

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10)

**PL 247028 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442663**

(22) Data zgłoszenia: **2022.10.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.29 BUP 18/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.28 WUP 17/2025**

(51) MKP:

**C07C 39/16** (2006.01)

**C07C 37/20** (2006.01)

**C07C 37/74** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT  
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ  
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**BOGUSŁAW TKACZ, Kędzierzyn-Koźle, PL  
JERZY JASIEŃKIEWICZ, Kędzierzyn-Koźle, PL  
PRZEMYSŁAW BARTOSZEWICZ, Gliwice, PL  
SŁAWOMIR NAPIÓRKOWSKI, Rydułtowy, PL  
KATARZYNA ZIELIŃSKA, Gliwice, PL  
JOANNA BĄK, Gliwice, PL  
TERESA RDESIŃSKA-ĆWIK,  
Kędzierzyn-Koźle, PL  
STANISŁAW MATYJA, Kędzierzyn-Koźle, PL  
ANDRZEJ KRUEGER, Kędzierzyn-Koźle, PL  
RENATA FISZER, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Fiszer, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania bisfenolu A**

**PL 247028 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania bisfenolu A (2,2-di(4-hydroksyfenylo)propanu) stosowanego do produkcji tworzyw takich jak poliwęglany, żywice epoksydowe lub polisulfony, a w mniejszych ilościach do syntezy fenoplastów, nienasyconych żywic poliestrowych i żywic polieteroimidowych.

Bisfenol A (BPA) otrzymywany jest w reakcji kondensacji fenolu z acetonem, w obecności silnie kwaśnych katalizatorów. Pierwotnie, w procesach wytwarzania bisfenolu A stosowano jako katalizator kwasy nieorganiczne typu kwas siarkowy lub solny. Obecnie w procesie kondensacji stosuje się wyłącznie promotorowane merkaptanami żelowe żywice jonowymienne z funkcyjnymi grupami sulfonowymi ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Zastosowanie katalizatorów jonitowych pozytywnie wpłynęło na selektywność i wydajność reakcji kondensacji fenolu z acetonem, co też miało ogromny wpływ na koszty wytworzenia bisfenolu A.

Znanych jest szereg technologii otrzymywania bisfenolu A w wielostopniowym procesie z zastosowaniem katalizatorów jonitowych. W skali przemysłowej w syntezie BPA stosowane są obecnie wyłącznie promotorowane katalizatory jonitowe. Inne metody, w których kondensację fenolu z acetonem prowadzono w obecności katalizatorów homogenicznych, zostały zaniechane. Wszystkie znane technologie BPA składają się z etapu syntezy (kondensacja fenolu z acetonem), fazy wydzielania produktu z mieszaniny poreakcyjnej metodą krystalizacji rozpuszczalnikowej oraz etapu oczyszczania produktu. Ważnym elementem technologii przemysłowej jest sposób stabilizacji składu roztworu bisfenoli poddawanego krystalizacji. Metoda usuwania produktów ubocznych syntezy izomeru p,p-BPA ma kluczowe znaczenie dla ciągłości procesu i jakości produktu końcowego. Na ogół etap kondensacji fenolu z acetonem obejmuje kilkustopniowy układ reaktorów ze złożem stacjonarnym, połączonych szeregowo poprzez wymienniki ciepła i/lub mieszalniki statyczne, umożliwiające utrzymanie założonej temperatury syntezy oraz stężenia acetonu.

Znane rozwiązania węzła kondensacji różnią się sposobem dozowania acetonu oraz ługów pokryształizacyjnych do poszczególnych reaktorów.

W patencie US 6414199 opisano korzyści płynące z podziału strumienia dozowanego acetonu pomiędzy znajdujące się w szeregu reaktory; polegają one przede wszystkim na zwiększeniu żywotności katalizatora jonitowego i selektywności reakcji kondensacji dzięki korzystnemu rozkładowi temperatury w złożu katalizatora (unikanie lokalnych przegrzań, lepsza kontrola przebiegu syntezy).

Reakcji kondensacji fenolu z acetonem do p,p-BPA towarzyszą reakcje uboczne, w których powstają związki o właściwościach zbliżonych do izomeru p,p-BPA. W związku z tym wydzielanie, a następnie oczyszczanie izomeru p,p-BPA wymaga rozwiązania wielu problemów technicznych, zwłaszcza w instalacjach o dużej wydajności (100 tysięcy Mg/rok). W znanych metodach przemysłowych jedynym rozwiązaniem stosowanym do wydzielenia izomeru p,p-BPA z mieszaniny poreakcyjnej jest krystalizacja adduktu p,p-BPA-fenol z roztworu fenolowego (US 6858759, EP 033146, PL 187916, PL 217484, US 2019/0135719, US 2004/0030195, PL 210812). Korzystną okolicznością jest fakt, że jedynie izomer p,p-BPA tworzy addukt z fenolem o składzie 1 mol izomeru p,p-BPA na 1 mol fenolu. Poszczególne rozwiązania różnią się szczegółami dotyczącymi sposobu wymiany ciepła (chłodzenia roztworu posyntezowego), konstrukcji krystalizatora, separacji kryształów adduktu od ługów pokryształizacyjnych (filtracja, wirowanie).

Produkty uboczne syntezy izomeru p,p-BPA gromadzą się w ługach pokryształizacyjnych i stopniowo zatykają się. W procesie ciągłym konieczne jest przeciwdziałanie zatykaniu się produktów ubocznych w strumieniach fenolowych cyrkulujących w strumieniach krystalizacji. W znanych metodach ługi pokryształizacyjne w części lub w całości zawracane są do układu reakcyjnego (PL 217484) co pozwala na zmniejszenie ilości produktów ubocznych, a tym samym na poprawę ogólnej sprawności procesu.

Niezależnie od działań ograniczających powstawanie produktów ubocznych w syntezie, część produktów ubocznych, w tym izomer o,p-BPA, jest usuwana ze strumienia fenolowego układu krystalizacji. Usuwanie produktów ubocznych ma na celu stabilizację układu strumienia mieszaniny poreakcyjnej, z którego wydziela się izomer p,p-BPA. W literaturze opisane są metody usuwania produktów ubocznych, które generalnie polegają na termicznej obróbce części strumienia ługów pokryształizacyjnych (PL 187916). Część strumienia ługów pokryształizacyjnych poddaje się destylacji pod obniżonym ciśnieniem w celu oddzielenia fenolu, a następnie pozostałość podestylacyjną rozkłada się termicznie na fenol i izopropenylofenol (PL 181992, WO 0040531, JP 08333290). Substancje polimeryczne powstające w wyniku rozkładu bisfenoli i wtórnej polimeryzacji są usuwane z instalacji (PL 187916).

Zastosowanie izomeru p,p-BPA do produkcji bezbarwnych poliwęglanów często wymaga dodatkowego oczyszczania tak, aby uzyskany bisfenol charakteryzował się czystością co najmniej 99,95% wagowych. Z opisów patentowych znanych jest kilka metod oczyszczania izomeru p,p-BPA (EP 0812815, WO 2007/044139, US 4308404). Generalnie, znane metody oczyszczania izomeru p,p-BPA bazują na krystalizacji rozpuszczalnikowej (fenol, toluen) lub krystalizacji ze stopu, frakcjonowanej. Najczęściej etap oczyszczania p,p-BPA polega na rekrystalizacji adduktu p,p-BPA-fenol z roztworu fenolowego, często z dodatkowym przemycaniem kryształu świeżym fenolem w fazie separacji kryształu (filtracja, wirowanie).

Znane są również metody krystalizacji z rozpuszczalnika innego niż fenol np. toluen. W każdym przypadku krystalizacja rozpuszczalnikowa generuje szereg strumieni wymagających zagospodarowania a więc zwiększa koszty eksploatacyjne instalacji. Skutkiem tego jest coraz częstsze stosowanie krystalizacji bez udziału rozpuszczalników – krystalizacji ze stopu w krystalizatorach z opadającym filmem cieczy lub krystalizatorach statycznych (PL 217484). Pod względem technicznym krystalizacja ze stopu posiada istotną przewagę w porównaniu do innych technik oczyszczania, umożliwia otrzymanie izomeru p,p-BPA o czystości co najmniej 99,95% wagowych.

Celem wynalazku było opracowanie technologii otrzymywania bisfenolu A bez udziału krystalizacji rozpuszczalnikowej do wydzielania lub oczyszczania produktu, charakteryzującej się zredukowanymi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej czystości produktu mierzonej zawartością izomeru p,p-BPA co najmniej 99,95% wagowych. Podczas badań układu reakcyjnego i różnych aspektów wydzielania i oczyszczania BPA stwierdzono, że w odróżnieniu od znanych rozwiązań przemysłowych możliwe jest obniżenie kosztów wytworzenia BPA dzięki zastosowaniu destylacji próżniowej w połączeniu z krystalizacją ze stopu, frakcjonowaną do wydzielania i oczyszczania produktu (wyeliminowanie krystalizacji rozpuszczalnikowej oraz filtracji kryształów adduktu BPA-fenol).

Istota sposobu otrzymywania bisfenolu A metodą kondensacji fenolu z acetonem w silnie kwaśnym środowisku w wielostopniowym procesie obejmującym syntezę bisfenolu A, adsorpcję kwaśnych zanieczyszczeń, odwodnienie mieszaniny poreakcyjnej z regeneracją nieprzereagowanych surowców, wydzielanie produktu z roztworu fenolowego, oczyszczanie surowego bisfenolu A oraz izomeryzację produktów ubocznych znamienny tym, że:

- w syntezie bisfenolu mieszaninę reakcyjną zawierającą fenol, aceton oraz wodę w ilości nie większej niż 0,5% wagowych i hydroksywiązki z aktywną grupą hydroksylową (-OH) w ilości nie większej niż 10 ppm kontaktuje się jednokrotnie w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ , z katalizatorem jonitowym z aktywnymi grupami sulfonowymi (-SO<sub>3</sub>H) częściowo zobojętnionymi merkaptoaminą,
- mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodę, aceton, fenol i produkty kondensacji fenolu z acetonem kontaktuje się w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $3,0 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie większej niż 10 : 1,
- stabilizowaną mieszaninę poreakcyjną zawierającą nie więcej niż 5,0 ppm mocnych kwasów sulfonowych (-SO<sub>3</sub>H) rozdziela się metodą destylacji na frakcję aceton-woda-fenol i roztwór bisfenoli w fenolu, a następnie frakcję aceton-woda-fenol rozdziela się na fenol, aceton i wodę,
- odwodnioną mieszaninę poreakcyjną zawierającą nie więcej niż 0,15% wagowych wody miesza się ze strumieniem stabilizowanego, odkwaszonego izomeryzatu oraz ze strumieniem fenolu odzyskanego ze ścieków wodnych,
- z roztworu fenolowego bisfenoli wydziela się metodą destylacji surowy BPA zawierający nie więcej niż 0,1% wagowych fenolu oraz strumień fenolu w całości zawracany do syntezy bisfenoli,
- surowy bisfenol A rozdziela się metodą krystalizacji frakcjonowanej na czysty izomer p,p-BPA oraz odciek z krystalizacji,
- odciek z krystalizacji dzieli się na dwa strumienie, z których jeden usuwa się z instalacji jako produkt uboczny, a drugi strumień rozpuszcza się w fenolu w taki sposób, aby suma stężeń izomerów p,p-BPA i o,p-BPA była nie wyższa niż 15% wagowych,
- roztwór izomerów p,p-BPA i o,p-BPA w fenolu kontaktuje się z makroporowatą sulfonową żywicą jonowymienną w formie wodorowej w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ,

- roztwór poreakcyjny po izomeryzacji izomeru o,p-BPA kontaktuje się z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie wyższej niż 10 : 1, w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż 2,0 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>k</sub> · h,

przy czym w sekcji syntezy bisfenoli sumaryczną zawartość jonów żelaza (Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>) w mieszaninie reakcyjnej utrzymuje się na poziomie nie wyższym niż 1,0 ppm stosując usuwanie jonów Fe drogą adsorpcji na modyfikowanym złożu anionitu z naniesionym kwasem cytrynowym, w przypadku przeznaczania produktu do wytwarzania poliwęglanów, a utrzymywanie zawartości jonów żelaza (Fe<sup>2+</sup> + Fe<sup>3+</sup>) w mieszaninie na poziomie nie wyższym niż 1,0 ppm w przypadku przeznaczania produktu do wytwarzania żywic nie jest konieczne,

tak otrzymany strumień izomeryzatu stanowi składnik roztworu fenolowego bisfenoli.

Korzystnie jest, jeżeli w sekcji syntezy bisfenoli mieszaninę reakcyjną kontaktuje się z katalizatorem jonitowym z aktywnymi grupami sulfonowymi (-SO<sub>3</sub>H) częściowo zobojętnionymi merkaptaminą w postaci 2,2-dimetylotiozolidyny lub cysteaminą w ilości nie większej niż 30% molowych.

Korzystnie jest, jeżeli w sekcji syntezy bisfenoli mieszaninę reakcyjną kontaktuje się z promotorowanym katalizatorem jonitowym, w którym w dowolnym miejscu złoża stosunek grup merkaptanowych (-SH) do grup sulfonowych (-SO<sub>3</sub>H) mieści się w przedziale wartości 1 : 5 do 1,25, najlepiej 1 : 4 do 1 : 3.

Korzystnie jest, jeżeli surowy BPA wydziela się w temperaturze nie wyższej niż 200°C w co najmniej dwustopniowym układzie destylacyjnym składającym się z wyparek z opadającym filmem cieczy i kolumny do destylacji fenolu z parą wodną.

Korzystnie jest, jeżeli roztwór fenolowy odcieku z krystalizacji frakcjonowanej zawierający nie więcej niż 0,2% wagowych wody kontaktuje się z makroporowatą, sulfonową żywicą jonowymienną w formie wodorowej o wielkości porów w przedziale 40–80 nm.

Korzystnie jest, jeżeli roztwór poreakcyjny po izomeryzacji izomeru o,p-BPA kontaktuje się z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie wyższej niż 8 : 1

Korzystnie jest, jeżeli mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodę, aceton, fenol i produkty kondensacji fenolu z acetonem kontaktuje się w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż 3,0 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>k</sub> · h z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie większej niż korzystnie 8 : 1.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się produkt o wysokiej czystości i stabilnej barwie.

#### P r z y k ł a d

Reakcję kondensacji fenolu z acetonem prowadzi się w jednostopniowym układzie reakcyjnym przez kontaktowanie roztworu reakcyjnego zawierającego fenol, aceton oraz wodę; wodę w ilości nie większej niż 0,5% wagowych, jony żelaza (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) w ilości nie większej niż 1,0 ppm, korzystnie nie więcej niż 0,5 ppm, a hydroksyzwiązki z aktywną grupą hydroksylową (-OH) w ilości nie większej niż 10 ppm. Całość kontaktuje się w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż 2,0 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>k</sub> · h z katalizatorem jonitowym z aktywnymi grupami sulfonowymi (-SO<sub>3</sub>H) częściowo zobojętnionymi merkaptaminą w postaci 2,2'-dimetylotiozolidyny lub cysteaminy w ilości nie większej niż 30% molowych, korzystnie 20–25% molowych. Katalizator jonitowy charakteryzuje się równomiernym rozmieszczeniem grup merkaptanowych (-SH) oraz sulfonowych (-SO<sub>3</sub>H) w złożu kontaktującym się z cieczą reakcyjną i w dowolnym miejscu złoża stosunek grup merkaptanowych do grup sulfonowych mieści się w przedziale 1 : 5 do 1 : 1,25, korzystnie 1 : 4 do 1 : 3. Mieszaninę poreakcyjną o temperaturze nie wyższej niż 80°C, korzystnie 70–80°C zawierającą wodę, aceton, fenol i produkty kondensacji fenolu z acetonem kontaktuje się z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie większej niż 10 : 1, korzystnie 8 : 1 z natężeniem przepływu przez złożę adsorbenta nie wyższym niż 3,0 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup><sub>k</sub> · h. Otrzymany w ten sposób roztwór bisfenoli w fenolu zawierający nie więcej niż 5,0 ppm kwasów sulfonowych (-SO<sub>3</sub>H) odwadnia się metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem otrzymując frakcję aceton-woda-fenol oraz odwodniony, zatężony roztwór fenolowy bisfenoli.

Frakcję aceton-woda-fenol rozdziela się destylacyjnie na fenol i aceton oraz wodę poreakcyjną. Fenol i aceton zawraca się do sekcji syntezy BPA (1) natomiast wodę poreakcyjną usuwa się z instalacji (ścieki wodne). Zatężony roztwór fenolowy bisfenoli zawierający nie więcej niż 0,15% wagowych wody, korzystnie 0,05 do 0,10% wagowych miesza się następnie ze strumieniem odkwaszonego izomeryzatu (roztwór fenolowy części odcieku z krystalizacji frakcjonowanej po izomeryzacji i odkwaszeniu) oraz

fenolem odzyskanym ze ścieków wodnych. W równolegle pracującym układzie reakcyjnym prowadzi się izomeryzację produktów ubocznych syntezy izomeru p,p-BPA. Izomeryzację produktów ubocznych prowadzi się poprzez kontaktowanie fenolowego roztworu zawierającego nie więcej niż 15,0% wagowych sumy izomerów o,p-BPA i p,p-BPA otrzymanego poprzez rozpuszczenie części odcieku z krystalizacji frakcjonowanej w fenolu z katalizatorem jonitowym, makroporowatym z sulfonowymi grupami funkcyjnymi ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) i wielkością porów w zakresie 40–80 nm. Proces prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż  $80^\circ\text{C}$ , korzystnie  $65\text{--}75^\circ\text{C}$  z natężeniem przepływu cieczy przez złożę katalizatora nie wyższym niż  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}_\text{k}^3 \cdot \text{h}$ , korzystnie od 1,5 do  $1,0 \text{ m}^3/\text{m}_\text{k}^3 \cdot \text{h}$ . Roztwór fenolowy po izomeryzacji poddaje się stabilizacji polegającej na adsorpcji mocnych kwasów sulfonowych, jonów metali i związków barwnych. Roztwór bisfenoli kontaktuje się z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi ( $-\text{COOH}$ ) i aminowymi ( $-\text{NH}_2$ ) w proporcji ( $-\text{COOH}$ ) do ( $-\text{NH}_2$ ) nie wyższej niż 10:1, korzystnie 8:1 w temperaturze nie wyższej niż  $80^\circ\text{C}$ , korzystnie  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}_\text{k}^3 \cdot \text{h}$ , korzystnie 0,8 do  $1,5 \text{ m}^3/\text{m}_\text{k}^3 \cdot \text{h}$ . Surowy bisfenol A wydziela się metodą destylacji próżniowej z roztworu fenolowego bisfenoli otrzymanego przez wymieszanie odkwaszonych strumieni z sekcji kondensacji fenolu z acetonem oraz z sekcji izomeryzacji produktów ubocznych, a także strumienia fenolu odzyskanego ze ścieków wodnych. Destylację roztworu fenolowego bisfenoli prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż  $200^\circ\text{C}$ , korzystnie  $180\text{--}190^\circ\text{C}$  w co najmniej dwustopniowym układzie destylacyjnym składającym się z wyparek z opadającym filmem cieczy i kolumny destylacyjnej z parą wodną. Surowy bisfenol A zawierający nie więcej niż 0,1% wagowych fenolu poddaje się krystalizacji frakcjonowanej ze stopu, natomiast fenol odzyskany w destylacji kieruje się do sekcji syntezy BPA. W krystalizacji ze stopu otrzymuje się izomer p,p-BPA o wymaganej czystości, co najmniej 99,95% wagowych oraz strumień odcieku zawierający głównie izomer o,p-BPA i inne produkty uboczne. Strumień z odcieku z krystalizacji frakcjonowanej dzieli się na strumienie: frakcję bisfenolową, która stanowi produkt uboczny oraz na część odcieku do izomeryzacji produktów ubocznych.

Syntezę BPA prowadzi się w jednostopniowym układzie reakcyjnym składającym się z reaktora przepływowego, mieszalnika statycznego i pomp dozujących aceton i fenol. Kondensację fenolu z acetonem prowadzi się w reaktorze przepływowym o objętości  $V_R = 3,5 \text{ dm}^3$  wyposażonym w dysze szczelinowe. W reaktorze umieszcza się katalizator jonitowy o charakterystyce podanej w tabeli 1.

Tabela 1  
Charakterystyka katalizatora jonitowego

| Parametr                                                                                                    | Charakterystyka                                                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Producent                                                                                                   | Rohm and Haas                                                                                                                                        |
| Nazwa handlowa katalizatora                                                                                 | Amberlyst A-131                                                                                                                                      |
| Typ katalizatora                                                                                            | Żelowa, sulfonowa żywica jonowymienna z grupami aktywnymi $-\text{SO}_3\text{H}$ częściowo promotorowanymi 2,2'-dimetylotiazolidyną (23,3% molowych) |
| Stosunek grup merkaptanowych do grup sulfonowych ( $-\text{SH}/-\text{SO}_3\text{H}$ ) w złożu katalizatora | Odległość w cm od górnej dennicy reaktora jonitowego<br>5cm 1:3,35<br>10cm 1:3,40<br>15cm 1:3,00<br>30cm 1:3,00                                      |
| Koncentracja grup sulfonowych ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )                                                    | $3,0 \text{ mol/dm}^3$<br>$1,2 \text{ mol/dm}^3$ w stanie spęcznianym wodą                                                                           |

Reaktor jonitowy zasila się roztworem acetonu w fenolu zawierającym 0,7 ppm jonów żelaza o składzie podanym w tabeli 2.

T a b e l a 2  
Skład roztworu reakcyjnego

| Parametr                                                     | Wartość parametru                                                            |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Skład roztworu reakcyjnego na wejściu do reaktora jonitowego | Woda – 0,35% wagowych<br>Aceton – 4,76 % wagowych<br>Fenol – 94,89% wagowych |
| Temperatura na wejściu do reaktora                           | 49°C                                                                         |
| Natężenie przepływu                                          | 1,2 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ·h                                        |

W wyniku kondensacji acetonu z fenolem otrzymuje się roztwór bisfenoli w fenolu o składzie podanym w tabeli 3.

T a b e l a 3  
Skład roztworu poreakcyjnego

| Parametr                                                | Wartość parametru (%wagowych) |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Woda                                                    | 1,50                          |
| Aceton                                                  | 1,05                          |
| Fenol                                                   | 82,88                         |
| p,p-BPA                                                 | 13,78                         |
| o,p-BPA                                                 | 0,75                          |
| trisfenol                                               | 0,02                          |
| Inne produkty uboczne                                   | 0,02                          |
| Maksymalna temperatura na wyjściu z reaktora jonitowego | 77°C                          |

Z mieszaniny poreakcyjnej z sekcji syntezy BPA usuwa się związki kwaśne i jony metali wielowartościowych przez kontaktowanie z adsorbentem. W adsorberze o objętości  $V = 1,5 \text{ dm}^3$  umieszcza się  $1,0 \text{ dm}^3$  polimerowego adsorbentu o wielkości ziaren w zakresie 0,2 do 1,2 mm z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>). Strumień mieszaniny poreakcyjnej w całości przepuszcza się przez warstwę adsorbentu w temperaturze 75°C z natężeniem przepływu  $2,8 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ .

Charakterystyka wypełnienia adsorbera została podana w tabeli 4.

T a b e l a 4  
Charakterystyka wypełnienia adsorbera

| Parametr                                               | Wartość parametru                                                               |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Producent                                              | Rohm and Haas                                                                   |
| Nazwa sorbentu                                         | Amberlyst A-24 modyfikowany                                                     |
| Rodzaj matrycy polimerowej                             | Sieciowany polistyren                                                           |
| Koncentracja grup funkcyjnych (-COOH/NH <sub>2</sub> ) | -COOH – 2,85 mol/dm <sup>3</sup><br>-NH <sub>2</sub> – 0,35 mol/dm <sup>3</sup> |
| Granulacja                                             | 0,2-1,2 mm<br>100% ziaren                                                       |

Na wyjściu z adsorbera otrzymuje się roztwór bisfenol w fenolu o pH 5,7. Mieszaninę posyntezowaną wolną od mocnych kwasów sulfonowych poddaje się odwodnienia i jednocześnie zatężeniu. Składy strumieni powstałe w wyniku odwodnienia (zatężenia) roztworu bisfenoli podano w tabeli 5.

T a b e l a 5  
Składy strumieni z odwodnienia (zatężenia) roztworu fenolowego bisfenoli

| Składnik strumienia | Roztwór bisfenoli do<br>zatężenia | Roztwór bisfenoli po<br>zatężeniu | destylat   |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|
|                     | % wagowych                        | % wagowych                        | % wagowych |
| Woda                | 1,50                              | 0,15                              | 4,39       |
| Aceton              | 1,05                              | 0,08                              | 3,13       |
| Fenol               | 82,88                             | 78,31                             | 92,48      |
| p,p-BPA             | 13,78                             | 20,20                             | -          |
| o,p-BPA             | 0,75                              | 1,10                              | -          |
| Trisfenol           | 0,02                              | 0,03                              | -          |
| produkty uboczne    | 0,02                              | 0,03                              | -          |

Odwodnienie (zatężenie) fenolowego roztworu bisfenoli prowadzi się w kolumnie destylacyjnej pod obniżonym ciśnieniem do 19 kPa, Destylację frakcji aceton-woda-fenol prowadzi się w kolumnie z wypełnieniem w postaci pierścieni szklanych przy stosunku destylatu do orosienia 3 : 1. W kubie kolumny utrzymuje się temperaturę 134–135°C.

Frakcję aceton-woda-fenol rozdziela się w sekcji – regeneracja fenolu i acetonu. Zregenerowany fenol oraz aceton zawraca się do sekcji syntezy BPA natomiast wodę poreakcyjną zrzuca się do oczyszczalni ścieków.

W tabeli 6 podano składy zregenerowanych strumieni fenolu i acetonu.

T a b e l a 6  
Rozdział frakcji aceton-woda-fenol

| składnik | Wsad do regeneracji<br>(% wagowych) | Fenol<br>(% wagowych) | Aceton<br>(%wagowych) | Woda (ścieki) |
|----------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| Aceton   | 3,13                                | -                     | 99,50                 | -             |
| Woda     | 4,39                                | 0,25                  | 0,50                  | 52 ppm fenolu |
| Fenol    | 92,48                               | 99,75                 | -                     |               |

Rozdział roztworu aceton-woda-fenol prowadzi się w układzie dwóch kolumn z wypełnieniem strukturalnym pracujących pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym na pierwszej kolumnie 11 frakcję rozdziela się na fenol zregenerowany i roztwór aceton-woda a na drugiej kolumnie wydziela się aceton zregenerowany i wodę (ścieki), Z wody poreakcyjnej usuwa się śladowe ilości fenolu metodą ekstrakcji toluenem w temperaturze otoczenia.

Główny strumień – zatężoną mieszaninę bisfenoli w roztworze fenolowym poddaje się uśrednieniu i następnie miesza się z

- strumieniem odkwaszonego izomeryzatu
- fenolem odzyskanym ze ścieków wodnych.

Jednorodny roztwór bisfenoli otrzymany w wyniku wymieszania strumieni poddaje się destylacyjnemu odfenolowaniu – w sekcji wydzielanie BPA.

W tabeli 7 podano składy strumieni wchodzących w skład roztworu bisfenoli do odfenolowania.

T a b e l a 7  
Roztwór bisfenoli do wydzielania BPA

| składnik         | Zatężona mieszanina bisfenoli (%wagowych) | Odkwaszony izomeryzat (%wagowych) | Fenol (%wagowych) | wsad do odfenolowania (%wagowych) |
|------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| Woda             | 0,15                                      | 0,20                              | 0,81              | 0,16                              |
| Aceton           | 0,08                                      | 0,03                              | -                 | 0,07                              |
| Fenol            | 78,31                                     | 83,20                             | 99,19             | 78,99                             |
| p,p-BPA          | 20,20                                     | 12,48                             | -                 | 19,38                             |
| o,p-BPA          | 1,10                                      | 2,32                              | -                 | 1,19                              |
| Trisfenol        | 0,03                                      | 0,1                               | -                 | 0,03                              |
| produkty uboczne | 0,03                                      | 1,85                              | -                 | 0,18                              |

Wydzielanie bisfenoli z roztworu fenolowego prowadzi się w układzie dwóch wyparek cienkowarstwowych zasilanych szeregowo pracujących pod obniżonym ciśnieniem do 10 kPa. Pierwszą wyparkę zasila się cieczą podgrzaną do temperatury 170°C (w wyparce 180°C), natomiast na drugiej wyparce utrzymuje się temperaturę 175°C do wspomaganie destylacji fenolu. Składy strumieni z destylacyjnego wydzielania BPA podano w tabeli 8.

T a b e l a 8  
Wydzielanie surowego BPA

| składnik         | Wsad do destylacji (%wagowych) | Surowy BPA (%wagowych) | Fenol (%wagowych) |
|------------------|--------------------------------|------------------------|-------------------|
| Woda             | 0,16                           | -                      | 0,21              |
| Aceton           | 0,07                           | -                      | 0,09              |
| Fenol            | 78,99                          | 0,10                   | 99,70             |
| p,p-BPA          | 19,38                          | 92,71                  | -                 |
|                  |                                |                        |                   |
| o,p-BPA          | 1,19                           | 5,82                   | -                 |
| Trisfenol        | 0,03                           | 0,22                   | -                 |
| produkty uboczne | 0,18                           | 1,15                   | -                 |

Surowy bisfenol A (tabela 8) poddaje się oczyszczaniu metodą krystalizacji stopowej, frakcjonowanej w krystalizatorach z opadającym filmem cieczy. Jednocześnie z oczyszczaniem zatęża się produkty uboczne w odcieku z krystalizacji frakcjonowanej w krystalizatorach stacjonarnych.

W tabeli 9 zestawiono składy strumieni w sekcji oczyszczania izomeru p,p-BPA.



Tabela 9  
Oczyszczanie BPA

| składnik         | Surowy BPA<br>(%wagowych) | Odciek z krystalizacji<br>(%wagowych) | Izomer p,p-BPA<br>(%wagowych) |
|------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Woda             | -                         | -                                     | -                             |
| Aceton           | -                         | -                                     | -                             |
| Fenol            | 0,1                       | 0,95                                  | -                             |
| p,p-BPA          | 92,71                     | 51,05                                 | 99,97                         |
| o,p-BPA          | 5,82                      | 35,00                                 | 0,02                          |
| Trisfenol        | 0,22                      | 2,05                                  | 0,01                          |
| produkty uboczne | 1,15                      | 10,95                                 | -                             |

Ciekły izomer p,p-BPA granuluje się przez ochłodzenie do temperatury poniżej 80°C. Odciek z krystalizacji frakcjonowanej dzieli się na dwa strumienie:

- Frakcja bisfenolowa (produkt uboczny)
- Strumień do sekcji izomeryzacji.

Część odcieku do izomeryzacji izomeru o,p-BPA rozcieńcza się fenolem w temperaturze 100°C do osiągnięcia jednorodnego roztworu a następnie wychładza się do temperatury reakcji izomeryzacji. Składy strumieni podano w tabeli 10.

Tabela 10  
Izomeryzacja

| składnik         | Odciek do<br>izomeryzacji<br>(%wagowych) | Roztwór fenolowy do<br>izomeryzacji<br>(%wagowych) | Roztwór fenolowy po<br>izomeryzacji<br>(%wagowych) |
|------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Woda             | -                                        | 0,20                                               | 0,20                                               |
| Aceton           | -                                        | 0,05                                               | 0,03                                               |
| Fenol            | 0,95                                     | 83,06                                              | 83,02                                              |
| p,p-BPA          | 51,05                                    | 8,61                                               | 12,48                                              |
| o,p-BPA          | 35,00                                    | 5,89                                               | 2,32                                               |
| Trisfenol        | 2,05                                     | 0,34                                               | 0,10                                               |
| produkty uboczne | 10,95                                    | 1,85                                               | 1,85                                               |

Roztwór fenolowy odcieku zawierający 14,50% wagowych izomerów bisfenoli (suma o,p-BPA + p,p-BPA) kontaktuje się w reaktorze jonitowym z makroporową żywicą sulfonową w formie wodorowej. Charakterystykę katalizatora jonitowego przedstawiono w tabeli 11.

T a b e l a 11  
Charakterystyka katalizatora do izomeryzacji

| Parametr                      | Charakterystyka                                                         |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Producent                     | LANXESS AG                                                              |
| Nazwa handlowa katalizatora   | Lewatit K2649                                                           |
| Typ katalizatora              | Struktura makroporowata<br>Grupy funkcyjne sulfonowe w formie wodorowej |
| Koncentracja grup funkcyjnych | 4,7 mol/kg                                                              |
| uziamienie                    | 0,4-1,2 mm                                                              |
| Struktura porów               | 65nm                                                                    |

W wyniku zachodzących reakcji zmniejsza się zawartość izomeru o,p-BPA oraz trisfenoli. W reaktorze jonitowym o objętości  $V = 0,5 \text{ dm}^3$  utrzymuje się temperaturę w zakresie  $65\text{--}70^\circ\text{C}$ . Roztwór fenolowy kontaktuje się z katalizatorem izomeryzacji z natężeniem przepływu  $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ . Mieszaninę poreakcyjną poddaje się stabilizacji przez usuwanie mocnych kwasów sulfonowych. Odkwaszanie prowadzi się w adsorberze z wypełnieniem identycznym jak w przypadku strumienia fenolowego z kondensacji fenolu z acetonem (charakterystyka wypełnienia adsorbera w tabeli 4). Adsorber o objętości złoża  $0,5 \text{ dm}^3$  zasila się roztworem fenolowym bisfenoli po izomeryzacji w temperaturze  $65\text{--}70^\circ\text{C}$  z natężeniem przepływu  $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ . Odkwaszony izomeryzat kieruje się do strumienia zatężonej mieszaniny poreakcyjnej z sekcji syntezy BPA.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania bisfenolu A metodą kondensacji fenolu z acetonem w silnie kwaśnym środowisku w wielostopniowym procesie obejmującym syntezę bisfenolu A, adsorpcję kwaśnych zanieczyszczeń, zatężenie mieszaniny poreakcyjnej z regeneracją nieprzereagowanych surowców, wydzielanie produktu z roztworu fenolowego, oczyszczanie surowego bisfenolu A, oraz izomeryzację produktów ubocznych **znamienny tym**, że:
  - w syntezie bisfenolu mieszaninę reakcyjną zawierającą fenol, aceton oraz wodę w ilości nie większej niż 0,5% wagowych i hydroksyzwiązki z aktywną grupą hydroksylową (-OH) w ilości nie większej niż 10 ppm kontaktuje się jednokrotnie w temperaturze nie wyższej niż  $80^\circ\text{C}$  z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ , z katalizatorem jonitowym z aktywnymi grupami sulfonowymi (-SO<sub>3</sub>H) częściowo zubożonymi merkaptaminą,
  - mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodę, aceton, fenol i produkty kondensacji fenolu z acetonem kontaktuje się w temperaturze nie wyższej niż  $80^\circ\text{C}$  z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $3,0 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie większej niż 10 : 1,
  - stabilizowaną mieszaninę poreakcyjną zawierającą nie więcej niż 5,0 ppm mocnych kwasów sulfonowych (-SO<sub>3</sub>H) rozdziela się metodą destylacji na frakcję aceton-woda-fenol i roztwór bisfenoli w fenolu, a następnie frakcję aceton-woda-fenol rozdziela się na fenol, aceton i wodę,
  - odwodnioną mieszaninę poreakcyjną zawierającą nie więcej niż 0,15% wagowych wody miesza się ze strumieniem stabilizowanego, odkwaszonego izomeryzatu oraz ze strumieniem fenolu odzyskanego ze ścieków wodnych,

- z roztworu fenolowego bisfenoli wydziela się metodą destylacji surowy BPA zawierający nie więcej niż 0,1% wagowych fenolu oraz strumień fenolu w całości zawracany do syntezy bisfenoli,
  - surowy bisfenol A rozdziela się metodą krystalizacji frakcjonowanej na czysty izomer p,p-BPA oraz odciek z krystalizacji,
  - odciek z krystalizacji dzieli się na dwa strumienie, z których jeden usuwa się z instalacji jako produkt uboczny, a drugi strumień rozpuszcza się w fenolu w taki sposób, aby suma stężeń izomerów p,p-BPA i o,p-BPA była nie wyższa niż 15% wagowych,
  - roztwór izomerów p,p-BPA i o,p-BPA w fenolu kontaktuje się z makroporową sulfonową żywicą jonowymienną w formie wodorowej w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^3_k \cdot \text{h}$ ,
  - roztwór poreakcyjny po izomeryzacji izomeru o,p-BPA kontaktuje się z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie wyższej niż 10 : 1, w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^3_k \cdot \text{h}$ ,
- przy czym w sekcji syntezy bisfenoli sumaryczną zawartość jonów żelaza ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) w mieszaninie reakcyjnej utrzymuje się na poziomie nie wyższym niż 1,0 ppm stosując usuwanie jonów Fe drogą adsorpcji na modyfikowanym złożu anionitu z naniesionym kwasem cytrynowym, w przypadku przeznaczania produktu do wytwarzania poliwęglanów, a utrzymywanie zawartość jonów żelaza ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) w mieszaninie na poziomie nie wyższym niż 1,0 ppm w przypadku przeznaczania produktu do wytwarzania żywic nie jest konieczne,
- tak otrzymany strumień izomeryzatu stanowi składnik roztworu fenolowego bisfenoli,
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w sekcji syntezy bisfenoli mieszaninę reakcyjną kontaktuje się z katalizatorem jonitowym z aktywnymi grupami sulfonowymi (-SO<sub>3</sub>H) częściowo zobojętnionymi merkaptaminą w postaci 2,2-dimetylotiozolidyny lub cysteaminą w ilości nie większej niż 30% molowych.
  3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że w sekcji syntezy bisfenoli mieszaninę reakcyjną kontaktuje się z promotorowanym katalizatorem jonitowym, w którym w dowolnym miejscu złoża stosunek grup merkaptanowych (-SH) do grup sulfonowych (-SO<sub>3</sub>H) mieści się w przedziale wartości 1 : 5 do 1,25, najlepiej 1 : 4 do 1 : 3.
  4. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jeżeli surowy BPA wydziela się w temperaturze nie wyższej niż 200°C w co najmniej dwustopniowym układzie destylacyjnym składającym się z wyparek z opadającym filmem cieczy i kolumny do destylacji fenolu z parą wodną.
  5. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że roztwór fenolowy odcieku 2 krystalizacji frakcjonowanej zawierający nie więcej niż 0,2% wagowych wody kontaktuje się z makroporową, sulfonową żywicą jonowymienną w formie wodorowej o wielkości porów w przedziale 40–80 nm.
  6. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że roztwór poreakcyjny po izomeryzacji izomeru o,p-BPA kontaktuje się z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>) nie wyższej niż 8 : 1.
  7. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że mieszaninę poreakcyjną zawierającą wodę, aceton, fenol i produkty kondensacji fenolu z acetonem kontaktuje się w temperaturze nie wyższej niż 80°C z natężeniem przepływu nie wyższym niż  $3,0 \text{ m}^3/\text{m}^3_k \cdot \text{h}$  z adsorbentem o strukturze porowatej z grupami funkcyjnymi karboksylowymi (-COOH) i aminowymi (-NH<sub>2</sub>-) w proporcji (-COOH) do (-NH<sub>2</sub>-) nie większej niż korzystnie 8 : 1.