

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 37/20

C07C 29/16 B01J 31/08



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99801891.0

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1150150C

[22] 申请日 1999.9.28 [21] 申请号 99801891.0

[30] 优先权

[32] 1998.10.22 [33] JP [31] 300866/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1999/005280 1999.9.28

[87] 国际公布 WO00/023408 日 2000.4.27

[85] 进入国家阶段日期 2000.6.21

[71] 专利权人 出光石油化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 岩原昌宏

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 双酚 A 的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种制备在高温下具有稳定的色调并且不着色的双酚 A 的方法，它包括在酸性离子交换树脂催化剂和烷基硫醇助催化剂存在下，将苯酚与丙酮反应，其中，测定通过在反应温度为 60 - 100℃，苯酚与丙酮的摩尔比为 6 - 13 并且丙酮与烷基硫醇的摩尔比为 13 - 25 的条件下进行反应，蒸馏掉未反应的丙酮、副产品水和烷基硫醇催化剂，并进一步蒸馏掉过量的苯酚，得到的结晶起始物质中有机硫化化合物的浓度并保持在 200 (重量) ppm 或更低。

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

1. 一种制备双酚 A 的方法，它包括在酸性离子交换树脂催化剂和烷基硫醇助催化剂存在下，将苯酚与丙酮反应，其中，通过在反应  
5 温度为 60-100℃，苯酚与丙酮的摩尔比为 6-13 并且丙酮与烷基硫醇的摩尔比为 13-25 的条件下进行反应，蒸馏掉未反应的丙酮、副产品水和烷基硫醇助催化剂，并进一步蒸馏掉过量的苯酚，得到的结晶起始物质中有机硫化合物的浓度保持在 200(重量)ppm 或更低。

2. 权利要求 1 的制备双酚 A 的方法，其中所述酸性离子交换树脂是磺酸阳离子交换树脂。  
10

3. 权利要求 1 或 2 的制备双酚 A 的方法，其中所述烷基硫醇是乙硫醇。

## 双酚 A 的制备方法

## 技术领域

5 本发明涉及生产具有稳定色调的双酚 A 的方法。

## 背景技术

已知双酚 A [2,2-双(4-羟基苯基)丙烷] 是一种作为生产塑料如聚碳酸酯树脂和聚丙烯酸酯树脂和环氧树脂原料的重要化合物, 并且近年来对它的需要不断增加。特别是, 双酚 A 用作聚碳酸酯树脂的原料时, 需要其色调在高温下稳定并且不发生着色。

已知, 通过在酸催化剂并且如果需要在硫化合物助催化剂如烷基硫醇存在下, 将过量的苯酚和丙酮缩合来制备双酚 A。在该方法中, 已经尝试使用各种方法来改善双酚 A 的色调。

15 例如, JP-B-40-19333 中公开了一种方法, 在该方法中, 通过将草酸或枸橼酸加到苯酚、水和双酚 A 的混合物中, 然后将所得到的混合物蒸馏得到具有改善色调的双酚。而且, JP-B-47-43937 中公开了一种方法, 在该方法中加入了氢硫基醋酸、羟基乙酸或多磷酸。JP-A-2-231444 公开了一种方法, 在该方法中加入了乳酸、苹果酸或甘油酸。进一步, JP-B-7-78030 中公开了一种方法, 在该方法中加入了脂肪族羧酸, 并且通过真空蒸发, 从苯酚加合物中除掉苯酚。然而, 这些方法是复杂的, 因为都需要加入第三种物质。而且改善色调的作用仍然不令人满意。

25 在这种情况下产生了本发明。本发明的目的是提供一种制备双酚 A 的方法, 所述双酚 A 在高温下具有稳定色调并且不着色。

## 本发明内容

30 本发明者进行了深入的调查研究, 并且已经发现, 当利用酸性离子交换树脂作为催化剂和利用烷基硫醇作为助催化剂, 将酚与丙酮反应时, 当从反应混合物中回收双酚 A 和酚加合物的结晶时, 在结晶起始物质中有机硫化合物的浓度影响双酚 A 在高温下的色调。该发现导致完成本发明。

也就是说,本发明提供了一种制备双酚 A 的方法,它包括在酸性离子交换树脂催化剂和烷基硫醇助催化剂存在下,将苯酚与丙酮反应,其中,通过在反应温度为 60-100℃,苯酚与丙酮的摩尔比为 6-13 并且丙酮与烷基硫醇的摩尔比为 13-25 的条件下进行反应,蒸馏掉未反应的丙酮、副产品水和烷基硫醇助催化剂,并进一步蒸馏掉过量的苯酚,得到的结晶起始物质中有机硫化合物的浓度保持在 200(重量)ppm 或更低。

### 实现本发明的最佳途径

下面详细描述本发明。

在本发明中,通过在酸性离子交换树脂催化剂和烷基硫醇助催化剂存在下,将过量的苯酚与丙酮反应来制备双酚 A。

例如作为酸性离子交换树脂,优选使用磺酸阳离子交换树脂。其具体实例包括磺化苯乙烯二乙烯苯共聚物、磺化交联苯乙烯聚合物、酚醛-磺酸树脂和苯甲醛-磺酸树脂。这些可单独或联合使用。

作为用作催化剂的烷基硫醇,优选包含具有 1-10 个碳原子的烷基的硫醇。其具体实例包括甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、辛基硫醇和环己基硫醇。其中,乙基硫醇是特别优选的。这些烷基硫醇可单独或联合使用。

不特别限定反应方法。固定床连续反应或分批反应都是适宜的。固定床连续反应是特别适宜的。当进行固定床连续反应时,液体时空速(LHSV)通常为 0.2-30hr<sup>-1</sup>,优选 0.5-6hr<sup>-1</sup>。当 LHSV 低于 0.2 hr<sup>-1</sup> 时,双酚 A 的生产率有时下降。当高于 30 hr<sup>-1</sup> 时,反应性有时下降。

反应温度必须在 60-100℃ 之间,当低于 60℃ 时,苯酚相有时固化。而且,当高于 100℃ 时,酸性离子交换树脂的老化现象不适宜地增强。所述范围在 65-95℃ 时是优选的。

苯酚与丙酮的摩尔比必须在 6-13 之间。当低于 6 时,随后描述的有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度超过 200(重量)ppm。而当高于 13 时,反应速度下降,并且所回收的苯酚的量不适宜地增加。所述范围在 8-12 时是优选的。

所述反应必须在丙酮与烷基硫醇的摩尔比在 13-25 之间时进行。当低于 13 时,随后描述的有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度超

过 200(重量)ppm。而且,当高于 25 时,反应速度下降,并且反应的选择性不适宜地降低。所述范围在 17-22 时是优选的。

除双酚 A 外,反应混合物中包含副产品如未反应的苯酚、未反应的丙酮、催化剂、副产品水、烷基硫醇和色素。因此,按照本发明目的,制备双酚 A 需要进行后处理。

接下来,就反应混合物来说,在分批反应中通过过滤分离除掉催化剂。通过真空蒸馏除掉残留的液体组分,即未反应的丙酮、副产品水和烷基硫醇。当使用蒸馏柱时,从柱顶除掉未反应的丙酮、水和烷基硫醇,并且从柱底得到含双酚 A 和苯酚的液体混合物。

10 当苯酚和丙酮在固定床上连续反应时,不必除掉催化剂。将从反应容器中流出的液体组分按照上述方法进行处理。

可在 70-180℃ 的温度和在 50-600 mm 汞柱的压力下进行真空蒸馏。当利用蒸馏柱除掉未反应的丙酮、副产品水和烷基硫醇时,未反应的苯酚形成共沸物,并且其中部分从柱顶除掉而离开该系统。

15 在该方法中,未反应的丙酮、副产品水和烷基硫醇催化剂从反应物中蒸馏掉。

通过从反应混合物中除掉这些物质得到一溶液,通过真空蒸馏进一步除掉该溶液中的苯酚,由此浓缩双酚 A。该浓缩的残液成为下一步的结晶起始物质。

20 不特别限定浓缩条件。通常在 100-170℃ 的温度和 40-500 mm 汞柱的压力下进行浓缩。当温度低于 100℃ 时,需要高度真空。当高于 170℃ 时,在接下来的结晶步骤中需要除热的额外步骤。而且,优选地,在浓缩的残液中,双酚 A 的浓度在 20-50% (重量)之间,更优选在 20-40% (重量)之间。当该浓度低于 20% (重量)时,双酚 A 的回收率有时较低。当超过 50% (重量)时,结晶后的结晶浆液有时难转移。

25 在本发明中,测定有机硫化合物在浓缩残液中的浓度。该浓度必须在 200(重量)ppm 或更低。当超过 200(重量)ppm 时,所得到的双酚 A 的色调恶化。可通过已知的方法如气相色谱法或用已知的设备如全硫分析仪测定有机硫化合物的浓度。

30 有机硫化合物的主要实例包括由硫醇衍生的副产品如二烷基二硫化物、硫缩醛、丙酮二聚物的硫醇加合物和反应产物苯酚、丙酮和硫醇。

可通过控制有机硫化合物的浓度在 200ppm 或更低, 得到在高温下具有稳定色调并且不着色的双酚 A。也就是说, 有可能判断偏离双酚 A 规格的产品和判断催化剂交换的时间。优选的有机硫化合物浓度指标为 50(重量)ppm 或更低。

- 5 本发明涉及制备双酚 A 的方法, 其中有机硫化合物的浓度为 200(重量)ppm 或更低, 并且不使用第三种物质。

将浓缩的残液冷却至 40-70℃。然后双酚 A 和苯酚的加合物(下文缩写成“酚加合物”)结晶形成结晶浆液。例如可通过蒸发外部热交换器或结晶装置中的水来撤除热源, 由此进行冷却。

- 10 随后, 通过过滤或离心, 将浓缩的残余结晶浆液分成酚加合物结晶和包含反应副产品的母液。有可能将该结晶母液直接或部分地再循环到反应容器中, 或者用碱将其部分或全部分解并回收苯酚和异丙烯基酚。而且, 也可以将其部分或全部异构化并再循环成为结晶起始物质(参考 JP-A-6-321834)。

- 15 当将上述双酚和苯酚加合物的结晶在 100-160℃下加热时, 形成液体混合物。可通过真空蒸馏从该液体混合物中除掉苯酚, 回收熔化状态的双酚 A。通常在 150-190℃的温度和 10-100 mm 汞柱的压力下进行真空蒸馏。而且, 也可以通过蒸汽汽提除掉残留的苯酚。

- 20 通过粉碎装置如喷雾干燥器将熔化状态的双酚 A 形成小液滴, 将所述小液滴冷却并固化得到产品。通过喷雾或分散制备小液滴, 并用氮气或空气等冷却和固化。

## 实施例

- 25 提供参考下列实施例更明确地说明本发明。然而, 本发明不局限于这些实施例。

### [实施例 1]

- 30 将内径为 20mm 并且高 1,500mm 的填充层式反应容器中充满磺酸离子交换树脂(Diaion-SK104H, 由 Mitsubishi Chemical Industries Ltd. 生产)。将反应温度保持在 80℃, 并从反应容器的投料口加入苯酚、丙酮和有机硫醇进行反应, 其中苯酚与丙酮的摩尔比为 10 并且丙酮与乙硫醇的摩尔比为 20, LHSV 为  $1\text{hr}^{-1}$ 。当丙酮的回收率为 75% 时, 收集反应溶液。在 172℃的温度和 500mm 汞柱的压力下, 将未

反应的丙酮和部分过量的苯酚蒸馏掉。而且，在 134℃ 的温度和 118mm 汞柱的压力下，将过量的苯酚蒸馏掉，由此将双酚 A 浓缩到 40% (重量)。该浓缩液(结晶起始物质)中包含 20(重量)ppm 的有机硫化合物。将该浓缩液冷却至 43℃，由此使得酚加合物结晶，然后进行固-液分  
5 离。在 170℃ 的温度和 30mm 汞柱的压力下，将酚从酚加合物中除掉，得到双酚 A。随后，在 80℃ 的反应温度下，在磺酸离子交换树脂 (Diaion-SK104H, 由 Mitsubishi Chemical Industries Ltd. 生产) 催化剂存在下，将 90% 的结晶母液进行异构化，然后以结晶起始物质的形式再循环。通过回收苯酚，将剩下的 10% 结晶母液排出。甚至当  
10 将 90% 结晶母液用上述方法处理并再循环时，有机硫化合物的浓度也不超过 200(重量)ppm。

通过在一大气压 220℃ 下加热 30 分钟，用 APHA 标准溶液通过目测方法评估所得到的双酚 A 的色调。结果，色调为 10 APHA，并且是优良的。

#### 15 [实施例 2]

除了丙酮与乙硫醇的摩尔比改为 17 外，用实施例 1 相同的方法制备双酚 A。有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度为 25(重量)ppm，并且所得到的双酚 A 的色调为 10 APHA，并且是优良的。

#### [实施例 3]

20 除了反应温度改为 85℃，丙酮与乙硫醇的摩尔比改为 22 外，用实施例 1 相同的方法制备双酚 A。有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度为 18(重量)ppm，并且所得到的双酚 A 的色调为 10 APHA，并且是优良的。

#### [实施例 4]

25 除了反应温度改为 70℃，苯酚与丙酮的摩尔比改为 9 并且丙酮与乙硫醇的摩尔比改为 18 外，用实施例 1 相同的方法制备双酚 A。有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度为 38(重量)ppm，并且所得到的双酚 A 的色调为 10 APHA，并且是优良的。

#### 30 [比较实施例 1]

除了反应温度改为 85℃，苯酚与丙酮的摩尔比改为 6 并且丙酮与乙硫醇的摩尔比改为 10 外，用实施例 1 相同的方法制备双酚 A。有机

硫化合物在结晶起始物质中的浓度为 247(重量)ppm, 并且所得到的双酚 A 的色调为 30 APHA, 结果没有得到优良的色调。

[比较实施例 2]

- 5 除了反应温度改为 95℃, 苯酚与丙酮的摩尔比改为 5 并且丙酮与乙硫醇的摩尔比改为 8 外, 用实施例 1 相同的方法制备双酚 A。有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度为 386(重量)ppm, 并且所得到的双酚 A 的色调为 35 APHA, 结果没有得到优良的色调。

10 [比较实施例 3]

除了反应温度改为 90℃, 苯酚与丙酮的摩尔比改为 4 并且丙酮与乙硫醇的摩尔比改为 7 外, 用实施例 1 相同的方法制备双酚 A。有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度为 523(重量)ppm, 并且所得到的双酚 A 的色调为 45 APHA, 结果没有得到优良的色调。

15

工业应用领域

按照本发明, 有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度为 200(重量)ppm 或更低。因此可制备在高温下具有稳定色调并且不着色的双酚 A。

- 20 而且, 由于不必加入有关技术说明中所提到的第三种物质, 因此可使所用的方法简单。

进一步, 利用有机硫化合物在结晶起始物质中的浓度作为指数, 可判断不符合规格的双酚 A 产品和判断催化剂交换时间。因此, 可稳定地制得在高温下具有稳定的色调并且不着色的双酚 A。