

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 103405

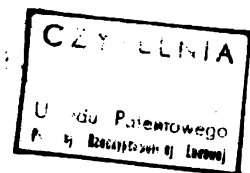
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.02.77 (P. 195771)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.78

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1979



Int. Cl². C07C 39/16

Twórcy wynalazku: Romana Wanicka, Marian Słoń, Danuta Kaniewska, Jan Kustos

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p,p'-dwyhydroksydwufenylopropanu zwanego również Bisfenolem A, lub dianem, w którym do procesu syntezy wprowadza się ługi pokrystaliczne otrzymane po oddzieleniu kryształów adduktu dianu z fenolem.

W znanym procesie syntezy, dian otrzymuje się w wyniku kondensacji fenolu z acetonem, przy czym powstaje, jako bezpośredni produkt reakcji, równomolowy związek addycyjny dianu z fenolem. Teoretycznie należy użyć do reakcji na 1 mol acetonu 3 mole fenolu.

W praktyce przemysłowej ze względów technicznych stosuje się zawsze nadmiar fenolu w ilości 4–20 moli na 1 mol acetonu. Po wydzieleniu adduktu dianu z mieszaniny poreakcyjnej, pozostaje więc duża ilość ługów pokrystalicznych, których głównym składnikiem jest użyty do reakcji, w nadmiarze, fenol. W fenolu rozpuszczona jest znaczna ilość adduktu dianu oraz przejściowych i ubocznych produktów reakcji. Ekonomicznie proces produkcji dianu zależy w dużym stopniu od możliwie najpełniejszej regeneracji użytych w nadmiarze substratów reakcji, oraz od wydzielenia i dalszego zużytkowania rozpuszczonych w fenolu produktów reakcji.

Najprostszym sposobem wykorzystania ługów pokrystalicznych z syntezy dianu jest ich odwodnienie i zawrót do syntezy, celem zastąpienia części świeżego fenolu.

Sposób otrzymywania Bisfenolu A, w którym stosuje się pełny zawrót ługów odwodnionych, znany jest z opisu patentowego St.Zjedn.Am.Nr 3049569. Sposób ten daje wprawdzie możliwość uzyskania wysokich wydajności dianu, jednakże zawarte w ługach zanieczyszczenia zagęszczają się w coraz większym stopniu przy powtarzaniu recykulacji, w skutek czego uzyskuje się zanieczyszczony dian.

Lepsze wyniki jakościowe osiąga się, jeśli do zawrotu kierowane są nie bezpośrednio ługi macierzyste odwodnione, lecz zawarte w nich produkty pozbawione wyżej wspomnianych zanieczyszczeń. Sposób ten stosowany jest w powszechnie znanym procesie Hooker'a syntezy dianu i polega na recykulowaniu fenolu, oraz izomeru o-, p-dianu, odzyskanych z mieszaniny poreakcyjnej metodą destylacyjną.

Operując znanymi sposobami destylacji próżniowej frakcyjnej, przy zastosowaniu wysokosprawnej aparatury, można oczywiście odzyskać z ługów pewną ilość produktów nadających się do recykulacji. Jeśli znany jest

ilościowy skład ługów pokrystalicznych, oraz dane fizykochemiczne poszczególnych komponentów – zadawać by się mogło, że możliwe jest teoretyczne wyliczenie ilości poszczególnych frakcji destylatu dla założonych parametrów rektyfikacji.

Jednakże w praktyce obliczenia te nie znajdują pełnego potwierdzenia, a dzieje się to dlatego, że mieszanina poreakcyjna syntezy dianu stanowi bardzo złożoną kompozycję, w skład której wchodzi – obok dianu i innych znanych produktów, jak np. izomer o, p- i BPX – również wiele połączeń niezidentyfikowanych oraz nietrwałych produktów przejściowych syntezy. Wszystkie one są związkami wysokowrzącymi, o małej odporności termicznej, które w warunkach prowadzenia destylacji łatwo ulegają rozkładowi, oraz dalszym przemianom chemicznym, na szereg niepożądanych połączeń wyżej wrzących, przeważnie barwnych. Produkty te, zawarte w ługach pokrystalicznych, ulegają zesmoleniu i pozostają w niedogodnie. W rezultacie proces taki, mimo stosowania wysokiej próżni rzędu 1–2 mm Hg prowadzi do otrzymania dużej ilości odpadów w postaci bezwartościowych smół, a poszczególne frakcje destylatu są z reguły zanieczyszczone. I tak np. w wyżej wymienionym procesie Hooker'a do recyrkulacji kierowana jest – poza fenolem – jedynie frakcja zawierająca izomer, o, p-, a dian, stanowiący najwyższą frakcję destylacji, jest tak zabrudzony, że wymaga dodatkowego, kosztownego i energochłonnego oczyszczania metodą krystalizacji ciśnieniowej z toluenu.

W trakcie prowadzenia badań nad optymalizacją procesu syntezy dianu nieoczekiwanie okazało się, że przy recyrkulacji ługów pokrystalicznych, poddanych uprzednio destylacji rzutowej, uzyskuje się nieprzewidziany efekt tak znacznego podwyższenia wydajności reakcji, jaki jest nieosiągalny w przypadku recyrkulacji ługów rektyfikowanych, przy czym utrzymuje się wysoką czystość produktu końcowego.

Istota tego odkrycia polega na odmiennym zachowaniu się ługów podczas destylacji rzutowej, niż to ma miejsce w przypadku rektyfikacji. A mianowicie, doświadczalnie stwierdzono, że przy jednoczesnym oddestylowaniu składników o znacznie zróżnicowanych prężnościach par, co właśnie ma miejsce w procesie destylacji rzutowej ługów pokrystalicznych z syntezy dianu i to pod warunkiem występowania określonego nadmiaru fenolu w mieszaninie – produkty destylacji nie ulegają rozkładowi i wykazują wysoką odporność termiczną, nawet w ostrzejszych warunkach (temp. 280–300°C, ciśnienie 10–15 mmHg) od warunków stosowanych przy rektyfikacji (temp. 220–240°C, ciśnienie 1–2 mm Hg). Zjawisko to tłumaczyć można tym, że fenol będący głównym składnikiem ługów, oddzielonych od krystalicznej masy produktu głównego syntezy i występujący w dużym nadmiarze, ułatwia w znacznym stopniu odparowanie mniej lotnych składników, stanowiąc jak gdyby osłonę ochronną przed czynnikami destrukcyjnymi i niedopuszcza do tworzenia się niepożądanych połączeń w charakterze żywicznych. Co więcej, stwierdzono, że nadmiar fenolu w oparach sprzyja pewnym, odbywającym się w trakcie destylacji, procesom chemicznym, jak np. izomeryzacja o, p-dianu na dian.

W sposobie według wynalazku wprowadza się do procesu syntezy bisfenolu ługi pokrystaliczne, oddzielone uprzednio od kryształów adduktu bisfenolu z fenolem i poddane ciągłej destylacji rzutowej przy ściśle dobranych parametrach temperatury i ciśnienia. Sposób ten może być stosowany w różnych procesach syntezy – zarówno w metodzie chlorowodorowej, jak i jonitowej.

Zastosowanie destylacji rzutowej w tym przypadku pozwala na jednoczesne odzyskanie z ługów pokrystalicznych całego nadmiaru fenolu, oraz większości cennych produktów reakcji, przy czym skład otrzymanego destylatu dopuszcza pełny jego zawrót do syntezy dianu, bez obawy obniżenia jakości produktu końcowego. Proces ten charakteryzuje się prostotą, oraz wysoką ekonomią, o czym świadczy osiągnięta, bliska teoretycznej, wydajność produktu.

Proces destylacji ługów pokrystalicznych prowadzi się w sposób ciągły, bez zawrotu flegmy, pod próżnią rzędu 1–25 mm Hg, korzystnie 10 mm Hg. Temperaturę destylacji dobiera się tak, aby leżała ona powyżej temperatur wrzenia powstających w reakcji fenoli dwupierścieniowych. Wynosi ona 200–350°C, korzystnie 300°C.

Do destylacji może być zastosowana wyparka dowolnej konstrukcji przystosowana do prowadzenia ciągłej destylacji rzutowej pod próżnią, w zakresie wyżej określonych parametrów. W tych warunkach, w przypadku destylacji ługów pokrystalicznych z syntezy dianu, w jednej operacji oddzyskuje się prawie ilościowo wszystkie wartościowe składniki ługów takie jak izopropenylofenol, dian o, p-dian i inne, przy czym jednoczesnemu odparowaniu ulega cały zawarty w ługach fenol.

Fenol stanowiący główny składnik destylowanej mieszaniny ułatwia w dużym stopniu odparowanie mniej lotnych produktów reakcji. W niedogodnie pozostaje głównie BPX (trójfenol I) oraz smoły. Ilość nidogonu zależy od pierwotnego składu ługów, a więc od warunków prowadzenia syntezy dianu i praktycznie stanowi kilka procent.

P r z y k ł a d. Odwodnione ługi pokrystaliczne otrzymane po odfiltrowaniu produktu głównego reakcji kondensacji acetonu z fenolem użytych w stosunku molowym 1 : 5, w środowisku gazowego chlorowodoru, poddaje się rzutowej destylacji próżniowej.

Zestaw aparatury do destylacji ciągłej składa się z naczynia zaopatrzonego w płaszcz grzejny, wpust dla doprowadzonych ługów, wypust dla pozostałości podestylacyjnej i dobrze zaizolowane odprowadzenie dla par do skraplacza, oraz odbieralniki destylatu i pogonu.

Temperatura ścian naczynia destylacyjnego wynosi 300°C temperatura skraplacza 70°C, ciśnienie układu 10 mm Hg.

W wyniku destylacji 100 g ługów pokrystalicznych otrzymuje się 94 g destylatu zawierającego 71 g fenolu, 10 g dianu, 92 g izomerów dianu i 3,8 g łącznie pozostałych składników korzystnych dla syntezy dianu, oraz 6 g niedogonu, składającego się głównie z produktów smolistych i zawierającego ponadto poniżej 1% fenolu, 2% BPX i śladowe ilości dianu i izomerów dianu. Otrzymany destylat w ilości odpowiadającej ilości ługów uzyskanych z jednej szarży syntezy dianu, wprowadza się do następnej takiej samej szarży, jako uzupełnienie substratów, przy zachowaniu stosunku molowego acetonu i fenolu jak 1 : 5 i następnie kondensację prowadzi się w tych samych warunkach, jak poprzednio. Otrzymuje się chromatograficznie czysty p,p-dwuhydroksyfenylopropan o temp. krzepnięcia 156° i barwie w skali Hazena poniżej 30° (w stopie) z wydajnością 98%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania p,p-dwuhydroksydwufenylo-propanu z recyrkulacją ługów pokrystalicznych, z n a - m i e n n y t y m, że ługi pokrystaliczne przed wprowadzeniem do procesu syntezy poddaje się destylacji rzutowej, przy czym proces destylacji prowadzi się przy ciśnieniu 1–25 mm Hg i temperatura wyparki 200–350°C, korzystnie przy ciśnieniu 10 mm Hg i temperaturze 300°C.