

申請日期	86. 2. 25
案 號	86103741
類 別	07B 37/04, 07C 37/16, 37/70

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

415928

發明型專利說明書

一、發明 名稱	中 文	固定床反應器裝填物
	英 文	FIXED BED REACTOR PACKING
二、發明 創作人	姓 名	(1) 艾德加·當那·艾倫 (2) 洛伯·羅倫斯·布來克本 (3) 蒙·陳 (4) 雷蒙·羅倫斯·求恩
	國 籍	美 國
三、申請人	住、居所	(1) 美國 77494 德州, 凱帝, 格林諾市 24806 號 (2) 美國 77095 德州, 休士頓, 戰河車道 16410 號 (3) 美國 77479 德州, 糖地, 灣河車道 2215 號 (4) 美國 70779 德州, 休士頓, 小石溪區 13026 號
	姓 名 (名稱)	蜆殼國際研究公司
三、申請人	國 籍	荷 蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭 2596HR 海牙, 卡瑞, 科蘭路 30 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	亞伯突, 威罕姆, 尤漢, 吉史特拉頓

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

415928

A6
B6

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期 1996.3.21 案號 60/013831 ，☐有 ☒無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)

性可以視覺觀察。觸媒床流動。樹脂的倒流混合可見且普遍，琥珀色的觸媒形成羽狀物，並以圓圈式旋轉。

實施例 2

除了 2 英吋的保羅環首先隨意分散於觸媒之間，使反應器內之 60 百分比 (在水流動前測定) 的體積由裝填物所佔據外，重複實施例 1 之製程。

當水流經模擬之反應器，觸媒床流動但無羽狀物形成。進而，可觀察到小區域的混合遍及整個體積。此為一系列小型連續攪動槽反應器，並顯示整體活塞式流動的形式。

元件符號說明

1	上游製程
1 a	副流
4	反應器
5	分離塔
6	額外分離塔
8	共觸媒吸收塔
1 0	共觸媒回收管線
1 1	回收製程
1 2	共觸媒來源
1 3	副流
2 1	容器
2 2	碎石

五、發明說明(/)

本發明是有關化學反應器的設計及使用：

確定反應物種達到最佳的物理接觸可說是化學反應器設計中的最困難挑戰。如果設計不當，許多不想要的副產物及大量的未反應之反應物可嚴重破壞反應系統之經濟效益。反應器的種類（例如：批次式、活塞式流動、攪拌槽式、或這些的組合）、反應物及產物之擴散作用、壓力效應及其他的因素，都必須在選擇及製造最合適於該化學反應使用的反應器系統時被考慮到。

反應器的停滯時間及反應條件，例如壓力及溫度影響原子或分子碰撞的百分率，並進而影響產率、生產量及選擇率。倒流混合（backmixing）是另一種會導致反應產物進一步反應的現象。倒流混合是一分子或一段時間後反應器內存在之中間產物與另一分子或較短一段時間後反應器內存在之中間產物的混合。發生之倒流混合的量可與反應器之幾何形狀及種類；反應器內之反應物、中間產物、產物的流體動力學；及其他的因素有關。在某些製程中，以調整這些參數來達到產物最佳生產狀況是易於了解且直接的方式。

微調（finely tuned）觸媒之使用使得反應器設計及反應控制變得複雜。例如：美國專利 5,395,857 號建議在生產雙酚 A（bisphenol A, BPA）的下流式反應器中，某些離子交換樹脂觸媒交聯的程度直接影響到製程之物理表現及反應之反應活性與選擇率。根據該專利發現，歸因於觸

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

（泉

本年 月 日
補充

五、發明說明(II)

2 3

分佈接頭

2 4

反應器裝填物

2 5

觸媒

2 6

容器出口

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (2)

媒顆粒形狀及因壓力而引起觸媒床擠壓之有害的流力學影響，可使用一種兩層觸媒加以改善，其中至少一層包含有2百分比或2百分比以下交聯程度的離子交換樹脂觸媒。此製程方法是針對於增加固定床反應器的體積及單位時間產率。這可進一步應用於如美國專利5,395,857號中建議之離子交換樹脂觸媒，因為此種觸媒提供較大的選擇率與活性，且因樹脂類觸媒具有較大的交聯程度，以致較易除去硫。

有時想要或必須以上流式進行反應。例如：下流式製程中觸媒床的位置因較低之交聯程度而在高流速時下滑，及因此對觸媒之物理性質的影響就必須被考慮。歸因於較長的滯留時間之副產物的生成增加也必須被考慮。然而，如果欲以上流式操作反應器，可使樹脂觸媒床流動而不下滑，並且可能得到選擇率增進的好處。

我們亦發現如果能有效操作於上流式模式，有可能使用較小型的反應器而達到生產量及選擇率的相對增進，此乃相對於那些使用下流式反應器，其反應器內重大的壓力差降低或移除而言。不幸的是，上流式製程中的流體化導致觸媒及反應進料之側流混合。這種減低活塞式流動的特性降低了反應物轉成產物的單位轉化率，並且可導致伴隨浪費觸媒，此已知為上流式反應器的問題。

如果可能改進反應器系統之中的觸媒及流體行為，化學製程技術一般而言是有利的。更特定的說，如果上述的

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

裝

訂

(錄)

五、發明說明(3)

問題可以解決，在上流式反應器系統中進行之化學製程可證明其優點。

本發明是以增加反應器活塞式流動的特性，且／或減低反應器內倒流混合而增加產物的單位產率的一個反應器系統。反應器系統由一個反應器、流動床觸媒及與觸媒以任意方向排列之反應器裝填物所組成。

本發明的一個實施例中，反應器系統是一個用於製造BPA的上流式反應器系統，其中的觸媒是一種離子交換樹脂觸媒，並更特定於一種交聯硫酸樹脂。本發明的另一個實施例中，裝填物由高開放面積、高空間體積之抗腐蝕物件，例如：保羅環(Pall Rings)，所組成。

本發明的另一個實施例中，一個用於製造BPA的製程方法是由在上流式固定床反應器內進行反應的酚及丙酮所組成，反應器其中有2百分比的交聯硫酸離子交換樹脂觸媒及任意分佈之反應器裝填物。

本發明的反應器系統及製程方法，參考圖一及圖二最易於了解。

圖一是用於本發明之反應器系統的剖面圖。

圖二是關於本發明之製程方法的流程圖。

圖一是顯示本發明之反應器系統。反應物經反應物容器21導入反應器4。任何種類用於反應有觸媒存在的反應物之反應器通常都可使用於本發明。然而，圓柱形之反應器因為其簡單性而為佳。

五、發明說明(4)

容器 21 可以由管線系統、導管、噴嘴、或其他一般用於導反應物進入反應器之反應區的器具所組成。反應物典型是流經一斜三通分佈接頭 23 而分散進入反應區，其中斜三通接頭 23 可為多孔管、噴灑臂 (sparging arm) 或其他類似或俗成之傳送流體的器具。較佳的，反應器的底部是由碎石 22 所填充。如此碎石的數量在本發明中並非關鍵。然而，必須有足夠的碎石存在去支持反應器內部，並分散穿過反應器內部的反應物流。此碎石可由任何不易流體化、必須對反應器內的反應物及所生成之產物成惰性的材料所組成。較佳的，此碎石是由砂砂、陶瓷球、或二者之組合所組成。在最佳的實施例中，其中的丙酮 (二甲基酮，MDK) 和酚反應而生成 BPA，其碎石是由第一部份的砂砂及第二部份位於砂砂之上的陶瓷球 [12.7 公釐 (二分之一英吋)、6.4 公釐 (四分之一英吋)、3.2 公釐 (八分之一英吋)] 所組成。

反應器 4 是由裝填物 24 及觸媒 25 所填充。較佳者，反應器之 10 至 50 百分比的體積由觸媒所佔據 (在乾燥時測定)。然而，精於此項的人會太多依據問題中的反應器參數而定，特別是所用觸媒之性質、結構及組成。在本發明最佳的實施例中，其中的丙酮和酚反應而生成 BPA 的反應器，其 15 至 40 百分比的體積由觸媒所佔據。如此的製程通常反應器的內部總體積在 56.6 立方公尺 (2000 立方英呎) 及 283 立方公尺 (10000 立方英呎) 之間。反應器裝填物 24 是

五、發明說明(5)

隨意分佈於觸媒的上方，如下更加詳細敘述。

最佳者，在本發明的反應器系統之中，催化劑是由擁有附上多硫酸官能基的碳氫高分子所組成之硫化芳香族樹脂。此為典型的2或4百分比之交聯二乙烯苯。有2或較低交聯程度的觸媒為最佳。聚(苯乙烯-二乙烯苯)共聚高分子及硫化酚甲醛樹脂具有這方面的用途。商業化可用的硫化樹脂觸媒，如羅門哈斯(Rohm and Hass)化學公司的艾伯萊特(AMBERLITE)A-32觸媒(AMBERLITE是註冊商標)，及拜爾(Bayer)化學公司的K1131(K1131是註冊商標)觸媒，為此合適觸媒的例子。酸性樹脂的交換能力以至少每克乾燥樹脂有2.0毫當量酸的為佳。範圍從每克乾燥樹脂有3.0到5.5毫當量酸的為最佳。

共觸媒(cocatalyst)亦可以用於本發明製程之最佳的實施例中。這些以烷基硫醇，例如：甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇，所組成的為佳。甲基硫醇是目前較佳的共觸媒。也有可能使用具有離子鍵或共價鍵結合之固定硫醇官能基的上述觸媒。如此有固定硫醇官能基之觸媒典型具有1至25莫耳百分比硫酸官能基，其被包含了烷基-SH的物質覆蓋之。

足夠的反應器裝填物24是隨意分佈於觸媒25之間。在本發明之較佳的製造BPA實施例中，10至50百分比的反應器體積(在反應物進入之前，酚-濕樹脂觸媒狀況下測量)是由隨意分佈的觸媒裝填物所佔據。較佳者為在相同之狀

五、發明說明(6)

況下，30至60百分比的體積被佔據。任何隨意分佈裝填物材料的方法均可使用。最容易且最佳的方法為簡單的將裝填物材料放入反應器內，並且加觸媒於反應器內，使之分佈於裝填物的空間體積中。或換言之，另一方法為簡單的將裝填物材料於反應器維修或停車時放入觸媒上方。裝填物被導入反應器內並使之形成隨意排列，例如習知之準備裝填的蒸餾塔一般。

反應器裝填物材料最好有高空間體積及高開放面積。進而，裝填物必須是對反應物、中間產物、產物、觸媒及其他可能與裝填物一起存在於反應器內的材料成惰性的。以抗腐蝕的金屬為佳，如不銹鋼，大部份是因此原因。塑膠裝填物材料通常不佳，因為它們通常和反應器內存在的材料不相容，且因其大多數不夠密緻地沉於流動床中。合適的裝填物材料是保羅環、伯爾(Berl)軸鞍、因塔喇克斯(Intalox)裝填物、泰拉瑞特(Tellerette)裝填物、還坡皮爾(Hyperfill)裝填物、司特得門(Stedman)裝填物、蘇爾泰(Sulzer)裝填物及瑞許環(Rasching Rings)，以上所有均在費爾(J.R. Fair)等人所著作的裴瑞化工手冊(Perry's Chemical Engineers' Handbook, 1984年，第6版)一書的第18節中，並/或在坡特(K. E. Porter)等人所著作的化學與工程(Chemistry and Engineering, 1967年2月4日)的第182至188頁中。保羅環是最佳者，因為它們有最大空間體積(大於90百分比)及開放面積。

五、發明說明(7)

保羅環通常是商業化可得的，有八分之五、25.4公釐（一英吋）、38.1公釐（1.5英吋）、50.8公釐（二英吋）及76.2公釐（3英吋）等尺寸。這些環以壓製而成，以不銹鋼較佳，並且形成開口式之外徑與高度大約相同的圓柱狀。圓柱狀的側邊是由側面打穿材料造成延伸至圓柱體中心的舌狀物之孔洞所組成。除了孔洞與舌狀物之外，裝填物是與瑞許環類似：

反應產物、需進一步處理之中間產物及未反應之反應物由與容器21相似之容器26流出反應器4。

圖二進一步敘述本發明之製程方法，其可用於以丙酮及酚生產雙酚A丙烷類。上游製程1生產酮類及酚類（例如丙酮及酚）。另一上游製程是異丙苯過氧化氫的分解。此亦可應用於由異丙醇氧化製造特定之丙酮反應物。上游製程1亦可以理解成雙酚A反應物的來源。

兩股不同的反應物，一股為酮1a及一股為酚13，由上游製程1導出。酮1a與酚13一起進料入反應器4。流入反應器4之進料體積可高達每小時90720公斤（200,000磅），精於此項的人會大多將進料速率依據反應進行之情況而定。

反應器4可為一如上述之單獨的反應器系統或如上述之串聯或平行並排操作之一系列反應器系統。反應器4是在攝氏40至50度之間的溫度、1至5大氣壓的壓力於上流狀況下操作。反應器4亦可填充了碎石、2百分比交聯之硫酸

五、發明說明(8)

離子交換樹脂觸媒和如上述的保羅環裝填物。最後，反應器4亦可填充如上述種類之游離硫醇共觸媒。換言之，反應器4亦可填充有固定硫醇官能基的觸媒或形成一層游離硫醇的觸媒，一層有固定硫醇觸媒之多層觸媒床。在游離共觸媒的製程中，共觸媒可由共觸媒進口12原原本本地進料至反應器中。

在反應器4內的反應物反應成2,2-雙(4-羥酚基)丙烷(當反應物為丙酮及酚時，是反應成BPA)，且以2,2-雙(4-羥酚基)丙烷、未反應之反應物、共觸媒及其他少量的物質組成產物流，離開反應器4。當反應開始時，觸媒床流動，但觸媒與反應器進料之倒流混合最少時，反應器4在一主要是活塞式流動的形態下操作。

產物流進料至分離塔5，此塔為一般用於分離此類物質之方法。蒸餾是通常最簡單及最佳之方法。然而其他已知的方法可單獨使用或與蒸餾組成分離製程。

當像蒸餾的分離完成時，上方流出之產物將由共觸媒及小部份的其他物質所組成。此上方流出之產物進料至由填充了酚的一支管柱所組成之共觸媒吸收塔8。在共觸媒吸收塔8中，共觸媒從分離塔5的上方流出之產物被吸收，並且經共觸媒回收管線10送回到反應器。

雙酚A產物、雙酚A同分異構物、酚、及少量的各異之不純物從分離塔5移出而成底部產物。底部產物進料至進一步分離塔6。結晶是較佳的雙酚A分離方式，但任何可用

五、發明說明 (9)

於從母液分離 2,2-雙(4-羥酚基)丙烷的方法均可使用，以所要的雙酚 A 之純度而定。一旦分離，酚及雙酚 A 丙烷同分異構物組成的母液像反應物 13 一般送回到反應器 4。

在分離塔 6 中從母液之中分離出來的雙酚 A 丙烷可送至進一步分離及純化，如雙酚 A 回收製程 11。在生產的 BPA 是用於將來生產聚酯時，必需是非常純的產物更顯得特別重要。一般而言，這樣進一步的分離可有效地使用再結晶的技術達成。

進行此製程必須以上流式製程、加以流體化床觸媒來進行，其中排除關於習知技術之中的倒流混合。此導致轉換製程成為活塞式流動主導的製程。此生產量之改善是 20 百分比(以產物之重量計)。反應選擇率的改進也從本發明的實施而得。

本發明以不限於下列之實施例而進一步敘述：

實施例 1(比較)

一商業化可得的 2 百分比交聯硫化樹脂觸媒，例如，如羅和哈斯(Rohm and Hass)牌的 "A-32 艾伯萊特" 樹脂，被放置於一內徑 19 英吋的壓克力管柱(高 6 英尺)底部，觸媒大約佔據了管柱的 33 百分比體積(流動前測定)。水(在室溫下)以上流的方式，每分鐘 6 至 18 加侖之間的速率流沖過系統。在這些條件下，反應器內的酚及丙酮流動特性亦然。

管柱以聚 2-甲基丙烯酸甲酯(PMMA)構成，所以流動特

五、發明說明 (16)

性可以視覺觀察。觸媒床流動。樹脂的倒流混合可見且普遍，琥珀色的觸媒形成羽狀物，並以圓圈式旋轉。

實施例 2

除了 2 英吋的保羅環首先隨意分散於觸媒之間，使反應器內之 60 百分比 (在水流動前測定) 的體積由裝填物所佔據外，重複實施例 1 之製程。

當水流經模擬之反應器，觸媒床流動但無羽狀物形成。進而，可觀察到小區域的混合遍及整個體積。此為一系列小型連續攪動槽反應器，並顯示整體活塞式流動的形式。

元件符號說明

1	上游製程
1 a	副流
4	反應器
5	分離塔
6	額外分離塔
8	共觸媒吸收塔
1 0	共觸媒回收管線
1 1	回收製程
1 2	共觸媒來源
1 3	副流
2 1	容器
2 2	碎石

五、發明說明 (11)

2 3

分 佈 接 頭

2 4

反 應 器 裝 填 物

2 5

觸 媒

2 6

容 器 出 口

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

固定床反應器裝填物

一用於進行化學反應之反應器系統是以一上流式反應器、填充固定床觸媒及其中隨意分佈之反應器裝填物所構成。反應器系統及製程方法是用活塞式流動形式，並使用輕微交聯的離子交換樹脂觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：)

FIXED BED REACTOR PACKING

A reactor system for conducting chemical reactions is presented in which a reactor is operated in an upflow mode with a fixed bed catalyst and randomly distributed reactor packing therein. The reactor system and the process in which it is used exhibit plug flow behaviour and are amenable to employing lightly crosslinked ion exchange resin catalysts.

修正 8.17
本 月 日
補充

六、申請專利範圍

1. 一種進行化學反應之反應器系統，

由：

- (a) 一上流式反應器；
- (b) 填充於所述反應器內之固定床觸媒；及
- (c) 所述反應器內隨意分佈之裝填物所組成。

2. 如申請專利範圍之第1項之系統，其中該觸媒是硫酸離子交換樹脂，其交聯程度不大於4百分比。

3. 如申請專利範圍之第2項之系統，其中該觸媒交聯程度不大於2百分比。

4. 如申請專利範圍之第1項之系統，其中該裝填物由保羅環、伯爾軸鞍、因塔喇克斯裝填物、泰拉瑞特裝填物、還坡皮爾裝填物、司特得門裝填物、蘇爾泰裝填物及瑞許環組成群之中選擇。

5. 如申請專利範圍之第4項之系統，其中該裝填物由保羅環所組成。

6. 一種產生化學產物之製程方法，由：

- (a) 以上流式將反應物導入反應器系統，其中反應器系統由一上流式反應器、填充於所述反應器內之固定床觸媒及所述反應器內隨意分佈之裝填物所組成；
- (b) 反應所述之反應物於所述反應器系統內，以形成產物；及
- (c) 回收所述產物所組成。

7. 如申請專利範圍之第6項之方法，其中該觸媒為

修正 8.17
本 年 月 日
補充

六、申請專利範圍

1. 一種進行化學反應之反應器系統，

由：

- (a) 一上流式反應器；
- (b) 填充於所述反應器內之固定床觸媒；及
- (c) 所述反應器內隨意分佈之裝填物所組成。

2. 如申請專利範圍之第1項之系統，其中該觸媒是硫酸離子交換樹脂，其交聯程度不大於4百分比。

3. 如申請專利範圍之第2項之系統，其中該觸媒交聯程度不大於2百分比。

4. 如申請專利範圍之第1項之系統，其中該裝填物由保羅環、伯爾軸鞍、因塔喇克斯裝填物、泰拉瑞特裝填物、還坡皮爾裝填物、司特得門裝填物、蘇爾泰裝填物及瑞許環組成群之中選擇。

5. 如申請專利範圍之第4項之系統，其中該裝填物由保羅環所組成。

6. 一種產生化學產物之製程方法，由：

- (a) 以上流式將反應物導入反應器系統，其中反應器系統由一上流式反應器、填充於所述反應器內之固定床觸媒及所述反應器內隨意分佈之裝填物所組成；
- (b) 反應所述之反應物於所述反應器系統內，以形成產物；及
- (c) 回收所述產物所組成。

7. 如申請專利範圍之第6項之方法，其中該觸媒為

六、申請專利範圍

硫酸樹脂觸媒。

8．如申請專利範圍之第7項之方法，其中該觸媒為陽離子交換樹脂觸媒，其交聯程度不大於2百分比。

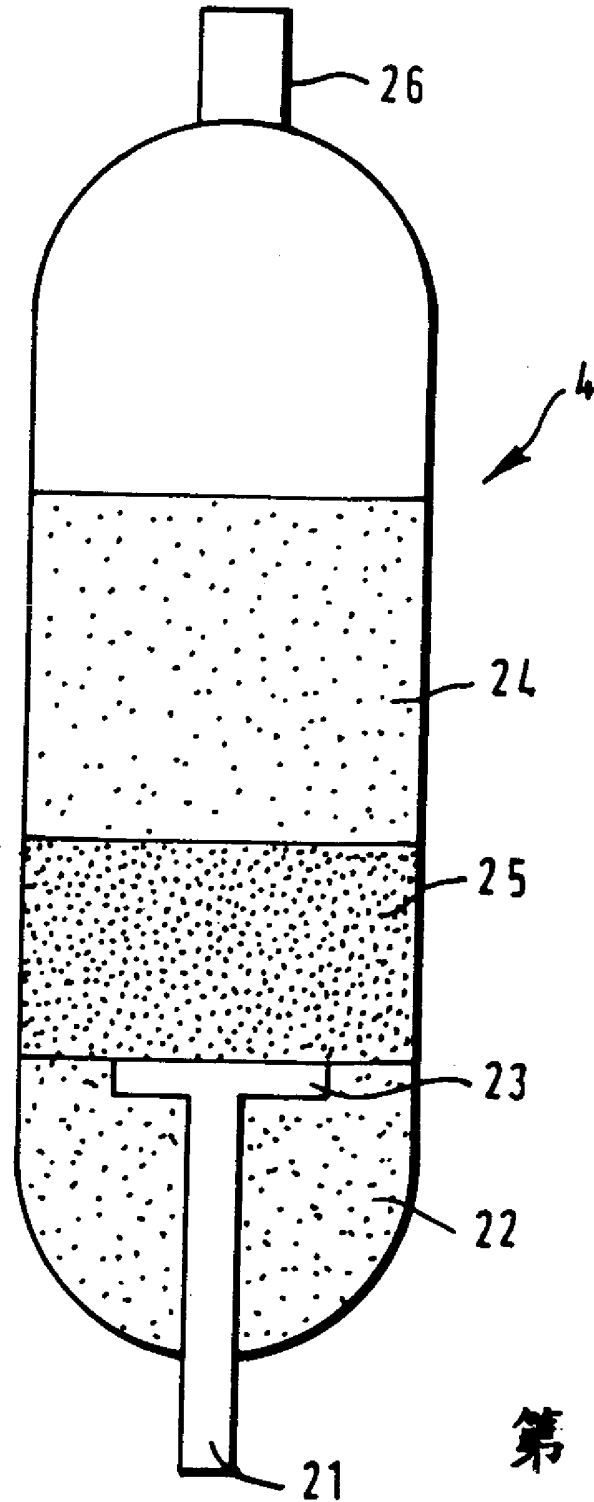
9．如申請專利範圍之第6至8項中任一項之方法，其中該裝填物是由保羅環所組成。

10．如申請專利範圍之第6項之方法，其中該反應物是酚及丙酮，且所述產物為雙酚A。

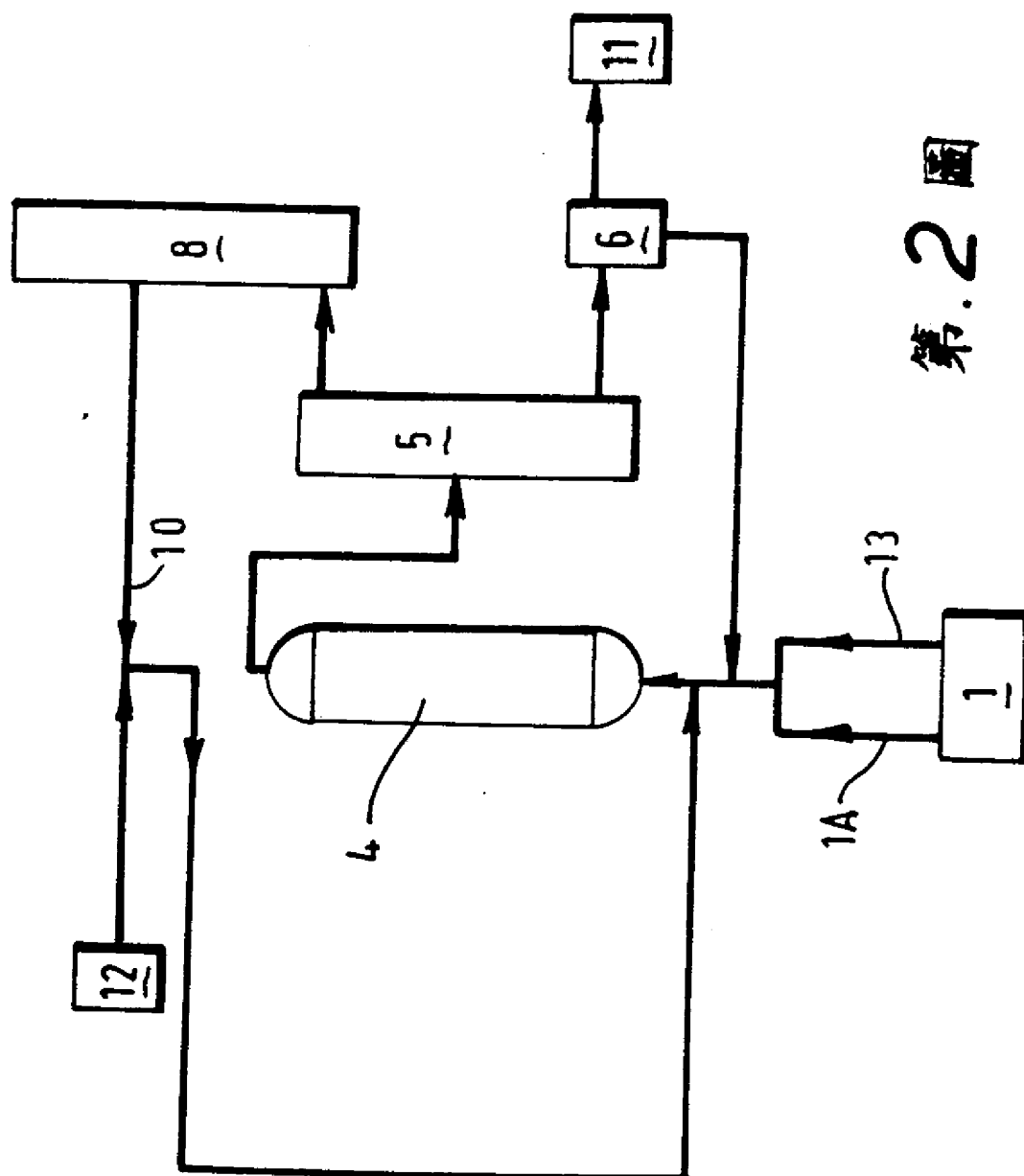
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線



第 1 圖



第.2 圖