



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0023593

(51)⁷ C07C 37/84; C07C 37/82; C07C 39/16; (13) B
C07C 39/04; C07C 37/72

(21) 1-2015-00067

(22) 04/07/2013

(86) PCT/JP2013/068397 04/07/2013

(87) WO2014/010510A1 16/01/2014

(30) 2012-157830 13/07/2012 JP

(45) 27/04/2020 385

(43) 25/05/2015 326A

(73) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321, Japan

(72) HAYAKAWA, Takashi (JP); KODAMA, Masahiro (JP)

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT BISPHENOL A

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất bisphenol A bao gồm các bước: (1) tạo thành bisphenol A qua việc ngưng tụ phenol và axeton trong thiết bị phản ứng được nạp chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, nhờ đó tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa bisphenol A, (2) tách các thành phần có điểm sôi thấp ra khỏi hỗn hợp phản ứng nhờ đó tạo ra chất kết tinh chứa bisphenol A cô đặc, (3) làm nguội chất kết tinh để nhờ đó kết tinh sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol để tạo ra tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol, và tách tinh thể này ra khỏi hỗn hợp phản ứng, và (4) loại bỏ phenol ra khỏi tinh thể để thu hồi bisphenol A; phương pháp này bao gồm các bước: (R1) tách nước và phenol từ nước thải chứa phenol được tạo ra trong quá trình sản xuất bisphenol A, bằng cách sử dụng methyl isobutyl keton, sau đó bằng cách chiết phenol thô, và (R2) chưng cất và làm sạch phenol thô để tạo thành phenol có nồng độ lưu huỳnh tối đa 0,5 phần triệu khối lượng và nồng độ nitơ tối đa 0,1 phần triệu khối lượng, trong đó phenol thu được ở bước (R2) được sử dụng lại ở ít nhất một trong các bước từ (1) đến (4).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất bisphenol A, và cụ thể là phương pháp sản xuất bisphenol A từ phenol và axeton.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bisphenol A được biết tới là hợp chất quan trọng để làm nguyên liệu sản xuất chất dẻo như các nhựa polycacbonat, các nhựa polyarylat, v.v., hoặc để sản xuất các nhựa epoxy, v.v.; và gần đây, nhu cầu đối với hợp chất này có xu hướng tăng ngày càng mạnh. Bisphenol A không màu và có độ tinh khiết cao được yêu cầu để làm nguyên liệu sản xuất các loại nhựa chất lượng cao.

Nói chung, bisphenol A được sản xuất thông qua phản ứng của phenol và axeton trong sự có mặt của chất xúc tác axit. Về chất xúc tác axit, đã biết nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh. Trong chất này, đã biết rằng, khi các tạp chất chứa lưu huỳnh hoặc nitơ bị thoát ra từ nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, thì chất lượng của bisphenol A cần được sản xuất bị giảm và do đó phản ứng này được bắt đầu sau khi rửa nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh phản ứng bằng phenol (ví dụ, xem tài liệu sáng chế 1). Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ phương pháp thu hồi phenol sử dụng lại được có nồng độ nitơ thấp thông qua quá trình chưng cất dung dịch phenol sau khi được sử dụng để rửa nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh.

Phenol trộn lẫn được tương hỗ với nước, và vì thế việc tách phenol và nước ra khỏi nhau bằng phương pháp chưng cất thông thường là khó. Vì vậy, để thu hồi phenol từ nước thải chứa phenol, đã biết phương pháp chưng cất đẳng phí bằng chất đẳng phí như etylbenzen tiêu biểu, và phương pháp chiết bằng dung môi để chiết phenol bằng cách sử dụng dung môi như metyl isobutyl keton (MIBK) tiêu biểu (ví dụ, xem các tài liệu sáng chế từ 2 đến 4).

Phương pháp đẳng phí là phương pháp tách nước và phenol ra khỏi

nhau thông qua quá trình chưng cất đẳng phí nước thải chứa phenol bằng chất đẳng phí được bổ sung vào đó. Phương pháp đẳng phí là phương pháp có ưu điểm là nước và phenol có thể được tách ra khỏi nhau để thu hồi phenol sử dụng lại được trong phương pháp này, nhưng phương pháp này có nhược điểm là chi phí năng lượng để tách chất đẳng phí ra khỏi nước để thu hồi chất đẳng phí này ở trạng thái sử dụng lại được là cao.

Mặt khác, phương pháp chiết bằng dung môi là phương pháp tách nước và phenol ra khỏi nhau bằng cách bổ sung dung môi vào nước thải chứa phenol để chiết phenol ở phía dung môi và tách phenol ra khỏi dung môi này bằng cách chưng cất dung dịch chiết hoặc cách tương tự.

Tài liệu trích dẫn

Các tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP-A 2004-315387

Tài liệu sáng chế 2: JP-A 2000-107748

Tài liệu sáng chế 3: JP-A 58-15932

Tài liệu sáng chế 4: JP-T 2007-534471.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết bởi sáng chế

Dung dịch phenol sau khi rửa nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh chứa các tạp chất chứa lưu huỳnh hoặc nitơ như các axit tự do, các hợp chất amin, v.v.. Khi phenol chứa các tạp chất như vậy được sử dụng lại trong quá trình sản xuất bisphenol A, thì chất lượng của bisphenol A được sản xuất sẽ kém.

Tài liệu sáng chế 1 bộc lộ việc loại bỏ nước bằng cách chưng cất dung dịch phenol sau khi rửa nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh. Tuy nhiên, việc tách phenol và nước ra khỏi nhau bằng phương pháp chưng cất thông thường là khó và, ngoài ra, nảy sinh vấn đề là chi phí năng lượng để tách chúng một cách thích hợp là cao.

Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ phương pháp tách nước và phenol ra khỏi nhau bằng cách sử dụng chất đẳng phí. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là chi phí năng lượng để tách chất đẳng phí ra khỏi nước để thu hồi chất đẳng phí này ở trạng thái sử dụng lại được là cao.

Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ việc tách nước và phenol ra khỏi nhau bằng cách chiết phenol bằng metyl isobutyl keton sau đó tái sử dụng phenol thu hồi thông qua việc tuần hoàn nó cho bước sản xuất bisphenol A. Tài liệu sáng chế 4 bộc lộ phương pháp tách nước và phenol ra khỏi nhau thông qua việc chiết phenol bằng cách sử dụng hỗn hợp chứa metyl isobutyl keton và anisol. Tuy nhiên, các tài liệu sáng chế 3 và 4 không đề cập đến nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, ngoài ra, chúng không cho rằng các tạp chất chứa lưu huỳnh hoặc nitơ như các axit tự do, các hợp chất amin và các chất tương tự sẽ bị lẫn trong phenol được tách ra khỏi metyl isobutyl keton.

Vấn đề kỹ thuật cần được giải quyết bởi sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất có hiệu quả bisphenol A chất lượng cao bằng cách sử dụng chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, trong đó phenol tinh khiết cao được thu hồi một cách có hiệu quả để sử dụng lại nó từ nước thải chứa phenol tạo ra trong quá trình sản xuất bisphenol A.

Cách thức giải quyết vấn đề

Cụ thể là, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất bisphenol A nêu trong các mục từ 1 đến 10 dưới đây.

1. Phương pháp sản xuất bisphenol A, phương pháp này bao gồm các bước:

(1) bước tạo ra bisphenol A thông qua việc ngưng tụ phenol và axeton trong thiết bị phản ứng được nạp chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, nhờ đó tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa bisphenol A,

(2) bước tách các thành phần có điểm sôi thấp ra khỏi hỗn hợp phản

ứng thu được ở bước (1), nhờ đó tạo ra chất kết tinh chứa bisphenol A cô đặc,

(3) bước làm nguội chất kết tinh được tạo ra ở bước (2) để nhờ đó kết tinh sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol để tạo ra tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol, và tách tinh thể này ra khỏi hỗn hợp phản ứng,

(4) bước loại bỏ phenol ra khỏi tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol thu được ở bước (3) để thu hồi bisphenol A,

phương pháp này bao gồm:

(R1) bước tách nước và phenol từ nước thải chứa phenol được tạo ra ở bước sản xuất bisphenol A, bằng cách sử dụng metyl isobutyl keton, sau đó bằng cách chiết phenol thô, và

(R2) bước chưng cất và làm sạch phenol thô được chiết ở bước (R1) để tạo thành phenol có nồng độ lưu huỳnh tối đa 0,5 phần triệu khối lượng và nồng độ nitơ tối đa 0,1 phần triệu khối lượng, trong đó:

phenol thu được ở bước (R2) được sử dụng lại ở ít nhất một trong các bước từ (1) đến (4).

2. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước (F) là rửa chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bằng phenol trước bước (1), và trong đó nước thải chứa phenol ở bước (R1) chứa dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (F).

3. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục 1 hoặc 2, trong đó bước (2) là bước có các bước (2a) và (2b) sau và tạo ra chất kết tinh bằng cách sử dụng chất lỏng đáy tháp (ii) được tách ở bước (2a), và

nước thải chứa phenol chứa phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a) và/hoặc chất lỏng đáy tháp (iv) được tách ở bước (2b):

(2a) bước chưng cất hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1) bằng tháp chưng cất để nhờ đó tách hỗn hợp này thành phần cất đỉnh tháp (i) mà chứa các thành phần có điểm sôi thấp và chất lỏng đáy tháp (ii) mà chứa bisphenol A và phenol,

(2b) bước chung cất tiếp phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a) bằng tháp chung cất để tách phần này thành phần cất đỉnh tháp (iii) mà chứa axeton chưa phản ứng và chất lỏng đáy tháp (iv) mà chứa nước sản phẩm của phản ứng.

4. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3, trong đó hợp chất amin chứa lưu huỳnh là ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm 2-aminoethanethiol, 2,2-dimethylthiazolidin và 4-pyridinethanethiol.

5. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 4, trong đó phương pháp này có bước (C) loại bỏ axit tự do ra khỏi dung dịch chứa phenol trong hệ thống phản ứng, bằng thiết bị loại bỏ axit tự do.

6. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục 5, trong đó thiết bị loại bỏ axit tự do là nhựa trao đổi anion.

7. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục 5 hoặc 6, trong đó phương pháp này đáp ứng ít nhất một điều kiện từ (a) đến (c) sau:

(a) thiết bị phản ứng được sử dụng ở bước (1) có nhựa trao đổi anion làm thiết bị loại bỏ axit tự do, tại đầu ra của nó;

(b) thiết bị phản ứng đồng phân hóa, để đồng phân hỗn hợp phản ứng mà sản phẩm cộng đã được tách ra khỏi đó ở bước (3), có nhựa trao đổi anion làm thiết bị loại bỏ axit tự do, tại đầu vào của nó; và

(c) thiết bị phản ứng đồng phân hóa, để đồng phân hỗn hợp phản ứng mà sản phẩm cộng đã được tách ra khỏi đó ở bước (3), có nhựa trao đổi anion làm thiết bị loại bỏ axit tự do, tại đầu ra của nó.

8. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục bất kỳ trong số các mục từ 5 đến 7, trong đó phương pháp này có bước (G) rửa thiết bị loại bỏ axit tự do bằng phenol và trong đó nước thải chứa phenol ở bước (R1) chứa dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (G) và phenol thu được ở bước (R2) được sử dụng lại ở ít nhất một bước trong số các bước (F), (G) và từ (1) đến (4).

9. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục bất kỳ trong số các mục từ 5

đến 8, trong đó dung dịch chứa phenol là ít nhất một dung dịch chứa phenol được chọn từ

- (i) dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (F);
- (ii) hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1); và
- (iii) phenol được sử dụng lại ở ít nhất một bước được chọn từ nhóm bao gồm các bước (F), (G), (1), (2), (3) và (4).

10. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 9, trong đó tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol được tách ở bước (3) được rửa bằng phenol thu được ở bước (R2), trước bước (4).

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, phenol tinh khiết cao có thể được thu hồi một cách có hiệu quả từ nước thải chứa phenol tạo ra trong quá trình sản xuất bisphenol A bằng cách sử dụng chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, và bisphenol A chất lượng cao có thể được sản xuất một cách có hiệu quả bằng cách sử dụng lại phenol thu hồi.

Mô tả chi tiết sáng chế

Phương pháp sản xuất bisphenol A theo sáng chế bao gồm các bước từ (1) đến (4) và bao gồm các bước (R1) và (R2) sau, trong đó phenol thu được ở bước (R2) được sử dụng lại ở ít nhất một bước trong số các bước từ (1) đến (4):

(1) bước tạo ra bisphenol A thông qua việc ngưng tụ phenol và axeton trong thiết bị phản ứng được nạp chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, nhờ đó tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa bisphenol A.

(2) bước tách các thành phần có điểm sôi thấp ra khỏi hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1), nhờ đó tạo ra chất kết tinh chứa bisphenol A cô đặc.

(3) bước làm nguội chất kết tinh được tạo ra ở bước (2) để nhờ đó kết

tinh sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol để tạo ra tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol, và tách tinh thể này ra khỏi hỗn hợp phản ứng.

(4) bước loại bỏ phenol ra khỏi tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol thu được ở bước (3) để thu hồi bisphenol A.

(R1) bước tách nước và phenol từ nước thải chứa phenol được tạo ra ở bước sản xuất bisphenol A, bằng cách sử dụng metyl isobutyl keton, sau đó bằng cách chiết phenol thô.

(R2) bước chưng cất và làm sạch phenol thô được chiết ở bước (R1) để tạo thành phenol có nồng độ lưu huỳnh tối đa 0,5 phần triệu khối lượng và nồng độ nitơ tối đa 0,1 phần triệu khối lượng.

Bước (1): Bước phản ứng

Bước (1) là bước tạo ra bisphenol A thông qua việc ngưng tụ phenol và axeton trong thiết bị phản ứng được nạp chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, nhờ đó tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa bisphenol A.

Trong bước này, phenol và axeton cấp vào thiết bị phản ứng được ngưng tụ để tạo ra p-isopropenylphenol (IPP), và sau đó IPP và phenol tiếp tục được ngưng tụ để tạo ra bisphenol A.

Trong sáng chế, từ quan điểm về sự ăn mòn thiết bị, việc thu hồi và tách chất xúc tác sau phản ứng, hoạt tính xúc tác và các yếu tố khác, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh được sử dụng làm chất xúc tác.

Hợp chất amin chứa lưu huỳnh bao gồm các aminoalkylthiol như 2-aminoethanethiol, v.v.; các thiazolidin như 2,2-dimethylthiazolidin, v.v.; các aminothiophenol như 4-aminothiophenol, v.v.; các pyridinalkanthiol như 4-pyridinethanethiol, v.v. Trong số chúng, ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm 2-aminoethanethiol, 2,2-dimethylthiazolidin và 4-pyridinethanethiol được ưu tiên.

Về nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh, ưu tiên sử dụng nhựa trao

đổi cation loại axit sulfonic từ quan điểm về hoạt tính xúc tác của nó. Các ví dụ cụ thể về nhựa trao đổi cation loại axit sulfonic bao gồm copolyme của styren-divinylbenzen được sulfonat hóa, polyme styren được liên kết ngang được sulfonat hóa, nhựa phenol formaldehyt-axit sulfonic, nhựa benzen formaldehyt-axit sulfonic, v.v.. Một hoặc nhiều nhựa trong số chúng có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp trong bản mô tả này.

Phương pháp làm biến tính một phần nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh không được chỉ ra một cách cụ thể, và phương pháp thông thường đã biết bất kỳ có thể được sử dụng. Ví dụ, nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh có thể được làm biến tính thông qua phản ứng với hợp chất amin chứa lưu huỳnh với tỷ lệ biến tính mong muốn trong dung môi thích hợp, tốt hơn là trong dung môi nước như nước hoặc dung môi tương tự. Phản ứng này có thể tiến hành được ở nhiệt độ phòng, hoặc nếu cần, có thể được tiến hành dưới điều kiện gia nhiệt. Thông qua phản ứng này, nhóm trao đổi ion (trong nhựa trao đổi cation loại axit sulfonic, nhóm axit sulfonic) phản ứng với nhóm amino trong hợp chất amin chứa lưu huỳnh nhờ đó nhóm chứa lưu huỳnh được đưa vào phần của nhóm trao đổi ion và do đó làm biến tính nhựa này.

Ở đây, tỷ lệ biến tính của nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh có nghĩa là tỷ lệ biến tính theo mol của nhóm trao đổi cation axit mạnh trong nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh được làm biến tính bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh. Trong sáng chế, tỷ lệ biến tính của nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 50% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 8 đến 35% mol từ quan điểm về sản lượng của bisphenol A.

Từ quan điểm về việc làm tăng sản lượng của bisphenol A, tốt hơn là, tỷ lệ biến tính của nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh cũng được khống chế để nằm trong khoảng thích hợp và nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh được rửa bằng phenol trước khi bắt đầu phản ứng (bước (F)).

Tốt hơn là, việc rửa được tiến hành trong hệ thống làm việc liên tục hoặc trong hệ thống làm việc gián đoạn cho đến khi nồng độ nitơ trong dung dịch phenol sau khi rửa có thể nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5 phần triệu khối lượng. Khi nồng độ nitơ trong dung dịch phenol sau khi rửa quá cao, thì chất lượng của bisphenol A có thể kém. Mặt khác, khi một lượng lớn phenol được sử dụng để giảm nồng độ nitơ, thì thời gian cần thiết để rửa sẽ tăng và quy trình này sẽ không kinh tế.

Trong trường hợp nếu việc rửa được tiến hành trong hệ thống liên tục, LHSV (liquid-hourly space velocity-tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng) thường nằm trong khoảng từ 0,02 đến 10 giờ⁻¹, nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 5 giờ⁻¹. Khi LHSV nằm trong khoảng nêu trên, thì một lượng lớn phenol là không cần thiết và việc rửa có thể được tiến hành một cách có hiệu quả trong một khoảng thời gian ngắn. Nhiệt độ rửa tốt hơn là nằm trong khoảng từ 45 đến 110°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 55 đến 90°C. Khi nhiệt độ rửa quá cao, thì nhựa trao đổi ion sẽ bị phân hủy nhiều, nhưng khi nhiệt độ rửa quá thấp, phenol sẽ bị hóa rắn.

Sự ngưng tụ của phenol và axeton ở bước (1) được tiến hành trong thiết bị phản ứng được nạp chất xúc tác nêu trên.

Hệ thống ngưng tụ không được chỉ ra một cách cụ thể, và có thể là hệ thống làm việc gián đoạn hoặc hệ thống làm việc liên tục. Tốt hơn là sử dụng hệ thống phản ứng làm việc liên tục tầng cố định trong đó các nguyên liệu được cấp vào liên tục và được phản ứng; và tốt hơn nữa là sử dụng hệ thống dòng tầng cố định của hệ thống dòng ép đùn. Hệ thống phản ứng làm việc liên tục tầng cố định có thể có một cột phản ứng, hoặc có thể là hệ thống phản ứng làm việc liên tục nhiều bậc tầng cố định có hai hoặc nhiều hơn hai cột phản ứng được bố trí nối tiếp.

Trong hệ thống phản ứng làm việc liên tục tầng cố định, LHSV (liquid-hourly space velocity-tốc độ tỷ đối hàng giờ của chất lỏng) của hỗn hợp các nguyên liệu thường nằm trong khoảng từ 0,2 đến 30 giờ⁻¹, nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 giờ⁻¹, nhiệt độ phản ứng thường nằm trong

khoảng từ 50 đến 100°C, nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C. Tỷ lệ của phenol/axeton thường nằm trong khoảng từ 3 đến 40 (theo mol), nhưng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 20 (theo mol).

Tốt hơn nếu sáng chế bao gồm bước loại bỏ axit tự do ra khỏi dung dịch chứa phenol trong hệ thống phản ứng (bước (C)), từ quan điểm thu được tinh thể của sản phẩm cộng chất lượng cao hầu như không chứa axit tự do. Ở bước (C), axit tự do được loại bỏ bằng thiết bị loại bỏ axit tự do. Ví dụ, thiết bị phản ứng được sử dụng ở bước (1) tốt hơn là có thiết bị loại bỏ axit tự do tại đầu ra của nó. Còn tốt hơn nếu, thiết bị phản ứng đồng phân hóa được dùng trong việc xử lý đồng phân hóa nêu dưới đây có thiết bị loại bỏ axit tự do, tại đầu vào và/hoặc đầu ra của nó. Về thiết bị loại bỏ axit tự do, có thể sử dụng được ở đây là các thiết bị được mô tả trong JP-A 1-211543, 2001-316313, v.v.. Ví dụ, có thể sử dụng nhựa trao đổi anion như nhựa trao đổi ion kiềm yếu, v.v., hoặc cacbon hoạt tính, oxit vô cơ kiềm, v.v.. Tốt hơn nữa là sử dụng nhựa trao đổi anion. Tốt hơn, nếu thiết bị loại bỏ axit tự do, mà tốt hơn là nhựa trao đổi anion, được rửa bằng phenol (bước (G)).

Ở bước (C), nồng độ của axit tự do trong chất kết tinh được cấp vào bước (3) tốt hơn là được duy trì nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,5 meq/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,10 meq/L. Trong sáng chế, tốt hơn nếu việc loại bỏ axit tự do được thực hiện đối với ít nhất một dung dịch chứa phenol được chọn từ (i) dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (F) (nguyên liệu được cấp vào bước (1)); (ii) hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1); và (iii) phenol được sử dụng lại ở ít nhất một bước được chọn từ nhóm bao gồm các bước (F), (G), (1), (2), (3) và (4).

Bước (2): Bước ngưng tụ

Bước (2) là bước tách các thành phần có điểm sôi thấp ra khỏi hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1), nhờ đó tạo ra chất kết tinh chứa bisphenol A cô đặc. Trong bước này, các chất có điểm sôi thấp như axeton chưa phản ứng, phenol chưa phản ứng, sản phẩm phụ là nước và chất tương tự được loại bỏ ra khỏi hỗn hợp phản ứng và nồng độ của bisphenol tạo thành có thể được không

chế để nằm trong khoảng thích hợp.

Trong bước này, tốt hơn là, hỗn hợp phản ứng được làm đậm đặc thông qua việc chưng cất ở áp suất giảm sử dụng tháp chưng cất.

Còn tốt hơn nữa nếu, bước (2) là bước có các bước (2a) và (2b) sau và tạo ra chất kết tinh chứa bisphenol A cô đặc bằng cách sử dụng chất lỏng đáy tháp (ii) được tách ở bước (2a).

(2a) Bước chưng cất hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1) bằng tháp chưng cất để nhờ đó tách hỗn hợp này thành phần cất đỉnh tháp (i) mà chứa các thành phần có điểm sôi thấp và chất lỏng đáy tháp (ii) mà chứa bisphenol A và phenol.

(2b) Bước chưng cất tiếp phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a) bằng tháp chưng cất để tách phần này thành phần cất đỉnh tháp (iii) mà chứa axeton chưa phản ứng và chất lỏng đáy tháp (iv) mà chứa nước sản phẩm của phản ứng.

Bước (2a) là bước chưng cất hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1) bằng tháp chưng cất để nhờ đó tách hỗn hợp này thành phần cất đỉnh tháp (i) mà chứa các thành phần có điểm sôi thấp và chất lỏng đáy tháp (ii) mà chứa bisphenol A và phenol.

Liên quan đến điều kiện chưng cất ở bước (2a), áp suất chưng cất tốt hơn là nằm trong khoảng từ 13 đến 70 kPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 50 kPa, và nhiệt độ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 30 đến 180°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 170°C, thậm chí tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 60 đến 160°C.

Ở bước (2a), phần cất đỉnh tháp (i) mà chứa các thành phần có điểm sôi thấp như axeton chưa phản ứng và sản phẩm phụ là nước và cả phần phenol được lấy ra từ đỉnh của tháp chưng cất, và chất lỏng đáy tháp (ii) mà chứa bisphenol A và phenol được lấy ra từ đáy của tháp chưng cất.

Phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a) tiếp tục được xử lý cho bước chưng cất và tách ở bước (2b).

Bước (2b) là bước chưng cất tiếp phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a) bằng tháp chưng cất để tách phần này thành phần cất đỉnh tháp (iii) mà chứa axeton chưa phản ứng và chất lỏng đáy tháp (iv) mà chứa nước sản phẩm của phản ứng.

Liên quan đến điều kiện chưng cất ở bước (2b), áp suất chưng cất tốt hơn là nằm trong khoảng từ 80 đến 300 kPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 110 đến 200 kPa, và nhiệt độ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40 đến 150°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 50 đến 130°C.

Ở bước (2b), phần cất đỉnh tháp (iii) mà chứa axeton được lấy ra từ đỉnh của tháp chưng cất, và chất lỏng đáy tháp (iv) mà chứa nước sản phẩm của phản ứng và phần phenol được lấy ra từ đáy của tháp chưng cất. Axeton được thu hồi dưới dạng phần cất đỉnh tháp (iii) được sử dụng lại ở bước phản ứng trước (1). Mặt khác, do chất lỏng đáy tháp (iv) chứa phenol, nước và phenol có trong đó được tách ra khỏi nhau ở bước (R1) được nêu dưới đây và phenol do đó được thu hồi.

Phenol dư bị bay hơi thông qua việc chưng cất ở áp suất giảm khỏi chất lỏng đáy tháp (ii) được tách ở bước (2a), nhờ đó tạo ra chất lỏng đậm đặc có nồng độ bisphenol A tăng. Chất lỏng đậm đặc này được sử dụng làm chất kết tinh ở bước (3) được nêu dưới đây.

Liên quan đến điều kiện chưng cất ở áp suất giảm, áp suất chưng cất tốt hơn là nằm trong khoảng từ 4 đến 70 kPa, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10 đến 50 kPa, và nhiệt độ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 70 đến 170°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 80 đến 140°C, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 85 đến 130°C.

Nồng độ của bisphenol A trong chất lỏng đậm đặc thu được đó (chất kết tinh) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 60% trọng lượng, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 đến 40% trọng lượng. Khi nồng độ này bằng ít nhất 20% trọng lượng, thì tỷ lệ thu hồi bisphenol A là đáp ứng. Mặt khác, khi nồng độ này bằng tối đa 60% trọng lượng, có nguy cơ là nhiệt độ hóa rắn sẽ tăng vì thế khiến cho sự chuyển hóa huyền phù đặc sau khi kết tinh khó có thể ngăn

chặn được.

Bước (3): Bước kết tinh/tách rắn-lỏng

Bước (3) là bước làm nguội chất kết tinh được tạo ra ở bước (2) để nhờ đó kết tinh sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol để tạo ra tinh thể (tinh thể của sản phẩm cộng) của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol, và tách tinh thể này ra khỏi hỗn hợp phản ứng.

Việc kết tinh có thể được tiến hành bằng cách làm nguội chất kết tinh có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 70 đến 170°C, tốt hơn là giảm đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 35 đến 70°C, tốt hơn nữa là giảm đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 40 đến 60°C. Chất này có thể được làm nguội bằng thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài, hoặc có thể được làm nguội theo phương pháp kết tủa làm nguội chân không trong đó nước được bổ sung vào chất lỏng đậm đặc và chất lỏng này được làm nguội bằng cách sử dụng ẩn nhiệt hóa hơi của nước dưới áp suất giảm.

Việc kết tinh tạo ra hỗn hợp phản ứng (huyền phù đặc) chứa sản phẩm cộng kết tinh. Hỗn hợp phản ứng thu được được lọc hoặc được ly tâm để tách rắn-lỏng nhờ đó sản phẩm cộng được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Thiết bị để sử dụng cho việc tách này không được chỉ ra một cách cụ thể, ví dụ, có thể kể đến là thiết bị lọc băng tải, thiết bị lọc thùng quay, thiết bị lọc khay, máy ly tâm, v.v..

Chất rắn (sản phẩm cộng) sau khi kết tinh và việc tách rắn-lỏng có thể được hòa tan lại nhiều lần và được xử lý lại để kết tinh và tách rắn-lỏng. Việc lặp lại nhiều giai đoạn kết tinh và tách rắn-lỏng làm giảm các tạp chất lẫn trong tinh thể. Chất lỏng hòa tan để hòa tan lại bao gồm, ví dụ, phenol, nước, hỗn hợp nước-phenol, v.v.. Phenol thu hồi được có thể được sử dụng cho chất lỏng hòa tan lại, hoặc phenol bổ sung có thể được cấp vào hệ thống.

Hỗn hợp phản ứng (nước cái) mà sản phẩm cộng đã được tách ra từ đó ở bước (3) chứa phenol, p-isopropenylphenol, bisphenol A và 2,4'-isome của bisphenol A, v.v.. Do đó, hỗn hợp phản ứng này được xử lý một cách thích hợp, và sau đó được tuần hoàn và được sử dụng lại. Ví dụ, chất lỏng này có thể

được xử lý cho việc đồng phân hóa để đồng phân 2,4'-isome của bisphenol A có trong đó thành bisphenol A. Việc đồng phân hóa được thực hiện bằng thiết bị phản ứng đồng phân hóa. Ngoài ra, nếu cần, hỗn hợp phản ứng và/hoặc dung dịch đã đồng phân hóa có thể được kết tinh và được xử lý cho bước tách rắn-lỏng. Như trường hợp có thể là, chúng có thể được phân hủy bằng kiềm để nhờ đó phân hủy bisphenol A và isome của nó thành phenol và p-isopropenylphenol. Đối với các xử lý này, ví dụ, xem JP-A 2004-315387, 2004-359594, 2009-242316, v.v..

Bước (4): Bước phân hủy sản phẩm cộng

Bước (4) là bước loại bỏ phenol ra khỏi tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol thu được ở bước (3) để thu hồi bisphenol A.

Tốt hơn nếu, tinh thể của sản phẩm cộng được rửa bằng phenol trước bước (4). Trong bước này, phenol thu hồi được có thể được sử dụng, hoặc phenol bổ sung có thể được cấp vào hệ thống.

Ở bước (4), chất rắn chứa sản phẩm cộng được làm nóng chảy bằng cách gia nhiệt tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 160°C để tạo ra vật liệu nóng chảy trong đó sản phẩm cộng đã được phân hủy thành bisphenol A và phenol. Tiếp theo, vật liệu nóng chảy được cấp vào trong tháp chưng cất, trong đó phenol được loại bỏ ra khỏi vật liệu nóng chảy thông qua việc chưng cất áp suất giảm hoặc cách tương tự, nhờ đó thu hồi bisphenol A ở trạng thái nóng chảy. Việc chưng cất áp suất giảm có thể được tiến hành dưới điều kiện nhiệt độ thường nằm trong khoảng từ 150 đến 190°C và áp suất thường nằm trong khoảng từ 1,3 đến 13,3 kPa, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 11 kPa. Tốt hơn nếu, bisphenol A thu hồi được theo cách đó ở trạng thái nóng chảy tiếp tục được xử lý để chưng cất bằng hơi nước để loại bỏ phenol còn lại trong đó. Thông qua quy trình như nêu trên, có thể thu được bisphenol A tinh khiết cao.

Bisphenol A ở trạng thái nóng chảy mà phenol có thể được loại bỏ từ đó được hóa lỏng ở dạng giọt trong thiết bị tạo hạt thông thường, và được làm nguội và được hóa rắn thành sản phẩm cuối.

Bước (R1): Bước chiết

Bước (R1) là bước tách nước và phenol từ nước thải chứa phenol được tạo ra ở bước sản xuất bisphenol A, bằng cách sử dụng metyl isobutyl keton, sau đó bằng cách chiết phenol thô.

Trong phương pháp sản xuất bisphenol A, nói chung, phenol được sử dụng làm nguyên liệu và làm chất lỏng rửa, do đó tạo ra nước thải chứa phenol. Nước thải chứa phenol mong muốn được lấy ra khỏi hệ thống sau khi phenol được loại bỏ ra khỏi đó, từ quan điểm về tính toàn môi trường; và từ quan điểm để thu được bisphenol A thành phẩm tinh khiết cao, mong muốn thu hồi phenol tinh khiết cao. Trong trường hợp trong đó chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh được sử dụng và dung dịch phenol chứa các tạp chất chứa lưu huỳnh hoặc nitơ như các axit tự do, các hợp chất amin và các hợp chất khác, và khi phenol chứa các tạp chất như vậy được sử dụng lại trong quá trình sản xuất bisphenol A, thì chất lượng của bisphenol A cần được sản xuất sẽ kém. Trái lại, trong sáng chế, nước và phenol được tách ra khỏi nước thải chứa phenol bằng cách sử dụng metyl isobutyl keton để chiết phenol thô, và sau đó phenol thô được chưng cất và được làm sạch để thu hồi phenol tinh khiết cao.

Nước thải chứa phenol bao gồm dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (F), dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (G), phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a), và chất lỏng đáy tháp (iv) được tách ở bước (2b), còn chứa nước thải chứa phenol được xả ra khỏi thiết bị tạo chân không.

Nước thải chứa phenol đầu tiên được làm nguội đến nhiệt độ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 50°C, sau đó được trộn với metyl isobutyl keton và được để như vậy, và do đó được tách thành pha nước và pha dầu. Phần lớn phenol trong nước thải được chiết ra trong pha dầu bằng metyl isobutyl keton.

Phenol trộn lẫn được tương hỗ với cả nước và metyl isobutyl keton, và do đó pha nước có thể chứa phần phenol. Vì vậy, pha nước đã phân tách tiếp tục được cấp vào tháp chiết và được cho tiếp xúc ngược chiều với metyl isobutyl keton trong tháp chiết, và kết quả, phenol trong pha nước được chiết ra trong metyl etyl keton. Nồng độ phenol trong pha nước giảm từ mức nằm

trong khoảng từ 3 đến 10% trọng lượng đến mức nằm trong khoảng từ 0,001 đến 0,1% trọng lượng, và do đó nước thải tạo thành có thể được xử lý theo phương pháp xử lý nước thoát hiện có bất kỳ.

Về phương pháp chiết, xem phần mô tả trong JP-A 58-15932. Tháp chiết có thể là tháp chiết dạng đĩa lỗ thông thường, hoặc tháp chiết đĩa quay hoặc hệ thống tháp có màng ngăn cũng có thể được sử dụng trong sáng chế.

Bước (R2): Bước thu hồi phenol

Bước (R2) là bước chưng cất và làm sạch phenol thô được chiết ở bước (R1) để tạo thành phenol có nồng độ lưu huỳnh tối đa 0,5 phần triệu khối lượng và nồng độ nitơ tối đa 0,1 phần triệu khối lượng.

Phenol thô được chiết ở bước (R1) chứa các tạp chất chứa nitơ hoặc lưu huỳnh như các axit tự do, các hợp chất amin và các hợp chất khác, và do đó tiếp tục được chưng cất và được làm sạch để thu hồi phenol tinh khiết cao.

Nồng độ lưu huỳnh trong phenol thu được đạt tối đa 0,5 phần triệu khối lượng, tốt hơn là tối đa 0,3 phần triệu khối lượng, tốt hơn nữa là tối đa 0,2 phần triệu khối lượng. Nồng độ nitơ trong phenol thu được đạt tối đa 0,1 phần triệu khối lượng. Khi nồng độ lưu huỳnh và nồng độ nitơ trong phenol đều nằm trong khoảng nêu trên, thì phenol thu hồi có thể được sử dụng lại làm nguyên liệu cho phản ứng hoặc làm chất lỏng rửa mà không có nguy cơ làm giảm chất lượng của bisphenol A cần được sản xuất.

Hàm lượng nước của phenol thu được tốt hơn là tối đa 300 phần triệu khối lượng, tốt hơn nữa là tối đa 200 phần triệu khối lượng, thậm chí còn tốt hơn nữa là tối đa 100 phần triệu khối lượng. Khi hàm lượng nước của phenol nằm trong khoảng nêu trên, sự tổn thất do sự hòa tan tinh thể của sản phẩm cộng có thể giảm trong trường hợp nếu phenol được dùng làm chất lỏng rửa dùng cho tinh thể của sản phẩm cộng, do độ hòa tan của bisphenol A trong phenol thấp. Do đó, lưu lượng của bisphenol A/phenol để tuần hoàn ngược dòng trong hệ thống này có thể thấp hơn và do đó lượng tiêu thụ hữu ích cần được sử dụng có thể giảm và thiết bị cần được sử dụng có thể giảm kích thước.

Phenol thu được ở bước (R2) có thể tiếp tục được làm sạch bằng nhựa trao đổi ion. Trong trường hợp này, để làm nhựa trao đổi ion, nhựa trao đổi ion loại axit có thể sử dụng được.

Phenol thu được ở bước (R2) có thể được sử dụng lại trong ít nhất một bước được chọn từ nhóm bao gồm các bước (F), (G), (1), (2), (3) và (4), làm nguyên liệu cho phản ứng, hoặc làm chất lỏng rửa cho chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh hoặc nhựa trao đổi anion hoặc làm chất lỏng rửa cho tinh thể của sản phẩm cộng, v.v..

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn thông qua các ví dụ dưới đây; tuy nhiên, sáng chế không chỉ giới hạn ở các ví dụ đó.

Trong các ví dụ và các ví dụ so sánh dưới đây, phenol, bisphenol A và các chất khác được tạo ra trong bước sản xuất được định lượng thông qua HPLC.

Màu sắc (APHA) của bisphenol A tạo thành được đo bằng phép so màu dựa trên JIS K 4101, bằng cách hòa tan 20 g bisphenol A trong 20 ml etanol và sử dụng phổ quang kế (tên thương mại của Hitachi "U-3410 Model Automatic Spectrophotometer"), trong đó mẫu đã hòa tan được để trong môi trường không khí tại 260°C trong 10 phút trước khi đo.

Ví dụ 1

Nhựa trao đổi cation loại axit sulfonic (tên thương mại của Mitsubishi Chemical: "Diaion-SK104H") được làm biến tính bằng 2-aminoethanethiol một phần khoảng 20% mol của nhóm axit sulfonic của nó, và được sử dụng làm chất xúc tác. Chất xúc tác này được nạp vào thiết bị phản ứng tầng cố định, và hỗn hợp của phenol với lưu lượng ban đầu 510 kg/giờ và axeton với lưu lượng 45 kg/giờ được cấp liên tục vào đó với tốc độ tỷ đối hàng giờ (liquid-hourly space velocity) của chất lỏng bằng 1,0 giờ⁻¹, trong khi lớp chất xúc tác này được duy trì nhiệt độ 80°C. Từ đó, bisphenol A tạo ra sẽ được dùng để tạo thành hỗn hợp phản ứng chứa bisphenol A (bước (1)).

Hỗn hợp phản ứng thu được được cho đi qua nhựa trao đổi anion (tên thương mại của Rohm & Haas: "Amberlyst A21") (bước (C)), và sau đó phần lớn axeton chưa phản ứng, nước tạo thành và các chất có điểm sôi thấp khác được làm bay hơi khỏi hỗn hợp phản ứng dưới điều kiện nhiệt độ bằng 150°C và áp suất bằng 40 kPa, và nhờ đó phần lớn phenol được làm bay hơi khỏi đó dưới điều kiện nhiệt độ bằng 90°C và áp suất bằng 10 kPa, vì vậy cô đặc hỗn hợp phản ứng để tạo ra chất kết tinh chứa bisphenol A cô đặc (bước (2)).

Chất lỏng đậm đặc được làm nguội từ 90°C đến 45°C nhờ đó kết tinh chất rắn chứa sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol, và sau đó được ly tâm để tách chất rắn này ra khỏi nước cái tại 110 kg/giờ (bước (3)).

Chất rắn (tinh thể của sản phẩm cộng) được rửa, được làm nóng chảy và được phân hủy, và sau đó được cấp vào tháp chưng cất được duy trì hoạt động dưới điều kiện nhiệt độ bằng 170°C và áp suất bằng 2 kPa, trong đó phenol được thu hồi thông qua việc chưng cất. Dung dịch chứa bisphenol A được xả ra khỏi đáy của tháp chưng cất, và phenol còn lại được loại bỏ hoàn toàn ra khỏi dung dịch này thông qua việc chưng cất bằng hơi nước, nhờ đó tạo ra bisphenol A tại 63 kg/giờ (bước (4)).

Nước thải chứa phenol tại 23 kg/giờ (hàm lượng phenol, 30% trọng lượng) đầu tiên được trộn với metyl isobutyl keton, và sau đó được để yên như vậy để được tách thành pha nước và pha MIBK. Pha nước đã được tách được cho tiếp xúc ngược chiều với metyl isobutyl keton (MIBK) trong tháp chiết dạng đĩa lỗ, và pha MIBK tạo thành được xử lý cho bước chưng cất trong tháp chưng cất. MIBK được lấy ra từ đỉnh tháp và phenol thô thu được ở đáy tháp (bước (R1)). Nồng độ lưu huỳnh trong phenol thô thu được bằng 0,9 phần triệu và nồng độ nitơ có trong đó bằng 0,2 phần triệu.

Phenol thô tiếp tục được xử lý cho bước chưng cất trong tháp chưng cất, và phenol tinh khiết được lấy ra từ đỉnh tháp (bước (R2)). Nồng độ lưu huỳnh trong phenol tinh khiết thu được tối đa là 0,1 phần triệu và nồng độ nitơ có trong đó cũng tối đa là 0,1 phần triệu. Hàm lượng nước của phenol tinh khiết thu được là 100 phần triệu khối lượng.

Trong khi phenol tinh khiết thu được được sử dụng lại làm chất lỏng rửa cho tinh thể của sản phẩm cộng, bisphenol A được tạo ra theo quy trình nêu trên. Màu sắc (APHA) của bisphenol A tạo thành là 10.

Ví dụ 2

Chất xúc tác nhựa trao đổi cation biến tính được dùng trong ví dụ 1 được rửa bằng nước tinh khiết với lượng bằng 4 lần lượng chất xúc tác, và sau đó là với phenol với lượng bằng 4 lần lượng chất xúc tác (bước (F)). Kết quả, đã tạo ra 500kg dung dịch phenol làm chất thải rửa.

Sau khi rửa chất xúc tác, bisphenol A được tạo ra theo các bước từ (1) đến (4) theo quy trình như nêu trong ví dụ 1.

Dung dịch phenol tại 4 kg/giờ (hàm lượng phenol, 75% trọng lượng) được trộn với nước thải chứa phenol trong ví dụ 1, và phenol thô thu được theo quy trình như nêu trong ví dụ 1, và phenol tinh khiết tiếp tục thu được. Nồng độ lưu huỳnh trong phenol thô thu được là 1,7 phần triệu và nồng độ nitơ có trong đó là 0,4 phần triệu. Nồng độ lưu huỳnh trong phenol tinh khiết thu được tối đa là 0,1 phần triệu và nồng độ nitơ có trong đó cũng tối đa là 0,1 phần triệu. Hàm lượng nước của phenol tinh khiết thu được là 300 phần triệu khối lượng.

Sau đó, theo quy trình như nêu trong ví dụ 1, trong khi phenol tinh khiết thu được được sử dụng lại làm chất lỏng rửa cho tinh thể của sản phẩm cộng, bisphenol A được tạo ra theo quy trình nêu trên. Màu sắc (APHA) của bisphenol A tạo thành là 10.

Ví dụ so sánh 1

Trong ví dụ 1, phenol thô thu được từ nước thải chứa phenol, không được xử lý cho bước chưng cất, được sử dụng một cách trực tiếp như là chất lỏng rửa cho tinh thể của sản phẩm cộng, và ngoại trừ, bisphenol A được sản xuất theo quy trình như nêu trong ví dụ 1. Màu sắc (APHA) của bisphenol A tạo thành là 15.

Ví dụ so sánh 2

Trong ví dụ 2, phenol thô thu được từ nước thải chứa phenol, không

được xử lý cho bước chưng cất, được sử dụng một cách trực tiếp như là chất lỏng rửa cho tinh thể của sản phẩm cộng, và ngoại trừ, bisphenol A được sản xuất theo quy trình như nêu trong ví dụ 2. Màu sắc (APHA) của bisphenol A tạo thành là 25.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Theo sáng chế, phenol tinh khiết cao có thể được thu hồi một cách có hiệu quả từ nước thải chứa phenol tạo ra trong quá trình sản xuất bisphenol A bằng cách sử dụng chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, và bisphenol A chất lượng cao có thể được sản xuất một cách có hiệu quả bằng cách sử dụng lại phenol thu hồi. Bisphenol A thu được có thể sử dụng được làm nguyên liệu để sản xuất chất dẻo như các nhựa polycacbonat, các nhựa polyarylat, v.v..

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất bisphenol A, phương pháp này bao gồm các bước:

(1) bước tạo ra bisphenol A thông qua việc ngưng tụ phenol và axeton trong thiết bị phản ứng được nạp chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bị biến tính một phần bằng hợp chất amin chứa lưu huỳnh, nhờ đó tạo ra hỗn hợp phản ứng chứa bisphenol A,

(2) bước tách các thành phần có điểm sôi thấp ra khỏi hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1), nhờ đó tạo ra chất kết tinh chứa bisphenol A cô đặc,

(3) bước làm nguội chất kết tinh được tạo ra ở bước (2) để nhờ đó kết tinh sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol để tạo ra tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol, và tách tinh thể này ra khỏi hỗn hợp phản ứng,

(4) bước loại bỏ phenol ra khỏi tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol thu được ở bước (3) để thu hồi bisphenol A,

phương pháp này bao gồm:

(R1) bước tách nước và phenol từ nước thải chứa phenol được tạo ra ở bước sản xuất bisphenol A, bằng cách sử dụng metyl isobutyl keton, sau đó bằng cách chiết phenol thô, và

(R2) bước chưng cất và làm sạch phenol thô được chiết ở bước (R1) để tạo thành phenol có nồng độ lưu huỳnh tối đa 0,5 phần triệu khối lượng và nồng độ nitơ tối đa 0,1 phần triệu khối lượng, trong đó:

phenol thu được ở bước (R2) được sử dụng lại ở ít nhất một trong các bước từ (1) đến (4).

2. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước (F) là rửa chất xúc tác nhựa trao đổi cation có tính axit mạnh bằng phenol trước bước (1), và trong đó nước thải chứa phenol ở bước (R1) chứa dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (F), và phenol thu được ở bước (R2) được sử dụng lại trong ít nhất một bước được chọn từ nhóm bao gồm các bước (F), (1), (2), (3) và (4).

3. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm 1 hoặc 2, trong đó bước (2) là bước có các bước (2a) và (2b) sau và tạo ra chất kết tinh bằng cách sử dụng chất lỏng đáy tháp (ii) được tách ở bước (2a), và

nước thải chứa phenol chứa phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a) và/hoặc chất lỏng đáy tháp (iv) được tách ở bước (2b):

(2a) bước chưng cất hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1) bằng tháp chưng cất để nhờ đó tách hỗn hợp này thành phần cất đỉnh tháp (i) mà chứa các thành phần có điểm sôi thấp và chất lỏng đáy tháp (ii) mà chứa bisphenol A và phenol,

(2b) bước chưng cất tiếp phần cất đỉnh tháp (i) được tách ở bước (2a) bằng tháp chưng cất để tách phần này thành phần cất đỉnh tháp (iii) mà chứa axeton chưa phản ứng và chất lỏng đáy tháp (iv) mà chứa nước sản phẩm của phản ứng.

4. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hợp chất amin chứa lưu huỳnh là ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm 2-aminoetanthiol, 2,2-dimetylthiazolidin và 4-pyridinetanthiol.

5. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó phương pháp này có bước (C) là loại bỏ axit tự do ra khỏi dung dịch chứa phenol trong hệ thống phản ứng, bằng thiết bị loại bỏ axit tự do.

6. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm 5, trong đó thiết bị loại bỏ axit tự do là nhựa trao đổi anion.

7. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm 5 hoặc 6, trong đó phương pháp này đáp ứng ít nhất một điều kiện (a) đến (c) dưới đây:

(a) thiết bị phản ứng được sử dụng ở bước (1) có nhựa trao đổi anion làm thiết bị loại bỏ axit tự do, tại đầu ra của nó;

(b) thiết bị phản ứng đồng phân hóa, để đồng phân hỗn hợp phản ứng mà sản phẩm cộng đã được tách ra khỏi đó ở bước (3), có nhựa trao đổi anion làm thiết bị loại bỏ axit tự do, tại đầu vào của nó; và

(c) thiết bị phản ứng đồng phân hóa, để đồng phân hỗn hợp phản ứng mà sản phẩm cộng đã được tách ra khỏi đó ở bước (3), có nhựa trao đổi anion làm thiết bị loại bỏ axit tự do, tại đầu ra của nó.

8. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 7, trong đó phương pháp này có bước (G) là rửa thiết bị loại bỏ axit tự do bằng phenol, và trong đó nước thải chứa phenol ở bước (R1) chứa dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (G) và phenol thu được ở bước (R2) được sử dụng lại trong ít nhất một bước được chọn từ nhóm bao gồm các bước (F), (G), (1), (2), (3) và (4).

9. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 8, trong đó dung dịch chứa phenol là ít nhất một dung dịch chứa phenol được chọn từ

(i) dung dịch phenol sau khi rửa ở bước (F);

(ii) hỗn hợp phản ứng thu được ở bước (1); và

(iii) phenol được sử dụng lại ở ít nhất một bước được chọn từ nhóm bao gồm các bước (F), (G), (1), (2), (3) và (4).

10. Phương pháp sản xuất bisphenol A theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 9, trong đó tinh thể của sản phẩm cộng của bisphenol A và phenol được tách ở bước (3) được rửa bằng phenol thu được ở bước (R2), trước bước (4).