

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4140171号
(P4140171)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int. Cl. F 1
C07C 37/84 (2006.01) C O 7 C 37/84
C07C 37/82 (2006.01) C O 7 C 37/82
C07C 37/74 (2006.01) C O 7 C 37/74
C07C 39/16 (2006.01) C O 7 C 39/16

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-133873 (P2000-133873)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成12年5月2日(2000.5.2)	(74) 代理人	100103997 弁理士 長谷川 暁司
(65) 公開番号	特開2001-316313 (P2001-316313A)	(72) 発明者	野村 誠 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
(43) 公開日	平成13年11月13日(2001.11.13)	(72) 発明者	辻川 典範 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
審査請求日	平成16年8月24日(2004.8.24)	(72) 発明者	渋谷 効 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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において、(i)ビスフェノールA生成工程、(ii)該ビスフェノールA生成工程で得られた反応生成液を蒸留する蒸留工程、(iii)該蒸留工程で得られたビスフェノールAを含む蒸留処理物を冷却してビスフェノールAとフェノールからなる結晶アダクトを晶析させるとともに、該結晶アダクトを母液から分離させる晶析工程、(iv)該晶析工程で得られた母液をビスフェノールA生成工程へ循環させる母液循環工程、(v)該循環母液の一部をパージ工程へ移送するパージ処理用母液移送工程、(vi)該母液中に含まれる不純物をタール状物質へ変換させるとともに、該タール状物質を排出させるパージ工程、(vii)該パージ工程で得られた精製母液を該ビスフェノールA生成工程へ移送する精製母液循環工程及び(viii)該晶析工程から得られる循環母液からなるフェノール含有液の一部のみを吸着剤と接触させて該フェノール含有液中の遊離酸を除去する遊離酸除去工程を包含する方法であって、該晶析工程へ供給する蒸留処理物中の遊離酸濃度が0.001~0.5meq/Lの範囲に保持されるようにフェノール含有液と吸着剤との接触処理を行うとともに、該晶析工程から排出された循環母液のパージ工程への移送量を、該晶析工程から排出された全母液100重量部当たり0.5~5重量部の割合に保持することを特徴とする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。

【請求項2】

晶析工程へ供給する蒸留処理物中の遊離酸濃度を0.001~0.1meq/Lの範囲に

保持することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

吸着剤が弱塩基性陰イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

晶析工程から排出された循環母液のパージ工程への移送量を、晶析工程から排出された全母液 100 重量部当り 1～4 重量部の割合に保持することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

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において、(i) ビスフェノール A 生成工程、(ii) 該ビスフェノール A 生成工程で得られた反応生成液を蒸留する蒸留工程、(iii) 該蒸留工程で得られたビスフェノール A を含む蒸留処理物を冷却してビスフェノール A とフェノールからなる結晶アダクトを晶析させるとともに、該結晶アダクトを母液から分離させる晶析工程、(iv) 該晶析工程で得られた母液をビスフェノール A 生成工程へ循環させる母液循環工程、(v) 該循環母液の一部をパージ工程へ移送するパージ処理用母液移送工程、(vi) 該母液中に含まれる不純物をタール状物質へ変換させるとともに、該タール状物質を排出させるパージ工程、(vii) 該パージ工程で得られた精製母液を該ビスフェノール A 生成工程へ移送する精製母液循環工程の各工程を包含し、パージ工程へ移送する循環母液量が晶析工程から排出された全母液 100 重量部当り 1～4 重量部であり、かつ晶析工程へ供給する蒸留処理工程物中の遊離酸の濃度が 0.001～0.1 meq/L となるように、ビスフェノール A 生成工程へ循環させる循環母液の一部を弱塩基性陰イオン交換樹脂と接触させて該母液中の遊離酸を除去することを特徴とする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。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、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を低められたコストで製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ビスフェノール A に含まれる不純物を除去するために、ビスフェノール A を晶析工程において冷却してビスフェノール A とフェノールからなる結晶アダクトを晶析させること、この晶析工程で得られた結晶アダクトと母液との混合物から結晶アダクトと母液を分離し、該母液をビスフェノール A 生成工程へ循環させること、該循環母液の一部をパージ工程へ送り、ここで母液中に含まれる不純物をタール状物質に変換除去し、得られた精製母液をビスフェノール A 生成工程へ循環することは知られている（特開平 5 - 331088 号公報）。

また、ビスフェノール A を製造する方法において、主反応器で発生した遊離酸が原因となって、ビスフェノール A の分解や 2,4'-ビスフェノール A の生成が促進されることも知られている。主反応器で発生した遊離酸は、このように不純物を発生させる原因物質となることから、これを母液とともにビスフェノール A の生成工程に循環させることは好ましくなく、前記パージ工程においては、タール状物質とともに、この遊離酸も系外へ除去されている。

しかしながら、パージ工程において遊離酸を除去するには、パージ工程で比較的多量のタール状物質を生成させて、これを系外へ排出させることが必要となるため、ビスフェノール A の製造コストが不可避免的に上昇するという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、晶析工程で得られた母液の一部をパージ工程を經由してビスフェノール A 生成

10

20

30

40

50

工程へ循環させるとともに、該パージ工程において該母液中の不純物をタール状物質として系外へ排出させるビスフェノールAとフェノールとの結晶アダクトの製造方法において、結晶アダクトの品質を低下させることなく、該パージ工程から排出させるタール状物質量を低減させる方法を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、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において、(i)ビスフェノールA生成工程、(ii)該ビスフェノールA生成工程で得られた反応生成液を蒸留する蒸留工程、(iii)該蒸留工程で得られたビスフェノールAを含む蒸留処理物を冷却してビスフェノールAとフェノールからなる結晶アダクトを晶析させるとともに、該結晶アダクトを母液から分離させる晶析工程、(iv)該晶析工程で得られた母液をビスフェノールA生成工程へ循環させる母液循環工程、(v)該循環母液の一部をパージ工程へ移送するパージ処理用母液移送工程、(vi)該母液中に含まれる不純物をタール状物質へ変換させるとともに、該タール状物質を排出させるパージ工程、(vii)該パージ工程で得られた精製母液を該ビスフェノールA生成工程へ移送する精製母液循環工程及び(viii)該晶析工程から得られる循環母液からなるフェノール含有液の一部のみを吸着剤と接触させて該フェノール含有液中の遊離酸を除去する遊離酸除去工程を包含する方法であって、該晶析工程へ供給する蒸留処理物中の遊離酸濃度が0.001~0.5meq/Lの範囲に保持されるようにフェノール含有液と吸着剤との接触処理を行うとともに、該晶析工程から排出された循環母液のパージ工程への移送量を、該晶析工程から排出された全母液100重量部当たり0.5~5重量部の割合に保持することを特徴とする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提供される。

なお、本明細書で言う高品位ビスフェノールAとは、色相にすぐれかつ着色の生じにくいビスフェノールAのことを意味する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の方法は、(i)ビスフェノールA生成工程、(ii)該ビスフェノールA生成工程で得られた反応生成液を蒸留する蒸留工程、(iii)該蒸留工程で得られたビスフェノールAを含む蒸留処理物を冷却してビスフェノールAとフェノールとの結晶アダクトを晶析させるとともに、該結晶アダクトを母液から分離させる晶析工程、(iv)該晶析工程で得られた母液をビスフェノールA生成工程へ循環させる母液循環工程、(v)該循環母液の一部をパージ工程へ移送するパージ処理用母液移送工程、(vi)該母液中に含まれる不純物をタール状物質へ変換させるとともに、該タール状物質を排出させるパージ工程、(vii)該パージ工程で得られた精製母液を該ビスフェノールA生成工程へ循環する精製母液循環工程及び(viii)遊離酸を除去する遊離酸除去工程を包含する。

【0006】

以下、本発明を図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の方法を実施する場合のフローシートの1例を示す。

図1において、1はビスフェノールA生成工程、2は蒸留工程、3は晶析工程、4はパージ工程、5、6、7は遊離酸除去工程を示す。

【0007】

図1のフローシートに従ってビスフェノールAとフェノールの結晶アダクトを製造するには、ライン11から反応原料(フェノールとアセトンとの混合液)をビスフェノールA生成工程1へ供給する。また、このビスフェノールA生成工程1には、ライン31及びライン12を通して晶析工程3から循環される循環母液及びライン27及びライン12を通る、パージ工程4において不純物がタール状物質として除去された後の精製母液が供給される。

ビスフェノールA生成工程1においては、強酸の存在下でフェノールとアセトンとの縮合

10

20

30

40

50

反応が実施され、ビスフェノールAが生成される。

前記強酸は、触媒として作用するもので、通常、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が用いられる。

前記反応温度は45～95、好ましくは55～85であり、反応圧力は100～510kPa、好ましくは常圧である。

【0008】

ビスフェノールA生成工程1で得られたビスフェノールA、水、未反応アセトン及びフェノールからなる反応生成液はライン17を通過して排出され、ライン20を通過して蒸留工程へ供給される。

前記蒸留工程2においては、反応生成液中の水、未反応アセトン及びフェノールの一部が蒸留物としてライン21を通過して排出される。一方、蒸留処理物としてのビスフェノールAとフェノールとの混合液がライン22を通過して排出される。

前記蒸留工程2で得られたビスフェノールAとフェノールとの混合液は晶析工程3へ供給され、ここで冷却されてビスフェノールAとフェノールからなる結晶アダクトが晶析される。この結晶アダクトは母液から分離され、フェノールで洗浄された後、加熱溶解される。次いで、再度冷却晶析される。本発明の場合、この冷却晶析は2～3段階、好ましくは2段階で行われる。晶析生成物は固液分離処理に付され、結晶アダクトと母液とに分離される。母液から分離された結晶アダクトは、ライン23を通過して排出され、結晶アダクトからフェノールを除去するための脱フェノール工程へ送られ、高品位の製品ビスフェノールAとされる。

【0009】

一方、晶析工程3で結晶アダクトが分離された後の母液の大部分は、ライン24、ライン28、ライン31及びライン12を通過してビスフェノールA生成工程1へ循環される。また、母液の一部は、ライン24、ライン25を通過してパージ工程4へ移送される。

前記ライン24を通過して排出される母液の組成を示すと、ビスフェノールA8～12%、フェノール75～90%であり、不純物5～15%である。この場合、不純物には、遊離酸、トリスフェノール等のポリフェノール、クロマン化合物等が包含される。

【0010】

前記パージ工程4の詳細は以下の通りである。

パージ工程4は、フェノール蒸留塔、反応槽と減圧蒸発塔を有する反応塔及び強酸型イオン交換樹脂塔より構成される。

原料母液はフェノール蒸留塔へ送られ、ここで反応性成分の濃縮が行われる。

次にフェノール蒸留塔の塔底から抜き出された当該濃縮液は塩基性触媒とともに反応塔底部の反応槽に送られる。

反応塔においては、その反応槽内において、濃縮母液中に含まれるビスフェノール、トリスフェノール等のポリフェノールが塩基性触媒の作用により熱分解され、イソプロペニルフェノールとフェノールに転換されるとともに、クロマン化合物等の不純物の重縮合反応が起り、不純物は高沸点物に変換される。

反応塔の頂部から拔出されたフェノール及びイソプロペニルフェノールを含む留出蒸気は、反応塔に付設された減圧凝縮器に導入され、ここでフェノール蒸留塔から導入された留出液と混合接触して急冷された後、強酸型イオン交換樹脂塔に導入される。この強酸型イオン交換樹脂塔においては、混合液中に含まれるイソプロペニルフェノールとフェノールとの反応によりビスフェノールAが生成される。

一方、反応塔から拔出される塔底液(反応液)は高沸点物(ビスフェノールAよりも高い沸点をもつ)が濃縮されるとともに着色性の物質がタールとして濃縮される。

【0011】

前記パージ工程で得られたタール状物質はライン26を通過して排出される。母液中の不純物がタール状物質として除去された後の精製母液は、ライン27、ライン12を通過してビスフェノールA生成工程1へ循環される。

【0012】

10

20

30

40

50

本発明においては、ライン22を通過して晶析工程3へ供給される蒸留処理物中の遊離酸濃度を、 $0.001 \sim 0.50 \text{ meq/L}$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.10 \text{ meq/L}$ の範囲に規定する。このような遊離酸濃度の蒸留処理物は、前記晶析工程3において冷却晶析処理することにより、遊離酸を実質的に含まない高品質の結晶アダクトを与える。結晶アダクト中の遊離酸濃度は、結晶アダクト溶解液中の遊離酸濃度で表わして、 0.002 meq/L 以下、特に 0.001 meq/L 以下である。

なお、前記遊離酸は、ビスフェノールA生成工程で触媒として用いる強酸に由来するものである。

【0013】

晶析工程3へ供給される蒸留処理物中の遊離酸濃度を $0.001 \sim 0.5 \text{ meq/L}$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.10 \text{ meq/L}$ に保持するには、遊離酸除去工程を設け、ここで遊離酸を除去する。遊離酸除去工程は、遊離酸を吸着除去し得る吸着剤を用いて構成することができる。このような吸着剤としては、溶出性不純物のない活性炭や塩基性無機酸化物等を用いることも可能であるが、好ましくは塩基性陰イオン交換樹脂が用いられる。この弱塩基性陰イオン交換樹脂としては、従来公知の各種のものが用いられる。このようなものには、弱塩基性陰イオン交換基として、第1級アミンや、第2級アミン、第3級アミン等が包含される。

本発明で好ましく用いることのできるものとしては、例えば、ローム・アンド・ハース社製の「アンバーライト」や、ダウ・ケミカル社製の「ダウエックス」、三菱化学社製の「ダイヤイオン」等を挙げることができる。

【0014】

前記遊離酸除去工程の配設箇所としては、晶析工程3に供給される蒸留処理物中の遊離酸濃度を前記範囲に保持し得る箇所であればよく、遊離酸を高濃度、通常、 0.5 meq/L 以上の濃度で含むフェノール含有液に対して適用すればよい。本発明では、(i)ビスフェノールA生成工程1への供給原料液、(ii)ビスフェノールA生成工程1からの反応生成液及び(iii)晶析工程3からビスフェノールA生成工程1への循環母液の中から選ばれる少なくとも1種のフェノール含有液に対して適用するのが好ましい。

【0015】

図1において、遊離酸除去工程5、6、7は、それぞれ、ビスフェノールA生成工程1に供給される原料液、ビスフェノールA生成工程1からの反応生成液及び循環母液に対して適用された例を示す。遊離酸除去工程は、図1に示すように、3箇所において配設することもできるが、2箇所又は1箇所であってもよく、好ましくは1箇所である。一つの遊離酸除去工程を配設する場合には、晶析工程3の出口における母液に対して適用するのが好ましい。

フェノール含有液に対して遊離酸除去工程を適用する場合、その処理対象となるフェノール含有液の全てを処理してもよいし、その一部のみを処理してもよい。晶析工程へ導入される蒸留処理物中の遊離酸濃度との関連において、その処理量を適宜決めればよい。

【0016】

本発明においては、前記のように、晶析工程3に供給される蒸留処理物中の遊離酸濃度を 0.5 meq/L 以下に保持するとともに、晶析工程3から排出される母液のうちのパージ工程4へ移送する量を、該母液100重量部当り、 $0.5 \sim 5$ 重量部、好ましくは $1 \sim 4$ 重量部とする。本発明の場合、パージ工程4とは別に、遊離酸除去工程5、6、7において、系内の遊離酸は除去されるので、パージ工程4は、遊離酸の除去を目的として操作する必要はなく、あくまでも遊離酸以外の不純物の除去を目的として操作すればよい。その結果、前記のように、パージ工程4へ移送する母液量を低減させても、晶析工程3から排出される結晶アダクトの品質を損なうことはない。

また、パージ工程4に移送される母液量が低減される結果、パージ工程4から排出されるタール状物質も低減される。

【0017】

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0018】

実施例1

図1に示したフローシートに従ってビスフェノールAとの結晶アダクトを製造した。この場合の主要操作条件を図1との関連で以下に示す。この場合、遊離酸除去工程5及び6は省略し、遊離酸除去工程7のみを用いた。

(1) ビスフェノールA生成工程1

(i) 反応温度：60

(ii) 反応圧力：405 kPa

(iii) 触媒：スルホン酸型陽イオン交換樹脂（ローム・アンド・ハース社製、商品名「アンバーライト118-H」） 10

(2) ビスフェノールA生成工程1からの反応生成液（ライン17）

(i) 流量：116.7 kg/h

(ii) 成分組成

ビスフェノールA：18.8%

フェノール：73.6%

水：1.0%

アセトン：0.8%

遊離酸：0.086 meq/L

その他の不純物：5.8% 20

(3) ライン21

(i) 流量：17.8 kg/h

(ii) 成分組成

水：7.2%

アセトン：5.8%

フェノール：86.1%

その他：0.9%

【0019】

(4) ライン22

(i) 流量：98.9 kg/h 30

(ii) 成分組成

ビスフェノールA：22%

フェノール：74%

遊離酸：0.101 meq/L

その他の不純物：4%

(5) ライン23

(i) 結晶アダクト流量：22.1 kg/h

(ii) 遊離酸：0.001 meq/L以下

(6) ライン24

(i) 流量：100 kg/h 40

(ii) 成分組成

ビスフェノールA：7.7%

フェノール：86.3%

遊離酸：0.1 meq/L

その他の不純物：6%

【0020】

(7) ライン25

流量：3.0 kg/h

(8) パージ工程4

(i) 反応蒸留塔 50

塔底温度：250

圧力：15.9 kPa

(ii) 強酸型イオン交換樹脂塔

温度：53

圧力：101 kPa

(9) ライン26

(i) タール状物質流量：0.2 kg/h

(10) ライン27

(i) 流量：2.8 kg/h

(ii) 成分組成

ビスフェノールA：8.0%

フェノール：89.5%

遊離酸：0 meq/L

その他不純物：2.5%

(11) ライン29

(i) 流量：7.0 kg/h

(ii) 遊離酸：0.1 meq/L

(12) 遊離酸除去工程7

(i) 吸着剤：第2級アミン基を有する陰イオン交換樹脂（ローム・アンド・ハース社製、「アンバーライト」）

(ii) 温度：50

(13) ライン30

(i) 遊離酸：0.02 meq/L

(14) ライン16

(i) 流量：116.7 kg/h

(ii) 遊離酸：0.078 meq/L

【0021】

比較例1

実施例1において、遊離酸除去工程5、6、7を用いない以外は同様にして実験を行った。この場合、晶析工程へ供給する蒸留処理物中の遊離酸濃度を、実施例1の場合と同様の0.101 meq/Lに保持するためには、パージ工程へ移送する母液流量を、10 kg/hとし、タール状物質排出量を0.7 kg/hとすることが必要となり、結晶アダクトの製造コストは、実施例1の場合よりも高いものとなった。

【0022】

【発明の効果】

本発明によれば、高品位ビスフェノールAを製造するのに必要な遊離酸を実質的に含まないビスフェノールAとフェノールとの高品質結晶アダクトを製造することができる。この結晶アダクトからは高品位のビスフェノールAを得ることができる。本発明の場合、パージ工程へ移送する母液量が低められていることから、パージ工程を小型化することができる上、パージ工程から排出されるタール状物質も低められる。従って、系外へ排出されるタール状物質の排出量が低められることから、供給原料であるフェノール及びアセトンの使用量を節約することができ、その結果、ビスフェノールAの製造コストを低減させることができる。また、本発明の場合、晶析工程へ供給する蒸留処理物中の遊離酸濃度をゼロにする必要はなく、0.001～0.5 meq/Lの範囲に保持すればよいことから、遊離酸除去工程の負荷を減少させることができ、かつ吸着剤の使用割合も少なくすることができる。その結果、遊離酸除去工程を低められたコストで実施することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施する場合のフローシートの1例を示す。

【符号の説明】

1 ビスフェノールA生成工程

10

20

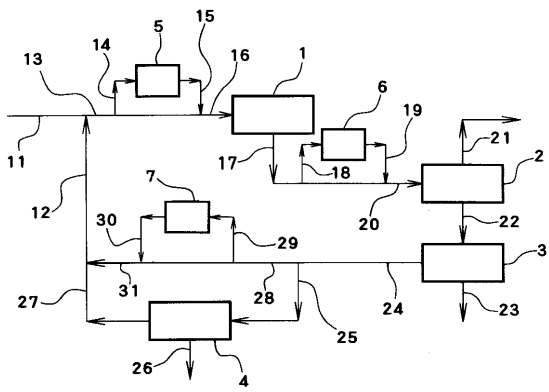
30

40

50

- 2 蒸留工程
- 3 晶析工程
- 4 パージ工程
- 5、6、7 遊離酸除去工程

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 進

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 西島 裕明

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平05-345737(JP,A)
特開平01-211543(JP,A)
特開平01-156937(JP,A)
特開昭52-042861(JP,A)
特開平05-097744(JP,A)
特開平10-279511(JP,A)
特開平10-152451(JP,A)
特開2000-327614(JP,A)
特開平06-025043(JP,A)
特開昭54-076562(JP,A)
特開平04-234335(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 37/84

C07C 37/74

C07C 37/82

C07C 39/16