



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109415284 A

(43)申请公布日 2019.03.01

(21)申请号 201780041487.X

(22)申请日 2017.07.10

(30)优先权数据

16179051.4 2016.07.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/054153 2017.07.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/011700 EN 2018.01.18

(71)申请人 沙特基础工业全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 保卢斯·约翰内斯·马利亚·埃斯

鲍茨

雷内·海因科

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 沈敬亭

(51)Int.Cl.

C07C 37/20(2006.01)

C07C 37/84(2006.01)

C07C 39/16(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

双酚A的制备

(57)摘要

本发明涉及双酚的制备方法,酸在双酚A/苯酚加合物结晶方法中的用途,以及双酚A/苯酚加合物晶体。制备双酚A的方法包括:a)在酸性催化剂存在下使苯酚和丙酮反应,形成含有双酚A的产物混合物;和b)从所述产物混合物中结晶双酚A/苯酚加合物,其中所述结晶在酸存在下进行,其中按反应产物总重量计,结晶步骤期间存在的酸的总量为5%或更少。

1. 一种制备双酚A的方法,包括:
  - a) 在酸性催化剂存在下使苯酚和丙酮反应,形成含有双酚A的反应产物;以及
  - b) 从所述反应产物中结晶双酚A/苯酚加合物,其中所述结晶在酸存在下进行,其中按反应产物总重量计,结晶步骤期间存在的酸的总量为5%或更少。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中按反应产物总重量计,在所述结晶步骤期间存在的酸的总量为4%或更少,优选3%或更少。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中按反应混合物总重量计,在步骤a)的反应期间水的量为5%或更少。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中按反应混合物总重量计,在步骤b)的结晶期间水的量为5%或更少。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述酸包括无机酸,优选选自由盐酸、磷酸和硝酸组成的组中的一种或多种。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述酸包括有机酸,优选pKa为至多3.3的有机酸。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述酸包含无机酸,并且其中按所述反应产物总重量计,无机酸的量为1%或更少,优选0.5%或更少,更优选0.3%或更少。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述酸包含有机酸,并且其中按所述反应产物总重量计,有机酸的量为0.5-5%。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在步骤a)之后但在冷却反应产物之前将所述酸加入到所述反应产物中。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中产物混合物包含:
  - 按所述反应产物总重量计,10-50%,优选15-40%的双酚A;
  - 按所述反应产物总重量计,60-85%的苯酚;
  - 按所述反应产物总重量计,0-5%,优选0-3%的水;
  - 按所述反应产物总重量计,0-8%,优选0-5%的丙酮;以及
  - 按所述反应产物总重量计,0-20%,优选2-16%的副产物。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在无苯酚的基础上,所制备的双酚A具有99.70%或更高的纯度,优选99.80%或更高,更优选99.90%或更高。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述结晶在单个步骤中进行。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述结晶在两个或更多个系列步骤中进行。
14. 酸,优选权利要求5或6中限定的酸,在从混合物中结晶双酚A/苯酚加合物的方法中的用途,所述混合物包括:
  - 按所述混合物总重量计,10-50%,优选15-40%的双酚A;
  - 按所述混合物总重量计,60-85%的苯酚;
  - 按所述混合物总重量计,0-5%,优选0-3%的水;
  - 按所述混合物总重量计,0-8%,优选0-5%的丙酮;以及
  - 按所述混合物总重量计,0-20%,优选2-16%的杂质。
15. 一种通过权利要求1-13中任一项所述的方法可获得的双酚A/苯酚加合物晶体,其

中在无苯酚的基础上,所述双酚A具有至少99.80%的纯度,并且其中所述结晶优选在单个步骤中进行。

## 双酚A的制备

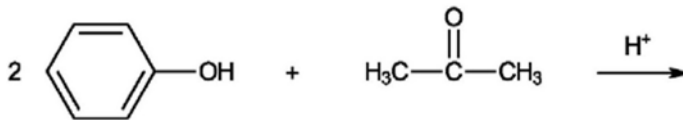
### 技术领域

[0001] 本发明涉及双酚的制备方法,涉及酸在双酚A/苯酚加合物(adduct)的结晶方法中的用途,以及涉及双酚A/苯酚加合物晶体。

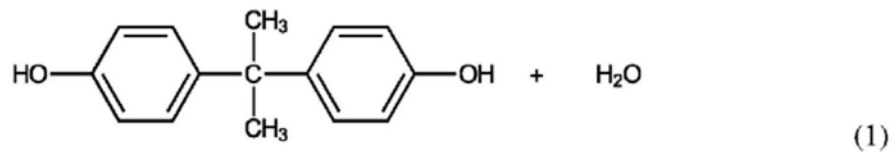
### 背景技术

[0002] 双酚A(2,2'-双(4-羟苯基)丙烷,也称为p,p-BPA)主要用作生产其他产品的中间体。双酚A的主要用途是塑料制品、油漆/清漆、粘合材料和填充材料中的粘合、塑化和硬化功能。双酚A的主要用途是生产聚碳酸酯树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、聚砜、聚醚酰亚胺和聚芳酯树脂。

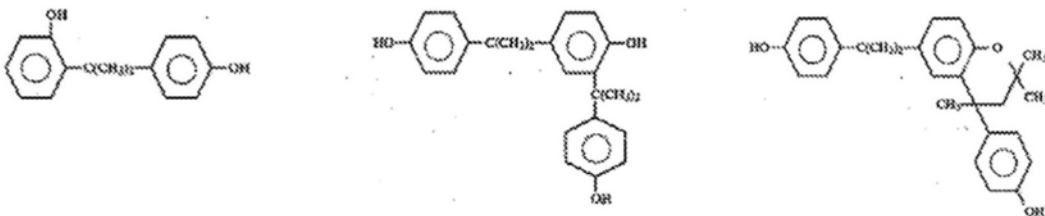
[0003] 双酚A商业上是通过在酸催化剂存在下将2摩尔苯酚与1摩尔丙酮缩合而制备,如下面的等式(1)所示。



[0004]



[0005] 苯酚以超过化学计量要求的摩尔数存在于反应中。在缩合期间,形成许多副产物,例如双酚A的异构体形式,其被认为是所需产物的污染物。存在的主要污染物是2,4'-双酚异构体(2-(2-羟苯基)-2-(4-羟苯基)丙烷,也称为o,p-双酚A),2,4-双(α,α-二甲基-4-羟基苄基)苯酚也称为BPX-1,2,4-双(1-(4-羟苯基)-1-苯酚也称为BPX-2,4-(4'-羟苯基)-2,2,4-三甲基色满,也称为共二聚体或Dianin化合物,和2-(4'-羟苯基)-2,4,4-三甲基色满也称为异构体共二聚体或Dianin化合物的异构体。为避免疑义,下式显示了这些最重要污染物中的一些的化学结构:



[0006]

o,p-BPA

BPX-1

BPX-2

[0007] 这些污染物在来自缩合反应区的产物流股中与水、痕量的来自催化剂的酸性物质、未反应的苯酚和未反应的丙酮一起携带。当双酚A用于制备聚碳酸酯聚合物时,要求双酚A非常纯,因为这些污染物在聚碳酸酯生产中使用的碱性反应条件下具有形成色体(colour body)的倾向。特别地,对于所谓的熔融聚碳酸酯(其是在双酚A和第二反应物(碳酸二苯酯)在熔融相中反应的过程中制备的聚碳酸酯),重要的是所用的双酚A是非常纯的。

目前,所需产物双酚A的纯化是昂贵且多步骤的程序。

[0008] 从p,p-BPA与其各种异构体和副产物的反应混合物中纯化双酚A的商业过程使用结晶作为关键过程步骤。该混合物可以是未处理的反应器流出物,在这种情况下存在过量的苯酚(其作为溶剂),或者可以处理反应流出物以除去过量的水、丙酮和苯酚,在这种情况下,将混合物浓缩在苯酚中或甚至无苯酚。在结晶步骤中,将反应混合物冷却,形成含有结晶双酚A/苯酚加合物的浆液。在浓缩或无苯酚的反应混合物的情况下,可以在升高的温度下将混合物溶解(或稀释)在溶剂中(溶剂可以是各种芳族、氯化烷烃或简单烷烃),然后冷却溶液)。由于冷却过程,可能通过结合溶剂去除以增加浓度,产生具有高浓度的所需异构体的晶体,即p,p-BPA异构体。然后过滤浆液以除去过量的液体并用清洁溶剂洗涤,得到尽可能不含液相的滤饼(晶体物质)。

[0009] 这些商业过程都具有以下缺点:晶体仍然在很大程度上被两种特定的异构体物质污染:主要是o,p-BPA和BPX-2。为了获得大于99.90%纯度的高纯度p,p-BPA,商业过程使用两步结晶方法,其中晶体物质重新溶解在溶剂中并重结晶,或其中晶体物质熔融并经受熔融结晶过程(例如WO-A-02/40435、EP-A-0 718 268、EP-A-1 367 043和EP-A-1 728 777)。这需要大量的投资和操作成本。

[0010] 在EP-A-0 671 377中提出了另一种解决方案,其通过在每个步骤中在至少9小时的极长停留时间下具有两种不同温度水平的加合物结晶过程(对于该高纯度)。如此长的停留时间需要非常大的容器,并且在经济上对于大量化学品生产不具吸引力。

[0011] FR-A-1 287 250描述了制备纯的4,4'-二羟基二芳基烷烃的过程,其中使用盐酸作为酸催化剂。将过量的盐酸水溶液加入到苯酚和丙酮的混合物中,形成双酚A/苯酚加合物晶体。在随后的结晶中存在大量的酸。

[0012] US-A-5 648 561描述了一种生产高纯度双酚A的过程。在该过程中,苯酚和丙酮在催化剂存在下进行反应以形成双酚A/苯酚加合物晶体,其中反应在特殊反应塔中进行。可以通过使用真空脱酚剂(vacuum dephenoliser)和惰性气流脱酚剂(inert gaseous flow dephenoliser)从双酚A/苯酚加合物晶体中除去苯酚。随后,可以将获得的双酚A晶体重结晶以进一步纯化。

[0013] 本领域仍然需要以相对简单和有成本效率的方式生产高纯度双酚A。

## 发明内容

[0014] 本发明的目的是克服现有技术中面临的至少部分缺点。

[0015] 发明人发现,通过在特定化合物存在下进行结晶步骤,可以至少部分地满足该目的。

[0016] 因此,在第一方面,本发明涉及一种制备双酚A的方法,包括:

[0017] a) 在酸性催化剂存在下使苯酚和丙酮反应,形成包含双酚A的反应产物以及

[0018] b) 从所述反应产物中结晶双酚/苯酚加合物,其中所述结晶在酸存在下进行,其中按反应产物总重量计,结晶步骤中存在的酸的总量为5%或更少。

[0019] 本发明人惊奇地发现,在结晶步骤中酸的存在可以有效地抑制不期望的副产物的共结晶,从而在简单、经济的结晶过程中直接得到非常高纯度的晶体。

[0020] 使苯酚和丙酮在酸性催化剂存在下进行反应以形成包含双酚A的反应产物的第一

步是本领域公知的。

[0021] 苯酚与丙酮的摩尔比范围通常为每摩尔丙酮3-30摩尔苯酚,优选每摩尔丙酮5-15摩尔苯酚。如果摩尔比小于每摩尔丙酮3摩尔苯酚,那么反应速度可能太慢。如果摩尔比大于每摩尔丙酮30摩尔苯酚,则反应产物(例如,约pp双酚A)变得太稀,不具有商业意义。换句话说,所需反应产物的量太低,使得难以有效地将其与产物混合物分离。

[0022] 反应温度可以是40-150℃,优选60-110℃,更优选50-100℃。如果反应温度低于40℃,不仅反应速度慢,而且反应溶液具有非常高的粘度并且可能固化。另一方面,如果反应温度超过150℃,则难以控制反应,双酚A(p,p-BPA)的选择性降低。另外,催化剂可能分解或劣化。

[0023] 酸性催化剂可以是均相酸性催化剂或固体酸性催化剂。考虑到装置的低腐蚀性和将催化剂与反应混合物易分离性,优选固体酸性催化剂。

[0024] 优选步骤a)的反应在有限量的水存在下进行。高含量的水(例如,大于10%)可通过抑制结晶温度而影响结晶过程,并可影响晶体形状和分布。因此,按反应混合物总重量计,步骤a)的反应中存在的水的量可以是10%或更少,优选5%或更少,甚至更优选3%或更少。步骤a)的反应也可以在不存在水的情况下进行。

[0025] 当使用均相酸性催化剂时,通常使用盐酸、硫酸等。优选使用硫酸,因为它可以容易地分离。当使用固体酸性催化剂时,通常使用磺酸型离子交换树脂。其实例包括磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、磺化交联苯乙烯聚合物、苯酚甲醛-磺酸树脂和苯甲醛-磺酸树脂。这些催化剂可以单独使用或组合使用。

[0026] 步骤a)的反应可以分批或连续进行。优选地,反应在固定床连续反应器中进行,其中将苯酚和丙酮连续进料到填充有酸型离子交换树脂的反应器中以使它们反应。反应器可以是单个反应器,或可以是两个或更多个系列连接的反应器。

[0027] 任选地,对步骤a)的反应混合物进行除去未反应的丙酮和水的步骤,例如通过蒸馏。这种任选的蒸馏可以使用蒸馏塔在减压下进行。通常,这种蒸馏在6.5-80kPa的压力和70-180℃的温度下进行。然后未反应的苯酚通过共沸沸腾,并除去其一部分。

[0028] 任选地,可以通过进一步除去苯酚来浓缩双酚A。这种进一步的蒸馏通常可在100-170℃和5-70kPa的压力下进行。

[0029] 除了双酚A之外,步骤a)中获得的反应产物通常包括未反应的丙酮、未反应的苯酚、反应中产生的水和其它副产物,其具有合并的总重量为100wt%。反应产物通常包含

[0030] -按反应产物总重量计,10-50%,优选15-40%的双酚A,

[0031] -按反应产物总重量计,60-85%,优选65-80%的苯酚,

[0032] -按反应产物总重量计,0-5%,优选0-3%的水,

[0033] -按反应产物总重量计,0-3%,优选0-0.5%的丙酮,和/或

[0034] -按反应产物总重量计,0-20%,优选2-16%的副产物。

[0035] 按反应产物总重量计,当双酚A的浓度小于10%时,加合物晶体的回收率变低。按反应产物总重量计,当双酚A的浓度大于50%时,浆料的粘度变高,因此浆料的输送变得困难。

[0036] 可以简单地将酸加入到步骤a)中获得的反应产物中。适当地,在加入酸时搅拌混合物。

[0037] 结晶步骤b)中使用的酸可包含无机酸、有机酸或其混合物。在一个实施方案中,酸包含或是无机酸。在另一个实施方案中,酸包含或是有机酸。

[0038] 按反应产物总重量计,无机酸可以在结晶步骤中以1%或更少的量使用,优选0.8%或更少,例如0.5-0.01%,或0.3-0.02%。因此,无论可能的组分的去除或添加,基于直接从反应获得的产物的质量,可以确定有待加入的酸的量。

[0039] 无机酸优选强酸,其定义为在水溶液中完全解离的酸。

[0040] 无机酸优选自由以下各项组成的组:盐酸、氢溴酸、氢氟酸、高氯酸、硼酸、硫酸、磷酸、硝酸及其任何混合物。更优选地,无机酸选自由以下各项组成的组:盐酸、磷酸、硝酸及其任何混合物。

[0041] 按反应产物总重量计,在结晶步骤中有机酸可以以5%或更少的量使用,优选4.5%或更少,例如0.2-4%,或0.4-3.5%。换句话说,基于反应产物总重量,有机酸可以以大于0至最多5%,优选大于0至最多4.5%的量使用。

[0042] 有机酸优选自由以下各项组成的组:具有3.3或更少的pKa(相对于水),更优选3或更少的pKa的有机酸。在酸具有多于一个解离常数的情况下,则本文提及的pKa是指第一解离常数。pKa为3.3或更少的有机酸的一些实例包括乙醛酸(glyoxylic acid)、草酸、三氯乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、丙酮酸、丙二酸、乳酸、富马酸、马来酸、酒石酸、天冬氨酸、中康酸(mesaconic acid)、谷氨酸、苦味酸(picric acid)、吡啶甲酸(picolinic acid)、苯磺酸、甲苯磺酸、乌头酸(aconitic acid)、柠檬酸、卢剔啶酸(lutidinic acid)和喹啉酸(quinolinic acid)。

[0043] 合适的酸还可包括路易斯酸,例如 $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 和 $\text{ZnCl}_2$ 。路易斯酸不如布朗斯台德酸优选,因为它们可能引起与双酚A的副反应。因此,酸优选是布朗斯台德酸。

[0044] 结晶可以在单独的酸存在下进行,或者在两种或更多种酸存在下进行,例如如上所述的无机酸和有机酸。例如,结晶可以在强无机酸和弱有机酸存在下进行。

[0045] 按反应产物总重量计,结晶步骤中存在的酸的总量为5%或更少,优选4%或更少,更优选3%或更少。换句话说,按反应产物总重量计,在结晶步骤中存在的酸的量大于零,优选大于0.005%,更优选大于0.01%;例如,按反应产物总重量计,大于0至最多5%,优选0.01至4%,更优选0.02至3%。通常,在步骤a)之后,但在冷却反应产物之前,将酸加入到反应产物中。高含量的酸(例如,大于5%)会增加潜在的腐蚀风险并且可能影响晶体形状和分布。产品中的痕量酸会对产品的热稳定性产生负面影响。

[0046] 优选步骤b)的结晶在有限量的水存在下进行。因此,步骤b)的结晶中存在的水的量可以是反应产物的5%或更少,优选4%或更少,甚至更优选3%或更少。步骤b)的结晶也可以在不存在水的情况下进行。

[0047] 可以通过控制冷却以常规方式进行结晶。优选地,结晶在单个步骤中进行,但结晶也可包括两个或更多个系列步骤。

[0048] 通常将步骤a)的反应产物冷却至40-70°C的温度,以使双酚A/苯酚加合物结晶以制备浆料。通常,在结晶中形成的纯双酚A/苯酚加合物可具有约1:1的摩尔组成。在重量基础上,按双酚A/苯酚加合物总重量计,组合物通常可以包括约70.8%的双酚A和约29.2%的苯酚。例如,冷却可以通过外部热交换器或通过真空冷却结晶方法进行,其中步骤a)的反应

产物通过向其中加入水来冷却,以在减压下利用水的蒸发潜热。相对高的结晶温度可以导致更高的纯度,但晶体产率将更低。相对低的结晶温度可以提供理想的产率但具有较低的纯度。优选地,结晶温度在50-60°C的范围内。

[0049] 可以在多个后续冷却阶段中进行冷却,以实现甚至更高的纯度。例如,第一冷却阶段之后可以是停留时间,之后可以执行第二冷却阶段,具有可选的后续第二停留时间和可选的后续第三冷却阶段。

[0050] 冷却可以表示(或每个冷却阶段可以独立地表示)使用0.01-1°C/min(例如,0.02-0.5°C/min)的冷却速率冷却混合物,温度为5-40°C,例如10-35°C或15-20°C。每个停留时间可持续20-120分钟,例如30-90分钟。较小的冷却速率可以产生更高纯度的产品,但需要更多时间。同样,较长的停留时间可以导致更高的纯度,但需要更多的时间。

[0051] 接下来,含有双酚A/苯酚加合物晶体的浆料可以通过常规方法如过滤和离心分离分离成双酚A/苯酚加合物和含有反应副产物的结晶母液。一部分结晶母液可以在反应器中再循环或再循环到结晶原料中。为了获得不含任何苯酚的双酚A产物,例如,为了生产聚碳酸酯或环氧树脂,首先将加合物熔化然后将苯酚从熔融混合物中汽提出来以除去苯酚。然后将双酚A固化,例如,在剥落(flaking)或造粒(prilling)装置中。

[0052] 任选地,可以对所获得的晶体进行洗涤,例如用液体苯酚。过滤后,可以得到晶体。

[0053] 优选地,所获得的双酚A具有99.70%或更高的纯度(按所得产物总重量计,在无苯酚的基础上),优选99.80%或更高,更优选99.90%或更高。

[0054] 结晶步骤优选在单个步骤中进行。然而,结晶也可以在两个或更多个系列步骤中进行。

[0055] 在另一方面,本发明涉及酸在从混合物中结晶双酚A/苯酚加合物的方法中的用途,该混合物包含

[0056] -按混合物总重量计,10-50%,优选15-40%的双酚A,

[0057] -按混合物总重量计,60-85%的苯酚,

[0058] -按混合物总重量计,0-5%,优选0-3%的水,

[0059] -按混合物总重量计,0-2%,优选0-0.5%的丙酮;和/或

[0060] -按总重量计,0-20%,优选2-16%的杂质。混合物的重量百分比总计为100wt%。

[0061] 在另一方面,本发明涉及可通过本发明方法获得的双酚A/苯酚加合物晶体,其中所述双酚A的纯度为99.80%或更高(按所得产物总重量计,在无苯酚的基础上)。优选地,双酚A具有99.90%或更高的纯度。优选地,通过单一结晶步骤获得这种双酚A/苯酚加合物晶体。

[0062] 本文引用的所有参考文献在此全部引入作为参考,其程度与每个参考文献单独地和具体地指出引入作为参考的程度相同,并在此整体阐述。

[0063] 在描述本发明的上下文中(特别是在权利要求的上下文中)使用术语“一个(a)”、“一种(an)”和“该(the)”以及类似的指示物应解释为涵盖单数和复数,除非本文另有说明或明确与上下文相矛盾。除非另有说明,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应解释为开放式术语(即,意味着“包括但不限于”)。除非本文另有说明,否则本文中对数值范围的描述仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个单独值的简写方法,并且每个单独的值并入本说明书中,如同其在本文中单独引用一样。除非另外声明,否则本文提供的任何和所有示



例或示例性语言(例如,“诸如”)的使用仅旨在更好地说明本发明,而不是对本发明的范围进行限制。说明书中的任何语言都不应解释为表明任何未要求保护的要素对于本发明的实践是必不可少的。出于说明书和所附权利要求的目的,除非另有说明,否则表示量、数量、百分比等的所有数字应理解为在所有情况下均由术语“约”修饰。而且,所有范围包括所公开的最大和最小点的任何组合,并且包括和其中的中间范围,其可以在本文中具体或不具体列举。产物、组合物或混合物中组分的量总计为100wt%。

[0064] 本文描述了本发明的优选实施方案。在阅读前面的描述后,那些优选实施方案的变化对于本领域普通技术人员来说是显而易见的。发明人期望熟练的技术人员适当地采用这些变化,并且发明人希望本发明以不同于本文具体描述的方式实施。因此,本发明包括适用法律允许的所附权利要求中所述主题的所有修改和等同物。此外,除非本文另有说明或上下文明显矛盾,否则本发明涵盖上述元素的所有可能变型的任何组合。权利要求应解释为包括现有技术允许的范围内的替代实施方案。

[0065] 为了清楚和简明描述的目的,在此将特征描述为相同或单独的实施方案的一部分,然而,应当理解,本发明的范围可以包括具有所描述的全部或一些特征的组的实施方案。

### 具体实施方式

[0066] 现在通过以下非限制性实施方案进一步说明本发明。

[0067] 示例

[0068] 使用与两个基于探针的仪器连接的Lab Max™系统进行实验工作:FBRM(聚焦光束反射测量,Focused Beam Reflectance Measurement)和PVM(颗粒视频显微镜,Particle Video Microscope)均由Mettler Toledo™提供。Lab Max是一款精密的全自动温度控制单元。它能够非常准确地控制实验室结晶器温度。它还可以按照程序化的冷却和加热曲线。实验室结晶器是配有搅拌器的夹套玻璃容器。搅拌器速度也由Lab Max控制。该系统配有自动配料装置。该装置用于在不同的实验中添加水或其他化学品。

[0069] FBRM是基于激光的仪器。探针附着在结晶器的顶部并进入结晶溶液。探针内部是激光光源。激光发送通过探针尖端的旋转光学透镜。以这种方式,激光束以圆周运动扫描通过溶液。循环的线速度设定为2m/s,且可以调节。一旦光束穿过固体颗粒(或任何其他物体,例如具有不同折射率的气泡),激光就会反向散射,并被探针中的传感器接收。以这种方式,探针能够检测光束扫描通过的晶体的弦长(chord length)。

[0070] PVM是第二探针仪器,并且它也以与RFBRM类似的方式附着在结晶器的顶部。此探针也进入溶液,并且能够拍摄实时照片。这些照片的尺寸为800×1000微米。

[0071] FBRM、Lab Max和PVM中的每一个都连接到个人计算机。

[0072] 为了在结晶完成后过滤浆料,使用来自BHS Sonhofen™的夹套实验室过滤单元。这允许过滤温度与实验室结晶方案结束时相同。在过滤器中使用PEEK滤布,并施加少量过量的氮气压力(0.05巴)至过滤器和洗涤滤饼。

[0073] 按进料混合物总重量计,进料混合物通常包含25%的p,p-BPA,3%的o,p-BPA和6%的苯酚中的其它BPA异构体和少量的水(按进料混合物总重量计,约2%)。混合物的余量包括苯酚。

[0074] 结晶和过滤程序:方案1

[0075] 在1升玻璃反应器中在80°C下称量380g进料混合物。加入已知量的所需化学组分并将搅拌器设定在400rpm。在80°C下稳定30分钟,以0.1°C/min的速率冷却至68.5°C。通过轻轻加入1%细碎的p,p-BPA晶体(99.95%纯度)诱导成核。在成核温度下保持温度恒定30分钟。以0.1°C/min的速率冷却至60°C,在60分钟内将温度保持在60°C。在预热(60°C)过滤装置中排出浆液,使晶体沉降5分钟。在60°C下过滤,氮气压力为0.05巴(barg)。加入40克液体苯酚(温度75°C)。完全过滤滤饼(规模上(on scale)没有重量增加)。通过HPLC(高压液相色谱)分析在无苯酚的基础上测定纯度。

[0076] 在使用强酸的情况下,可以使用第二次添加50ml软化水(demineralisedwater)(保护HPLC设备)而不改变晶体的有机组成。

[0077] 结晶和过滤程序:方案2

[0078] 在1升玻璃反应器中在80°C下称量380g进料混合物。加入已知量的所需化学组分并将搅拌器设定在400rpm。在80°C下稳定30分钟,以0.1°C/min的速率冷却至68.5°C。通过轻轻加入1%细碎的p,p-BPA晶体(99.95%纯度)诱导成核。在成核温度下保持温度恒定30分钟。降低温度1°C(冷却速率0.025°C/min)并保持稳定30分钟。以0.025°C/min的速率冷却至60°C,在60分钟内将温度保持在60°C。在预热(60°C)过滤装置中排出浆液,使晶体沉降5分钟。在60°C下过滤,氮气压力为0.05巴。加入40克液体苯酚(温度75°C)。完全过滤滤饼(规模上没有重量增加)。通过HPLC(高压液相色谱)分析在无苯酚的基础上测定纯度。

[0079] 在使用强酸的情况下,可以使用第二次添加50ml软化水(保护HPLC设备)而不改变晶体的有机组成。

[0080] 参考实验1

[0081] 按照方案1,不添加任何化学组分。副产物的总量为5970重量份/百万份(ppm),其中2840ppm o,p-BPA(无苯酚的基础上)。滤饼易于过滤并快速达到恒重。

[0082] 参考实验2

[0083] 按照方案2,不添加任何化学品。副产物的总量为1500ppm,其中840ppm o,p-BPA(无苯酚的基础上)。滤饼易于过滤并快速达到恒重。

[0084] 实验1-7

[0085] 按照方案1,通过添加许多不同的化学品进行这些实验。第一组实验显示出很小的效果或增强了共结晶,并且通常显示出作为较差的排出滤饼(drained cake)观察到的较差的过滤性。在大多数情况下,视觉观察到晶体变得非常细。实验总结在表1中。

[0086] 表1

[0087]

实验	组分	加入量 (wt.%)	杂质总量 (wt.% 无苯酚)	<i>o,p</i> -BPA 总量 (wt.% 无苯酚)
1	环己烷	10	0.594	0.290
2	1-丙醇	10	0.275	0.160
3	苯二甲酸二乙酯	10	0.436	0.220
4	聚乙二醇 300	10	0.774	0.360
5	甲基对苯二酚	10	0.853	0.400
6	苯甲醇	10	0.344	0.191
7	矿物油	8.7	0.267	0.148

[0088] 实验8-14

[0089] 在这组实验中,按照方案1,使用具有各种解离常数的有机酸。结果总结在表2中。作为强氧化剂的草酸可能产生其他问题。

[0090] 表2

[0091]

实验	组分	加入量 (wt.%)	杂质总量 (wt.% 无苯酚)	<i>o,p</i> -BPA 总量 (wt.% 无苯酚)
8	对羟基苯甲酸	3.0	0.244	0.146
9	间酒石酸	5.0	0.112	0.080
10	间酒石酸	1.0	0.331	0.166
11	间酒石酸	5.0	0.387	0.197
12	草酸	3.0	0.551	0.254
13	对甲苯磺酸	3.4	0.151	0.108
14	对甲苯磺酸	4.0	0.129	0.096

[0092] 实验15-18

[0093] 按照方案1,使用硫酸(96wt.%的水溶液)和磷酸(85wt.%的水溶液)得到一些改进。由于加入的硫酸不溶解并保持为单独的液相,因此整体效果不如预期的好,并且过滤性也较差。添加磷酸后,所得滤饼显示出良好的过滤性。结果总结在表3中。

[0094] 表3

[0095]

实验	组分	加入量 (wt.%)	杂质总量 (wt.% 无苯酚)	<i>o,p</i> -BPA 总量 (wt.% 无苯酚)
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.8	0.331	0.166
16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.4	0.379	0.178
17	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.1	0.273	0.144
18	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.0	0.317	0.159

[0096] 实验19-29

[0097] 按照方案1,使用盐酸(37wt.%HCl水溶液)和硝酸。两者均显著抑制共结晶,因此产生了高纯度的产物,但也产生了具有优异过滤性的晶体滤饼。结果总结在表4中。

[0098] 表4

[0099]

实验	组分	加入量 (wt.%)	杂质总量 (wt.% 无苯酚)	<i>o,p</i> -BPA 总量 (wt.% 无苯酚)
19	HCl	1.07	0.108	0.076
20	HCl	0.19	0.111	0.079
21	HCl	0.04	0.124	0.085
22	HCl	0.56	0.101	0.070
23	HNO <sub>3</sub>	0.020 <sup>(a)</sup>	0.112	0.076
24	HNO <sub>3</sub>	0.014 <sup>(a)</sup>	0.131	0.090
25	HNO <sub>3</sub>	0.014 <sup>(b)</sup>	0.133	0.081
26	HNO <sub>3</sub>	0.13 <sup>(c)</sup>	0.100	0.066
27	HNO <sub>3</sub>	0.32 <sup>(d)</sup>	0.102	0.067
28	HNO <sub>3</sub>	0.0024 <sup>(a)</sup>	0.173	0.102
29	HNO <sub>3</sub>	0.0048 <sup>(a)</sup>	0.115	0.080

[0100] (a) 65wt.%HNO<sub>3</sub>水溶液

[0101] (b) 6.5wt.%HNO<sub>3</sub>水溶液

[0102] (c) 22wt.%HNO<sub>3</sub>水溶液

[0103] (d) 32.5wt.%HNO<sub>3</sub>水溶液

[0104] 实验30

[0105] 按照方案2,使用硝酸。添加的活性组分的量为0.0048wt.%(作为65wt.%HNO<sub>3</sub>水溶液)并且杂质总量为0.091wt.%(无苯酚)并且*o,p*-BPA的量为0.062wt.%(无苯酚的基础上)。这涉及参考实验2。重量百分比是指总混合物中添加的组分的量和无苯酚基础上的晶体中的*o,p*-BPA。

[0106] 以下阐述本文公开的方法和产品的实施方案。

[0107] 实施方案1:一种制备双酚A的方法,包括:在酸性催化剂存在下使苯酚和丙酮反应,形成包含双酚A的反应产物;从所述反应产物中结晶出双酚A/苯酚加合物,其中所述结晶在酸存在下进行,并且优选其中按反应产物总重量计,结晶步骤期间存在的酸的总量为5%或更少。

[0108] 实施方案2:实施方案1的方法,其中按反应产物总重量计,在结晶步骤期间存在的酸的总量为4%或更少,优选3%或更少。

[0109] 实施方案3:实施方案1或2的方法,其中按反应混合物总重量计,步骤a)的反应期间的水的量为5%或更少。

[0110] 实施方案4:前述实施方案中任一项的方法,其中按反应混合物总重量计,步骤b)的结晶期间水的量为5%或更少。

[0111] 实施方案5:前述实施方案中任一项的方法,其中所述酸包含无机酸,优选选自由盐酸、磷酸和硝酸组成的组中的一种或多种。

[0112] 实施方案6:前述实施方案中任一项的方法,其中所述酸包含有机酸,优选pKa为至

多3.3的有机酸。

[0113] 实施方案7:前述实施方案中任一项的方法,其中所述酸包含无机酸,并且其中按反应产物总重量计,无机酸的量为1%或更少,优选0.5%或更少,更优选0.3%或更少。

[0114] 实施方案8:前述实施方案中任一项的方法,其中所述酸包含有机酸,并且其中按反应产物总重量计,有机酸的量为0.5-5%。

[0115] 实施方案9:前述实施方案中任一项的方法,其中在步骤a)之后但在冷却反应产物之前将酸加入到反应产物中。

[0116] 实施方案10:前述实施方案中任一项的方法,其中产物混合物包含:按反应产物总重量计,10-50wt.%,优选15-40%的双酚A;按反应产物总重量计,60-85%的苯酚;按反应产物总重量计,0-5%,优选0-3%的水;按反应产物总重量计,0-8%,优选0-5%的丙酮;和按反应产物总重量计,0-20%,优选2-16%的副产物。重量总计100%。

[0117] 实施方案11:前述实施方案中任一项的方法,其中基于无苯酚的情况(on phenol free basis)制备的双酚A具有99.70%或更高的纯度,优选99.80%或更高,更优选99.90%或更高。

[0118] 实施方案12:前述实施方案中任一项的方法,其中结晶在单个步骤中进行。

[0119] 实施方案13:前述实施方案中任一项的方法,其中结晶在两个或更多个系列步骤中进行。

[0120] 实施方案14:前述实施方案中任一项的方法,其中在结晶步骤期间存在的酸的总量大于0,优选大于0.01%,更优选大于0.02%。

[0121] 实施方案15:前述实施方案中任一项的方法,其中按反应产物总重量计,在结晶步骤期间存在的酸的总量大于0,最高至5%,优选0.01至4%,更优选0.02至3%。

[0122] 实施方案16:前述实施方案中任一项的方法,还包括从步骤a)的反应产物中除去未反应的丙酮,优选蒸馏反应产物,其中蒸馏优选在6.5-80kPa的压力下和70-180°C的温度下进行。

[0123] 实施方案17:前述实施方案中任一项的方法,进一步包括从步骤a)的反应产物中除去未反应的苯酚,优选蒸馏反应产物,其中蒸馏优选在100-170°C的温度下和5-70kPa的压力下进行。

[0124] 实施方案18:酸,优选实施方案5或6中限定的酸,在从混合物中结晶双酚A/苯酚加合物的方法中的用途,该混合物包含:按混合物总重量计,10-50%,优选15-40%的双酚A;按混合物总重量计,60-85%的苯酚;按混合物总重量计,0-5%,优选0-3%的水;按混合物总重量计,0-8%,优选0-5%的丙酮;按混合物总重量计,0-20%,优选2-16%的杂质。混合物中的量总计为100wt%。

[0125] 实施方案19:可通过实施方案1-13中任一项的方法获得的双酚A/苯酚加合物晶体,其中基于无苯酚的情况,所述双酚A具有至少99.80%的纯度,并且其中优选在单个步骤中进行结晶。