



Patent dodatkowy
do patentu nr 96346

Zgłoszono: 08.03.78 (P. 205209)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.80

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1982

Int. Cl.²

C07C 39/16

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Maciej Kiedik, Edward Grzywa, Józef Kałt, Jerzy
Czyż, Kazimierz Terelak, Dieter Gornig, Eugeniusz
Zajac, Jerzy Mróz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania bisfenolu A

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągle wytwarzania bisfenolu A przez kondensację fenolu z acetonem wobec kwaśnego katalizatora jonowymiennego typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem przy zastosowaniu wielokrotnej cyrkulacji mieszaniny reakcyjnej przez złoże katalizatora.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 96 346 proces kondensacji acetonu z fenolem przebiega w trzech stadiach, przy czym w pierwszym stadium cyркуluje się przez złoże katalizatora mieszaninę złożoną z fenolu i acetonu, zawierającą również powstającą w wyniku reakcji bisfenol A i produkty uboczne o takim składzie, aby stosunek molowy fenolu do acetonu zawierał się w granicach od 5—30:1, a konwersja wprowadzonego acetonu w tym stadium osiągnęła 20 do 50%, natomiast w drugim stadium do cyркуlującej przez złoże katalizatora mieszaniny reakcyjnej dozuję się aceton w takiej ilości aby stężenie acetonu w mieszaninie reakcyjnej utrzymywało się na poziomie 8 do 1,5%, a sumaryczny stosunek molowy fenolu do całkowitej ilości wprowadzonego acetonu wynosił 3—10:1, natomiast w trzecim stadium mieszaninę reakcyjną cyркуluje się przez złoże katalizatora do obniżenia w niej zawartości acetonu do 1—5% wagowych. W trakcie stosowania tego sposobu w układzie periodycznym okazało się, że występuje tu postępujące w czasie obniżenie aktywności katalitycznej kationitu. Ponadto pro-

2

ces wytwarzania bisfenolu A w sposób periodyczny obciążony jest typowymi dla tego rodzaju operacji wadami, jak obniżenie wydajności z uwagi na konieczność okresowego przerywania procesu celem załadowania i opróżnienia układu oraz pogorszenie jakości produktu spowodowane przegrzewaniem się ziaren kationitu, nasyconych mieszaniną reakcyjną, w przerwach pomiędzy kolejnymi szarżami.

Istota wynalazku polega na tym, że pokrystalizacyjne ługi fenolowe, otrzymane przez wyodrębnienie z mieszaniny poreakcyjnej adduktu bisfenolu A z fenolem przed wprowadzeniem do układu reakcyjnego kontaktuje się wstępnie w temperaturze 50 do 125°C z kationitem typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, którego 0,5 do 50% jonów wodorowych grup funkcyjnych jest podstawionych jonami dwu- lub trójwartościowego żelaza. Prędkość liniowa przepływu cyркуlującej przez złoże katalizatora mieszaniny reakcyjnej wynosi od 3 do 8 m/godzinę dla pierwszego reaktora, od 1 do 8 m/godzinę dla drugiego reaktora i od 2 do 8 m/godzinę dla trzeciego reaktora, przy temperaturze 60—90°C w pierwszym, 70—95°C w drugim i 80—105°C w trzecim reaktorze.

Kierunek przepływu mieszaniny reakcyjnej przez układ trzech reaktorów zmienia się cyklicznie na przeciwny, w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną, złożoną z fenolu, acetonu i powstającego bisfeno-

lu A, oraz z zawracanych ługów pokryształizacyjnych wprowadza się do trzeciego reaktora, a produkt odbiera się z reaktora pierwszego, przy czym zmiana kierunku następuje po uzyskaniu nie więcej niż 60 części wagowych bisfenolu A w przeliczeniu na 1 część wagową suchego kationitu.

W trakcie badań nieoczekiwanie bowiem stwierdzono, że aktywność katalizatora w układzie reakcyjnym utrzymuje się na stałym poziomie, jeśli ługi pokryształizacyjne lub mieszaninę reakcyjną, wprowadzoną do układu reakcyjnego skontaktuje się uprzednio w podwyższonej temperaturze z kationitem typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, którego część jonów wodorowych grup funkcyjnych podstawiona jest jonami dwu- lub trójwartościowego żelaza.

Zaobserwowano również, że na wydajność całego układu reakcyjnego nieoczekiwanie korzystnie wpływa zmiana kolejności pracy trzech reaktorów tak, aby pracowały na przemian w kolejności 1—2—3 oraz 3—2—1, podczas gdy zmiana kolejności 1—2—3 na kolejność 2—1—3 lub 2—3—1 nie daje korzystnych efektów.

Ponieważ kontaktująca się z kationitem w poszczególnych reaktorach mieszanina zawiera od 15—32% wagowych bisfenolu A obserwuje się przy małych liniowych prędkościach przepływu bardzo znaczne zwolnienie reakcji na skutek blokowania części grup funkcyjnych katalizatora przez przestrzennie rozbudowane cząsteczki bisfenolu A i cząsteczki wielkocząsteczkowych produktów ubocznych.

Stwierdzono, że utrzymywanie odpowiednio zróżnicowanych liniowych szybkości przepływu w kolejnych trzech reaktorach przeciwdziała blokowaniu funkcyjnych grup kationitu i wpływa na zwiększenie wydajności układu reakcyjnego, zapewniając równocześnie właściwy odbiór ciepła reakcji. Realizacja trzystadiowego procesu według wynalazku w sposób ciągły pozwala uzyskać wzrost wydajności bisfenolu A z jednostki objętości kationitu przy równoczesnym obniżeniu zawartości zanieczyszczeń w mieszaninie poreakcyjnej przy porównywalnych parametrach reakcji.

Przykład I. Sposób według wynalazku realizowano w układzie reakcyjnym, przedstawianym na rysunku w uproszczonym schemacie, składającym się z trzech reaktorów ze stałym złożem kationitu, przystosowanych do wielokrotnej cyrkulacji mieszaniny reakcyjnej z równoczesną wymianą ciepła przez połączenie każdego reaktora ze zbiornikiem cyrkulacyjnym, zawierającym elementy grzejne i chłodzące oraz z pompą wymuszającą przepływ mieszaniny reakcyjnej ze zbiornika do reaktora i z powrotem.

Każdy z reaktorów miał pojemność 20 m³ i zawierał około 15 m³ kationitu „Wofatit KPS”. Ług pokryształizacyjny, zawierający 12% bisfenolu A, 0,9% acetonu, 10,5% produktów ubocznych reakcji kondensacji fenolu z acetonem, przepuszczano z natężeniem przepływu 7 m³/godzinę przez stałe złożo o objętości 11 m³ kationitu „Wofatit KPS”, którego 0,8% jonów wodorowych w grupach funkcyjnych podstawionych było jonami żelaza. Temperatura w złożu wynosiła 60°C. Następnie ten

strumień ługu pokryształizacyjnego razem ze strumieniem acetonu w ilości 200 l/godzinę skierowano do strumienia mieszaniny reakcyjnej, cyrkulującej przez pierwszy reaktor w temperaturze 70°C i przy prędkości liniowej przepływu przez złożo 4 m/godzinę.

Część mieszaniny reakcyjnej, cyrkulującej przez pierwszy reaktor, zawierającej 2,1% acetonu w ilości 7,2 m³/godzinę przesyłano była razem ze strumieniem acetonu w ilości 350 l/godzinę do strumienia mieszaniny reakcyjnej cyrkulującej przez drugi reaktor w temperaturze 78°C i przy prędkości liniowej przepływu przez złożo 2,5 m/godzinę. Część tej mieszaniny reakcyjnej w ilości 7,6 m³/godzinę zawierającej 4,5% acetonu przesyłano w sposób ciągły do strumienia mieszaniny reakcyjnej, cyrkulującej przez trzeci reaktor w temperaturze 85°C z prędkością liniową przepływu przez złożo równą 3,5 m/godzinę. Ze strumienia mieszaniny reakcyjnej cyrkulującej przez trzeci reaktor odbierano w sposób ciągły strumień mieszaniny poreakcyjnej w ilości 7,6 m³/godzinę zawierający 24,6% bisfenolu A, 3,2% acetonu oraz 10,8% produktów ubocznych. Wydajność układu reakcyjnego wynosiła około 23 ton bisfenolu A na dobę.

Prowadząc w powyższy sposób proces wytwarzania bisfenolu A stwierdzono, że począwszy od 10 dnia nieprzerwanej pracy układu reakcyjnego następuje powolny spadek jego wydajności do poziomu około 20 ton bisfenolu A na dobę w 15 dniu pracy. W dniu tym zmieniono kierunek przepływu mieszaniny reakcyjnej przez układ reakcyjny na przeciwny, pokazany na rysunku linią przerywaną, przy zachowaniu wszystkich dotychczasowych parametrów reakcji i uzyskano przez okres następnych 10 dni wydajność bisfenolu A na poziomie 22,5 ton na dobę.

Przykład II. Sposób według wynalazku realizowano w układzie reakcyjnym jak w przykładzie I.

Strumień ługu pokryształizacyjnego o składzie jak w przykładzie I przepuszczono z natężeniem przepływu 12 m³/godzinę przez stałe złożo objętości 11 m³ kationitu „Wofatit KPS”, którego 35% jonów wodorowych w grupach funkcyjnych podstawionych było jonami żelaza. Temperatura w złożu wynosiła 120°C. Następnie strumień ten razem ze strumieniem acetonu w ilości 500 l/godzinę skierowano do strumienia mieszaniny reakcyjnej cyrkulującej przez pierwszy reaktor w temperaturze 85°C z prędkością liniową przepływu przez złożo 7,5 m/godzinę.

Część mieszaniny reakcyjnej cyrkulującej przez pierwszy reaktor, zawierającej 3,1% acetonu w ilości 12,5 m³/godzinę przesyłano razem ze strumieniem acetonu w ilości 500 l/godzinę do strumienia mieszaniny reakcyjnej, cyrkulującej przez drugi reaktor w temperaturze 90°C i prędkością liniową 4,0 m/godzinę.

Część mieszaniny reakcyjnej cyrkulującej przez drugi reaktor, zawierającej 5,1% acetonu w ilości 13 m³/godzinę przesyłano w sposób ciągły do strumienia mieszaniny reakcyjnej cyrkulującej przez

trzeci reaktor w temperaturze 100°C z prędkością liniową 6,5 m/godzinę.

Ze strumienia mieszaniny reakcyjnej cyrkulującej przez trzeci reaktor odbierano w sposób ciągły strumień mieszaniny poreakcyjnej w ilości 13 m³/godzinę zawierający 23,4% bisfenolu A, 4,0% acetonu oraz 11,6% produktów ubocznych. Wydajność układu reakcyjnego wynosiła ok. 34 ton bisfenolu A na dobę. Prowadząc w powyższy sposób proces wytwarzania bisfenolu A stwierdzono, że po upływie 30 dób nieprzerwanej pracy następuje powolne zmniejszenie wydajności układu reakcyjnego do poziomu około 28 ton bisfenolu A na dobę w 40 dobie.

Po zmianie kierunku przepływu mieszaniny reakcyjnej przez układ reakcyjny na przeciwny przy zachowaniu wszystkich dotychczasowych parametrów reakcji uzyskano wydajność około 32 ton bisfenolu A na dobę utrzymującą się na tym poziomie w ciągu następnych 30 dni.

Przykład porównawczy I. Prowadząc proces otrzymywania bisfenolu A tak samo jak w przykładzie I po 15 dniach nieprzerwanej pracy układu reakcyjnego, kiedy jego wydajność wynosiła około 20 ton bisfenolu A na dobę, zmieniono kolejność przepływu mieszaniny reakcyjnej przez trzy reaktory tworzące układ reakcyjny z dotychczasowej kolejności 1—2—3 na kolejność 2—3—1, zachowując wszystkie dotychczasowe parametry reakcji w kolejnych reaktorach.

Uzyskano jedynie niewielki wzrost wydajności układu reakcyjnego do poziomu około 21 ton bisfenolu A na dobę i taka wydajność utrzymywała się przez kolejne 5 dni.

Przykład porównawczy II. W tych samych trzech reaktorach, jak w powyższych przykładach, używając jako wsadu ługu pokrystalizacyjnego o takim samym składzie, uzupełnionego acetonem do stosunku molowego fenol (aceton 6:1) prowadzono proces otrzymywania bisfenolu A periodycznie w trzech równoległych reaktorach w temperaturze 85°C z zastosowaniem wielokrotnej cyrkulacji mieszaniny reakcyjnej.

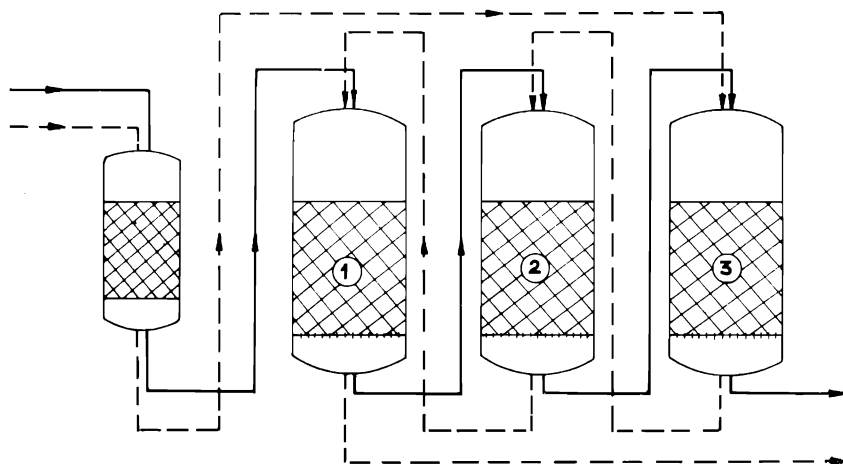
Uzyskano wydajność układu reakcyjnego około 20 ton bisfenolu A na dobę przy zawartości produktów ubocznych w mieszaninie poreakcyjnej w zakresie 11,5—12,5%.

Po upływie 14 dni nieprzerwanej pracy wydaj-

ność układu reakcyjnego obniżyła się do 18 ton bisfenolu na dobę, a po dalszych 15 dniach do poziomu 17 ton na dobę.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ciągły wytwarzania bisfenolu A przez kondensację fenolu z acetonem wobec kwaśnego katalizatora jonowymiennego typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem z wielokrotną cyrkulacją mieszaniny reakcyjnej przez złożę katalizatora i zawracaniem do procesu ługów pokrystalizacyjnych w procesie przebiegającym w trzech stadiach, gdzie mieszaninę reakcyjną złożoną z fenolu i acetonu, zawierającą również powstający w procesie bisfenol A oraz zawracane ługi pokrystalizacyjne wprowadza się do pierwszego z trzech reaktorów tworzących układ reakcyjny, do drugiego reaktora wprowadza się strumień mieszaniny reakcyjnej, wyprowadzony z pierwszego reaktora oraz strumień acetonu, a do trzeciego reaktora strumień mieszaniny reakcyjnej, wyprowadzony z drugiego reaktora, ~~znamienny~~ tym, że ługi pokrystalizacyjne, otrzymane przez wydzielenie z mieszaniny poreakcyjnej adduktu bisfenolu A z fenolem przed zawróceniem do procesu kondensacji kontaktuje się wstępnie w temperaturze 50—125°C z kationitem typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z dwuwinylobenzenem, którego 0,5—50% jonów wodorowych grup funkcyjnych podstawionych jest jonami dwu- lub trójwartościowego żelaza oraz kierunek przepływu mieszaniny reakcyjnej, przepływającej przez układ trzech reaktorów zmienia się cyklicznie na przeciwny w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną, złożoną z fenolu, acetonu i powstającego bisfenolu A oraz z zawracanych ługów pokrystalizacyjnych, wprowadza się do trzeciego reaktora, a produkt odbiera się z reaktora pierwszego, przy czym zmiana kierunku następuje po uzyskaniu nie więcej niż 60 części wagowych bisfenolu A w przeliczeniu na jedną część wagową suchego kationitu, a prędkość liniowa przepływu cyrkulującej mieszaniny reakcyjnej przez złożę kationitu wynosi w pierwszym reaktorze 3—8 m/godzinę, w drugim 1—8 m/godzinę w trzecim 2—8 m/godzinę przy temperaturze 60—90°C w pierwszym, 70—95°C w drugim i 80—105°C w trzecim reaktorze.



CZYTELNIA
 Urzędu Patentowego
 Państwa Rzeczypospolitej