

公告本

申請日期	90 年 1 月 3 日
案 號	90100142
類 別	C07C 37/16, 37/20, C07B 61/00, B01J 31/08

A4
C4

588037

(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	雙酚 A 之製造方法
二、發明 創作人	姓 名 國 籍 住、居所	(1) 岩原昌宏 Iwahara, Masahiro (1) 日本 (1) 日本國山口縣德山市新宮町一一一 1-1, Shingu-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi-ken, Japan
三、申請人	姓 名 (名稱) 國 籍 住、居所 (事務所) 代 表 人 姓 名	(1) 出光石油化學股份有限公司 Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. (1) 日本 (1) 日本國東京都墨田區橫網一丁目六一一 6-1, Yokoami 1-chome, Sumida-ku, Tokyo Japan (1) 富永一途 Tominaga, Kazuto

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

日本 2000 年 1 月 7 日 2000-001824 ☒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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

技術領域

本發明為關於令使用做為觸媒之含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂之壽命可能延長，且每單位觸媒之雙酚A的生產量多之雙酚A之製造方法。雙酚A可用於做為聚碳酸酯樹脂，環氧樹脂，聚丙烯酸酯樹脂等之原料。

背景技術

雙酚A〔2，2-雙(4-羥苯基)丙烷〕已知為做為聚碳酸酯樹脂和聚丙烯酸酯樹脂等之工程塑料，或環氧樹脂等之原料的重要化合物，近年對於其之需求有增大之傾向。

此雙酚A已知為以含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂做為觸媒，且以酸性陽離子交換樹脂做為觸媒，以烷基硫醇做為助觸媒，令苯酚與丙酮反應所製造(特開平8-325185號公報)。但是，僅添加烷基硫醇並無法取得充分的觸媒壽命且每單位觸媒之雙酚A之生產量少。又，雖然亦有在觸媒活性降低時，將此惡化觸媒以苯酚和酸性溶劑予以洗淨令其再生之方法，但卻具有生產性降低，且廢洗淨溶劑等處理困難之問題。因此，期望開發出令使用做為觸媒之含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂之壽命可能延長，且每單位觸媒之雙酚A的生產量多之雙酚A之製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

發明之揭示

本發明為由上述觀點而進行，並且提供令使用做為觸媒之含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂之壽命可能延長，且每單位觸媒之雙酚 A 之生產量多之雙酚 A 之製造方法。

本發明者重覆致力研究，結果發現使用至少二個反應器呈直列排列之多段反應器，且，令全烷基硫醇／全丙酮（莫耳比）及全丙酮／苯酚（莫耳比）隨著苯酚轉換率降低而增加，則可有效達成上述本發明之目的，並且完成本發明。

即，本發明之要旨為如下述。

1. 一種雙酚 A 之製造方法，其特徵為以含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂做為觸媒，且以烷基硫醇做為助觸媒，令丙酮與苯酚反應製造雙酚 A 之方法中，使用至少 2 個反應器呈直列排列之多段反應器，且，令全烷基硫醇／全丙酮（莫耳比）及全丙酮／苯酚（莫耳比）隨著苯酚之轉換率降低而增加。

2. 如上述 1 記載之雙酚 A 之製造方法，其為於直列排列之多段反應器中，於第一段將苯酚令量供給，且令丙酮於各反應器中分批供給。

3. 如上述 1 或 2 記載之雙酚 A 之製造方法，其中反應初期之全丙酮／苯酚（莫耳比）為 1 / 9 ~ 1 / 11。

4. 如上述 1 ~ 3 任一項記載之雙酚 A 之製造方法

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(8)

之回收量增加，令雙酚 A 之生產性降低故為不佳。

於本發明中，在多段反應器最後出口中之苯酚轉換率降低至初期 90 ~ 99 % 時，必須令全烷基硫醇 / 全丙酮（莫耳比）及全丙酮 / 苯酚（莫耳比）增加，全烷基硫醇 / 全丙酮（莫耳比）為在不超過 1 / 20 之範圍中增加，且令丙酮 / 苯酚（莫耳比）為在不超過 1 / 3 之範圍中增加為佳。若超過此範圍，則副反應變多，故為不佳。

尚，烷基硫醇可於反應初期添加，且亦可於苯酚轉換率降低之階段開始添加。

於本發明中，於全烷基硫醇 / 全丙酮（莫耳比）為 1 / 20，或全丙酮 / 苯酚（莫耳比）為 1 / 3 之階段為止進行反應，並且交換觸媒。

其次，根據實施例具體說明本發明，但並非被限制於此些實施例。

〔實施例 1〕

於內徑 13 mm，高度 561 mm 之充填層式反應器中，充填經 2 - 氫硫基乙胺 20 % 改質之磺酸型陽離子交換樹脂（經苯酚泡脹 74.4 毫升）（三菱化學公司製，Diaion SK-104H）。將此反應器 2 個直列連結。

於第一段之反應器中將苯酚以 4.68 莫耳 / 小時通液，於第一段及第二段之反應器中分別將丙酮以 0.234 莫耳 / 小時〔丙酮 / 苯酚（莫耳比）= 1 / 20，全丙酮 / 苯酚（莫耳比）= 1 / 10〕通液且令反

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(9)

應溫度保持於 75 °C 且進行反應。將反應混合物經時分析，求出苯酚之轉換率。

反應開始時，第一段反應器 6.0%，第二段反應器 10.6%。

① 於 600 小時後降至第一段反應器 4.8%，第二段反應器 9.7%，故將第一段反應器及第二段反應器切換成含有乙基硫醇之丙酮，再全丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇} / \text{丙酮} (\text{莫耳比}) = 1 / 1,000$$

$$\text{丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 1.05 / 20$$

$$[\text{全丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 1.05 / 10]$$

條件變更後，第一段反應器 5.9%，第二段反應器 10.7%。

② 1,300 小時後降低至第一段反應器 4.6%，第二段反應器 9.3%，故將第一段反應器及第二段反應器之乙基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇} / \text{丙酮} (\text{莫耳比}) = 1 / 800$$

$$\text{丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 1.11 / 20$$

$$[\text{全丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 1.11 / 10]$$

條件變更後，第一段反應器 6.1%，第二段反應器 10.6%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(10)

③ 2,000 小時後降低至第一段反應器 4.3%，第二段反應器 9.1%，故將第一段反應器及第二段反應器之乙基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇／丙酮（莫耳比）} = 1 / 600$$

$$\text{丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.18 / 20$$

$$[\text{全丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.18 / 10]$$

條件變更後，第一段反應器 6.0%，第二段反應器 10.8%。

④ 2,800 小時後降低至第一段反應器 4.2%，第二段反應器 10.8%，故將第一段反應器及第二段反應器之乙基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇／丙酮（莫耳比）} = 1 / 400$$

$$\text{丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.25 / 20$$

$$[\text{全丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.25 / 10]$$

條件變更後，第一段反應器 5.8%，第二段反應器 10.7%。

⑤ 3,600 小時後降低至第一段反應器 4.5%，第二段反應器 9.4%，故將第一段反應器及第二段反

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(11)

應器之乙基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇／丙酮（莫耳比）} = 1 / 200$$

$$\text{丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.31 / 20$$

$$[\text{全丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.31 / 10]$$

條件變更後，第一段反應器 6.2%，第二段反應器 10.8%。

⑥ 4,800 小時後降低至第一段反應器 4.1%，第二段反應器 9.2%，故將第一段反應器及第二段反應器之乙基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇／丙酮（莫耳比）} = 1 / 100$$

$$\text{丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.39 / 20$$

$$[\text{全丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.39 / 10]$$

條件變更後，第一段反應器 6.0%，第二段反應器 10.6%。

⑦ 5,700 小時後降低至第一段反應器 3.9%，第二段反應器 9.0%，故將第一段反應器及第二段反應器之乙基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(12)

乙基硫醇／丙酮（莫耳比）＝ 1／70

丙酮／苯酚（莫耳比）＝ 1.47／20

[全丙酮／苯酚（莫耳比）＝ 1.47／10]

條件變更後，第一段反應器 5.8%，第二段反應器 10.4%。

⑧ 6,800 小時後降低至第一段反應器 3.8%，第二段反應器 8.8%，故將第一段反應器及第二段反應器之乙基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

乙基硫醇／丙酮（莫耳比）＝ 1／40

丙酮／苯酚（莫耳比）＝ 1.55／20

[全丙酮／苯酚（莫耳比）＝ 1.55／10]

條件變更後，第一段反應器 5.7%，第二段反應器 10.5%。

雙酚 A 之選擇率由反應開始至 6,800 小時為止為在 94.0～94.5% 之範圍。

[實施例 2]

於實施例 1 中，將 2-氫硫基乙胺變更成 2,2-二甲基噻唑啉，並將反應器由 2 個直列變更成 3 個直列。

更且，除了令第一段，第二段及第三段分別變更成丙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(13)

酮 0 . 1 5 6 / 小時 [丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) = 1 / 3 0
， 全 丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) = 1 / 1 0] 以 外 ， 以 同 樣 之
方 法 實 施 。 將 反 應 混 合 物 經 時 分 析 ， 求 出 苯 酚 之 轉 換 率 。

反 應 開 始 時 ， 第 一 段 反 應 器 6 . 0 % ， 第 二 段 反 應 器
9 . 4 % ， 第 三 段 反 應 器 1 4 . 2 % 。

① 於 9 0 0 小 時 後 降 至 第 一 段 反 應 器 4 . 3 % ， 第
二 段 反 應 器 9 . 4 % ， 第 三 段 反 應 器 1 3 . 9 % ， 故 將 第
一 段 反 應 器 切 換 成 含 有 乙 基 硫 醇 之 丙 酮 ， 再 令 第 一 段 ~ 第
三 段 反 應 器 之 丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) 如 下 增 加 。

乙 基 硫 醇 / 丙 酮 (莫 耳 比) = 1 / 1 , 1 0 0

丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) = 1 . 0 4 / 3 0

[全 丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) = 1 . 0 4 / 1 0]

條 件 變 更 後 ， 第 一 段 反 應 器 5 . 9 % ， 第 二 段 反 應 器
1 0 . 6 % ， 第 三 段 反 應 器 1 3 . 9 % 。

② 於 1 , 9 0 0 小 時 後 降 至 第 一 段 反 應 器 4 . 1 %
， 第 二 段 反 應 器 9 . 1 % ， 第 三 段 反 應 器 1 3 . 5 % ， 故
將 第 一 段 反 應 器 切 換 成 含 有 乙 基 硫 醇 之 丙 酮 ， 再 令 第 一 段
~ 第 三 段 反 應 器 之 丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) 如 下 增 加 。

乙 基 硫 醇 / 丙 酮 (莫 耳 比) = 1 / 8 0 0

丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) = 1 . 1 5 / 3 0

[全 丙 酮 / 苯 酚 (莫 耳 比) = 1 . 1 5 / 1 0]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(14)

變更條件後，第一段反應器 5.8%，第二段反應器 10.4%，第三段反應器 14.2%。

③ 於 3,000 小時後降至第一段反應器 4.0%，第二段反應器 9.0%，第三段反應器 13.3%，故將第一段反應器切換成含有乙基硫醇之丙酮，再令第一段～第三段反應器之丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇／丙酮（莫耳比）} = 1 / 400$$

$$\text{丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.26 / 30$$

$$[\text{全丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.26 / 10]$$

變更條件後，第一段反應器 5.7%，第二段反應器 10.2%，第三段反應器 14.1%。

④ 於 4,200 小時後降至第一段反應器 3.8%，第二段反應器 8.7%，第三段反應器 12.9%，故將第一段反應器切換成含有乙基硫醇之丙酮，再令第一段～第三段反應器之丙酮／苯酚（莫耳比）如下增加。

$$\text{乙基硫醇／丙酮（莫耳比）} = 1 / 200$$

$$\text{丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.57 / 30$$

$$[\text{全丙酮／苯酚（莫耳比）} = 1.57 / 10]$$

變更條件後，第一段反應器 5.8%，第二段反應器 10.3%，第三段反應器 14.3%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (15)

⑤ 於 5, 500 小時後降至第一段反應器 3.3 % , 第二段反應器 7.8 % , 第三段反應器 12.2 % , 故將第一段反應器切換成含有乙基硫醇之丙酮 , 再令第一段 ~ 第三段反應器之丙酮 / 苯酚 (莫耳比) 如下增加。

$$\text{乙基硫醇} / \text{丙酮} (\text{莫耳比}) = 1 / 100$$

$$\text{丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 1.84 / 30$$

$$[\text{全丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 1.84 / 10]$$

變更條件後 , 第一段反應器 5.6 % , 第二段反應器 10.1 % , 第三段反應器 14.2 % 。

⑥ 於 6, 500 小時後降至第一段反應器 2.9 % , 第二段反應器 7.1 % , 第三段反應器製 11.9 % , 故將第一段反應器切換成含有乙基硫醇之丙酮 , 再令第一段 ~ 第三段反應器之丙酮 / 苯酚 (莫耳比) 如下增加。

$$\text{乙基硫醇} / \text{丙酮} (\text{莫耳比}) = 1 / 40$$

$$\text{丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 2.26 / 30$$

$$[\text{全丙酮} / \text{苯酚} (\text{莫耳比}) = 2.26 / 10]$$

變更條件後 , 第一段反應器 5.3 % , 第二段反應器 9.7 % , 第三段反應器 14.1 % 。

雙酚 A 之選擇率為由反應開始至 6, 500 小時為止為在 94.1 ~ 94.5 % 之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

〔比較例 1〕

將實施例 1 中 561 mm 高度之反應器更換成 1,122 mm 高度之反應器，並將 2 個直列之反應器變更成 1 個。

除了於反應器變更成丙酮 0.468 莫耳／小時〔丙酮／苯酚（莫耳比）= 1／10〕以外，同樣實施。

將反應混合物經時分析，求出苯酚之轉換率。

反應開始時為 10.6%。

① 於 800 小時後降至 9.2%，故切換含有乙基硫醇之丙酮〔乙基氫硫／丙酮（莫耳比）= 1／500〕。條件變更後，10.5%。

② 於 1,600 小時後降至 8.5%，故令乙基硫醇濃度增加至乙基硫醇／丙酮（莫耳比）= 1／100。條件變更後，10.2%。

③ 於 2,200 小時後降至 7.8%，故令乙基硫醇濃度增加至乙基硫醇／丙酮（莫耳比）= 1／50。條件變更後，10.0%。

④ 於 2,900 小時後降至 7.1%，故令乙基硫醇濃度增加至乙基硫醇／丙酮（莫耳比）= 1／20。條件變更後，9.7%。

⑤ 於 3,400 小時後降至 6.6%，故令乙基硫醇濃度增加至乙基硫醇／丙酮（莫耳比）= 1／15。條件變更後，9.1%。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明 (17)

⑥ 於 4 , 1 0 0 小時後降至 5 . 1 % , 故令乙基硫醇濃度增加至乙基硫醇 / 丙酮 (莫耳比) = 1 / 1 0 。 條件變更後 , 8 . 6 % 。

⑦ 於 4 , 8 0 0 小時後降至 4 . 5 % , 故令乙基硫醇濃度增加至乙基硫醇 / 丙酮 (莫耳比) = 1 / 7 。 條件變更後 , 7 . 3 % 。

[比較例 2]

將實施例 1 中 5 6 1 m m 高度之反應器更換成 1 , 1 2 2 m m 高度之反應器 , 並將 2 個直列之反應器變更成 1 個 。

除了於反應器變更成丙酮 0 . 4 6 8 莫耳 / 小時 [丙酮 / 苯酚 (莫耳比) = 1 / 1 0] 以外 , 同樣實施 。

將反應混合物經時分析 , 求出苯酚之轉換率 。

反應開始時為 1 0 . 6 % 。

① 於 8 0 0 小時後降至 9 . 2 % , 故令丙酮濃度增加至丙酮 / 苯酚 (莫耳比) = 1 . 2 1 / 1 0 。 條件變更後 , 1 0 . 5 % 。

② 於 1 , 5 0 0 小時後降至 8 . 9 % , 故令丙酮濃度增加至丙酮 / 苯酚 (莫耳比) = 1 . 4 2 / 1 0 。 條件變更後 , 1 0 . 6 % 。

③ 於 2 , 2 0 0 小時後降至 8 . 1 % , 故令丙酮濃度增加至丙酮 / 苯酚 (莫耳比) = 1 . 6 3 / 1 0 。 條件變更後 , 1 0 . 2 % 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(18)

④ 於 3,000 小時後降至 7.7%，故令丙酮濃度增加至丙酮／苯酚（莫耳比）= 1.92 / 1.0。條件變更後，9.9%。

⑤ 於 3,500 小時後降至 7.0%，故令丙酮濃度增加至丙酮／苯酚（莫耳比）= 2.22 / 1.0。條件變更後，9.3%。

⑥ 於 4,000 小時後降至 6.7%，故令丙酮濃度增加至丙酮／苯酚（莫耳比）= 2.56 / 1.0。條件變更後，8.7%。

根據實施例，比較例，可知使用至少二個反應器為呈直列排列之多段反應器，且，令烷基硫醇／丙酮（莫耳比）及丙酮／苯酚（莫耳比）隨著苯酚轉換率降低而增加，則可使得觸媒壽命顯著延長。

產業上之可利用性

若使用本發明之方法，則可令使用做為觸媒之含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂的壽命可能延長，且每單位觸媒之雙酚 A 之生產量多。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(3)

，其為在多段反應器最後出口中之苯酚轉換率為降低至初期之 90 ~ 99 % 時，令全烷基硫醇 / 全丙酮（莫耳比）及令丙酮 / 苯酚（莫耳比）增加。

5 . 如上述 1 ~ 4 任一項記載之雙酚 A 之製造方法，其為令全烷基硫醇 / 全丙酮（莫耳比）以不超過 1 / 20 之範圍增加。

6 . 如上述 1 ~ 5 任一項記載之雙酚 A 之製造方法，其為令全丙酮 / 苯酚（莫耳比）以不超過 1 / 3 之範圍增加。

7 . 如上述 1 ~ 6 任一項記載之雙酚 A 之製造方法，其中含硫胺化合物為硫氫基烷胺類或噻唑烷類。

8 . 如上述 1 ~ 7 任一項記載之雙酚 A 之製造方法，其中酸型離子交換樹脂為磺酸型陽離子交換樹脂。

9 . 如上述 1 ~ 8 任一項記載之雙酚 A 之製造方法，其中烷基硫醇為乙基硫醇。

10 . 如上述 1 ~ 9 任一項記載之雙酚 A 之製造方法，其中反應溫度為 60 ~ 100 °C 之範圍。

用以實施發明之最佳型態

以下，詳細說明本發明。

首先，說明關於雙酚 A 製造方法之步驟概要。

步驟(1) (反應步驟)

雙酚 A 為以酸型離子交換樹脂做為觸媒，烷基硫醇做

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

爲助觸媒，且令丙酮與過剩之苯酚反應則可製造。觸媒之酸型離子交換樹脂一般較佳使用磺酸型陽離子交換樹脂，其可列舉例如磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，磺化交聯苯乙烯聚合物，苯酚甲醛-磺酸樹脂，苯甲醛-磺酸樹脂等。其可單獨使用，且亦可組合使用二種以上。

將上述酸型離子交換樹脂改質之含硫胺化合物，可列舉例如2-氫硫基乙胺，3-氫硫基丁胺等之氫硫基烷胺類，2,2-二甲基噻唑烷，2-甲基-2-乙基噻唑烷，環烷基噻唑烷，2-甲基-2-苯基噻唑烷，3-甲基噻唑烷等之噻唑烷類，1,4-胺基苯硫酚等之胺基苯硫酚類，3-氫硫基甲基吡啶，3-氫硫基乙基吡啶，4-氫硫基乙基吡啶等之氫硫基烷基吡啶類等，但其中以氫硫基烷胺類，噻唑烷類爲佳。該含硫胺化合物之使用量，相對於酸型離子交換樹脂中之磺酸基較佳爲2~50莫耳%，更佳爲5~30莫耳%。

上述酸型離子交換樹脂之改質可令此樹脂於水中或有機溶劑中，與含硫胺化合物反應則可進行。有機溶劑可使用苯酚，丙酮或甲醇等，較佳爲在水中進行。反應溫度爲採用常溫或加溫，且反應時間並非必要以特別之長時間，以數十分鐘即充足。爲了均勻反應，較佳攪拌反應混合物。

做爲助觸媒之烷基硫醇以碳數1~10個烷基之硫醇爲佳，其可列舉例如甲基硫醇，乙基硫醇，丙基硫醇，辛基硫醇，環己基硫醇等。其中以乙基硫醇爲特佳。尙，此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

93.1.12

A7

B7

五、發明說明(5)

些烷基硫醇可單獨使用，且可組合使用二種以上。

於反應混合物中，除了雙酚 A 以外，含有未反應苯酚，未反應丙酮，副產物水，烷基硫醇，及有機硫化合物，著色物質等之副產物。

步驟(2) (副產物水，未反應原料之回收步驟)

其次，步驟(1)所得之反應混合物為經由減壓蒸餾，令未反應丙酮，副產物水及烷基硫醇等由塔頂除去，並由塔底取得含有雙酚 A 及苯酚等之液狀混合物。此情況之減壓蒸餾條件為在壓力 6.7 ~ 80.0 kPa，溫度 70 ~ 180 °C 之範圍實施，且此時，未反應苯酚為共沸，且其一部分為由塔頂排出系統外。

步驟(3) (雙酚 A 之濃縮步驟)

由反應混合物中除去如上述物質之塔底液為將苯酚以減壓蒸餾除去，使得雙酚 A 被濃縮。此濃縮殘液為下一之晶析原料。關於濃縮條件並無特別限制，但通常為於溫度 100 ~ 170 °C，壓力 5.3 ~ 66.7 kPa 之條件下進行。溫度若低於 100 °C 則必須以高真空，若高於 170 °C 則在下一之晶析步驟必須將多餘者除熱。又，濃縮殘液之雙酚 A 濃度為 20 ~ 50 重量%，較佳為 20 ~ 40 重量%之範圍。此濃度若未滿 20 重量%，則雙酚 A 之回收率低，若超過 50 重量%則晶析後之流漿移送困難。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

步驟(4) (晶析步驟)

步驟(3) 所得之濃縮殘液為被冷卻至 $40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ ，且雙酚 A 和苯酚之加成物(以下，簡稱為苯酚加成物) 為析出結晶，並呈漿狀。冷卻為以外部熱交換器和晶析機中所加入之水蒸發而進行除熱。其次，漿狀之濃縮殘液為經由過濾，離心分離等，分離出含有苯酚加成物和反應副產物之晶析母液。此晶析母液為直接或一部分於反應器中再利用，且一部分或全部予以鹼解成為苯酚和異丙烯基苯酚型式回收。又，亦可將一部分或全部予以異構物化且於晶析原料中再利用(參照特開平 6 - 3 2 1 8 3 4 號公報)。

步驟(5) (苯酚加成物之加熱熔融步驟)

將步驟(4) 所得之雙酚 A 和苯酚之 1 : 1 加成物結晶，於 $100 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 加熱熔融，成為液狀混合物。

步驟(6) (雙酚 A 之回收步驟)

由步驟(5) 所得之液狀混合物中，經由減壓蒸餾除去苯酚，回收雙酚 A。減壓蒸餾條件為以壓力 $1.3 \sim 13.3 \text{ kPa}$ ，溫度 $150 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 之範圍。更且，以汽提除去殘存苯酚之方法亦為已知。

步驟(7) (雙酚 A 之造粒步驟)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

步驟(6) 所得之熔融狀態之雙酚 A 為以 Spread Lyer 等之造粒裝置作成液滴，並且冷卻固化成為製品。液滴為以噴霧，散佈等作成，並且以氮和空氣等予以冷卻。

其次，詳細說明本發明之方法。

本發明為於步驟(1) 中，使用至少二個反應器為呈直列排列之多段反應器，且，令全烷基硫醇／全丙酮(莫耳比) 及全丙酮／苯酚(莫耳比) 隨著苯酚之轉換率降低而增加為其特徵。上述二者莫耳比之增加可為連續性或者階段性。

反應器為使用至少二個反應器為呈直列排列之多段反應器。雙酚 A 之生成反應為發熱反應，於反應器為 1 個時，除去反應熱之反應器構造複雜，且於未除熱時，溫度上升 10 ~ 20 °C 左右，使得離子交換樹脂之使用溫度和適切雙酚 A 之生成溫度容易超過 55 ~ 95 °C，故為不佳。

於上述之多段反應器中，於第一段將苯酚全量供給，且丙酮為於各反應器中分批供給，就觸媒壽命而言為佳。尚，烷基硫醇可於第一段中全量供給，且亦可於各反應器中分批供給。

反應溫度以 60 ~ 100 °C 之範圍為佳。溫度若過低，則苯酚相固化，另一方面，若過高，則離子交換樹脂之惡化變大，故為不佳。更佳為 65 ~ 95 °C 之範圍。

反應初期之全丙酮／苯酚(莫耳比) 以 1 / 9 ~ 1 / 11 之範圍為佳。若大於 1 / 9，則丙酮及苯酚之副反應變多，若小於 1 / 11，則苯酚基準之轉換率變低，苯酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

93.1.12

四、中文發明摘要 (發明之名稱：雙酚 A 之製造方法)

提供令使用做為觸媒之含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂之壽命可能延長，且每單位觸媒之雙酚 A 的生產量多之雙酚 A 之製造方法。以含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂做為觸媒，且以烷基硫醇做為助觸媒，令丙酮與苯酚反應製造雙酚 A 之方法中，使用至少 2 個反應器之直列排列之多段反應器，且，令全烷基硫醇／全丙酮（莫耳比）及全丙酮／苯酚（莫耳比）隨著苯酚之轉換率降低而增加為其特徵之雙酚 A 之製造方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱：Process for producing bisphenol A)

The present invention provides a process for producing bisphenol A which is capable of prolonging the life of an acid-type ion exchange resin partially modified with a sulfur-containing amine compound as catalyst, and increasing the yield of bisphenol A per unit quantity of the catalyst. There is disclosed a process for producing bisphenol A by reacting acetone with phenol in the presence of an acid-type ion exchange resin partially modified with a sulfur-containing amine compound as catalyst and alkylmercaptan as co-catalyst, said process comprising:

conducting said reaction using a multi-stage reaction apparatus comprising at least two individual reactors connected in series to each other, wherein the molar ratio of total alkylmercaptan to total acetone and the molar ratio of total acetone to phenol are increased as the conversion rate of the phenol is decreased.

訂

線

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

1

第 90100142 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 1 月 12 日修正

1 . 一種雙酚 A 之製造方法，其特徵為以含硫胺化合物經部分改質之酸型離子交換樹脂做為觸媒，且以烷基硫醇做為助觸媒，令丙酮與苯酚反應製造雙酚 A 之方法中，使用至少 2 個反應器之直列排列之多段反應器，且，令全烷基硫醇／全丙酮（莫耳比）及全丙酮／苯酚（莫耳比）隨著苯酚之轉換率降低而增加，在多數反應器最後出口中之苯酚轉換率降低至初期之 90 ~ 99 % 時，令全烷基硫醇／全丙酮（莫耳比）及令丙酮／苯酚（莫耳比）增加，並令全烷基硫醇／全丙酮（莫耳比）以不超過 1 / 20 之範圍增加者。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之雙酚 A 之製造方法，其為於直列排列之多段反應器中，於第一段將苯酚全量供給，且令丙酮於各反應器中分批供給。

3 . 如申請專利範圍第 1 項之雙酚 A 之製造方法，其中反應初期之全丙酮／苯酚（莫耳比）為 1 / 9 ~ 1 / 11 。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之雙酚 A 之製造方法，其為令全丙酮／苯酚（莫耳比）以不超過 1 / 3 之範圍增加。

5 . 如申請專利範圍第 1 項之雙酚 A 之製造方法，其中含硫胺化合物為硫氫基烷胺類或噻唑烷類。

(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

2

6 . 如申請專利範圍第 1 項之雙酚 A 之製造方法，其中酸型離子交換樹脂為磺酸型陽離子交換樹脂。

7 . 如申請專利範圍第 1 項之雙酚 A 之製造方法，其中烷基硫醇為乙基硫醇。

8 . 如申請專利範圍第 1 項之雙酚 A 之製造方法，其中反應溫度為 60 ~ 100 °C 之範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂