

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C07C 39/16

C07C 37/68 C07C 37/20



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00815651.4

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189438C

[22] 申请日 2000.11.3 [21] 申请号 00815651.4

[30] 优先权

[32] 1999.11.15 [33] DE [31] 19954786.6

[86] 国际申请 PCT/EP2000/010827 2000.11.3

[87] 国际公布 WO2001/036358 德 2001.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.14

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 F·海登里奇 M·普林

M·博迪戈 R·纽曼

审查员 戴年珍

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 余颖

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 生产双酚 A 的方法

[57] 摘要

本发明涉及在交联、磺化聚苯乙烯树脂(离子交换树脂)存在下生产对、对-双酚-A(BPA)的方法,其中,如下分离出自反应器单元的 BPA: a)以连续或不连续分层结晶方式进行的初步结晶,和 b)通过蒸馏或结晶进一步纯化,该步骤可选,和 c)富集了副产物而去除了 BPA 的循环流经重排反应并蒸馏去除水、丙酮或许还有苯酚后返回到反应器之前或之后。

ISSN 1008-4274

- 
1. 一种通过交联磺化聚苯乙烯树脂存在下丙酮与苯酚反应来生产 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷的方法，其特征在于，在反应单元之后，如下从反应溶液中分离
- 5 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷：
- a)以连续或分批分层结晶方式进行的初步结晶，
  - b)分离苯酚
  - c)蒸馏或结晶再纯化
  - d)分离了 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷，富集了副产物的分层结晶母液经重排反应
- 10 并蒸馏去除水、丙酮后返回到反应器之前或之后。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，步骤 d)蒸馏去除的物质中还包括苯酚。
3. 根据权利要求 1 所述的方法，所用的交联磺化聚苯乙烯树脂通过与巯基化合物共价或离子结合被改性。
4. 根据权利要求 3 所述的方法，所述的离子结合巯基化合物是 2-巯基乙基胺。

15

## 生产双酚 A 的方法

本发明涉及一种生产高纯度双酚 A 的方法。

- 5 双酚是生产聚合物，例如环氧树脂，尤其是聚碳酸酯的重要原料，为此要求双酚具有高纯度，因此，为了经济地进行大规模生产，除了实现反应的高转化率和选择性之外，后处理步骤也具有特殊的重要性。

在主要的已知方法中，双酚是通过酸催化剂存在下羰基化合物与芳族醇缩合来生产的。产业上生产 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(BPA)的一种主要方法是丙酮与苯酚在交联磺化聚苯乙烯树脂(离子交换树脂)存在下反应。其中，苯酚/丙酮之比至少为 5:1。为了实现高选择性，需使用助催化剂；这些助催化剂或者均匀地溶于反应物中，或者通过共价键或离子键与离子交换树脂结合。

有必要用合适的方法将上述 BPA 生产过程中产生的副产物与 BPA 分离，并从产物中完全去除过量的苯酚。此外，从经济上考虑，以上过程中形成的支流应在全过程中再循环。

为了实现上述目的，有记载的已知方法之一是通过悬浮结晶从反应溶液中分离 BPA-苯酚加合物晶体，此前可以(也可以不)先蒸馏去除水、丙酮和苯酚(EP-A829464, EP-A522700 和 EP-A671377)。其中，加合物晶体过滤所得的高苯酚含量母液可以可选地经重排反应后返回到反应单元之前，向其中补充以新的苯酚和丙酮。为了获得高纯度，悬浮结晶可以连续重复进行。该方法的一个缺点是必需采用昂贵的结晶和固液分离设备。而且，设备表面被 BPA 或 BPA-苯酚加合物覆盖会对悬浮结晶造成麻烦，因此必需定期通过熔化沉积物来清洁设备表面(EP-A718267)。

为了避免上述问题，EP-A758637 提出了一种无需加合物结晶，因而也无需形成母液循环流的方法。其中，通过包括蒸馏在内的逐级纯化对反应物进行处理来生产 BPA，反应物流接受纯化但不生成丙酮、水、苯酚和副产物回流。该方法的缺点是：蒸馏的高温对产物造成热压力，蒸馏级联的能耗高，取消重排反应和回流造成原料流失大。

EP-A785181 描述的反应溶液后处理同样不采用加合物结晶，而是通过先真空蒸馏去除丙酮、水、苯酚和或许有的副组分，然后进行熔体结晶。同样，因为没有对纯化步骤生成的含 BPA 副组分进行循环，该方法也存在着不可避免的原料流失。

本发明高纯度 BPA 处理方法通过以分层结晶形式进行加合物结晶而避免了上述缺陷。

本发明提供了一种通过交联磺化聚苯乙烯树脂(离子交换树脂)存在下丙酮与苯酚反应生产 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(BPA)的方法,其特征在于,在反应单元之后,如下从反应溶液中分离 BPA:

a)以连续或分批分层结晶方式进行的初步结晶,

b)通过蒸馏或结晶进行纯化,

c)分离了 BPA,富集了副产物的分层结晶物流经重排反应并蒸馏去除水、丙酮或许还有苯酚后返回到反应器之前或之后。

10 以上方法省却了悬浮结晶和用过滤器和/或离心机进行的机械固液分离。

图 1 更具体的展现了本发明的方法。

(1)代表反应单元,其中,随母液循环流返回的苯酚、丙酮和可能有的 PBA 生产副产物被加入由磺化交联苯乙烯构成的离子交换催化剂系统,其中苯酚/丙酮之比至少为 5:1,至少 10:1 更好,温度为 40-110°C,45-70°C 更好。

15 或者,该离子交换催化剂系统通过共价或离子结合巯基化合物进行改性,或者,将巯基化合物均匀地加入反应溶液并循环。

例如,所述反应单元最好是物质可通过其中向上或向下流动的多层床或流化床,或者是用于反应性蒸馏的反应塔。

出自反应单元(1)的反应物(反应溶液)流包含未反应的苯酚和丙酮,还有水、20 BPA 和反应中的常见副产物,例如邻/对 BPA、1,2-二氢化茛、苯并二氢呋喃(chromane)和含有三或以上个芳香环的高度缩合反应产物。

该反应物流流至结晶单元(2),在其中,在连续或分批运作的熔体结晶设备的冷却表面上发生分层结晶,结晶温度为 30-110°C,以 35-80°C 为佳。结晶的进行形式可以是静态的,也可以是降膜结晶。

25 待晶体成长结束后,通过去除母液分离出晶体。可选并且优选的是,继续让晶体通过一个通过发汗过程形成的温度梯级,从而进一步纯化。最后,将温度升至熔点以上使晶体液化,将其倒入收集罐以待后续加工。在此所得的混合物含对、对-BPA(50-70%),苯酚(30-50%)和副组分(0.1-10%)。

30 该混合物流至苯酚去除单元(3),在其中,通过已知方法,例如蒸馏或解吸,去除苯酚,直至其浓度低于 0.5%,低于 0.1%更好。

可选的是,由此所得的对、对-BPA 在第二纯化单元中,经优选的例如一步或多步蒸馏或再次分层结晶,进一步纯化至 99.5%以上,99.85%以上更好。

较好的是，结晶单元(2)中生成的母液流通过重排反应器(5)，其中充满着酸性离子交换材料，工作温度为 50-110℃，以 60-80℃为佳。在此，返回流中部分副产物(邻、对-PBA，更高的缩合产物)重排成为对、对-BPA，由此提高产物得率。

可选的是，可根据需要向重排反应器(5)中加入苯酚和/或丙酮。

- 5 将出自重排反应器(5)的物流带走，在蒸馏单元(6)中经多步蒸馏分离水和丙酮，并且，可选的是，在蒸馏单元(7)中分离苯酚。

在此所得的苯酚返回反应单元(1)用于生产 BPA。

蒸馏单元(7)的底部产物流中富含 BPA 及其异构体，它们被送至结晶单元(2)之前。

- 10 该过程的另一种变化形式中，在蒸馏单元(7)中分离苯酚被省略，在蒸馏单元(6)中分离水和丙酮后所得的母液流直接返回到反应单元(1)。可选的是，部分母液流被排放到过程之外。

在附图 1 中，其他内容为：

(8)	苯酚返回管
(9)-(11)	反应物流管
(12)	产物排放单元
(13)和(13')	副产物管
(14)-(19)	母液流管
(20)	放料单元
(21)	苯酚返回管
(22)	苯酚和丙酮加料单元

用本发明方法，可以最少的回流、能耗和原料流失经济地获得高纯度的 BPA。

- 15 在本发明生产方法中不需要采用 BPA 悬浮结晶中用于分离加合物晶体所需的旋转过滤器或离心机。因此避免了操作高技术成本加工设备所需的高昂的维持费用，生产工场更容易建成。因为纯度高，颜色指数好，此法所得产物尤其适合用作聚碳酸酯或环氧树脂等加合物的原料。

- 20 以下实施例用于描述本发明。本发明不受这些实施例的约束。下文中的百分比都是重量百分比。

## 实施例

### 实施例 1

使用的是图 1 所示的连续运作试验设备，包括苯酚分离单元(7)。各处理步骤

的反应平衡中，条件和浓度分别如下：

反应单元(1)：充满了以苯酚湿润的磺化聚苯乙烯树脂(Lewatit SC 104, Bayer AG, 以 5%半胱胺改性)，入口温度：65℃，流速：0.2L 反应溶液/L 催化剂\*h

入口浓度：苯酚 96%，丙酮 4.0%

5 出口浓度：苯酚 84.5%，丙酮 0.25%，水 1.45%，对、对-PBA12.8%，副组分 1.0%

分层结晶(2)：静态分层结晶，包括以下各步骤：结晶(63-36℃)，放出母液，发汗(36-61℃)，熔化产物(61-110℃)。

10 入口浓度：苯酚 70.2%，丙酮 0.2%，水 1.4%，对、对-BPA 21.2%，副组分 7.0%。

出口，产物流中的浓度：苯酚 42.2%，丙酮<0.1%，水<0.1%，对、对-BPA 56.4%，副组分 1.4%。

出口，母液流中的浓度：苯酚 85.0%，丙酮 0.3%，水 2.2%，对、对-BPA 2.5%，副组分 10.0%。

15 苯酚的去除(3)：用氮气进行的一步解吸，底部温度：190℃。

入口浓度：苯酚 42.2%，对、对-BPA 56.4%，副组分 1.4%。

出口浓度：苯酚<0.1%，对、对-BPA 97.6%，副组分 2.4%。

终纯化(4)：静态分层结晶，包括以下各步骤：结晶，放出母液，发汗，熔化产物。

20 入口浓度：苯酚<0.1%，对、对-BPA 97.6%，副组分 2.4%。

出口浓度：对、对-BPA 99.84%，副组分 0.16%。

重排反应(5)：充满了以苯酚湿润的磺化聚苯乙烯树脂(Lewatit SC 104, Bayer AG, 以 5%半胱胺改性)，入口温度：80℃，流速：0.2L 反应溶液/L 催化剂\*h

25 水/丙酮的去除(6)：填充柱，工作压力：150mbar，底部温度：140℃，分离产物流中的水和丙酮直至其含量低于 0.1%。

苯酚的分离(7)：填充柱，工作压力：100mbar，顶部温度：120℃；返回至反应单元前的苯酚流显示纯度为 99.9%。

出自返回流，流至结晶单元之前的 BPA 树脂量为返回量的 8%。

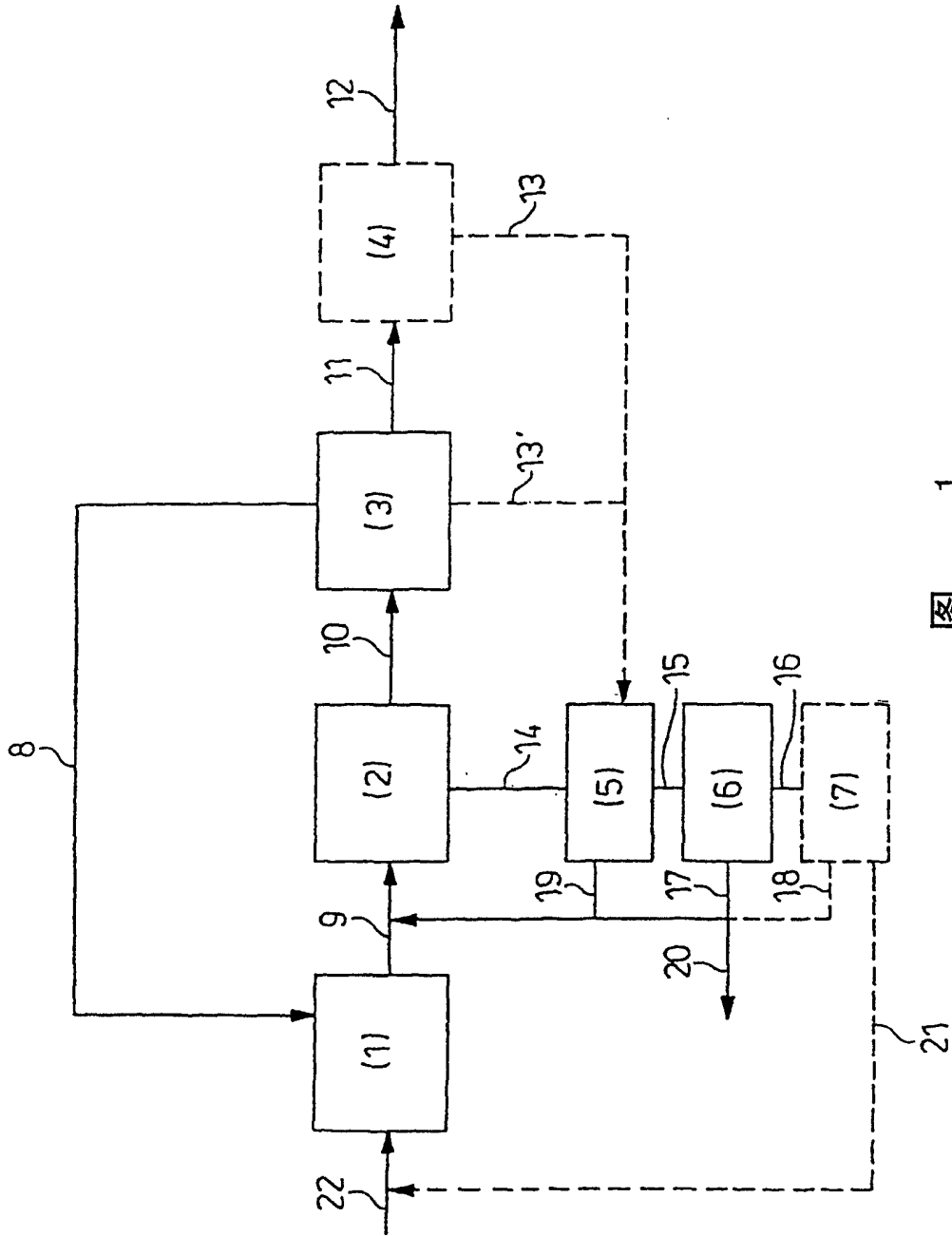


图 1