(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101448772 B
(45)授权公告日 2012.10.10

(21)申请号 200680054476.7
(22)申请日 2006.05.04
(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.11.04
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2006/017360 2006.05.04
(87)PCT申请的公布数据
WO2007/130040 EN 2007.11.15
(73)专利权人 巴杰尔许可有限责任公司
地址 美国麻萨诸塞州
(72)发明人 S·W·费特斯科 S·D·埃维特
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘锴 李炳爱
(51)Int.Cl.
C07C 37/20(2006.01)
(56)对比文件
CN 1501902 A,2004.06.02, 说明书第1-13页.
US 4517387 ,1985.05.14, 说明书第1-24栏以及附图1.
CN 1487912 A,2004.04.07, 权利要求1.
JP 昭63-23830 A,1988.02.01, 说明书第3-4页实施例.
审查员 赵永江

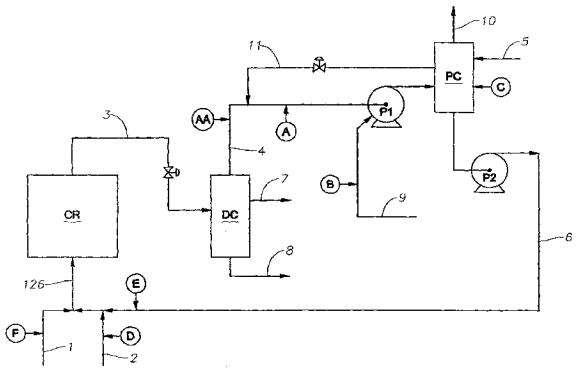
权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54)发明名称

生产多酚的改进工艺

(57)摘要

一种通过将酚化合物反应物、羰基化合物反应物和包括双甲基硫代丙烷的添加至反应体系中某些特定位置的催化促进剂引入反应区，并在反应区内于酸性催化剂的存在下，反应所述组分的用于多酚化合物如双酚A的改进工艺。



CN 101448772 B

1. 一种在多酚生产条件下生产多酚的反应体系，包括酚化合物 / 母液流、羰基化合物流、包括酸性催化剂并在多酚生产条件下保持的缩合反应器、流向脱水塔的缩合反应器流出物流、脱水塔、通过在下游第一泵形成的真空下流向促进剂吸收塔的脱水塔塔顶流、脱水塔侧提取流、脱水塔底流、促进剂吸收塔、促进剂吸收塔的排出流、由促进剂吸收塔流向第一泵上游的脱水塔塔顶流的蒸汽再循环流、促进剂吸收塔底流、第一酚化合物流、流向第一泵的液体环形入口的第二酚化合物流、和流向包含酸性催化剂的缩合反应器的含有酚化合物 / 母液流、羰基化合物流与促进剂吸收塔底流的缩合反应器原料流，所述反应体系包括酚化合物反应物、羰基化合物反应物和双甲基硫代丙烷催化促进剂组合物，所述双甲基硫代丙烷催化促进剂组合物在至少以下一处加入所述反应体系中 :(a) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，其在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，和于所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游 ;(b) 流向在所述脱水塔上形成真空的第一泵液体环形入口的第二酚化合物流 ;(c) 促进剂吸收塔 ;(d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流 ;(e) 与羰基化合物流交点上游的促进剂吸收塔底流 ;或 (f) 酚化合物 / 母液流。

2. 权利要求 1 的体系，其中所述酚化合物包括苯酚，和羰基化合物包括丙酮。

3. 权利要求 1 的体系，其中所述酸性催化剂包括具有大于 4.0meq/g 干重阳离子交换容量的酸性阳离子交换树脂。

4. 权利要求 1 的体系，其中所述多酚生产条件包括 20℃ -130℃的温度，和通过酸性催化剂的多酚与羰基化合物接触时间等于 0.1-10hr^{-1} 重时空速。

5. 权利要求 1 的体系，其中所述多酚产品包括双酚 A。

6. 权利要求 1 的体系，其中所述催化促进剂组合物在至少以下一处加入所述反应体系中 :(a) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，其在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，和于所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游 ;(b) 流向在所述脱水塔上形成真空第一泵的液体环形入口的第二酚化合物流 ;(c) 促进剂吸收塔 ;或 (d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流。

7. 权利要求 6 的体系，其中所述催化促进剂组合物在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，并且所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游的脱水塔下游脱水塔塔顶流处，加入至所述反应体系中。

8. 权利要求 7 的体系，其中所述酚化合物包括苯酚，和羰基化合物包括丙酮。

9. 权利要求 7 的体系，其中所述酸性催化剂包括具有大于 4.0meq/g 干重阳离子交换容量的酸性阳离子交换树脂。

10. 权利要求 7 的体系，其中所述多酚生产条件包括 20℃ -130℃的温度，和通过酸性催化剂的多酚与羰基化合物接触时间等于 0.1-10hr^{-1} 重时空速。

11. 权利要求 7 的体系，其中所述多酚产品包括双酚 A。

12. 权利要求 1 的体系，其采用以下步骤启动，所述步骤包括 (1) 将液体酚化合物通过含有酚化合物 / 母液流和促进剂吸收塔底流内容物的缩合反应器原料流，添加至在 20℃ -130℃下保持并含有酸性催化剂的缩合反应器中 ;(2) 将酚化合物添加至促进剂吸收塔内 ;(3) 将水在形成缩合反应器内容物的 0.5wt％ -2.0wt％的水量的速率下，添加至促进剂吸收塔或缩合反应器原料流中 ;(4) 将双甲基硫代丙烷在注入点以将缩合反应器中水 / 甲硫醇的摩尔比大于 1.0 的速率加入反应体系中，直至缩合反应器中甲硫醇达到

0.25wt% -2.0wt%，从而双甲基硫代丙烷的注入点为至少以下一处 ：a) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，其在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，和于所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游 ；(b) 流向在所述脱水塔上形成真空的第一泵液体环形入口的第二酚化合物流 ；(c) 促进剂吸收塔 ；或 (d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流，以及从而控制双甲基硫代丙烷的注入速率，保证缩合反应器中水的摩尔量大于甲硫醇。

13. 权利要求 12 的体系，其中酚化合物包括苯酚，和双甲基硫代丙烷以保持缩合反应器中水 / 甲硫醇的摩尔比大于 1.0 的速率在注入点加入反应体系中，直至缩合反应器中甲硫醇达到 0.5wt% -1wt%。

14. 权利要求 12 的体系，其中双甲基硫代丙烷在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，并且所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游的脱水塔下游脱水塔塔顶流中注入点处，加入至所述反应体系中。

15. 权利要求 1 的体系，其中缩合反应器中酚化合物与羰基化合物的摩尔比为至少 2。

16. 权利要求 15 的体系，其中缩合反应器中酚化合物与羰基化合物的摩尔比为 4-25。

17. 权利要求 15 的体系，其中添加至所述反应体系中的双甲基硫代丙烷量足以将缩合反应器内的甲硫醇水平保持在 0.25-2.0wt%。

18. 权利要求 2 的体系，其中缩合反应器中苯酚与丙酮的摩尔比为至少 2。

19. 权利要求 18 的体系，其中缩合反应器中苯酚与丙酮的摩尔比为 4-25。

20. 权利要求 18 的体系，其中添加至所述反应体系中的双甲基硫代丙烷量足以将缩合反应器内的甲硫醇水平保持在 0.25-2.0wt%。

21. 权利要求 6 的体系，其中缩合反应器中酚化合物与羰基化合物的摩尔比为至少 2。

22. 权利要求 21 的体系，其中缩合反应器中酚化合物与羰基化合物的摩尔比为 4-25。

23. 权利要求 21 的体系，其中添加至所述反应体系中的双甲基硫代丙烷量足以将缩合反应器内的甲硫醇水平保持在 0.25-2.0wt%。

24. 权利要求 7 的体系，其中缩合反应器中酚化合物与羰基化合物的摩尔比为至少 2。

25. 权利要求 24 的体系，其中缩合反应器中酚化合物与羰基化合物的摩尔比为 4-25。

26. 权利要求 24 的体系，其中添加至所述反应体系中的双甲基硫代丙烷量足以将缩合反应器内的甲硫醇水平保持在 0.25-2.0wt%。

27. 权利要求 8 的体系，其中缩合反应器中苯酚与丙酮的摩尔比为至少 2。

28. 权利要求 27 的体系，其中缩合反应器中苯酚与丙酮的摩尔比为 4-25。

29. 权利要求 27 的体系，其中添加至所述反应体系中的双甲基硫代丙烷量足以将缩合反应器内的甲硫醇水平保持在 0.25-2.0wt%。

30. 生产多酚化合物的工艺，其在于酸性催化剂存在下，通过向含有所述酸性催化剂并在多酚生产条件下保持的反应区中，添加酚化合物反应物、羰基化合物反应物和包括双甲基硫代丙烷的催化促进剂，所述工艺的改进包括将所述催化促进剂在至少以下一处添加至如权利要求 1 的反应体系中 ：(a) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，其在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，和于所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游 ；(b) 流向在所述脱水塔上形成真空的第一泵液体环形入口的第二酚化合物流 ；(c) 促进剂吸收塔 ；(d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流 ；(e) 与羰基化合物流交点上游的促进剂吸收塔底流 ；或 (f) 酚化合物 / 母液流。

31. 权利要求 30 的工艺，其中酚化合物包括苯酚，和羰基化合物包括丙酮。

32. 权利要求 30 的工艺，其中酸性催化剂包括具有大于 4.0meq/g 干重阳离子交换容量的酸性阳离子交换树脂。

33. 权利要求 30 的工艺，其中所述多酚生产条件包括 20℃ -130℃的温度，和通过酸性催化剂的多酚与羰基化合物接触时间等于 0.1-10hr^{-1} 重时空速。

34. 权利要求 30 的工艺，其中所述多酚化合物包括双酚 A。

35. 权利要求 30 的工艺，其中所述催化促进剂在至少以下一处加入所述工艺的反应体系中：(a) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，其在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，和于所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游；(b) 流向在所述脱水塔上形成真空的第一泵液体环形入口的第二酚化合物流；(c) 促进剂吸收塔；或 (d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流。

36. 权利要求 35 的工艺，其中所述催化促进剂组合物在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点下游，并且所述脱水塔塔顶流中形成真空的第一泵上游的脱水塔下游脱水塔塔顶流处，加入至所述工艺的反应体系中。

37. 权利要求 36 的工艺，其中所述酚化合物包括苯酚，和羰基化合物包括丙酮。

38. 权利要求 36 的工艺，其中所述酸性催化剂包括具有大于 4.0meq/g 干重阳离子交换容量的酸性阳离子交换树脂。

39. 权利要求 36 的工艺，其中所述多酚生产条件包括 20℃ -130℃的温度，和通过酸性催化剂的多酚与羰基化合物接触时间等于 0.1-10hr^{-1} 重时空速。

40. 权利要求 36 的工艺，其中所述多酚产品包括双酚 A。

41. 一种在多酚生产条件下生产多酚的反应体系，包括酚化合物 / 母液流、羰基化合物流、包括酸性催化剂并在多酚生产条件下保持的缩合反应器、流向脱水塔的缩合反应器流出物流、脱水塔、通过在下游第一泵形成的真空下流向促进剂吸收塔的脱水塔塔顶流、脱水塔侧提取流、脱水塔底流、促进剂吸收塔、促进剂吸收塔的排出流、由促进剂吸收塔流向第一泵上游的脱水塔塔顶流的蒸汽再循环流、促进剂吸收塔底流、第一酚化合物流、流向第一泵的液体环形入口的第二酚化合物流、和流向包含酸性催化剂的缩合反应器的含有酚化合物 / 母液流、羰基化合物流与促进剂吸收塔底流的缩合反应器原料流，所述反应体系包括酚化合物反应物、羰基化合物反应物和双甲基硫代丙烷催化促进剂组合物，所述双甲基硫代丙烷催化促进剂组合物在至少以下一处加入所述反应体系中：(aa) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，和在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点上游；(b) 流向在所述脱水塔上形成真空的第一泵液体环形入口的第二酚化合物流；(c) 促进剂吸收塔；(d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流；(e) 与羰基化合物流交点上游的促进剂吸收塔底流；或 (f) 酚化合物 / 母液流。

42. 权利要求 41 的体系，其中所述催化促进剂组合物在至少以下一处加入所述反应体系中：(aa) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，和在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点上游；(b) 流向在所述脱水塔上形成真空第一泵的液体环形入口的第二酚化合物流；(c) 促进剂吸收塔；或 (d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流。

43. 生产多酚化合物的工艺，其在于酸性催化剂存在下，通过向含有所述酸性催化剂并在多酚生产条件下保持的反应区中，添加酚化合物反应物、羰基化合物反应物和包括双甲

基硫代丙烷的催化促进剂，所述工艺的改进包括将所述催化促进剂在至少以下一处添加至如权利要求 41 的反应体系中：(aa) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，和在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点上游；(b) 流向在所述脱水塔上形成真空的第一泵液体环形入口的第二酚化合物流；(c) 促进剂吸收塔；(d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流；(e) 与羰基化合物流交点上游的促进剂吸收塔底流；或 (f) 酚化合物 / 母液流。

44. 权利要求 43 的工艺，其中所述催化促进剂在至少以下一处加入所述工艺的反应体系中：(aa) 脱水塔下游的脱水塔塔顶流，和在蒸汽再循环流与脱水塔塔顶流相交点上游；(b) 流向在所述脱水塔上形成真空的第一泵液体环形入口的第二酚化合物流；(c) 促进剂吸收塔；或 (d) 与促进剂吸收塔底流交点上游的羰基化合物流。

生产多酚的改进工艺

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及生产多酚的改进工艺，更具体地说，涉及用于该生产的改进、安全工艺，从而将向该工艺反应体系中有效催化促进剂的添加限制在某些特定区域。

[0003] 发明背景

[0004] 多酚化合物2,2-双(4-羟苯基)丙烷也称作对，对联苯酚基丙烷或双酚A(“BPA”)，通常通过在酸性缩合催化剂与用于提高反应速率和缩合催化剂选择性的催化促进剂或助催化剂的存在下，使苯酚与丙酮反应制备。结合在这里作为参考的美国专利2,468,982公开了使用巯基取代的脂肪族羧酸作为催化促进剂，以提高酚与酮间的缩合反应速率。通过采用甲硫醇作为促进剂改进酚与酮间酸催化反应的接触时间，稍后在美国专利2,730,552中公开，其结合在这里作为参考。不仅接触时间下降，而且在反应区中使用气态甲硫醇还允许在不导致大量副产品形成或双酚A产品分解的条件下，仅采用少量催化促进剂运转所述反应。进一步地，甲硫醇可用作连续工艺中的催化促进剂。甲硫醇不同之处还在于，其高挥发性使之易于从含有双酚A产品的反应器流出物中分离，和防止在最终产品中存在硫污染物。此后，采用气态游离甲硫醇已经成为在酸催化酚-酮反应中催化促进剂的选择。

[0005] 然而，甲硫醇因其在室温和大气压下为气态，从而难于控制。这使得甲硫醇的运输效率较低，因为必须将其压缩成液态，以经济地向位于生产甲硫醇位置一定距离之外的工厂输送生产双酚A所需的足够量。另外，由于甲硫醇为有毒化合物，在部分情况下运输该材料至某些区域受到限制，导致在这些区域有限的可行性。从而，目前部分双酚A工厂或者在本地生产甲硫醇，或者转向不具有甲硫醇挥发性的替代催化促进剂。

[0006] 结合在这里作为参考的美国专利6,465,697公开了二硫代缩酮，特别是双甲基硫代丙烷(“BMTP”)，作为用于在与甲硫醇基本相同的速率和对双酚A具有基本相同的选择性，以及与采用甲硫醇相比不会以更高水平形成任意含硫副产物的条件下，酚与羰基化合物间酸催化缩合反应的促进剂。BMTP促进剂挥发性低于甲硫醇，在室温和大气压下为液体，并在输送期间稳定，从而使其可容易且经济地输送。BMTP催化促进剂表现出高活性和高选择性。采用该催化促进剂生产的含硫副产物的量低至可接受的水平。

[0007] 发明概述

[0008] 我们现已发现一种在生产多酚如BPA的缩合工艺中，采用BMTP作为催化促进剂的改进方法。

[0009] 该方法涉及用于多酚化合物生产的缩合工艺，包括将包含酚化合物反应物、羰基化合物反应物和双甲基硫代丙烷催化促进剂的组分引入反应区中，其中所述促进剂被添加至反应体系中的某些特定区域，和在酸性催化剂的存在下缩合所述酚化合物和羰基化合物。BMTP促进剂引入所述反应体系中的区域对于大部分有效且安全的反应器运转是关键的。

[0010] 更具体地，提供一种在反应体系中生产多酚化合物的方法，包括同时添加酚化合物、羰基化合物、双甲基硫代丙烷催化促进剂，其中所述促进剂被以位于反应体系中的某些

特定位置添加至反应体系中，将该双甲基硫代丙烷催化促进剂水解成其分解产物，和在酸性催化剂和所述分解产物的存在下缩合酚化合物与羰基化合物。

[0011] 更加具体地，提供一种在反应体系中生产 BPA 的方法，包括同时添加苯酚、丙酮、双甲基硫代丙烷催化促进剂，所述促进剂被以位于反应体系中某些特定位置添加至反应体系中，将该双甲基硫代丙烷催化促进剂水解成其包括甲硫醇和丙酮的分解产物，和在酸性催化剂和所述分解产物的存在下缩合苯酚和丙酮。

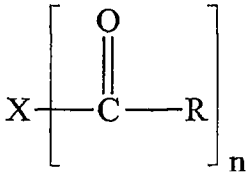
[0012] 附图简述

[0013] 图 1 为多酚如 BPA 生产工艺中反应体系的流程图。

[0014] 发明详述

[0015] 采用本发明工艺生产的多酚包括通过羰基化合物反应物与酚化合物反应物反应制备的那些。羰基化合物的例子为有下式表示的那些化合物 ：

[0016]



[0017] 其中，R 表示氢或脂肪族、脂环族、芳香族或杂环基团，包括烃基如烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基，其可为饱和或不饱和的 ；n 大于 0，优选 1-3，更优选 1-2，和最优选 1 ；和当 n 大于 1 时，X 表示化学键或具有 1-14 个碳原子，优选 1-6 个碳原子，更优选 1-4 个碳原子的多价连接基团 ；以及当 n 为 1 时，X 表示氢或脂肪族、脂环族、芳香族或杂环基团，包括烃基如烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基，其可为饱和或不饱和的，条件是 X 和 R 不同时为氢。

[0018] 这里使用的适宜羰基化合物包括醛和酮。这些化合物通常包含 3-14 个碳原子，并优选脂肪族酮。适宜的羰基化合物例子包括酮如丙酮、甲乙酮、二乙酮、二丁酮、异丁基甲酮、苯乙酮、甲基戊酮、环己酮、3,3,5- 三甲基环己酮、环戊酮、1,3- 二氯丙酮等。最优选丙酮。

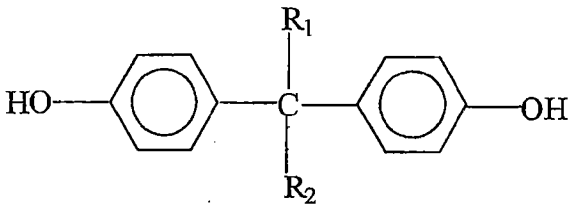
[0019] 所述羰基化合物与酚化合物反应。酚化合物为包含其上直接键联至少一个羟基的芳香核的芳香族化合物。适于这里使用的酚化合物包括苯酚和含有至少一个直接键联在芳香酚核上的可取代氢原子的苯酚的同系物和取代产物。该取代氢原子并直接键联于芳香核上的基团包括卤素基团如氯和溴，和烃基如烷基、环烷基、芳基、烷芳基和芳烷基。适宜的酚化合物包括苯酚、甲酚、二甲苯酚、香芹酚、枯烯醇、2- 甲基 -6- 乙基苯酚、2,4- 二甲基 -3- 乙基苯酚、邻氯苯酚、间氯苯酚、邻叔丁基苯酚、2,5- 二甲苯酚、2,5- 叔丁基苯酚、邻苯基苯酚、4- 乙基苯酚、2- 乙基 -4- 甲基苯酚、2,3,6- 三甲基苯酚、2- 甲基 -4- 叔丁基苯酚、2- 叔丁基 -4- 甲基苯酚、2,3,5,6- 四甲基苯酚、2,6- 二甲基苯酚、2,6- 二叔丁基苯酚、3,5- 二甲基苯酚、2- 甲基 -3,5- 二乙基苯酚、邻苯基苯酚、对苯基苯酚、萘酚、菲酚等。最优选包含苯酚的组合物。可使用上述任意的混合物。

[0020] 以上并不用于限制本发明，而是用于阐述本领域公知的用于制备期望的多酚的酚化合物与羰基化合物的代表性例子，和本领域技术人员可采用其它类似的反应物将其代替。

[0021] 在多酚的制备中，酚化合物相对于羰基化合物过量通常是期望的。对于羰基化合物的高转化率，基于每摩尔羰基化合物，通常至少约2，优选约4-约25摩尔酚化合物是期望的。在生产多酚的本发明工艺中，除在低温下外，不需要溶剂或稀释液。

[0022] 在本发明工艺中，通过酚化合物与羰基化合物的缩合反应得到的多酚化合物为其中至少两个酚基的核通过碳－碳连接，直接附着在烷基中的同一碳原子上的化合物。多酚化合物的解释性非限制例子由下式表示：

[0023]

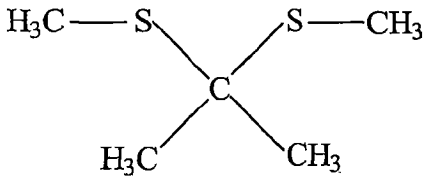


[0024] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地表示单价有机基团。该基团的例子包括烃基如脂肪族、脂环族、芳香族或杂环基团，更具体的烃基如烷基、环烷基、芳香基、芳烷基、烷芳基，其可为饱和或不饱和的。优选地，R_1 和 R_2 各自独立地表示具有1-2个碳原子的烷基。最优选地，多酚化合物包括双（4-羟苯基）丙烷，即，双酚A（“BPA”）。

[0025] 多酚化合物通过酚化合物与羰基化合物间的酸催化反应制备。该反应的速率和选择性通过将催化促进剂如本发明中的BMTP引入反应区中促进。

[0026] 所述BMTP催化促进剂为由以下结构表示的2,2-双（甲基硫代）丙烷，或这里简称双甲基硫代丙烷（“BMTP”）：

[0027]



[0028] 选择该催化促进剂化合物用于本发明工艺，因为其为在反应区中分解时，形成与为生产所述多酚而选择的原料羰基化合物相同或化学性质相似类型的羰基化合物类型。在一个实施方式中，原料羰基化合物为丙酮，和催化促进剂组合物包括BMTP，其在酸性催化剂和水的存在下，分解成丙酮和甲硫醇催化促进剂。

[0029] BMTP催化促进剂具有与其分解产物甲硫醇基本相同的转化羰基化合物的初级速率(first order rate)。其还具有与其分解产物甲硫醇基本相同的对多酚产品形成的选择性。

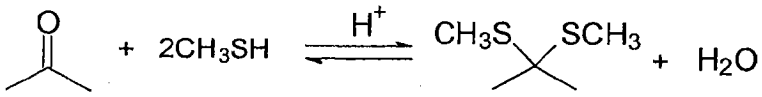
[0030] 向反应釜中添加所述酚化合物、羰基化合物、催化促进剂和任选地溶剂和水。取决于采用的类型，可将酸性催化剂加入反应釜中，或可将其在添加液体原料前装填于反应釜中。现有技术中对向反应釜中添加反应物、催化促进剂、催化剂和任选的溶剂与水的次序没有限制。然而，在本改进工艺中，向反应混合物中引入催化促进剂的方式被限制为仅在反应体系的某些区域添加。现有技术教导了可将催化促进剂组合物在任意时间于反应体系中任意位置，添加至例如包含所有反应物和催化剂及任选的溶剂的反应混合物中，或添加至仅包含部分这些组分的反应混合物中，或添加至包含这些单独组分的任意一种或这些组分的混合物的任意原料流中。从而，现有技术中向反应混合物中的催化促进剂引入，包括其向生

产多酚所采用的全部组分或任意组分的混合物或任意一种组分中的添加。

[0031] 与向反应混合物中简单添加硫醇如甲硫醇不同，和与使酚化合物和羰基化合物与例如通过丙酮与甲硫醇反应原位形成的二硫代缩酮接触不同，本发明的工艺要求在反应体系的某些特定位置引入 BMTP 促进剂。

[0032] 在酸性催化剂存在下由甲硫醇与丙酮的双甲基硫代丙烷 (BMTP) 可逆形成，已经在 Org. Chem. Of Bivalent Sulfur ;Volume III，E. Emmet Reid，1960. 中报道。该反应按照以下平衡进行，其中 BMTP 被称作“DMA”（丙酮的二甲烷硫代缩酮）：

[0033]



DMA

[0034] 美国专利 6,465,697 教导了向反应混合物中添加 BMTP，代替向反应混合物中添加甲硫醇，其结合在这里作为参考。发现 BMTP 迅速水解并平衡于甲硫醇的原位形成，而不经任何诱导期。本发明的工艺原位形成甲硫醇，从而避免了对分离、运输和操纵甲硫醇的需要。由于在室温和大气环境下 BMTP 更低的挥发性和更好的稳定性，分离、运输和操纵 BMTP 以及将其引入反应体系中更加有利。

[0035] 在美国专利 6,465,697 中，在液相或气相下于反应体系中的任意位置，将 BMTP 催化促进剂组合物添加至反应混合物中或添加至任意一种反应物中。

[0036] 本发明的实施方式参考图 1 解释。在图 1 中，将包含酚化合物如苯酚和任选地溶剂和 / 或水的液体原料经用于添加至缩合反应器 CR 的流体 1 提供。如果在流体 1 中的原料包括由下游 BPA 精制步骤回收的母液，则其可主要包含苯酚、部分丙酮、水、溶剂、BPA 和副产物。任选地，可在进入缩合反应器 CR 前将水加入流体 1 中，以调节流体中的水浓度。流体 1 在这里称作酚化合物 / 母液流。液体原料羰基化合物如丙酮经流体 2 提供，这里称作羰基化合物流。流体 6 这里称作促进剂吸收塔底流。将流体 1、2 和 6 组合以形成添加至缩合反应器 CR 中的缩合反应器原料流 126。添加至缩合反应器 CR 的组合原料酚化合物与羰基化合物的摩尔比为至少约 2，优选约 4- 约 25。包含多酚如 BPA 和未反应的酚和羰基化合物的液体缩合反应器流出物流 3 从缩合反应器 CR 中除去，并输送至脱水塔 DC。由脱水塔 DC 得到的为在真空下为蒸汽的已提取脱水塔塔顶流 4，主要包含水的真空下液态脱水塔侧提取流 7，和主要包含多酚产品如 BPA 和未反应酚化合物如苯酚的真空下液态脱水塔底流 8。脱水塔塔顶流 4 通过泵 P1 与其它液体酚化合物如苯酚一起，经第一酚化合物流 5 泵送入促进剂吸收塔 PC 中。主要包含酚化合物如苯酚的促进剂吸收塔 PC 液体底部残留物采用泵 P2 作为促进剂吸收塔底流 6 由塔 PC 分离并回收，形成部分缩合反应器原料流 126。其它液体酚化合物如苯酚经第二酚化合物流 9 供给至泵 P1 的液体环状流体入口，其产生用于脱水塔塔顶流 4 和脱水塔 DC 的真空。排出流 10 由促进剂吸收塔 PC 排出轻质塔顶流。蒸汽再循环流 11 由促进剂吸收塔 PC 提取，并输送至泵 P1 上游的脱水塔塔顶流 4，用于压力控制目的。

[0037] 缩合反应器 CR 可以是单一反应釜，或两个或多个并联或串联的包含用于实现羰基与酚化合物缩合以合成多酚的任意适宜非均相催化剂的反应釜，包括但不限于阳离子交换树脂，其可以是上升流或下降流，可包含分散流体的适宜装置、载体和包含催化剂，以及

催化床可以是堆积的、膨胀的、部分流体化的或完全流体化的。

[0038] 脱水塔 DC 可以是蒸馏塔，该蒸馏塔包括适宜的内部零件如阀或筛板、结构化或堆积的填充物以及分配零件或烟道板 (chimney tray) 或收集板，并在上升流蒸汽与下降流液体间通常具有逆流。其可包含本领域技术人员公知的内部穿入冷凝器设计。

[0039] 促进剂吸收塔 PC 可以是蒸馏 / 吸收塔，所述蒸馏 / 吸收塔包括适宜的内部零件如阀或筛板、结构化或堆积的填充物以及分配零件或烟道板 (chimneytray) 或收集板，并在上升流蒸汽与下降流液体间通常具有逆流。

[0040] 所述 BMTP 催化促进剂组合物在室温和大气压（一个大气压）下为液体，便于安全且方便地运输和操纵。其传输稳定，在不存在酸性催化剂和水的条件下，在中等温度下不易分解，在 120℃下热分解半衰期大于 40 小时。

[0041] 将该 BMTP 催化促进剂组合物以无水或溶液形式引入反应体系中。作为溶液，其可与部分或全部用于生产多酚的羰基化合物混合。根据本发明，BMTP 催化促进剂组合物可在图 1 的 A、AA、B、C、D、E 或 F 中至少一点以该优选顺序添加。A 点可描述为在脱水塔 DC 下游的脱水塔塔顶流 4 中的点，其在蒸汽再循环流 11 进入流体 4 点处的下游，和在所述脱水塔塔顶流 4 中形成真空的泵 P1 的上游。AA 点可描述为在脱水塔 DC 下游的脱水塔塔顶流 4 中的点，其在蒸汽再循环流 11 进入流体 4 点的上游，和在所述脱水塔塔顶流 4 中形成真空的泵 P1 的上游。B 点可描述为在流向泵 P1 的液体环形流体入口处的第二酚化合物流 9 中的点。C 点可描述为进入促进剂吸收塔 PC 中的点，优选高于促进剂吸收塔 PC 底部区域的液面，和最优选高于促进剂吸收塔 PC 底部区域液面，且低于由泵 P1 排出的流体进入该促进剂吸收塔 PC 的入口。D 点可描述为在与促进剂吸收塔底流 6 交点上游的羰基化合物流 2 中的点。E 点可描述为在与酚化合物 / 母液流 1 或羰基化合物流 2 交点上游的促进剂吸收塔底流 6 中的点。F 点可描述为在与缩合反应器原料流 126 交点上游的酚化合物 / 母液流 1 中的点。BMTP 催化促进剂组合物可在反应期间逐渐递增地或连续地添加，或可将全部要求的催化促进剂添加至反应体系的这些点中。由 BMTP 加入点向反应体系的这些点的逆流是不期望的，因为酸（包括甚至与苯酚一样弱的酸）和水的存在可导致 BMTP 分解为甲硫醇和丙酮，这些物质的形成可产生潜在危险。在该体系中除 D 点外的所有 BMTP 添加区域均包含足够高浓度的苯酚和水，导致 BMTP 分解。

[0042] A 点是最优选的，因为该添加区域处于真空下，从而产生目标物可能回流入 BMTP 存储体系中的最小风险。在反应体系的常规运转期间 AA 点是优选的，因为其处于真空下，具有目标物可能回流入 BMTP 存储体系中的最小风险。B 点是优选的，因为当流体 9 进入泵 P1 的液体环形入口时，该添加区域处于真空下。C 点是优选的，因为促进剂吸收塔 PC 的压力明显低于混合的缩合反应器原料流 126 或独立流体 1、2 或 6。C 点的优选区域为高于促进剂吸收塔 PC 的液面，从而苯酚相对不易于回流。D 点是优选的，因为羰基化合物流 2 不含任何酚或其它酸性组分，并典型地具有低水浓度。特别地，当丙酮为所述羰基化合物时，进入 BMTP 存储体系的丙酮回流将因过量的丙酮浓度，从而趋于最小化 BMTP 的任意分解程度。E 和 F 点因流体 1 和 6 的较高压力以及在这些流体中酚化合物和水的存在，导致苯酚和水向 BMTP 存储体系回流的较高可能性，从而是较少优选的。

[0043] 对将 BMTP 催化促进剂组合物添加至反应体系中的速率没有限制。对引入该催化促进剂组合物的方式同样没有限制。其可在 AA 或 A 至 F 点，优选在 AA 或 A 至 D 点，最优选

在A点通过设计为的适宜方式计量加入或注入，以安全且不发生进入BMTP供给体系的回流地供给催化促进剂。

[0044] 优选地，该BMTP催化促进剂组合物作为纯组合物引入至反应混合物中，这意味着除用于生产多酚的与催化促进剂混合的组分外，该催化促进剂组合物包括至少90wt％BMTP，更优选至少95wt％BMTP，最优选至少98wt％BMTP。无论使用的BMTP催化促进剂是否为纯组合物，存在于催化促进剂组合物中的作为与酚化合物、羰基化合物或催化剂具有反应性的物质的杂质量优选低于2wt％，更优选低于1wt％，最优选低于0.2wt％。较高BMTP组成是优选的，因为其导致将BMTP输送至工厂位置的更低运输成本。

[0045] BMTP催化促进剂组合物作为加入反应体系中的新初始添加物的精确摩尔量取决于采用的具体反应条件、选择的酚和羰基化合物以及使用的催化剂类型。然而，通常在本发明工艺中作为添加至反应区中的新初始添加物，BMTP催化促进剂化合物与采用的羰基化合物的摩尔比介于0.005:1-0.5:1之间，优选0.05:1-0.25:1。在一个实施方式中，对于采用苯酚和丙酮作为反应物的双酚A生产，BMTP催化促进剂化合物与羰基化合物的摩尔比介于0.025:1-0.25:1之间。添加至反应混合物中的BMTP催化促进剂化合物的量通常为约装配用于甲硫醇添加的双酚A生产工艺的摩尔比的一半，因为1摩尔BMTP催化促进剂产生两摩尔对应的单体硫醇催化促进剂。

[0046] 将BMTP初始加入反应体系中的方法如下：

[0047] 将酚化合物计量加入缩合反应器CR中。任意下游的酚化合物通过酚化合物/母液流1和缩合反应器原料流126流入缩合反应器CR中，和酚化合物通过第一酚化合物流5流入促进剂吸收塔PC中。酚化合物由缩合反应器CR经缩合反应器流出物流3流向脱水塔DC，并由脱水塔底流8流出脱水塔DC。酚化合物流还由促进剂吸收塔PC底部进入促进剂塔底流6和缩合反应器原料流126形成。此时，羰基化合物流2不含流体。软化水或其它类似精制的水在该体系中以反应器内容物的约0.5wt％-2wt％（约2.5-10.0mol％）间的量使用。可将水在顶部或底部引入至促进剂吸收塔PC中，包括引入至流体6或126中，或进入酚化合物/母液流1中，或直接引入至缩合反应器CR中。然后将BMTP引入所述体系中，直至缩合反应器CR中甲硫醇水平达到约0.25wt％-2.0wt％，优选约0.5wt％-1.0wt％（或0.95-1.9mol％）。在该使用期间水是过量的。例如，在使用期间BMTP以使得在缩合反应器中保持水/甲硫醇摩尔比大于约1.0，优选大于约2.0的速率添加，直至缩合反应器中甲硫醇达到约0.25wt％-约2.0wt％，优选约0.5wt％-约1.0wt％。根据管路和泵的设计，BMTP注入速率是略随意的，但其需要使得保证水的摩尔量总是大于甲硫醇。加入的全部BMTP为使得其等于反应器内容物的约0.5wt％(0.95mol％)。BMTP初始注入的区域为A、B、C或D中的至少一点。A点包含在通过由促进剂吸收塔PC和其与脱水塔塔顶流4在泵P1上游的交叉点间的蒸汽再循环流11产生的再循环回路中。换言之，A点位于脱水塔DC下游的脱水塔塔顶流4中，在蒸汽再循环流11与脱水塔塔顶流4交叉点的下游，和在所述脱水塔塔顶流4中形成真空的泵P1的上游。B点位于通向泵P1的液体环形入口的第二酚化合物流9中。C点在促进剂吸收塔PC内，优选高于促进剂吸收塔PC中的液面。D点在其中没有羰基化合物流动的流体2中。

[0048] 当向反应区中添加BMTP组合物的新初始添加物时，基于以下原因，所述工艺有利地仅需要少量BMTP作为新组分添加物以继续生产期望的产量。使由酚化合物、羰基化合物

和催化促进剂组成的原料流与酸性催化剂接触足以实现多酚产物形成的时间。在包含酚化合物、羰基化合物、酸性催化剂和催化促进剂的反应区中，BMTP 催化促进剂迅速水解成其分解产物，其中之一为甲硫醇催化促进剂，一种具有共价键接于碳原子上的硫醇基的化合物。当通过酚化合物与羰基化合物间的缩合反应获得了期望产量的多酚时，将得到的包含多酚产物的粗反应混合物流出物流供给至分离区中，以从至少部分其它化合物如未反应的羰基化合物、未反应的酚化合物、包括甲硫醇催化促进剂的所述催化促进剂分解产物和由缩合反应产生的水副产物中，将粗多酚化合物分离成粗多酚流。这些化合物可作为塔顶流除去，或极少地作为例如蒸馏或分馏的提取物除去。对分离方法没有限制，可以是任意分离该材料的常规方法。蒸馏通常为最简单和最优选的方法。然而，其它公知的方法也可单独或与蒸馏组合采用以包含该分离工艺。

[0049] 可将包含 BMTP 分解产物的任意组分循环回反应区或任意管线或供给该反应区的反应物中，所述分解产物之一为甲硫醇催化促进剂。该组分可直接循环回反应区，或可任选地但优选进一步处理以在将硫醇催化促进剂循环回反应区前提高其浓度和回收硫醇催化促进剂。根据采用的分离方式，可将全部塔顶流供给至硫醇回收区，或可将富含硫醇的组分供给至回收区，或可将包含硫醇催化促进剂的多个组分供给至回收区。对回收硫醇催化促进剂的方式没有限制。例如，可将包括含有硫醇催化促进剂化合物的 BMTP 分解产物的流体供给至催化促进剂吸收塔，所述催化促进剂吸收塔包括设计为使该流体与苯酚充分接触的塔。在该催化促进剂吸收塔中，催化促进剂分解产物被从分离器的剩余顶部产物中吸收。对回收分解产物催化促进剂的方法没有限制，可以为任意常规技术，只要回收区相对于从分离区得到的硫醇催化促进剂的浓度，起到提高硫醇催化促进剂浓度的作用即可。该分离和回收的包含硫醇催化促进剂化合物的催化促进剂分解产物通常经回流管返回反应区。

[0050] 基本上所有硫醇催化促进剂均可仅以最小损失循环回反应区。当循环回反应区时，其与由作为加入反应区的新初始添加物的 BMTP 催化促进剂化合物分解形成时一样，硫醇催化促进剂恰好有效地提高了酸性催化剂的活性，并选择性地将羰基化合物转化为多酚产物。因此，向反应区中新初始添加 BMTP 后，仅 BMTP 催化促进剂组合物的新成分添加物需要继续供给反应体系，以补充在回收和循环硫醇催化促进剂期间的损失量。

[0051] 从而，向反应区中添加新初始 BMTP 催化促进剂组合物后，可使 BMTP 催化促进剂化合物的补充添加物，与通过分离和循环催化促进剂相应的分解产物至反应区引起的损失速率相一致地添加至反应体系中。通常，循环大于 99％的分解产物催化促进剂，这意味着基于反应体系中硫醇化合物的总重量，需要添加每小时低于 1wt％的 BMTP 作为补充。在一个实施方式中，对于采用苯酚和丙酮作为反应物的双酚 A 生产，BMTP 在选择的足以将缩合反应器中甲硫醇水平保持在约 0.25- 约 2.0wt％，优选 0.25- 约 1.5wt％，更优选约 0.25- 约 1.0wt％的注入点添加至反应体系中。视需要，可引入更高或更小量的 BMTP 催化促进剂。

[0052] 因此，采用 BMTP 催化促进剂的额外优点在于，当作为新初始添加物添加时，不必使催化促进剂流过该工艺以及废弃或转化或中和。BMTP 催化促进剂的分解产物易于挥发、彻底分离，和可循环回反应区并用作催化促进剂。

[0053] 多酚反应条件是本领域技术人员知晓的用于多酚生产的任意反应条件。具体反应条件根据选择的缩合催化剂、酚化合物、溶剂和羰基化合物变化。通常，酚化合物与羰基化合物在反应釜中以间歇或连续模式在约 20℃ - 约 130℃，优选约 50℃ - 约 130℃温度下反

应。

[0054] 对压力条件没有特别限制，反应可在大气压、低于大气压或高于大气压下进行。然而，优选在没有任何外部施加压力，或促使反应混合物通过催化床或促使反应混合物位于垂直反应器的上游的足够压力下运行反应，或如果反应在高于任意组分沸点的温度下运行，则优选将反应釜的内容物保持在液态。所述压力和温度应在保持反应区中的反应物为液相的条件下设定。所述温度可以超过 130℃，但既不应高达降解反应釜中的任意组分，也不应高达降解反应产物或促进大量不期望的副产物合成。接触时间介于约 15 分钟 - 约 4 小时之间，或直至生产期望产量的多酚。通过酸性催化剂的多酚和羰基化合物反应物接触时间等于约 0.1- 约 $10hr^{-1}$ 的重时空速。

[0055] 所述反应物在保证多酚化合物的摩尔数相对于羰基化合物过量的条件下引入反应区中。优选地，酚化合物在相对于羰基化合物摩尔数充分过量下反应。例如酚化合物与羰基化合物的摩尔比优选至少约 2:1，更优选至少约 4:1，和最高约 25:1。通常，酚化合物与羰基化合物的摩尔比保持在约 4:1- 约 25:1 的比例下。

[0056] 在反应区中需要少量水解剂，以促进 BMTP 催化促进剂分解成其分解产物，例如游离甲硫醇和丙酮，该水解剂与 BMTP 一起加入反应体系中。方便的水解剂为水，其可引入任意原料添加物中、直接引入反应区和可通过羰基化合物与酚化合物间的缩合反应原位生产。介于约 1:1- 约 5:1 之间的水与 BMTP 催化促进剂摩尔比足以适宜地水解 BMTP 催化促进剂。该水量在典型的反应条件下原位生产。从而，不需要将额外的水引入反应区中，尽管若期望可将水任选地加入。

[0057] 所述反应在 1-5 之间的 pH 下于酸性介质中实施。在本发明工艺中采用的缩合催化剂可以是已知用于缩合酚化合物与羰基化合物以生产多酚的任意酸性催化剂。该酸性催化剂可以是多相催化剂。这些催化剂包括含有磺酸基的有机聚硅氧烷、具有可被部分中和的侧磺酸基的固体全氟聚合物催化剂、酸性粘土或具有多个侧磺酸基的酸性离子交换树脂。

[0058] 所述酸性离子交换树脂通常为本领域公知类型的硫醇改性树脂，其包括能与阳离子交换树脂的酸性基团反应将巯基取代基引入树脂中的任意化合物。键接于交换树脂的酸位点上的适宜硫醇改性剂包括烷基巯基胺，如丙氨基丙基硫醇、双 -2-（巯乙基）胺、噻唑烷等。

[0059] 在本发明工艺的缩合步骤中，酸性离子交换树脂的效率一定程度上受其交换容量影响，从而使得树脂的交换容量越大，越是期望的。优选地，阳离子交换容量至少约 0.5 和更优选大于约 4.0meq/g 干重。另外，那些具有较强交换潜力酸的键接阳离子交换基团的阳离子交换树脂优选用于本发明工艺的缩合步骤中。适用于本发明工艺的缩合步骤中的酸性阳离子交换树脂（任选地用巯基改性剂改性）包括磺化苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物、磺化交联苯乙烯聚合物、酚醛磺酸树脂、苯 - 甲醛 - 磺酸树脂、全氟磺酸树脂等。这些包括在如商品名为 Amberlites 或 Amberlysts(Rohm and Haas Co.)、DOWEX(Dow Chemical Co.)、Permutit QH(Permutit CO.)、Chempro(Chemical Process Co.) 下的树脂，Purolite 的催化剂，Lewatit(LANXESSDeutschland GmbH)、NAFIAN(DuPont) 等。优选强酸性磺化苯乙烯 - 二乙烯基苯共聚物树脂。

[0060] 芳香族磺酸树脂通常可商购获得，或可作为钠盐得到并在使用前转化成酸形式。可将大孔树脂和小孔树脂用于本发明的缩合工艺中。当然，树脂的选择取决于原料、反应条

件和在所选条件下单独树脂的效果，该确定和选择在本领域技术人员能力范围内。

[0061] 酸性阳离子交换树脂的精确用量一定程度上根据工艺采用的条件、具体树脂和原料变化。作为解释，将足够的催化剂装填在反应区中，以提供等于约 0.1- 约 $10hr^{-1}$ 的重时空速的接触时间。使由酚化合物、羰基化合物和二硫代缩酮催化促进剂组成的原料流在足以实现多酚形成的时间下通过树脂催化剂，该时间取决于供给速率、树脂床尺寸和采用的具体树脂和二硫代缩酮催化促进剂等，其可由本领域技术人员容易地确定。

[0062] 可采用任意适宜的反应器作为反应区。反应可在单一反应器，或多个串联或并联的反应器中发生。所述反应器可以是反混或栓塞流反应器，和反应可以连续或间歇方式实施，可将反应器定向以形成上升流或下降流。

[0063] 对于回收多酚化合物，本发明不限于一种特定的方法，本领域技术人员知晓的任何方法均是适宜的。然而，通常将由反应区流出的粗反应混合物供给至上述分离器中。将多酚产品、多酚异构体、未反应的酚化合物和少量各种杂质由所述分离器中作为底部产物除去。可将该底部产物供给至进一步的分离器中。尽管结晶是多酚分离的常规方法，但根据期望的多酚产品纯度，可采用任意可用于从母液中分离多酚的方法。当分离时，可将包含苯酚和多酚异构体的母液作为反应物返回至反应区中。

[0064] 然后可将从母液中分离的多酚输送至更进一步的分离和精制装置如多酚回收工艺中。这在当需要极纯的产物如将 BPA 为用于随后的聚碳酸酯生产而制备时，是特别重要的。通常，所述进一步分离可有利地采用如重结晶技术实施。

[0065] 本发明通过以下实施例进一步说明，其在这里所述的本发明的范围和主旨内是非限制性的。

[0066] 实施例 1

[0067] 结合在这里作为参考的美国专利 6,465,697 表明，通过引入游离 BMTP 作为催化促进剂的 BPA 的酸性树脂催化生产速率、选择性和含硫物质分布，表现为与采用添加甲硫醇 (MeSH) 作为催化促进剂基本相同。

[0068] BMTP 的制备

[0069] 向装备有机械搅拌器和干冰指形冷却器的三颈圆底烧瓶中，添加 100 克丙酮、5 克 CT122、可由 Purolite 商购获得的强酸性 2％交联的磺化苯乙烯二乙烯基苯阳离子凝胶交换树脂和 96 克甲硫醇。在室温下搅拌 3 小时和在 40℃下搅拌 1 小时后，将液相倒入 200ml 二氯甲烷中，并将该组合的洗涤混合物用 100ml 水洗涤 3 次，经无水硫酸镁干燥并通过 rotavap 浓缩。将该残渣分馏以生产 26 克在 27 托下具有 64-66℃沸点的双甲基硫代丙烷 (BMTP)。采用 C13NMR 的样品分析在对应于 CH_3S 基团存在的 δ 12.35 处（“δ”表示“Delta”）和在对应于 CH_3 基团的 δ 29.63 处，以及在对应于季碳原子存在的 δ 54.47 处存在峰值。

[0070] BPA 制备的反应速率

[0071] 通过强酸性阳离子交换树脂 CT122 催化，并分别用 MeSH 和 BMTP 促进的丙酮 / 苯酚缩合反应速率通过原位 IR 测量。将苯酚、水和 CT122 混合物在高压釜中于自发压力下预热至 75℃，然后用丙酮和促进剂的溶液注入。在 MeSH 促进的反应中，原料相对摩尔组成为 100 摩尔苯酚、8.1 摩尔丙酮、2.8 摩尔水和 1.04 摩尔 MeSH。在 BMTP 促进的反应中，原料相对摩尔组成与之相同，除了将 MeSH 用一半摩尔量的 BMTP 替换。在该两个反应中，苯酚与

CT122 的重量比均为 100:3.17。使该混合物反应约 3 小时，在该时期内测量反应速率。该试验结果表明，在 BMTP 促进的反应中没有诱导期，其对于丙酮转化的初级速率基本与 MeSH 促进的反应相同。

[0072] 选择性分析

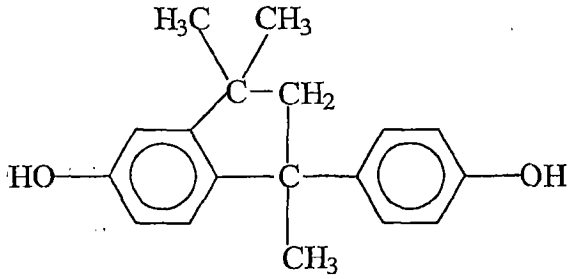
[0073] 催化促进剂溶液对 BPA 形成的选择性采用 HPLC 测量。以下产物分布数据表明，采用 BMTP 代替 MeSH 对 BPA 形成的选择性没有影响。所有数值均为相对单位

[0074]

促进剂	%丙酮转化	p,p-BPA	o,p-BPA	o,o-BPA	CDA*	CDB**	BPX***	Unk.H ****
MeSH	90	100	3.58	0.094	0.39	0.092	1.13	0.094
BMTP	90	100	3.52	0.091	0.4	0.1	1.2	0.11

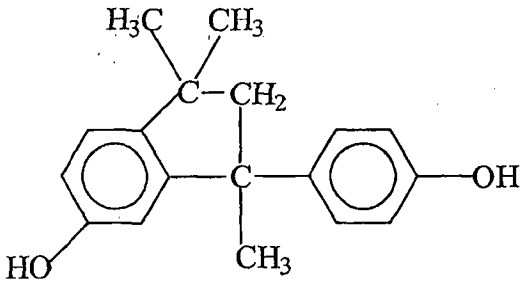
[0075] * 环状二聚物 A：

[0076]



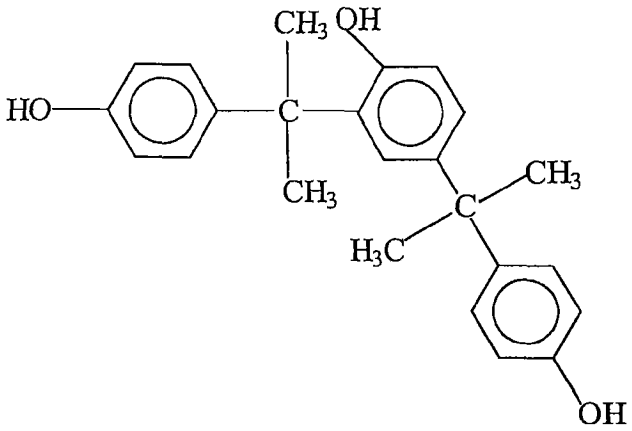
[0077] ** 环状二聚物 B：

[0078]



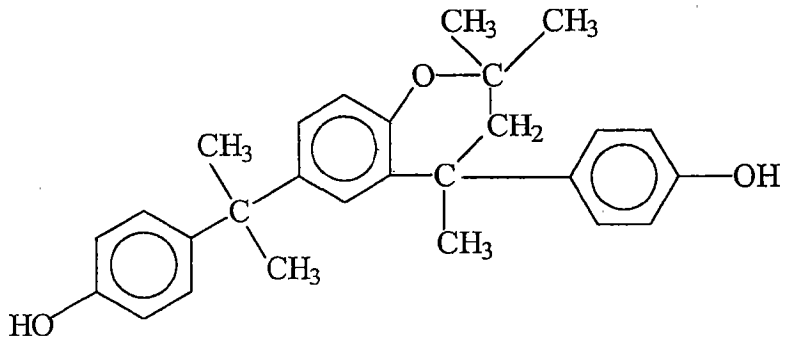
[0079] *** 三苯酚：

[0080]



[0081] **** 羟基异丙苯基共二聚体：

[0082]



[0083] 含硫物质分析

[0084] 在 MeSH 和 BMTP 促进的反应中，含硫副产物的存在通过反应混合物的 GC-MS 测量。分析表明在每种情况下存在三种含硫物质：甲硫醇 (MeSH)、BMTP 和 4- 硫代甲基 -4- 甲基 -2- 戊酮 (TMP)。在 MeSH 和 BMTP 促进的反应中，三种含硫物质的相对浓度基本相同。这与在反应条件下导致含硫物质相同分布的 BMTP 与 MeSH 的迅速平衡一致。在 MeSH 促进的反应中发现的少量二甲基二硫醚表现为在 MeSH 中的杂质。所有数值均为相对面积。

[0085]

促进剂	%丙酮转化	MeSH	BMTP	TMP	二甲基二硫醚
MeSH	90	32.2	54.6	11.7	1.5
BMTP	90	37.8	51.8	10.4	0

[0086] 实施例 2

[0087] 该实施例显示了如下表所示的在与苯酚、丙酮、水和酚母液的混合物中，BMTP 的分解度。

[0088]

样品序号	1	2	3	4	5
	无水 BMTP	BMTP& 苯酚	CR 原料（苯酚）	CR 原料 (ML)	CR 产物
BMTP% 全部 S	98.9	97.8	96.2	86.9	7.2
水% wt	-	-	0.08	0.34	1.75

[0089] 样品 1 为用作催化促进剂的未稀释 BMTP。样品 2 为 BMTP 与工业级苯酚的混合物。样品 3 为 BMTP、工业级苯酚和作为缩合反应器 CR 原料制备的 LC 级丙酮的混合物。样品 4 为 BMTP、工业级苯酚、LC 级丙酮和 BPA 精制的母液循环流的混合物。样品 5 为采用样品 4 作为原料流的缩合反应器流出物流（流体 3）。所有样品均采用具有硫专用检测器的气相色谱分析。对于每个样品，显示由 BMTP 峰表示的总峰面积百分数。样品 3 至 5 的水浓度采用 GC/TCD 测定。

[0090] 实施例 3

[0091] 该实施例显示了图 1 所示的采用 BMTP 作为苯酚与丙酮间酸催化缩合反应促进剂的 BPA 生产的反应体系的启动。采用不含流体的羰基化合物流 2，将液体苯酚通过酚化合物 / 母液流 1 和缩合反应器原料流 126，加入至包含具有大于约 4.0meg/g 干重的阳离子交换容量的酸性离子交换树脂的缩合反应器 CR 中，并通过第一酚化合物流 5 加入至促进剂吸收塔 PC 中。使缩合反应器 CR 内容物的温度升至约 60℃。苯酚从缩合反应器 CR 经缩合反应器流出物流 3 流向脱水塔 DC，并从脱水塔底流 8 和脱水塔塔顶流 4 离开脱水塔 DC。苯酚流

还由促进剂吸收塔 PC 底部进入促进剂吸收塔底流 6 和在第二酚化合物流 9 中建立。将水经流体 126 通过将其加入至流体 1、2 和 / 或 6 中引入缩合反应器 CR 内，以形成缩合反应器 CR 内容物约 0.75wt％ (3.75mol％) 的水含量。然后将 BMTP 在注入点 A 引入至体系中，直至缩合反应器 CR 中甲硫醇水平达到约 0.5wt％ (0.95mol％)。在该过程期间，通过控制注入 A 点的 BMTP 速率将水保持过量，以保证水的摩尔量多于甲硫醇。例如，将缩合反应器中水 / 甲硫醇的摩尔比保持在大于约 1.0，优选大于约 2.0。引入该体系的全部 BMTP 为使得其等于缩合反应器 CR 内容物的约 0.5wt％ (0.95mol％)。A 点包含在促进剂吸收塔 PC 和其在泵 P1 上游的与脱水塔塔顶流 4 交叉处的点间通过蒸汽再循环流 11 形成的再循环回路中。需要说明的是，在启动期间不将 BMTP 注入近乎停滞的流体中。

[0092] 实施例 4

[0093] 在如实施例 3 启动的反应体系中，将液体丙酮供给入羰基流 2，以在如下的 BPA 生产运行中实现物料平衡 :液体缩合反应器流出物流 3 包括约 540 份苯酚、257 份 BPA、18 份水、5 份丙酮、9 份甲硫醇和 90 份其它物质。蒸汽脱水塔塔顶流 4 包括约 5 份丙酮、1 份水和 9 份甲硫醇，和液体脱水塔底流 8 包括约 257 份 BPA 和 538 份苯酚。液体促进剂吸收塔底流 6 包括约 249 份苯酚、5 份丙酮、9 份甲硫醇和 1 份水。

[0094] 在这里引用的所有专利、专利申请、试验程序、优先权文本、论文、公报、手册和其它文献，在公开内容不与本发明冲突的范围内以及允许这种结合的所有权限下，均全文引用作为参考。

[0095] 当这里列举了数值下限和数值上限时，介于任意下限与任意上限之前的范围均是被预期的。

[0096] 尽管已经详细描述了本发明的说明性实施方式，但应理解在不脱离本发明的主旨和范围下，对本领域技术人员而言各种其它改进是显而易见并易于实现的。因此，不应将这里所附的权利要求范围限制于列举的实施例和说明书，而是应将权利要求解释为涵盖了本发明范围内的所有可专利的新颖特征，包括所有可被本领域技术人员作为其等价形式的属于本发明的所有特征。

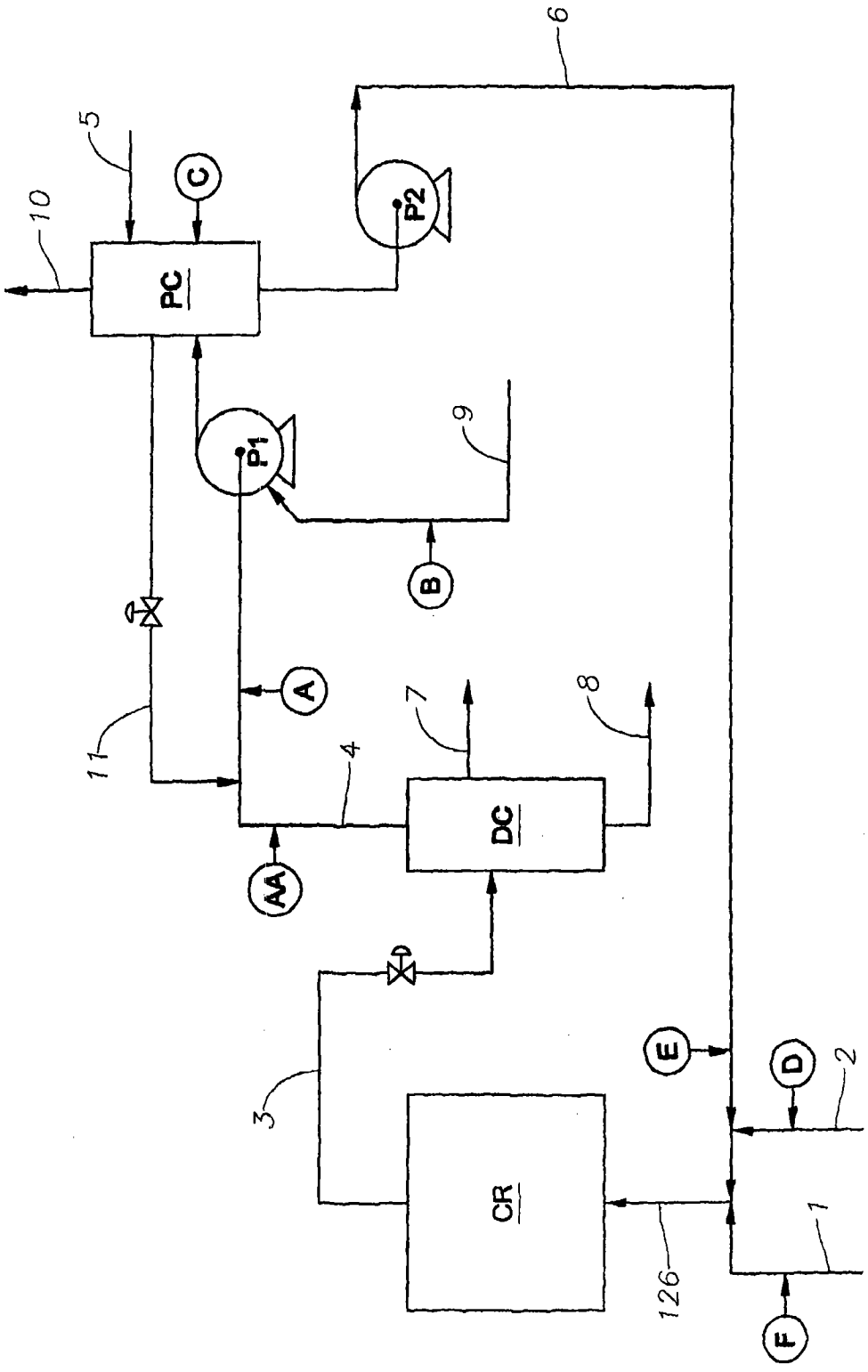


图 1