



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443301 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200780017649. 2

代理人 曹雯 孙秀武

(22) 申请日 2007. 01. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 37/82 (2006. 01)

138103/2006 2006. 05. 17 JP

C07C 37/86 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 39/16 (2006. 01)

2008. 11. 14

B01D 9/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C07B 61/00 (2006. 01)

PCT/JP2007/051087 2007. 01. 24

(56) 对比文件

(87) PCT申请的公布数据

JP 8-333290 A, 1996. 12. 17,

W02007/132575 JA 2007. 11. 22

JP 2004-137193 A, 2004. 05. 13,

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

JP 2004-10566 A, 2004. 01. 15,

地址 日本东京都

审查员 贾晓

(72) 发明人 吉富一之 儿玉正宏 增田修一

小比类卷润 山崎北斗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

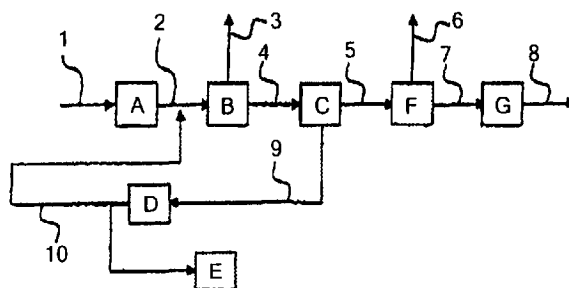
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

高纯度双酚 A 的制造方法和制造设备

(57) 摘要

一种双酚 A 的制造方法,其由以下工序组成:
(A) 在酸性催化剂的存在下,使苯酚与丙酮发生缩合反应的缩合反应工序;(B) 对反应混合物进行浓缩的浓缩工序;(C) 通过冷却被浓缩的反应混合物,从而使双酚 A 和苯酚的加合物与母液分离的结晶析出、固液分离工序;(D) 用异构化催化剂对全部母液进行异构化处理,使异构化处理液循环至工序 (A) 和 / 或工序 (B) 的异构化工序;根据需要的 (E) 从工序 (D) 中处理的异构化处理液的一部分中回收双酚 A 和苯酚的加合物的回收工序;(F) 从工序 (C) 中所得的加合物中除去苯酚,得到双酚 A 熔融液的加合物分解工序;以及 (G) 将双酚 A 熔融液进行造粒,得到产品颗粒的造粒工序,其中,在前述工序 (D) 中,设置游离酸除去工序以除去母液或异构化处理液中存在的游离酸。



1. 一种双酚 A 的制造方法,其特征在于,具有以下工序:

(A) 在酸性催化剂的存在下,使过量的苯酚与丙酮进行缩合反应的缩合反应工序;

(B) 对工序 (A) 中所得的反应混合物进行浓缩的浓缩工序;

(C) 通过冷却工序 (B) 中所得的浓缩的反应混合物,从而使双酚 A 和苯酚的加合物结晶析出,并将该加合物与母液分离的结晶析出、固液分离工序;

(D) 用异构化催化剂对工序 (C) 中所得的全部母液进行异构化处理,使异构化处理液循环至工序 (A) 和 / 或工序 (B) 的异构化工序;

(F) 从工序 (C) 中所得的双酚 A 和苯酚的加合物中除去苯酚,得到双酚 A 熔融液的加合物分解工序;以及

(G) 将工序 (F) 中所得的双酚 A 熔融液进行造粒,得到产品颗粒的造粒工序,

其中,在前述工序 (D) 中,设置游离酸除去工序,将异构化处理前的母液通过游离酸除去工序来除去母液中存在的游离酸。

2. 一种双酚 A 的制造方法,其特征在于,具有以下工序:

(A) 在酸性催化剂的存在下,使过量的苯酚与丙酮进行缩合反应的缩合反应工序;

(B) 对工序 (A) 中所得的反应混合物进行浓缩的浓缩工序;

(C) 通过冷却工序 (B) 中所得的浓缩的反应混合物,从而使双酚 A 和苯酚的加合物结晶析出,并将该加合物与母液分离的结晶析出、固液分离工序;

(D) 用异构化催化剂对工序 (C) 中所得的全部母液进行异构化处理,使异构化处理液的一部分循环至工序 (B) 的异构化工序;

(E) 从工序 (D) 中处理的异构化处理液的剩余部分中回收双酚 A 和苯酚的加合物的回收工序;

(F) 从工序 (C) 中所得的双酚 A 和苯酚的加合物中除去苯酚,得到双酚 A 熔融液的加合物分解工序;以及

(G) 将工序 (F) 中所得的双酚 A 熔融液进行造粒,得到产品颗粒的造粒工序,

其中,在前述工序 (D) 中,设置游离酸除去工序,将异构化处理前的母液通过游离酸除去工序来除去母液中存在的游离酸。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的双酚 A 的制造方法,其中,在游离酸除去工序中,采用阴离子交换树脂来除去游离酸。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的双酚 A 的制造方法,其中,在游离酸除去工序中,采用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混合物来除去游离酸。

5. 根据权利要求 3 所述的双酚 A 的制造方法,其中,阴离子交换树脂为弱碱性阴离子交换树脂。

6. 根据权利要求 4 所述的双酚 A 的制造方法,其中,阴离子交换树脂为弱碱性阴离子交换树脂。

7. 根据权利要求 4 所述的双酚 A 的制造方法,其中,阳离子交换树脂为强酸性阳离子交换树脂。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的双酚 A 的制造方法,其中,在游离酸除去工序中,在 0.01 ~ 1 质量%的水分存在下除去游离酸。

9. 一种双酚 A 的制造设备,其特征在于,具备游离酸除去装置,所述游离酸除去装置用

于在权利要求 1 或 2 所述的双酚 A 的制造工序中的异构化工序 (D) 中除去母液中存在的游离酸。

高纯度双酚 A 的制造方法和制造设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高品质的、特别是透明性（色相）优异的双酚 A 的制造方法以及该双酚 A 的制造设备，所述方法为：在双酚 A 制造工序之一的异构化工序中，除去从缩合反应工序中使用的酸性催化剂、以及对结晶 - 固液分离工序中所得的全部母液进行异构化处理的异构化处理工序中所用的异构化催化剂中流出的微量游离酸。

背景技术

[0002] 近年来，作为工程塑料的需求逐渐增大的聚碳酸酯，特别是作为光盘用基板材料等光学材料，其需求急剧增加。

[0003] 作为光学材料使用的聚碳酸酯，需要其无限透明（低色相），当然，对作为原料的双酚 A 也有同样的要求。

[0004] 通常情况下，通过在酸性催化剂存在下使丙酮和大大过量的苯酚发生反应而制造双酚 A。作为酸性催化剂，其代表是强酸性阳离子交换树脂。反应混合物中除双酚 A 外还含有未反应的苯酚、未反应的丙酮、反应生成的水以及着色物质等反应副产物。该反应混合物，通常蒸发除去未反应的丙酮、反应生成水，通过结晶、固液分离操作而将母液与结晶分离精制。所得母液由于含有大量的苯酚，因而在反应工序中作为反应原料再次循环使用的制造方法已为人所知（制造方法 1）。另外，亦已知有如下的制造方法：蒸发除去未反应的丙酮、反应生成的水后，使蒸发的苯酚在反应工序中循环，同时用酸性催化剂对结晶、固液分离工序中所得的母液进行异构化处理，将所得异构化处理液在蒸发除去未反应丙酮和反应生成水后的反应混合物中循环（制造方法 2）。

[0005] 无论哪种制造方法，通过母液的反复循环，从而导致从反应混合物中使用的酸性催化剂中流出的微量游离酸浓缩、累积。该游离酸，特别是磺酸，是生成着色物质引起双酚 A 制品色相恶化的原因，同时也是引起热分解的原因。

[0006] 专利文献 1, 2 中公开了防止双酚 A 热分解的方法，所述方法具备如下工序：使苯酚与丙酮反应生成双酚 A，从所得的反应生成液中将双酚 A 以双酚 A 和苯酚的加合物的形式除去，然后将剩下的母液与碱性离子交换树脂接触。

[0007] 但是，该方法，对于用酸性催化剂对母液进行异构化处理制造方法 2 而言，不能除去从异构化用酸性催化剂中流出的游离酸。

[0008] 另外，专利文献 3 公开了为制造高品质双酚 A 的双酚 A 和苯酚的结晶加合物的制造方法：在反应工序的入口、出口以及将结晶工序中所分离的母液向反应工序中循环的循环管路（line）上设置使用弱碱性阴离子交换树脂的游离酸除去工序，除去从反应工序中所用的酸性催化剂中流出的游离酸。

[0009] 专利文献 4 公开了一种双酚 A 的制造方法：在使苯酚和丙酮反应生成双酚 A 的反应工序（A）中，在使用苯酚化合物之前，将苯酚化合物的至少一部分与强酸性阳离子交换树脂及强碱性阴离子树脂接触，和 / 或在将母液循环于反应混合物之前，将反应混合物的至少一部分和 / 或母液的至少一部分与强酸性阳离子交换树脂及强碱性阴离子树脂接

触。

[0010] 但是,在专利文献 1 ~ 4 中,对含异构化工序的制造方法 2 没有任何介绍,进而也完全没有公开在该异构化工序中设置游离酸除去工序的内容。

[0011] 专利文献 1 :日本特开平 1-156937 号公报

[0012] 专利文献 2 :日本特开平 5-201905 号公报

[0013] 专利文献 3 :日本特开 2001-306813 公报

[0014] 专利文献 4 :日本特开平 6-9468 号公报

发明内容

[0015] 本发明的目的是提供高品质、特别是透明性(色相)优良的双酚 A 的制造方法及该双酚 A 的制造设备。

[0016] 本发明人为达到前述目的进行反复研究。结果发现,通过在异构化反应工序中设置游离酸除去工序来除去母液或异构化处理液中的游离酸,从而可以制造高品质、特别是透明性(色相)优良的双酚 A,基于该见解完成了本发明。

[0017] 即,本发明为

[0018] (1) 双酚 A 的制造方法,其特征是,具有以下工序:

[0019] (A) 在酸性催化剂的存在下,使过量的苯酚与丙酮发生缩合反应的缩合反应工序;
(B) 对工序(A)中所得的反应混合物进行浓缩的浓缩工序;(C) 通过冷却工序(B)中所得的浓缩的反应混合物,从而使双酚 A 和苯酚的加合物结晶析出,并将该加合物与母液分离的结晶析出、固液分离工序;(D) 用异构化催化剂对工序(C)中所得的全部母液进行异构化处理,使异构化处理液循环至工序(A)和/或工序(B)的异构化工序;(F) 从工序(C)中所得的双酚 A 和苯酚的加合物中除去苯酚,得到双酚 A 熔融液的加合物分解工序;以及(G) 将工序(F)中所得的双酚 A 熔融液进行造粒,得到产品颗粒(prill)的造粒工序,

[0020] 其中,在前述工序(D)中,设置游离酸除去工序以除去母液或异构化处理液中存在的游离酸,

[0021] (2) 双酚 A 的制造方法,其特征是,具有以下工序:

[0022] (A) 在酸性催化剂的存在下,使过量的苯酚与丙酮发生缩合反应的缩合反应工序;
(B) 对工序(A)中所得的反应混合物进行浓缩的浓缩工序;(C) 通过冷却工序(B)中所得的浓缩的反应混合物,从而使双酚 A 和苯酚的加合物结晶析出,并将该加合物与母液分离的结晶析出、固液分离工序;(D) 用异构化催化剂对工序(C)中所得的全部母液进行异构化处理,使异构化处理液的一部分循环至工序(B)的异构化工序;(E) 从工序(D)中处理的异构化处理液的剩余部分中回收双酚 A 和苯酚的加合物的回收工序;(F) 从工序(C)中所得的双酚 A 和苯酚的加合物中除去苯酚,得到双酚 A 熔融液的加合物分解工序;以及(G) 将工序(F)中所得的双酚 A 熔融液进行造粒,得到产品颗粒的造粒工序,

[0023] 其中,在前述工序(D)中,设置游离酸除去工序以除去母液或处理液中存在的游离酸,

[0024] (3) 上述(1)或(2)所述的双酚 A 的制造方法,其中,将异构化处理前的母液通过游离酸除去工序而除去游离酸;

[0025] (4) 上述(1)或(2)所述的双酚 A 的制造方法,其中,往异构化催化剂中通入母液

并进行异构化处理,将所得异构化处理液通过游离酸除去工序而除去游离酸,

[0026] (5) 上述 (1) ~ (4) 中任一项所述的双酚 A 的制造方法,其中,在游离酸除去工序中,采用阴离子交换树脂除去游离酸;

[0027] (6) 上述 (1) ~ (4) 中任一项所述的双酚 A 的制造方法,其中,在游离酸除去工序中,采用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂的混合物除去游离酸;

[0028] (7) 上述 (5) 或 (6) 所述的双酚 A 的制造方法,其中,阴离子交换树脂为弱碱性阴离子交换树脂;

[0029] (8) 上述 (6) 所述的双酚 A 的制造方法,其中,阳离子交换树脂为强酸性阳离子交换树脂;

[0030] (9) 上述 (1) ~ (8) 中任一项所述的双酚 A 的制造方法,其中,在游离酸除去工序中,在 0.01 ~ 1 质量%的水分存在下除去游离酸;

[0031] (10) 双酚 A 的制造设备,其特征是,具备游离酸除去装置,所述游离酸除去装置用于在权利要求 1 或 2 所述的双酚 A 的制造工序中的异构化工序 (D) 中除去母液或异构化处理液中存在的游离酸。

附图说明

[0032] 图 1 表示实施本发明时的流程图的一例。

[0033] 符号说明

[0034] A : 缩合反应工序、B : 浓缩工序、C : 结晶析出、固液分离工序、D : 异构化工序及游离酸除去工序、E : 回收工序、F : 加合物分解工序、G : 造粒工序、

[0035] 1 : 原料丙酮和苯酚、2 : 反应混合物、3 : 未反应丙酮、反应生成水、苯酚等、4 : 浓缩液、5 : 结晶加合物、6 : 苯酚、7 : 双酚 A 熔融物、8 : 产品双酚 A 颗粒、9 : 母液、10 : 异构化处理液

具体实施方式

[0036] 本发明双酚 A 的制造方法的特征是,通过在异构化工序的上游或下游设置游离酸除去工序,从而除去从缩合反应工序中所用的酸性催化剂以及异构化工序中所用的异构化催化剂中流出的微量游离酸。

[0037] 本发明的双酚 A 制造方法包括以下工序:

[0038] (A) 在酸性催化剂的存在下,使过量的苯酚与丙酮发生缩合反应的缩合反应工序;(B) 对缩合反应工序 (A) 中所得的反应混合物进行浓缩的浓缩工序;(C) 通过冷却浓缩工序中所得的浓缩液,从而使双酚 A 和苯酚的加合物结晶析出,并将该加合物与母液分离的结晶析出、固液分离工序;(D) 用异构化催化剂对全部母液进行异构化处理的异构化工序,且具有游离酸除去工序;根据需要 (E) 从异构化工序中处理的异构化处理液的一部分中回收双酚 A 的回收工序;(F) 从结晶、固液分离工序中所得的双酚 A 和苯酚的加合物中除去苯酚,得到双酚 A 熔融液的加合物分解工序;(G) 将双酚 A 熔融液进行造粒,得到产品颗粒的造粒工序等。

[0039] 下面对各工序进行详细说明。

[0040] (A) 缩合反应工序

[0041] 原料苯酚和丙酮,在化学计量上使苯酚过量进行反应。苯酚和丙酮的摩尔比通常为苯酚/丙酮=3~30,优选5~20的范围。反应温度通常为50~100℃,反应压力通常为常压~1.5MPa,优选常压~0.6MPa。作为催化剂,通常使用磺酸型等强酸性阳离子交换树脂。进而,强酸性阳离子交换树脂催化剂的一部分也可以使用被巯基烷基胺等助催化剂中和的催化剂。例如,可列举:用2-巯基乙胺、3-巯基丙胺、N,N-二甲基-3-巯基丙胺、N,N-二-正丁基-4-巯基丁胺、2,2-二甲基噻唑烷等中和5~30摩尔%的磺酸基所得的催化剂。

[0042] 苯酚和丙酮原料液的缩合反应,按照连续式且为冲击式(押し流れ方式)的固定床流通方式或者悬胶间歇方式进行。在固定床流通方式的情况下,往反应器中供给的原料液的液体空间速度(LHSV)为0.2~50hr⁻¹左右。另外,以悬胶间歇方式进行时,随反应温度、反应压力不同而不同,一般树脂催化剂的量相对于该原料液为20~100质量%的范围,反应时间在0.5~5小时左右。

[0043] (B) 浓缩工序

[0044] 缩合反应工序所得反应混合物通常经两阶段的工序进行浓缩。第一浓缩工序中,通过减压蒸馏等方法可除去未反应丙酮、反应生成水等。减压蒸馏在温度30~180℃左右、压力13~67kPa左右的条件下进行。然后,在第二浓缩工序中,馏去苯酚,调节双酚A的浓度。这时优选使双酚A的浓度为20~60质量%左右。双酚A的浓度小于20质量%时,收率降低,另外,如果大于60质量%时,则使固化温度提高,容易固化,引起无法输送的问题。因此,通常在第一浓缩工序中通过预先浓缩反应混合液而调节到前述浓度。该第二浓缩工序,通常优选在压力4~40kPa左右,温度70~140℃左右的条件下实施。

[0045] (C) 结晶析出、固液分离工序

[0046] 浓缩工序所得浓缩液,通常将其从70~140℃左右冷却至35~60℃左右,使双酚A和苯酚的加合物(结晶加合物)结晶析出,形成淤浆状。浓缩液的冷却,通过外部热交换器、或结晶罐中加入的水的蒸发产生的潜热而除去热量。随后,对淤浆状液体进行固液分离。该结晶析出、固液分离工序中所得的母液的组成,通常为:苯酚65~85质量%、双酚A10~20质量%、2,4'-异构体等副产物5~15质量%,含有较多的2,4'-异构体等杂质。该母液的全部,在随后的异构化处理工序中,将2,4'-异构体转化为双酚A,同时回收该母液中所含的苯酚和双酚A。

[0047] 通过将淤浆状的反应混合物进行固液分离而分离出的双酚A和苯酚的结晶加合物,随后被送至加合物分解工序,通过除去苯酚而得到高纯度的双酚A。

[0048] 固液分离机的过滤器表面上滤过并堆积的结晶加合物为主要成分的固体成分,用清洗液对其进行清洗。作为清洗液,除蒸发回收的苯酚,原料苯酚,水,水-苯酚混合液以外,也可以使用与双酚A的饱和苯酚溶液同类的溶液。所用清洗液的量较多时,清洗效率方面较好,但从结晶加合物的再溶解损失、清洗液的循环、回收、再使用方面考虑,自然就有上限,通常,以质量基准计为结晶量的0.1~10倍左右最有效。

[0049] 另外,可以在结晶析出、固液分离后再次溶解结晶加合物,反复进行再次结晶析出和固液分离。通过多段反复操作该结晶析出和固液分离,使包含在加合物结晶内的杂质逐渐减少。这时,作为再溶解的溶解液以及固液分离所得加合物为主成分的固体成分的清洗液,除蒸发回收的苯酚,原料苯酚,水,水-苯酚混合液以外,在各段也可使用与双酚A的饱

和苯酚溶液同类的溶液。另外,再次结晶析出和固液分离所得的母液也可以再次循环至前段的结晶析出工序。

[0050] (D) 异构化工序

[0051] 结晶析出、固液分离工序中所得的液相部分(母液)全部供给随后的异构化工序,对母液中的反应副产物进行异构化处理。另外,通过游离酸除去工序来除去母液中的游离酸。该异构化处理液的大部分,再循环至反应工序(A)和/或浓缩工序(B),优选再循环至浓缩工序(B)。另外,按照需要,为防止杂质的累积,取出异构化处理液的一部分,作为排出液送至回收工序。

[0052] 异构化处理,作为催化剂,通常使用磺酸型阳离子交换树脂,在反应温度 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 左右,连续式且为冲击方式的固定床流通方式的情况下,在液体空间速度(LHSV)为 $0.2 \sim 50\text{hr}^{-1}$ 左右下进行。

[0053] 本发明中的游离酸除去工序,可设置在异构化工序的上游侧或下游侧的任一处。

[0054] 作为本发明的游离酸除去工序中使用的离子交换树脂,可以使用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂,作为阳离子交换树脂可以使用强酸性离子交换树脂,作为阴离子交换树脂可以使用强碱性离子交换树脂和弱碱性离子交换树脂。

[0055] 强酸性阳离子交换树脂,已知官能团上具有磺酸基(RSO_3H^+)的树脂,弱酸性阳离子交换树脂,已知官能团上具有羧酸基(R-COOH^+)、膦酸基(R-P(O)(OH)_2)、次膦酸基(R-PH(O)(OH)^+)、亚砷酸基($\text{R-OAsO}^+\text{H}^+$)、苯氧基($\text{R-C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$)的树脂等,一般优选磺酸型强酸性阳离子交换树脂。

[0056] 另外,强碱性阴离子交换树脂为具有季铵碱($\text{R-N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$)或叔𬝓基($\text{R-S}^+\text{R}_1\text{R}_2$)(第三級スルホニウム基)作为官能团的树脂。

[0057] 作为商品,可列举:バイエル公司制レバチット(注册商标)MP-62;R&H公司制アンバーリスト(注册商标)A26。

[0058] 弱碱性阴离子交换树脂可列举具有伯胺~叔胺作为官能团的树脂,作为市售品可列举:三菱化学株式会社制的ダイヤイオン(注册商标)WA-20,21,30,R&H公司制的A21。

[0059] 另外,作为将强碱性阴离子交换树脂用于游离酸除去工序时的温度,优选为 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。如果低于 40°C ,则有可能影响游离酸除去工序中双酚A的析出,如果超过 80°C 则会引起官能团的脱离。

[0060] 另外,作为使用弱碱性离子交换树脂时的温度,优选为 $40 \sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。如果低于 40°C ,则有可能影响游离酸除去工序中双酚A的析出,如果超过 100°C 则会引起官能团的脱离。

[0061] 作为游离酸除去工序中所用的阴离子交换树脂,优选将母液中水份量调整到 $0.01 \sim 1$ 质量%后与该离子交换树脂接触,更优选 $0.1 \sim 0.7$ 质量%。如果不足 0.01 质量%,则母液中的杂质可能会堵塞该离子交换树脂内的细孔,缩短催化剂的寿命,另一方面,如果高于 1 质量%,则作为极性物质的水可能会使阳离子电子的活动激活,在阴离子交换树脂中的捕集能力下降,使催化剂寿命缩短。

[0062] 对母液中水分浓度的调节,可以往母液中添加水,也可以在结晶、固液分离工序(C)中,通过对采用真空蒸发结晶法(往结晶中添加水)时存在的母液中的水分($3 \sim 7$ 质量%)进行蒸发操作,从而使降低调节至所希望的水分浓度。

[0063] 将阳离子交换树脂和阴离子交换树脂混合,用于游离酸除去工序时,作为混合比例没有特别的限制,可使阳离子交换树脂:阴离子交换树脂按 1 : 5 ~ 5 : 1 的体积比混合。

[0064] 另外,作为本发明中使用的阴离子交换树脂,优选弱碱性阴离子交换树脂。

[0065] 游离酸除去工序中,在连续式且为冲击方式的固定床流通方式的情况下,优选液体空间速度(LHSV)为 $0.02 \sim 20\text{hr}^{-1}$ 。

[0066] 本发明双酚 A 制造设备的特征是,配备用来除去母液或异构化处理液中存在的游离酸的游离酸除去装置。该游离酸除去装置,也可以使用与上述游离酸除去工序中使用的离子交换树脂同类型的离子交换树脂,作为该离子交换树脂可列举出阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。作为阳离子交换树脂,可使用强酸性离子交换树脂,作为阴离子交换树脂,可使用强碱性离子交换树脂和弱碱性离子交换树脂。

[0067] (E) 回收工序

[0068] 由异构化工序输送来的一部分异构化处理液中,含有 15 ~ 20 质量%左右的双酚 A、5 ~ 10 质量%左右的 2,4' - 异构体等副产物。

[0069] 该异构化处理液,浓缩后在苯酚的存在下,通过冷却使双酚 A 和苯酚的加合物(结晶加合物)析晶,固液分离,并在该结晶加合物熔融后,再将其循环于浓缩工序和/或结晶、固液分离工序。固液分离后的母液经回收苯酚后进行处理。

[0070] (F) 加合物分解工序

[0071] 上述(C)结晶析出、固液分离工序中,通过固液分离而回收的结晶加合物,在加合物分解工序中,除去苯酚而得到高纯度双酚 A。例如,一般情况下,将该结晶加合物在 $100 \sim 160^\circ\text{C}$ 左右进行加热熔融,分解为双酚 A 和苯酚,在蒸发罐等中将该熔融液中的大部分苯酚除去,进而,通过蒸汽提馏而除去残存的苯酚,得到双酚 A 熔融物。

[0072] (G) 造粒工序

[0073] 将由加合物分解而得到的熔融双酚 A 输送至造粒塔的塔顶,经由设置于塔顶的喷嘴板上所设置的许多的孔形成喷雾,喷雾状态的熔融液被从造粒塔塔底上升的循环气冷却,从塔底将被称为产品颗粒的粒状固体挑出,得到产品双酚 A。

[0074] 实施例

[0075] 下面,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不限于这些例子。

[0076] 参考例

[0077] 用 2- 巯基乙胺将阳离子交换树脂[三菱化学(株)制;“ダイヤイオン(注册商标)SK104H”]20 摩尔%部分中和后填充于固定床反应塔,将摩尔比 10 : 1 的苯酚和丙酮以 $\text{LHSV}3\text{hr}^{-1}$ 连续输送进该固定床反应塔, 75°C 下进行反应。将所得反应混合液导入减压蒸馏塔,在塔底温度 170°C 、67kPa 的条件下减压蒸馏,除去未反应丙酮、反应生成水等之后,进一步在温度 130°C 、压力 14kPa 的条件下减压蒸馏,馏去苯酚,将双酚 A 的浓度浓缩至 40 质量%,得到苯酚 - 双酚 A 的浓缩液。

[0078] 然后,向该浓缩液中添加水,通过在减压至 2kPa(15Torr) 的析晶槽中保温为 45°C 来进行析晶,所得淤浆状溶液经水平带式过滤机滤过后,所得加合物结晶按洗净比 0.4(相对于湿润加合物结晶)用蒸发回收的苯酚清洗两次。对所得加合物结晶进行再结晶操作。

[0079] 水平带式过滤机滤过后的滤液(析晶母液)中所含水分为 5 质量%,在蒸馏塔中

将母液中的水分浓度调节到 0.5 质量%。调节了水分浓度的母液,以反应温度 75℃、LHSV = 1hr⁻¹ 全部输入填充有阳离子交换树脂(三菱化学制;“ダイヤイオン(注册商标)SK104H”)的异构化反应器中。

[0080] 另外,为了将前述双酚 A 的浓度调整至 40 质量%而将异构化处理的母液的 80%循环于减压蒸馏塔的上游,将母液的 20%输送至回收工序。

[0081] 往经水平带式过滤机滤过后所得的加合物结晶中,加入蒸发回收的苯酚和再结晶工序中的母液,在 90℃下加热并调制成含有 45 质量%双酚 A 的溶液,经 10 微米级的过滤器滤过,再次加水,在 5.33kPa(40Torr)、50℃的条件下,进行再结晶,将所得的淤浆状溶液供给 2 段挤压型离心分离机(400G),用洗净比 0.4(相对于湿润加合物结晶)的原料苯酚进行清洗,得到湿润加合物结晶。所得湿润加合物在 130℃加热熔融,脱去苯酚后,在喷雾造粒塔内造粒,得到粒状双酚 A 制品。

[0082] 所得粒状双酚 A 在空气气氛、175℃下加热 4 小时,用 APHA 标准色目测评价色相,结果为 APHA40。

[0083] 实施例 1

[0084] 在对母液进行异构化处理前,除了在填充有弱碱性阴离子交换树脂(R&H 公司制“アンバーリスト(注册商标)A21”)的游离酸除去塔中于反应温度 75℃、LHSV = 1hr⁻¹ 条件下进行处理以外,进行与参考例同样的操作,制造产品双酚 A,其中所述母液为在使用水平带式过滤机的固液分离工序中所得到的,并在蒸馏塔中将母液中水分浓度调整至 0.5 质量%。所得双酚 A 的色相为 APHA15,其品质可保持 1 年。

[0085] 实施例 2

[0086] 在对母液进行异构化处理后,除了在填充有弱碱性阴离子交换树脂(R&H 公司制“アンバーリスト(注册商标)A21”)的游离酸除去塔中于反应温度 75℃、LHSV = 1hr⁻¹ 条件下进行处理以外,进行与参考例同样的操作,制造产品双酚 A,其中所述母液为在使用水平带式过滤机的固液分离工序中所得到的,并在蒸馏塔中将母液中水分浓度调整至 0.5 质量%。所得双酚 A 的色相为 APHA15,其品质可保持 1 年。

[0087] 实施例 3

[0088] 在对母液进行异构化处理前,除了在填充有按体积比 1 : 1 混合的强酸性阳离子交换树脂(三菱化学制;“ダイヤイオン(注册商标)SK104H”)和弱碱性阴离子交换树脂(R&H 公司制“アンバーリスト(注册商标)A21”)的游离酸除去塔中于反应温度 75℃、LHSV = 1hr⁻¹ 条件下进行处理以外,进行与参考例同样的操作,制造产品双酚 A,其中所述母液为在使用水平带式过滤机的固液分离工序中所得到的,并在蒸馏塔中将母液中水分浓度调整至 0.5 质量%。所得双酚 A 的色相为 APHA15,其品质可保持 1 年。

[0089] 实施例 4

[0090] 在对母液进行异构化处理后,除了在填充有按体积比 1 : 1 混合的强酸性阳离子交换树脂(三菱化学制;“ダイヤイオン(注册商标)SK-104H”)和弱碱性阴离子交换树脂(R&H 公司制“アンバーリスト(注册商标)A21”)的游离酸除去塔中于反应温度 75℃、LHSV = 1hr⁻¹ 条件下进行处理以外,进行与参考例同样的操作,制造产品双酚 A,其中所述母液为在使用水平带式过滤机的固液分离工序中所得到的,并在蒸馏塔中将母液中水分浓度调整至 0.5 质量%。所得双酚 A 的色相为 APHA15,其品质可保持 1 年。

[0091] 比较例 1

[0092] 除不用游离酸除去塔以外,按与实施例 1 同样的方法制造产品双酚 A。所得双酚 A 的色相为 APHA40。

[0093] 比较例 2

[0094] 除在反应塔出口处设置游离酸除去塔以外,按与实施例 1 同样的方法制造产品双酚 A。所得双酚 A 的色相为 APHA35。

[0095] 工业适用性

[0096] 本发明在双酚 A 制造工序之一的异构化工序中,除去从缩合反应工序中所用的酸性催化剂、以及对结晶析出 - 固液分离工序中所得的全部母液进行异构化处理的异构化处理工序中所用的异构化催化剂中流出的微量游离酸,从而提供高品质、特别是透明性(色相)优良的双酚 A 的制造方法以及该双酚 A 的制造设备。

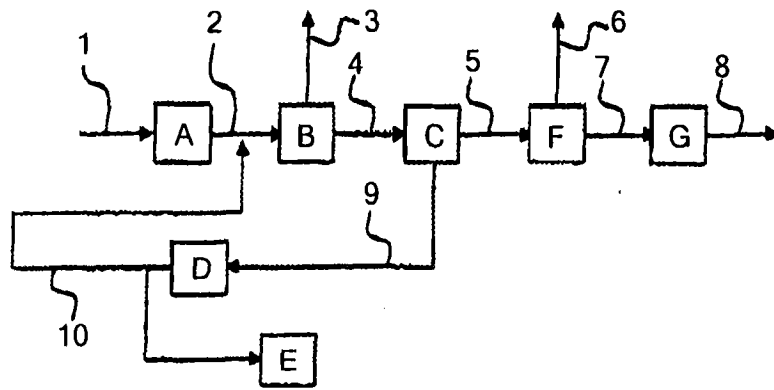


图 1