



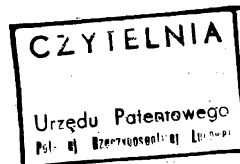
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.03.75 (P. 178440)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.76

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1979



Int. Cl.² C07C 37/20

Twórcy wynalazku: Marian Słoń, Romana Wanicka

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa
(Polska)

Sposób otrzymywania p,p'-dwohydroksydwufenylo-propanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania p,p'-dwohydroksydwufenylo-propanu zwanego również bisfenolem A, lub dianem, stosowanego w produkcji żywic epoksydowych i poliwęglanów.

Znany jest sposób otrzymywania dianu przez kondensację fenolu z acetonem w środowisku kwaśnym. Jako czynnik zakwaszający i jednocześnie pochłaniający wydzielającą się w czasie reakcji wodę stosuje się obecnie głównie gazowy chlorowódor. Metoda ta zastąpiła dawniej stosowany inny, mniej korzystny sposób kondensacji fenolu z acetonem w obecności kwasu siarkowego.

Reakcja kondensacji fenolu z acetonem prowadząca do dianu ma charakter jonowy i dla jej postępu potrzebne jest duże stężenie protonów, a więc środowisko wodne. Z drugiej jednak strony ze względu na wydzielanie się wody w reakcji nadmiar wody hamuje reakcję kondensacji. Przeciwnie działanie tych dwóch czynników zmusza do ustalenia pewnych średnich zawartości chlorowodoru i wody w środowisku reakcyjnym, które oczywiście nie mogą być jednocześnie optymalnymi dla tej reakcji. Wpływa to w rezultacie na obniżenie szybkości reakcji i wydajności produktu końcowego.

Reakcja kondensacji fenolu z acetonem w środowisku kwaśnym ma skomplikowany charakter. Jest ona wielostadiowa i wielokierunkowa. Oprócz dianu jako głównego produktu reakcji tworzy się kilkanaście innych związków, a w największych ilościach o,p-dian, kodimer-(2,2,4-trójmetylo-4)-

2

-hydroksyfenylo(chroman) i BPX (2,4-bis/4'-hydroksykumylo/-fenol).

Jako produkty uboczne występują również tworzące się z acetonem produkty polimeryczne i smoły. Wszystkie te produkty uboczne zanieczyszczają produkt końcowy i obniżają wydajność reakcji głównej, a przy nieprawidłowo ustalonych parametrach reakcji mogą stanowić główny produkt przemian. Cykl reakcji prowadzących do bisfenolu otwiera aktywny karbokation tworzący się z acetonu i protonu według reakcji przedstawionej na schemacie nr 1.

Karbokation acetonu jest nietrwały w temperaturach powyżej pokojowej i z tego względu racjonalna synteza winna być prowadzona w niskich temperaturach względnie przynajmniej jej pierwszy etap.

Sposób prowadzenia syntezy dianu w niskich temperaturach znany jest z opisu patentowego francuskiego nr 1342760, według którego proces prowadzi się w granicach temperatur 30–40°C metodą ciągłą przy zastosowaniu kaskadowego układu reaktorowego. Wadą tego procesu — prowadzonego z dodatkiem wody (około 5% na masę substratów) jest długi czas reakcji, (ponad 20 godzin) i trudności uniknięcia niepożądanego krystalizacji mieszaniny reakcyjnej. W większości procesów produkcyjnych stosuje się wyższe temperatury reakcji ze względu na konieczność utrzymania w metodach ciągłych jednofazowości środowiska oraz zwiększenie szybkości reakcji. Znany jest

sposób opisany w patencie brytyjskim nr 1035233, w którym reakcję prowadzi się w 80°C. Wadą procesów prowadzonych w wyższych temperaturach jest strata na wydajności dianu w związku z potęgowaniem się reakcji ubocznych oraz duże zanieczyszczenie produktu końcowego produktami smolistymi i związkami ubocznymi.

Podstawową wadą procesów syntezy dianu wobec chlorowodoru jest niewłaściwy sposób doprowadzenia chlorowodoru do środowiska. Chlorowódor spełnia rolę czynnika zakwaszającego, oraz wiążącego wodę wydzielającą się w reakcji. Z tego względu jest on wprowadzany do mieszaniny reakcyjnej w sposób ciągły w toku całego procesu syntezy. Sprawa wprowadzania chlorowodoru do reaktorów i równomiernego jego rozdzielania w mieszaninie nastręcza poważne trudności techniczne i dotychczas nie została rozwiązana w sposób zadowalający. Przy wpuszczaniu chlorowodoru do mieszaniny reakcyjnej na granicy faz zachodzą bardzo energicznie reakcje, w wyniku których tworzą się kryształy adduktu dianu i inne związki stałe, które obrastają krawędzie bełkotek i szybko zatykają przełot. W wyższej temperaturze obrastanie jest bardziej intensywne. Z tego względu nie można stosować bełkotek o małych otworach oraz płyt porowatych i z konieczności chlorowódor wpuszcza się szerokimi rurami. Wskutek tego rozdzielanie chlorowodoru w całej masie reakcyjnej jest nierównomierne.

W miejscach dużego stężenia chlorowodoru ze względu na jego bardzo wysokie ciepło absorpcji w wodzie następują lokalne wzrosty temperatur, co sprzyja zachodzeniu niepożądanych reakcji zwłaszcza z acetonem, w kierunku powstawania związków polimerycznych i smół. Zjawiska te potęgują się w wyższych temperaturach, natomiast efekt wiązania wody przez chlorowódor jest słabszy. Z powyższego wynika, że nieodzowne dla postępu reakcji doprowadzenie chlorowodoru do reaktorów połączone jest w praktycznej realizacji tej operacji z trudnymi do uniknięcia ujemnymi skutkami.

W sposobie wytwarzania dianu, będącym przedmiotem wynalazku udało się uniknąć wszystkich trudności związanych z wprowadzeniem chlorowodoru do reaktorów oraz wyeliminować szereg poważnych mankamentów dotychczas stosowanych metod. Stało się to możliwe dzięki nieoczekiwanemu odkryciu, że dian może uzyskać nie tylko przez kondensację fenolu z acetonem w obecności chlorowodoru, ale również przez reakcję między fenolem a związkami acetonu z chlorowodorem. Okazało się, że w niskich temperaturach aceton może przyłączać 1—4 cząsteczki chlorowodoru do 1 cząsteczki acetonu, przy czym w temperaturze 0—20°C ustala się w acetonie poddanym działaniu chlorowodoru stan równowagi, odpowiadający średniej zawartości 0,3—1,0 cząsteczki chlorowodoru na 1 cząsteczkę acetonu. Okazało się również, że takie same związki acetonu z chlorowodorem można uzyskać przepuszczając suchy chlorowódor przez roztwór acetonu w fenolu. Chlorowodorki acetonu zmieszane z fenolem w temperaturze pokojowej

reagują w kierunku tworzenia dianu z wydajnością bliską teoretycznej.

Podobnie zachowują się schlorowodorowane roztwory acetonu i fenolu. Reakcja rozpoczyna się w środowisku bezwodnym. Chlorowódor uwalniający się w ostatnim stadium reakcji może reagować „in statu nascendi” z wolnymi jeszcze cząsteczkami acetonu, tworząc produkty przyłączenia oraz wiązać wydzielającą się w reakcji wodę. Dzięki temu do reakcji wystarcza mniejsza ilość chlorowodoru niż by to wynikało ze stosunków stechiometrycznych. Niewątpliwie możliwość przeprowadzenia reakcji kondensacji w środowisku bezwodnym między chlorowodorkiem acetonu i fenolu świadczy o możliwości istnienia innego jeszcze mechanizmu reakcji, nie wymagającego obecności protonów. Cykl reakcji prowadzących do dianu uruchamia tu aktywny kompleks acetonu i chlorowodoru powstający zgodnie z reakcją przedstawioną na schemacie nr 2.

Sposób otrzymywania dianu według wynalazku polega na użyciu do kondensacji z fenolem ściśle zdefiniowanych związków acetonu z chlorowodorem. Związki te otrzymuje się w sposób ciągły, korzystnie przy użyciu chłodzonej kolumny absorpcyjnej, przez przepuszczanie w przeciwnym kierunku chlorowodoru przez płynący z góry kolumny aceton lub jego roztwór w fenolu, w temperaturze 0—30°C, korzystnie 7—15°C, regulując tak przepływ strumienia chlorowodoru i acetonu, względnie roztworu acetonu w fenolu, aby uzyskać stopień schlorowodorowania acetonu, odpowiadający średniej zawartości 0,3—1,0 mola chlorowodoru na 1 mol acetonu. Schlorowodorowany aceton miesza się z fenolem w ilości 3—8 moli fenolu na 1 mol acetonu, względnie reakcji poddaje się otrzymany roztwór schlorowodorowanego acetonu w fenolu, korzystnie dodając jako katalizatorów związków typu Friedel Crafts'a według patentu PRL nr 50854. Reakcja przebiega samorzutnie bez mieszania i bez dodatkowego przepuszczania chlorowodoru w układzie praktycznie adiabatycznym, przy stopniowo rosnącej samorzutnie temperaturze na skutek wydzielania się ciepła reakcji od temperatury 15° do około 75°C.

Stały produkt reakcji stapia się przy użyciu pary ostrej w temperaturze 82—85°C, zubożoną się roztworem wodorotlenku sodu, ochładza do temperatury 20—22°C, odfiltrowuje wydzielony addukt dianu z fenolem. Z adduktu uzyskuje się wolny dian przez destylację próżniową.

Opisany wyżej sposób otrzymywania dianu wykazuje szereg cennych zalet w porównaniu ze znanymi sposobami opublikowanymi w literaturze naukowej i patentowej, a mianowicie:

- uniknięto w nim trudności związanych z wprowadzaniem chlorowodoru do reaktorów syntezy dzięki przeniesieniu reakcji z chlorowodorem do oddzielnej operacji.
- Syntezę prowadzi się w środowisku praktycznie bezwodnym co stwarza korzystne warunki dla postępu reakcji w kierunku głównym i dla zwiększenia szybkości reakcji, oraz zmniejsza niezbędną ilość chlorowodoru w mieszaninie reakcyjnej około dwukrotnie w porównaniu do

ilości potrzebnej w środowisku uwodnionym. W konsekwencji zmniejsza się również w tym samym stosunku ilość wodorotlenku sodu potrzebnego do neutralizacji mieszaniny poreakcyjnej.

- Utrzymaniu jednokierunkowości reakcji sprzyja również adiabatyczny sposób prowadzenia syntezy. Temperatura reakcji podnosi się stopniowo i samorzutnie w miarę postępu reakcji. Pozwala to na przeprowadzenie pierwszych etapów reakcji w niskich temperaturach tak jak tego wymaga ich chemizm i na przyspieszenie dalszych etapów bez szkody dla wydajności i jakości produktu głównego.

Biegająca samorzutnie synteza nie wymaga mieszania, ogrzewania i chłodzenia. Końcowa temperatura mieszaniny reakcyjnej leży w pobliżu temperatury wymaganej przy neutralizacji, cały proces jest więc mało energochłonny.

Dzięki możliwości prowadzenia syntezy w łagodnych warunkach można bez szkody dla jakości produktu stosować duże stężenia acetonu 3—4 moli fenolu na 1 mol acetonu. Pozwala to na wydajne zmniejszenie ilości ługów pokrystalicznych kierowanych do regeneracji, co obniża koszty wytwarzania dianu. Dzięki zastosowaniu prawidłowych warunków syntezy uzyskuje się wysokie wydajności bliskie wydajności teoretycznej i bardzo czyste produkty. Już po wydzieleniu z macierzystego ługu można bez dalszego oczyszczania uzyskać addukt dianu, dający po rozkładzie dian o temperaturze krzepnięcia powyżej 156°C.

Szereg opisanych wyżej zalet sposobu wytwarzania dianu według naszego wynalazku składa się na wysoce ekonomiczny proces, prosty w realizacji aparaturowej i technologicznej.

Przykład I. Roztwór 58 g acetonu (1 mol) i 372 g fenolu (4 mole) ochłodzony do temperatury 10—12°C podaje się na górę szklanej kolumny absorpcyjnej, wyposażonej w płaszcz chłodzący. Długość kolumny 100 cm, przekrój 20 mm. Płaszcz kolumny zasilany jest wodą o temperaturze 8—10°C. Od dołu kolumny wprowadza się suchy chlorowódor. Oba strumienie cieczy i gazu reguluje się tak, aby roztwór spływający u dołu kolumny miał temperaturę poniżej 18°C, a zawartość chlorowodoru 0,5 mola na 1 mol acetonu. Roztwór spływa z kolumny do kolby szklanej pojemności 1 l, zaopatrzonej w mieszadło i termometr, umieszczonej na łaźni chłodzącej. Temperaturę w kolbie utrzymuje się w granicach 18—20°C.

Po przepuszczeniu całej mieszaniny przez kolumnę, kolbę wyjmuje się z łaźni chłodzącej i z izolowuje ją watą szklaną lub w inny sposób i pozostawia w spokoju. Rozpoczyna się reakcja początkowo powolna, a następnie coraz szybsza, w miarę wzrostu temperatury środowiska reakcyjnego.

Temperatura rośnie w tempie, na początku 4—6°C na godzinę, później w tempie 10—12°C na godzinę. Po 4—5 godzinach temperatura podnosi się do 70—75°C i następnie powoli spada. Po 4—6 godzinach reakcja jest praktycznie zakończona. Teraz ogrzewa się zawartość kolby do 82—85°C, najlepiej parą ostrą i neutralizuje się 10%-owym roztworem wodorotlenkiem sodu. Ochładza się do temperatury

20—22°C i odsącza kryształy adduktu na filtrze próżniowym.

- Następnie addukt przenosi się do kolby destylacyjnej i poddaje destylacji próżniowej przy ciśn. 20 mm Hg i temperaturze 185°C. Gorący pozostały w kolbie dian, przedmucha się na koniec azotem lub przegrzaną parą wodną celem usunięcia pozostałych jeszcze resztek fenolu. Otrzymuje się 216 g dianu o temp. krzepnięcia 156°C, co stanowi 94,7% wydajności teoretycznej.

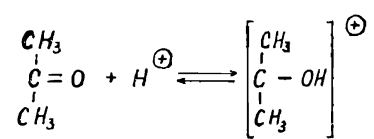
Przykład II. Ochłodzony do temperatury 5—7°C aceton w ilości 58 g wkrapla się stopniowo na wierzch kolumny absorpcyjnej, opisanej w przykładzie I-szym i przepuszcza się suchy chlorowódor z taką szybkością, aby zawartość chlorowodoru w acetonie wypływającym u dołu kolumny wynosiła około 0,6 mola chlorowodoru na 1 mol acetonu, a temperatura nie przekroczyła 15—16°C. Po zakończeniu reakcji na kolumnie zebrany w odbieralniku schlorowodorowany aceton przelewa się do kolby o pojemności 1 l zaopatrzonej w mieszadło i termometr, umieszczonej na łaźni chłodzącej i wprowadza porcjami 376 g fenolu przy powolnym mieszanii, tak aby temperatura roztworu nie przekroczyła 18—20°C. Po całkowitym rozpuszczeniu fenolu, wyjmuje się kolbę z łaźni chłodzącej, izoluje termicznie i pozostawia w spokoju. Rozpoczyna się reakcja, zaznaczająca się stopniowym wzrostem temperatury, która po 3—5 godzinach podnosi się do 65—75°C. Gdy temperatura zaczyna spadać prowadzi się reakcję jeszcze 60 min., następnie ogrzewa zawartość kolby, najlepiej parą ostrą do 82—85°C i zubożnioną 10%-owym roztworem wodorotlenku sodu.

- Roztwór ochładza się do temperatury 20—22°C, odfiltrowuje wydzielone kryształy adduktu dianu, przenosi do kolby destylacyjnej i oddestylowuje fenol w temperaturze 185°C przy ciśnieniu 20 mm Hg. Przez pozostały w kolbie stopiony dian przepuszcza się azot lub przegrzaną parą wodną celem usunięcia resztek fenolu. Pozostaje w kolbie czysty dian o temperaturze krzepnięcia 156,2°C w ilości 216,4 g, co odpowiada 94,9% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

- Sposób otrzymywania p,p'-dihydroksydwufenylopropanu z acetonu, fenolu i chlorowodoru, **znamienny tym**, że syntezę prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w etapie pierwszym przepuszcza się suchy chlorowódor przez aceton lub jego roztwory w fenolu w temperaturze 0—35°C, korzystnie 7—15°C, w sposób ciągły na kolumnie absorpcyjnej, a w etapie drugim schlorowodorowany aceton zawierający średnio 0,3—1,0 mola chlorowodoru na 1 mol acetonu kondensuje się z fenolem, w ilości 3—8 moli fenolu na 1 mol acetonu, korzystnie z dodatkiem katalizatorów typu Friedel-Craftsa, w sposób periodyczny w układzie praktycznie adiabatycznym, bez mieszania, przy czym temperatura reakcji wzrasta samorzutnie, stopniowo od 15—20°C do 65—75°C, po czym w znany sposób wydziela się z mieszaniny reakcyjnej addukt p,p'-dihydroksydwufenylopropanu z fenolem, który poddaje się destylacji rozkładowej.

Schemat 1



Schemat 2

