

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公开说明书

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 37/20 (2006.01)

C07C 39/16 (2006.01)

[21] 申请号 200480015557.7

[43] 公开日 2006年7月5日

[11] 公开号 CN 1798718A

[22] 申请日 2004.4.14

[21] 申请号 200480015557.7

[30] 优先权

[32] 2003.6.4 [33] US [31] 10/250,107

[86] 国际申请 PCT/US2004/011504 2004.4.14

[87] 国际公布 WO2004/108641 英 2004.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.5

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 普拉莫德·S·孔巴尔

杰加迪什·撒普尔 巴拉特·辛

约翰·W·富尔默

普拉尚特·A·塔塔克

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

由异丙苯过氧化氢制备双酚 A 的综合工艺

[57] 摘要

在 CHP 转化成 BPA 方法的第一步和第二步中使用特定组合的催化剂 CHP 提供了高产量的 BPA 和低含量杂质，且不需要中间提纯步骤。在第一步中，CHP 在硫酸化金属氧化物催化剂例如硫酸化氧化锆存在下裂解产生苯酚和丙酮。在第二步中，将所产生的苯酚和丙酮，优选在未经中间提纯的情况下，进行反应产生 BPA，该反应是在包括阳离子交换树脂和硫醇或巯基链烷酸促进剂的阳离子交换树脂催化剂存在下进行的。

1. 一种双酚 A 的制备方法,包括以下步骤:
 - (a)在硫酸化金属氧化物酸催化剂存在下裂解异丙苯过氧化氢,以将该
5 异丙苯过氧化氢充分转化成含有苯酚和丙酮的裂解物质; 和
 - (b) 该裂解物质,优选是未经中间提纯,在含有阳离子交换树脂和硫醇
或巯基链烷酸促进剂的阳离子交换树脂催化剂存在下进行反应,以将该裂解
物质中的苯酚和丙酮充分转化成双酚 A。
2. 权利要求 1 中所述的方法, 其中步骤 (a) 中制得的裂解物质,未经
10 中间提纯,在步骤 (b) 中进行反应。
- 3.权利要求 1 或 2 中所述的方法,其中所述异丙苯过氧化氢的裂解步骤
在温度为 55 - 65°C 下进行。
- 4.权利要求 1 - 3 中任一项所述的方法, 还包括将苯酚添加到步骤 (a)
形成的裂解物质中或从步骤 (a) 形成的裂解物质中除去丙酮的步骤, 以便
15 达到丙酮: 苯酚的摩尔比为 1: 20 - 1: 10。
- 5.权利要求 4 中所述的方法, 其中得到的所述丙酮: 苯酚摩尔比为 1:
13。
6. 权利要求 1 - 5 中任一项所述的方法, 其中步骤 (b) 是在温度为 40
- 100°C 下进行。
- 20 7. 权利要求 1 - 6 中任一项所述的方法, 其中所述阳离子交换树脂催化
剂含有吡啶基乙基硫醇作为促进剂。
- 8.权利要求 7 中所述的方法, 其中所述阳离子交换树脂上担载的吡啶基
乙基硫醇的量为 20 - 70 重量%。
- 25 9. 权利要求 8 中所述的方法, 其中所述阳离子交换树脂上担载的吡啶
基乙基硫醇的量为 40 重量%。
10. 权利要求 1 - 9 中任一项所述的方法, 其中所述催化剂是硫酸化氧
化锆。

由异丙苯过氧化氢制备双酚 A 的综合工艺

5 发明背景

本申请涉及一种由异丙苯过氧化氢 (CHP) 制备双酚 A (BPA) 的综合工艺。

双酚 A 是用于制备聚碳酸酯树脂的重要反应物。制备 BPA 的一种已知方法包括将 CHP 催化裂解成苯酚和丙酮, 以及该苯酚和丙酮随后在酸性催化剂的存在下反应形成 BPA。已知多种催化剂可用于这两个步骤中的每个步骤。

利用均相催化剂例如硫酸来裂解 CHP 在实际中应用广泛。在各种固体酸催化剂上的 CHP 多相裂解也已经有报道, 例如, 美国专利 No. 5,824,622 公开了全氟化离子交换聚合物和金属氧化物的多孔微复合材料、二氧化硅网状构造物、以及金属氧化物和二氧化硅的网状构造物作为催化剂, 并且指出它们作为催化剂, 可用于例如烷基化脂族烃或芳族烃、分解有机氢过氧化物如 CHP、磺化或硝化有机化合物、以及烷氧基化羟基化合物。PCT 公开号 WO 03/002499 提到了类似的催化剂, 且证实了减小催化剂的粒度 (并由此增大了催化表面积) 可提高 CHP 分解的反应速率这一并不令人惊奇的结果, 并且建议 CHP 分解和 BPA 合成两者都使用相同的催化剂。可用于 CHP 裂解的其它催化剂包括固体酸催化剂例如沸石 β , 公开在美国专利 No. 4,490,565 中; Constraint Index 1-12 沸石, 例如 ZSM-5, 公开在美国专利 No. 4,490,566 中; 八面沸石, 公开在 EP-A-492807 中; 蒙脱石粘土, 公开在美国专利 No. 4,870,217 中; 在惰性载体例如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和氧化锆上具有磺酸官能度或杂多酸如 12-钨磷酸的离子交换树脂, 公开在美国专利 Nos. 4,898,995 中。其它适用于本发明的固体酸催化剂包括含有硫酸化过渡金属氧化物如硫酸化氧化锆和铁的氧化物或者铁和锰的氧化物那些催化剂, 如美国专利 No. 6,169,216 中所述; 以及那些含有铈和 IVB 族金属如锆的混合氧化物的催化剂, 如美国专利 No. 6,297,406 中所述。已知的其它固体酸催化剂包括用 VIB 族金属氧离子或氧化物改性的 IVB 族金属氧化物, 该改性是通过在至少 400°C 的温度下煅烧这些氧化物物质, 如美国

- 专利 No. 6,169,215 中所述。用 VIB 族金属的氧离子来改性 IVB 族金属氧化物赋予该材料酸官能度。IVB 族金属氧化物，特别是氧化锆的改性，采用了 VIB 族金属氧离子，特别是钨酸盐，被描述在美国专利 No. 5,113,034 中；以及描述在 K. Arata 和 M.Hino 的文章中，见 Proceedings of 9th International Congress on Catalysis, Volume 4, pages 1727-1735(1988)。所使用的大网络酸离子交换树脂的特征在于具有磺酸基，例如磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物交换树脂，例如那些市场上可购得的 Amberlyst-15, Amberlyst XN-1005, Amberlyst XN-1010, Amberlyst XN-1011, Amberlyst XN-1008 和 Amberlite 200。
- 10 对于催化由苯酚和丙酮形成 BPA，许多资料公开了使用阳离子交换树脂催化剂。例如，美国专利 No. 5,315,042 公开了用于此目的的离子交换树脂催化剂，例如磺化聚苯乙烯或磺化聚(苯乙烯二乙烯基苯)树脂。也指出了使用二价的硫化合物例如硫醇类和乙醇酸类来提高反应速率。具有部分磺酸基转化成硫醇官能度的磺化聚苯乙烯-二乙烯基苯离子交换树脂被
- 15 发现是比未改性树脂更好的催化剂(USP 3,172,916, USP 3,394,089)。在 120 - 180°C 使用涂覆了巯基胺的沸石也有报道(JP7420565)。Singh (Catal. Lett., 27(1992)431) 已经详细论述了在沸石催化剂例如 H-ZSM-5, H-mordenite, H-Y 和 RE-Y 上合成 BPA 与 Amberlyst-15 相比较，并且表明，大孔隙的沸石对于该方法是更具选择性的，虽然离子交换树脂比沸石活性更大。然而，
- 20 一般趋势显示，改性离子交换树脂是全世界用于优化双酚 A 产量的催化剂。也已经报道了使用弗里德尔-克拉夫茨催化剂来进行丙烯基卤化物和苯酚的烷基化作用以便合成 BPA (Fr. Demande 2,646,418, 1990)。在上述工艺中转化程度可达到 60%。一些专题论文提到了使用商品酸处理的粘土来用于双酚 A 的合成(Preparative Chemistry using Supported Reagents, Academic Press,
- 25 San Diego, CA., 1987, Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis, Ellis Horwood, Chechester, U.K., 1992)。Scriabine 等(美国专利 No. 2,923,744) 利用硫酸制备双酚 A，通过含量为基本装料量的 0.1 - 5% 重量的巯基链烷磺酸或盐或相应的磺酸酯来促进反应，以便促进丙酮和苯酚的缩合，这时其用量为总装料量的 0.1 - 5% 重量。硫酸的用量约为 2 摩尔/每摩尔丙酮。
- 30 该反应可在卤代烃溶剂中进行。Bottenbruch 等(美国专利 No. 4,996,373) 提出了一种在各种催化剂(包括磺酸树脂)存在的条件下，由羧基化合物

和苯酚在高压下制备二羟基芳基化合物的方法。已经公开了用于此用途的含有硫醇官能度的催化剂，例如用巯基化合物处理后的离子交换树脂。Meyer 等（美国专利 No. 4,387,251）提出了利用芳族磺酸作为缩合剂制备 4,4'-二羟基二苯基烷烃的方法。Jansen（美国专利 No. 2,468,982）提出了无水氯化氢和巯基链烷酸(其可通过缩硫醇与酮的反应在原位形成)作为缩合剂被共同用来制备双酚。Knebel 等（美国专利 No. 4,931,594）公开了使用大量磺酸树脂与未结合的 3-巯基丙酸混合来引起缩合作用的产生。在英国专利 1,185,223 提出了使用不溶性树脂、一种磺酸树脂和另外一种含有巯基的树脂的混合物来制备双酚。Randolph 等（美国专利 No. 5,212,206）公开了一种催化剂，其通过用二烷基氨基硫醇处理磺化离子交换树脂来制备。其它参考文献，关于磺酸离子交换树脂改性的代表性文献，包括 Wagner（美国专利 No. 3,172,916）。McNutt 等（美国专利 No. 3,394,089），Faler 等（美国专利 Nos. 4,455,409；4,294,995 和 4,396,728）；Heydenrich 等（美国专利 No. 4,369,293）；Berg 等（美国专利 No. 5,302,774）和 Maki 等（美国专利 No. 4,423,252）。反应催化剂通常包括连接到磺酸基的巯基官能团，其形式为亚磺酰氨基或磺酸铵盐。

发明概述

本发明提供一种催化剂的特定组合用于 CHP 转化成 BPA 的工艺的第一和第二步，其提供高产量的 BPA 和低产量杂质，不需要中间的提纯步骤。根据本发明方法，由 CHP 制备 BPA 的方法包括以下步骤：

- (a) 在固体硫酸化金属氧化物催化剂存在下裂解 CHP 产生苯酚和丙酮；和
- (b) 步骤 (a) 产生的苯酚和丙酮优选在未经中间提纯的情况下进行反应，该反应在阳离子交换树脂催化剂存在下进行，产生 BPA。

附图简述

- 图 1 表示根据本发明制备 BPA 的装置的第一实施方案的示意图。
- 图 2 表示根据本发明制备 BPA 的装置的第二实施方案的示意图。
- 图 3 表示用于提纯利用本发明方法制备的 BPA 的分离段的示意图。

发明内容

在本申请的说明书和权利要求书中，数值表示为整数值。可以理解为当数值表示与这些整数值相同的有效数字的数时，等于该整数值。

本发明提供一种由 CHP 开始制备 BPA 的方法。不同于先前方法，本发明中使用的催化剂组合可以不需要费时间和昂贵的中间提纯步骤就直接由 CHP 裂解物质合成 BPA。另外，在产物中对,对-双酚 (p-p) 与邻,对-双酚 (o-p) 的比例完全满足所需的 p-p 产物，其选择性超过 90%。

本发明方法的第一步是在固体硫酸化金属氧化物酸催化剂如硫酸化氧化锆存在的条件下裂解 CHP 来制备含有苯酚和丙酮的裂解物质。该裂解物质基本上没有羟基丙酮。该硫酸化金属氧化物催化剂是一种金属氢氧化物或金属氧化物，选自属于周期表 IV 族的这族金属中的几种金属的氢氧化物或氧化物，例如用硫酸根离子源（例如硫酸或更优选硫酸铵）硫酸化的钛、锆、铪、锗、锡、铅和铝或铁。由此所得固体酸催化剂的酸强度以哈密特酸度公式表示为 $H_0 < -12$ 并且硫含量为 0.5 - 10 重量%。因此，关于本发明中使用的固体酸催化剂，要求其具有的酸强度以哈密特酸度公式表示为 $H_0 < -12$ 并且硫含量为 0.5 - 10 重量%，理想的是 0.5 - 5 重量%。硫酸化金属氧化物催化剂可通过在硫酸根离子存在的条件下煅烧金属氢氧化物来制备。(Hino 和 Arata, JCS Chemical Communications, p. 1148, 1979; Kumbbar et al. in "Chemically Modified Oxide Surfaces", Ed. D.E. Leyden, Gordon and Breech, p.81, 1989)。

由异丙苯（工业 CHP）氧化而得的 CHP 通常包括大约 80% CHP，剩余部分是二甲基苄醇 (DMBA)、 α -甲基苯乙烯 (AMS)、异丙苯和苯乙酮。将该材料或者纯度相当或更高的 CHP 成分以及相对于 CHP 量为 10 - 100 重量%的丙酮一起添加到含有固体酸催化剂如硫酸化氧化锆或其它金属氧化物的反应器中。该反应器可以是间歇式、半连续或连续反应器。合适的催化剂加料量为基于进料总重量的 2 - 8 重量%，例如 5%。将温度保持在 45 - 85°C 的范围内，优选 55 - 65°C。反应进行的时间是足以将 CHP 充分转化成苯酚和丙酮。本领域技术人员都清楚地知道，具体的时间将取决于反应器的体积和催化表面积、温度以及其它的装置特定参数。类似地，在连续方法中，可以理解为反应时间是由反应器体积和流速来确定的。本申请中所使用的术语“充分转化”意思是至少为 90%，优选至少为 95% 的 CHP 转

化为苯酚和丙酮。

本发明方法的第二步是将由 CHP 裂解制得的苯酚和丙酮在阳离子交换树脂催化剂存在的条件下进行反应来制备双酚 A。该阳离子交换树脂催化剂包括阳离子交换树脂和硫醇加速剂或巯基链烷酸作为主体促进剂。

- 5 合适的阳离子交换树脂催化剂包括(但不限于)磺化苯乙烯二乙烯基苯共聚物交换树脂,例如那些在市场上可购得的 Amberlyst-15, Amberlyst XN-1005, Amberlyst XN-1010, Amberlyst XN-1011, Amberlyst XN-1008 和 Amberlite 200。优选该阳离子交换树脂是交联的,例如 1-25%是交联的。用于以下实施例的具体的阳离子交换树脂是微型网状凝胶型树脂,
- 10 Amberlyst XE-760 (XE-760) (Rohm & Hass)。

阳离子交换树脂催化剂的硫醇部分合适的是吡啶基乙基硫醇(PEM)或其它硫醇促进剂,如共同转让的美国专利 No. 6,534,686 中所述,将其在此引入作为参考。将硫醇载在催化剂上,担载量为 20-70 重量%、优选为 35-60%,更优选为 40-55%。

- 15 在第二步中,适当地调节裂解物质的组成以使丙酮和苯酚的摩尔比为 1: 35-1: 10,更优选为 1: 20-1: 10,并且最优选为 1: 13。将裂解物质引入含有阳离子交换树脂催化剂的第二反应器。该反应器可以是间歇式、半连续或连续反应器。将第二反应器的温度适当地保持在 40-100°C,更优选为 60-85°C,最优选为 75°C 持续一段时间,这段时间足以将丙酮、裂解
- 20 物质中的控制反应物充分转化成双酚 A。本领域技术人员都清楚地知道的是具体的时间将取决于反应器的体积和催化表面积、温度以及其它的装置特定参数。本申请中所使用的术语“充分转化”意思是至少为 90%,优选至少为 95%的丙酮转化为 BPA。在该方法的第二步中,合适的催化剂担载量为总进料量的 1-10 重量%,优选为 3-7%,最优选为大约 5%。

- 25 本发明方法可以适当地在本发明的装置或设备中实施。图 1 和 2 表示这种设备的两个可替换实施方案的示意图。如图 1 和 2 所示,含 CHP 和丙酮的贮器 10 通过管线 11 连接到反应器 12。反应器 12 中装有包含固体酸催化剂例如硫酸化氧化锆的催化剂床 13。来自反应器 12 的产物经过管线 14 回收并且通过一个调节丙酮: 苯酚摩尔比到理想水平的调节系统。在图 1 中,
- 30 该系统是提供补充苯酚的补给线 15。在图 2 中,该系统是闪蒸塔 25, 其将丙酮从反应器 12 中制得的裂解物质中除去以达到理想的丙酮: 苯酚摩尔比。

在通过了用于调节丙酮:苯酚摩尔比的系统之后,将裂解物质经过管线 16 输送到装有阳离子交换树脂催化剂 18 的第二反应器 17。经过管线 19 从第二反应器 17 中回收粗 BPA, 并且如果需要, 可以将其进一步提纯。

图 3 表示适用于进一步提纯粗 BPA 的分离段。如图所示, 粗 BPA 流 30 通过连续蒸馏塔 31, 32, 33 和 34 进料。在第一蒸馏塔 31 中, 高挥发性杂质例如亚异丙基丙酮、乙醛、丙酮等被除去。在第二蒸馏塔 32 中, 苯酚和异丙苯被回收并且能够根据需要重新利用。在第三蒸馏塔 33 中, 粗对枯基酚 (PCP)、 α -甲基苯乙烯的二聚物被除去。在最终的蒸馏塔 34 中, 蒸馏馏分是 BPA。将蒸馏 BPA 进料到熔体结晶设备 35, 经过线 36 可从该结晶设备中回收纯 BPA。

现在将参考以下的非限制性例子来进一步描述本发明。

实施例 1

将在 600°C 流动空气中煅烧了 3 小时的市售硫酸化氧化锆 (MEL Chemicals - X20999/01:S019270, Engelhard - ZrO530E1/16) 用作催化剂。

将 25.3 克工业 80% CHP (分析为 81% CHP, 8.7% DMBA, 1.36% α -甲基苯乙烯, 0.7% 苯乙酮和 7.2% 异丙苯) 在 55°C 缓慢地加入 16.33 ml 丙酮与 1.658g 硫酸化氧化锆的混合物中。对添加过程进行控制以便将反应温度保持在不高于 65°C。在完成 CHP 的添加之后, 将该混合物在 55°C 另外搅拌半个小时并且利用气相色谱法对成品进行分析。基于 CHP, 所得苯酚产量为 98%。

将 5g 上述反应混合物添加到 55.188 gm 苯酚(以将混合物中丙酮与苯酚的摩尔比调节到 1: 13)和在 XE-760 阳离子交换树脂上的 3g 40% PEM 的混合物中, 温度为 75°C。将该反应混合物在该温度下保持 12 小时并且通过 GC 进行分析。基于 CHP, p,p-BPA 的产量为 94%, p,p 与 o-p 比率为 97%。

实施例 2

在 CHP 分解条件下(该条件包括温度约为 50 - 90°C., 压力为 0 - 10psig, 以及 WHSV 为 0.1 - 2hr⁻¹) 将 CHP (分析为 81 wt.% CHP, 8.7% DMBA, 1.36%AMS, 0.7% 苯乙酮和 7.2% 异丙苯) 与丙酮的混合物 (CHP: 丙酮体积比为 1.5:1) 通过位于催化剂床上一点的进口引入, 以提供含有苯酚和丙酮

的产物。该催化剂床是硫酸化氧化锆催化剂的填充层。该催化剂是颗粒形式，通常，其尺寸范围为 400 - 600 μ ，以使该催化剂床空隙率便于使液体流下该床。投产时间超过 24 小时，所得苯酚的产量大于 95% (基于 CHP)。

5 将 5g 上述反应混合物添加到 55.188 gm 苯酚(以将混合物调节到丙酮与苯酚的摩尔比为 1: 13)和在 XE-760 阳离子交换树脂上的 3g 40% PEM 混合物中，温度为 75 $^{\circ}$ C。将该反应混合物在该温度下保持 12 小时并且通过 GC 进行分析。所得 p,p-BPA 的产量为 92.1% (基于 CHP) 以及 p,p 与 o-p 比率为 96%。

10 实施例 3

在相同的操作条件下重复实施例 1 的方法，但是这次是将 0.602g 的 3-巯基丙酸 (3-mpa) 用作主体促进剂和 3g XE-760 一起作为合成 BPA 的催化剂。所得 p,p-BPA 的摩尔产量为 89.2% (基于 CHP) 并且 BPA 的 p,p 与 o-p 比率为 95%。

15

对比例 1

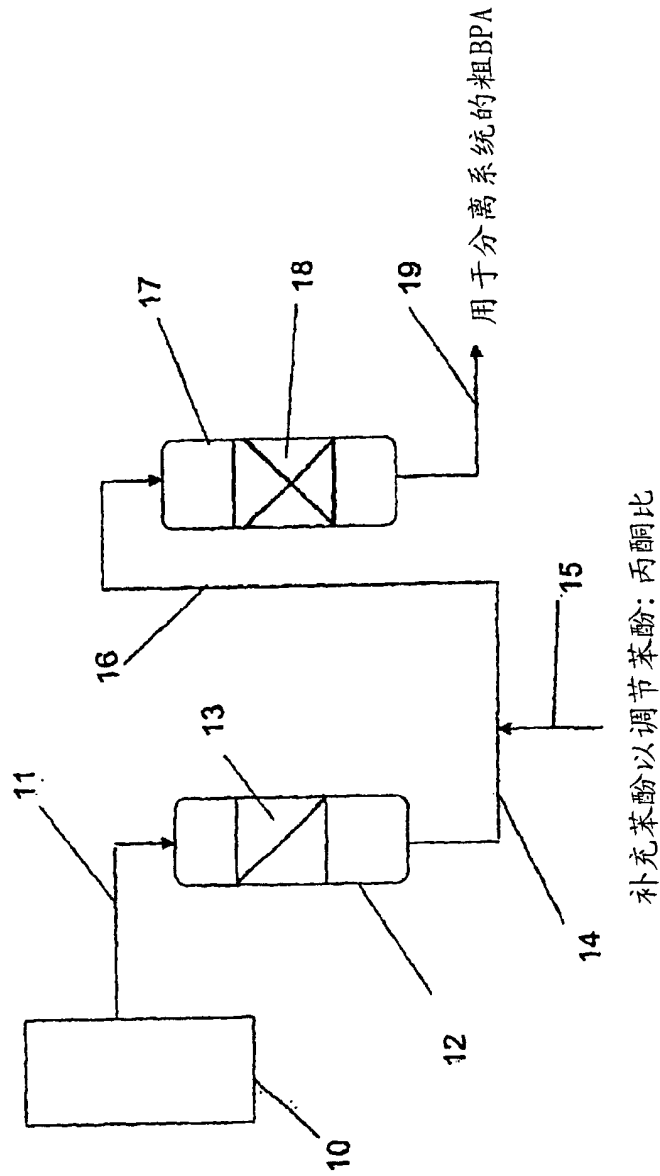
进行实施例 1 的实验，除了使用 2g XE-760 (Rohm 和 Hass) 来代替硫酸化氧化锆作为 CHP 裂解催化剂以及在合成 BPA 的第二步中使用 3gm XE-760 来代替 XE-760 上的 40% PEM 作为催化剂。所得 p,p-BPA 的摩尔产
20 量为 50.9% (基于 CHP) 以及 p,p 与 o-p 比率为 88.97%。

对比例 2

进行实施例 1 的实验，除了使用硫酸 (300ppm) 来代替硫酸化氧化锆作为 CHP 裂解催化剂，得到了相当的选择性，但是基于 CHP 的 p,p-BPA 产
25 量仅为 18.45%。

对比例 3

在相同的操作条件下重复实施例 1 的方法，但是这次用于 CHP 裂解的催化剂是 2.0g Amberlyst XE-760 (Rohm & Hass)，苯酚产量为 95%，而所
30 得 p,p-BPA 的摩尔产量为 85.4% (基于 CHP) 以及 BPA 的 p,p 与 o-p 比率为 97.3%。



补充苯酚以调节苯酚:丙酮比

图 1

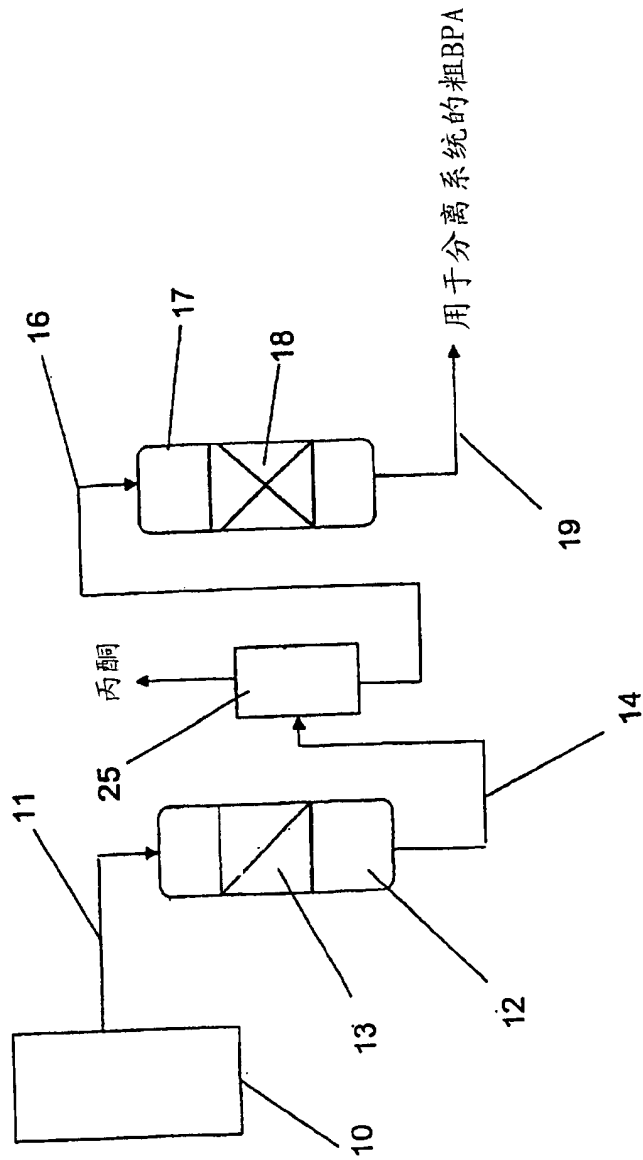


图 2

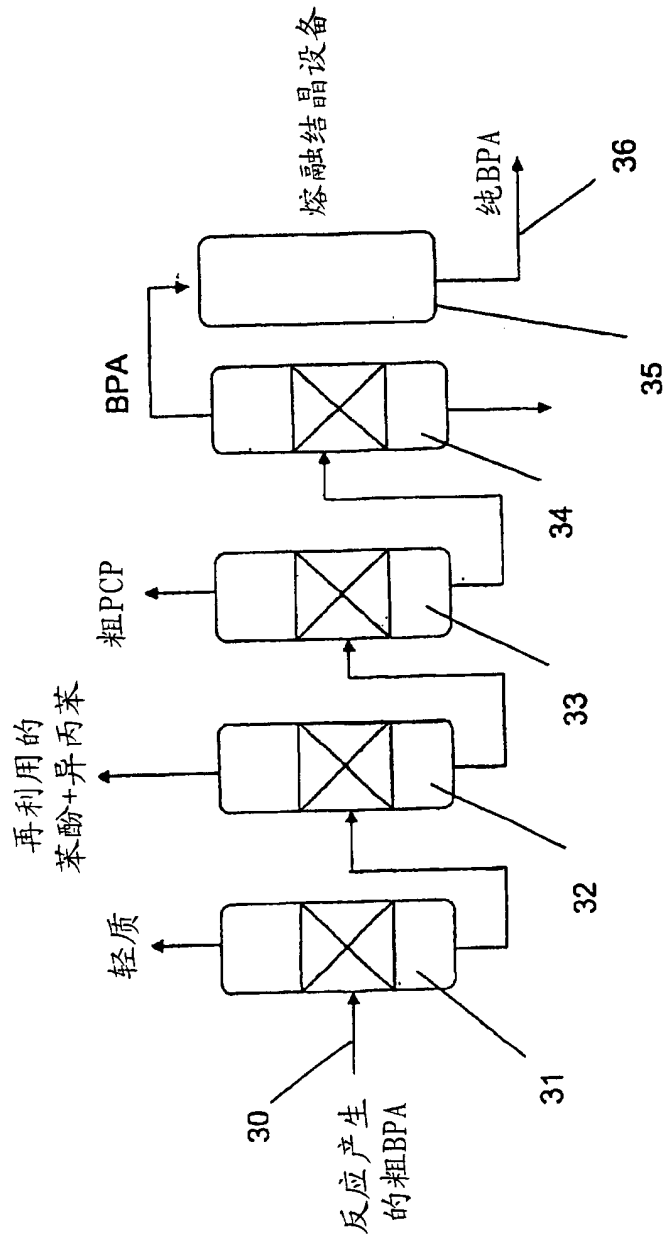


图 3