



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



## CARTA PATENTE N.º PI 0415552-1

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0415552-1

(22) Data do Depósito : 05/11/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 26/05/2005

(51) Classificação Internacional : C07C 39/16; C07C 37/20; C07B 61/00

(30) Prioridade Unionista : 13/11/2003 JP 2003-383991

(54) Título : PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BISFENOL A

(73) Titular : Mitsubishi Chemical Corporation, Sociedade Japonesa. Endereço: 33-8, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japão (JP).

(72) Inventor : Yoshio Koga. Endereço: A/C Mitsubishi Chemical Corporation, 17-1, Touwada, Kamisu-Shi, Ibaraki-Ken, Japão.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 05/11/2004, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Reis Moreira  
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BISFENOL A"**.

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um processo para preparação de bisfenol A. Particularmente, ele refere-se a um processo de produção de bisfenol A que possibilita inibir a deterioração do catalisador da resina trocadora de cátion, usado na etapa de reação para prolongar a vida do catalisador, reduzindo os álcoois mais baixos tais como metanol contidos como impurezas em acetona que é usada como uma das matérias-primas.

10 Antecedentes da Técnica

Bisfenol A é produzido usualmente por reação de um fenol e acetona na presença de um catalisador ácido tal como uma resina trocadora de cátion. A mistura de reação obtida contém, além do bisfenol A objetivado, o fenol não-reagido, acetona não-reagida, água gerada por reação e outros subprodutos, tais como materiais de tingimento. Usualmente, um método de destilação é usado para separar o bisfenol A objetivado da mistura de reação. De acordo com este método, a destilação é realizada em uma coluna de destilação a uma temperatura mais baixa do que a do ponto de ebulição do fenol, recuperando as matérias-primas de baixo ponto de ebulição tais como a acetona não-reagida, água gerada por reação e parte do fenol não reagido do topo da coluna. A solução mixta encontrada do fundo da coluna é resfriada para cristalizar bisfenol A como um aduto cristalino com o fenol, depois este aduto cristalino é separado do lícor mãe contendo os subprodutos da reação, e o fenol é removido do aduto de cristal para recuperar bisfenol A.

Acetona não reagida é incluída nas matérias-primas de baixo ponto de ebulição obtidos no topo da coluna. Usualmente, esta acetona é separada e recuperada por meio de um tratamento tal como destilação usando uma coluna de separação de acetona, e é retornada à etapa de reação juntamente com uma acetona recentemente fornecida (que pode ser referida aqui como uma acetona fresca).

Uma pequena quantidade de metanol está contida como uma

impureza na acetona fresca. Já que este metanol não afeta a reação de produção de bisfenol A, ele é acumulado na acetona separada e recuperada não reagida (que pode ser referida aqui como acetona recuperada). Quando esta acetona recuperada é reformecida à etapa de reação com acetona fresca, a concentração de metanol na mistura de reação se eleva.

Resinas trocadoras de cátion fortemente ácidas são geralmente usadas como o catalisador ácido, para a reação acima, mas estas resinas trocadoras de cátion fortemente ácidas têm o problema de que elas são submetidas à deterioração por ação de metanol contido como uma impureza na acetona fornecida à etapa de reação, resultando na sua vida útil abreviada como um catalisador.

Como uma solução para este problema, foi proposto um método no qual a concentração de metanol na acetona fornecida na etapa de reação é monitorada, e quando a concentração de metanol se eleva acima de um certo nível prescrito, a acetona rica em metanol é propriamente desprendida da coluna de separação de acetona, de sua porção média, e o fornecimento de acetona fresca é correspondentemente aumentado para ajustar a concentração de metanol no fornecimento de acetona, à etapa de reação, para manter abaixo de 10.000 ppm em peso (ver, por exemplo, o pedido de patente japonês aberto à inspeção pública (KOKAI) nº 6-92889).

Entretanto, quando a concentração de metanol na acetona fresca é alta, a concentração de metanol não pode ser reduzida como desejado por ajuste da quantidade de acetona recuperada, permitindo assim facilmente a deterioração da resina trocadora de cátion fortemente ácida usada como catalisador. Tal deterioração do catalisador por metanol é séria, particularmente quando uma resina trocadora de íons ácida, parcialmente neutralizada com um composto de amina contendo enxofre é empregada como catalisador. Também dificilmente é possível evitar a deterioração do catalisador de resina trocadora de cátion fortemente ácida meramente pelo controle da concentração de metanol na acetona fornecida à etapa de reação para permanecer em um tal nível como abaixo de 10 000 ppm em peso"; é necessário controlar a concentração de metanol na alimentação de acetona mais

estritamente a um nível mais baixo.

Também são conhecidos métodos para o controle da concentração do metanol nas matérias-primas fornecidas na etapa de reação (ver, por exemplo, a tradução do japonês do pedido de patente internacional PCT (KOHIO) nº 2001-503377). Nesses métodos, entretanto, não é dada atenção à reutilização da acetona não reagida incluída nas matérias-primas de baixo ponto de ebulição.

#### Descrição da Invenção

##### Problema a ser Solucionado pela Invenção

10 A presente invenção, tendo em vista as circunstâncias acima, teve êxito e seu objetivo é o de fornecer um processo para a produção de bisfenol A que permite uma produção de longo-prazo, estabilizada, de bisfenol A inibindo a deterioração do catalisador da resina trocadora de cátion empregada na reação.

##### 15 Meios de Solucionar o Problema

Como um resultado do presente estudo sério da invenção para solucionar este problema, verificou-se que o problema acima pode ser solucionado reduzindo-se a concentração do metanol contido como uma impureza na acetona fornecida à etapa de reação abaixo de um certo nível especificado, e completando a presente invenção com base nas verificações acima.

20 No primeiro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para produção de bisfenol A por reação das matérias-primas acetona e fenol na presença de um catalisador, sendo que a baixa concentração de álcool na quantidade total de acetona fornecida à etapa de reação é ajustada para ser não mais do que 100 ppm em peso, quando do fornecimento à etapa de reação das matérias-primas em bruto e da acetona recuperada da etapa de produção.

25 No segundo aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para produção de bisfenol A reagindo as matérias-primas acetona e fenol na presença de um catalisador, sendo que a baixa concentração de álcool na solução de reação descarregada da etapa de reação é ajustada para ter não mais do que de 30 ppm em peso, quando no fornecimento à

etapa de reação das referidas matérias-primas e aquelas recuperadas da etapa de reação.

No terceiro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para a produção de bisfenol A, por reação das matérias-primas acetona e fenol na presença de um catalisador, sendo que pelo menos a acetona recuperada da etapa de reação, no fornecimento total de acetona para a etapa de reação, é refinada antes do fornecimento à etapa de reação para remover os álcoois mais baixos contidos como impurezas, quando do fornecimento à etapa de reação das referidas matérias-primas e da acetona recuperada da etapa de reação.

#### Efeito da Invenção

De acordo com o processo de produção de bisfenol A da presente invenção, é possível inibir a deterioração do catalisador da resina trocadora de íons usada na reação, já que a concentração de metanol contido como uma impureza na acetona fornecida à etapa de reação é reduzida. O efeito inibidor da deterioração é particularmente ressaltado quando uma resina trocadora de íons ácida, parcialmente modificada com um composto de amina contendo enxofre, é usada como catalisador. Também é permitida a produção estabilizada de bisfenol A com uma determinada qualidade quando as quantidades de acetona e fenol presentes na etapa de reação e suas proporções são estabilizadas.

#### Breve Descrição do Desenho

A FIG. 1 é um fluxograma que mostra o processo de produção de bisfenol A da presente invenção quando o método (i) foi usado para a etapa de separação.

#### Melhor Modo para Realizar a Invenção

É dada abaixo uma descrição detalhada da presente invenção. No processo de produção de bisfenol A, nos aspectos primeiro até terceiro da presente invenção, as matérias-primas acetona e fenol são reagidas na presença de um catalisador para produzir bisfenol A. O processo de produção da presente invenção usualmente compreende, além da referida etapa de reação, uma etapa de separação na qual a mistura de reação obtida na

etapa de reação é separada em um componente contendo bisfenol A e um componente de baixo ponto de ebulição contendo acetona não-reagida, uma etapa de circulação de acetona para separar e recuperar acetona não-reagida do componente de baixo ponto de ebulição e reciclá-la para a etapa de reação, uma etapa de cristalização, uma etapa de recuperação de bisfenol A, uma etapa de reciclagem do licor mãe.

Primeiro, para facilitar a compreensão da presente invenção, o esboço do processo de produção de bisfenol A é explicado com referência à FIG. 1, mas o processo de produção de acordo com a presente invenção pode ser incorporado de várias maneiras. O fluxograma da FIG. 1 mostra um modo de execução onde o método (i) foi usado na etapa de separação descrita mais tarde.

Acetona e fenol, que são as matérias-primas, são fornecidos ao reator 2 através da tubulação 1. A mistura de reação do reator 2 é levada à coluna de destilação 4 através da tubulação 3. O componente de baixo ponto de ebulição contendo acetona, água e fenol desprendidos do topo da coluna é remetido a um sistema de separação 20 e separado em acetona, água e fenol por destilação ou outros meios. Acetona é transferida a um dispositivo 1 removedor de metanol como um refinador descrito mais tarde através da tubulação 21 e da tubulação A. Água é descarregada para fora do equipamento do sistema de separação 20. Fenol é levado para dentro de um refinador 20a do sistema de separação 20 e, depois de refinado, transferido a um tanque de armazenamento de fenol 22.

Os produtos do fundo na coluna de destilação 4 são transferidos a um cristalizador 5, onde um aduto cristalino de bisfenol A e fenol é cristalizado. Este aduto cristalino é separado do licor mãe por um separador sólido/líquido 6, depois é redissolvido em um redissolvedor 7, recristalizado em um recristalizador 8, submetido a uma separação sólido/líquido por uma centrífuga ou outro meio, e tratado por um sistema de enxágüe 9. O enxágüe do aduto cristalino é conduzido com um fenol purificado fornecido de um tanque 22. O rejeito do enxágüe é levado ao re-dissolvedor 7 através da tubulação 10 (ou fornecido ao separador 6 de sólido/líquido através da tubulação 17

para reutilização como enxágüe). Após o enxágüe, o aduto cristalino é aquecido e decomposto no bisfenol A e fenol em um decompositor de aduto 11, com bisfenol A sendo então tratado em um refinador 12 para se tornar um produto acabado bisfenol A. Fenol separado no decompositor de aduto 11 e  
5 no refinador 12 é transferido para o tanque 22.

A porção líquida (licor mãe) separada no separador sólido/líquido 6 é passada a um tanque com licor mãe 14 através da tubulação 13. O licor mãe no tanque de licor mãe 14 é transferido para a tubulação 1 através da tubulação 15, misturado com acetona e alimentado no reator 2. O licor  
10 mãe no tanque 14 do licor mãe também é transferido para a tubulação 3 através da tubulação 16.

O fornecimento do licor mãe da tubulação 15 para a tubulação 1 é controlado, de modo que a proporção de acetona/licor mãe na solução mista de acetona e licor mãe alimentado no reator 2 permaneça dentro de  
15 uma faixa especificada.

A estabilização da proporção de acetona/licor mãe leva a uma reação estabilizada no reator 2 e à conseqüente estabilização da qualidade e rendimento do produto bisfenol A. O tanque 14 do licor mãe pode funcionar como um tanque tampão para nivelar flutuações da taxa de circulação da  
20 tubulação 13.

As etapas no processo de produção da presente invenção são explicadas em detalhes abaixo.

#### Etapas de reação:

Na etapa de reação realizada no reator 2, as matérias-primas  
25 fenol e acetona são reagidas com fenol em excesso estequiométrico.

A proporção molar de fenol/acetona está usualmente na faixa de 3 até 30, de preferência de 5 até 20. A reação é executada a uma temperatura de 50 até 100°C sob uma pressão usualmente da pressão normal até 600 kPa.

30 Como catalisador, usualmente são empregadas resinas trocadoras de cátion fortemente ácidas, tais como o tipo ácido sulfônico, de preferência aqueles parcialmente neutralizados com um composto de amina contendo enxó-

fre. Como compostos de amina contendo enxofre, podem ser usados promotores comuns empregados para a síntese de bisfenol A tais como, por exemplo, 2-(4-piridil)etanotiol, 2-mercaptoetilamina, 3-mercaptopropilamina, N,N-dimetil-3-mercaptopropilamina, N,N-di-n-butil-4-mercaptobutilamina, e 2,2-dimetiltiazolidina. Um tal promotor é empregado em uma quantidade usualmente de 2 até 30% em mol, de preferência até 20% em mol baseado no grupo ácido (grupo sulfônico) no trocador de íon ácido.

A reação de condensação de fenol e acetona é conduzida de acordo com um sistema de escoamento de leito fixo, que é um sistema de escoamento contínuo e de pistão, ou um sistema em batelada de leito suspenso. No caso do sistema de escoamento de leito fixo, a velocidade de espaço líquida da mistura das matérias-primas brutas fornecidas ao reator é usualmente de 0,2 até 50 h<sup>-1</sup>. No caso do sistema em batelada de leito suspenso, a quantidade da resina trocadora de íon fortemene ácida, apesar de variável dependendo da temperatura de reação e pressão, é usualmente de 20 até 100% em peso baseado na mistura das matérias-primas brutas. O tempo de tratamento é usualmente de 0,5 até 5 horas.

#### Etapa de separação:

A mistura de reação obtida na etapa de reação é separada em um componente contendo bisfenol A e um componente de baixo ponto de ebulição contendo acetona não-reagida. Representativamente existem os seguintes três métodos (i) até (iii) de separação.

#### Método (i):

Conforme explicado acima com referência ao gráfico de escoamento da Fig. 1, a mistura de reação obtida na etapa de reação é destilada na coluna de destilação 4, e o componente de baixo ponto de ebulição contendo acetona não reagida é separado do topo da coluna. Um produto de fundo é um líquido contendo bisfenol A. Como coluna de destilação, as conhecidas podem ser usadas. Quando a destilação é conduzida sob pressão normal, a operação é executada a uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do fenol. A destilação sob pressão reduzida (destilação a vácuo) é preferida. A destilação a vácuo é usualmente executada a uma temperatura de



50 até 150°C sob uma pressão de 6,67 até 40 kPa (50 até 300 mmHg). Já que fenol não reagido contido na mistura de reação forma um aduto com bisfenol na seguinte etapa de cristalização, a destilação é de preferência executada sob a condição de que o referido fenol não-reagido será descarregado por uma quantidade determinada do fundo da coluna. Os materiais separados do topo da coluna de destilação são acetona não-reagida, água, metanol contido como uma impureza, fenol não-reagido, etc.

A concentração de bisfenol A no produto do fundo, após separação das referidas matérias-primas de baixo ponto de ebulição do topo da coluna, é usualmente de 20 até 50% em peso. Quando a concentração de bisfenol A é menor do que 20% em peso, o rendimento de bisfenol A diminui, e quando a concentração de bisfenol A excede 50% em peso, a viscosidade aparente da solução mista concentrada se eleva, tornando difícil transferir a solução. O produto do fundo é transferido à etapa de cristalização para recuperar o bisfenol A objetivado. A etapa de cristalização será explicada mais tarde.

#### Método (ii):

A mistura de reação obtida na etapa de reação é fornecida diretamente ao cristalizador 5 (a tubulação de fornecimento não é mostrada). No cristalizador 5, as matérias-primas de baixo ponto de ebulição incluindo acetona não-reagida são evaporados e separados sob pressão reduzida para obter uma pasta fluida do aduto cristalino de bisfenol A e fenol. Se necessário, água e acetona podem ser adicionadas à mistura de reação. Na operação de cristalização, a concentração de bisfenol A é usualmente de 20 até 50% em peso, a concentração de água é usualmente de 1 até 10% em peso, e a concentração de acetona usualmente de 0,5 até 5% em peso.

O cristalizador 5 é despressurizado para causar a evaporação de água, acetona e uma pequena quantidade de fenol. Também, o material de cristalização (mistura de reação) de 70 até 140°C é resfriado até usualmente 35 até 60°C, e um aduto cristalino é formado e reduzido formando uma pasta fluida. A despressurização a 6,67 até 73,33 kPa (50 até 550 mmHg) é preferida. A pasta fluida obtida é separada em um sólido e líquido por um separador 6 de

sólido/líquido compreendendo um filtro ou outros dispositivos. Por outro lado, as matérias-primas de baixo ponto de ebulição, a saber água, acetona, e fenol associados evaporados no cristalizador 5, são enviadas a uma etapa de recirculação de acetona compreendendo o sistema de separação 20 onde acetona é fracionada e alimentada de volta ao dispositivo removedor de metanol 1a colocado adiante da etapa de reação.

Método (iii):

Este método compreende uma etapa de cristalização na qual um aduto cristalino de bisfenol A e fenol é formado e fluidizado, uma etapa de separação sólido/líquido na qual a pasta fluida obtida é separada no aduto cristalino do bisfenol A e fenol e uma porção líquida, e uma etapa para separação das matérias-primas de baixo ponto de ebulição incluindo acetona não-reagida de uma porção líquida obtida na etapa de separação sólido/líquido.

Portanto, neste método, a mistura de reação obtida na etapa de reação é fornecida diretamente ao cristalizador 5 (a tubulação de fornecimento que não é mostrada), e a cristalização é executada por adição, se necessário, de água e acetona. Na operação de cristalização, a concentração de bisfenol A é colocada usualmente em 20 até 50% em peso, a concentração de água usualmente em 1 até 10% em peso, e a concentração de acetona usualmente em 0,5 até 5% em peso. O método de cristalização não é especificamente definido, mas é preferido executar a cristalização resfriando as matérias-primas de cristalização em um trocador de calor. Também é possível realizar o resfriamento anexando a despressurização por evaporação usada no método (ii). Os materiais de cristalização com temperatura de 70 até 140°C são resfriados até usualmente 35 até 60°C, quando então o aduto cristalino é cristalizado e enlameado. A pasta fluida obtida é separada em um sólido e líquido no separador 6 de sólido/líquido.

O licor mãe de cristalização proveniente do separador 6 de sólido/líquido ou uma mistura do licor mãe e do rejeito de enxágüe do separador 6 de sólido/líquido, é transferido para a etapa de separação dos materiais de baixo ponto de ebulição. No caso onde a cristalização é realizada por incor-

poração da evaporação por despressurização usada no método (ii), os materiais de baixo ponto de ebulição evaporados são também transferidos para a etapa de separação dos materiais de baixo ponto de ebulição.

Na etapa de separação dos materiais de baixo ponto de ebulição, usualmente uma coluna de destilação é usada e os materiais de baixo ponto de ebulição incluindo acetona não reagida, água e fenol são separados do topo da coluna por um método tal como destilação a vácuo. A destilação a vácuo é executada usualmente a uma temperatura de 60 até 150°C sob uma pressão de 6,67 até 40 kPa (50 até 300 mmHg). Os materiais de baixo ponto de ebulição separados, incluindo acetona, água e fenol não reagidos, são transferidos à etapa de recirculação da acetona, compreendendo o sistema de separação 30 no qual acetona é fracionada e alimentada de volta ao dispositivo de remoção de metanol 1a colocado à frente da etapa de reação.

No caso no qual um dos métodos de (i) até (iii) acima é empregado existe, no componente de baixo ponto de ebulição, os alquilmercaptanos produzidos com catalisador envenenado por metanol que existem em uma pequena quantidade na mistura de reação. Portanto, é preferível fornecer meios para remoção e descarga de alquilmercaptanos no fluxo gasoso no componente de baixo ponto de ebulição. O método removedor dos alquilmercaptanos não é especificamente definido; é possível empregar vários métodos, tais como método de lavagem, método de oxidação (ozonização), método de adsorção, tratamento com organismos, combustão, desodorização fotocatalítica, desodorização com plasma e borrião desodorante. No caso onde o alquilmercaptano é sulfeto de dimetila ou semelhante e o método de lavagem é empregado, o alquil mercaptano é oxidado na substância ácida tal como ácido sulfúrico usando hipoclorito de sódio como oxidante, e depois o pH da substância obtida é ajustado com hidróxido de sódio ou semelhante. No método de adsorção, usualmente carbono ativado é empregado para adsorção. Este método é útil mesmo para o tratamento de substâncias de uma baixa concentração abaixo de alguns ppm, e sua eficiência é aumentada se o carbono ativado usado para o tratamento de adsorção do odor é regenerado para reutilização. No método de combustão, é preferível usar um

sistema de dessulfurização para o tratamento de gás de rejeito após a combustão.

#### Etapa de circulação de acetona:

Nesta etapa, acetona não reagida é separada e recuperada do  
5 componente de baixo ponto de ebulição separado na referida etapa de separação e circulado de volta à etapa de reação. A separação de acetona não-reagida do componente de baixo ponto de ebulição é conduzida no sistema de separação 20. Usualmente, uma coluna de destilação de múltiplos estágios é usada como o sistema de separação 20, e água, acetona e fenol são  
10 separados. Metanol está contido como uma impureza na acetona separada e recuperada. A acetona separada e recuperada é passada através da tubulação 21 e misturada com acetona fresca e a mistura é fornecida à etapa de reação. O fenol separado e recuperado é refinado juntamente com fenol fresco em um refinador 20a, depois armazenado no tanque 22 de armazenamento de fenol de enxágüe e usado para o enxágüe do aduto cristalino  
15 descrito mais tarde.

#### Etapa de cristalização:

No caso onde o método (i) é usado na etapa de separação, a etapa de cristalização é realizada com o produto do fundo (porção líquida  
20 contendo bisfenol A) deixado após a separação dos materiais com baixo ponto de ebulição. Nesta etapa de cristalização, como no caso dos métodos (ii) e (iii), os materiais são resfriados de 70-140°C a 35-60°C no cristalizador 5, depois o aduto de cristalização é cristalizado e fluidizado, e esta pasta fluida é separada em sólido e líquido no separador 6 de sólido/líquido.

25 Como cristalizador 5 nos métodos (i) - (iii), é empregado usualmente um tanque de cristalização contendo uma pluralidade de resfriadores externos capazes de comutação de operação. É possível evitar o congelamento dos resfriadores externos fornecendo uma série de tais resfriadores externos e operando-os em turnos. Já que as características de cristalização  
30 no tanque de cristalização mudam de comutador do resfriador externo, a quantidade de licor mãe separada no separador 6 de sólido/líquido flutua correspondentemente. Para evitar a flutuação da quantidade de licor mãe

fornecida da tubulação 15 para a tubulação 1, usualmente parte do licor mãe é passada para o lado do fluxo abaixo do reator 2 através da tubulação 16. No caso do uso do método (ii), enquanto se usa um tanque de cristalização equipado com um resfriador do tipo jaqueta como o cristalizador 5, é preferível usar um tanque fornecido com um raspador para remoção de resíduos depositados na superfície de transferência de calor.

#### Etapa de recuperação de Bisfenol A:

O aduto cristalino recuperado no separador 6 de sólido/líquido após a etapa de separação usando quaisquer dos métodos acima descritos é redissolvido no fenol em um redissolvedor 7, depois recristalizado em um recristalizador 8 com uma pureza aumentada, separado em um sólido e líquido pela separação de sólido/líquido e sistema de enxágue 9, enxagüado pelo fenol enxagüado, e depois transferido a um aduto cristalino de decomposição do sistema 11.

A melhor parte da porção líquida separada pelo sistema 9 de separação e enxágue sólido/líquido e os rejeitos do enxágue são empregados como fenol para re-dissolução do aduto cristalino no redissolvedor 7 e como o enxágue fornecido ao separador 6 sólido/líquido. Parte da porção líquida separada pelo sistema 9 de separação e enxágue sólido/líquido é circulada para o tanque 14 juntamente com o licor mãe em recirculação.

No dispositivo 11 de decomposição do aduto cristalino, usualmente o aduto cristalino é aquecido a 100 até 160°C, e assim é dissolvido, e a maior parte do fenol é evaporada da solução de aduto obtida. No refinador 12, usualmente o fenol residual é removido por meios apropriados tais como extração por vapor para obter bisfenol A refinado. Este método é descrito, por exemplo, no pedido de patente japonês aberto à inspeção pública (KO-KAI) nºs 2-28126 e 63-132850.

#### Etapa de circulação do licor mãe:

A porção líquida (licor mãe) separada pelo separador 6 de sólido/líquido é circulada no lado fluxo acima e o lado fluxo abaixo da etapa de reação através das tubulações 13, 15 e 16.

A composição do licor mãe obtida do separador 6 de sólido/líquido

do tem usualmente 65 até 85% em peso de fenol, 10 até 20% em peso de bisfenol A, e 55 até 15% em peso de subprodutos tais como 2,4'-isômero. Portanto, o licor mãe contém impurezas tais como 2,4'- isômero em uma alta porcentagem. Para evitar a acumulação de tais impurezas no sistema de circulação, de preferência a quantidade total do licor mãe obtida do separador 6 de sólido/líquido não é circulada, mas parte do licor mãe é extraída e submetida a um tratamento de remoção de impurezas para elevar a pureza, e depois ela é fornecida ao sistema de circulação.

Como um tratamento de remoção das impurezas é usualmente empregado um método no qual parte do licor mãe da tubulação 13 é alimentado no dispositivo removedor das impurezas 13a, onde um catalisador de decomposição, tal como hidróxido de sódio, é adicionado ao licor mãe e a mistura é destilada, fenol, bisfenol A e isopropil fenol são recuperados como o produto do topo da coluna, com os produtos recuperados sendo retornados à tubulação 13. Os produtos de fundo são despejados para fora do sistema.

A proporção do licor mãe separado e alimentado no dispositivo 13a removedor de impurezas da tubulação 13 é usualmente 4 até 15% em peso. Devido a este dispositivo removedor de impurezas 13a, a composição do licor mãe recirculado para o tanque 14 da tubulação 13 é estabilizado para permanecer substancialmente na faixa acima definida.

Uma pequena quantidade do resíduo de resina trocadora de cá-tion derivada da etapa de reação está contida em parte do licor mãe alimentado, de modo que é preferível fornecer meios para remoção do resíduo de resina trocadora de cátion, do licor mãe, e depois novamente retornando-o para a tubulação 13.

O licor mãe da tubulação 13 é fornecido por meio do tanque 14 e, através das tubulações 15 e 16 para as tubulações 1 até 3, respectivamente. O licor mãe bombeado para fora do tanque 14 é controlado por uma válvula fornecida na tubulação 15 para manter a taxa de escoamento na tubulação 16 constante.

A operação da bomba (não mostrada) para fornecimento do licor

mãe do tanque 14 para a tubulação 15 é controlada de modo que a proporção molar da quantidade de fenol para o total ( $a + b$ ) da quantidade de acetona fresca ( $a$ ) fornecida à tubulação 1 e a quantidade de acetona recuperada ( $b$ ) fornecida através da tubulação 21 (fenol/acetona) se manterá constante na faixa mostrada acima.

A seguir, as características do primeiro aspecto da presente invenção são explicadas. O primeiro aspecto da presente invenção é caracterizado pelo fato de que a menor concentração de álcool na quantidade total de acetona fornecido à etapa de reação é ajustada para não ser maior do que 100 ppm em peso, de preferência 20 até 100 ppm, mais preferentemente 30 até 80 ppm. "Álcoois mais baixos" referidos aqui designam os álcoois com um número de carbono de 1 até 8, um exemplo típico deles sendo metanol. A seguir, os casos envolvendo metanol como álcool mais baixo são explicados. (O mesmo é verdadeiro com a descrição das características do segundo e terceiro aspectos dados mais tarde).

A concentração de metanol em acetona fresca é usualmente de 50 até 400 ppm em peso (aqui posteriormente referido simplesmente como ppm), e a concentração de metanol em acetona recuperada é de cerca de 70 até 700 ppm. A proporção da quantidade de acetona recuperada ( $b$ ) para a quantidade de acetona fresca ( $a$ ) ( $b/a$ ) é usualmente de cerca de 0,05 até 0,2. Entretanto, no caso onde nenhum tratamento de remoção de metanol é realizado, a concentração de metanol na mistura de acetona fresca e acetona recuperada se eleva à medida que a reação é executada, recuperada usualmente é de 50 até 500 ppm. Entretanto, mesmo quando a concentração de metanol na acetona fresca é menor do que 100 ppm, a concentração de metanol na acetona recuperada se eleva à medida que a reação é executada, fazendo com que a concentração de metanol na acetona misturada exceda 100 ppm. Também, no caso onde a concentração de metanol em acetona fresca está acima de 100 ppm, há uma possibilidade de que a concentração de metanol na acetona mista exceda 100 ppm desde o início.

Em ambos os casos, metanol em acetona é removido no estágio onde a concentração de metanol excedeu 100 ppm. No caso onde a concen-

tração de metanol em acetona fresca está abaixo de 100 ppm, pode ser empregado, por exemplo, um método no qual após a remoção de metanol em acetona recuperada, a última é misturada com acetona fresca, ou um método no qual a proporção da quantidade de acetona recuperada (b) para a quantidade de acetona fresca (a) ( $b/a$ ) é ajustada. Quando a concentração de metanol em acetona fresca excede 100 ppm, o metanol em acetona misturada é removido. Em ambos os métodos, tenta-se manter a concentração de metanol abaixo de 100 ppm em toda a acetona fornecida à etapa de reação. A concentração de metanol em acetona pode ser determinada por análise de gás cromatográfico. O método para remoção de metanol em acetona é discutido mais tarde.

Agora, as características do segundo aspecto da presente invenção são descritas. O segundo aspecto da presente invenção é caracterizado pelo fato de que a concentração mais baixa de álcool na solução de reação descarregada da etapa de reação é ajustada para permanecer em não mais do que 30 ppm, de preferência não mais do que 20 ppm, mais preferentemente não mais do que 10 ppm. Em outras palavras, já que os álcoois mais baixos não participam da reação, a concentração dos álcoois mais baixos, tais como metanol existindo como impurezas na mistura dos materiais incluindo fenol, acetona fresca e acetona recuperada fornecida para a etapa de reação, é mantida como sendo não maior do que 30 ppm.

No caso de uma resina trocadora de íon ácido parcialmente neutralizada com um composto de amina contendo enxofre, além da formação de um sulfeto por reação de metanol e grupos mercapto promotores, permite-se que a reação prossiga ainda para formar cátions de sulfônio para reduzir a atividade no local ácido. Neste caso, são gerados os materiais odorantes alquilmercaptanos tais como metilmercaptano e sulfeto de dimetila (produtos de eliminação de decomposição do promotor) concomitante com envenenamento de catalisador. Portanto, no caso de uma resina trocadora de íon ácido parcialmente neutralizada com um composto de amina contendo enxofre, é particularmente importante diminuir a concentração de metanol fornecida ao reator. A concentração de metanol na solução de reação pode



ser determinada por análise de gás cromatográfico.

Para redução da concentração de metanol na referida mistura de materiais fornecidos ao reator, pode-se usar, por exemplo, o método descrito abaixo, no qual a concentração de metanol em acetona é reduzida.

5 Os pontos característicos do terceiro aspecto da presente invenção são descritos aqui. O terceiro aspecto da presente invenção é caracterizado pelo fato de que a quantidade total de acetona fornecida à etapa de reação, pelo menos a acetona recuperada da etapa de reação, é refinada antes de ser fornecido à etapa de reação, para remover os álcoois mais baixos contidos como impurezas naquela acetona. A acetona a partir da qual os álcoois mais baixos tais como metanol devem ser removidos podem tanto ser acetona recuperada ou uma mistura de acetona fresca e acetona recuperada. No caso onde a concentração de metanol em acetona fresca é baixa, deve-se tentar remover metanol em acetona recuperada. No caso de a concentração de metanol em acetona fresca ser alta, deve-se remover metanol na mistura de acetona fresca e acetona recuperada.

A remoção de metanol em acetona é realizada usando um dispositivo 1a removedor de metanol de modo que a concentração de metanol que existe como uma impureza em acetona fornecida como um material de reação será reduzida a usualmente abaixo de 100 ppm, de preferência a um nível de 20 até 100 ppm, mais preferentemente 30 até 80 ppm.

Exemplar do método de remoção de metanol usando um dispositivo 1a de remoção de metanol é o método divulgado no pedido de patente japonês aberto à inspeção pública (KOKAI) Nº 9-278703. De preferência é empregada uma coluna de destilação, e uma acetona contendo metanol é destilada nesta coluna com a pressão de operação ajustada para ficar usualmente em não menos do que 200 kPa, de preferência na faixa de 200 até 1.100 kPa, mais preferentemente 300 até 600 kPa (como por exemplo descrito no pedido de patente japonês (KOKAI) aberto à inspeção pública Nº 9-278703). Como uma coluna de destilação, é empregada uma coluna empacotada, ou uma coluna de pratos com um número de pratos teórico usualmente não menor do que 20, de preferência 25 até 50. A temperatura do

topo da coluna e a temperatura do fundo da coluna são selecionadas de acordo com a pressão de operação do topo da coluna. Em uma modalidade preferida, acetona contendo uma pequena quantidade de metanol é fornecida à porção média da coluna de destilação e a coluna é operada sob a pressão especificada acima para fracionar acetona rica em metanol do topo da  
 5 coluna enquanto obtendo a solução de acetona com concentração de metanol marcadamente reduzida, no fundo. Este produto do fundo é fornecido como um material de reação através da tubulação 1.

#### Exemplos

10 A presente invenção será descrita em maior detalhe com referência aos seus exemplos, mas deveria ser compreendido que a presente invenção não está limitada a esses exemplos, mas pode ser incorporada de outras formas também sem se afastar do âmbito da invenção. Na descrição que se segue, todas as porcentagens (%) estão em peso a menos que de  
 15 outra forma indicado. A quantidade de bisfenol A e a concentração de metanol foram determinadas por análise de gás cromatográfico usando "GC-17A" mfd. por Shimadzu Corp. e um detector FID.

#### Exemplo 1

20 Bisfenol A foi produzido em uma planta piloto contendo um padrão de escoamento mostrado na FIG. 1. A concentração de metanol em acetona fresca foi de 300 ppm. Uma coluna de destilação contendo um pacote ordenado ("MC Pack MC350S" produzido por Ryoka Forward Co., Ltd.) com um número teórico de pratos 35 foi utilizado como dispositivo 1a removedor de metanol, e uma mistura de acetona fresca e acetona recuperada da  
 25 tubulação 21 foi fornecida do 25º prato contado a partir do topo sob uma pressão de 410 kPa.

Usada como o catalisador no reator 2 foi uma resina trocadora de cátion do tipo ácido sulfônico (AMBERLYST 31, produzida por Rohm & Haas Company) com 20% em mol de grupos sulfônicos sendo parcialmente  
 30 neutralizados com 2-(4-piridil)etanotiol. A resina foi empacotada a um volume de 3,4 m<sup>3</sup>. A nova alimentação de acetona foi de 60 kg/h. A alimentação de acetona recuperada da tubulação 21 foi em média de 10 kg/h. A taxa de

escoamento na tubulação 16 foi ajustada de modo que a alimentação do licor mãe da tubulação 15 para a tubulação 1 se torne constante a 1.608,8 kg/h.

5 A temperatura do fundo da coluna de destilação 4 foi ajustada a 135°C e a pressão a 13,33 kPa (100 mmHg). Foi usado como o cristalizador 5 um tanque de cristalização dotado com três resfriadores externos, e a etapa de cristalização foi executada por suspensão da operação de um dos três resfriadores externos em turnos. A temperatura do tanque de cristalização variou na faixa entre 49 e 51°C.

10 Como um resultado, a concentração de metanol na acetona recuperada da tubulação 21 foi em média de 515 ppm. A conversão da acetona no catalisador diminuiu gradualmente de 99,5% no início da reação. A quantidade de acetona recuperada da tubulação 21 também aumentou gradualmente durante este período, mas a concentração de metanol em acetona 15 após o tratamento pelo dispositivo 1a removedor de metanol foi mantida em 90 até 109 ppm. A concentração de metanol na solução de reação após misturação com o licor mãe fornecido na tubulação 1 foi mantida em 3 até 4 ppm. A conversão de acetona após passados 12 meses foi de 81%. Foi possível continuar a operação por um período de 12 meses sem necessidade de 20 mudar o catalisador no reator 2.

#### Exemplo Comparativo 1

As mesmas operações que no Exemplo 1 foram realizadas, exceto pelo fato do dispositivo 1a removedor de metanol ter sido colocado na tubulação 21, a acetona recuperada da tubulação 21 sozinha foi submetida a 25 tratamento de destilação sob pressão normal usando o dispositivo 1a removedor de metanol, a acetona recuperada assim tratada foi misturada com acetona fresca e fornecida ao reator 2 da tubulação 1, e o fornecimento do licor mãe da tubulação 15 para a tubulação 1 foi mudado para 500 kg/h. A concentração de metanol em acetona recuperada após o tratamento de remoção de metanol em acetona caiu somente ao nível de 900-1000 ppm. A 30 conversão de acetona do catalisador diminuiu gradualmente de 99,9% no início da reação, com a quantidade de acetona recuperada também aumen-

- tando gradualmente, e a concentração de metanol na mistura de acetona recuperada e a nova alimentação de acetona aumentou para 300-325 ppm, maior do que a concentração de metanol em acetona fresca. Também a concentração de metanol na solução de reação após misturação com o licor
- 5 mãe aumentou para 32-34 ppm. Em aproximadamente 6 meses após o início da operação, o carregamento de acetona caiu para 69%, e o catalisador deteriorou no reator 2, requisitando mudança do catalisador por um novo. Foi portanto impossível executar a operação por um longo tempo.

Descrição dos Numerais de Referência:

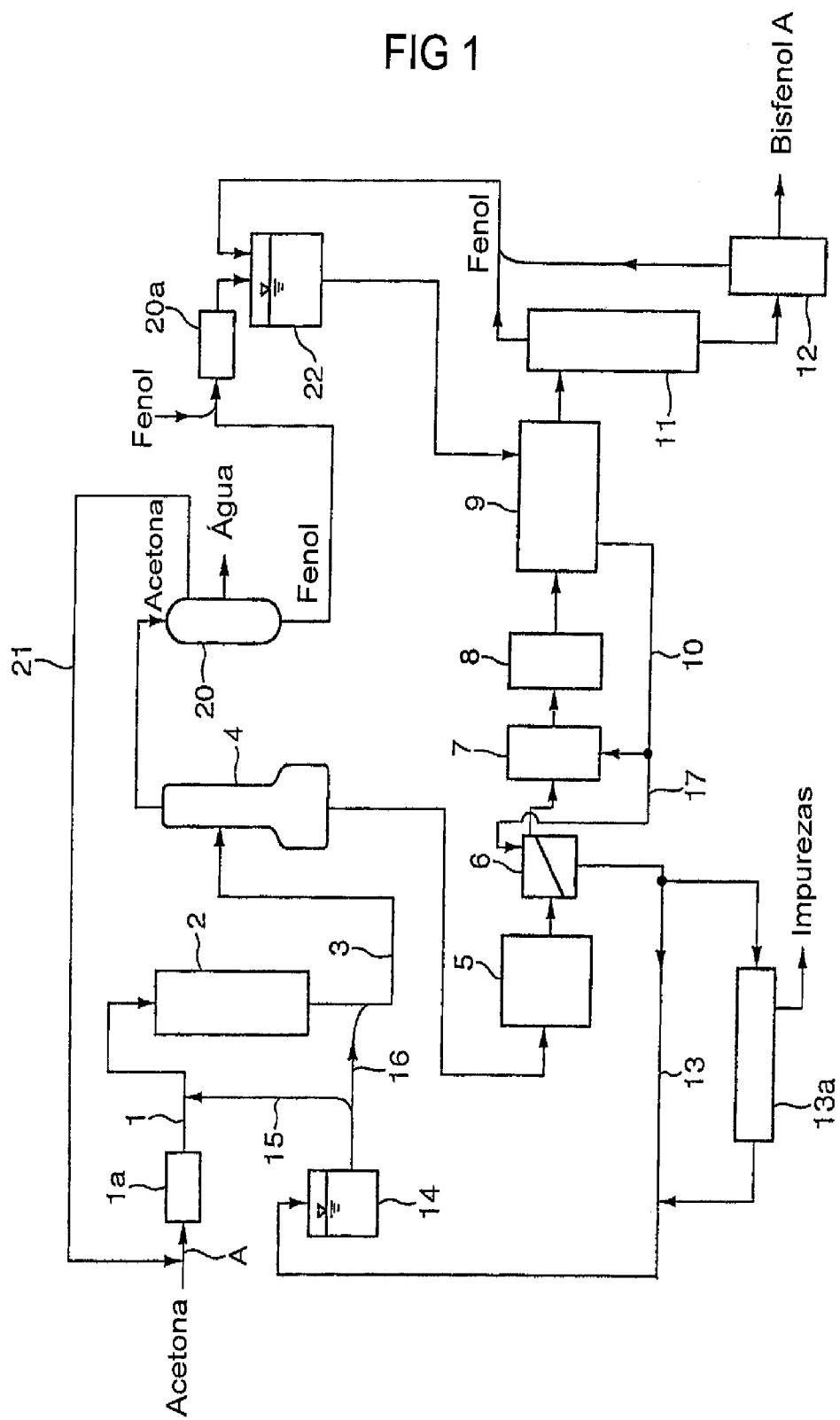
- 10 1a: dispositivo removedor de metanol
- 2: reator
- 4: coluna de destilação
- 5: cristalizador
- 6: separador de sólido/líquido
- 15 7: redissolvedor
- 8: recristalizador
- 9: sistema de separação e enxágüe de sólido/líquido
- 11: dispositivo decompositor de aduto cristalino
- 12: refinador
- 20 13a: sistema removedor de impurezas
- 14: tanque
- 20: sistema de separação
- 20a: refinador
- 22: tanque de armazenamento de fenol

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de bisfenol A por reação das matérias-primas acetona e fenol na presença de um catalisador, caracterizado pelo fato de que pelo menos a acetona recuperada da etapa de reação no fornecimento total de acetona à etapa de reação é refinada antes do fornecimento à etapa de reação para remover os alcoóis tendo de 1 a 8 átomos de carbono contidos como impurezas, quando do fornecimento à etapa de reação das referidas matérias-primas e a acetona recuperada da etapa de reação, em que:
- o tratamento para remoção dos alcoóis tendo de 1 a 8 átomos de carbono é um tratamento de destilação executado sob uma pressão não menor do que 200 kPa; e
- a concentração dos alcoóis tendo de 1 a 8 átomos de carbono na solução de reação descarregada da etapa de reação é ajustada para não ser maior do que 30 ppm em peso.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a acetona fresca e a acetona recuperada da etapa de reação são misturadas, e a mistura é refinada antes de ser fornecida à etapa de reação para remover os alcoóis tendo 1 a 8 átomos de carbono contidos como impurezas.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a acetona recuperada da etapa de reação é refinada para remover os alcoóis tendo de 1 a 8 átomos de carbono contidos como impurezas, sendo que a concentração dos alcoóis tendo de 1 a 8 átomos de carbono contidos na acetona recuperada sendo menor do que a concentração dos alcoóis tendo de 1 a 8 átomos de carbono contidos na acetona fresca.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o tratamento de destilação é executado sob uma pressão de 200 até 1.100 kPa.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o catalisador usado na etapa de reação é uma resina trocadora de cátion ácida parcialmente neutralizada com um

composto de amina contendo enxofre.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a concentração dos alcoóis tendo 1 a 8 átomos de carbono na quantidade total de acetona fornecido à etapa de reação é ajustada para não ser maior do que 100 ppm em peso.



## RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BISFENOL A".**

Fornecer um processo de produção de bisfenol A que pode inibir a deterioração do catalisador da resina trocadora de cátion usada na etapa de reação, para permitir uma produção de bisfenol A estabilizada de longo prazo.

Meios de implementação:

Um processo para a produção de bisfenol A por reação das matérias-primas: acetona e fenol na presença de um catalisador, no qual é usado um dos seguintes dispositivos de (1)-(3):

(1) No fornecimento à etapa de reação das matérias-primas brutas e da acetona recuperada da etapa de reação, a menor concentração de álcool na quantidade total de acetona fornecida à etapa de reação é ajustada para não ser maior do que 100 ppm.

(2) No fornecimento à etapa de reação das matérias-primas e aquelas recuperadas da etapa de reação, a concentração menor de álcool na solução de reação descarregada da etapa de reação é ajustada para não ser maior do que 30 ppm.

(3) No fornecimento das matérias-primas e da acetona recuperada para a etapa de reação, pelo menos a acetona recuperada no fornecimento total de acetona para a etapa de reação é refinada antes de ser fornecida à etapa de reação para remover os álcoois mais baixos contidos como impurezas.