによりアダクト結晶内に取り込まれた不純物が順次減少して行く。この場合、再溶解の溶解液ならびに固液分離で得られるアダクトを主成分とする固体成分の洗浄液としては、蒸発して回収したフェノール、原料フェノール、水、水-フェノール混合液の他、ビスフェノールAの飽和フェノール溶液と同じものを各段で使用できる。また、再度の晶析と固液分離で得られた母液は、前段の晶析工程にリサイクルすることもできる。

[0017] (D) 異性化工程

晶析・固液分離工程で得られる液相部(母液)は、次に異性化工程に全量供給され、母液中の反応副生物を異性化処理する。また、遊離酸除去工程によって母液中の遊離酸を除去する。この異性化処理液の大部分は、反応工程(A)及び/又は濃縮工程(B)に、好ましくは濃縮工程(B)に再循環される。また、必要に応じて、異性化処理液の一部は、不純物の蓄積を防ぐために抜き出され、排出液として回収工程に送られる。

異性化処理は、触媒として、通常、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が用いられ、反応温度50~100℃程度で、連続式でしかも押し流れ方式である固定床流通方式の場合、液空間速度(LHSV)は0.2~50hr<sup>-1</sup>程度で行われる。

[0018] 本発明における遊離酸除去工程は、異性化工程の上流側もしくは下流側のいずれ

に設けてもよい。

本発明の遊離酸除去工程において使用されるイオン交換樹脂としては、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂が用いられ、陽イオン交換樹脂としては強酸性イオン交換樹脂が、陰イオン交換樹脂としては強塩基性イオン交換樹脂及び弱塩基性イオン交換樹脂が用いられる。

強酸性陽イオン交換樹脂は、官能基にスルホン酸基( $\text{RSO}_3^- \text{H}^+$ )を持ち、弱酸性陽イオン交換樹脂は官能基にカルボン酸基( $\text{R-COO}^- \text{H}^+$ )、ホスホン酸基( $\text{R-P}(\text{O})(\text{O}^- \text{H}^+)_2$ )、ホスフィン酸基( $\text{R-PH}(\text{O})(\text{O}^- \text{H}^+)$ )、亜ひ酸基( $\text{R-OAsO}^- \text{H}^+$ )、フェノキシド基( $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{O}^- \text{H}^+$ )を持ったものなどが知られているが、スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂が一般的で好ましい。

また、強塩基性陰イオン交換樹脂は、第4級アンモニウム塩基( $\text{R-N}^+ \text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$ )又は第3級スルホニウム基( $\text{R-S}^+ \text{R}_1 \text{R}_2$ )を官能基として持つものである。

市販品としては、バイエル社製レバチット(登録商標)MP-62、R&H社製アンバーリスト(登録商標)A26があげられる。

[0019] 弱塩基性陰イオン交換樹脂は、第1～3級アミンを官能基として持つものを挙げることであり、市販品としては、三菱化学株式会社製ダイヤイオン(登録商標)WA-20、21、30、R&H社製A21があげられる。

なお、強塩基性陰イオン交換樹脂を遊離酸除去工程に用いる場合の温度としては、40～80℃が好ましい。40℃より低いと遊離酸除去工程においてビスフェノールAの析出が懸念され、80℃を越えると官能基の脱離が発生する。

また、弱塩基性イオン交換樹脂を用いる場合の温度としては、40～100℃が好ましく、60～80℃が更に好ましい。40℃より低いと遊離除去工程においてビスフェノールAの析出が懸念され、100℃を越えると官能基の脱離が発生する。

遊離酸除去工程に用いられる陰イオン交換樹脂としては、水分量を0.01～1質量%に調整された母液に該イオン交換樹脂を接触させることが好ましく、更には0.1～0.7質量%が好ましい。0.01質量%未満では母液中の不純物が該イオン交換樹脂内細孔を閉塞させ、触媒寿命が短くなる恐れがあり、一方、1質量%よりも高いと極性物質である水が、陽イオン電子の動きを活発化させ、陰イオン交換樹脂での捕集

能力が低下し触媒寿命が短くなる恐れがある。

母液中の水分濃度の調整は、母液に水を添加してもよいし、晶析・固液分離工程(C)において、晶析に水を添加した真空蒸発晶析法を採用した場合に存在する母液中の水(3~7質量%)を蒸発操作により、所望の水分濃度に低減させて調整してもよい。

[0020] 陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を混合して遊離酸除去工程に用いる場合の混合割合としては特に限定されないが体積比で陽イオン交換樹脂:陰イオン交換樹脂が1:5~5:1の割合で混合すれば良い。

なお、本発明で用いる陰イオン交換樹脂としては弱塩基性陰イオン交換樹脂が好ましい。

遊離酸除去工程において、連続式でしかも押し出し流れ方式である固定床流通方式の場合、液空間速度(LHSV)は、 $0.02 \sim 20 \text{hr}^{-1}$ が好ましい。

[0021] 本発明のビスフェノールAの製造設備は、母液又は異性化処理液中に存在する遊離酸を除去するための遊離酸除去手段を備えたことを特徴とする。該遊離酸除去手段も、上記遊離酸除去工程において使用されるイオン交換樹脂と同様のイオン交換樹脂が用いられ、該イオン交換樹脂としては、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂が挙げられる。陽イオン交換樹脂としては、強酸性イオン交換樹脂が、陰イオン交換樹脂としては、強塩基性イオン交換樹脂及び弱塩基性イオン交換樹脂が用いられる。

[0022] (E)回収工程

異性化工程から送られてきた一部の異性化処理液には、ビスフェノールAが15~20質量%程度、2, 4'-異性体等の副生物が5~10質量%程度含まれている。

この異性化処理液は、濃縮した後、フェノールの存在下で、冷却することによりビスフェノールAとフェノールとの付加物(結晶アダクト)を晶析させ、固液分離後、該結晶アダクトは溶融後、濃縮工程および/又は晶析・固液分離工程に再循環される。固液分離後の母液は、フェノールを回収後、処理される。

[0023] (F)アダクト分解工程

上記の(C)晶析・固液分離工程において、固液分離により回収された結晶アダクト

は、アダクト分解工程においてフェノールを除去して高純度ビスフェノールAとなる。例えば、一般的には、該結晶アダクトを100～160℃程度で加熱溶融することによりビスフェノールAとフェノールとに分解し、この溶融液から蒸発缶などによって大部分のフェノールを除去し、更に、スチームストリッピングによって残存するフェノールを除去することによって、ビスフェノールA溶融物が得られる。

[0024] (G) 造粒工程

アダクト分解で得られた溶融ビスフェノールAは、造粒塔の塔頂に送液され、塔頂に設置されたノズルプレートに設けられた多数の孔より噴霧される。噴霧された溶融液は、造粒塔の塔底から上昇する循環ガスにより冷却され、塔底よりプリルと呼ばれる粒子状の固体として抜き出され、製品ビスフェノールAとなる。

実施例

[0025] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこの例によってな  
んら限定されるものではない。

[0026] 参考例

陽イオン交換樹脂〔三菱化学(株)製、「ダイヤイオン(登録商標)SK104H」〕を2-メルカプトエチルアミンにて20モル%部分中和したものを充填した固定床反応塔に、モル比10:1のフェノールとアセトンを連続的にLHSV $3\text{hr}^{-1}$ で通液し、75℃で反応を行った。得られた反応混合液を減圧蒸留塔に導入し、塔底温度170℃、圧力67kPaの条件で減圧蒸留し、未反応アセトン、反応生成水等を除去した後、更に温度130℃、圧力14kPaの条件で減圧蒸留し、フェノールを留去させ、ビスフェノールA濃度が40質量%になるまで濃縮し、フェノール・ビスフェノールAの濃縮液を得た。

次に、この濃縮液に水を加え、2kPa(15Torr)に減圧された晶析槽にて45℃に保持することにより晶析を行い、得られたスラリー溶液を水平ベルトフィルターでろ過した後、得られたアダクト結晶を洗浄比0.4(対湿潤アダクト結晶)で蒸発回収したフェノールを用いて2回洗浄を行った。得られたアダクト結晶は、再結晶操作を行った。

[0027] 水平ベルトフィルターでろ過した液(晶析母液)には、水分が5質量%存在しているため、蒸留塔にて母液中の水分濃度を0.5質量%に調整を行った。水分濃度が調整された母液は、全量、陽イオン交換樹脂(三菱化学(株)製、「ダイヤイオン(登録商

標)SK104H))が充填された異性化反応器に反応温度75°C、LHSV=1hr<sup>-1</sup>にて供給した。

なお、異性化処理された母液の8割を前記ビスフェノールA濃度を40質量%に調整するため減圧蒸留塔の上流に循環し、2割を回収工程に送液した。

水平ベルトフィルターでろ過して得られたアダクト結晶に、蒸発回収フェノールと再結晶工程での母液を加え、90°Cに加熱してビスフェノールA45質量%を含む溶液を調製し、10ミクロンサイズのフィルターにてろ過し、再び水を加え、5.33kPa(40Torr)で50°Cの条件で、再結晶を行い、得られたスラリー溶液を2段押出型遠心分離機(400G)に供給し、洗浄比0.4(対湿潤アダクト結晶)の原料フェノールにより洗浄を行い、湿潤アダクト結晶を得た。得られた湿潤アダクトを130°Cにて加熱溶解し、脱フェノールした後、噴霧造粒塔にて造粒し、粒状ビスフェノールAを製品として得た。

得られた粒状ビスフェノールAを空気雰囲気下で175°C、4時間加熱し、APHA標準色を用い、目視にて色相を評価した結果、APHA40であった。

#### [0028] 実施例1

水平ベルトフィルターを用いた固液分離工程で得られ、蒸留塔にて母液中水分濃度を0.5質量%に調整した母液を異性化処理する前に、弱塩基性陰イオン交換樹脂(R&H社製「アンバーリスト(登録商標)A21」)が充填された遊離酸除去塔に反応温度75°C、LHSV=1hr<sup>-1</sup>にて処理した以外は、参考例と同様の操作を行い、製品ビスフェノールAを製造した。得られたビスフェノールAの色相は、APHA15であり、その品質を1年間保持することができた。

#### [0029] 実施例2

水平ベルトフィルターを用いた固液分離工程で得られ、蒸留塔にて母液中水分濃度を0.5質量%に調整した母液を異性化処理した後に、弱塩基性陰イオン交換樹脂(R&H社製「アンバーリスト(登録商標)A21」)が充填された遊離酸除去塔に反応温度75°C、LHSV=1hr<sup>-1</sup>にて処理した以外は、参考例と同様の操作を行い、製品ビスフェノールAを製造した。得られたビスフェノールAの色相は、APHA15であり、その品質を1年間保持することができた。

#### [0030] 実施例3

水平ベルトフィルターを用いた固液分離工程で得られ、蒸留塔にて母液中水分濃度を0.5質量に調整した母液を異性化処理する前に、強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化学製「ダイヤイオン(登録商標)SK-104H」)と弱塩基性陰イオン交換樹脂(R&H社製「アンバーリスト(登録商標)A21」)とを体積比1:1で混合充填された遊離酸除去塔に反応温度75°C、LHSV=1hr<sup>-1</sup>にて処理した以外は、参考例と同様の操作を行い、製品ビスフェノールAを製造した。得られたビスフェノールAの色相は、APH A15であり、その品質を1年間保持することができた。

[0031] 実施例4

水平ベルトフィルターを用いた固液分離工程で得られ、蒸留塔にて母液中水分濃度を0.5質量%に調整した母液を異性化処理した後に、強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化学製「ダイヤイオン(登録商標)SK-104H」)と弱塩基性陰イオン交換樹脂(R&H社製「アンバーリスト(登録商標)A21」)とを体積比1:1で混合充填した遊離酸除去塔に反応温度75°C、LHSV=1hr<sup>-1</sup>にて処理した以外は、参考例と同様の操作を行い、製品ビスフェノールAを製造した。得られたビスフェノールAの色相は、APH A15であり、その品質を1年間保持することができた。

[0032] 比較例1

遊離酸除去塔を用いない以外は実施例1と同様にして製品ビスフェノールAを製造した。得られたビスフェノールAの色相はAPHA40であった。

[0033] 比較例2

反応塔の出口に遊離酸除去塔を設けた以外は実施例1と同様にして、製品ビスフェノールAを製造した。得られたビスフェノールAの色相は、APHA35であった。

### 産業上の利用可能性

[0034] 本発明は、ビスフェノールAの製造工程の一つである異性化工程において、縮合反応工程で用いた酸性触媒及び晶析・固液分離工程で得られた母液の全量を異性化処理する異性化工程で用いた異性化触媒から流出する微量の遊離酸を除去することにより、高品質の、特に透明性(色相)に優れたビスフェノールAを製造する方法及び該ビスフェノールAの製造設備を提供する。

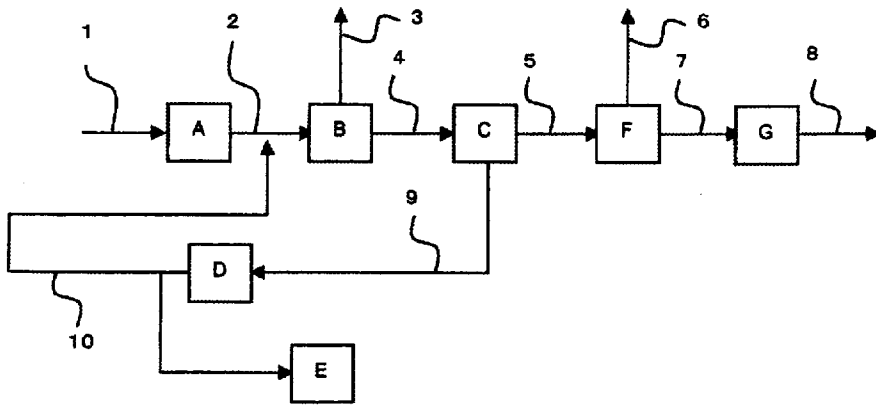
## 請求の範囲

- [1] (A) 過剰量のフェノールとアセトンとを酸性触媒の存在下、縮合反応させる縮合反応工程、(B) 工程(A)で得られた反応混合物を濃縮する濃縮工程、(C) 工程(B)で得られた濃縮された反応混合物を冷却することによりビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、該付加物と母液に分離する晶析・固液分離工程、(D) 工程(C)で得られた母液の全量を異性化触媒で異性化処理し、異性化処理液を工程(A)及び／又は工程(B)に循環させる異性化工程、(F) 工程(C)で得られたビスフェノールAとフェノールとの付加物からフェノールを除去し、ビスフェノールA熔融液とするアダクト分解工程、及び(G) 工程(F)で得られるビスフェノールA熔融液を造粒し、製品プリルとする造粒工程を有するビスフェノールAの製造工程において、  
前記工程(D)に、遊離酸除去工程を設けて母液又は異性化処理液中に存在する遊離酸を除去することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
- [2] (A) 過剰量のフェノールとアセトンとを酸性触媒の存在下、縮合反応させる縮合反応工程、(B) 工程(A)で得られた反応混合物を濃縮する濃縮工程、(C) 工程(B)で得られた濃縮された反応混合物を冷却することによりビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、該付加物と母液に分離する晶析・固液分離工程、(D) 工程(C)で得られた母液の全量を異性化触媒で異性化処理し、異性化処理液の一部を工程(B)に循環させる異性化工程、(E) 工程(D)で処理された異性化処理液の残部からビスフェノールAとフェノールとの付加物を回収する回収工程、(F) 工程(C)で得られたビスフェノールAとフェノールとの付加物からフェノールを除去し、ビスフェノールA熔融液とするアダクト分解工程、及び(G) 工程(F)で得られるビスフェノールA熔融液を造粒し、製品プリルとする造粒工程を有するビスフェノールAの製造工程において、  
前記工程(D)に、遊離酸除去工程を設けて母液又は異性化処理液中に存在する遊離酸を除去することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
- [3] 異性化処理前の母液を遊離酸除去工程に通して遊離酸を除去する請求項1又は2に記載のビスフェノールAの製造方法。
- [4] 異性化触媒に母液を通液して異性化処理した異性化処理液を遊離酸除去工程に

通して遊離酸を除去する請求項1又は2に記載のビスフェノールAの製造方法。

- [5] 遊離酸除去工程において、遊離酸の除去を陰イオン交換樹脂を用いて行う請求項1～4のいずれか1項に記載のビスフェノールAの製造方法。
- [6] 遊離酸除去工程において、遊離酸の除去を陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合物を用いて行う請求項1～4のいずれか1項に記載のビスフェノールAの製造方法。
- [7] 陰イオン交換樹脂が、弱塩基性陰イオン交換樹脂である請求項5又は6に記載のビスフェノールAの製造方法。
- [8] 陽イオン交換樹脂が、強酸性陽イオン交換樹脂である請求項6に記載のビスフェノールAの製造方法。
- [9] 遊離酸除去工程において、0.01～1質量%の水分の存在下で遊離酸除去を行う請求項1～8のいずれか1項に記載のビスフェノールAの製造方法。
- [10] 請求項1又は2に記載のビスフェノールAの製造工程において、異性化工程(D)に、母液又は異性化処理液中に存在する遊離酸を除去するための遊離酸除去手段を備えたことを特徴とするビスフェノールAの製造設備。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051087

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C37/82(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i, C07C37/86(2006.01)i, C07C39/16(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C37/82, B01D9/02, C07C37/86, C07C39/16, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, 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.
Y	JP 8-333290 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 December, 1996 (17.12.96), Claims; Par. Nos. [0005], [0015] (Family: none)	1-2, 9-10
Y	JP 2004-10566 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims; Par. Nos. [0007], [0017] to [0019] (Family: none)	1-2, 9-10
Y	JP 2004-137193 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Par. Nos. [0002], [0007] (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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  
03 April, 2007 (03.04.07)

Date of mailing of the international search report  
17 April, 2007 (17.04.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-9468 A (The Dow Chemical Co.), 18 January, 1994 (18.01.94), Claims; examples; Par. Nos. [0001], [0012], [0040], [0043] & US 5288926 A                      & EP 559372 A1	1-10
A	JP 2001-316313 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 November, 2001 (13.11.01), Par. Nos. [0002], [0013] & WO 2001/083416 A1              & AU 5261401 A & CN 1738787 A	1-10
A	JP 8-3089 A (Rohm and Haas Co.), 09 January, 1996 (09.01.96), & US 5475154 A                      & EP 671376 A1 & CN 1111230 A	1-10
A	JP 54-76562 A (Shell Internationale Research Maatschappij N.V.), 19 June, 1979 (19.06.79), Claims & US 4191843 A                      & EP 1863 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07C37/82(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i, C07C37/86(2006.01)i, C07C39/16(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07C37/82, B01D9/02, C07C37/86, C07C39/16, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-333290 A (三菱化学株式会社) 1996. 12. 17, 請求項、段落【0005】、【0015】 (ファミリーなし)	1-2, 9-10
Y	JP 2004-10566 A (出光石油化学株式会社) 2004. 01. 15, 請求項、段落【0007】、【0017】 - 【0019】 (ファミリーなし)	1-2, 9-10
Y	JP 2004-137193 A (出光石油化学株式会社) 2004. 05. 13, 段落【0002】、【0007】 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 03.04.2007	国際調査報告の発送日 17.04.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小林 均 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H	3345
---	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-9468 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 1994.01.18, 請求項、実施例、段落【0001】、【0012】、【0040】、 【0043】 & US 5288926 A & EP 559372 A1	1-10
A	JP 2001-316313 A (三菱化学株式会社) 2001.11.13, 段落【0002】、【0013】 & WO 2001/083416 A1 & AU 5261401 A & CN 1738787 A	1-10
A	JP 8-3089 A (ローム アンド ハース カンパニー) 1996.01.09, & US 5475154 A & EP 671376 A1 & CN 1111230 A	1-10
A	JP 54-76562 A (シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチ ヤツパイ・ウイ) 1979.06.19, 請求項 & US 4191843 A & EP 1863 A1	1-10