



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93101417.4

[51]Int.Cl⁵

C07C 39/16

[43]公开日 1994年1月19日

[22]申请日 93.2.17

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市安定门外小关街24号

共同申请人 天津大学

[72]发明人 谈道 张敏华 余深波

钱胜华 李传北 刘宗章

[74]专利代理机构 北京市东城区专利代理事务所

代理人 高仰贤

C07C 37/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种2,2-二(4-羟基苯基)丙烷的制造方法

[57]摘要

本发明提供了一种聚碳酸酯级双酚 A 及高超纯级双酚 A 的制造方法。其特征在于苯酚和丙酮的缩合反应过程采用了多段悬浮床技术, 缩合反应的转化率和选择性都达到了很高的水平, 利用气固相反应方法对双酚 A 和苯酚的加合物进行脱酚操作, 该方法温度低, 双酚 A 在脱酚过程中不分解, 不变色, 保证了最终产品的纯度和色相。二次加合物晶体以溶液形式返回一次加合物结晶工序, 解决了固相输送困难及易受污染的问题, 一次加合物晶体经气固相反应脱酚后即得到高纯聚碳酸酯级双酚 A, 再经一次溶剂结晶精制即可获得高超纯级双酚 A。

权 利 要 求 书

1、一种聚碳酸酯级双酚A及高超纯级双酚A制造方法，其中由以下各工序构成：

(1) 苯酚和丙酮合成双酚A的缩合反应工序，

(2) 双酚A和苯酚形成加合物晶体的一次加合物结晶工序，

(3) 一次加合物晶浆的固液分离工序，

(4) 一次加合物晶体的脱酚工序，

(5) 双酚A溶剂结晶工序，

(6) 一次加合物结晶母液的浓缩工序，

(7) 二次加合物结晶工序，

(8) 二次加合物晶浆的固液分离工序，

(9) 二次加合物晶体的调浆溶解工序，

(10) 二次加合物结晶母液的裂解与重排工序。

2、根据权利要求1，其特征在于苯酚和丙酮的缩合反应采用多段悬浮床技术，缩合反应液不经脱轻直接进行加合物结晶，加合物结晶过程采用了有效的细晶消除，用气固相反应技术取代其它脱酚方法，二次加合物晶体以溶液形式返回一次加合物结晶工序，一次加合物结晶的洗液经收集后用于二次加合物结晶的洗涤。

3、根据权利要求1所述之方法，利用多段悬浮床来完成苯酚和丙酮的缩合反应。

4、根据权利要求1所述之方法，缩合反应液不经脱轻而直接进行双酚A和苯酚的一次加合物结晶过程。

5、根据权利要求1所述之方法，加合物结晶过程采用细晶消除方法。

6、根据权利要求1所述之方法，一次加合物晶体的脱酚过程采用气固相反应。

7、根据权利要求1所述之方法，二次加合物晶体以

溶液形式返回一次加合物结晶工序。

8、根据权利要求1所述之方法，一次加合物结晶的洗液经收集后用于二次加合物晶体的洗涤。

一种2,2—二(4-羟基苯基)丙烷 的制造方法

本发明是关于一种聚碳酸酯级双酚A及高超纯级双酚A的制造方法。IPC C07C 50/00

双酚A是生产聚碳酸酯和环氧树脂的原料，聚碳酸酯做为重要的工程塑料，具有耐高温，高冲击性及高绝缘性，在化工机电等行业发挥着越来越重要的作用。近年来，由于光存贮技术的巨大优越性，使得激光存贮盘在计算机，视听等行业得到广泛应用，而用于生产光盘基片的聚碳酸酯原料必须采用超纯级双酚A（双酚A含量>99.99%重量百分数，下同）。超纯级双酚A不仅要求高纯度，而且对产品的色相，透光率，灰份及铁含量均有极高的要求。这就对双酚A的合成及精制工艺有着比生产一般聚碳酸酯级双酚A更高的要求。到目前为止，未见任何有关生产超纯级双酚A的报道。

双酚A是在酸性催化剂和助催化剂的存在下，由苯酚和丙酮经缩合反应而成。生成的混合产物中，除双酚A外还有未反应的苯酚、丙酮反应生成的水及付产物。

反应付产物中主要有2-(2-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷（简称2,4-双酚A）和狄安宁(dianin)化合物，除此之外，还有少量的三酚，多酚和一些着色物质。这些杂质的存在会降低以双酚A生产的树脂的质量。

双酚A的生产工艺可分为两大部分：双酚A合成工艺和反应产物的精制工艺。

现在广泛使用的双酚A合成方法主要有：“氯化氢法”和“离子交换树脂法”。“氯化氢法”存在着反应液对装置腐蚀严重，反应选择性较差，蒸馏时由于酸性物质存在引起双酚A分解等缺点，如USP 3073868所述。

“离子交换树脂法”采用经疏基化的阳离子交换树脂做为

缩反应的催化剂，由于整个反应物系无腐蚀性，从而对设备的材质要求大为降低，减少了设备投资费用。近年来，随着“离子交换树脂法”催化剂技术的不断进步，缩合反应的选择性及转化率者得到较大的提高，该方法也得到了越来越广泛的应用。见 USP 3 2 3 4 2 2 1 9，USP 4 3 7 5 5 6 7，USP 4 3 9 1 9 9 7。

为了除去缩合反应中产生的杂质以获取高纯度的双酚 A，已提出许多方法

如采用“离子交换树脂法”合成双酚 A，通常采用以下精制方法：用减压蒸馏除去反应混合物中的水，未反应的丙酮及少量的苯酚，然后将所剩余的混合液经冷却而使双酚 A 以酚的加合物结晶的状态析出，进而从含付产物的用液中分出加合物晶体，再从加合物中除去酚后便得到双酚 A。

从双酚 A 和苯酚的加合物中除去酚的方法之一是在减压下，将酚馏出的蒸馏法，采用以上方法并不能将酚完全除去。因此作为后序工序需要如特公昭 47-439379 公报或特公昭 40-7186 号公报中所述的用水蒸汽进行汽提，或者如特昭 57-88137 号公报中所述的用热水进行再结晶等工序。

经以上精制过程所得到的双酚 A 产品虽然可以满足聚碳酸脂级双酚 A 质量要求，但离超纯级双酚 A 的指标要求还相差较远。

到目前为止，已工业化的或专利报导的“离子交换树脂法”合成双酚 A 的工艺流程，均采用固定床作为缩合反应器，由于缩合反应的酚酮比较高（一般要求在 8: 1 以上，摩尔比），且由于反应温度的限制，缩合反应液中双酚 A 的浓度较低，一般为 1 5% 以下，缩合反应液必须要经过浓缩才能进行加合物结晶，如 EP 0 3 3 0 1 4 6 /

1989所述，使主体流程物料多经受一次热过程。由于离开缩合反应器的反应液中带有微酸性杂质这使得双酚A在浓缩过程受热发生分解，并生成带色物质。日本三井东压公司在专利EP0332877/1989和EP0329075/1989中报道了用离子交换树脂处理缩合反应液以保证产品质量的方法。该方法虽然有一定的效果，但却使流程复杂化，增加了设备投资，而且没能解决双酚A分解、变色的主要原因受热。

本发明提供了一种聚碳酸酯级双酚A及高超纯级双酚A的制造方法。其特征在于合成双酚A的缩合反应由于采用了多段悬浮床技术，达到了很高的转化率和选择性，使反应混合液中双酚A的浓度提高到25%以上并保持了低付产物浓度。缩合反应液不经浓缩而直接进行加合物结晶，使主流股少受一次热，不仅保证了产品质量，而且使流程得到简化。在加合结晶工序采用有效的细晶消除技术，使加合物晶体的粒度及粒度分布均得到了改善，从而获得了高纯加合物晶体。采用气固相反应脱酚技术，使加合物的脱酚过程得以在较低的温度条件下进行，避免了脱酚过程中双酚A分解变色，脱酚后的双酚A产品不经任何精制工序即可达到高品位聚碳酸酯级双酚A的质量要求，该双酚A产品再经一步溶剂结晶即达到了高超纯级双酚A的质量要求。二次加合物晶体经一次加合物结晶的洗液洗涤后，以溶液的形式进入主流程，使主流程物料保持了极低的付产物浓度，并不受高带色物质的污染。

下面详细说明本发明的方法，本发明者们经过反复的理论及实验研究，发现通过使用专有的缩合反应技术，细晶消除技术，气固相反应脱酚技术及二次晶体以溶液形式返回技术等技术便能达到本发明的目的，从而完成了本发

明。

下面详细说明本发明的内容。

附图 1 为本发明所涉及的聚碳酸脂级双酚 A 的制造方法流程示意简图。

附图 2 为本发明所涉及的高超纯双酚 A 的制造方法工艺流程示意简图。

附图 1 和附图 2 中各序号代表的工序名称如下：

- 1 —— 苯酚和丙酮合成双酚 A 的缩合反应工序。
- 2 —— 双酚 A 和苯酚形成加合物晶体的一次加合物结晶工序。
- 3 —— 一次加合物晶浆的固液分离工序。
- 4 —— 一次加合物晶体的脱酚工序。
- 5 —— 双酚 A 溶剂结晶工序。
- 6 —— 一次加合物结晶母液的浓缩工序。
- 7 —— 二次加合物结晶工序。
- 8 —— 二次加合物晶浆的固液分离工序。
- 9 —— 二次加合物晶体的调浆溶解工序。
- 10 —— 二次加合物结晶母液的裂解与重排工序。

本发明采用专有的多段悬浮床技术，用特种改性的离子交换树脂为催化剂，进行苯酚和丙酮的缩合反应，从而完成了工序 1 所述内容。该反应技术可降低缩合反应的酚酮比，达到非常高的选择性及转化率（两者都在 96% 以上），使缩合反应液中双酚 A 的浓度达到 25% 以上，该缩合反应液可不经浓缩而直接进行加合物结晶。同时由于反应的高选择性，缩合反应液中的付产物浓度保持了很低的水平。多段悬浮床技术应用于缩合反应所带来的上述优点是完成本发明的重要保证。

工序 1 所获得的缩合液，经调浆溶解工序 9 而直接进入

工序2进行加合物结晶，送往结晶器的混合液中双酚A的浓度为25~45%，最好为30~40%。在结晶过程中，采用特有的细晶消除方法进行连续细晶消除操作，以改善加合物晶体的主粒度和粒度分布，从而减少加合物晶体对母液的夹带量，提高过滤洗涤效果，获得高纯加合物晶体。

由加合物晶体和母液组成的浆液送入工序3，分离为加合物晶体和母液，晶体采用苯酚为溶剂进行洗涤，洗涤剂用量为晶体量的 $1/4 \sim 1/2$ ，洗涤温度为40~50℃，晶体湿含量控制在15%以下。

由工序3得到的洗涤后加合物晶体进入气固相反应脱酚器，脱酚操作可采用真空或气流两种方式，主体温度控制为60~130℃，最好为80~110℃。脱出的酚经回收后返回到工序3。脱酚后的双酚A产品的各项指标均超出聚碳酸酯级双酚A的质量要求。以上脱酚操作在工序4内完成。采用气固相反应脱酚技术使加合物晶体在脱酚过程中避免了高温受热，使双酚A不会由于受高热而分解，并生成带色杂质，不须再经任何补充精制流程即可获得聚碳级双酚A产品，这是任何其它脱酚技术所做不到的，是本发明的一项重要特征。

由工序3获得的一次加合物结晶母液经工序6进行浓缩处理后进入二次加合物结晶工序7，在工序7内进行二次加合物结晶操作，得到的二次加合物晶体由一次加合物过滤工序3所得洗液进行洗涤，洗涤后的二次加合物晶体与反应液混合进入调浆溶解工序9，溶解后循环至工序2。

由工序8得到的二次加合物结晶母液与洗液进入裂解重排工序10，在此工序大部分着色物质及不能回收的杂质被排出系统之外，其它付产物经裂解转位后随同溶剂苯酚循环至工序6。

由于二次加合物结晶的母液中付产物含量较高，并有多带色杂质，晶体若不经洗涤直接返回一次加合物结晶工序，晶体所挟带的部分二次母液必然要对主流程流股造成一定程度的污染，这对获得高纯双酚A不利，由于一次加合物结晶母液的付产物含量较低，收集到的一次加合物晶体洗液仍有足够的纯度对二次加合物晶体进行洗涤，采用这种洗涤流程既不增加整个流程的洗剂量，而又最大程度地降低了带入主流程的付产物量，成为本发明的另一重要特征。

二次晶体经缩合反应液冲洗进入工序9，溶解后以溶液形式循环回工序2。冲洗位置设在二次母液分离设备出口，保证二次加合物晶体的卸料及输送不发生堵塞问题。

以上工序构成了本发明的第一部分，所获得的聚碳酸脂级双酚A的产品质量比至今任何工业化的制造方法所得的双酚A产品质量都高。

为完成本发明的第二部分，将由工序4所得到的双酚A送入工序5，在甲苯和水的存在下进行溶剂结晶，得到的双酚A晶体经洗涤干燥后即得到超纯级双酚A产品。

由于本发明所涉及的聚碳酸脂级双酚A和超纯级双酚A制造方法采用了以上介绍的先进技术，最终双酚A产品的质量高于一般超纯级双酚A产品，双酚A含量大于99.999%。

现以实例来具体说明本发明的发法：

在叙述中，只要不标明，%均为重量%。

实施例1

由多段悬浮床反应器得到980g缩合反应液，反应器的操作温度为80℃，停留时间为1.5小时，酚酮比为7:1(摩尔比)。得到的缩合反应液含双酚A31%，2,4'-双酚A

为0.58%，其它杂质为0.42%。将其从80℃冷却至42℃，析出加合物晶体，经固液分离得到加合物晶体460.6g。

将得到的加合物晶体送入气固相反应脱酚器，在真空条件下进行脱酚操作，操作条件为：绝压5mm/Hg，主体温度控制在60~100℃之间，操作时间为2.5小时。脱酚后得到聚碳酸脂级双酚A258g。具体产品指标如下：

纯度：	>99.9%
熔点：	>156.8℃
游离酚：	<100PPM
灰分：	<0.01%
色泽APHA：(50%乙醇)	<10
含铁：	<0.1PPM

实施例2

用与实施例1同样的方法得到聚碳酸脂级双酚A258g，将其加入溶剂结晶器。结晶操作以甲苯和水做为溶剂，其中甲苯602g，水806g。将其从85℃降至35℃，操作时间为3.5小时。将固液分离得到的双酚A晶体用甲苯进行洗涤，洗涤剂用量为120g，洗涤温度为40℃，洗涤后双酚A晶体经真空干燥得到245g超纯级双酚A产品，具体产品指标如下：

双酚A	>99.999%
熔点：	>156.8℃
游离酚：	0
灰份：	<0.01%
色泽APHA(50%乙醇)	5
含铁	未测出

说明书附图

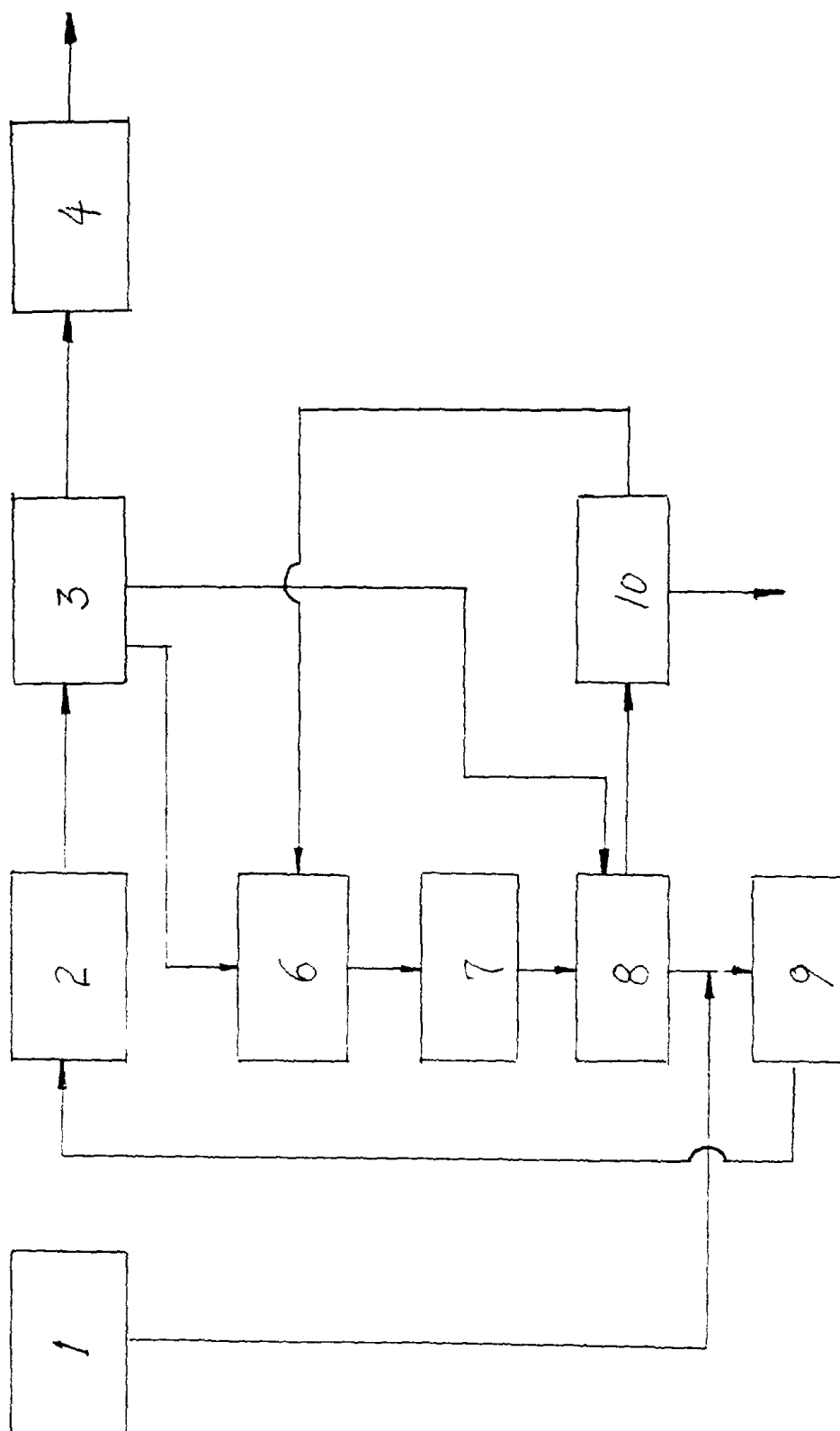


图 1

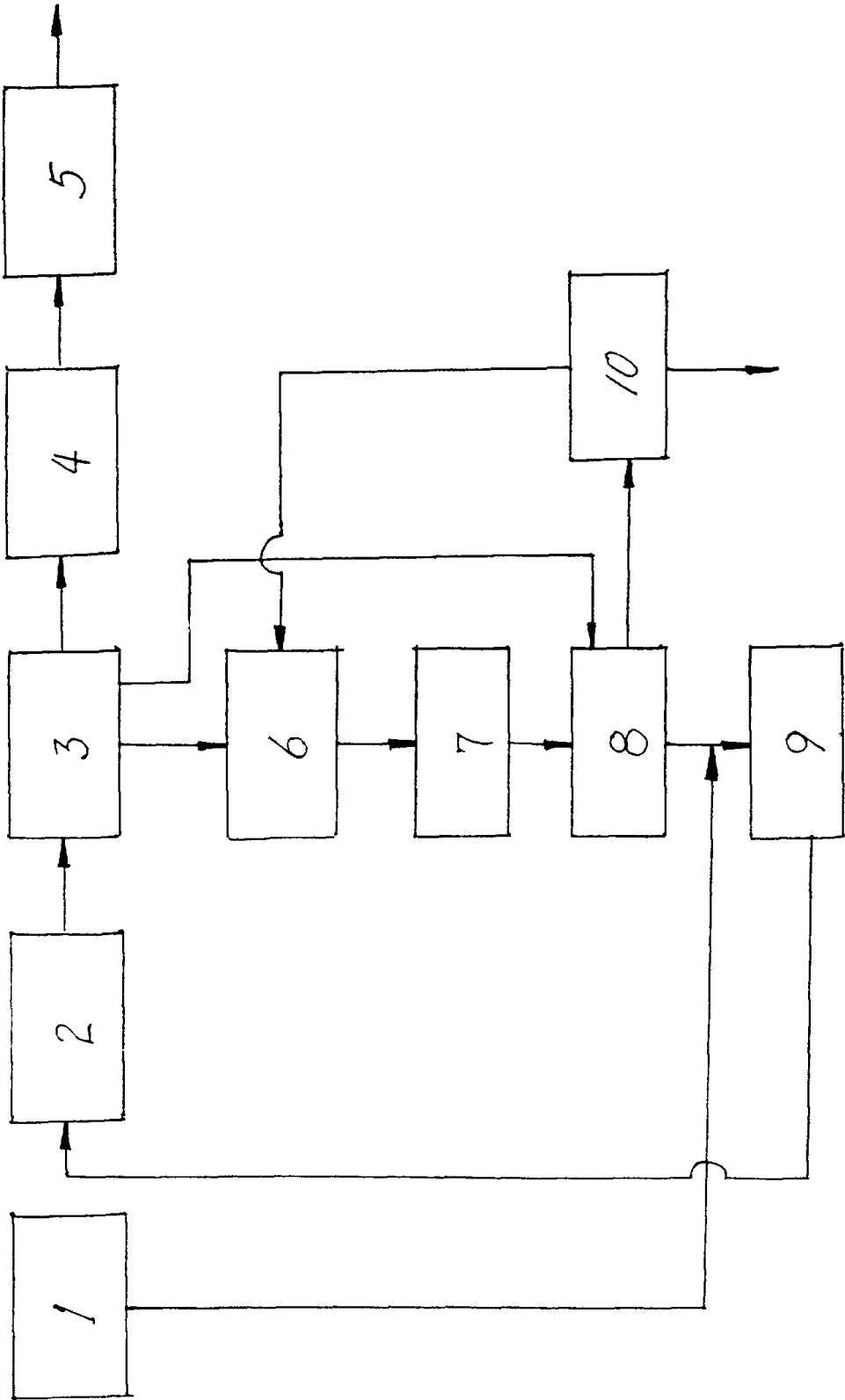


图 2