



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 139 848** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 07 C 39/16, 37/74**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95105893/04, 18.04.1995  
(24) Дата начала действия патента: 18.04.1995  
(30) Приоритет: 18.04.1994 DE P 4413396.0  
(46) Дата публикации: 20.10.1999  
(56) Ссылки: DE 4213872 AI, 1993. SU 594891 A, 1978. SU 798085 A, 198. US 5269887 A, 1993.  
(98) Адрес для переписки:  
103064, Москва, ул.Казакова 16  
НИИР-Канцелярия "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и Партнеры"

(71) Заявитель:  
Байер АГ (DE)  
(72) Изобретатель: Клаус Вульф (DE),  
Каспар Халленбергер (DE), Хайнрих Штойде  
(DE), Курт-Петер Мойер (DE), Тони Фан  
Осселар (BE), Юрген Хинц (DE), Франк  
Квайхагенс (BE), Йохан Фас (BE), Игнас  
Хофтман (BE)  
(73) Патентообладатель:  
Байер АГ (DE)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ БИСФЕНОЛА А

(57) Реферат:  
Очистку бисфенола А ведут путем двустадийной фракционной перегонки при 220 - 250°C и 0,1-50,0 мбар в атмосфере инертного газа с отделением на первой стадии высококипящих компонентов, не подвергающихся перегонке и вызывающих неустойчивый режим, и выделением низкокипящих компонентов на второй стадии. При этом перегонке подвергают бисфенол А в виде расплава, имеющий чистоту по меньшей мере 90% и содержание фенола менее 10%.

В процессе рециркулируют фракции, обогащенные низкокипящими компонентами, фенолом и высококипящими компонентами и имеющие содержание бисфенола А более 92%. При этом фракции бисфенола А, обогащенные низкокипящими компонентами, выводят из процесса в максимальном количестве 5%, а фракции бисфенола А, обогащенные высококипящими компонентами, - в максимальном количестве 10%. Получают бисфенол А со степенью чистоты 99,98% и выше. 1 з.п.ф-лы.

RU 2 139 848 C1

RU 2 139 848 C1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 139 848** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 07 C 39/16, 37/74**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95105893/04, 18.04.1995  
(24) Effective date for property rights: 18.04.1995  
(30) Priority: 18.04.1994 DE P 4413396.0  
(46) Date of publication: 20.10.1999  
(98) Mail address:  
103064, Moskva, ul.Kazakova 16  
NIIR-Kantselarija "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i Partnery"

(71) Applicant:  
Bajer AG (DE)  
(72) Inventor: Klaus Vul'ff (DE),  
Kaspar Khallenberger (DE), Khajnrikh Shtojde  
(DE), Kurt-Peter Mojrer (DE), Toni Fan Osselar  
(BE), Jurgen Khints (DE), Frank Kvajkhagens  
(BE), Jokhan Fas (BE), Ignas Khoftman (BE)  
(73) Proprietor:  
Bajer AG (DE)

(54) **METHOD OF PREPARING BISPHENOL A**

(57) Abstract:  
FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:  
bisphenol is purified by two stage  
distillation at temperatures from 220 to 250  
C and pressure from 0.1 to 50 mbar in inert  
gas atmosphere to separate undistilled  
high-boiling components in first stage and  
to isolate low-boiling components in second  
stage. Bisphenol A melt having purify of at  
least 90% and phenol content of less than  
10% is subjected to distillation. Process  
involves recirculation of fractions enriched

with low-boiling components, phenol and  
high-boiling components and having bisphenol  
A content of more than 92%. Bisphenol A  
fractions enriched with low-boiling  
components are withdrawn from process in  
maximum amount of 5%, and bisphenol A  
fractions enriched with high-boiling  
components are withdrawn in maximum amount  
of 10% to obtain bisphenol A with purity  
degree of 99,98% or higher. EFFECT: more  
efficient purification method. 2 cl

RU 2 139 848 C 1

RU 2 139 848 C 1

Изобретение относится к технологии очистки производных бисфенола, в частности к способу очистки бисфенола А.

Известен способ очистки бисфенола А, заключающийся в том, что бисфенол А в виде аддукта с фенолом в соотношении 1 : 1 смешивают с таким количеством фенола, чтобы получаемая смесь содержала по крайней мере 40 вес.% фенола, после чего смесь подвергают двухстадийной кристаллизации из расплава при температурах от 100 до 130°C с последующей отгонкой фенола (см. заявку DE N 4213872 А1, МКИ: С 07 С 39/16, 1993 г.).

Известный способ позволяет получение бисфенола А со степенью чистоты 99,91 вес.%, при этом содержание о,п-бисфенола составляет еще 230 ч/милл.

Задачей изобретения является предоставление способа очистки бисфенола А, обеспечивающего получение бисфенола А со степенью чистоты  $\geq 99,98\%$ .

Задача решается в способе очистки бисфенола А с использованием перегонки за счет того, что перегонку проводят в две стадии при температурах от 220 до 250°C и давлении 0,1 - 50 мбар в атмосфере инертного газа с отделением высококипящих компонентов, не подвергающихся перегонке компонентов и вызывающих неустойчивый режим компонентов на первой стадии и низкокипящих компонентов на второй стадии, при этом перегонку подвергают бисфенол А в виде расплава, имеющий чистоту по меньшей мере 90% и содержание фенола < 10%, а в процесс рециркулируют фракции, обогащенные низкокипящими компонентами, фенолом и высококипящими компонентами, и имеющие содержание бисфенола А > 92%.

В рамках предлагаемого способа предпочтительно поступают так, что фракции бисфенола А, обогащенные низкокипящими компонентами, выводят из процесса в максимальном количестве 5%, а фракции бисфенола А, обогащенные высококипящими компонентами, - в максимальном количестве 10%.

Очищенный согласно изобретению высокочистый бисфенол А имеет чистоту, равную  $\geq 99,98\%$ . За счет практически полного отделения (< 10 ч/милл.) главной примеси о,п-бисфенола А и вывода высококипящих и не подвергающихся перегонке компонентов из процесса термостабильность расплава получаемого бисфенола А по шкале Гейзена составляет до < 5. Кроме того, он отличается длительной термостабильностью (> 200 часов) расплава. Очищенный согласно изобретению бисфенол А является стабильным к изменению цвета по меньшей мере 20 часов при температуре 230°C, а при температуре 170°C - по меньшей мере 200 часов.

Бисфенол А, подаваемый на двухстадийную перегонку, согласно изобретению получают в результате кристаллизации аддуктов фенола и бисфенола А, фильтрации аддуктов и последующей десорбции фенола.

Очищенный согласно изобретению бисфенол А имеет, как уже упомянуто, содержание о,п-бисфенола А, равное < 10 ч/милл. Остаточное содержание

низкокипящих компонентов составляет < 150 ч/милл.

Дистиллированный согласно изобретению бисфенол А отличается от бисфенола А, очищенного согласно прототипу кристаллизацией из расплава, тем, что он не проявляет поверхностно-активное действие в щелочных растворах, является особенно термостабильным и имеет содержание о,п-бисфенола А, составляющее < 10 ч/милл. Раствор бисфенолята А натрия, содержащий дистиллированный согласно изобретению бисфенол А в растворенном виде, при встряхивании или при подаче потока газа (например, путем барботажа азота при комнатной температуре) более не образует пены (высокое поверхностное натяжение).

Под низкокипящими компонентами подразумевают вещества, точка кипения которых ниже точки кипения бисфенола А (точка плавления п,п-бисфенола А: 220 °С, 5 гПа), например, о,п-бисфенол А, фенол, алкилированные фенолы, хроманы и т.п. Под высококипящими компонентами подразумевают вещества, имеющие точку кипения выше точки кипения бисфенола А, такие, как, например, Мол 402, трисфенол, индан, спирониндан или другие соединения молярного веса > 300.

Очищенный согласно изобретению п,п-бисфенол А можно хранить в качестве жидкого, транспортируемого и способного к хранению при температурах > 160°C термостабильного предпродукта для полимеров.

Предлагаемый способ можно проводить периодически с применением колонны, снабженной сепаратором жидкости и газа, или же непрерывно путем последовательного отделения высококипящих и низкокипящих компонентов с помощью двух соответственно выполненных колонн.

Благодаря минимальной доли о,п-бисфенола А (< 10 ч/милл.) очищенный согласно изобретению бисфенол А представляет интерес в качестве сырья для получения полимеров путем конденсации в расплаве. В таких процессах о,п-бисфенол А считается обрывателем цепи и компонентом, вызывающим ухудшение цвета (склонность к разложению).

Дальнейшим преимуществом предлагаемого способа по сравнению с прототипом является тот факт, что осуществляемая в промышленном масштабе двухстадийная перегонка требует меньших производственных и инвестиционных затрат. Кроме того, перекачивание значительных количеств растворителя и необходимая большая емкость резервуаров при осуществлении в промышленном масштабе конденсации в расплаве представляют собой дополнительный недостаток. Кристаллизация является невыгодной и с энергетической точки зрения.

Дальнейшим преимуществом перегонки по сравнению с периодически осуществляемой кристаллизацией является, наряду с меньшей восприимчивостью к нарушениям, непрерывность. Она обеспечивает постоянство чистоты расплава бисфенола А, т. е. высокая цветостойкость и чистота расплава положительно сказываются на качестве образования чешуек, а также

получения растворов бисфенолята натрия, которые со своей стороны определяют постоянство качества высокочистых полимеров (поликонденсатов) высокой прозрачности.

Кроме того, бисфенол А в качестве высокочистого исходного вещества приводит к уменьшению количества цветостабилизирующих добавок, чувствительных к изменению цвета полимеров, например, определенных поликарбонатов.

Дальнейшим преимуществом полученного перегонкой высокочистого бисфенола А по сравнению с полученным кристаллизацией высокочистым бисфенолом А является способность к получению растворов бисфенолята натрия с незначительным пенообразованием или же без вспенивания, применяемые в больших количествах в качестве сырья при получении поликарбонатов. Это означает, что растворы бисфенолята натрия, содержащие дистиллированный бисфенол А, проявляют меньшее поверхностно-активное действие, т.е. обладают повышенным поверхностным натяжением. Способность к пенообразованию данных растворов, образующихся в процессах инертизации, транспорта (перекачивания по трубопроводам или же хранения в резервуарах) и переработки (осуществление реакции в реакторе), значительно снижается. Таким образом можно избежать стабильных эмульсий. Кроме того, получаемые кристаллизацией высокочистые бисфенолы не обладают поверхностным натяжением дистиллированных высокочистых бисфенолов в растворах бисфенолята А натрия.

Кроме того, благодаря отделению кубового продукта избегаются необходимые до сих пор процессы по фильтрации расплава бисфенола А (обуславливающие износ металлов из числа железа, никеля и хрома, которые попадают в расплав). Так как бисфенол А только один раз перегоняется (в первой колонне при использовании двух колонн) в расплаве п,п-бисфенола А больше не имеется микрочастиц.

В результате перегонки согласно изобретению образуется лишь незначительное количество подвергающихся перегруппировке изомеров, таких, как, например, о, п-бисфенол А или алкилированные фенолы. Высококипящие компоненты разлагаются на о,п-бисфенол А, фенол, алкилированные фенолы. Общая потеря п, п-бисфенола А составляет < 0,1%.

Очищенный согласно изобретению путем перегонки бисфенол А можно хранить при температурах > 160°C, он длительное время является стабильным. Поэтому его можно хранить и перевозить в жидком виде. Без предварительного охлаждения его можно непосредственно применять для получения других полимеров, например, поликарбоната, полиимидов, сложных полиэфиров, полиакрилатов, полисульфонов, простых полиэфиркетонов, блоксополимеров, сополимеров и т.п.

Нижеследующий пример поясняет предлагаемый способ.

Перегонка бисфенола А в лаборатории (периодические эксперименты). Условия периодических экспериментов в лаборатории.

5 Применяют имеющую двойной кожух стеклянную колонну длиной 1,2 м (внутренний диаметр 50 мм), которая на 0,5 м наполнена стеклянными кольцами диаметром 10 мм. В качестве головной части колонны используют сепаратор газа или жидкости, модифицированный для конденсации низкокипящих компонентов. Низкокипящие компоненты иммобилизируют путем охлаждения водой примерно 200 мм выше места отбора. Конденсацию продуктов перегонки осуществляют глицерином с температурой 160°C.

10 Как правило, перегонку осуществляют при давлении приблизительно 0,5 мбар, измеренном у выхода колонны. Температура в головной части колонны у места отбора составляет 200°C; с учетом кривой давления пара бисфенола А это соответствует давлению примерно 1,5 мбар. Флегмовое число составляет 1,5 (время перегонки < 8 часов). Подачу энергии осуществляют путем нагрева кожуха у куба колонны. Всю аппаратуру предварительно инертивно инертизируют азотом. Во время перегонки непрерывно вдувают азот через капилляр.

15 Проведение периодических экспериментов в лаборатории.

20 Проведение фракционированной вакуумной перегонки расплава бисфенола А исходной чистотой 99,72% осуществляют в аппаратуре, снабженной стандартной головной частью, снабженной сепаратором газа.

25 При флегмовом числе 2 и давлении 1 - 1,5 мбар отбирают две фракции головного погона, составляющие примерно 10 и 20%; приблизительно 50% выделяют в качестве главной фракции с содержанием п,п-бисфенола А 99,96 - 99,98%.

30 Лучшего качества продукта перегонки с помощью стандартного сепаратора газа нельзя достигать. Не удается достаточно иммобилизовать низкокипящие компоненты и димер изопропилиденфенола в головном продукте колонны и они попадают в продукт перегонки.

35 Намного лучшие результаты достигаются с помощью модифицированного сепаратора жидкости, снабженного охладителем с водяным охлаждением поверх головной части колонны. Применяемый бисфенол А чистотой 99,80% подвергают перегонке при флегмовом числе 1,5.

40 В данных условиях и после отбора примерно 30% головного погона выделяют фракцию (44%), содержащей 99,985% п,п-бисфенола А (по данным газовой хроматографии, осуществляемой по американскому стандарту АСТМ). Примесь состоит из 10 ч/милл. фенола, 40 ч/милл. алкилированных фенолов, 50 ч/милл. хроманов и 50 ч/милл. п,п-метилбисфенола А. Низкокипящие компоненты и о,п-бисфенол А отбирают в качестве головного погона, а высококипящие компоненты трисфенол и Мол 402 полностью остаются в кубе колонны.

45 После оптимизации перегонка с применением упомянутого сепаратора дает следующие результаты: головные погон 10,6% и 22%, главный погон 49,2%; продукт перегонки в головной части колонны 7,1%; задержка 0,8%; куб 9% и потери через вакуумную систему 1,3%.

50 Общая потеря п,п-бисфенола А

равна < 0,1%.

Термостабильность расплава дистиллированного бисфенола А (по методу Бане).

С помощью метода Бане (166°С, 90 минут) проверяют термостабильность главных фракций. При этом все фракции проявляют показатель цвета по Гейзену, составляющий 5 и < 5.

Метод осуществляют следующим образом.

150 г твердого п,п-бисфенола А в течение 1,5 часов нагревают в не инертизированной стеклянной трубке, находящейся в термостатированной масляной бане с температурой 160°С. Сверху стеклянная труба открыта. Через 1,5 часа измеряют цвет расплавленного бисфенола А в соответствии со шкалой Гейзена.

Определение стойкости к изменению цвета бисфенола А в виде чешуек.

Испытанию подвергают очищенный предлагаемым и известным способами бисфенол А. В условиях дневного освещения 150 г чешуек бисфенола А в течение 96 часов подвергают непрерывному воздействию атмосферы подаваемого со скоростью примерно 100 мл/час чистого кислорода в стеклянной колбе емкостью 500 мл. При этом у всех чешуек бисфенола А, очищенного по прототипу, наблюдают более или менее заметное пожелтение. Очищенный же согласно изобретению бисфенол А и по истечении 96 часов не пожелтел.

Измерение поверхностного натяжения/определение пенообразования в растворе бисфенолята А натрия (сравнение очищенного согласно изобретению и согласно прототипу бисфенола А).

Поверхностное натяжение определяют по методу drop-weight. Чешуйки бисфенола А подают в 14,5%-ный раствор бисфенолята А натрия с избытком гидроксида натрия, равным 0,2% (указанный предел установлен заявителем), и растворяют. Чешуйки бисфенола А (очищенного согласно изобретению и прототипу) подвергают направленному на определение пенообразования испытанию в тех же условиях. Очищенный согласно изобретению бисфенол А имеет самые высокие значения по поверхностному натяжению и самые низкие значения по пенообразованию.

Непрерывная перегонка бисфенола А.

В результате осуществляемой в нижеуказанных условиях непрерывной, двухстадийной перегонки получают бисфенол А чистотой 99,98 - 99,99% (показатель цвета по Гейзену < 5).

Режим перегонки:

1-я колонна:

приток: 400 мл/час; флегма/отбор: 0,5; отбор кубового продукта: 20 мл/час; теплоноситель Дюши: 250°С.

2-я колонна:

флегма/отбор: 10; отбор кубового продукта: 360 мл/час; продукт перегонки: 20 мл/час; теплоноситель Дюши: 240°С.

Перегонку проводят при рабочем давлении 2 - 3 мбар (202 - 210°С). Линии для подачи продукта нагревают до 160°С, а внутренняя температура колонн также составляет 160 °С. Температуру адиабатического кожуха для подогрева снижают с 250 до 165°С. Температура емкости для расплавления подаваемого на перегонку бисфенола А составляет 200 °С. Исходный бисфенол А промывают азотом и вакуумируют перед его подачей в первую колонну. При дозагрузке емкость должна содержать еще немного расплава.

### Формула изобретения:

1. Способ очистки бисфенола А с использованием перегонки, отличающийся тем, что перегонку проводят в две стадии при 220 - 250°С и 0,1-50,0 м бар в атмосфере инертного газа с отделением высококипящих компонентов, не подвергающихся перегонке компонентов и вызывающих неустойчивый режим компонентов на первой стадии, и низкокипящих компонентов на второй стадии, при этом перегонке подвергают бисфенол А в виде расплава, имеющий чистоту по меньшей мере 90% и содержание фенола менее 10%, а в процесс рециркулируют фракции, обогащенные низкокипящими компонентами, фенолом и высококипящими компонентами и имеющие содержание бисфенола А более 92%.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что фракции бисфенола А, обогащенные низкокипящими компонентами, выводят из процесса в максимальном количестве 5%, а фракции бисфенола А, обогащенные высококипящими компонентами - в максимальном количестве 10%.