

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*B01J 31/10 (2006.01)*  
*C07C 37/20 (2006.01)*  
*C07C 39/16 (2006.01)*

专利号 ZL 02805599.3

[45] 授权公告日 2006年2月1日

[11] 授权公告号 CN 1239264C

[22] 申请日 2002.12.25 [21] 申请号 02805599.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.27 [33] JP [31] 395778/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/013545 2002.12.25

[87] 国际公布 WO2003/055601 日 2003.7.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.27

[71] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 岩原昌宏 猿渡铁也

审查员 李雪霞

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

用于生产双酚的催化剂及用该催化剂生产双酚的方法

[57] 摘要

提供一种活性高而且耐重物性和耐醇性好的用于生产双酚的催化剂、及用该催化剂生产双酚的方法。所述催化剂是用(a)吡啶链烷硫醇和(b)氨基链烷硫醇和/或噻唑烷改性的磺酸型阳离子交换树脂；所述方法包括使酚和酮在所述用于生产双酚的催化剂存在下反应。

1. 一种用于生产双酚的催化剂，是用(a)吡啶链烷硫醇和(b)氨基链烷硫醇和/或噻唑烷改性的磺酸型阳离子交换树脂，其中被组分(a)的改性程度在3和35%之间，被组分(b)的改性程度在5和52%之间，被组分(a)和组分(b)的总改性程度在8和55%之间。

2. 一种双酚的生产方法，包括使酚和酮在权利要求1的催化剂存在下反应。

3. 权利要求2的双酚生产方法，其中所述酚是未取代的苯酚，所述酮是丙酮，所述双酚是双酚A。

4. 权利要求3的双酚生产方法，其中丙酮的甲醇含量为最多3000ppm。

## 用于生产双酚的催化剂及用 该催化剂生产双酚的方法

### 技术领域:

本发明涉及一种用于生产双酚的催化剂、及用该催化剂生产双酚的方法，更确切地说，涉及一种活性高而且耐重物性和耐醇性好的用于生产双酚的催化剂、及用该催化剂生产双酚的方法。

### 背景技术:

已知双酚 A[2,2-双(4-羟苯基)丙烷]是作为工程塑料如聚碳酸酯树脂和聚丙烯酸酯树脂及环氧树脂的原料的重要化合物，目前其需求增加很快。公知双酚如双酚 A 通过酚与酮在催化剂-酸型阳离子交换树脂存在下反应生产。还已知用含氮的硫化合物使所述催化剂-酸型阳离子交换树脂改性提高催化剂活性(例如 JP-A-57-35533、6-340563、10-251179)。

但用含氮的硫化合物改性有一些缺点：(1) 如果被其改性的程度高，则损害所述离子交换树脂的磺酸点从而使树脂活性降低；(2) 如果改性度高，则重物质(反应副产物)易粘附于离子交换树脂的孔中促使树脂降解，(3) 如果改性度低，则酮原料中的醇促使树脂降解。

### 发明内容

由于上述观察点完成本发明，本发明提供一种活性高而且耐重物性和耐醇性好的用于生产双酚的催化剂、及用该催化剂生产双酚的方法。

本发明人经过专心研究，结果发现：特定的含氮的硫化合物组合作为离子交换树脂催化剂的改性剂时，可有效地达到上述发明目的。基于此发现，完成本发明。

具体地，本发明概述如下：

1. 一种用于生产双酚的催化剂，是用(a)吡啶链烷硫醇和(b)氨基链

烷硫醇和/或噻唑烷改性的磺酸型阳离子交换树脂。

2. 以上1的用于生产双酚的催化剂,其中8至55%的磺酸基被改性。

3. 以上1或2的用于生产双酚的催化剂,其中3至35%的磺酸基被组分(a)改性。

4. 以上1至3之任一的用于生产双酚的催化剂,用于生产双酚A。

5. 一种双酚的生产方法,包括使酚和酮在以上1至4之任一的催化剂存在下反应。

6. 以上5的双酚生产方法,其中所述酚是未取代的苯酚,所述酮是丙酮,所述双酚是双酚A。

7. 以上6的双酚生产方法,其中丙酮的甲醇含量为最多3000ppm。

#### 具体实施方式

下面详细地描述本发明。

第一方面,本发明提供一种用于生产双酚的催化剂,是用(a)吡啶链烷硫醇(可称为巯烷基吡啶)和(b)氨基链烷硫醇(可称为巯烷基胺)和/或噻唑烷改性的磺酸型阳离子交换树脂。

第二方面,本发明提供一种双酚的生产方法,包括使酚和酮在所述催化剂存在下反应。

所述磺酸型阳离子交换树脂(下文中可缩写为离子交换树脂)中,基质树脂可以是任何苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、全氟乙烯共聚物、和酚-醛聚合物等,但优选苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。该树脂可以是凝胶或多孔的,但优选其交联度低,例如在2和8%之间。所述离子交换树脂的平均粒度可在0.2和2.0mm之间;粒度分布均匀性可较宽,例如在1.0和1.6之间。

使所述离子交换树脂改性的改性剂是上述组分(a)和(b)的组合物。

组分(a)的吡啶链烷硫醇包括例如2-巯甲基吡啶、3-巯甲基吡啶、2-巯乙基吡啶、3-巯乙基吡啶、4-巯乙基吡啶及其盐酸化物。其中优选4-巯乙基吡啶及其盐酸化物。

组分(b)的氨基链烷硫醇包括例如2-巯基乙胺、3-巯基丙胺、4-巯

基丁胺及其盐酸化物。其中优选 2-巯基乙胺及其盐酸化物。

另一组分(b)的噻唑烷包括例如 2,2-二甲基噻唑烷、2-甲基-2-乙基噻唑烷、环烷基噻唑烷、2-甲基-2-苯基噻唑烷、和 3-甲基噻唑烷。其中优选 2,2-二甲基噻唑烷。

为使所述离子交换树脂改性，使所述改性剂溶于溶解其的选自例如水、醇和醚的溶剂，将所得溶液逐渐(在 20 分钟至 1 小时的时间内)加入已分散在相同溶剂中的未改性离子交换树脂中。为均匀反应(为使所述树脂的砜基均匀地转化成改性基团)，优选将该体系搅拌。为进一步均匀反应，在包含乙酸、一氯乙酸或三氯乙酸的含水溶剂中使树脂改性。

为使离子交换树脂改性，可将所述改性剂的多种组分同时用于所述树脂或相继用于所述树脂。

反应温度可为室温或者可为升高(例如在 30 和 90°C 之间)。

用于所述树脂的改性剂的量应这样控制以致被组分(a)改性的程度可在 3 和 35%之间、优选在 5 和 30%之间，被组分(b)改性的程度可在 5 和 52%之间、优选在 5 和 30%之间，总改性度可在 8 和 55%之间、优选在 10 和 45%之间。

本发明的第二方面，通过酚和酮在用作催化剂的所述改性离子交换树脂存在下反应生产双酚。

酚必须没有相对于其中羟基的对位取代基。具体地，它们是未取代的酚；烷基酚如邻甲酚、间甲酚、邻叔丁基苯酚、2,6-二甲苯酚、2,6-二叔丁基苯酚；和卤代苯酚如邻氯苯酚、间氯苯酚、2,6-二氯苯酚。

具体地，酮包括丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正丙基酮、苯乙酮、环己酮；以及醛如福尔马林、乙醛、苯甲醛。

反应方式无特殊限制，但优选固定床连续反应或间歇反应。例如，所述反应为固定床连续反应时，其液时空速(LHSV)一般在 0.1 和 30  $\text{hr}^{-1}$ 之间、优选在 0.3 和 10  $\text{hr}^{-1}$ 之间。

下面描述反应条件。酚与酮之摩尔比(酚/酮)一般在 3 和 30 之间、但优选在 5 和 15 之间。

反应温度一般在 50 和 150℃ 之间、但优选在 60 和 110℃ 之间。

反应后，除去未反应的酮、产生的水和过量的酚，使所得浓缩液冷却至 10-20℃ 从而使双酚-酚的加合物(下文中称为酚加合物)沉积。接着，在减压(在 100 和 700Pa 之间)下使酚从所述酚加合物中蒸发掉，使残留物从适合的溶剂中重结晶得到所要酚产品。

本发明方法用于由丙酮和酚的起始化合物生产双酚 A 是有利的。

优选丙酮的醇含量(其中甲醇占至少 90% 质量)为最多 3 000ppm、更优选最多 2 000ppm，因为起始化合物中醇的含量太多可使所述催化剂降解。

### 实施例

结合以下实施例更具体地描述本发明，但不是要限制本发明的范围。

#### 实施例 1:

##### <1> 催化剂的制备:

在 1000-cc 烧瓶中，将 200cc 离子交换树脂(Mitsubishi Chemical 的商品名，Diaion SK-104，这是用水溶胀的)和 400cc 甲醇在悬浮中搅拌，在 30 分钟的时间内向其中滴加 2.7g 4-巯乙基吡啶(可称为 4-吡啶-乙硫醇，以下缩写为 PET)的甲醇(50cc)溶液。加完后，搅拌 1 小时，然后滤出离子交换树脂，用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥，通过滴定分析酸度。结果，所述树脂的酸点 8% 被 PET 改性(中和)。接着，在 1000-cc 烧瓶中，将所述 PET-改性的树脂和 400cc 离子交换水在悬浮中搅拌，在 30 分钟的时间内向其中滴加 2.0g 2,2-二甲基噻唑烷(以下缩写为 DMT)的离子交换水(50cc)溶液。加完后，搅拌 1 小时，然后滤出离子交换树脂，用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥，通过滴定分析酸度。所述树脂的酸点 15% 被改性(中和)。这意味着被 DMT 改性的程度为 7%。

##### <2> 反应:

将 69cc 所述 PET/DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不

锈钢柱中，在其中使丙酮与酚反应。反应温度为 75℃；LHSV 为  $6 \text{ hr}^{-1}$  (丙酮流量为 15cc/hr，丙酮的甲醇含量为 300ppm，酚流量为 277cc/hr)。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 10.3%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 8.6%。因此，酚转化率下降速度为 1.7%/400hr。

对比例 1:

<1> 催化剂的制备:

以与实施例 1 中相同的方式，仅用 PET 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 8%。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中，在其中使丙酮与酚在与实施例 1 中相同的条件下反应。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 9.5%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 5.4%。因此，酚转化率下降速度为 4.1%/400hr。

对比例 2:

<1> 催化剂的制备:

以与实施例 1 中相同的方式，仅用 DMT 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 7%。

<2> 反应:

将 69cc 所述 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中，在其中使丙酮与酚在与实施例 1 中相同的条件下反应。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 7.9%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 5.7%。因此，酚转化率下降速度为 2.2%/400hr。

对比例 3:

<1> 催化剂的制备:

使 50cc 对比例 1 中制备的 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和 50cc 对比例 2 中制备的 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)悬浮于 200cc 离子交换水中，搅拌 20 分钟。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和所述 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)的混合物填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 1 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 8.8%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 5.3%。因此, 酚转化率下降速度为 3.5%/400hr。

#### 实施例 2:

##### <1> 催化剂的制备:

在 1000-cc 烧瓶中, 将 200cc 离子交换树脂(Mitsubishi Chemical 的商品名, Diaion SK-104, 这是用水溶胀的)和 400cc 离子交换水在悬浮中搅拌, 在 30 分钟的时间内向其中滴加 1.8g 2-巯基乙胺(可称为 2-氨基乙硫醇, 以下缩写为 AET)的离子交换水(50cc)溶液。加完后, 搅拌 1 小时, 然后滤出离子交换树脂, 用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥, 通过滴定分析酸度。结果, 所述树脂的酸点 10%被 AET 改性。接着, 在 1000-cc 烧瓶中, 将所述 AET-改性的树脂和 400cc 甲醇在悬浮中搅拌, 在 30 分钟的时间内向其中滴加 5.0g PET 的甲醇(50cc)溶液。加完后, 搅拌 1 小时, 然后滤出离子交换树脂, 用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥, 通过滴定分析酸度。所述树脂的酸点 25%被改性。这意味着被 PET 改性的程度为 15%。

##### <2> 反应:

将 69cc 所述 AET/PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚反应。反应温度为 75℃; LHSV 为 6 hr<sup>-1</sup>(丙酮流量为 15cc/hr, 丙酮的甲醇含量为 1000ppm, 酚流量为 277cc/hr)。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 11.7%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 10.1%。因此, 酚转化率下降速度为 1.6%/400hr。

#### 对比例 4:

##### <1> 催化剂的制备:

以与实施例 2 中相同的方式, 仅用 AET 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 10%。

## <2> 反应:

将 69cc 所述 AET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 2 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 8.2%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 5.8%。因此, 酚转化率下降速度为 2.4%/400hr。

## 对比例 5:

### <1> 催化剂的制备:

以与实施例 2 中相同的方式, 仅用 PET 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 15%。

### <2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 2 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 11.6%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 7.4%。因此, 酚转化率下降速度为 4.2%/400hr。

## 对比例 6:

### <1> 催化剂的制备:

使 50cc 对比例 4 中制备的 AET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和 50cc 对比例 5 中制备的 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)悬浮于 200cc 离子交换水中, 搅拌 20 分钟。

### <2> 反应:

将 69cc 所述 AET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)的混合物填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 2 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 10.1%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 7.0%。因此, 酚转化率下降速度为 3.1%/400hr。

## 实施例 3:

### <1> 催化剂的制备:

在 1000-cc 烧瓶中, 将 200cc 离子交换树脂(Mitsubishi Chemical 的商品名, Diaion SK-104, 这是用水溶胀的)和 400cc 甲醇在悬浮中搅

拌, 在 60 分钟的时间内向其中滴加 6.6g PET 的甲醇(50cc)溶液和 5.6g DMT 的甲醇(50cc)溶液。加完后, 搅拌 1 小时, 然后滤出离子交换树脂, 用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥, 通过滴定分析酸度。所述树脂 20%被 PET 改性而且 20%被 DMT 改性。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET/DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚反应。反应温度为 75℃; LHSV 为  $6 \text{ hr}^{-1}$ (丙酮流量为 15cc/hr, 丙酮的甲醇含量为 2800ppm, 酚流量为 277cc/hr)。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 11.0%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 9.0%。因此, 酚转化率下降速度为 2.0%/400hr。

对比例 7:

<1> 催化剂的制备:

以与实施例 3 中相同的方式, 仅用 PET 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 20%。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 3 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 12.0%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 5.6%。因此, 酚转化率下降速度为 6.4%/400hr。

对比例 8:

<1> 催化剂的制备:

以与实施例 3 中相同的方式, 仅用 DMT 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 20%。

<2> 反应:

将 69cc 所述 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 3 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 8.8%。反应开始后 400 小时, 酚转

化率为 5.0%。因此，酚转化率下降速度为 3.8%/400hr。

对比例 9:

<1> 催化剂的制备:

使 50cc 对比例 7 中制备的 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和 50cc 对比例 8 中制备的 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)悬浮于 200cc 离子交换水中，搅拌 20 分钟。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和所述 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)的混合物填充在不锈钢柱中，在其中使丙酮与酚在与实施例 3 中相同的条件下反应。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 10.2%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 6.0%。因此，酚转化率下降速度为 4.2%/400hr。

实施例 4:

<1> 催化剂的制备:

在 1000-cc 烧瓶中，将 200cc 离子交换树脂(Mitsubishi Chemical 的商品名，Diaion SK-104，这是用水溶胀的)和 400cc 甲醇在悬浮中搅拌，在 30 分钟的时间内向其中滴加 9.9g PET 的甲醇(100cc)溶液。加完后，搅拌 1 小时，然后滤出离子交换树脂，用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥，通过滴定分析酸度。结果，所述树脂的酸点 30%被 PET 改性。接着，在 1000-cc 烧瓶中，将所述 PET-改性的树脂和 400cc 离子交换水在悬浮中搅拌，在 30 分钟的时间内向其中滴加 2.8g DMT 的离子交换水(50cc)溶液。加完后，搅拌 1 小时，然后滤出离子交换树脂，用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥，通过滴定分析酸度。所述树脂的酸点 40%被改性。这意味着被 DMT 改性的程度为 10%。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET/DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中，在其中使丙酮与酚反应。反应温度为 75℃；LHSV 为 6 hr<sup>-1</sup>(丙酮流量为 15cc/hr，丙酮的甲醇含量为 2000ppm，酚流量为

277cc/hr)。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 10.8%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 8.7%。因此，酚转化率下降速度为 2.1%/400hr。

对比例 10:

<1> 催化剂的制备:

以与实施例 4 中相同的方式，仅用 PET 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 30%。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中，在其中使丙酮与酚在与实施例 4 中相同的条件下反应。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 11.8%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 6.6%。因此，酚转化率下降速度为 5.2%/400hr。

对比例 11:

<1> 催化剂的制备:

以与实施例 4 中相同的方式，仅用 DMT 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 10%。

<2> 反应:

将 69cc 所述 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中，在其中使丙酮与酚在与实施例 4 中相同的条件下反应。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 8.7%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 4.3%。因此，酚转化率下降速度为 4.4%/400hr。

对比例 12:

<1> 催化剂的制备:

使 50cc 对比例 10 中制备的 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和 50cc 对比例 11 中制备的 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)悬浮于 200cc 离子交换水中，搅拌 20 分钟。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和所述 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)的混合物填充在不锈钢柱中，在其中使

丙酮与酚在与实施例 4 中相同的条件下反应。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 10.0%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 5.2%。因此，酚转化率下降速度为 4.8%/400hr。

#### 实施例 5:

##### <1> 催化剂的制备:

在 1000-cc 烧瓶中，将 200cc 离子交换树脂(Mitsubishi Chemical 的商品名, Diaion SK-104, 这是用水溶胀的)和 400cc 甲醇在悬浮中搅拌，在 30 分钟的时间内向其中滴加 3.3g PET 的甲醇(50cc)溶液。加完后，搅拌 1 小时，然后滤出离子交换树脂，用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥，通过滴定分析酸度。结果，所述树脂的酸点 10%被 PET 改性。接着，在 1000-cc 烧瓶中，将所述 PET-改性的树脂和 400cc 离子交换水在悬浮中搅拌，在 30 分钟的时间内向其中滴加 2.8g AET 的离子交换水(50cc)溶液。加完后，搅拌 1 小时，然后滤出离子交换树脂，用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥，通过滴定分析酸度。所述树脂的酸点 25%被改性。这意味着被 AET 改性的程度为 15%。接着，在 100-cc 烧瓶中，将所述 PET/AET-改性的树脂和 400cc 离子交换水在悬浮中搅拌，在 30 分钟的时间内向其中滴加 4.2g DMT 的离子交换水(50cc)溶液。加完后，搅拌 1 小时，然后滤出离子交换树脂，用 1000cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥，通过滴定分析酸度。所述树脂的酸点 40%被改性。这意味着被 DMT 改性的程度为 15%。

##### <2> 反应:

将 69cc 所述 PET/AET/DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中，在其中使丙酮与酚反应。反应温度为 75℃；LHSV 为  $6 \text{ hr}^{-1}$ (丙酮流量为 15cc/hr，丙酮的甲醇含量为 800ppm，酚流量为 277cc/hr)。反应结果如下：刚开始反应后，酚转化率为 10.2%。反应开始后 400 小时，酚转化率为 8.8%。因此，酚转化率下降速度为 1.4%/400hr。

### 对比例 13:

#### <1> 催化剂的制备:

以与实施例 5 中相同的方式, 仅用 PET 使离子交换树脂改性。树脂的改性度为 10%。

#### <2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 5 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 9.8%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 5.5%。因此, 酚转化率下降速度为 4.3%/400hr。

### 对比例 14:

#### <1> 催化剂的制备:

在 1000-cc 烧瓶中, 将 200cc 离子交换树脂(Mitsubishi Chemical 的商品名, Diaion SK-104, 这是用水溶胀的)和 400cc 离子交换水在悬浮中搅拌, 在 30 分钟的时间内向其中滴加 2.8g AET 的离子交换水(50cc)溶液。加完后, 搅拌 1 小时, 然后滤出离子交换树脂, 用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥, 通过滴定分析酸度。结果, 所述树脂的酸点 15%被 AET 改性。接着, 在 1000-cc 烧瓶中, 将所述 AET-改性的树脂和 400cc 离子交换水在悬浮中搅拌, 在 30 分钟的时间内向其中滴加 4.2g DMT 的离子交换水(50cc)溶液。加完后, 搅拌 1 小时, 然后滤出离子交换树脂, 用 100cc 离子交换水洗两遍。使一部分如此分离的离子交换树脂干燥, 通过滴定分析酸度。所述树脂的酸点 30%被改性。这意味着被 DMT 改性的程度为 15%。

#### <2> 反应:

将 69cc 所述 AET/DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 5 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 8.3%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 5.8%。因此, 酚转化率下降速度为 2.5%/400hr。

### 对比例 15:

#### <1> 催化剂的制备:

以与对比例 14 中相同的方式, 仅用 AET 使离子交换树脂改性制备 AET-改性的离子交换树脂。树脂的改性度为 15%。还以与对比例 14 中相同的方式, 仅用 DMT 使离子交换树脂改性制备 DMT-改性的离子交换树脂。树脂的改性度为 15%。使 50cc 对比例 13 中制备的 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)、25cc 以上 AET-改性的离子交换树脂(用水溶胀)和 25cc 以上 DMT-改性的离子交换树脂(用水溶胀)悬浮于 200cc 离子交换水中, 搅拌 20 分钟。

<2> 反应:

将 69cc 所述 PET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)、所述 AET 改性的离子交换树脂(用水溶胀)和所述 DMT 改性的离子交换树脂(用水溶胀)的混合物填充在不锈钢柱中, 在其中使丙酮与酚在与实施例 5 中相同的条件下反应。反应结果如下: 刚开始反应后, 酚转化率为 8.8%。反应开始后 400 小时, 酚转化率为 5.0%。因此, 酚转化率下降速度为 3.8%/400hr。

以上制备的催化剂示于表 1 中; 以上所得试验结果示于表 2 中。

表 1

	改性剂(改性度)		催化剂形态
	组分(a)	组分(b)	
实施例 1	PET(8%)	DMT(7%)	二元体系
对比例 1	PET(8%)	-	单一
对比例 2	-	DMT(7%)	单一
对比例 3	PET(8%)	DMT(7%)	混合体系
实施例 2	PET(15%)	AET(10%)	二元体系
对比例 4	-	AET(10%)	单一
对比例 5	PET(15%)	-	单一
对比例 6	PET(15%)	AET(10%)	混合体系
实施例 3	PET(20%)	DMT(20%)	二元体系
对比例 7	PET(20%)	-	单一
对比例 8	-	DMT(20%)	单一
对比例 9	PET(20%)	DMT(20%)	混合体系
实施例 4	PET(30%)	DMT(10%)	二元体系
对比例 10	PET(30%)	-	单一
对比例 11	-	DMT(10%)	单一
对比例 12	PET(30%)	DMT(10%)	混合体系
实施例 5	PET(10%)	AET(15%) DMT(15%)	三元体系
对比例 13	PET(10%)	-	单一
对比例 14	-	AET(15%) DMT(15%)	二元体系
对比例 15	PET(10%)	AET(15%) DMT(15%)	混合体系

注)

PET: 4-吡啶-乙硫醇

DMT: 2,2-二甲基噻唑烷

AET: 2-氨基乙硫醇

表 2

	甲醇* (ppm)	初始转化率 (%)	400 小时后的 转化率(%)	每 400 小时的转化 率下降速度(%)
实施例 1	300	10.3	8.6	1.7
对比例 1	300	9.5	5.4	4.1
对比例 2	300	7.9	5.7	2.2
对比例 3	300	8.8	5.3	3.3
实施例 2	1000	11.7	10.1	1.6
对比例 4	1000	8.2	5.8	2.4
对比例 5	1000	11.6	7.4	4.2
对比例 6	1000	10.1	7.0	3.1
实施例 3	2800	11.0	9.0	2.0
对比例 7	2800	12.0	5.6	6.4
对比例 8	2800	8.8	5.0	3.8
对比例 9	2800	10.2	6.0	4.2
实施例 4	2000	10.8	8.7	2.1
对比例 10	2000	11.8	6.6	5.2
对比例 11	2000	8.7	4.4	4.3
对比例 12	2000	10.0	5.2	4.8
实施列 5	800	10.2	8.8	1.4
对比例 13	800	9.8	5.5	4.3
对比例 14	800	8.3	5.8	2.5
对比例 15	800	8.8	5.0	3.8

注)\*这表示丙酮的甲醇含量。

如以上结合其优选实施方案所详述，本发明提供一种活性高而且耐重物性和耐醇性好的用于生产双酚的催化剂、及用该催化剂生产双酚的方法。