

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 39/16
C07C 37/20

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99109957.5

[45] 授权公告日 2002 年 2 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1079092C

[22] 申请日 1999. 7. 12 [24] 颁证日 2002. 2. 13
 [21] 申请号 99109957.5
 [73] 专利权人 和龙市化工厂
 地址 133300 吉林省和龙市海兰街团结村 53 - 5 号
 [72] 发明人 金昌范
 [56] 参考文献
 CN1039796 1990. 2. 21 C07C39/16
 JP5032576 1993. 2. 9 C07C39/16
 US5345000 1994. 9. 6 _
 US5368827 1994. 11. 29 _
 审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 延边科友专利代理有限公司
 代理人 郭来伏

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚 A 的新工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚 A 的新工艺。其特征是苯酚和丙酮在磷钨酸主催化剂和巯基乙酸助催化剂的作用下进行缩合反应,得到聚碳酸酯所要求的双酚 A。在新工艺中采用“循环套用合成”方法和“含酚无离子水闭路循环”,实现了无排放含酚废水的双酚 A 生产工艺。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚A的新工艺，其特征在于：

(a)、以 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 为主催化剂，以巯基乙酸为助催化剂，以甲苯为溶剂，苯酚与丙酮的摩尔比为6~10:1，在合成釜中进行缩合反应，反应温度控制在40-80℃之间，反应时间6-10小时，得到含量为25%左右的双酚A；

(b)、将(a)工序中的合成母液经双酚A/苯酚加合物结晶和结晶加合物过滤器，使过量苯酚和催化剂以及甲苯返回合成釜中，进行循环套用合成，循环套用合成次数为8-16次；

(c)、将结晶加合物用水、甲苯双相溶剂冷洗、热洗，再进行双酚A/苯酚加合物重结晶，过滤至使结晶加合物色度<10号；

(d)、结晶加合物的甲苯溶液通过薄膜蒸发器分离回收甲苯和苯酚，并且得到含苯酚为3-6%（重量百分比，以下同）的粗双酚A；

(e)、将粗双酚A以甲苯重结晶、过滤、真空干燥而获得纯度为99.5-99.9%的聚碳酸酯级高纯双酚A；

(f)、将高纯双酚A经减压蒸馏或薄膜蒸发以及甲苯重结晶而获得纯度为>99.99%的聚碳酸酯级超纯双酚A。

2、根据权利要求1所述的杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚A的新工艺，其特征是在苯酚与丙酮的缩合反应中，以甲苯连续共沸蒸脱生成水，甲苯经冷凝器和油水分离器返回合成釜。

3、根据权利要求1所述的杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚A的新工艺，其特征是从薄膜蒸发器分离回收的含苯酚的甲苯直接套用于冷洗、热洗工序，冷洗和加合物重结晶后的回收甲苯经精馏纯化成精甲苯，用于粗双酚A重结晶工序。

4、根据权利要求1所述的杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚A的新工艺，其特征是在薄膜蒸发中采用氮气保护和添加双酚A热稳定剂措施。

5、根据权利要求1所述的杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚A的新工艺，其特征是将水洗后的含杂多酸和苯酚的废水经蒸馏回收“含酚无离子水”，且闭路循环利用，做到无排放含酚废水生产工艺。

6、根据权利要求1所述的杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚A的新工艺，其特征是双酚A/苯酚加合物重结晶过滤至使结晶加合物色度优选为<5号。

说明书

杂多酸法生产聚碳酸酯级双酚A的新工艺

本发明涉及一种生产2,2'—二(4-羟基苯基)丙烷(商品名称双酚A)的新工艺。

双酚A按工业合成方法有硫酸法合成双酚A、氯化氢或盐酸法合成双酚A、离子交换树脂法合成双酚A。如在CN 103796 A中以杂多酸为催化剂制备的双酚A称为杂多酸法合成双酚A。国外硫酸法双酚A生产工艺于60年代已被淘汰。氯化氢法合成双酚A具有丙酮转化率高, O, P'—异构体副产物低的优点, 然而狄安宁副产物高、对设备腐蚀性强以及对环境污染严重等缺点。离子交换树脂法双酚A虽有不腐蚀设备, 狄安宁副产物低, 对环境污染低等优点, 然而丙酮转化率低, O, P'—异构体副产物高等缺点(例如CN 1034360 A)。尽管氯化氢法和离子交换树脂法各有特色, 但都有它的不足之处, 因而给后处理带来很多麻烦。杂多酸法合成双酚A既具有丙酮转化率高(>95%), 双酚A选择性高达98%, O, P'—异构体副产物低等氯化氢法的优点, 又有不腐蚀设备, 狄安宁副产物低, 对环境污染低等离子交换树脂法的优点, 并且实现了无排放含酚废水的双酚A生产工艺。

本发明的目的在于提供一种杂多酸法生产聚碳酸酯所要求的高纯和超纯双酚A的新工艺。该工艺在缩合反应中因为丙酮转化率和双酚A选择性高, 所以通过较简单的后处理便可获得聚碳酸酯级双酚A。产品纯度高, 催化剂耗量低, 尤其是后处理工艺简单, 无含酚污水排放, 不污染环境。

本发明的目的通过以下技术方案来实现的:

按照本发明, 在工业专用的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 主催化剂和巯基乙酸助催化剂的作用下, 由苯酚与丙酮缩合反应, 合成双酚A, 在缩合反应中以甲苯连续共沸蒸脱生成水, 苯酚与丙酮的摩尔比为6-10:1, 缩合反应温度40-80℃, 反应时间6-10小时。在合成母液中双酚A的含量

为25% (本发明中的百分比均为重量百分比)左右。该合成母液直接转入双酚A/苯酚加合物结晶工序,进行双酚A/苯酚加合物结晶,温度控制在25-40℃范围,该结晶加合物经结晶加合物过滤器、冷水洗工序真空、抽滤,使过量苯酚和催化剂以及甲苯返回合成釜中,补加所需原材料,进行循环套用再合成双酚A,合成母液循环套用合成次数为8-16次;

由结晶加合物工序获得的结晶加合物用水、甲苯双相溶剂冷洗之后,以甲苯溶解结晶加合物转入热水洗和水蒸馏工序,进行热水洗加合物,热水洗的温度控制为60-80℃范围。该水洗物静置分层分离水相后,转入加合物重结晶、过滤工序,进行双酚A/苯酚加合物重结晶,温度控制在20-40℃范围,过滤至使结晶加合物色度<10号,最好为<5号;

用甲苯溶解结晶加合物后转入薄膜蒸发、溶解工序。通过两台串联式薄膜蒸发器分离回收甲苯和苯酚,并且得到含苯酚为3-6%的粗双酚A;甲苯蒸发器温度控制为120-140℃,压力为200-300mmHg,苯酚蒸发器温度控制为160-180℃,压力为<30mmHg。回收的甲苯直接用于双酚A/苯酚加合物结晶工序,回收的苯酚送至精馏处理;

粗双酚A用甲苯溶解,转入双酚A重结晶工序,进行双酚A重结晶,结晶温度为30-60℃。由离心过滤工序获得含湿量为10-15%的双酚A,再经真空干燥工序而获得纯度为99.5-99.9%的聚碳酸酯级高纯双酚A,干燥温度为40-100℃,时间为4h,真空度为300mmHg以下。将高纯双酚A减压蒸馏或薄膜蒸发以及甲苯重结晶而获得纯度为>99.99%的聚碳酸酯级超纯双酚A。

另外在苯酚与丙酮的缩合反应中,以甲苯连续共沸蒸脱生成水,甲苯经冷凝器和油水分离器返回合成釜。在薄膜蒸发中采用氮气保护和添加双酚A热稳定剂措施。热稳定剂包括酒石酸、草酸、柠檬酸、或者及其它的盐类。在水洗后的含杂多酸和苯酚的废水经蒸馏回收“含酚无离子水”,且闭路循环利用,做到无排放含酚废水生产工艺。

本发明的工艺技术方案的实施,解决了如下技术疑难问题:

- 1、在缩合反应中以甲苯连续共沸蒸脱生成水,因而加快了反应进程,确保并提高了丙酮反应的转化率;

2、以“循环套用合成”的方法不仅降低了催化剂单耗，而且显著提高了聚碳酸酯级高纯双酚A单程收率达70%以上(以丙酮计)；

3、通过结晶加合物的水洗和加合物重结晶以及减压蒸馏或薄膜蒸发的方法，消除可能被带入双酚A产品中而影响色度的各种杂质和副产物组分；

4、由于“含酚无离子水”闭路循环利用，既节省工艺水净化处理量，又能做到无排放含酚废水的生产工艺，不污染环境；

5、由于真空干燥双酚A，不仅排除了外界环境污染双酚A产品的可能性，而且有利于降低游离酚含量。

总之，采用本发明的技术方案可以提高产品收率、产品纯度和催化剂利用率，并做到后处理工艺简单，不污染环境。

采用本发明的方法，所得产品检测结果如下：

规格名称	高纯双酚A	超纯双酚A
纯度 (%)	99.8	99.95 ~ 99.99
色度 (MeOH 50% APHA)	< 20	< 5
冰点 (°C)	156.5	156.5
灰粉 (%)	0.0016	0.001
含铁量 (PPM)	0.3	0.01
2·4-异构体 (%)	0.0016	未检出
色满 (%)	未检出	未检出
三酚 (%)	未检出	未检出
游离酚 (%)	0.0021	未检出
水份 (%)	0.06	0.05

下面结合附图对本发明的实施例进一步说明：

图1为本发明的工艺流程图。

- 1-1 苯酚 1-2 丙酮 1-3 主催化剂
1-4 助催化剂 1-5 甲苯
- 2-(1、2)缩合反应工序
3 双酚A / 苯酚加合物结晶工序
4 结晶加合物过滤器、冷水洗工序
5-(1、2)热水洗、水蒸馏工序

- 6 加合物重结晶、过滤工序
- 7-(1、2)薄膜蒸发、溶解工序
- 8 双酚A重结晶工序
- 9 离心过滤工序
- 10 真空干燥工序

实施例1

将苯酚(1-1) 752Kg、甲苯(1-5)140Kg、助催化剂巯基乙酸(1-4) 6Kg、主催化剂杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ (1-3) 2Kg、丙酮(1-2)58Kg依次加入到2M合成釜——工序2。在缩合反应中以甲苯连续共沸蒸脱生成水，缩合反应温度60℃，反应时间8小时，在合成母液中获得双酚A的含量为25%左右。甲苯蒸气经冷凝器和油水分离器返回合成釜。该合成母液直接转入工序3，进行双酚A/苯酚加合物结晶，温度控制在30℃。该结晶加合物经工序4进行真空抽滤。由工序4获得的结晶加合物以甲苯-水双相溶剂冷洗之后，以甲苯溶解结晶加合物转入工序5，进行热水洗加合物，热水洗的温度控制为70℃。该水洗物静置分层后分离水相，转入工序6。将水洗后的含杂多酸和苯酚的废水经蒸馏回收“含酚无离子水”，且闭路循环利用，做到无排放含酚废水生产工艺。进行双酚A/苯酚加合物重结晶，温度控制在30℃，过滤至使结晶加合物色度<5号。用甲苯溶解结晶加合物后转入工序7，通过两台串联式薄膜蒸发器分离回收甲苯和苯酚。在薄膜蒸发中采用氮气保护和添加双酚A热稳定剂措施。热稳定剂为酒石酸、草酸、柠檬酸或者它的盐类。并且得到含苯酚为4%的粗双酚A。甲苯蒸发器温度控制为130℃，压力为200mmHg；苯酚蒸发器温度控制为170℃，压力为<30mmHg。回收的甲苯直接用于双酚A/苯酚加合物结晶工序3，回收的苯酚送至精馏处理。粗双酚A用甲苯溶解，转入工序8，进行双酚A重结晶，结晶温度为50℃。由工序9获得含湿量为12%的双酚A，再经工序10而获得纯度>99.5%的聚碳酸酯级高纯双酚A 136.8Kg。

实施例2

取实施例1中的合成母液536Kg进行循环套用，补加苯酚172Kg、甲苯16Kg、杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ 0.4Kg、巯基乙酸1.2Kg、丙酮48Kg依次加入到合成反应釜中，按实施例1操作工序处理，最终可得

135.4Kg聚碳酸酯级高纯双酚A。

每次的合成母液依次循环套用合成8-16次,均获得高纯双酚A产品。

实施例3

将高纯双酚A经减压蒸馏或薄膜蒸发蒸出双酚A,釜底残留物为双酚A中的带色组分,以甲苯重结晶蒸出的双酚A而获得色度为 <5 ,纯度为99.95~99.99%的超纯级双酚A。超纯级双酚A的收率可达80-85%,整个工艺过程中双酚A的损失小于0.5%。

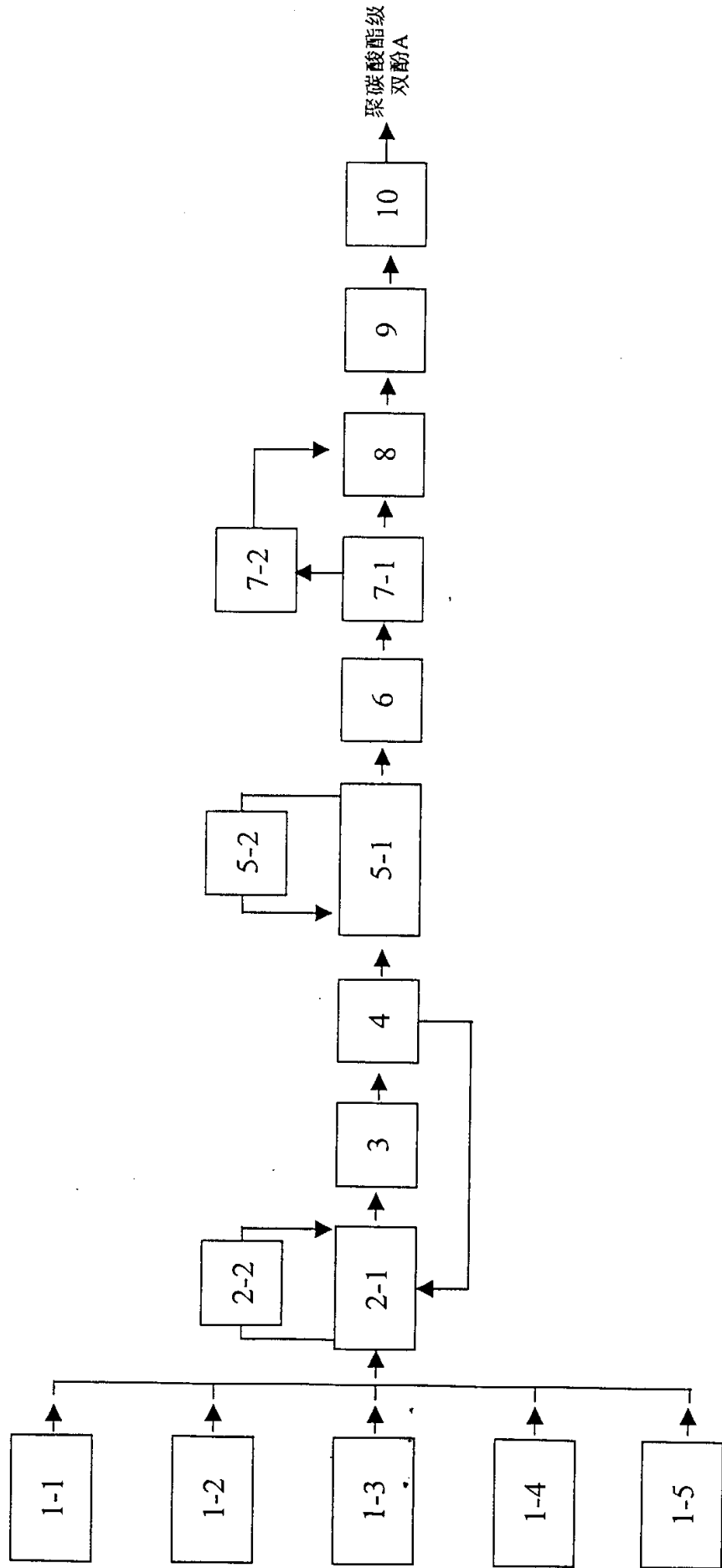


图 1