

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.CI⁶

C07D311/80

B01D 9/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96111366.9

[43]公开日 1997年4月16日

[11] 公开号 CN 1147513A

[22]申请日 96.8.1

[30]优先权

[32]95.8.1 [33]US[31]509,890

[71]申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 G·M·基辛格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 田舍人

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 从不纯混合物中结晶苯并二氢吡喃-I的方法

[57]摘要

一种用来从不纯混合物中分离和结晶苯并二氢吡喃-I的方法,包括将粗制混合物加热,将丙酮与该热混合物混合以获得不含固体的溶液,然后从该溶液中结晶苯并二氢吡喃-I。该方法的重复循环将以良好的产率获得高纯度的苯并二氢吡喃-I。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种从含有苯并二氢吡喃-I的不纯混合物中结晶苯并二氢吡喃-I的方法, 该方法包括:

5 提供溶液形式的含有苯并二氢吡喃-I的粗混合物;

将粗混合物加热至高于粗混合物中任何一种成分的饱和浓度所需的温度;

将 10-30%(重量)丙酮混合物与该粗混合物混合, 以获得不含固体的澄清溶液;

10 将溶液的温度缓慢地降低至苯并二氢吡喃-I 晶体出现晶核的温度; 和

以每分钟大约 0.01-1.0 °C 的速率将成核溶液的温度降低至 25-50 °C 的温度, 从而苯并二氢吡喃-I 的晶体从溶液中沉淀出来。

15 2. 权利要求 1 的方法, 其中粗混合物包括苯酚与丙酮在获得双酚 A 的条件下缩合获得的产物。

3. 权利要求 1 的方法, 其中粗混合物被加热到大约 110-180 °C 范围的温度。

4. 权利要求 1 的方法, 其中从母液溶液中分离沉淀的晶体。

20 5. 权利要求 4 的方法, 其中将沉淀的晶体温热, 以部分熔化和排出汗液。

6. 权利要求 5 的方法, 其中将汗液收集并循环至权利要求 1 的粗混合物中。

7. 权利要求 5 的方法, 其中将不含汗液渗出物的沉淀晶体熔化并重结晶。

25 8. 权利要求 7 的方法, 其中熔融重结晶产物被进一步重结晶。

说明书

从不纯混合物中结晶苯并二氢吡喃-I 的方法

5 本领域技术人员参考附图并结合本发明的优选实施方案的下列描述将能够理解本发明。

 首先参照附图来说明本发明的一种方法。该图是分离和提纯从粗产品混合物中获得的苯并二氢吡喃-I 的装置 10 的简图，所述粗产品混合物是从苯酚与丙酮缩合制备双酚 A(在下文中有时为方便起见称为 "BPA")的过程中获得的。

 将含有苯并二氢吡喃-I 的粗产品混合物(组成在表 1 中示出)与丙酮混合。重要的是，对混合物进行处理，以获得不含可见的固体颗粒或晶体的“澄清”溶液。必要时可以将溶液过滤以除去所有难溶固体。

 形成这种溶液的一种方便的方法是将已知量的含苯并二氢吡喃-I 的粗混合物置于附图所示的柱(12)中。柱(12)由夹套(14)加热至所有混合物成分的浓度达到饱和和所需的温度以上，(通常为 110 °C 至 180 °C)，
15 优选 120-140 °C 左右。

 然后将大约 10-30%(重量)的丙酮从热粗液体的柱(12)的底部加到粗混合物中。由于温度高于含丙酮的粗混合物的沸点，所以给柱(12)的顶部加上氮气压(优选至多大约 15 磅/平方英寸(表压))将其覆盖，
20 结果超过了丙酮溶剂的分压。这样便有效地避免了液体粗混合物/丙酮溶液的沸腾。

 一旦在含有所加量的丙酮的柱(12)中形成溶液并且温度足够高以至于不形成任何晶体(通常在大约 100-120 °C)后，便将温度降低至比形成苯并二氢吡喃-I 晶体的成核温度低大约 1-2 °C 的温度(对于给定的溶液必须通过试验的方法测定成核温度，因为丙酮的量和原料粗混合物中苯并二氢吡喃-I 的含量有所不同)。

 一旦发生成核，便出现小的苯并二氢吡喃-I 晶核，然后以控制的

方式将温度增量地逐渐地直线降低，最好以大约 0.01-1.0 °C/分钟的速率降低至大约 25-50 °C 的底部温度，这可根据所需的收率和希望分离所达到的纯度来确定。

5 在冷却循环中，将溶液不断地用苯并二氢吡喃-I/丙酮笼形物使其饱和，在结晶器柱(12)的内部便生长出大的纯晶体。这些晶体的尺寸(平均直径)通常为大约 5000-20000 微米。

控制的(缓慢)成核和控制的(缓慢)晶体生长速率在改变晶体形态学方面是关键因素，因而对于该分离方法的有效程度来说也是关键因素。

10 在底部温度下经过短暂的保留时间之后，打开柱(12)的排放阀(16)，排出母液残余物，在柱(12)中剩下纯化的苯并二氢吡喃-I 晶体。

由于在柱(12)中有一些母液残余物粘附在苯并二氢吡喃-I 晶体表面，现在将温度升至有效的水平，通常升至大约 120-155 °C。为了产生晶体的部分熔化即“发汗”，在这期间除去粘附在晶体表面上的液体残余物，得到高纯度的悬浮在柱(12)中的笼形物晶体。根据所需的纯度和收率，可以将该汗液分离或者与前面分离出的母液合并。

15 根据所需的纯度，该方法可以一步进行，或者以多步的形式重复进行，将分离的母液循环通过重结晶步骤以增加收率和纯度。下述实施例均为一步分离方法。本领域技术人员也可以容易地看出，必要时通过汗液的循环的重复结晶一般会产生较高的纯度。

20 当需要超纯度时，可以将本发明方法产生的苯并二氢吡喃-I 晶体用常规结晶方法(例如先有技术的熔体结晶法)进一步提纯。

下述实施例和制备例描述了实施本发明方法的方式，并提出了发明人认为的最佳形式。在下述实施例中，使用了上文所述和附图所示的装置 10。

实施例 1

将 21054 克原材料投入结晶器柱(12)中。将柱(12)的初始温度保持在 120 °C，同时将 52.64 克丙酮(20%(重量))用泵从柱(12)的底部送入

物料中。在柱(12)的顶部的氮气压力保持在 15 磅/平方英寸 (表压)。

然后将柱(12)的温度降低至 103 °C 并保持 30 分钟使其成核, 成核在 103.6 °C 的温度下发生。

5 经过 30 分钟的停留时间后, 用 4 小时的时间, 将温度直线降低至 40 °C 的温度。

经过该 4 个小时后, 将温度在 40 °C 下保持 0.5 小时, 然后打开排放阀(16), 用 1 小时的时间收集到 127.87 克母液残余物。

排放 1 个小时后, 将柱(12)的温度升至 140 °C 并在该温度下保持 45 分钟。在该发汗期间, 排出并收集了 33.78 克“汗”液。

10 经过该 45 分钟的“发汗”后, 迅速将该柱加热至 180 °C。随着柱(12)中剩下的晶体的融化, 收集到 70.76 克“熔体”。原料粗混合物、母液残余物、汗液和熔体的液相色谱分析结果示于下表 1 中。

表 1

重量%	原料	残余物	汗液	熔体
15 苯酚	NDA	0.22	NDA	NDA
Ipp	0.50	0.40	0.64	0.06
p,p'BPA	0.61	0.96	0.47	0.18
o,p'BPA	48.82	74.16	39.43	13.33
Ipp 二聚体	0.13	0.35	0.18	NDA
BPX-I	1.87	2.97	1.59	0.44
苯并吡喃 - 1	38.57	6.22	47.47	83.39
20 螺二茛	0.16	0.25	0.14	0.05
BPX-II	0.76	1.19	0.63	0.21
未知物	<u>8.59</u>	<u>13.28</u>	<u>9.44</u>	<u>2.34</u>
共计	100.00	100.00	100.00	100.00
Wt % 丙酮	20.00	22.13	0.58	NDA
异构体(g)	210.54	99.57	33.58	70.76
25 丙酮(g)	52.64	28.30	0.20	0.00
共计(g)	263.18	127.87	33.78	70.76

注: 蒸发损失 24.14 克丙酮。

实施例 2

将 216.77 克原料加到结晶器柱(12)中。将初始温度保持在 120 °C，同时将 72.26 克丙酮(25%(重量))用泵从柱(12)的底部送入。在柱的顶部的氮气压力保持在 15 磅/平方英寸(表压)。

5 然后将温度迅速降低至 103 °C 并保持 30 分钟使其成核，成核在 103.6 °C 下发生。

经过 30 分钟的停留时间后，用 4 小时的时间，将温度从 103 °C 直线降低至 30 °C。

10 经过该 4 个小时后，将温度在 30 °C 下保持 0.5 小时，然后打开排放阀(16)，用 1 小时的时间排出并收集到 142.74 克母液残余物。

排放 1 个小时后，将柱(12)的温度升至 140 °C 并保温 45 分钟。在此期间，排出并收集了 26.36 克“汗”液。

15 经过该 45 分钟的“发汗”后，迅速将该柱加热至 180 °C。随着柱(12)中晶体的融化，收集到 77.94 克“熔体”。原料粗混合物、母液残余物、汗液和熔体的液相色谱分析结果示于下表 2 中。

表 2

重量%	原料	液体残余物	汗液	熔体
苯酚	NDA	0.21	NDA	NDA
Ipp	0.50	0.39	0.27	0.05
p,p'BPA	0.61	1.04	0.73	0.23
o,p'BPA	48.82	74.47	61.19	11.96
BPX-I	1.87	3.00	2.38	0.44
苯并吡喃 - 1	38.57	5.32	23.07	84.92
螺二茛	0.16	0.26	0.20	0.05
BPX-II	0.76	1.22	0.99	0.18
未知物	<u>8.59</u>	<u>13.68</u>	<u>10.86</u>	<u>2.23</u>
共计	100.00	100.00	100.00	100.00
Wt % 丙酮	25.00	24.20	1.55	NDA
异构体(g)	216.77	108.20	25.95	77.95
丙酮(g)	72.26	34.54	0.41	0.00
共计(g)	289.03	142.74	26.36	77.95

注：蒸发损失 37.31 克丙酮。

实施例 3

- 5 将 241.44 克原料加到结晶器柱(12)中。将初始温度保持在 120 °C，同时将 80.48 克丙酮(25%(重量))用泵从柱(12)的底部送入。在柱的顶部的氮气压力保持在 15 磅/平方英寸（表压）。
- 然后将温度迅速降低至 103 °C 并保持 30 分钟使其成核，成核在 103.5 °C 下发生。
- 10 经过 30 分钟的停留时间后，用 4 小时的时间，将温度从 103 °C 直线降低至 35 °C。
- 经过该 4 个小时后，将温度在 35 °C 下保持 0.5 小时，然后打开排放阀(16)，用 0.5 小时的时间排出并收集到 168.25 克残余物。
- 排放 0.5 个小时后，将温度升至 140 °C 并保温 60 分钟。在此期间
- 15 收集了 33.67 克“汗”液。
- 经过该 60 分钟的“发汗”后，迅速将该柱加热至 180 °C。随着柱中晶体的融化，收集到 78.83 克“熔体”。原料粗混合物、母液残余物、汗液和熔体的液相色谱分析结果示于下表 3 中。

表 3

重量%	原料	残余物	汗液	熔体
苯酚	NDA	NDA	NDA	NDA
Ipp	0.50	0.21	0.16	NDA
p,p' BPA	0.61	0.91	0.50	0.15
5 o,p' BPA	48.82	75.06	44.68	11.37
Ipp 二聚体	0.13	0.46	0.29	NDA
BPX-I	1.87	3.05	1.83	0.39
苯并吡喃 - I	38.57	5.61	42.07	85.93
螺二茛	0.16	0.25	0.15	NDA
BPX-II	0.76	1.21	0.73	0.16
未知物	8.59	13.24	9.60	2.00
10 共计	100.00	100.00	100.00	100.00
Wt % 丙酮	25.00	26.11	1.30	NDA
异构体(g)	241.44	124.33	33.23	78.83
丙酮(g)	80.48	43.93	0.44	NDA
15 共计(g)	321.92	168.26	33.67	78.83

注: 蒸发损失 36.11 克丙酮。

将苯并二氢吡喃-I 进一步提纯回收是有利的, 因为它是市场上有价值的材料, 或者在聚碳酸酯制造中用作链终止剂。

在上述实施例中, 将富苯并二氢吡喃-I 级分结晶、发汗和熔化后, 20 可再将丙酮加到熔体中, 接着进行第二次结晶、发汗和熔化。这一第二步结晶会产生非常纯的苯并二氢吡喃-I, 将其熔化后, 可进行第三次结晶, 或者可以将其制成片状或粒状产品加以收集。

实施例 4

25 将 64.00 克粗原材料加到结晶器柱(12)中。将初始温度保持在 160 °C, 同时将 27.43 克丙酮(30%(重量))用泵送入柱(12)的底部。在柱(12)的顶部的氮气压力保持在 15 磅/平方英寸(表压)。

然后将温度迅速降低至 144 °C 并保持 30 分钟使其成核, 成核在

144.7 °C 下发生。

经过 30 分钟的停留时间后，用 4 小时的时间，将温度从 145 °C 直线降低至 47 °C。

5 经过该 4 个小时后，将温度在 47 °C 下保持 1 小时，然后打开排放阀(16)，用 0.5 小时的时间排出并收集到 8.22 克母液残余物。

排放 0.5 个小时后，将柱的温度升至 150 °C 并保温 60 分钟。在此期间，排出并收集了 6.02 克“汗”液。

经过该 60 分钟的“发汗”后，迅速将该柱加热至 130 °C。随着柱中晶体的融化，收集到 48.61 克“熔体”。

10 粗原料混合物、母液残余物、汗液和熔体的液相色谱分析结果示于下表 4 中。

表 4

重量%	原料	液体残余物	汗液	熔体
苯酚	NDA	NDA	NDA	NDA
15 Ipp	0.06	0.23	0.07	NDA
p,p'BPA	0.18	0.67	0.38	0.09
o,p'BPA	13.33	59.93	30.28	3.55
Ipp 二聚体	NDA	0.11	0.06	NDA
BPX-I	1.44	2.27	0.99	0.13
苯并吡喃 - 1	83.39	24.96	62.83	95.72
螺二茛	0.05	0.19	0.10	NDA
BPX-II	0.21	0.92	0.43	NDA
20 未知物	<u>2.34</u>	<u>10.74</u>	<u>4.87</u>	<u>0.51</u>
共计	100.00	100.00	100.00	100.00
Wt % 丙酮	30.00	9.71	3.21	0.94
异构体(g)	64.00	7.42	5.83	48.15
丙酮(g)	27.43	0.80	0.19	0.46
25 共计(g)	91.43	8.22	6.02	48.61

注：蒸发损失 36.11 克丙酮。

说明书附图

