



(51) МПК
C07C 39/16 (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01)
C07C 37/74 (2006.01)
C07C 37/82 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C07C 37/20 (2023.02); C07C 37/74 (2023.02); C07C 37/82 (2023.02); C07C 39/16 (2023.02); B01D 15/363 (2023.02)

(21)(22) Заявка: **2021105491, 04.09.2019**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.09.2019

Дата регистрации:
04.07.2023

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.09.2018 US 62/727,230

(43) Дата публикации заявки: **05.10.2022** Бюл. № 28

(45) Опубликовано: **04.07.2023** Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: **05.04.2021**

(86) Заявка РСТ:
US 2019/049462 (04.09.2019)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2020/051186 (12.03.2020)

Адрес для переписки:
**107045, Москва, Даев переулок, д. 20, ООО
 "Иванов, Макаров и Партнеры"**

(72) Автор(ы):

ПАЛМЕР, Дэвид (US)

(73) Патентообладатель(и):

БЭДЖЕР ЛАЙСЕНСИНГ ЛЛС (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: **JP 2000229899 A, 22.08.2000. US
 4766254 A, 23.08.1988. RU 2619461 C2, 16.05.2017.
 EP 1985602 A1, 29.10.2008. US 6653513 B1,
 25.11.2003.**

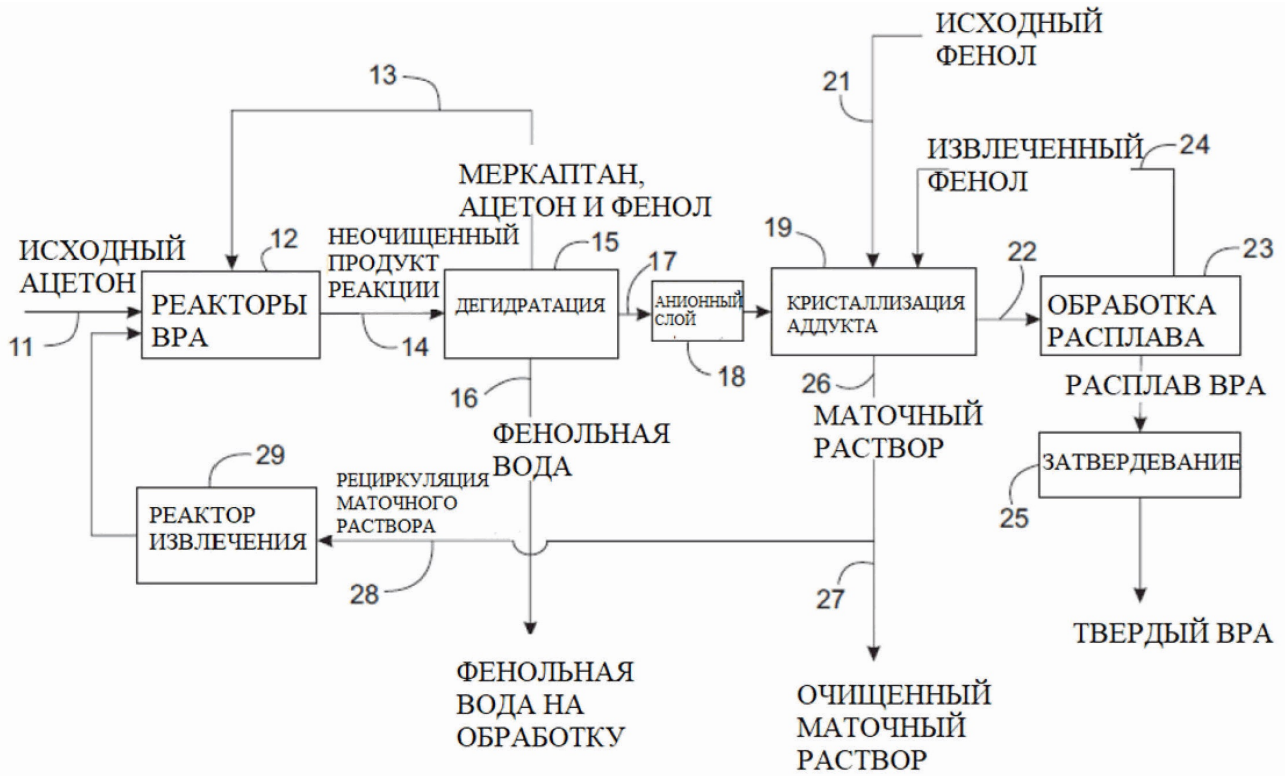
(54) **Способ получения бисфенола-А**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам очистки бисфенолов. Предложен способ получения бисфенола-А, включающий реакцию ацетона и фенола в присутствии каталитической системы, содержащей кислотный гетерогенный катализатор и промотор катализатора, в котором присутствует по меньшей мере одно органическое серосодержащее соединение, с получением выходящего из реактора потока, содержащего бисфенол-А, воду, непрореагировавший ацетон, непрореагировавший фенол и по меньшей мере часть промотора катализатора. По меньшей мере

часть выходящего из реактора потока дистиллируют, чтобы удалить воду, промотор катализатора и непрореагировавший ацетон, и получают остаточный поток, содержащий бисфенол А. По меньшей мере часть остаточного потока затем вводят в контакт с основной анионообменной смолой, чтобы получить очищенный поток, из которого извлекают бисфенол-А. Предложенный способ позволяет улучшить удаление полисульфокислот, вымытых из кислотного гетерогенного катализатора, из получаемого бисфенола-А. 11 з.п. ф-лы, 4 ил., 6

пр.



Фиг. 1

RU 2799337 C2

RU 2799337 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 39/16 (2006.01)
C07C 37/20 (2006.01)
C07C 37/74 (2006.01)
C07C 37/82 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C07C 37/20 (2023.02); *C07C 37/74* (2023.02); *C07C 37/82* (2023.02); *C07C 39/16* (2023.02); *B01D 15/363* (2023.02)

(21)(22) Application: **2021105491, 04.09.2019**

(24) Effective date for property rights:
04.09.2019

Registration date:
04.07.2023

Priority:

(30) Convention priority:
05.09.2018 US 62/727,230

(43) Application published: **05.10.2022 Bull. № 28**

(45) Date of publication: **04.07.2023 Bull. № 19**

(85) Commencement of national phase: **05.04.2021**

(86) PCT application:
US 2019/049462 (04.09.2019)

(87) PCT publication:
WO 2020/051186 (12.03.2020)

Mail address:
**107045, Moskva, Daev pereulok, d. 20, OOO
"Ivanov, Makarov i Partnery"**

(72) Inventor(s):
PALMER, Devid (US)

(73) Proprietor(s):
BEDZHER LAJSENSING LLS (US)

(54) **METHOD OF OBTAINING BISPHENOL-A**

(57) Abstract:

FIELD: water purification.

SUBSTANCE: method of producing bisphenol-A that includes the reaction of acetone and phenol in the presence of a catalytic system containing an acidic heterogeneous catalyst and a catalyst promoter, in which at least one organic sulfur-containing compound is present, to obtain an effluent from the reactor containing bisphenol-A, water, unreacted acetone, unreacted phenol, and at least a portion of a catalyst promoter is proposed. At least a portion of the reactor effluent is distilled to remove water, catalyst promoter, and

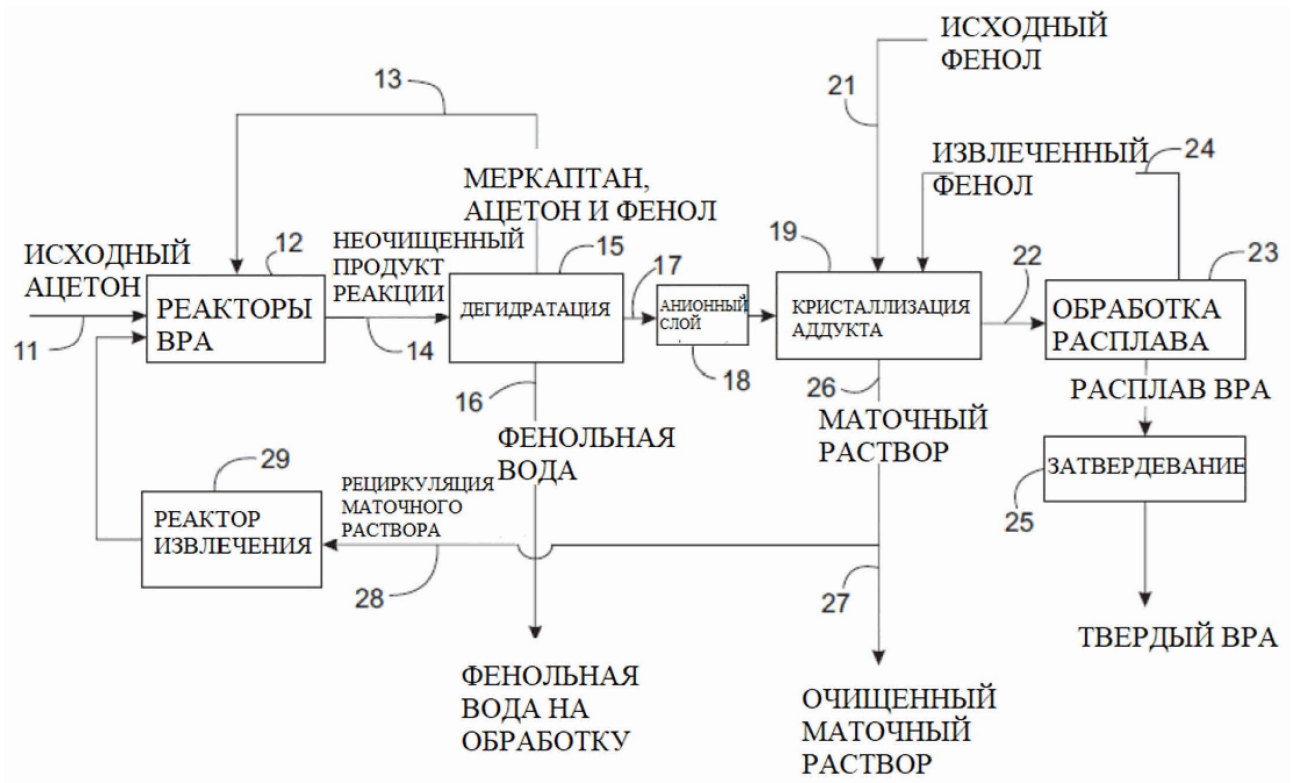
unreacted acetone, and a bottom stream containing bisphenol A is obtained. At least a portion of the remaining flow is then introduced to contact with the main anion exchange resin to obtain purified flow from which bisphenol-A is extracted.

EFFECT: proposed method improves the removal of polysulfonic acids washed out from the heterogeneous acid catalyst from the obtained bisphenol-A.

11 cl, 4 dwg, 6 ex

RU 2 799 337 C2

RU 2 799 337 C2



Фиг. 1

RU 2799337 C2

RU 2799337 C2

Область техники настоящего изобретения

[0001] Настоящее изобретение относится к способу получения бисфенола-А.

Уровень техники настоящего изобретения

[0002] Бисфенол-А (ВРА), также известный как 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан или пара,пара-дифенилолпропан (p,p-ВРА), представляет собой важное в промышленном отношении соединение, используемое для получения поликарбонатов, а также других технологических термопластических и эпоксидных смол. Бисфенол-А производят в промышленности посредством конденсации ацетона и фенола, и, по существу, производство ВРА является крупнейшим потребителем фенола. Эта реакция может происходить в присутствии сильной гомогенной кислоты, такой как хлористоводородная кислота, серная кислота или толуолсульфоновая кислота, или в присутствии гетерогенного кислотного катализатора, такого как сульфонирующая ионообменная смола. В последние годы кислотные ионообменные смолы завоевали подавляющее преимущество в качестве катализаторов, выбираемых для реакции конденсации в производстве бисфенола, и сильноокислые сульфонируемые полистирольные ионообменные смолы оказываются особенно пригодными для применения в данном отношении.

[0003] В промышленной практике преобладают две различные технологии получения бисфенолов с применением гетерогенных кислотных катализаторов. Согласно одной технологии вспомогательный промотор катализатора свободно циркулирует в реакторе с исходными реагентами. Эту технологию используют для повышения селективности и/или активности реакции. В этой технологии в качестве свободно циркулирующего вспомогательного промотора катализатора, как правило, используется алкантиол, такой как метилмеркаптан или этилмеркаптан, или меркаптокарбоновая кислота, такая как 3-меркаптопропионовая кислота. Кислотные активные центры смолы остаются доступными, поскольку они, как правило, не связаны с промотором. Это обеспечивает гибкость регулирования оптимальной концентрации промотора в данных конкретных условиях рассматриваемой реакции.

[0004] Согласно второй технологии, чтобы использовать гетерогенные кислотные катализаторы в получении бисфенолов, катализатор подвергают модификации посредством введения вспомогательных каталитических агентов, таких как триазолидины и аминотиолы, в некоторые кислотные активные центры катализатора. Например, меркаптогруппы промотора могут связываться со скелетными сульфонатными ионами катионообменной смолы посредством ковалентных или ионных связей с участием атомов азота. Для технологии с неподвижным промотором необходимость непосредственного обращения с промоторами и их обработки проявляется в меньшей степени, чем в технологии со свободно циркулирующим промотором, но при этом значительно снижается возможность усовершенствования способа посредством дифференциальной обработки смолы и промотора.

[0005] В число требований к ВРА, особенно в случае его применения в получении поликарбонатов, входят термическая устойчивость и высокая чистота вследствие строгих условий оптической прозрачности и цвета для конечного применения. Таким образом, как известно, например, из патента США №5,124,490, введение технологических потоков ВРА в контакт с основным анионообменным слоем улучшает цвет и термическую устойчивость ВРА в качестве продукта посредством удаления следовых количеств кислоты, высвобождающейся из сильноокислой сульфонирующей ионообменной смолы, используемый в качестве катализатора в реакции конденсации ацетона и фенола.

[0006] Хотя обработка с применением основной анионообменной смолы оказывается эффективной в очистке технологических потоков ВРА, если эти технологические потоки также содержат остаточный промотор, представляющий собой меркаптан, такой как метилмеркаптан или этилмеркаптан, обнаружено, что введение в контакт с основной анионообменной смолой может превращать меркаптан в диметил сульфид, диметилдисульфид, диэтилдисульфид, сероводород или другие соединения серы. В результате этого происходит неэкономичная потеря промотора, представляющего собой меркаптан, а также требуются дополнительные технологические стадии для удаления нежелательных соединений серы.

[0007] Таким образом, существует потребность в улучшенном способе очистки технологических потоков ВРА, получаемых с применением гетерогенных кислотных катализаторов, промотированных органическими серосодержащими соединениями.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

[0008] Согласно настоящему изобретению обнаружено, что для осуществления преимуществ качества в результате контакта с анионообменным слоем без потери меркаптанового промотора выходящий из реактора поток ВРА следует сначала подвергать дистилляции для удаления меркаптанового промотора и непрореагировавшего ацетона перед введением в контакт с анионообменным слоем. Кроме того, чтобы довести до максимума улавливание следовых количеств кислоты, контакт с анионообменным слоем предпочтительно должен происходить перед тем, как дистиллированный поток будет подвергнут кристаллизации или обработан другими способами для извлечения ВРА.

[0009] Таким образом, согласно одному аспекту настоящее изобретение представляет собой способ получения бисфенола-А, причем этот способ включает:

(а) реакцию ацетона и фенола в присутствии каталитической системы, содержащей кислотный гетерогенный катализатор и промотор катализатора, в котором присутствует по меньшей мере одно органическое серосодержащее соединение, с получением выходящего из реактора потока, содержащего бисфенол-А, воду, не прореагировавший ацетон, непрореагировавший фенол и по меньшей мере часть промотора катализатора;

(b) дистилляцию по меньшей мере части выходящего из реактора потока для удаления воды, промотора катализатора и непрореагировавшего ацетона и получения остаточного потока, содержащего бисфенол А;

(с) введение по меньшей мере части остаточного потока в контакт с основной анионообменной смолой для получения очищенного потока; и

(d) извлечение бисфенола-А из очищенного потока.

Краткое описание фигур

[0010] На фиг. 1 представлена упрощенная технологическая схема способа получения бисфенола-А согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения.

[0011] На фиг. 2 представлен график, иллюстрирующий изменение в зависимости от продолжительности работы концентрации диэтилдисульфида (DEDS) в продукте, полученном в примере 1 с применением 10 г (в пересчете на сухое вещество) анионообменной смолы Lewatit® MP 62 WS при температуре, составляющей 90°C, 110°C и 120°C.

[0012] На фиг. 3 представлен график, иллюстрирующий изменение в зависимости от продолжительности работы концентрации диэтилдисульфида (DEDS) в продукте, полученном в примере 1 с применением различных количеств анионообменной смолы Lewatit® MP 62 WS при температуре 90°C.

[0013] На фиг. 4 представлен график, иллюстрирующий изменение в зависимости от

продолжительности работы концентрации диэтилдисульфида (DEDS) в продукте, полученном в примере 1 с применением 10 г (в пересчете на сухое вещество) анионообменной смолы Lewatit® MP 62 WS и 10 г (в пересчете на сухое вещество) анионообменной смолы Amberlyst™ A26, в обоих случаях при температуре 90°C.

5 Подробное раскрытие вариантов осуществления настоящего изобретения
[0014] Настоящее изобретение относится к получению бисфенола-А (BPA) посредством конденсации ацетона с фенолом в присутствии каталитической системы, содержащей кислотный гетерогенный катализатор и промотор катализатора, в котором присутствует по меньшей мере одно органическое серосодержащее соединение. В
10 результате конденсации выходящий из реактора поток содержит продукт, представляющий собой неочищенный BPA, обычно содержащий примеси кислоты, которая высвобождается из катализатора, воду, по меньшей мере часть промотора катализатора и, как правило, непрореагировавший ацетон и фенол. В частности, настоящее изобретение предлагает простой и эффективный способ очистки продукта
15 BPA, в результате которой улучшается его цвет и термическая устойчивость, и при этом сокращается до минимума потеря промотора катализатора, присутствующего в выходящем из реактора потоке.

[0015] Для осуществления конденсации ацетона и фенола в целях получения BPA в соответствии с настоящим изобретением может быть использована любая известная
20 реакционная система. Как правило, ацетон и фенол реагируют в реакционной зоне в периодическом или непрерывном режиме при температуре, составляющей от приблизительно 20°C до приблизительно 130°C, предпочтительно от приблизительно 50°C до приблизительно 90°C.

[0016] Условия давления не ограничены определенным образом, и реакция может
25 происходить при давлении на уровне атмосферного, ниже атмосферного или выше атмосферного давления. Однако оказывается предпочтительным проведение реакции без какого-либо создаваемого внешнего давления или при достаточном давлении, которое позволяет реакционной смеси проходить через слой катализатора или обеспечивает восходящий поток реакционной смеси в вертикальном реакторе, или
30 поддерживает содержимое реакционного резервуара в жидком состоянии, если реакция происходит при температуре выше нормальной температуры кипения любого ингредиента. Давление и температура должны быть установлены на таком уровне, при котором реагирующие вещества остаются в жидкой фазе в реакционной зоне. Температура может превышать 130°C, но она не должна быть настолько высокой,
35 чтобы разлагался какой-либо из ингредиентов в реакционном резервуаре, и она должна быть настолько высокой, чтобы разлагался продукт реакции, или активировался синтез нежелательных побочных продуктов в существенном количестве.

[0017] Реагирующие вещества поступают в реакционную зону в таких условиях, которые обеспечивают молярный избыток фенола по отношению к ацетону. Например,
40 молярное соотношение фенола и ацетона составляет предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2:1, предпочтительнее по меньшей мере приблизительно 4:1 и вплоть до приблизительно 25:1.

[0018] Реакцию конденсации проводят в присутствии кислотного гетерогенного катализатора, промотируемого по меньшей мере одним органическим серосодержащим
45 соединением. Подходящие катализаторы представляют собой молекулярные сита, частично нейтрализованные и несольбилизованные соли гетерополикислот и кислотные катионообменные смолы. Предпочтительные катализаторы конденсации представляют собой катионообменные смолы и, в частности, смолы, имеющие

катионообменную емкость, составляющую по меньшей мере приблизительно 0,5 и предпочтительнее более чем приблизительно 4,0 мэкв/г сухой массы. Особенно предпочтительными являются сульфонированные катионообменные смолы, такие как сульфонированные сополимеры стирола и дивинил бензол а, сульфонированные сшитые полимеры стирол, смолы на основе фенолформальдегидсульфоновой кислоты, смолы на основе бензолформальдегидсульфоновых кислот, смолы на основе перфторированных сульфоновых кислот и аналогичные материалы. В их число входят смолы, продаваемые под товарными наименованиями, такими как Amberlite или Amberlyst (Rohm and Haas Co.), DOWEX (Dow Chemical Co.), Permutit QH (Permutit Co.), Chempro (Chemical Process Co.), катализаторы под наименованиями Purolite, Lewatit® (LANXESS Deutschland GmbH), NAFION® (DuPont) и аналогичные материалы. Оказываются предпочтительными сильноокислые смолы на основе сульфонированных сополимеров стирола и дивинилбензола. Подходящие катионообменные смолы получают, используя сульфонированный полимеризованный мономер стирола, который подвергают сшиванию, используя от приблизительно 1% до приблизительно 8% дивинилбензола (смолы). Конкретные примеры подходящих сульфонированных смол представляют собой Amberlyst® 131, Lewatit® K-1221, Purolite® CT-122, Purolite® CT-124, Diaion™ SK104H, Tulsion® 38 и Dowex® 50WX4.

[0019] Каталитическая система для конденсации также содержит по меньшей мере один органический серосодержащий промотор, в котором, как правило, содержится по меньшей мере одна тиоловая группа S-H. Такие тиоловые промоторы могут быть присоединены ионными или ковалентными связями к гетерогенному кислотному катализатору, или они могут не быть присоединены к гетерогенному кислотному катализатору, но добавлены отдельно в реакцию конденсации. Неограничительные примеры связанных промоторов представляют собой меркаптоалкилпиридины, меркаптоалкиламины, тиазолидины и аминотиолы. Неограничительные примеры несвязанных промоторов представляют собой алкил меркаптаны, такие как метилмеркаптан (MeSH) и этилмеркаптан, меркаптокарбоновые кислоты, такие как меркаптопропионовая кислота, и меркаптосульфоновые кислоты.

[0020] Количество органического серосодержащего промотора, используемого в каталитической системе, зависит от конкретного используемого кислотного гетерогенного катализатора. Однако, как правило, органический серосодержащий промотор используют в количестве, составляющем от 2 до 30 мол. %, в том числе от 5 до 20 мол. % в пересчете на кислотные группы (сульфоновые группы) в кислотном ионообменнике.

[0021] Когда несвязанный тиоловый промотор представляет собой метилмеркаптан, и карбонильное соединение представляет собой ацетон, в присутствии кислотного катализатора образуется 2,2-бис(метилтио)пропан (ВМТР). В присутствии гидролизующего агента ВМТР диссоциирует в реакционной зоне на метилмеркаптан и ацетон, и при этом ацетон конденсируется с фенолом, образуя ВРА. Подходящий гидролизующий агент представляет собой воду, которая может быть введена в любой из впусков исходных материалов или непосредственно в реакционную зону, или она может быть получена на месте применения посредством реакции конденсации между карбонильным соединением и фенольным соединением. Молярное соотношение воды и промотора катализатора ВМТР, составляющее от приблизительно 1:1 до приблизительно 5:1, является достаточным для соответствующего гидролиза промотора катализатора ВМТР. Это количество воды получают на месте применения в типичных условиях реакции. Таким образом, не требуется введение дополнительной воды в

реакционную зону, хотя вода может быть необязательно добавлена, если это желательно.

[0022] В качестве реакционной зоны может быть использован любой подходящий реактор. Реакция может происходить в единственном реакторе или во множестве реакторов, соединенных последовательно или параллельно. Реактор может представлять собой реактор противоточного смешения или реактор идеального вытеснения, реакция может быть проведена в непрерывном или периодическом режиме, и реактор может быть ориентирован таким образом, чтобы производить восходящий поток или нисходящий поток. В случае проточной системы с неподвижным слоем объемная скорость жидкой смеси исходных материалов, поступающей в реактор, обычно составляет от 0,2 до 50 ч⁻¹. Хотя в случае системы периодического действия с взвешенным слоем количество используемой сильноокислой ионообменной смолы является переменным в зависимости от температуры и давления реакция, оно обычно составляет от 20 до 100% по массе по отношению к смеси исходных материалов. Продолжительность реакции обычно составляет от 0,5 до 5 часов.

[0023] Основные продукты реакции конденсации представляют собой желательный изомер бисфенола (бисфенол-А) и воду наряду с разнообразными побочными продуктами, включая другие изомеры дифенилолпропана, такие как 2-(4-гидроксифенил)-2-(2-гидроксифенил)пропан или о,р-ВРА, трисфенолы и другие примеси, такие как хроманы и инданы. Кроме того, выходящий из реактора конденсации поток также содержит не прореагировавший фенол и непрореагировавший ацетон, а также по меньшей мере часть органического серосодержащего промотора.

[0024] Выходящий из реактора поток неочищенных продуктов конденсации также содержит следовые количества групп полисульфоновых кислот, которые высвобождаются из сульфонируемого ионообменного катализатора в течение реакции конденсации. Указанные группы полисульфоновых кислот могут вызывать разложение расплавленного продукта ВРА, усиление цвета расплава и уменьшение термической устойчивости продукта ВРА, в частности, в приложениях, в которых требуется высокая степень прозрачности поликарбоната. Указанные эффекты могут быть ослаблены посредством введения выходящего из реактора неочищенного потока в контакт с основной анионообменной смолой. Однако было обнаружено, что хотя обработка с применением основной анионообменной смолы является эффективной для удаления кислотных групп из технологических потоков ВРА, если в этих технологических потоках также содержится остаточный меркаптановый промотор, обработка также превращает меркаптан в диметил сульфид, диметилдисульфид, диэтилдисульфид, сероводород или другие соединения серы. В результате этого происходит неэкономичная потеря меркаптанового промотора, а также требуются дополнительные технологические стадии для удаления любых соединений серы.

[0025] Для решения этой проблемы в переработке неочищенного потока, выходящего из реактора конденсации перед любым контактом с основной анионообменной смолой осуществляют дистилляцию для удаления по меньшей мере части промотора катализатора, непрореагировавшего ацетона, непрореагировавшего фенола и воды из неочищенного потока, выходящего из реактора, и получения остаточного потока, содержащего фенол, ВРА, другие изомеры дифенилолпропана, трисфенолы и любые другие тяжелые побочные продукты. Дистилляцию неочищенного потока, выходящего из реактора конденсации, целесообразно проводить при температуре от 155 до 185°C и абсолютном давлении от 50 до 85 кПа.

[0026] По меньшей мере часть промотора катализатора, непрореагировавшего ацетона и непрореагировавшего фенола, которые удаляют на стадии дистилляции,

предпочтительно возвращается в реакцию конденсации.

[0027] Остаточный поток, который остается после стадии дистилляции, как правило, содержит менее чем 1000 ч./млн. по массе воды, в том числе менее чем 100 ч./млн. по массе воды, менее чем 500 ч./млн. по массе ацетона, в том числе менее чем 50 ч./млн. по массе ацетона, и менее чем 100 ч./млн. по массе серосодержащего промотора катализатора, в том числе менее чем 10 ч./млн. по массе серосодержащего промотора катализатора. Остаточный поток затем вводят в контакт с основной анионообменной смолой для снижения содержания кислотных групп, которые высвобождаются из сильноокислого сульфонированного ионообменного катализатора конденсации, и получают очищенный поток. Введение в контакт с основной анионообменной смолой проводят при температуре от 80 до 120°C, например, посредством пропускания нисходящего остаточного потока через слой основной анионообменной смолы. Подходящая анионообменная смола может представлять собой сильноосновную или слабоосновную анионообменную смолу, предпочтительно слабоосновную анионообменную смолу, содержащую первичные, вторичные или третичные аминогруппы. Примеры имеющихся в продаже основных анионообменных смол представляют собой Lewatit® MP 62, Amberlyst™ A21, Amberlyst™ A26, и Diaion™ WA-21.

[0028] Для извлечения желательного продукта ВРА из получаемого в результате очищенного потока может быть использован любой способ, известный специалистам в данной области техники. Один предпочтительный способ извлечения ВРА представляет собой кристаллизацию. Способ кристаллизации может представлять собой одну из нескольких известных технологий очистки ВРА, предпочтительно кристаллизацию эквимолярного аддукта с фенолом. Образующиеся кристаллы затем отделяют от маточного раствора посредством фильтрования или центрифугирования. Отделенный маточный раствор затем возвращают в реактор конденсации. Согласно одному варианту осуществления маточный раствор отдельно вводят в контакт с сильноокислым сульфонированным ионообменным катализатором реакции для превращения примесей, в частности, других изомеров дифенилолпропана, в ВРА перед тем, как продукт реакции возвращается в реактор конденсации.

[0029] На фиг. 1 представлен способ согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, в котором свежий ацетон поступает через трубопровод 11 в реактор конденсации 12, который также принимает посредством рециркуляции ацетон, фенол и органический серосодержащий промотор через трубопровод 13. Реактор конденсации 12 содержит кислотный гетерогенный катализатор, который предпочтительно представляет собой сульфонированную ионообменную смолу, и работает в таких условиях, что ацетон и фенол реагируют, образуя продукты реакции конденсации, в том числе ВРА и воду, наряду с разнообразными побочными продуктами, включая другие изомеры дифенилолпропана, трисфенолы и тяжелые примеси, такие как хроманы и инданы.

[0030] Из реактора конденсации 12 вытекает выходящий поток, который содержит продукты реакции конденсации, а также непрореагировавший ацетон и фенол и по меньшей мере часть промотора катализатора и поступает через трубопровод 14 в одну или несколько дистилляционных колонн 15, которые своим действием удаляют (i) первый легкий поток, состоящий, главным образом, из непрореагировавшего ацетона и промотора катализатора, (ii) второй промежуточный поток, состоящий, главным образом, из воды и некоторого количества непрореагировавшего фенола, который присутствует в выходящем потоке, и (iii) третий поток, состоящий, главным образом,

из непрореагировавшего фенола. Первый поток (i) и третий поток (iii) собирают и возвращают в реактор конденсации 12 через трубопровод 13, в то время как второй легкий поток (ii) собирают и направляют на очистку отработавшей воды (не проиллюстрировано) через трубопровод 16.

5 [0031] После удаления первого легкого потока (i), второго промежуточного потока (ii) и третьего потока (iii) получаемый остаточный поток, содержащий, главным образом, бисфенольный компонент, который присутствует в выходящем потоке из реактора конденсации, и оставшийся непрореагировавший фенол, поступает через трубопровод 17 в слой 18 основной анионообменной смолы для удаления высвобождающихся групп
10 полисульфоновых кислот. После выхода из слоя 18 очищенный остаточный поток поступает в кристаллизационный блок 19, который принимает свежий фенол через трубопровод 21. Аддукт фенола с ВРА селективно кристаллизуется в кристаллизационном блоке 19, отделяется от маточного раствора посредством
15 фильтрования или центрифугирования и поступает через трубопровод 22 в блок 23 заключительной обработки расплава. Кристаллы аддукта плавятся в блоке 23 заключительной обработки для отделения фенола от ВРА, причем фенол возвращается в кристаллизационный блок 19 через трубопровод 24, а ВРА поступает в устройство 25 для затвердевания.

[0032] Маточный раствор, который остается после извлечения аддукта ВРА и фенола,
20 удаляют из кристаллизационного блок 19 через трубопровод 26 и разделяют на промывочный поток 27 и рециркуляционный поток 28, который возвращается в реактор конденсации 12. Согласно некоторым вариантам осуществления перед возвращением в реактор конденсации 12 рециркуляционный поток маточного раствора отдельно вступает в контакт с сильнокислым сульфонированным ионообменным катализатором
25 29 реакции, чтобы превращать примеси, в частности, другие изомеры дифенилолпропана, в предпочтительный изомер ВРА.

[0033] Далее настоящее изобретение будет описано более конкретно со ссылкой на следующие неограничительные примеры и сопровождающие изображения на фиг.2-4.

Пример 1

30 [0034] Синтетическая смесь, состоящая из 70 мас. % фенола, 25 мас. % ВРА, 2 мас. % воды, 2 мас. % этилмеркаптана и 1 мас. % ацетона, была получена для моделирования выходящего потока, получаемого в результате реакции конденсации фенола и ацетона в присутствии этилмеркаптанового промотора, представляющего собой алкилмеркаптановый промотор.

35 [0035] Была осуществлена серия исследований, в которых 200 г этой синтетической смеси, моделирующей выходящий из реактора поток, вводили в контакт в закрытом автоклаве с переменными количествами основной анионообменной смолы Lewatit® MP 62 WS при температуре, составляющей 90°C, 110°C и 120°C, и с 10 г основной анионообменной смолы Amberlyst™ A26 при 90°C. В каждом случае анионообменную
40 смолу перед исследованиями промывали деминерализованной водой, объем которой составлял десятикратный объем слоя.

[0036] В течение каждого исследования образцы содержимого автоклава отбирали в различные моменты времени, и эти образцы анализировали методом газовой хроматографии (GC), используя пламенно-ионизационный детектор /
45 хемилюминесцентный детектор серы (FID/SCD), чтобы осуществить идентификацию и измерить количество любых образующихся сульфидных соединений. Результаты кратко проиллюстрированы на фиг. 2-4, которые показывают, что диэтилдисульфид (DEDS) образовывался в течение контакта с основной анионообменной смолой в присутствии

этилмеркаптанового промотора. В частности, результаты показывают, что концентрация DEDS в продукте реакции увеличивалась при повышении температуры реакции (фиг. 2) и количества анионообменной смолы (фиг. 3) в случае применения анионообменной смолы Lewatit® MP 62 WS. На фиг. 4 показано, что анионообменная смола Amberlyst™ A26 позволяла производить DEDS в большем количестве, чем анионообменная смола Lewatit® MP 62 WS, при одинаковой температуре, составляющей 90°C, что, вероятно, обусловлено более сильными основными активными центрами, присутствующими в первой смоле. Пример 2

[0037] Аналогично исследованию в примере 1, было проведено исследование, в котором 200 г синтетической смеси, состоящей из 70 мас. % фенола, 28 мас. % ВРА и 2 мас. % этилмеркаптана, вводили в контакт с 10 г промытой анионообменной смолы Lewatit® MP 62 WS в автоклаве при 100°C. После проведения 24-часового исследования было обнаружено, что содержание этилмеркаптана в смеси уменьшалось, и при этом увеличивалось количество DEDS. Это исследование демонстрирует потерю меркаптанового промотора на нежелательные соединения серы, если анионообменная смола отсутствует ниже по потоку относительно стадии дистилляции для удаления меркаптана из выходящего потока из реактора конденсации.

Пример 3

[0038] Синтетическая смесь, состоящая из 70 мас. % фенола и 30 мас. % ВРА, была получена для моделирования остаточного потока, который образуется после дистилляции потока, выходящего из реактора конденсации фенола и ацетона, для удаления воды, промотора катализатора и непрореагировавшего ацетона. 200 г этой синтетической остаточной смеси вводили в контакт с 10 г промытой анионообменной смолы Lewatit® MP 62 WS в автоклаве при 100°C. В течение 24 часов в потоке не был обнаружен DEDS, и это показывает, что DEDS не образовывался в течение контакта с анионообменной смолой, когда этилмеркаптановый промотор не присутствовал в смеси.

[0039] Такой же результат (отсутствие обнаруженного DEDS) был получен, когда исследование повторяли с промытой анионообменной смолой Amberlyst™ A26.

Примеры 4-6

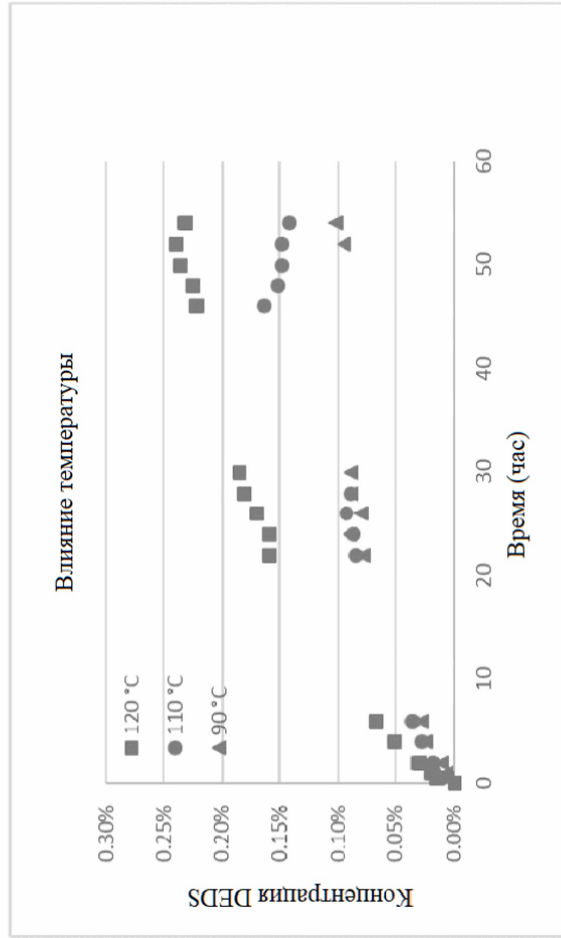
[0040] Исследование примера 3 повторяли с промытой анионообменной смолой Lewatit® MP 62 WS, но с изменением состава синтетических смесей, состоящих из 70 мас. % фенола, 28 мас. % ВРА и 2 мас. % воды (пример 4); 70 мас. % фенола, 29 мас. % ВРА и 1 мас. % ацетона (пример 5); и 70 мас. % фенола, 27 мас. % ВРА, 2 мас. % воды и 1 мас. % ацетона (пример 6). В каждом случае DEDS не был обнаружен в потоке в течение 24 часов. Эти примеры показывают, что DEDS не образовывался в течение контакта с анионообменной смолой при отсутствии этилмеркаптанового промотора, и присутствие воды и/или ацетона в смеси не изменяло указанные результаты.

[0041] Хотя настоящее изобретение было описано и проиллюстрировано посредством ссылки на конкретные варианты осуществления, обычные специалисты в данной области техники смогут понять, что само настоящее изобретение может быть подвергнуто вариациям, которые не должны быть обязательно проиллюстрированы в настоящем документе. Тогда по этой причине следует рассматривать исключительно прилагаемую формулу изобретения для целей определения действительного объема настоящего изобретения.

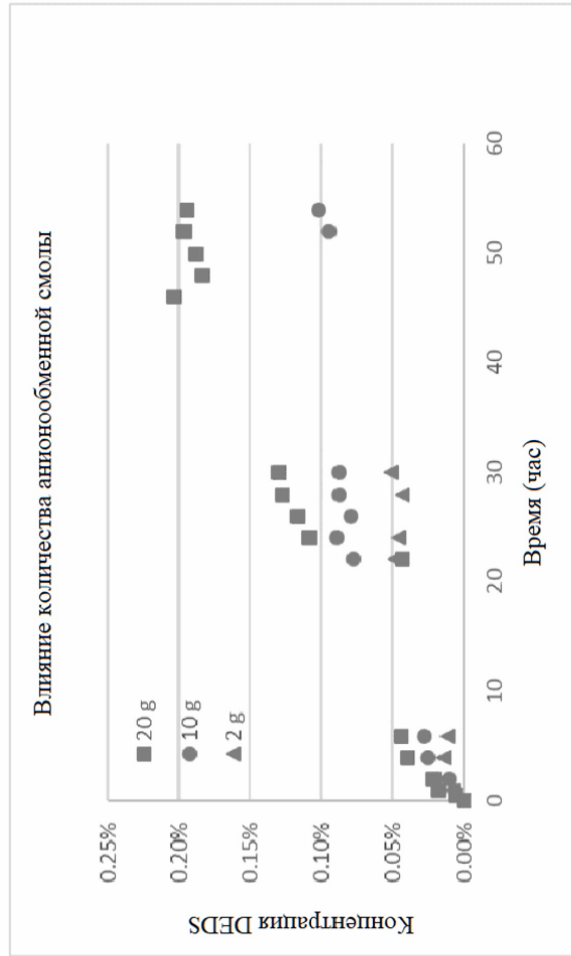
(57) Формула изобретения

1. Способ получения бисфенола-А, причем способ включает:

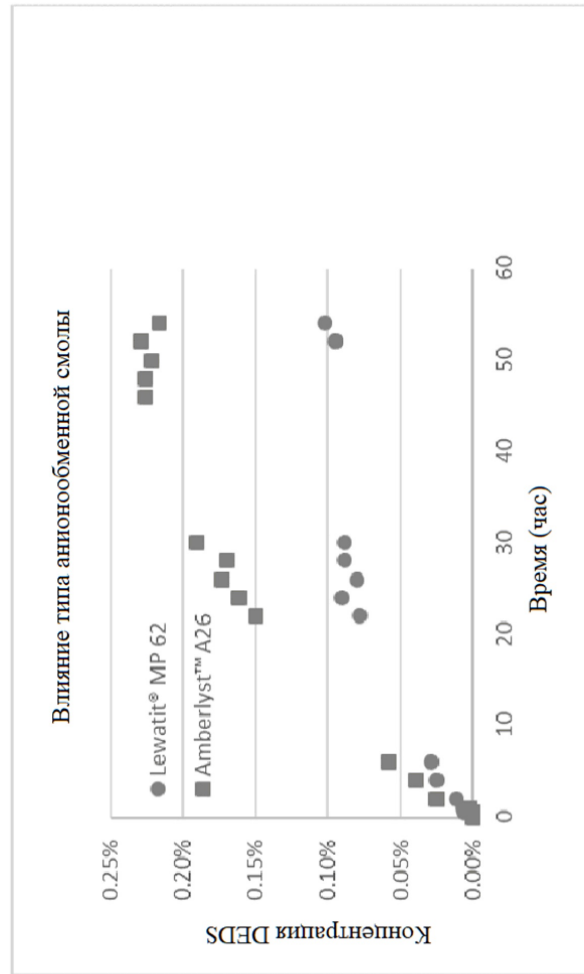
- (а) реакцию ацетона и фенола в присутствии каталитической системы, содержащей кислотный гетерогенный катализатор и промотор катализатора, в котором присутствует по меньшей мере одно органическое серосодержащее соединение, с получением выходящего из реактора потока, содержащего бисфенол-А, воду, непрореагировавший ацетон, непрореагировавший фенол и по меньшей мере часть промотора катализатора;
- 5 (b) дистилляцию по меньшей мере части выходящего из реактора потока для удаления воды, промотора катализатора и непрореагировавшего ацетона и получения остаточного потока, содержащего бисфенол А;
- (с) введение по меньшей мере части остаточного потока в контакт с основной анионообменной смолой для получения очищенного потока; и
- 10 (d) извлечение бисфенола-А из очищенного потока.
2. Способ по п. 1, в котором кислотный гетерогенный катализатор содержит сульфонированную ионообменную смолу.
3. Способ по п. 1 или 2, в котором промотор катализатора содержит по меньшей мере одно органическое серосодержащее соединение, выбранное из группы, которую составляют алкилмеркаптаны, меркаптокарбоновые кислоты, меркаптосульфоновые кислоты, меркаптоалкилпиридины, меркаптоалкиламины, тиазолидины и аминотиолы.
- 15 4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором дистилляцию (b) проводят при температуре от 155 до 185°C и абсолютном давлении от 50 до 85 кПа.
5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором остаточный поток содержит менее чем 1000 ч./млн по массе воды, менее чем 500 ч./млн по массе ацетона и менее чем 100 ч./млн по массе серосодержащего промотора катализатора.
- 20 6. Способ по любому из пп. 1-5, дополнительно включающий:
- (е) рециркуляцию по меньшей мере части промотора катализатора, удаленного в процессе дистилляции (b) на стадию реакции (а).
- 25 7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором введение в контакт (с) проводят при температуре от 80 до 120°C.
8. Способ по любому из пп. 1-7, в котором введение в контакт (с) проводят посредством направления вниз остаточного потока через слой основной анионообменной смолы.
- 30 9. Способ по любому из пп. 1-8, в котором анионообменная смола представляет собой слабоосновную анионообменную смолу, содержащую первичные, вторичные или третичные аминогруппы.
10. Способ по любому из пп. 1-9, в котором извлечение (d) включает кристаллизацию для разделения очищенного потока на твердый содержащий бисфенол-А продукт и поток маточного раствора.
- 35 11. Способ по п. 10, в котором поток маточного раствора содержит другие изомеры дифенилолпропана, чем бисфенол-А, и способ дополнительно включает:
- (f) введение маточного раствора в контакт с сульфонированным кислотным ионообменным катализатором в условиях превращения по меньшей мере некоторых из других изомеров дифенилолпропана в бисфенол-А и получение потока изомеризованного продукта.
- 40 12. Способ по п. 11, дополнительно включающий:
- (g) направление по меньшей мере части потока изомеризованного продукта на стадию реакции (а).
- 45



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4