

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245909 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441780**

(22) Data zgłoszenia: **2022.07.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.01.22 BUP 04/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.10.28 WUP 44/2024**

(51) MKP:

C07C 39/16 (2006.01)

C07C 37/20 (2006.01)

C07C 37/74 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**TERESA RDESIŃSKA-ĆWIK,
Kędzierzyn-Koźle, PL
STANISŁAW MATYJA, Kędzierzyn-Koźle, PL
JOANNA BAŁ, Gliwice, PL
ANDRZEJ KRUEGER, Kędzierzyn-Koźle, PL
RENATA FISZER, Kędzierzyn-Koźle, PL
KATARZYNA ZIELIŃSKA, Gliwice, PL
PRZEMYSŁAW BARTOSZEWICZ, Gliwice, PL
SŁAWOMIR NAPIÓRKOWSKI, Rydułtowy, PL
JERZY JASIENKIEWICZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
BOGUSŁAW TKACZ, Kędzierzyn-Koźle, PL
KAMIL KULESZA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania p, p'-bisfenolu A

PL 245909 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p, p'-bisfenolu A (2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan; p, p'-BPA) do zastosowania w syntezie poliwęglanów, żywic epoksydowych, polisulfonów lub innych chemikaliów.

Bisfenol A jest otrzymywany w reakcji kondensacji fenolu z acetonem w środowisku kwaśnym. Pierwotnie w syntezie BPA stosowano jako katalizatory kwasy nieorganiczne np. kwas solny. Obecnie dominującymi katalizatorami kondensacji fenolu z acetonem są żelowe, sulfonowe żywice jonowymienne w formie wodorowej z dodatkiem ciekłego promotora lub chemicznie związanego promotora z żywicą sulfonową. Promotorami są organiczne związki siarki zawierające grupę merkaptanową (-SH). Synteza bisfenolu A jest procesem wieloetapowym składającym się z etapu kondensacji fenolu z acetonem w obecności produktów ubocznych oraz z wydzielania BPA w postaci adduktu z fenolem metodą krystalizacji z roztworu fenolowego, a następnie rozkładu termicznego adduktu na fenol i produkt końcowy (p, p'-BPA). Selektywność reakcji kondensacji fenolu z acetonem w optymalnych warunkach procesowych jest nie wyższa niż 97,5%, a to oznacza, że w mieszaninie poreakcyjnej występują produkty uboczne, z tendencją do kumulowania się w strumieniach cyrkulujących w układzie reakcyjnym. Głównym produktem ubocznym w mieszaninie poreakcyjnej jest izomer o, p'-BPA 2-(2-hydroksyfenylo)-2-(4-hydroksyfenylo)propan. W istotnych ilościach występują również inne produkty uboczne, jak trisfenol I i II oraz kodi-mer, dimer cykliczny oraz pozostałe pochodne izopropylfenolu (PIPF). Kumulowanie się produktów ubocznych w strumieniach reakcyjnych jest konsekwencją sposobu wydzielania i oczyszczania głównego produktu: izomeru p, p'-BPA. Powszechnie, we wszystkich znanych rozwiązaniach technicznych izomer BPA wydzielany jest z roztworu fenolowego metodą krystalizacji. Roztwory pokryształizacyjne (ługi pokryształizacyjne, popłuczki fenolowe z przemywania adduktu BPA-fenol) są zawracane w części lub w całości do układu reakcyjnego (PL 187916, PL 219656, WO 2020/051186A1, US 2019/0135719A1). Efektem powyższych działań jest wzrost stężenia produktów ubocznych w strumieniach procesowych, jak również zmiany jakościowe polegające na powstaniu nowych produktów ubocznych. Zmiany składu strumieni fenolowych zachodzące w dłuższej perspektywie czasowej powodują wzrost lepkości roztworu i wpływają na przebieg krystalizacji adduktu BPA-fenol powodując pogorszenie jakości kryształów. Znane sposoby powstrzymania negatywnych zjawisk towarzyszących kondensacji fenolu z acetonem polegają na usuwaniu produktów ubocznych ze strumieni obiegowych lub na modelowaniu parametrów procesowych kondensacji tak, aby ograniczyć powstawanie nowych produktów w wyniku kontaktowania z katalizatorem jonitowym. Generalnie znane są dwie metody ograniczające stężenie produktów ubocznych. Metoda najstarsza, znana z licznych opisów patentowych (PL 187916) polega na termicznym rozkładzie mieszaniny p, p'-BPA i produktów ubocznych z jednoczesnym destylacyjnym rozdziałem produktów rozkładu. Produkty rozkładu (fenol, izopropenylofenol) zawraca się do syntezy, natomiast nielotną pozostałość usuwa się z instalacji. Inną, znaną metodą sterowania zawartością produktów ubocznych jest proces izomeryzacji (JP 08333290, EP 630878, JP 05271132, JP 05294872, WO 9708122). Reakcja izomeryzacji dotyczy głównie izomeru o, p'-BPA, który to ulega przekształceniu w pożądaną izomer p, p'-BPA, w temperaturze poniżej 100°C, w wyniku kontaktowania strumienia fenolowego zawierającego produkty uboczne z katalizatorem kwasowym. Izomeryzacji izomeru o, p'-BPA towarzyszą inne reakcje korzystnie wpływające na skład strumienia, między innymi reakcja trisfenoli I z fenolem do izomeru p, p'-BPA (PL 219656).

Istotnym aspektem syntezy BPA jest otrzymanie jednocześnie wysokiej selektywności i wydajności procesu. Obie te cechy decydują o kosztach operacyjnych syntezy izomeru p, p'-BPA. W przypadku czystości produktu finalnego wymagania zależą od zastosowania i w niektórych sytuacjach są wyjątkowo rygorystyczne. Problem czystości BPA jest szczególnie istotny w syntezie poliwęglanów metodą bezfosfogenową, w której stabilność termiczna bisfenoli ma kluczowe znaczenie. W niektórych technologiach etapy wydzielania i oczyszczania p, p'-BPA występują jednocześnie (WO 2018065834A1, WO 2020051186A1).

Obecnie praktycznie wszystkie procesy otrzymywania bisfenolu A bazują na katalizatorach jonitowych typu żelowego w postaci sulfonowanego kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem o zawartości DVB od 2 do 4% m/m w formie wodorowej z dodatkiem promotora. Promotor może być wdozowany do mieszaniny reakcyjnej i przykładowo w patencie amerykańskim US 4859803 i zgłoszeniu europejskim EP 0342758A1 zastosowano dodatek alkilmerkaptanów, a w patentach US 2468992 i US 4052466 także kwasu tioglikolowego i 3-merkaptopropionowego. Wdozowanie ciekłego promotora do mieszaniny reakcyjnej wiąże się z koniecznością usuwania związków siarki z produktu jak również z wody poreakcyjnej (ścieki), a to oznacza, że w procesie otrzymywania bisfenolu A występują nowe operacje zwiększające koszty operacyjne. Niedogodność ta nie występuje w przypadku

stosowania katalizatorów modyfikowanych promotorami poprzez ich chemiczne związanie z częścią grup sulfonowych jonitu (20–25% mol). Najczęściej promotorami związanymi chemicznie z żywicą jonowymienną są merkaptaminy: alifatyczne, cykliczne lub aromatyczne (US 3394089, GB 1539184, US 3634341). Zaletą modyfikowanych katalizatorów jonitowych jest wysoka selektywność i wydajność reakcji kondensacji acetonu z fenolem z jednoczesną łatwością oddzielenia tego typu katalizatora od mieszaniny poreakcyjnej. Grupy funkcyjne merkaptanowe (-SH) mają również istotne wady, które wpływają na spadek aktywności katalizatora i w konsekwencji prowadzą do jego wymiany. Zapobieganie negatywnym zjawiskom dezaktywacji katalizatora z naniesionym promotorem polega na dodawaniu świeżego, niezwiązanego z matrycą jonitu promotora (WO 2020051186A1). Metoda jest skuteczna, powoduje wydłużenie okresu eksploatacji złoża katalizatora jonitowego, tym niemniej nie rozwiązuje problemu dezaktywacji. Jedną z metod spowolnienia dezaktywacji katalizatora promotorowanego merkaptanami jest oczyszczanie surowców (fenol, aceton). Takie rozwiązanie przedstawiono w opisie patentowym (WO 2019068752A), w którym proponuje się usuwanie metanolu zanieczyszczającego aceton metodą destylacji. W innym opisie patentowym (EP 3466915A1) ujawniono zawartość metanolu w oczyszczonym acetonie; nie więcej niż 50 ppm. Oczyszczanie surowców zwiększa wydajność BPA oraz korzystnie wpływa na żywotność katalizatora, jednak operacje oczyszczania zdecydowanie zwiększają koszty inwestycyjne i operacyjne instalacji BPA. Z opisów patentowych wynika, że koszty eksploatacji reaktorów kondensacji fenolu z acetonem są kluczowym elementem oceny ekonomicznej instalacji BPA, stąd też większość opisów patentowych dotyczy katalizatora kondensacji i sposobu eksploatacji reaktorów (WO 2011055819A1, WO 2017013605A1, WO 2012150560A1). W najnowszych patentach z lat 2017–2020 dominują katalizatory o strukturze żelowej otrzymywane na bazie polistyrenu sieciowanego diwinylobenzenem, przy czym dodatek środka sieciującego jest nie większy niż 2,0% m/m (1,74÷2,0%) natomiast udział mostków sulfonowych w strukturze polimeru mieści się w granicach od 0,1 do 1,0 milimola na gram suchej masy katalizatora (WO 2017013605A1). Żywice polistyrenowe o tak niskiej zawartości środka sieciującego (poniżej 2,0% m/m) są pod względem mechanicznym mało odporne na ścieranie, co w reaktorach przemysłowych o dużej objętości złoża (powyżej 50 m³) może doprowadzić do zablokowania dysz filtracyjnych pyłem jonitowym i w konsekwencji do przyspieszonej wymiany katalizatora.

Znane sposoby wciąż zatem nie gwarantują satysfakcjonującej stabilności ciągłej pracy instalacji otrzymywania p, p'-bisfenolu A, pozwalającej jednocześnie wytwarzać z wysoką wydajnością izomer o żądanej czystości, w trybie pracy ciągłej. Stałą potrzebą jest poprawa stabilności funkcjonowania, wydajności, żywotności katalizatora, stabilności składów strumieni cyrkulacyjnych w instalacji, wydłużenie czasu funkcjonowania instalacji, bez konieczności jej zatrzymywania celem wymiany zdeaktywowanego katalizatora czy dokładnego jej oczyszczania.

Celem wynalazku było opracowanie ekonomicznej metody otrzymywania p, p'-bisfenolu A, która pozwoli w bardziej stabilny i wydajny sposób realizować proces w kierunku produktu o żądanej czystości.

Sposób otrzymywania p, p'-bisfenolu A w reakcji kondensacji fenolu z acetonem w obecności katalizatora w postaci sulfonowej żywicy jonowymiennej, promotorowanej związkami siarki, która to kondensacja jest prowadzona dwustopniowo w układzie reakcyjnym złożonym z pierwszego stopnia reakcyjnego i drugiego stopnia reakcyjnego, po czym uzyskany roztwór posyntezy, kolejno stabilizuje się, zatęże, a następnie prowadzi się krystalizację adduktu bisfenol A – fenol i metodą filtracji wydziela się z ługów pokryształizacyjnych addukt, który dalej rozkłada się termicznie do surowego p, p'-bisfenolu A i fenolu, kolejno oczyszcza się surowy p, p'-bisfenol A metodą krystalizacji frakcjonowanej. Równolegle regeneruje się nieprzereagowane surowce fenol i aceton. W sekcji izomeryzacji prowadzi się izomeryzację ługów pokryształizacyjnych w obecności katalizatora kwasowego w postaci sulfonowanej żywicy jonowymiennej. Cały proces realizuje się w sposób ciągły tak, że wymiana katalizatora następuje bez jego zatrzymywania. Sposób **charakteryzuje się tym**, że każdy ze stopni układu reakcyjnego oraz sekcja izomeryzacji składają się z co najmniej trzech reaktorów, które są zamiennie zasilane roztworem reakcyjnym lub roztworem myjąco-osuszającym, w taki sposób, że stale, co najmniej po dwa reaktory pierwszego stopnia reakcyjnego, drugiego stopnia reakcyjnego i sekcji izomeryzacji są zasilane roztworem reakcyjnym, natomiast pozostałe reaktory pierwszego stopnia reakcyjnego, drugiego stopnia reakcyjnego i sekcji izomeryzacji są w tym czasie zasilane roztworem myjąco-osuszającym, przy czym

- Roztwór reakcyjny pierwszego stopnia reakcyjnego składa się z fenolu i acetonu.
- Roztwór reakcyjny drugiego stopnia reakcyjnego składa się z fenolu, acetonu, wody, uśrednionego roztworu poreakcyjnego z pierwszego stopnia reakcyjnego i strumienia ługów pokryształizacyjnych po izomeryzacji. Uśredniony roztwór poreakcyjny z pierwszego stopnia

uzyskuje się przez zmieszanie strumieni roztworu poreakcyjnego otrzymanych w wyniku reakcji prowadzonej w reaktorach pierwszego stopnia reakcyjnego.

- Roztworem reakcyjnym sekcji izomeryzacji jest roztwór łągów pokryształizacyjnych.
- Roztwór myjąco-osuszający składa się z fenolu i wody albo fenolu i toluenu.

Kondensację prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 90°C. Roztwór reakcyjny drugiego stopnia reakcyjnego chłodzi się do temperatury nie niższej niż 50°C. W wyniku kondensacji, w drugim stopniu reakcyjnym otrzymuje się roztwór posyntezy, który zawiera mieszaninę bisfenoli, fenol, aceton i wodę.

- Roztwór posyntezy stabilizuje się w temperaturze nie wyższej niż 100°C przez kontaktowanie ze stałym, porowatym sorbentem zawierającym centra aktywne w postaci grup karboksylowych -COOH i/albo grup estrowych -COOR, gdzie R jest podstawnikiem alkilowym, który zawiera 2 do 4 atomów węgla.
- Uzyskany w ten sposób stabilizowany roztwór posyntezy zatęża się destylacyjnie przez odparowanie acetonu, wody i części fenolu do uzyskania stężenia bisfenolu A w zakresie 20 do 25% m/m i w ten sposób otrzymuje się zatężoną mieszaninę bisfenoli w fenolu oraz roztwór aceton-woda-fenol, który to roztwór rozdziela się destylacyjnie uzyskując zregenerowany aceton, zregenerowany fenol oraz wodę fenolową, którą z kolei rozdziela się w temperaturze nie niższej niż 80°C, z udziałem ekstrahenta na wodę i pozostałość fenolową.
- Zatężoną mieszaninę bisfenoli w fenolu miesza się w temperaturze nie niższej niż 80°C z zatężonym roztworem po izomeryzacji łągów pokryształizacyjnych, po czym chłodzi się do temperatury 50°C, krystalizuje się addukt bisfenolu A z fenolem i uzyskuje w ten sposób zawiesinę kryształów adduktu bisfenol A – fenol w roztworze łągów pokryształizacyjnych, a następnie kryształy adduktu bisfenol A – fenol oddziela się od roztworu łągów pokryształizacyjnych metodą filtracji ciśnieniowej w temperaturze z zakresu od 42°C do 55°C, stosując filtr ciśnieniowy z przemywaniem tkaniny filtracyjnej fenolem o temperaturze nie wyższej niż 55°C. Dzięki temu uzyskuje się kryształy stabilnej jakości.
- Roztwór łągów pokryształizacyjnych, zawierający nie więcej niż 0,5% m/m wody, w całości poddaje się izomeryzacji przez kontaktowanie roztworu, w temperaturze nie wyższej niż 80°C, z makroporowatą, sulfonowaną żywicą jonowymienną w formie wodorowej, o wielkości porów w zakresie od 15 do 25 nm uzyskując strumień łągów pokryształizacyjnych po izomeryzacji, który dzieli się na dwie części, zaś jedną część miesza się z roztworem poreakcyjnym z pierwszego stopnia reakcyjnego, a drugą część zatęża się destylacyjnie, przez odparowanie części fenolu, uzyskując zatężony roztwór po izomeryzacji łągów pokryształizacyjnych, który następnie miesza się z zatężoną mieszaniną bisfenoli w fenolu.
- Kryształy adduktu bisfenol A – fenol topi się i rozkłada termicznie, w temperaturze nie wyższej niż 200°C i pod ciśnieniem nie wyższym niż 50 mmHg, na surowy p, p'-bisfenol A, zawierający nie więcej niż 1% m/m fenolu oraz na strumień zawrotowego fenolu.
- Surowy p, p'-bisfenol A oczyszcza się poprzez krystalizację frakcjonowaną metodą wielokrotnego, naprzemiennego schładzania i ogrzewania w zakresie temperatur 140–165°C i otrzymuje wysokiej czystości izomer p, p'-bisfenol A oraz odciek zawierający skondensowane produkty uboczne, który to odciek miesza się z pozostałością z destylacji pozostałości fenolowych i jako kompozycję bisfenolową usuwa się z instalacji. W strumieniu kompozycji bisfenolowej usuwa się nadmiar produktów ubocznych syntezy p, p'-bisfenolu A, w celu stabilizacji składów strumieni technologicznych cyrkulujących w układzie reakcyjnym i w sekcji krystalizacji zawiesinowej.
- W reaktorach zasilanych roztworem myjąco-osuszającym prowadzi się wymianę zużytego katalizatora.

Korzystnie, gdy zarówno fenol jak i aceton w roztworze reakcyjnym pierwszego stopnia reakcyjnego stanowią mieszaninę świeżych i zregenerowanych surowców.

Skład i wielkość strumieni wsadowych do reaktorów, w których prowadzi się kondensację można regulować w zależności od stanu aktywności katalizatora jonitowego.

Korzystnie, gdy kondensację prowadzi się w temperaturze z zakresu 60–80°C.

Dobrze też, gdy jako katalizator w pierwszym i drugim stopniu reakcyjnym stosuje się żelowy katalizator jonitowy z sulfonowymi grupami aktywnymi w postaci wodorowej (-SO₃H) częściowo podstawionymi merkptoaminami zawierającymi grupę (-SH).

Korzystnie, gdy roztwór reakcyjny drugiego stopnia reakcyjnego chłodzi się do temperatury z zakresu 52–55°C.

Dobrze, gdy roztwór posyntezyowy stabilizuje się w temperaturze z zakresu 70–80°C.

Właściwe jest także, gdy surowy p, p'-bisfenol zawiera od 0,1 do 0,8% m/m fenolu.

Korzystnie, gdy zawrotowy fenol z rozkładu adduktu stosuje się do przemywania tkaniny filtracyjnej filtra ciśnieniowego.

Niemniej dobrze, gdy nadmiar zawrotowego fenolu z rozkładu adduktu kieruje się do układu reakcyjnego.

Korzystnie, gdy zużyty katalizator przed wyładunkiem z reaktora przemywa się toluenem z dodatkiem fenolu, a następnie wodą fenolową, natomiast świeży katalizator fenolem z wodą.

Sposób według wynalazku poprawia stabilność strumieni krążących w instalacji, przez wyrównanie stężenia i zmniejszenie udziału produktów ubocznych oraz zawrót do instalacji tylko oczyszczonych strumieni. Pozwala to na realizację syntezy p, p'-bisfenolu A o żądanej, wysokiej czystości, z dużą wydajnością, w długim okresie czasu, bez konieczności zatrzymywania instalacji w celu jej oczyszczania lub wymiany katalizatora. Jednocześnie, dostosowując tryb pracy instalacji do aktualnego zapotrzebowania na produkt, możliwe jest wyłączenie z ruchu część aparatów, a przez to obniżenie zużycia mediów i surowców.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład uzupełniony rysunkiem.

Przykład

Eksperyment prowadzi się w długim okresie czasu (24 miesiące). W czasie trwania eksperymentu, cyklicznie wykonuje się analizy składu strumieni technologicznych w instalacji modelowej i bilans masowy, opisane jako doświadczenia od 1 do 5.

Tabela 1

Warunki procesowe wymiany katalizatora w reaktorze 1c (pierwszy stopień reakcyjny), w reaktorze 2c (drugi stopień reakcyjny) i 11c (izomeryzacja)

Parametr/czynność	Opis czynności i parametrów
<u>Wyładunek zużytego katalizatora/ przemywanie zużytego katalizatora</u>	<ol style="list-style-type: none"> 1. opróżnić reaktor z mieszaniny poreakcyjnej, 2. napelnić reaktor roztworem myjąco -osuszającym toluen-fenol, o zawartości fenolu 5% m/m i temperaturze 50°C, 3. opróżnić reaktor po upływie 4 godzin od momentu zalania złoża katalizatora, 4. czynności 2, 3 powtórzyć, 5. napelnić reaktor wodą o temperaturze 40°C do całkowitego zalania złoża 6. opróżnić reaktor z roztworu wodnego, 7. wyładować zużyty katalizator
<u>Załadunek świeżego katalizatora i przygotowanie reaktora do uruchomienia /osuszanie świeżego katalizatora</u>	<ol style="list-style-type: none"> 1. napelnić reaktor świeżym katalizatorem do poziomu górnej dennicy, 2. 3-krotnie przemyć wodą zdeminalizowaną o temperaturze 50°C, 3. opróżnić reaktor z wody, 4. napelnić reaktor fenolem o zawartości wody 3% m/m i temperaturze 70°C, 5. opróżnić reaktor z wody fenolowej, 6. czynności 4,5 powtarzać do momentu, gdy stężenie wody w odcieku osiągnie poziom 3-3,5% m/m

Reakcję kondensacji fenolu z acetonem prowadzi się w dwustopniowym układzie reakcyjnym, w którym każdy stopień reakcyjny składa się z 3 reaktorów (reaktory pierwszego stopnia 1a, 1b, 1c; reaktory drugiego stopnia 2a, 2b, 2c). Pojemność wszystkich reaktorów jest jednakowa i wynosi 3,5 dm³. W pierwszym i drugim stopniu reakcyjnym pracują jednocześnie po dwa reaktory 1a, 1b oraz 2a, 2b. Do reaktorów 1c i 2c wprowadza się roztwór myjąco-osuszający i prowadzi się wymianę zużytego katalizatora na świeży wg procedury przedstawionej w tab. 1. Syntezę p, p'-bisfenolu A prowadzi się w obecności modyfikowanej, sulfonowanej żywicy jonowymiennej, której pełną charakterystykę przedstawia tab. 2. We wszystkich reaktorach pierwszego i drugiego stopnia reakcyjnego stosuje się taki sam katalizator jonitowy.

Tabela 2

Charakterystyka katalizatora kondensacji fenolu z acetonem w reaktorach 1a, 1b, 1c i 2a, 2b, 2c

Parametr	Charakterystyka katalizatora
producent	Rohm and Haas
nazwa handlowa katalizatora	Amberlyst 131
typ katalizatora	katalizator żelowy, zawartość diwinylobenzenu w matrycy polimerowej 4% (m/m)
rodzaj grup funkcyjnych	sulfonowa żywica jonowymienna w formie wodorowej z grupami sulfonowymi (-SO ₃ H) częściowo promotorowanymi dimetylotiazoldyną (24,3 % m/m)
koncentracja grup sulfonowych -SO ₃ H	3,1 mol/dm ³ 1,2 mol/dm ³ katalizatora mokrego
uziarnienie katalizatora	0,2÷1,1 mm, dominująca frakcja 0,6÷0,8 mm

Reaktory pierwszego stopnia 1a, 1b zasila się roztworem reakcyjnym o składzie i parametrach procesowych podanych w tab. 3 i 4. Szybkość przepływu w reaktorze 1a ustala się na 2 m/h, a w reaktorze 1b na 2,25 m/h.

Na pierwszym stopniu reakcyjnym, roztwór reakcyjny składa się z acetonu z fenolem, przy czym w każdym doświadczeniu 1–5 stosuje się zregenerowane surowce ze świeżymi. Reaktory 1a i b zasila się roztworami reakcyjnymi równolegle. W wyniku reakcji kondensacji fenolu z acetonem powstaje p, p'-bisfenol A i produkty uboczne. Składy roztworów poreakcyjnych z pierwszego stopnia reakcyjnego przedstawiają tab. 3, 5 i 6. Roztwór poreakcyjny z reaktorów pierwszego stopnia uśrednia się (tab. 5), a następnie dzieli się na dwa strumienie 1/2 i 1/3 (tab. 6).

Tabela 3

Składy strumieni na pierwszym stopniu reakcyjnym (reaktory 1a, 1b)

	Nr. doświadcz.	Wlot, %m/m				Wylot, %m/m						
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	W	AC	FEN	p,p'-BPA	o,p-BPA	TRIS	PR
reaktor 1a	1	0,31	4,65	95,03	0,01	1,55	0,66	82,17	14,71	0,85	0,04	0,02
	2	0,35	4,82	94,81	0,02	1,55	0,95	81,58	15,02	0,83	0,04	0,03
	3	0,33	5,07	94,58	0,02	1,51	1,26	82,20	14,10	0,87	0,04	0,02
	4	0,25	5,21	94,52	0,02	1,44	1,38	82,18	14,05	0,90	0,03	0,02
	5	0,28	5,40	94,31	0,01	1,46	1,55	81,99	14,03	0,90	0,04	0,03
reaktor 1b	1	0,28	4,02	95,67	0,03	1,52	0,35	83,50	13,92	0,65	0,03	0,03
	2	0,35	4,23	95,41	0,01	1,53	0,42	83,13	14,10	0,77	0,03	0,02
	3	0,30	4,37	95,31	0,02	1,49	0,53	82,82	14,30	0,80	0,04	0,02
	4	0,25	4,60	95,14	0,01	1,45	0,74	82,62	14,29	0,83	0,04	0,03
	5	0,30	4,65	95,02	0,03	1,45	0,93	82,90	13,90	0,76	0,03	0,03

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli

Następnie każdy ze strumieni 1/2 i 1/3 miesza się z wydzieloną częścią strumienia ługów pokryw stabilizacyjnych po izomeryzacji produktów ubocznych 11a,b/1 jak opisano w tabeli 7. Uzyskane roztwory fenolowe, na wlocie reaktorów drugiego stopnia reakcyjnego miesza się z acetonem. Składy strumieni na wlocie do reaktorów 2a i 2b, wraz z przepływami, podano w tab. 8 i 9.

Tabela 4.
Temperatura i barwa roztworu reakcyjnego na pierwszym stopniu

Pierwszy stopień reakcyjny	Nr dośw.	Temperatura roztworu		Barwa roztworu	
		wlot, °C	wylot, °C	wlot, Hz	wylot, Hz
reaktor 1a	1	53,5	80,3	10	15
	2	54,0	82,2	10	12
	3	55,1	79,3	8	15
	4	54,8	81,5	8	20
	5	55,2	79,8	10	20
reaktor 1b	1	49,0	79,9	10	15
	2	48,7	80,1	8	10
	3	50,2	81,2	8	12
	4	50,5	81,0	10	15
	5	49,9	80,5	10	15

Tabela 5.
Skład średni strumienia roztworu poreakcyjnego po pierwszym stopniu reakcyjnym

Strumień	Nr dośw.	Skład, % m/m						
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p'-BPA	TRIS	PR
Uśredniony strumień roztworu poreakcyjnego (1a + 1b) po pierwszym stopniu reakcyjnym	1	1,53	0,50	82,89	14,29	0,74	0,03	0,0
	2	1,54	0,67	82,39	14,54	0,80	0,03	0,03
	3	1,50	0,88	82,53	14,20	0,83	0,04	0,02
	4	1,45	1,04	82,41	14,17	0,86	0,04	0,03
	5	1,45	1,22	82,45	13,97	0,85	0,03	0,03

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p'-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Charakterystykę temperaturową i barwę przedstawia tabela 10. Realizuje się kondensację z udziałem katalizatora opisanego w tab. 2. Równolegle w reaktorze 2c przeprowadza się wymianę katalizatora jonitowego stosując identyczną procedurę jak w przypadku reaktora 1c (tab. 1).

Tabela 6.
Skład strumieni 1/2 i 1/3

Symbol strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p'-BPA	TRIS	PR	
1/2	1	1,53	0,50	82,89	14,29	0,74	0,03	0,02	1,8
	2	1,54	0,67	82,39	14,54	0,80	0,03	0,03	
	3	1,50	0,88	82,53	14,20	0,83	0,04	0,02	
	4	1,45	1,04	82,41	14,17	0,86	0,04	0,03	
	5	1,45	1,22	82,45	13,97	0,85	0,03	0,03	
1/3	1	1,53	0,50	82,89	14,29	0,74	0,03	0,02	2,0
	2	1,54	0,67	82,39	14,54	0,80	0,03	0,03	
	3	1,50	0,88	82,53	14,20	0,83	0,04	0,02	
	4	1,45	1,04	82,41	14,17	0,86	0,04	0,03	
	5	1,45	1,22	82,45	13,97	0,85	0,03	0,03	

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p'-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Tabela 7.
Ługi pokryształacyjne po izomeryzacji produktów ubocznych – strumień 11a,b/1.

Symbol strumienia	Nr dośw.	OE	Skład, % m/m							przepływ kg/h
			W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p-BPA	TRIS	PR	
S 2a	1-2	4	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	1,71
	3	8	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	1,55
	4-5	15	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	1,58
S 2b	1-2	15	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	1,35
	3	20	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	1,48
	4-5	24	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	1,25
S 11a,b/1	1-2	—	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	3,06
	3	—	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	3,03
	4-5	—	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	2,83

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

- uwagi:

- $S_{2a} + S_{2b} = S_{11a,b/1}$
 - ługi po izomeryzacji do reaktora 2a,
 - ługi po izomeryzacji do reaktora 2b

Tabela 8.
Skład roztworu reakcyjnego do reaktora drugiego stopnia reakcyjnego 2a

Symbol strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p-BPA	TRIS	PR	
aceton	1-5	0,60	99,40	—	—	—	—	—	0,14
Roztwór reakcyjny z pierwszego stopnia reakcyjnego 1/2	1	1,53	0,50	82,89	14,29	0,74	0,03	0,02	1,80
	2	1,54	0,67	82,39	14,54	0,80	0,03	0,03	
	3	1,50	0,88	82,53	14,20	0,83	0,04	0,02	
	4	1,45	1,04	82,41	14,17	0,86	0,04	0,03	
	5	1,45	1,22	82,45	13,97	0,85	0,03	0,03	
Ługi po izomeryzacji – strumień 11a,b/1 (2a)	1-2	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	1,71
	3	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	1,55
	4-5	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	1,58
Roztwór reakcyjny na wlocie do reaktora 2a	1	0,92	4,06	81,54	11,83	1,35	0,18	0,12	3,65
	2	0,92	4,15	81,30	11,95	1,38	0,18	0,12	3,65
	3	0,92	4,46	81,03	11,75	1,55	0,15	0,14	3,49
	4	0,91	4,57	81,01	11,87	1,35	0,15	0,14	3,52
	5	0,91	4,62	81,06	11,77	1,34	0,15	0,15	3,52

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Uzyskuje się roztwór posyntezy, scharakteryzowany w tab. 11, który uśrednia się wykorzystując do tego celu mieszalnik statyczny, po czym stabilizuje się jego odczyn.

Stabilizacja polega na kontaktowaniu uśrednionego roztworu posyntezy z sorbentem w adsorberze 3. Pełną charakterystykę adsorbenta oraz warunki kontaktowania roztworu poreakcyjnego z sorbentem przedstawia tabela 12. W wyniku kontaktowania roztworu z sorbentem stabilizuje się jego odczyn przez usuwanie mocnych kwasów sulfonowych, a także jonów metali i związków barwnych.

Tabela 9.
Skład roztworu reakcyjnego do reaktora drugiego stopnia reakcyjnego 2b

Symbol strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p-BPA	TRIS	PR	
aceton	1-5	0,60	99,40	—	—	—	—	—	0,13
Roztwór poreakcyjny z pierwszego stopnia reakcyjnego 1/3	1	1,53	0,50	82,89	14,29	0,74	0,03	0,02	2,00
	2	1,54	0,67	82,39	14,54	0,80	0,03	0,03	
	3	1,50	0,88	82,53	14,20	0,83	0,04	0,02	
	4	1,45	1,04	82,41	14,17	0,86	0,04	0,03	
	5	1,45	1,22	82,45	13,97	0,85	0,03	0,03	
Ługi po izomeryzacji – strumień 11a,b/1 (2b)	1-2	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	1,35
	3	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	1,48
	4-5	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	1,25
Roztwór reakcyjny na wlocie do reaktora 2b	1	1,00	4,00	81,30	12,17	2,11	0,15	0,14	3,48
	2	0,99	4,11	81,51	11,87	1,23	0,15	0,14	3,48
	3	0,96	4,09	81,30	11,96	1,40	0,14	0,15	3,61
	4	1,00	4,46	80,82	12,19	1,26	0,13	0,14	3,38
	5	1,00	4,58	80,82	12,07	1,25	0,14	0,14	3,38

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Tabela 10.
Temperatura roztworu reakcyjnego na drugim stopniu reakcyjnym (reaktory 2a, 2b)

Drugi stopień reakcyjny	Nr dośw.	Temperatura roztworu		Barwa roztworu	
		wlot, °C	wylot, °C	wlot, Hz	wylot, Hz
reaktor 2a	1	56,3	77,3	15	20
	2	55,0	76,4	20	23
	3	54,8	75,8	20	25
	4	55,9	75,3	25	28
	5	57,3	77,2	25	30
reaktor 2b	1	55,2	78,2	20	20
	2	54,3	78,1	25	28
	3	54,8	75,9	22	25
	4	55,3	75,5	22	25
	5	56,2	77,3	20	25

Tabela 11.
Roztwór posyntezy z drugiego stopnia reakcyjnego z reaktorów 2a, 2b

nazwa strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p'-BPA	TRIS	PR	
Roztwór posyntezy z reaktora 2a	1	1,57	1,95	74,73	20,03	1,42	0,18	0,12	3,65
	2	1,59	1,99	74,30	20,37	1,45	0,18	0,12	3,65
	3	1,55	2,40	74,36	19,87	1,53	0,15	0,14	3,49
	4	1,52	2,58	74,58	19,63	1,40	0,15	0,14	3,52
	5	1,53	2,62	74,60	19,55	1,40	0,15	0,15	3,52
Roztwór posyntezy z reaktora 2b	1	1,58	2,12	75,20	19,51	1,30	0,15	0,14	3,48
	2	1,59	2,16	75,21	19,47	1,28	0,15	0,14	3,48
	3	1,59	2,04	74,68	20,01	1,40	0,14	0,14	3,61
	4	1,58	2,59	74,75	19,50	1,30	0,13	0,15	3,38
	5	1,60	2,63	74,51	19,70	1,27	0,14	0,15	3,38
Średni skład roztworu posyntezy z drugiego stopnia reakcyjnego 2a+2b	1	1,57	2,03	74,98	19,77	1,36	0,16	0,13	7,13
	2	1,59	2,07	74,75	19,93	1,37	0,16	0,13	7,13
	3	1,57	2,22	74,53	19,94	1,46	0,14	0,14	7,10
	4	1,55	2,58	74,67	19,56	1,36	0,14	0,14	6,90
	5	1,56	2,62	74,57	19,62	1,33	0,15	0,15	6,90

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p'-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Stabilizowana mieszanina poreakcyjna jest następnie zatężana w kolumnie destylacyjnej 4, przez oddestylowanie nieprzereagowanego acetonu, wody i części fenolu. Składy bilansowe poszczególnych strumieni zestawiono w tab. 13. Stosuje się kolumnę destylacyjną z kubem o poj. 20 dm³ pod ciśnieniem 20 kPa w temperaturze kupa 137°C. Kolumnę wypełnioną pierścieniami Białeckiego zasila się roztworem fenolowym w połowie wysokości kolumny. Przepływ cieczy podano w tab. 13. W wyniku destylacyjnego rozdziału otrzymuje się dwa strumienie:

- roztwór aceton-woda-fenol 4/1,
- zatężoną mieszaninę bisfenoli w fenolu 4/2.

Tabela 12.
Sorpcja związków kwaśnych i/lub barwnych (adsorber 3)

		Opis parametrów						
charakterystyka wypełnienia adsorbera	nr dośw.	<ul style="list-style-type: none"> • nazwa wypełnienia – modyfikowany Amberlyst A-24 • rodzaj struktury polimerowej – struktura makroporowata, polistyren sieciowany diwinylobenzenem • grupy funkcyjne – grupy karboksylowe –COOH – grupy estrowe –COOC₄H₉ • koncentracja grup –COOH: 2,10 mol/dm³ –COOC₄H₉: 0,95 mol/dm³ • objętość wypełnienia – 4,0 dm³ 						
		<ul style="list-style-type: none"> • wlot do adsorbera – 75°C • wylot z adsorbera – 73°C 						
temperatura roztworu poreakcyjnego z drugiego stopnia reakcyjnego								
przepływ roztworu bisfenoli	nr dośw.	1	2	3	4	5	kg/h	
		7,13	7,13	7,10	6,90	6,90		

Tabela 13.
Zatężanie stabilizowanego roztworu posyntezyowego

nazwa strumienia	Nr dośw	Skład % m/m							Przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p-BPA	TRIS	PR	
stabilizowany roztwór posyntezyowy z adsorbentu	1	1,57	2,03	74,98	19,77	1,36	0,16	0,13	7,13
	2	1,59	2,07	74,75	19,93	1,37	0,16	0,13	7,13
	3	1,57	2,22	74,53	19,94	1,46	0,14	0,14	7,10
	4	1,55	2,58	74,67	19,56	1,36	0,14	0,14	6,90
	5	1,56	2,62	74,57	19,62	1,33	0,15	0,15	6,90
roztwór aceton-woda-fenol strumień 4/1	1	9,35	13,86	76,79	—	—	—	—	1,00
	2	10,52	15,40	74,08	—	—	—	—	0,93
	3	11,45	18,84	69,71	—	—	—	—	0,82
	4	8,79	16,68	74,53	—	—	—	—	1,05
	5	9,75	18,51	71,74	—	—	—	—	0,97
Zatężony roztwór posyntezyowy strumień 4/2	1	0,30	0,10	74,68	23,01	1,58	0,18	0,15	6,13
	2	0,25	0,07	74,85	22,93	1,57	0,18	0,15	6,20
	3	0,28	0,05	75,16	22,55	1,65	0,16	0,15	6,28
	4	0,25	0,05	74,69	23,05	1,60	0,18	0,18	5,85
	5	0,22	0,02	75,03	22,81	1,55	0,17	0,20	5,93

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Strumień 4/1 rozdziela się w celu odzyskania surowców: acetonu i fenolu oraz pozbycia się wody poreakcyjnej, co jest niezbędne do utrzymania ciągłości procesu. Rozdział prowadzi się w układzie dwóch kolumn 6 pracujących pod normalnym ciśnieniem, przy czym na pierwszej kolumnie rozdziela się mieszaninę na fenol i frakcję aceton-woda (destylat), natomiast na drugiej kolumnie z frakcji aceton-woda wydziela się aceton. Zregenerowany aceton i fenol zawraca się do układu reakcyjnego, na pierwszy stopień reakcyjny.

Pozostałość z drugiej kolumny oraz pochodząca z wymiany katalizatora wodę fenolową WF, oczyszcza się w układzie destylacji ekstrakcyjnej 7, który składa się z kolumny, skraplacza opar azeotropu woda-toluen, rozdzielacza faz i zbiornika operacyjnego toluenu. Kolumna destylacyjno-ekstrakcyjna rozdziela wodę fenolową w zakresie temperatur; dół kolumny 132°C, góra kolumny 88°C. Wydziela się wodę W oraz pozostałość fenolową 7/1. Oczyszczona woda zawiera poniżej 100 ppm fenolu (średnia zawartość fenolu ~ 20 ppm). Część wody zużywa się do przemywania katalizatora jonitowego w kolejnych operacjach wymiany, a nadmiar kieruje do oczyszczalni biologicznej. Pozostałość fenolową 7/1 kieruje się do układu regeneracji fenolu 13.

Główny strumień zatężonego roztworu posyntezyowego, zatężoną mieszaninę bisfenoli w fenolu 4/2, kieruje się do układu krystalizacji zawiesinowej 5. W mieszalniku o objętości 20 dm³, wyposażonym w węzownicę grzewczo-chłodzącą oraz mieszadło mechaniczne pracujące z szybkością obrotową 120 obr/min. miesza się najpierw strumień 4/2 ze strumieniem zatężonych ługów po izomeryzacji 12/1. W czasie mieszania/uśredniania składu cieczy utrzymuje się temperaturę 85°C, a następnie roztwór bisfenoli przetłacza się do krystalizatora typu mieszalnikowego o pojemności 20 dm³. Skład mieszaniny wsadowej do krystalizacji adduktu BPA-fenol podano w tab. 14.

Tabela 14.
Krystalizacja adduktu BPA-fenol

nazwa strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							Przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p'-BPA	TRIS	PR	
Zatężone ługi po izomeryzacji 12/1	1-2	0,10	0,01	77,75	17,50	3,61	0,60	0,43	1,39
	3	0,09	0,02	77,98	17,01	3,91	0,51	0,48	1,68
	4-5	0,08	0,02	79,30	17,38	2,48	0,37	0,37	1,80
Zatężony roztwór posyntezy 4/2	1	0,30	0,10	74,68	23,01	1,58	0,18	0,15	6,13
	2	0,25	0,07	74,85	22,93	1,57	0,18	0,15	6,20
	3	0,28	0,05	75,16	22,55	1,65	0,16	0,15	6,28
	4	0,25	0,05	74,69	23,05	1,60	0,18	0,18	5,85
	5	0,22	0,02	75,03	22,81	1,55	0,17	0,20	5,93
roztwór bisfenoli do krystalizacji adduktu BPA-fenol 12/1+4/2	1	0,26	0,08	75,25	21,99	1,95	0,26	0,21	7,52
	2	0,22	0,06	75,38	21,93	1,94	0,26	0,21	7,59
	3	0,24	0,04	75,75	21,38	2,13	0,23	0,23	7,96
	4	0,21	0,04	75,77	21,72	1,81	0,22	0,23	7,65
	5	0,19	0,02	76,02	21,55	1,77	0,21	0,24	7,73
- stosowane skróty:									
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p'-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych									

Krystalizator jest wyposażony w wężownicę zapewniającą możliwość chłodzenia roztworu do temperatury 40°C oraz mieszadło kotwicowe o ilości obrotów 150 obr/min. Addukt bisfenol A-fenol krystalizuje się w zakresie temperatur od 50 do 70°C stosując ciągle mieszanie i stopniowe obniżanie temperatury do 50°C. W wyniku obniżania temperatury roztworu następuje krystalizacja adduktu w postaci igieł o wielkości od 1 do 1,5 mm. Zawiesinę kryształów adduktu bisfenol A-fenol w roztworze ługów pokryształacyjnych rozdziela się za pomocą filtra ciśnieniowego 8, wyposażonego w przegrodę filtracyjną, wykonaną z kwasoodpornej siatki, o wielkości oczka 0,5 mm. W filtrze wytwarza się nadciśnienie strumieniem azotu 5 bar. Rozdział kryształów adduktu od ługów pokryształacyjnych prowadzi się periodycznie, przez napełnianie filtra zawiesiną, a następnie wytworzenie nadciśnienia azotem. Składy uzyskanych strumieni: addukt bisfenol A-fenol 8/2 i ługów pokryształacyjnych 8/1 przedstawia tab. 15.

Tabela 15.
Rozdział zawiesiny kryształów adduktu BPA-fenol

nazwa strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p'-BPA	TRIS	PR	
Addukt bisfenol A-fenol 8/2	1	0,15	0,02	45,36	54,19	0,25	0,02	0,01	2,08
	2	0,12	0,02	46,73	52,82	0,27	0,03	0,01	2,15
	3	0,15	0,03	43,96	55,55	0,27	0,03	0,01	2,07
	4	0,10	0,02	54,76	44,60	0,43	0,07	0,02	2,62
	5	0,10	0,01	56,04	43,44	0,35	0,04	0,02	2,70
ługi pokryształacyjne 8/1	1-2	0,30	0,02	86,76	9,72	2,60	0,35	0,25	5,44
	3	0,27	0,05	86,82	9,26	3,02	0,30	0,28	5,89
	4-5	0,33	0,10	86,64	9,80	2,53	0,30	0,30	5,03
- stosowane skróty:									
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p'-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych									

Tabela 16.
Rozkład adduktu bisfenol A-fenol

nazwa strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p'-BPA	TRIS	PR	
Surowy bisfenol 9/3	1	—	—	0,10	99,35	0,49	0,04	0,02	1,05
	2	—	—	0,23	99,18	0,51	0,06	0,02	1,14
	3	—	—	0,09	99,36	0,48	0,05	0,02	1,16
	4	—	—	0,15	98,71	0,95	0,15	0,04	1,18
	5	—	—	0,10	98,97	0,80	0,09	0,04	1,18
Fenol z rozkładu adduktu 9/2	1	0,30	0,04	99,58	0,08	—	—	—	0,25
	2	0,29	0,04	99,57	0,10	—	—	—	
	3	0,34	0,07	99,49	0,10	—	—	—	
	4	0,18	0,04	99,71	0,07	—	—	—	
	5	0,18	0,02	99,72	0,08	—	—	—	
Fenol z rozkładu adduktu 9/1	1	0,30	0,04	99,58	0,08	—	—	—	0,78
	2	0,29	0,04	99,57	0,10	—	—	—	0,76
	3	0,34	0,07	99,49	0,10	—	—	—	0,66
	4	0,18	0,04	99,71	0,07	—	—	—	1,19
	5	0,18	0,02	99,72	0,08	—	—	—	1,27

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p'-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Filtrację kryształów adduktu bisfenol A-fenol prowadzi się w temperaturze 48°C. Siatkę filtracyjną przemywa się fenolem 9/2, w ilości 0,25 kg/h, o temperaturze 50°C.

Surowy p, p'-bisfenol A wydziela się z adduktu przez jego termiczny rozkład (tab. 16) z jednoczesnym oddestylowaniem fenolu. Rozkład adduktu BPA-fenol prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 175°C, w układzie dwóch wyparek cienkowirowych pracujących szeregowo 9. Na pierwszej wyparce ciśnienie wynosi 25 mmHg, natomiast na drugiej wyparce 10 mmHg. Układ wyparek zasila się ciekłym adduktem w sposób ciągły przy czym temperatura strumienia wsadowego wynosi 142°C. Główny strumień fenolu z rozkładu adduktu 9/1 zawraca się do układu reakcyjnego na pierwszy stopień reakcyjny. Pozostałą część fenolu zawrotowego 9/2 wykorzystuje się do przemywania siatki filtracyjnej.

Jako główny składnik uzyskuje się surowy p, p'-bisfenol A 9/3, zawierający 98,7–99,4% p, p'-bisfenolu A (tab. 16), który następnie oczyszcza się w krystalizatorze 10, metodą krystalizacji frakcjonowanej. Izomer p, p'-bisfenol A, o wysokiej czystości, otrzymuje się stosując krystalizację ciekłego, surowego BPA z wykorzystaniem różnicy w temperaturach topnienia zanieczyszczeń w stosunku do temperatury topnienia głównego składnika. Krystalizację frakcjonowaną BPA prowadzi się periodycznie w krystalizatorze rurowym 10 pracującym w układzie ze zbiornikiem odcieku i pompą cyrkulacyjną. W układzie krystalizacji stosuje się nadmuchiwanie azotu o zawartości tlenu poniżej 5 ppm w celu wyeliminowania kontaktu izomerów BPA z powietrzem. W zależności od fazy krystalizacji układ jest chłodzony lub ogrzewany przeponowo cieczą o regulowanej temperaturze w zakresie od 149,5 do 163,5°C. Zanieczyszczony, ciekły izomer p, p'-BPA przetłacza się przez krystalizator, w którym w fazie chłodzenia na ściankach rury krystalizuje izomer p, p'-BPA, natomiast ciecz wzbogaca się w składniki o niższej temperaturze topnienia, w odniesieniu do głównego składnika. W fazie ogrzewania stopniowo wytapia się izomer p, p'-BPA. Skład oczyszczonego izomeru p, p'-bisfenolu A przedstawia tab. 17. Odciek 10/2 z krystalizacji frakcjonowanej zawierający izomer o, p-BPA oraz inne produkty uboczne w całości usuwa się z instalacji.

Tabela 17.
Krystalizacja frakcjonowana surowego p, p'-bisfenolu A

Charakterystyka strumieni	Nr doświadczenia				
	1	2	3	4	5
Produkt finalny (p, p'-BPA) 10/1					
• woda (ppm)	350	200	220	280	300
• aceton (ppm)	—	—	—	—	—
• fenol (ppm)	15	10	12	16	20
• p,p'-BPA (% m/m)	99,94	99,96	99,96	99,95	99,95
• o,p-BPA (ppm)	120	106	132	128	125
• TRIS (ppm)	50	42	38	35	40
• PR (ppm)	21	20	17	15	20
• Barwa ciekłego BPA (Hz)	10	10	15	10	10
• żelazo (ppm)	0,10	0,10	0,11	0,11	0,09
Odciek z krystalizacji frakcjonowanej -10/2- (kg/h)	0,021	0,023	0,027	0,030	0,030
- stosowane skróty:					
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych					

Usuwanie produktów ubocznych syntezy izomeru p, p'-BPA w strumieniu odcieku z krystalizacji frakcjonowanej zapobiega narastaniu ich stężeń i pozwala na stabilizację składów strumieni cyrkulacyjnych w instalacji i utrzymanie stabilnej czystości produktu finalnego. Odciek z krystalizacji frakcjonowanej 10/2 miesza się ze strumieniem pozostałości z regeneracji fenolu 13/2 i jako kompozycja bisfenolowa KB stanowi mieszaninę polifenoli przeznaczoną do utylizacji.

Równoległe z oczyszczaniem izomeru p, p'-BPA przetwarza się roztwór ługów pokryształizacyjnych 8/1, które są wzbogacone w produkty uboczne syntezy BPA. Roztwór ługów poddaje się izomeryzacji w obecności silnie kwaśnej, makroporowatej żywicy jonowymiennej w temperaturze 60÷62°C (charakterystyka katalizatora izomeryzacji tab. 18). Skład strumieni oraz przepływy opisuje tabela 19.

Tabela 18.
Charakterystyka katalizatora izomeryzacji produktów ubocznych

Parametr	Charakterystyka katalizatora
Producent	LANXESS
Nazwa handlowa katalizatora	Lewatit L2649
Typ katalizatora	Makroporowata żywica jonowymienna z matrycą polistyrenową
Rodzaj grup funkcyjnych	Grupy sulfonowe w formie wodorowej (-SO ₃ H)
Koncentracja grup sulfonowych	4,7 mol/kg
Objętość porów	0,3 cm ³ /g
Granulacja	90 % ziaren w zakresie 0,4÷1,25 mm

Tabela 19.
Warunki izomeryzacji ługów pokryształizacyjnych 11a,b

nazwa strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p-BPA	TRIS	PR	
ługi pokryształizacyjne do izomeryzacji	1-2	0,30	0,02	86,76	9,72	2,60	0,35	0,25	-
	3	0,27	0,05	86,82	9,26	3,02	0,30	0,28	-
	4-5	0,33	0,10	86,64	9,80	2,53	0,30	0,30	-
ługi po izomeryzacji 11a,b/1+11a,b/2	1-2	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	5,44
	3	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	5,89
	4-5	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	5,03

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

W wyniku reakcji, część izomeru o, p-BPA oraz innych niebilansowanych produktów ubocznych przereagowuje do izomeru p, p'-BPA. Izomeryzację prowadzi się w układzie dwóch reaktorów jonitowych 11a, 11b, zasilanych ługami równolegle ze stałym natężeniem przepływu 0,8 kg/h. Trzeci reaktor izomeryzacji 11c podlega wymianie katalizatora. Sposób postępowania w przypadku wymiany katalizatora jest identyczny jak dla reaktora kondensacji 1c lub 2c (tab. 1).

W wyniku izomeryzacji uzyskuje się strumień ługów pokryształizacyjnych po izomeryzacji, który dzieli się na dwa strumienie:

- 11a,b/1 – kieruje się do drugiego stopnia reakcyjnego,
- 11a,b/2 – zatęża się przez rzutowe odparowanie części fenolu.

Tabela 20.
Zatężanie części strumienia ługów pokryształizacyjnych po izomeryzacji

nazwa strumienia	Nr dośw.	Skład, % m/m							przepływ kg/h
		W	Ac	FEN	p,p'-BPA	o,p-BPA	TRIS	PR	
ługi po izomeryzacji (11a,b/1+11a,b/2)	1-2	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	5,44
	3	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	5,89
	4-5	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	5,03
ługi po izomeryzacji do zatężania	1-2	0,30	0,02	86,76	10,21	2,11	0,35	0,25	2,38
	3	0,27	0,05	86,82	9,98	2,30	0,30	0,28	2,86
	4-5	0,33	0,10	86,64	10,30	2,03	0,30	0,30	2,20
Zatężone ługi po izomeryzacji 12/1	1-2	0,10	0,01	77,75	17,50	3,61	0,60	0,43	1,39
	3	0,09	0,02	77,98	17,01	3,91	0,51	0,48	1,68
	4-5	0,08	0,02	79,30	17,38	2,48	0,37	0,37	1,80

- stosowane skróty:
W – woda, Ac – aceton, FEN – fenol, p,p'-BPA – bisfenol A, o,p-BPA – izomer bisfenolu A, TRIS – suma trisfenoli, PR – suma innych produktów ubocznych

Pierwszy ze strumieni 11a,b/1 dzieli się na dwa strumienie, z których jeden dozuje się do strumienia 1/2 do reaktora 2a, a drugi do strumienia 1/3 do reaktora 2b (tab. 7). Strumień 11a,b/2 poddaje się zatężeniu w sekcji zatężania 12, w wyparce cienkowarstwowej, w temperaturze 145°C, pod obniżonym ciśnieniem do 50 mmHg. Składy strumieni powstających w sekcji natężania 12 zestawiono w tab. 20. Odzyskany ze strumienia skonwertowanych łągów pokryształizacyjnych fenol 12/2 kieruje się do układu reakcyjnego, natomiast zatężony roztwór po izomeryzacji łągów pokryształizacyjnych 12/1 miesza się z zatężoną mieszaniną bisfenoli w fenolu 4/2 w sekcji kryształizacji zawieszinowej.

Przeprowadzona analiza wskazuje, że w czasie ciągłej, długotrwałej pracy instalacji modelowej (bez zatrzymania na wymianę katalizatora) uzyskuje się wysoką jakość produktu finalnego, ze stabilnymi składami strumieni cyrkulacyjnych w instalacji i stabilną, wysoką wydajnością produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania p, p'-bisfenolu A w reakcji kondensacji fenolu z acetonem w obecności katalizatora w postaci sulfonowej żywicy jonowymiennej, promotorowanej związkami siarki, która to kondensacja jest prowadzona dwustopniowo w układzie reakcyjnym złożonym z pierwszego stopnia reakcyjnego i drugiego stopnia reakcyjnego, po czym uzyskany roztwór posyntezy, kolejno stabilizuje się, zatęży, a następnie prowadzi się kryształizację adduktu bisfenol A – fenol i metodą filtracji wydziela się z łągów pokryształizacyjnych addukt, który dalej rozkłada się termicznie do surowego p, p'-bisfenolu A i fenolu, kolejno oczyszcza się surowy p, p'-bisfenol A metodą kryształizacji frakcjonowanej, zaś równolegle regeneruje się nieprzereagowane surowce fenol i aceton, a w sekcji izomeryzacji prowadzi się izomeryzację łągów pokryształizacyjnych w obecności katalizatora kwasowego w postaci sulfonowanej żywicy jonowymiennej i cały proces realizuje się w sposób ciągły tak, że wymiana katalizatora następuje bez jego zatrzymywania **znamienny tym**, że każdy ze stopni układu reakcyjnego oraz sekcja izomeryzacji składają się z co najmniej trzech reaktorów, które są zamiennie zasilane roztworem reakcyjnym lub roztworem myjąco-osuszającym, w taki sposób, że stale, co najmniej po dwa reaktory pierwszego stopnia reakcyjnego, drugiego stopnia reakcyjnego i sekcji izomeryzacji, są zasilane roztworem reakcyjnym, natomiast pozostałe reaktory pierwszego stopnia reakcyjnego, drugiego stopnia reakcyjnego i sekcji izomeryzacji są w tym czasie zasilane roztworem myjąco-osuszającym, przy czym
 - roztwór reakcyjny pierwszego stopnia reakcyjnego składa się z fenolu i acetonu,
 - roztwór reakcyjny drugiego stopnia reakcyjnego składa się z fenolu, acetonu, wody, uśrednionego roztworu poreakcyjnego z pierwszego stopnia reakcyjnego i strumienia łągów pokryształizacyjnych po izomeryzacji, a uśredniony roztwór poreakcyjny z pierwszego stopnia uzyskuje się przez zmieszanie strumieni roztworu poreakcyjnego otrzymanych w wyniku reakcji prowadzonej w reaktorach pierwszego stopnia reakcyjnego,
 - roztworem reakcyjnym sekcji izomeryzacji jest roztwór łągów pokryształizacyjnych, a
 - roztwór myjąco-osuszający składa się z fenolu i wody albo fenolu i toluenu,przy czym kondensację prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 90°C, zaś roztwór reakcyjny drugiego stopnia reakcyjnego chłodzi się do temperatury nie niższej niż 50°C, po czym w wyniku kondensacji w drugim stopniu reakcyjnym otrzymuje się roztwór posyntezy, który zawiera mieszaninę bisfenoli, fenol, aceton i wodę, następnie
 - roztwór posyntezy stabilizuje się w temperaturze nie wyższej niż 100°C przez kontaktowanie ze stałym, porowatym sorbentem zawierającym centra aktywne w postaci grup karboksylowych -COOH i/albo grup estrowych -COOR, gdzie R jest podstawnikiem alkilowym, który zawiera 2 do 4 atomów węgla,
 - a uzyskany w ten sposób stabilizowany roztwór posyntezy zatęży się destylacyjnie przez odparowanie acetonu, wody i części fenolu do uzyskania stężenia bisfenolu A w zakresie 20 do 25% m/m i tak otrzymuje się zatężoną mieszaninę bisfenoli w fenolu oraz roztwór aceton-woda-fenol, który to roztwór rozdziela się destylacyjnie uzyskując zregenerowany aceton, zregenerowany fenol oraz wodę fenolową, którą z kolei rozdziela się w temperaturze nie niższej niż 80°C, z udziałem ekstrahenta na wodę i pozostałość fenolową, po czym

- zatężoną mieszaninę bisfenoli w fenolu miesza się w temperaturze nie niższej niż 80°C z zatężonym roztworem po izomeryzacji łągów pokryształizacyjnych, po czym chłodzi się do temperatury 50°C i krystalizuje się addukt bisfenolu A z fenolem i uzyskuje w ten sposób zawieszinę kryształów adduktu bisfenol A – fenol w roztworze łągów pokryształizacyjnych, a następnie kryształy adduktu bisfenol A – fenol oddziela się od roztworu łągów pokryształizacyjnych metodą filtracji ciśnieniowej w temperaturze z zakresu od 42°C do 55°C, stosując filtr ciśnieniowy z przemywaniem tkaniny filtracyjnej fenolem o temperaturze nie wyższej niż 55°C, zaś
 - roztwór łągów pokryształizacyjnych, zawierający nie więcej niż 0,5% m/m wody, w całości poddaje się izomeryzacji przez kontaktowanie roztworu, w temperaturze nie wyższej niż 80°C, z makroporowatą, sulfonowaną żywicą jonowymienną w formie wodorowej, o wielkości porów w zakresie od 15 do 25 nm uzyskując strumień łągów pokryształizacyjnych po izomeryzacji, który dzieli się na dwie części, zaś jedną część miesza się z roztworem po reakcyjnym z pierwszego stopnia reakcyjnego, a drugą część zatęży się destylacyjnie, przez odparowanie części fenolu, uzyskując zatężony roztwór po izomeryzacji łągów pokryształizacyjnych, który następnie miesza się z zatężoną mieszaniną bisfenoli w fenolu, natomiast
 - kryształy adduktu bisfenol A – fenol topi się i rozkłada termicznie, w temperaturze nie wyższej niż 200°C i pod ciśnieniem nie wyższym niż 50 mmHg, na surowy p, p'-bisfenol A, zawierający nie więcej niż 1% m/m fenolu oraz na strumień zawrotowego fenolu, po czym
 - surowy p, p'-bisfenol A oczyszcza się poprzez krystalizację frakcjonowaną metodą wielokrotnego, naprzemiennego schładzania i ogrzewania w zakresie temperatur 140–165°C i otrzymuje wysokiej czystości izomer p, p'-bisfenol A oraz odciek zawierający skondensowane produkty uboczne, który to odciek miesza się z pozostałością z destylacji pozostałości fenolowych i jako kompozycję bisfenolową usuwa się z instalacji, zaś
 - w reaktorach zasilanych roztworem myjąco-osuszającym prowadzi się wymianę zużytego katalizatora.
2. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że zarówno fenol jak i aceton w roztworze reakcyjnym pierwszego stopnia reakcyjnego stanowią mieszaninę świeżych i zregenerowanych surowców.
 3. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że kondensację prowadzi się w temperaturze z zakresu 60–80°C.
 4. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że jako katalizator w pierwszym i drugim stopniu reakcyjnym stosuje się żelowy katalizator jonitowy z sulfonowymi grupami aktywnymi w postaci wodorowej (-SO₃H) częściowo podstawionymi merkptoaminami zawierającymi grupę (-SH).
 5. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że roztwór reakcyjny drugiego stopnia reakcyjnego chłodzi się do temperatury z zakresu 52–55°C.
 6. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że roztwór posyntezyowy stabilizuje się w temperaturze z zakresu 70–80°C.
 7. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że surowy p, p'-bisfenol zawiera od 0,1 do 0,8% m/m fenolu.
 8. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że zawrotowy fenol z rozkładu adduktu stosuje się do przemywania tkaniny filtracyjnej filtra ciśnieniowego.
 9. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że nadmiar zawrotowego fenolu z rozkładu adduktu kieruje się do układu reakcyjnego.
 10. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że zużyty katalizator jonitowy przed wyładunkiem z reaktora przemywa się toluenem z dodatkiem fenolu, a następnie wodą fenolową, natomiast świeży katalizator fenolem z wodą.

Rysunki

