

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 37/20 (2006.01)

C07C 39/16 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610084581.7

[43] 公开日 2006年12月6日

[11] 公开号 CN 1872827A

[22] 申请日 2006.6.2

[21] 申请号 200610084581.7

[30] 优先权

[32] 2005.6.4 [33] DE [31] 102005025788.7

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 U·布拉施克 S·威斯特纳切

A·布劳恩 R·奥登奈尔特

J·赞克

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

高纯度双酚 A 的制备方法

[57] 摘要

揭示了一种制备高纯度双酚 A 的方法。该多步方法必须包括：a) 在酸性离子交换剂和含硫的助催化剂存在下使苯酚与丙酮反应，得到包含双酚 A 和苯酚的产物混合物；b) 通过悬浮结晶从产物混合物中连续得到双酚 A - 苯酚加合物的晶体；c) 通过固 - 液分离方法分离步骤 (b) 中得到的加合物，得到固相和液相；d) 用含有苯酚的溶液洗涤固相，得到经过洗涤的固相和第二液相；e) 蒸馏液相和所述第二液相，得到含有 5 至 15 重量%对，对 - BPA、3 至 12 重量% BPA 的异构体和少于 0.3 重量%水的经过脱水的溶液；f) 将至少 90 重量%的该经过脱水的溶液引入到步骤 a) 中；g) 向步骤 d) 中得到的经过洗涤的固相中加入苯酚，得到含有对，对' - BPA、BPA 的异构体和水的均相物质体系；h) 通过悬浮结晶从均相物质体系中连续得到双酚 A - 苯酚

加合物的晶体；i) 通过固 - 液分离方法分离步骤 (h) 中得到的晶体，得到第二固相；j) 用含有苯酚的溶液洗涤第二固相，得到经过洗涤的加合物；k) 加热该经过洗涤的加合物，以除去苯酚。

1.一种双酚 A 的制备方法，其包括以下步骤：

a)在酸性离子交换剂和含硫助催化剂存在下，使苯酚与丙酮反应，得到包含双酚 A、苯酚、BPA 异构体、未反应的丙酮和水的产物混合物；

b)通过在配置有至少一个热交换器的至少一个结晶器中进行悬浮结晶，从产物混合物中连续得到双酚 A-苯酚加合物的晶体，所述产物混合物含有 0.1 重量%至 6 重量%的水；

c)通过固-液分离方法分离步骤 b)中得到的加合物，得到固相和液相；

d)用含苯酚的溶液洗涤固相，得到经过洗涤的固相和第二液相；

e)蒸馏液相和所述第二液相，得到经过脱水的溶液，所述经过脱水的溶液含有 5 重量%至 15 重量%的对,对'-BPA、3 重量%至 12 重量%的 BPA 的异构体、和小于 0.3 重量%的水，这些百分数是相对于经过脱水的溶液的重量；

f)将至少 90 重量%的经过脱水的溶液引入到步骤(a)中；

g)向步骤 d)中得到的经过洗涤的固相中加入苯酚，以得到均相物质体系，所述物质体系包含 15 重量%至 35 重量%的对,对'-BPA、0.05 重量%至 2 重量%的 BPA 的异构体、和 0.1 重量%至 10 重量%的水；

h)通过在配置有至少一个热交换器的至少一个结晶器中进行悬浮结晶从均相物质体系中连续得到双酚 A-苯酚加合物的晶体；

i)通过固-液分离方法分离步骤(h)中得到的晶体，得到第二固相；

j)用含苯酚的溶液洗涤第二固相，得到经过洗涤的加合物；和

k)将经过洗涤的加合物加热到至少 120°C，以除去苯酚。

2.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将 50 重量%至 90 重量%、优选 60 重量%至 80 重量%的、在步骤(i 和 j)中总和得到的液相用在步骤(g)中。

3.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将 10 重量%至 50 重量%、优选 20 重量%至 40 重量%的、在步骤(i 和 j)中总和得到的液相再循环到步

骤(d)中, 用于洗涤的目的。

4.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤(j)中所指含苯酚的溶液含有不超过 1.0 重量%的其它酚类组分。

5.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在步骤(g)中将苯酚加入到步骤 d)中得到的经过洗涤的固相中之前, 首先熔化所述固相。

6.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 c)和 i)的至少一步中, 所述固-液分离是在真空旋转式过滤器中进行的。

7.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤(d)的含苯酚的溶液含有 84 重量%至 99.45 重量%的苯酚、0.5 重量%至 15 重量%的 BPA 和 0.05 重量%至 1.0 重量%的 BPA 的异构体, 这些百分数以除水的重量之外的溶液重量为基准。

8.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤(d)的含苯酚的溶液含有 0.05 重量%至 12 重量%的水, 该百分数以所述溶液的总重量为基准。

9.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 5 重量%至 100 重量%的步骤(d)的含苯酚的溶液来自步骤(i)和(j)。

10.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤(b)的结晶在温度互不相同的两个串联步骤中进行, 而步骤(h)的结晶在两个或多个平行操作的结晶器中一步进行。

11.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 步骤 g)的物质体系含有最多为 5 重量%的丙酮, 该百分数相对于体系的重量。

12.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 分别收集至少部分来自固-液分离操作(步骤(i))的液相和至少部分来自步骤(j)的洗涤操作的液相, 将至少部分来自所述固-液分离操作的液相再循环到步骤(d)中, 优选将至少部分来自洗涤操作的液相再循环到步骤(g)中。

13.如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 对 0 至 35 重量%、优选 0 至 10 重量%的在步骤(i 和/或 j)中得到的液相进行蒸发, 将塔顶产物输送到步骤(d)和/或步骤(f)中, 而将塔底产物再循环到步骤(b)的上游。

高纯度双酚 A 的制备方法

技术领域

本发明涉及一种方法，尤其是涉及一种制备双酚 A 的方法。

背景技术

苯酚与丙酮的缩合产物 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(双酚 A, BPA)是用于制备许多商用产品的原料或中间体。因此, 该化合物被用作制备各类聚合材料的原料, 所述各类聚合材料如多芳基化合物、聚醚酰亚胺、聚砜和改性的酚醛树脂。优选的应用领域是制备环氧树脂和聚碳酸酯。

制备 BPA 的相关技术方法是已知的, 例如 WO00/35847 和 US 2775620。

在苯酚与丙酮的酸催化反应后, 将 BPA 以 BPA 与苯酚的晶体加合物形式从产物混合物中分离出来。通过蒸馏、解吸附或萃取的方法将苯酚完全或部分地从这些 BPA-苯酚加合物的晶体中除去。在从苯酚中分离出产物之前, 也可以对 BPA-苯酚加合物的晶体进行其它的纯化步骤, 以降低次要组分的浓度。

例如, 可从苯酚、有机溶剂或这些溶剂的混合物中重结晶出 BPA-苯酚加合物的晶体。通过适当选择溶剂也可以完全或部分地将晶体加合物中存在的苯酚分离除去。

因此, PL 159620 描述了一种用于纯化双酚 A 的复杂方法, 其中, 将第一阶段中分离的 BPA-苯酚加合物的晶体溶解在苯酚中, 使所得溶液在分批结晶器中以一种静态多层结晶工艺冷却, BPA-苯酚加合物的晶体在管上生长。当母液消耗完以后, 用含有水的苯酚洗涤以此方式重结晶的 BPA-苯酚加合物的晶体, 以除去任何仍然附着的母液, 和/或通过加热到 75°C 至 85°C 即通过渗出进一步进行纯化。但是, 因为该方法必须分批进行, 所以设备成本较高。而且, 该方法基于热交换面积的产量比 BPA-苯酚加合物的晶体的连续悬浮结晶 (suspension crystallization) 方法的产量要低一个数量级。此外, 可接受的空间-时间产率需要高冷却速率, 因此该类多层结晶方法必须以比连续悬浮结晶方法

明显更高的晶体生长速率进行。结果导致有更多的杂质被结合到晶体中，这必须通过长时间渗出和/或洗提操作来弥补。如果需要得到高纯度，则必需使用多级方法。

EP718268A 描述了一种用于制备双酚 A 和苯酚的晶体加合物的方法，其中首先将溶解在苯酚中的 BPA 作为加合物结晶出来并滤出，然后再溶解在苯酚中，再次结晶和滤出，该重结晶的步骤被重复若干次。在多级重结晶的最后一步中，用特别纯化的苯酚洗涤加合物。至少部分地回收用于洗涤和溶解加合物的洗液和滤液。

WO02/40435 描述了一种方法，在该方法中，通过从苯酚中多次重结晶并在各阶段中在交叉流动洗涤设备中用高纯度苯酚对加合物进行洗涤来得到高纯度双酚 A。被用作苯酚洗液的苯酚实际上不含双酚 A 或其异构体。优选多次重结晶。在各阶段中用高纯度苯酚进行洗涤需要大量的高纯度苯酚；此外，在各阶段中有大量的双酚 A 溶解在苯酚中，导致产率损失。

WO 03/82785 描述了一种制备双酚 A 的方法，其中，在第一步中，在真空下过滤 BPA-苯酚加合物的晶体的悬浮液，并进行洗涤，将所得的滤饼溶解在含有苯酚的液体中，再进行结晶。用离心法分离出所得的晶体。但是，对于较大生产能力来说更经济的连续(过滤)离心需要尽可能小的晶体尺寸，这需要特别的结晶步骤。

EP 1367043A 描述了一种纯化双酚 A 的方法，其中，将 BPA-苯酚加合物的晶体溶解在苯酚中，在 BPA-苯酚加合物的晶体被再次结晶出来前，将所得溶液至少过滤一次。

发明内容

揭示了一种制备高纯度双酚 A 的方法。该多步方法必须包括：a)在酸性离子交换剂和含硫的助催化剂存在下使苯酚与丙酮反应，得到包含双酚 A 和苯酚的产物混合物；b)通过悬浮结晶从产物混合物中连续得到双酚 A-苯酚加合物的晶体；c)通过固-液分离方法分离步骤 b)中得到的加合物，得到固相和液相；d)用含有苯酚的溶液洗涤固相，得到经过洗涤的固相和第二液相；e)蒸馏液相和

所述第二液相，得到含有 5 至 15%对,对-BPA、3 至 12%BPA 的异构体和少于 0.3%的水的经过脱水的溶液，f)将至少 90 重量%的该经过脱水的溶液引入到步骤 a)中；g)向步骤 d)中得到的经过洗涤的固相中加入苯酚，得到含有对,对'-BPA、BPA 的异构体和水的均相物质体系；h)通过悬浮结晶从均相物质体系中连续得到双酚 A-苯酚加合物的晶体；i)通过固-液分离方法分离步骤(h)中得到的晶体，得到第二固相；j)用含有苯酚的溶液洗涤第二固相，得到经过洗涤的加合物；k)加热该经过洗涤的加合物，以除去苯酚。

具体实施方式

本发明的目的是提供一种用于制备高纯度双酚的简单方法，具体而言是用于制备纯度至少为 99.8%的双酚 A 的简单方法，使其熔体具有低比色指数和高温度稳定性。

低比色指数应理解为比色指数最多为 20Hazen 单位。为了测定比色指数，将 10 克双酚 A 在空气气氛下、在温度为 175°C 的油浴中于 20 分钟内熔化，此后根据 ASTM D 1209 立即测定比色指数。为了测定温度稳定性，然后将该物质在 175°C 的浴温下加热 4.5 小时，此后再次测量比色指数。高温稳定性应理解为比色指数最多升高 40Hazen 单位。

本发明提供一种制备双酚 A 的方法，所述方法包括以下步骤：

- a)在酸性离子交换剂和含硫的助催化剂存在下，使苯酚与丙酮反应，得到包含双酚 A、苯酚、BPA 异构体、未反应的丙酮和水的产物混合物；
- b)通过在配置有至少一个热交换器的至少一个结晶器中进行悬浮结晶，从产物混合物中连续得到双酚 A-苯酚加合物的晶体，所述产物混合物含有 0.1 重量%至 6 重量%的水；
- c)通过固-液分离方法分离步骤 b)中得到的加合物，得到固相和液相；
- d)用含苯酚的溶液洗涤固相，得到经过洗涤的固相和第二液相；
- e)蒸馏液相和所述第二液相，得到经过脱水的溶液，所述经过脱水的溶液含有 5 重量%至 15 重量%的对,对-BPA、3 重量%至 12 重量%的 BPA 的异构体、和小于 0.3 重量%的水，这些百分数相对于经过脱水的溶液的重

量；

f)将至少 90 重量%的经过脱水的溶液引入到步骤(a)中；

g)向步骤 d)中得到的经过洗涤的固相中加入苯酚，以得到均相物质体系，所述物质体系包含 15 重量%至 35 重量%的对,对'-BPA、0.05 重量%至 2 重量%的 BPA 的异构体、和 0.1 重量%至 10 重量%的水；

h)通过在配置有至少一个热交换器的至少一个结晶器中进行悬浮结晶，从均相物质体系中连续得到双酚 A-苯酚加合物的晶体；

i)通过固-液分离方法分离步骤(h)中得到的晶体，得到第二固相；

j)用含苯酚的溶液洗涤第二固相，得到经过洗涤的加合物；和

k)将经过洗涤的加合物加热到至少 120℃，以除去苯酚。

依据本发明的方法提供一种对,对'-BPA 纯度至少为 99.8 重量%的双酚 A，该百分数以产物中含有的除苯酚外的所有组分为基准计。

在本发明方法的步骤(a)中，苯酚与丙酮的反应在酸性离子交换剂和含硫的助催化剂存在下进行，得到含有双酚 A 的产物混合物。步骤(a)基于苯酚与丙酮的酸催化反应，反应中苯酚/丙酮的比例优选被调节到至少为 5:1。反应通常连续进行，一般在 45℃至 110℃、优选 50℃至 80℃的温度下进行。所用的酸性催化剂是凝胶状(微孔性的)或大孔性磺化交联的聚苯乙烯树脂(酸性离子交换剂)，它可以是单分散性或杂分散性的。二乙烯基苯通常被用作交联剂，但是也可以使用其它交联剂，诸如二乙烯基联苯。催化剂与助催化剂一起使用，助催化剂一般是带有至少一个 SH 基且对反应的选择性和活性有积极影响的硫醇。助催化剂可以被均相溶解在反应溶液中或本身被固定在催化剂上。均相助催化剂的例子是巯基丙酸、硫化氢、烷基硫化物或烷基甲硅烷基硫醇，诸如二乙硫或甲硅烷基甲硫醇和类似的化合物。被固定的助催化剂是与催化剂离子键合的氨基烷基硫醇和吡啶基烷基硫醇，这样可以保护 SH 基团，并且只有在被固定至催化剂期间或之后才可以游离出来，例如，在使用二甲基噻唑烷和烷基氨基甲酰基烷基硫代酯的情况下。助催化剂也可以作为烷基硫醇或芳基硫醇被共价键合到催化剂上，或者作为催化剂的成分。也可以一起使用上述助催化剂中的两种或多种。

除了未反应的苯酚和任选的丙酮外，在酸性催化剂存在下苯酚与丙酮的反应中形成的产物混合物主要含有 BPA 和水。这些产物还伴有少量异构体，异构体是缩合反应的典型副产物，例子是 2-(4-羟苯基)-2-(2-羟苯基)丙烷(邻,对-BPA)、取代的 1, 2-二氢化茛、羟苯基茛满醇、羟苯基苯并二氢吡喃、螺-双-二氢化茛、取代的茛酚、取代的咕吨和在分子骨架中具有三个或多个苯环的更高级的缩合化合物。由于丙酮的自缩合反应以及与原料中杂质的反应，也可以形成其它次要组分，诸如苯甲醚、异亚丙基丙酮、1,3,5-三甲基苯和双丙酮醇。

步骤(a)的反应可以这样的方式进行，即丙酮被完全转化。但是，考虑经济和技术方面的原因，通常最多有 1.0 重量%的丙酮仍然留在反应器流出物中，而不是 100%的丙酮被转化。

反应也可以在若干串联的反应器中进行，在反应混合物进入各反应器之前对丙酮的总量进行分配，以计量加入丙酮。

所述副产物以及苯酚和丙酮之类的未反应的原料会降低 BPA 在制备聚合物方面的适用性，因此必须通过合适的方法分离除去，因为对于 BPA 有着高纯度的要求，用于制备聚碳酸酯时更是如此。

在步骤(b)中通过连续悬浮结晶从步骤(a)中得到的含有 0.1 重量%至 6 重量%、优选 0.5 重量%至 2 重量%水的产物混合物中结晶出双酚 A-苯酚加合物的晶体。步骤(a)中得到的产物混合物没有在步骤(b)或(c)的上游进行蒸馏以除去易挥发组分(包括水)。

结晶可在一个或多个串联的结晶器中进行。晶体在结晶阶段中的平均总停留时间优选为 30 分钟至 10 小时。因此结晶速度相当慢，可以最大程度地避免在 BPA-苯酚加合物的晶体中包含母液，以及杂质被结合入到晶体中。采用热交换器以间接方式进行冷却。在结晶过程中，在一步结晶步骤中，使产物混合物冷却到 40℃至 50℃。但是，优选结晶分两步进行，在第一步中使产物混合物冷却到 50℃至 65℃，然后在第二步中冷却到 40℃至 50℃。在两个实施方式中，对每个结晶器采用一个或多个热交换器来进行冷却。

在一个优选的实施方式中，在步骤(b)的上游将产物混合物的温度调节到超过结晶点最多 5°C 的温度。

随后的固-液分离，特别是步骤(c)的过滤和步骤(d)的洗涤过程可在例如以下类型设备的一种中或一种上进行：连续式过滤离心机，诸如网状传送式离心机或推进式离心机；分批式过滤离心机，诸如撇取式离心机；连续式过滤器，诸如旋转式或筒式过滤器、带式过滤器和圆盘式过滤器。优选使用旋转式过滤器，特别是真空旋转式过滤器。

在使用真空旋转式过滤器进行过滤的情况下，过滤优选按照 DE 19961521A 所描述的进行。

用含苯酚的溶液(phenolic solution)对固相特别是滤饼进行洗涤，该溶液会广泛替代留在滤饼中的母液，并除去 BPA-苯酚加合物的晶体中附着在表面上的杂质。可用单一的含苯酚的溶液或若干种不同组成的含苯酚的溶液洗涤滤饼，若干种含苯酚的溶液可相继作用或作为混合物施用，例如，通过喷嘴施用。在所用总量上求平均值，含苯酚的溶液优选含有 84 重量%至 99.45 重量%的苯酚、0.5 重量%至 15 重量%的 BPA 和 0.05 重量%至 1.1 重量%的异构体。这些浓度基于不计水量的溶液。所用的含苯酚的溶液含有以总量为基准计(含苯酚的溶液)0.05 重量%至 12 重量%、优选 0.2 重量%至 3 重量%的水，和 5 重量%至 100 重量%优选来自步骤(i)和/或(j)的物质。洗液的温度优选为 40°C 至 85°C，特别优选为 45°C 至 70°C。在使用旋转式过滤器的情况下，来自步骤(i)和/或(j)的部分含苯酚的溶液可被用于清洗步骤(c)和(d)中的旋转式过滤器的滤布。

以 BPA 和次要组分的总和为基准计，在步骤(d)中以被苯酚润湿的滤饼形式得到的加合物晶体的 BPA 纯度至少为 99 重量%。以湿滤饼的总重量为基准计，滤饼中以附着在 BPA-苯酚加合物的晶体上的液体形式存在的残留水分低于 40 重量%，优选为 15 重量%至 30 重量%。较佳地，对用于洗涤过滤出的双酚 A-苯酚加合物的晶体的含苯酚的溶液的量加以选择，以使洗液量对应于过滤出的 BPA-苯酚加合物的晶体的量为 20 重量%至 120 重量%。用量优选为 50 重量%至 90 重量%。

较佳地,通过蒸馏从步骤(c)和(d)中由固液分离和/或洗涤得到的液相中完全或部分地除去水,特别是将含水量降低到0至0.3重量%,在此之后,将液相的至少90重量%再循环到步骤(a)中,该操作任选在加入丙酮、苯酚和/或均相助催化剂后进行。步骤(e)中得到的经过再循环的溶液优选含有5重量%至15重量%、特别优选6.5重量%至10重量%的对,对'-BPA和3重量%至12重量%的异构体。

在接下来的步骤(g)中,向步骤(d)中得到的BPA-苯酚加合物的晶体加入含苯酚的溶液,制备其中含有15重量%至35重量%、优选20重量%至30重量%的BPA和0.05重量%至2重量%、优选0.1重量%至1.1重量%的异构体的均相溶液。这通过将BPA-苯酚加合物的晶体与含苯酚的溶液混合来完成,所得溶液的温度优选为70°C至100°C,通过调节温度使均相溶液不完全饱和。

在一个优选的实施方式中,首先将来自步骤(d)的被苯酚润湿的BPA-苯酚加合物的晶体熔化,得到温度为90°C至140°C、优选为95°C至130°C的均相熔体。然后与含苯酚的溶液混合。该步骤确保了彻底混合和BPA-苯酚溶液的快速制备。这样也可以避免出现以下的情况,即个别来自第一结晶步骤的被污染晶体没有溶解,导致最终产物的污染。

对步骤(g)中所用的含苯酚的溶液的量加以调节,使所得均相溶液的对,对'-BPA含量为15重量%至35重量%,优选为20重量%至30重量%。异构体的浓度为0.05重量%至2重量%,优选为0.1重量%至0.8重量%,特别优选为0.2重量%至0.5重量%。这些浓度基于不计水量的溶液。

步骤(g)中制备的BPA的均相苯酚溶液优选含有0.1重量%至10重量%的水,特别优选含有0.2重量%至3重量%的水。如果该均相溶液不含水,则下一步结晶步骤中得到的针状晶体的数量将会增加,同时母液中异构体的浓度较低,而这些晶体会导致设备中出现各种不同的问题,即加快结晶过程中在冷却表面上形成污垢的速度,并且使固-液分离中的冲洗-去除行为劣化。这会降低产物的品质。存在水会产生“结实的”晶体,即更短且更厚的晶体。而且,结晶过程中存在上述浓度的水,能够减轻杂质结合到晶

体中的情况、进一步提高产物纯度。

在依据本发明的另一个实施方式中，与结晶器中的操作温度无关，除了加入水以外，也可以加入以所得混合物为基准计为 0 至 5 重量%浓度的丙酮作为另一个自由度。这项措施可以例如优化晶体形貌、固-液分离行为、结垢趋势和杂质结合到加合物晶体中的行为，并且可以调节母液的浓度。

然后在步骤(h)中进行 BAP-苯酚加合物从步骤(g)得到的均相溶液中连续悬浮结晶的过程。在步骤(h)中，通过从步骤(g)得到的均相溶液中连续悬浮结晶得到双酚 A-苯酚加合物的晶体，通过固-液分离(特别是过滤方法)将这些晶体从液相中分离(步骤 i)，然后用含苯酚的溶液进行洗涤(步骤(j))。在步骤(h)中通过热交换器间接进行冷却。

结晶可在一个或多个串联的结晶器中进行。晶体在该结晶阶段中的平均总停留时间应优选在半个小时到 10 个小时之间。因为结晶速度相当慢，可以最大程度地防止母液被包含在 BPA-苯酚加合物的晶体中以及杂质被引入到该加合物的晶体中。在结晶过程中，产物混合物可以在一步结晶步骤中被冷却到 35°C 至 55°C，例如，可以平行操作一个或多个结晶器。或者，结晶可以分两步进行，在第一步中使产物混合物冷却到 45°C 至 70°C，然后在第二步中冷却到 35°C 至 55°C。在两个实施方式中，对每个结晶器采用一个或多个热交换器来进行冷却操作。

两个结晶阶段(b)和(h)的另一种实施方式具体如下：在第一结晶阶段(步骤(b))中，结晶以两个串联步骤进行，而在第二阶段(步骤(h))中，结晶在一个或多个平行操作的结晶器中一步进行。结晶阶段中的一个步骤应理解为在一个特定温度范围内的结晶。因此，在两个串联步骤中进行的结晶阶段是在两个相继的不同温度范围内进行。第一阶段中的分步结晶可以实现更高纯度，而在第二阶段中，因为降低了异构体含量以及由此造成结垢趋势增加，所以通过在一步中结晶实现了热交换器更长的工作寿命。

在一个优选的实施方式中，在步骤(h)的上游将产物混合物的温度调节到比结晶点最多高 5°C 的温度。

随后的固-液分离步骤(i)(特别是过滤)和步骤(j)的洗涤步骤可在例如以

下类型设备的一种中或一种上进行：连续式过滤离心机，诸如网状传送式离心机或推进式离心机；分批式过滤离心机，诸如撇取式离心机；连续式过滤器，诸如旋转式或筒式过滤器、带式过滤器和圆盘式过滤器。优选使用旋转式过滤器，特别是真空旋转式过滤器。使用那些同样用于步骤(c)和(d)中的一类设备是特别优选的。

在使用真空旋转式过滤器进行过滤的情况下，过滤优选按照 DE 19961521A 所描述的进行。

用含苯酚的溶液对固相特别是滤饼进行洗涤，该溶液会广泛替代留在滤饼中的母液，并除去加合物的晶体中附着在表面上的杂质。可用单一的含苯酚的溶液或若干种含苯酚的溶液洗涤固相特别是滤饼，若干种含苯酚的溶液可相继施用或作为混合物施用，例如，通过喷嘴施用。

可用在步骤(j)中洗涤 BPA-苯酚加合物的重结晶晶体的含苯酚的溶液可以是新鲜的苯酚即商品化苯酚，或是设备中得到的再循环苯酚，或是两者的混合物。再循环苯酚应理解为在该工艺过程中得到并且再循环到该工艺中的苯酚。还可以使用通过熔化工艺制备聚碳酸酯时得到的苯酚。这里所用的含苯酚的洗液优选最多共含有 1.0 重量%的其它酚类组分如异丙烷基苯酚、BPA 及其异构体和次要组分。如果需要的话，再循环苯酚，例如通过从 BPA-苯酚加合物的晶体中除去苯酚得到的再循环苯酚，在这里只通过蒸馏进行纯化。含苯酚的洗液的温度为 41°C 至 75°C，优选为 45°C 至 60°C。含苯酚的洗液可最多含有 10 重量%的水。

以 BPA 和次要组分的总和为基准计，在步骤(j)中以被苯酚润湿的固相形式、特别是被苯酚润湿的滤饼形式获得的加合物晶体具有至少为 99.8 重量%的 BPA 纯度。以湿滤饼的总重量为基准计，滤饼中以附着在 BPA-苯酚加合物的晶体上的液体形式存在的残留水分重量比例低于 40 重量%，优选为 15 重量%至 30 重量%。较佳地，对用于洗涤过滤出的双酚 A-苯酚加合物的晶体的含苯酚的溶液的量加以选择，以使洗液的量对应于过滤出的 BPA-苯酚加合物的晶体的量为 20 重量%至 120 重量%。用量优选为 50 重量%至 90 重量%。

任选在加入水和/或丙酮后，将来自步骤(i)和(j)的液相、特别是来自第二结晶阶段(i)中固-液分离步骤的滤液，在步骤(g)中用于与来自(d)的熔化(molten)滤饼混合，以及在步骤(c)中用于洗涤滤饼和/或用于清洗目的(例如，洗涤滤布)。优选将 10 重量%至 50 重量%、特别优选 20 重量%至 40 重量%的在步骤(i)和/或(j)中得到的液相再循环到步骤(d)中，用于洗涤的目的。而且，优选将 50 重量%至 90 重量%、特别优选 60 重量%至 80 重量%的在步骤(i)和/或(j)中得到的滤液用在步骤(g)中。

在一个优选的实施方式中，可分别全部或部分收集在步骤(i)中得到的母液以及洗涤和除湿滤液(j)。优选将被异构体污染较少的来自洗涤和除湿的滤液输送到步骤(g)中，同时优选将部分母液输送到步骤(d)中。因为异构体的排出量增加，所以它们在第二结晶阶段中的浓度水平下降，从而提高了产物纯度。除湿滤液应理解为是在施加 5 至 500 毫巴真空下作为残余洗液从滤饼中被除去的那些滤液。

另一种可以降低第二结晶阶段(h)中的异构体浓度、从而提高所得产物纯度的方法由以下步骤组成：蒸发 0 至 35 重量%、优选 0 至 10 重量%的在步骤(i)和/或(j)中得到的滤液，将双酚 A 和主要由苯酚、水和任选的丙酮组成的不含异构体的塔顶产物任选在进一步纯化后输送到步骤(g)和/或步骤(j)中，将富含双酚 A 和异构体的塔底产物再循环到步骤(b)的上游。这一项措施可以更好地控制设备中苯酚的平衡，从而提高可操作性。

该方法的另一种实施方式包括在一个设备中制备两种纯度的 BPA，即纯度为 99.5 重量%至 99.75 重量%的 BPA 和纯度至少为 99.8 重量%的高纯度 BPA。在此情况下，单级结晶和两级结晶以及随后的产物处理(固-液分离、洗涤、溶解和除去苯酚)步骤都对于不同的 BPA 纯度分别进行。但是，来自第一结晶阶段和第一固-液分离阶段的母液可一起处理并再循环到反应中，然后对于不同的 BPA 纯度对在该反应中形成的产物混合物分别进行结晶和产物处理。

在步骤(k)中，通过在至少 120°C 进行热分离，将步骤(j)中得到的来自固相(特别是滤饼)的苯酚从 BPA-苯酚加合物中除去。较佳地，通过蒸馏和/

或解吸附方法完全或部分地除去苯酚，例如 DE19848026A、DE19860144A 和 DE19961566A 中所描述的方法。

依据本发明的方法可以制备对,对-BPA 纯度至少为 99.8 重量%、低比色指数和高温度稳定性的双酚 A。

在步骤(k)中，在苯酚被分离除去，其剩余量最多为 600ppm、优选最多为 100ppm 后，可以得到双酚 A 熔体，该熔体可任选在不事先进行固化的情况下通过酯交换方法制备聚碳酸酯(熔体聚碳酸酯)。但是，也可以通过已知的方法如造粒工艺或通过剥离使双酚 A 熔体固化，以供出售或其它用途。此外，可以将熔体溶解在氢氧化钠溶液中，通过相界方法用于制备聚碳酸酯。

由此给出泛黄指数(YI)较低、最大值为 1.5 的聚碳酸酯，泛黄指数是对颜色的衡量。

在本发明的另一个实施例中，在步骤(k)中蒸发熔体，直到残余的苯酚含量为 2 重量%至 20 重量%，如 DE19954787A 中所述，将该熔体在不事先进行固化的情况下通过熔融工艺与碳酸二苯酯反应，得到聚碳酸酯。由此同样产生具有低 YI 的聚碳酸酯。

由步骤(c)和(d)中的固-液分离得到的液相(母液和洗液)中含有苯酚、BPA、水和任选的丙酮和助催化剂，并且富含在制备 BPA 时通常会生成的次要组分。将水从步骤(c)和(d)中得到的液相(母液和洗液)中分离出去，直到残余水量最多为 0.3 重量%、优选为 0.25 重量%，将至少 90 重量%的所得溶液再循环到步骤(a)的反应中，任选加入丙酮、苯酚和助催化剂。

随着第二结晶阶段(h)中水和/或任选的丙酮的浓度增加，对这些组分进行热分离，将其从由步骤(i)和(j)转移到步骤(d)的含苯酚的溶液中分离出来，并任选将所得的馏出物再循环到第二结晶步骤(在步骤(h)中或处于步骤(h)的上游)中，这是有利的，特别是当这些化合物在第二结晶阶段中的浓度变得非常高，以至于对从步骤(i)和(j)转移到步骤(d)的溶液进行分别的蒸发或蒸馏作为粗分离步骤比在主要流程中进行水分离在经济上更为有利。

在对步骤(c)和(d)与步骤(a)之间的物质流体进行处理以除去水之后，提

取 0.5 重量%至 10 重量%的部分流体或者所谓的排出物。任选在苯酚、异丙烷基苯酚、双酚 A 或其它组分回收后,并任选在事先用酸和/或碱处理后,将该部分流体作为所谓的 BPA 树脂从工艺链中提取出来。

例如,排出物可首先在酸性离子交换剂上进行重排,然后通过对苯酚的部分蒸馏来进行浓缩,然后结晶和过滤。得到的馏出物可用来洗涤滤饼和清洗滤布。含有 BPA 的晶体产物可再循环到第一结晶阶段(b)中,可以进一步处理富含异构体的母液,优选通过蒸馏进行,以除去更多的苯酚。

实施例

实施例 1 a): 实施方式

将步骤(a)中得到的含有 70.1 重量%苯酚、22.0 重量%BPA、6.6 重量%异构体、1.1 重量%水和 0.2 重量%丙酮的产物混合物连续引入到用于步骤(b)中悬浮结晶(第一结晶阶段)的结晶器中。在结晶器中的平均停留时间为 1 小时,使混合物循环通过外部热交换器。这样,将结晶器的温度调节到 41°C。被发现处于稳态条件下的晶体产物具有表 1 第 1 行中所示的无苯酚组成。发现“结实的”针状结晶贯态(crystal habit)。

使步骤(c)中过滤出、步骤(d)中洗涤的 BPA-苯酚加合物的晶体熔化,并在步骤(g)中与含苯酚的溶液混合,形成含有 77 重量%苯酚、22 重量%BPA 和 1 重量%异构体的均相溶液,如表 1 第 2 行中所示。

将表 1 第 2 行中所示的均相溶液与水以 99:1 的比例混合,并在所述的条件下(停留时间 1 小时,外部热交换器,温度 41°C)结晶(第二结晶阶段,步骤(h))。过滤(i)和洗涤(步骤(j))后、被发现处于稳态条件下的 BPA-苯酚加合物的晶体具有表 1 第 4 行中所示的无苯酚组成。发现“结实的”、略微针状的结晶贯态。

实施例 1 b): 对比例

将以类似(a)的步骤得到的含有 70.1 重量%苯酚、22.0 重量%BPA、6.6 重量%异构体、1.1 重量%水和 0.2 重量%丙酮的产物混合物连续引入到用于悬浮结晶目的(第一结晶阶段)的结晶器中。在结晶器中的平均停留时间为

1 小时，使混合物循环通过外部热交换器。这样，将结晶器的温度调节到 41℃。被发现处于稳态条件下的晶体产物具有表 1 第 1 行中所示的无苯酚组成。发现“结实的”针状结晶贯态。

使经过过滤和洗涤的 BPA-苯酚加合物的晶体熔化，并与含苯酚的溶液混合，形成含有 77 重量%苯酚、22 重量%BPA 和 1 重量%异构体的均相溶液，如表 1 第 2 行中所示。

将该均相溶液在上述的条件下(停留时间 1 小时，外部热交换器，温度 41℃)、以不存在水的悬浮结晶过程结晶(第二结晶阶段)。在过滤和洗涤后、被发现处于稳态条件下的 BPA-苯酚加合物的晶体具有表 1 第 3 行中所示的无苯酚组成。发现明显的针状结晶贯态。产物纯度低于依据本发明的实施例 1a)中产物的纯度。

表 1

不考虑苯酚时 BPA-苯酚加合物的晶体的纯度，以及重结晶进料的组成

	苯酚[重量%]	对,对'-BPA[重量%]	异构体[重量%]
1.一次结晶之后		99.29	0.71
2.重结晶进料	77	22	1
3.重结晶之后 (对比例 1b)		99.84	0.16
4.重结晶之后，加 入水(实施例 1a)		99.88	0.12

实施例 2:

在步骤(a)中，使含有 4 重量%的丙酮、最多 0.1 重量%的水、9 重量%的对,对'-BPA 和异构体的含苯酚的溶液以 50 吨/小时的速率，在以磺酸形式的离子交换树脂和作为助催化剂的巯基丙酸存在下反应。反应产物含有约 24 重量%的对,对'-BPA。

在第一结晶阶段(b)中，在添加了来自步骤(c)和(d)和(i)和(j)的富含对,对'-BPA 的部分流体后，将 BPA-苯酚加合物连续地从所得的混合物中结晶

出来，在两步中的温度为 54℃和 41℃，总停留时间为 8 小时，使悬浮液冷却，通过热交换器分散结晶热。

步骤(c)的悬浮液的固-液分离在真空旋转过滤器上进行，在步骤(d)中用约 55℃的含苯酚的溶液洗涤所得滤饼。

在步骤(g)中首先使滤饼熔化，然后与含苯酚的溶液混合，得到均相溶液。按此方式制备的溶液含有 25 重量%的对,对'-BPA 和 0.3 重量%的异构体。在结晶前加入水，以使均相溶液中的水含量为 1 重量%。将溶液的温度调节到 79℃。

在步骤(h)中，在 54℃和 41℃的两个步骤中连续进行再次结晶，使悬浮液冷却，在各情况下通过热交换器分散结晶热。在此结晶阶段(h)的停留时间为 4 小时。

在步骤(i)中，在真空旋转过滤器上过滤悬浮液，在约 55℃用含有最多 0.1 重量%异构体的含苯酚的溶液进行洗涤(j)。

然后使所得的残余水量约为 25 重量%、被苯酚润湿的 BPA-苯酚加合物的晶体熔化，并通过在步骤(k)中进行热分离将苯酚除去，直到苯酚剩余量为 90ppm。在对 BPA 熔体进行造粒后，得到的 BPA 纯度至少为 99.9%，比色指数小于 20Hazen 单位。

将来自步骤(c)和(d)和(i)和(j)的母液充分脱水。从经过脱水的母液中提取部分流体，蒸馏部分苯酚。馏出物用来洗涤滤饼和清洗滤布。在通过结晶和过滤进一步分离后，将来自富含 BPA 的塔底产物的含 BPA 流体再循环到第一结晶阶段(b)中，进一步处理富含异构体的母液，以回收苯酚。

实施例 3：两级结晶方法的模拟

以下描述了对用于制备高纯度双酚 A 的两级结晶方法的模拟研究。使用商品化软件包 Aspen Custom Modeler[®]进行该模拟。该软件基于一种方法模型，该方法模型具有用于反应(具体的反应动力学)、用于结晶时杂质结合的动力学和用于其它基本操作的特定模型。

步骤(a)：丙酮与苯酚在绝热固定床反应器中、在助催化剂存在下、在以下进料条件下反应，形成对,对'-BPA 和异构体以及水：

4 重量%的丙酮、0.07 重量%的水、9 重量%的对,对'-BPA;

温度: 52°C。

步骤(b): 将含有 22.5 重量%对,对'-BPA 的反应产物输送到第一结晶阶段中, 在此使 BPA-苯酚加合物在 54°C 和 41°C 的两个步骤中结晶, 总停留时间为 5 小时。以双酚 A 为基准计, 晶体的计算纯度为 99.68 重量%。

步骤(c): 通过真空旋转式过滤器过滤悬浮液。

步骤(d): 在相同的真空旋转式过滤器上进行洗涤和除湿。使用占来自步骤(i)和(j)的滤液为 27%的部分流体清洗滤饼, 相当于洗液对所得固体量的比例为 0.9。

从再结晶阶段中流出的含苯酚的母液含有 9 重量%的对,对'-BPA、0.3 重量%的异构体和 1.3 重量%的水。该部分流体中的一些可与来自设备的经过再循环的苯酚一起使用, 以清洗滤布。

经过除湿的滤饼的残留水量为 25 重量%。因为来自母液和来自异构体所负载的洗液的杂质仍然附着在晶体上, 以对,对'-BPA 为基准计, 滤饼离开旋转式过滤器后的纯度为 99.4 重量%。

步骤(g): 使来自步骤(d)的滤饼熔化, 并与来自(i)和(j)的剩余滤液混合, 使得第二结晶阶段(h)进料流体中对,对'-BPA 的浓度为 23 重量%。形成的溶液中还含有 0.3 重量%的异构体和 1 重量%的水。

步骤(h): 在 54°C/41°C 的两个步骤中结晶, 总停留时间为 5.5 小时。以对,对'-BPA 为基准计, 加合物晶体的计算纯度为 99.93 重量%。

步骤(i): 对所得悬浮液进行过滤的步骤。

步骤(j): 用新鲜的苯酚和来自设备的再循环苯酚流体进行洗涤, 然后除湿。用在步骤(j)中用于洗涤的这些苯酚流体的一部分也被用来清洗滤布。以所得固体为基准计, 用来清洗滤饼(j)的洗液的量为 71 重量%。将由步骤(i)和(j)的过滤和清洗所得的滤液混合, 与滤布洗液一起再循环到步骤(d)和(g)中。

步骤(k): 使残余水量为 25 重量%的滤饼熔化。通过热分离的方法使 BPA 熔体中苯酚的含量降低到 150ppm 的残余值。将所得苯酚输送到步骤(j)

中。以对,对'-BPA 为基准计, 所得的 BPA 熔体的纯度为 99.92 重量%。

对来自步骤(c)和(d)的母液和洗液进行脱水, 直到含水量为 0.075 重量%。在下游回收苯酚后, 提取相当于总量 4%的母液和洗液的部分流体, 以排出异构体作为 BPA 树脂。将经过脱水的母液的剩余部分再循环到步骤(a)的反应中, 加入丙酮、苯酚和助催化剂。

根据模拟研究, 如果没有混合来自步骤(i)和(j)中过滤和洗涤的滤液, 而是按这样的方式分别操作, 即将负载了更多异构体的母液(来自过滤(i)的滤液)优选输送到步骤(d)中, 而将来自(j)的洗液优选输送到步骤(g)中, 则产物中杂质的含量降低 12%。

虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述, 但应理解, 这些详细描述仅仅是为了说明, 在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改, 本发明仅由权利要求书限定。