

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4466079号
(P4466079)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 C 37/84 (2006.01) C O 7 C 37/84
C O 7 C 39/16 (2006.01) C O 7 C 39/16

請求項の数 2 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2003-574601 (P2003-574601)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(86) (22) 出願日	平成15年3月13日(2003.3.13)	(74) 代理人	100090918 弁理士 泉名 謙治
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/003016	(74) 代理人	100082887 弁理士 小川 利春
(87) 国際公開番号	W02003/076378	(74) 代理人	100072774 弁理士 山本 量三
(87) 国際公開日	平成15年9月18日(2003.9.18)	(72) 発明者	オーヤング ライオネル アメリカ合衆国 91789 カリフォル ニア州 ウォールナット バレイ ブルヴ ァード 20311, スィート C クリ アーウォーターベイ テクノロジー, イ ンコーポレーテッド内
審査請求日	平成18年2月17日(2006.2.17)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	10/099, 227		
(32) 優先日	平成14年3月13日(2002.3.13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】ビスフェノールAの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られた反応生成物溶液中に溶媒成分を存在させてビスフェノールAを直接晶析させるか、又はビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させ、次いで該付加物を溶媒成分に溶解した溶液からビスフェノールAを晶析させるビスフェノールAの製造方法において、

上記溶媒成分として、アセトンと水とを80:20~20:80の重量比にて含む混合溶媒を使用し、かつ、該混合溶媒を溶液中に存在するビスフェノールAとフェノールとの合計重量に対し重量比で0.2以下存在させてビスフェノールAとフェノールとの付加物を選択的に晶析させ、また、該混合溶媒を溶液中に存在するビスフェノールAとフェノールとの合計重量に対し重量比で0.4以下存在させてビスフェノールAを選択的に晶析させる、ことを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

【請求項2】

ビスフェノールAとフェノールとの付加物、及びビスフェノールAのそれぞれを晶析させる工程が、2基の直列の晶析装置を用いることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、ビスフェノールA(BPA)を製造するシステムおよび方法に関する。より詳細には本発明は、ある相平衡条件を選択的に制御してビスフェノールAを製造するシス

テムおよび方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビスフェノールAなどのビスフェノール類の製造は、ビスフェノールAが種々の化学工業、例えば、エポキシ樹脂、ポリカーボネートなどのポリマー製造等に使用されることから重要である。エレクトロニクスおよびディスクドライブ産業の光学媒体として使用される高品質のポリカーボネートは、反応原料として高度に純粋なビスフェノールAを必要とする。その結果、高純度のビスフェノールを製造する方法を開発することに多大な努力が向けられている。

【0003】

ビスフェノールAは通常、酸触媒の存在下にフェノールとアセトンとの液相縮合反応によって製造される。反応生成物中には通常、ビスフェノールA、未反応原料、反応副生成物、特に水、およびアイソマー、類似体および同族体などが含まれる。ビスフェノールAの精製および回収は通常、その系の全体的資本投資の約半分以上を占め、また公知技術は非常にコスト高である。

【0004】

フェノール、水およびアセトンは通常、晶析によるビスフェノール生成物の回収前に、蒸留によって除かれる。米国特許第5,783,733号明細書では、過剰のフェノール、水およびアセトンが生成物流から除去された後、溶融晶析される。晶析方法としては、部分溶融および全体溶融の連続工程でもって多段分画溶融晶析が行われている。このような方法は設備投資およびエネルギー消費の観点から非常にコスト高である。

【0005】

他の先行技術では、反応生成物流は晶析装置に直接に供給され、液体相、およびビスフェノールAとフェノールの等モル付加物の固体結晶相からなるスラリーを形成する。付加結晶を液体(母液)から分離し、フェノールを一連のフェノール除去または脱フェノール工程により付加物から除去する。この先行技術は例えば、U.S. Satutory Invention Registration US H1943に記載されている。蒸留または窒素脱離法など付加物からフェノールを除去する工程は非常に費用がかかり、システムの複雑さを増す。最終的には、多段分画溶融晶析がビスフェノールA生成物を製造するために行われている。

【0006】

また、米国特許第5,723,688号には、晶析に先立って反応生成物流の蒸留を省略する、ビスフェノールAとフェノール化合物の付加物を製造する方法が開示されている。この方法は先ず、酸性カチオン交換樹脂の存在下に化学量論的に過剰なフェノール化合物とカルボニル化合物を反応させて、ビスフェノールA、未反応フェノール化合物、未反応カルボニル化合物および水を含む生成混合物を生成させる。次いで、生成混合物を晶析させてビスフェノールAとフェノール化合物の付加物を生成させ、この付加物を、少なくとも一部が酸性又は塩基性カチオン交換樹脂により精製されたフェノール化合物で洗浄し、洗浄後の固体付加物を溶融し、フェノール化合物を蒸留によって回収する。

【0007】

ビスフェノールAの製造には進歩がみられているが、さらに改良が必要である。前記先行技術の方法は費用のかかるフェノール除去工程および/またはフェノール精製工程、および付加物および/またはビスフェノールAを精製する費用のかかる複数の工程を必要とする。さらに、ビスフェノールA結晶についての純度要求はより大きくなり、ビスフェノールAを製造する複雑さと費用は増加する。したがって、ビスフェノールAを製造する改良法が必要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、ビスフェノールAとフェノールとの固体付加物結晶及び/又は実質的に純粋なビスフェノールA結晶を製造するための改良されたシステムおよび方法の提供である。例えば、費用のかかるフェノール除去工程を省略するか、あるいは有意に低下させ

10

20

30

40

50

ることができる、ビスフェノールAの直接晶析法の提供である。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、晶析装置への供給溶液の相平衡挙動が所望の結果を得るために選択的に制御および調整されるビスフェノールAを製造するシステムおよび方法を見出した。本発明により、ビスフェノールAを製造する方法のある操作条件や変数を選択的に調整して、所望の相平衡挙動を生じることができる。

【0010】

フェノール、ビスフェノールAおよび溶媒からなるシステムの相平衡がビスフェノールA (BPA) を回収するように選択的に制御するシステムおよび方法が記載される。とりわけ、これはフェノールの気化を最小限にし、ビスフェノール製造に必要である装置および工程の数を減少させ、それによって設備投資額とエネルギー消費を低下させる。

10

【0011】

本発明は、3つの基本的成分 - フェノール、ビスフェノールAおよび溶媒に関し、すなわちシステムの相平衡は3成分系を特徴とするが、他の成分または溶質を含んでもよい。

【0012】

フェノールおよびアセトンの反応により得られた生成物溶液は、フェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアイソマー、未反応原料および副生成物等を含む。溶媒は生成物溶液中に供給され、該生成物溶液中の溶媒量を選択的に制御して、晶析装置に供給される生成物溶液の組成を、結晶性ビスフェノールA、またはビスフェノールAとフェノールの付加物のいずれかが生成物溶液から晶析されるように調整する。すなわち、溶媒はシステムの相挙動を選択的に制御するために使用される。

20

【0013】

溶媒は擬似成分であり、本発明では、第1溶媒成分と第2溶媒成分との混合溶媒が使用される。少なくとも第1溶媒成分は第1相挙動を示すものが選択され、少なくとも第2溶媒成分は第2相挙動を示すように選択される。各溶媒の沸点は混合物が晶析装置ユニット内の溶解度と温度という点からみて、所望の操作条件を生じるように選択される。

【0014】

他の態様では、本発明は触媒の存在下にフェノールとアセトンを反応させてビスフェノールA、フェノールを含む生成物溶液を形成し；生成物溶液中に溶媒を加え；かつ、晶析装置へ供給した生成物溶液中の少なくとも溶媒の組成を調整して、晶析中の該生成物溶液から実質的に純粋な固体ビスフェノールAまたはビスフェノールAとフェノールの付加物のいずれかの形成を選択的に制御する工程を含むビスフェノールAの製造方法である。

30

【0015】

また、他の態様では、本発明は少なくともビスフェノールA、フェノールおよび溶媒成分からなる溶液を準備し、ビスフェノールAとフェノールから付加物を形成し、溶媒成分は2種以上の溶媒からなり；かつ、ビスフェノールA、フェノールおよび溶媒成分は3成分系相関図でもって示され得る相平衡関係を示し、かつ、ビスフェノールA、フェノールおよび溶媒成分は相平衡にあり、相関図中の少なくとも2つの領域、付加領域および純粋な固体ビスフェノールA領域を確立する相挙動を示し；2種以上の溶媒の濃度割合を調整して、付加物および純粋な固体ビスフェノールA領域の相対的な大きさを操作し；晶析前の溶液組成を調節して、溶液濃度を付加物または純粋な固体ビスフェノールAのいずれか内の選択的な位置とし、かつ、選択されたように、付加物または純粋な固体ビスフェノールAのいずれかとして、固体ビスフェノールAを生成するために溶液を晶析させる工程を含む、溶液から固体ビスフェノールAを分離する方法である。

40

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、晶析装置への供給溶液または供給流の相平衡挙動を選択的に制御して、プロセス操作において選択された結果を生じるビスフェノールを製造するシステムおよび方法である。本発明はビスフェノールA、フェノールおよび溶媒の相平衡の処置および選択的

50

制御方法を提供する。

【0017】

このシステムは不純物、未反応原料、アイソマーなどの他の成分または溶質を含むが、本発明では、溶液 - フェノール、ビスフェノールAおよび溶媒の3種の基本的成分を主題とし、3成分系相系平衡システムを特徴とする。

【0018】

先行技術では、晶析のためのビスフェノールシステムの相平衡は、通常、図1に示されるように、ビスフェノールAおよびフェノールからなる2成分系として考えられている。圧力は固体と液体間の平衡にわずかにしか影響を与えないから、2成分系への相変化は温度 - 濃度図にて示すことができる。複数の相領域が示される。液相遷移線B E I Cで結ばれた領域Iでは、両成分(すなわち、ビスフェノールAおよびフェノール)は液相中にある。共晶領域は点Eに存在する。分解融解点は点Iに存在する。固体付加物は領域II内に示されるように生成する。固体付加物はビスフェノールAとフェノールの等モル組成物からなる。固体ビスフェノールAは領域III内に生成する。領域IV内では、固体付加物と固体ビスフェノールA相の両方が存在する。

【0019】

ビスフェノールAからフェノールを分離する先行技術としては、図1で説明された2成分系相関図の使用によって説明することができる。3成分系の相挙動を説明するには、3次元(3D)図が温度と濃度との関係を説明するために必要である。通常、Z軸は温度を示し、X-Y平面は濃度を示す。この3次元図を使用して、各成分の飽和を説明することができる。しかしながら、3D図の大きさを読むことは非常に難しく、それゆえ、3D図から概念上の設計を行うことは便宜的ではない。

【0020】

容易な可視化およびプロセス設計の目的から、3D図から2D図へ、または2D図から1D図へと概念的設計段階において低下させることが実際には行われている。この低下の後、温度を2次元図または1次元図中に投影させる。このことを説明するために、ビスフェノールAおよびフェノール2成分系の相関図が、例えば、図2Aおよび2Bに示される。

【0021】

分解融解点(I)は付加物が溶融する点であり、液体組成物と固体組成物は同じではない。フェノールとビスフェノールAの付加物が溶融する場合、液体組成物は点Iにあり、一方、いくらかの固体ビスフェノールAも同様に生成する。これは付加物Aの存在が点Iと純粋なビスフェノールAの間にあるからである。

【0022】

ビスフェノールAを製造するための相関図には2つの重要な領域または区画が存在する。1つはビスフェノールA区画であり、他のものは付加物区画である。晶析装置へ供給した組成物がビスフェノールA区画の内側に位置する場合には、純粋な固体ビスフェノールAが回収される。晶析装置へ供給した組成物が付加物区画内に位置すると、固体付加物が回収される。

【0023】

多温相関図の投影を行うためには、第1工程は図2A中の2曲線の交差点を図2Bの線上に投影することである。これらの点は多温相関図、図2A下の線上に示されるように、純粋なフェノール、フェノールと付加物の共晶点(E)、分解溶融点(I)、付加物(A)および純粋なビスフェノールAを含む。

【0024】

各点の温度は、多温図の投影上に記すことができる。例えば、図2Aに示されるように、点Iの温度は約100であり、点Mの温度は約135である。しかし、多温図の投影はプロセス実施可能性を合成するために使用されるから、この温度は通常、最初のプロセス合成中には省略される。温度の影響は後に考慮され得る。

【0025】

10

20

30

40

50

2 D 相関図は多温図の 1 - D 投影に減ずると、ビスフェノール A 区画は線 I M の 1 つの線分となる。付加物区画は線 E A の 1 つの線分となる。晶析装置に供給された生成物溶液中の供給組成がビスフェノール A 区画中に位置する場合、多温相関図のビスフェノール A の回収は、容易に多温相関図上に投影することができる。

【 0 0 2 6 】

ビスフェノール A の回収率は、供給物重量に対する回収された純粋なビスフェノール A 固体重量の割合として定義され得る。図にて説明したように、ビスフェノール A の回収は、この場合、M N に対する F N の割合である。供給組成物が同じであり、温度がさらに低下する場合には、ビスフェノール A の回収は増加する。温度が約 1 0 0 に低下する場合、ビスフェノール A と付加物固体の双方が共存することから、純粋な固体ビスフェノール A の最大回収率は、I M に対する I F の割合となる。

10

【 0 0 2 7 】

多温図の投影は、これが生成物回収の領域を提供するから、プロセス実施可能性研究の有益な手段として使用することができる。もしも晶析装置へ供給された生成物溶液中の供給組成物が点 I と点 M との間に位置するなら、固体ビスフェノール A が回収され、ビスフェノール A 回収は容易に計算され得る。もしも供給物が E と I との間に位置するなら、固体付加物が回収され、付加物回収率が計算され得る。

【 0 0 2 8 】

多温図の投影は、完全な相関図が 3 - D または 4 - D である場合、非常に有益となる。別な方法が、本発明に記載されるように、容易に可視化され得る。図 3 A ~ 7 は本発明の多温相関図の投影を示し、種々の相平衡領域がどのように生成物溶液中の溶媒の組成および/または濃度を調節して選択的に制御されるかを示す。フェノール、ビスフェノール A および溶媒の 3 成分系の等圧相関図は、3 次元空間のイメージを示す。組成物座標は、三角格子上的重量分率にプロットされ、温度は別な水平軸上にプロットされ得る。しかしながら、多次元相関図と連動することは便宜的ではない。幸いなことに、この 3 成分系では、多くの重要な情報、特に晶析境界は三角形底部 (base) 上の 2 次元投影上に示され得る。これは多温相平衡図の投影と呼ばれる。3 成分系相平衡図は、代用される正三角図形とは対照的に、明瞭化のため直角三角形として示される。

20

【 0 0 2 9 】

本発明の、3 成分系相の条件を選択的に制御するシステムおよび方法は、溶媒のタイプ、2 種以上の溶媒成分を含む混合溶媒の濃度、晶析装置に供給するフェノール、ビスフェノール A および溶媒のいずれか 1 つ、あるいはそれらを組み合わせた質量濃度、縮合反応装置に供給される原料のいずれか 1 つ、あるいはそれらを組み合わせた供給速度、あるいは関連構成成分のいずれかの再循環供給速度などのプロセス操作条件を使用して相平衡図を生み出すことができるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 3 0 】

本発明の実施態様としては、溶媒は生成物溶液中に供給される。溶媒は反応後に生成物溶液中に供給してもよい。または、溶媒の少なくとも一部は反応後の生成物溶液中に既に存在していてもよい。

【 0 0 3 1 】

生成物溶液は晶析装置に供給され、晶析装置へのこの供給物流の相平衡挙動は、ある組成を有する生成物溶液を加えることによって選択的に制御し、その結果、結晶性ビスフェノール A またはビスフェノール A とフェノールとの付加物のいずれかが生成物溶液から晶析される。相平衡挙動は通常、生成物溶液中の溶媒の濃度を制御することによって選択的に制御されるが、生成物溶液中の他の成分濃度も制御してもよい。

40

【 0 0 3 4 】

本発明では、溶媒混合物は少なくとも第 1 相挙動を示す第 1 溶媒成分であるアセトンと、第 2 相挙動を示す第 2 溶媒成分である水とを含む。第 1 および第 2 溶媒成分から得た相挙動上の効果は、第 1 および第 2 溶媒のそれぞれにおけるビスフェノール A の溶解度にも関連している。すなわち、溶媒はシステムの相挙動上のその効果に特徴を有している。シ

50

システムの相挙動は、システムに存在する全成分の相互作用から生まれる。

【0035】

種々の溶媒中のビスフェノールAおよび種々の溶媒中におけるフェノールの2成分系溶解度データは、完全なシステムを生じるであろう相挙動のいくつかの徴候をもたらす出発点として使用される。2成分系溶解度データはそれだけでは完全なシステムの相挙動を決定するには十分でないが、溶媒成分の最初の選択において有益な指針となる。

【0036】

さらに、あるいは別に、溶媒は溶媒中のビスフェノールAおよびフェノールの相対的2成分系溶解度には信頼できるほどに特徴を有していない。溶媒選択の指針として溶解度を利用する場合、通常の実験は選択溶媒の好適性を評価する本発明の教示範囲内で行う。

10

【0037】

他の実施態様では、溶媒が溶媒成分の混合物からなる場合、少なくとも第1および第2溶媒成分は、様々であるシステム中で少なくとも第1および第2相挙動を示すものが好ましい。

【0038】

2成分系溶解度、特に溶媒成分中のビスフェノールAの2成分系溶解度に特徴を有する場合、第1および第2溶媒成分は、好ましくは対照的な溶解度を示す。すなわち、溶媒成分のうちの一つは、ビスフェノールAに対してより低い溶解度を示す他の溶媒成分に比較して、ビスフェノールAに対してより高い溶解度を示す。または、第1および第2溶媒成分中のビスフェノールAの溶解度は互いに近接していてもよい。

20

【0039】

プロセスの操作に柔軟性を与えるには、好ましくはシステム中でより様々な相挙動をもたらす溶媒を使用することである。

【0040】

第1および第2溶媒成分の具体的な実施態様としては、例えばビスフェノールAに対する良溶媒および貧溶媒として分類してもよい。図3A、図3Bおよび図4に示される相関図によりさらに説明すると、ビスフェノールA区画を見ると、良溶媒は大きなビスフェノールA区画をもたらす貧溶媒よりも小さなビスフェノールA区画をもたらす。言いかえるなら、ビスフェノールAは同じ溶媒中、他の成分、すなわちフェノールの溶解度において貧溶媒よりも良溶媒中でより大きな溶解度を有する。したがって、溶解度は相平衡系の1つの区画、いわゆるビスフェノールA区画に関して決定される。一般的な原則では、これは特定の溶媒が相挙動において示す効果、すなわち、溶媒を特徴化する相区画の境界の大きさと位置である。予備的な溶媒選択では、溶媒成分の2成分系溶解度は好適な溶媒候補を評価するための指針として有用であろう。

30

【0041】

良溶媒としては例えば、溶媒100gに対し、室温でビスフェノールAが約25~150gの範囲で溶解するもの、貧溶媒としては例えば、溶媒100gに対し、室温でビスフェノールAが約0.1~50gの範囲で溶解するものが好ましいが、これらに限定されることはない。

【0042】

本発明は、システムの相平衡挙動の選択的制御を提供する。より具体的には、第1溶媒成分であるアセトンと、第2溶媒成分である水との混合溶媒が使用され、生成物溶液中の溶媒成分の濃度割合は、晶析中の生成物溶液から実質的に純粋な固体ビスフェノールAまたはビスフェノールAとフェノールの付加物の何れかを精製する相平衡挙動を制御するように選択する。

40

【0043】

本発明において、第2溶媒成分であり貧溶媒である水に対する第1溶媒成分であり良溶媒であるアセトンの濃度割合は、80:20~20:80の範囲である。

【0044】

図3A、図3Bおよび図4では、ビスフェノールA、フェノールおよび溶媒は相平衡に

50

あり、相関図中の少なくとも2つの領域または区画、付加物相区画および純粋な固体ビスフェノールA相区画を定める相挙動を示すことが示されている。

【0045】

フェノール相区画および溶媒区画も存在するが、通常、フェノール区画は投影直角相関図の全領域の2.5%以下を占め、ビスフェノールA区画の領域に影響を与えない。

【0046】

区画境界の位置、および付加物区画およびビスフェノールA区画の大きさは、溶媒の組成を調整して、あるいは溶媒を混合する場合、2種以上の溶媒成分の濃度割合を調整して選択的に制御するか、あるいは操作する。これは、実施例の溶媒組成および濃度の範囲を超えた付加物およびビスフェノールA領域の大きさまたは形の変化または「スイング」を示す図3A、3Bおよび4に特に明瞭に示されている。不純物または他の成分が生成物溶液中に存在すれば、区画の大きさはいくぶん移動する。

10

【0047】

晶析装置への供給物溶液は未反応原料、副生成物等複数の成分を含むが、基本成分を考慮することが重要である。基本成分とはフェノール、ビスフェノールAおよび溶媒（擬似成分は一般的には溶媒とみなす）である。溶媒は例えば、未反応アセトン、反応装置内に生成した水、およびビスフェノールAの溶媒として作用してもよい他の成分またはそれらの混合物からなり、これは反応工程の前および/または晶析工程の前にシステム中に導入してもよい。

【0048】

フェノール、ビスフェノールAおよび溶媒のシステムは、その相挙動が溶媒の正確な性質に依存する3成分系相平衡システムとして取り扱われる。

20

【0049】

図3Aおよび図3Bでは、異なった相挙動を有する2種以上の溶媒を使用する相平衡の操作が本発明の2つの実施態様によって示されている。付加物およびビスフェノールA相区画の大きさおよび形は、生成物溶液中に存在する溶媒のタイプに依存している。区画の大きさまたは形とは、図3Aおよび図3Bに示される多温相関図の投影中の区画の大きさを意味する。2つの相区画は相補的であり、すなわちビスフェノールA区画が増加する場合、付加物区画は減少する。

【0050】

図3Aは水などのビスフェノールAの貧溶媒を使用する場合を示す。この場合、溶媒は大きなビスフェノールA領域をもたらす100%水からなる。図3Bでは、アセトンなどのビスフェノールAの良溶媒を使用する場合を示す。この場合、ビスフェノールA区画は有意に減少し、付加物区画は有意に増加する。この例では、溶媒は100%アセトンからなる。

30

【0051】

図4により、良および貧溶媒の定義をさらに説明する。ここで、相関図の多温投影は方眼紙を使用してプロットされ、投影された相関図の全体領域または空間が計算される。この例では、直角三角形の全体領域は 0.5 （重量分率）²である。次いで、良または貧溶媒の相挙動効果は生成したビスフェノールA区画の大きさに判断され得る。投影相関図が直角三角形として示されるこの例では、良溶媒は全体的投影図組成空間の約75%以下に相当する約 0.4 （重量分率）²の領域を有するビスフェノールA区画を示す。通常、良溶媒は全体的投影相関図組成空間の約5~70%、より好ましくは、全体的投影相関図組成空間の約10~60%の領域を有するビスフェノールA区画を示す。

40

【0052】

貧溶媒もまたこのようにして特性化される。この例では、また、全体的領域は 0.5 （重量分率）²である。投影相関図が直角三角形で示される場合、貧溶媒は全体的投影相関図組成空間の約50%以下に相当する約 0.26 （重量分率）²以上の領域を有するビスフェノールAを示す。通常、貧溶媒は全体的投影相関図組成空間の約60%~95%、より好ましくは、全体的投影相関図組成空間の約70%~90%の範囲の領域を有するビス

50

フェノール A 画分を示す。

【 0 0 5 3 】

本発明により、異なった溶媒組成および/または濃度割合における 3 成分系相平衡図が作り出され得る。例えば、コンピュータシミュレーションプログラムおよび熱力学データベースが異なったタイプの溶媒および/または濃度割合におけるビスフェノール区画および付加物区画の境界の概略的位置を引き出すために使用してもよい。付加物区画とビスフェノール A 区画との間の境界は、分解融解点の軌道である。分解融解点はビスフェノール A と付加物固体が共存する位置である。ビスフェノール A の最大回収とは付加物固体が出現する（あるいはビスフェノール A 固体とともに共存する）前に回収され得るビスフェノール A 固体の最大量である。

10

【 0 0 5 4 】

多成分固液平衡における熱力学的モデルの確立は、モデル確認のための理論的計算と実験データを必要とする。当業者は公知原則および道具を駆使してこのような熱力学的モデルを開発することができる。

【 0 0 5 5 】

晶析装置へ供給した溶液中の各成分の物理的性質、溶融熱、融点および熱容量などは、熱力学的モデルを確立するために使用する。温度関数としての成分と付加物との間には平衡関係が必要である。溶液中の成分間の 2 成分系相互作用パラメータは推定するか、あるいは実験データから計算する。活性係数の理論は、連立非一次方程式を解くいくつかの方法を提供するコンピュータソフトウェアプログラムが通常、使用される。熱力学モデル確立のための好適な市販ソフトウェアプログラムの例としては、Aspen Technology Inc. の PropertiesPlus、Hyprotech の HYPROP III、デンマーク工科大学の CAPEC の ProPred が挙げられる。熱力学モデルとはそれが飽和され、かつ温度と濃度の関数である場合の成分濃度計算用である。飽和時の圧力効果は考慮される圧力範囲で非常に有意でないから、圧力効果はこの熱力学モデルでは考慮されない。しかしながら、所望により圧力効果を検討するために分析をおこなってもよい。

20

【 0 0 5 6 】

ビスフェノール A 区画の領域は、分解融解点の軌跡に基づき測定できる。分解融解点は付加物およびビスフェノール A の双方が飽和される場合に生じるから、この軌跡は当業者によって熱力学モデルから計算され得る。フェノール区画の領域は、共晶点から計算され得る。この共晶点はフェノールと付加物の双方が飽和される場合に生じるから、熱力学モデルから軌跡を計算することができる。濃度図におけるフェノール区画とビスフェノール A 区画との間の領域は付加物区画である。分解融解点の軌跡および共晶点の軌跡に沿った温度もまた、熱力学モデルから決定することができる。

30

【 0 0 5 7 】

上記したように、本発明は生成物溶液中に存在する溶媒の組成を調整することによって晶析中に付加物とビスフェノール A の相平衡領域または区画を選択的に制御する方法である。

【 0 0 5 8 】

図 5 の多温相関図の投影は、成分、ビスフェノール A、フェノールおよびビスフェノール A の良溶媒について示されている。溶媒は単一溶媒であり、例えばアセトンからなる。付加物およびビスフェノール A 区画の境界の位置および大きさを確立している。一度、これらの相平衡区画が固定されると、本発明は生成物溶液の組成を変化させて晶析装置への供給溶液（「晶析装置への供給組成物」と称することもある）を製造して、相平衡区画内の所望する 1 つの範囲内とすることができる。例えば、晶析装置内にビスフェノール A を生成することが望まれる場合には、F の供給組成物を有する。これは 3 成分系図上の点 F、すなわちビスフェノール A 相区画内の供給組成物に位置する。供給組成物 F はビスフェノール A、フェノールおよび溶媒を含む。ビスフェノール A 結晶の最大回収は周知のレバー（または混合）ルールによって計算され得る。この例ではこれは線 IM に対する IF の距離の割合で示される。理論的に対比すると、無溶媒の場合（すなわち供給組成物中にア

40

50

セトンを含まない場合)は2成分系相関図を生じる。これは図5上のF0として示され、線I0Mに対するI0F0の距離の割合に等しい最大ビスフェノール回収をもたらす。

【0059】

図6では付加物の晶析について示される。この例では、晶析装置への供給溶液は3成分系図の点F、すなわち付加物相区画中に位置する供給組成物を有する。レバールールを使用すると、最大付加物回収は線EAに対するEFの割合である。理論的に対比すると、無溶媒の場合(すなわち供給組成物中に溶媒を含まない場合)は2相関図を生じる。これは図6上にF0として示され、線E0Aに対するE0F0の距離の割合に等しい最大付加物回収をもたらす。

【0060】

図7は多温3成分系相平衡図の投影を示す。ここで溶媒は、水とアセトンが50:50重量%含まれる混合物である。ビスフェノールAは水よりもアセトン中で高い溶解度を示すので、アセトンは良溶媒、水は貧溶媒となる。この例では、晶析装置内にビスフェノールAを晶析させる。したがって、供給組成物は相関図上のビスフェノールA相区画内に入るように調整される。供給溶液はビスフェノールA60重量%、アセトンと水の混合物20重量%およびフェノール20重量%の供給組成物を有する。晶析装置への供給組成物は図8および9に示されるように変更してもよい。唯一の制限は、供給組成物中の特定成分の重量%が選択区画内に入ることである。

【0061】

晶析装置への供給時に生成物溶液の組成の位置を選択的に制御するために、晶析装置内に供給する組成物の組成を、生成物溶液中の種々の成分から調整し、晶析中に該組成物が、付加物または精製ビスフェノールAの相領域内に選択的に位置するようにする。該組成物の調整は例えば、フェノール、溶液中のビスフェノールA、溶媒、または溶媒成分の混合物のいずれか1つ、またはそれらの組み合わせを晶析装置の前に生成物溶液に添加するか、あるいは除去して、所望相区画へ供給組成物を調整してもよい。または、反応装置へ供給した反応原料の組成および温度、変換などの面からの反応条件を調整して、反応装置から生成物溶液中に所望組成を得る。例えば、反応装置へのフェノールの流速は、生成物溶液中にある重量%またはモル%のフェノールを得るために変化させてもよい。このような流速の例は、以下の実施例の項に示される。これらの実施例は単に説明の目的で示され、本発明の教示範囲内で多くの変形を使用してもよい。

【0062】

図10Aおよび図11Aでは、ビスフェノールAシステムのためのプロセスブロック図が本発明の2つの実施態様に従って示されている。多温3成分系相平衡図の対応投影は図10Bおよび図11Bにそれぞれ示されている。

【0063】

図10Aに示されるように、本発明のシステム10の1実施態様は、固定床反応装置12、単一晶析装置14、固体-液体(S/L)分離装置16および溶媒回収ユニット18からなる。ビスフェノールAを生成するために、好ましくは化学量論的過剰量の精製フェノールとアセトンを固定床反応装置12へ搬送し、酸触媒を有する固定床内を通過させて、ビスフェノールA、過剰フェノールなどの未反応原料、反応副生成物(水など)およびアイソマー、類似体および同族体などの不純物を含む反応生成物を液体相中に製造する。縮合反応は温度約45 ~ 120、より好ましくは約50 ~ 100、最も好ましくは75程度で実施する。反応圧力は約1 ~ 8 bar、より好ましくは約1 ~ 6 bar、最も好ましくは約4.4 barである。

【0064】

ビスフェノールAを回収するために、生成物溶液を晶析装置14へ供給する。生成物溶液の組成は、晶析装置へ入る前に混合機/分離機20中で選択的に調整して、上記したように晶析装置14への所望供給組成を有する供給水溶液を製造する。

【0065】

この実施態様では、本発明のシステムは1つの晶析装置を提供する。このシステムはビ

10

20

30

40

50

スフェノールAとフェノールの付加物を生成することと対照的に、1段晶析装置14から直接に固体ビスフェノールAを製造するような方法で操作してもよい。上記したように、溶媒または溶媒成分の混合物は図10Bに示されるように固体付加物およびビスフェノールAのための相平衡領域を確立するために使用される。生成物溶液の各成分の量はビスフェノールA領域または区画の範囲内に入る供給溶液の組成を得るように調整する。図10Aおよび10Bに示される1つの例では、生成物溶液の組成は最初、図10Bの点1であり、これは付加物領域内にある。晶析中に固体ビスフェノールAを製造するには、図10Bの点4に対応する組成を有する溶媒を、所望のビスフェノールA相領域内にある点2へ供給組成をもたらす量にて、混合機/分離機20で生成物溶液に添加する。溶媒はいかなる方法で添加してもよく、好ましくは溶媒回収ユニット18から1つ以上のリサイクル流として添加する。フィードバックコントロールを使用するオンライン分析などの公知プロセスコントロールシステムは、晶析装置への供給時に生成物溶液の組成を選択的に調整するために使用してもよい。

10

【0066】

図10Aの2に対応する所望供給組成を達成してから、固体ビスフェノールAを溶液から晶析する単一晶析装置14へ生成物または供給溶液を供給する。晶析装置は通常、熱交換または循環冷却媒体を使用するなど間接的または外部冷却によって冷却を行う。冷却は圧力低下、または外部加熱と圧力低下の組み合わせによって行ってもよい。1つの例では、生成物溶液は通常、温度 - 30 ~ 160 の範囲、より好ましくは温度約 30 ~ 100 にまで冷却する。晶析装置14は通常、約 0.1 bar ~ 6 bar の範囲の圧力で操作し、圧力範囲は使用する溶媒のタイプおよび晶析温度に依存し、かつ、圧力は晶析装置の蒸気分画を低いかまたは最小となるように選択すべきである。溶媒としてアセトンを使用する実施態様では、晶析装置の圧力は約 0.5 bar ~ 6 bar の範囲、最も好ましくは約 3 bar である。溶媒としてアセトンと水を使用する場合、その混合割合は、重量比で、アセトン：水 = 80 : 20 ~ 20 : 80 である。

20

【0067】

冷却により、実質的に純粋なビスフェノールA結晶が晶析装置14内に生成する。晶析装置内の滞留時間は通常、約 1 ~ 10 時間、好ましくは、約 2 ~ 5 時間の範囲である。最適滞留時間は溶媒中の結晶成長速度の関数なので、使用する溶媒のタイプに依存して変化する。

30

【0068】

固体ビスフェノールAはS/L分離機16で残りの溶液(母液またはM/Lと呼ぶ)から分離する。母液は図10Bの点3に対応する組成を有する。好適なタイプのS/L分離機16は遠心分離または濾過などを使用する。母液は溶媒回収ユニット18で分離されるフェノールおよび溶媒を含み、反応装置へリサイクルされ、および/または生成物溶液に添加されて、晶析の前に供給組成を選択的に調整する。溶媒回収ユニット18は蒸発などの好適な分離手段を使用してもよい。ビスフェノールA結晶は好ましくは溶媒洗浄して残存する母液を除去する。更なる精製工程を使用してもよい。

【0069】

本発明の効果は例えば、ビスフェノールA結晶は晶析装置内で生成されるから、付加物からフェノールを除去する脱フェノール工程を省略できる。

40

【0070】

本発明の他の実施態様は、図11Aおよび図11Bに示される。この実施態様では、システムは第1晶析装置内にビスフェノールAとフェノールとの付加物を選択的に製造し、次いで実質的に純粋な固体ビスフェノールを第2晶析装置内に生成する。図11Aに示されるシステム30は、固定床反応装置32、第1晶析装置34、第1S/L分離機36、溶解タンク38、第2晶析装置40、溶媒回収ユニット42および第2S/L分離機44からなる。生成物溶液の製造は、図10Aにおいて説明した条件と同様に実施する。

【0071】

この実施態様では、溶媒、または溶媒成分の混合物は図11Bに示すように固体付加物

50

およびビスフェノールAの相平衡画分を確立するために使用する。図11Aおよび図11Bに示される実施態様では、溶媒はアセトンと水の混合物である。図11Aの1における反応後の生成物溶液の初期組成は、図11の点1で示される。付加物およびビスフェノールA晶析装置34および40のそれぞれに供給した生成物溶液の供給組成は、供給組成が付加物晶析装置34内の付加物相分画内、およびビスフェノールA晶析装置40のビスフェノールA分画内に入るように調整する。付加物晶析装置34およびビスフェノールA晶析装置40の生成物溶液の供給組成物は、それぞれ図11Aの2及び5における組成物である。多温相関図の投影上で生成物溶液の供給組成に対応する位置もまた、点2または点5としてそれぞれ図11Bに示されている。

【0072】

反応後、生成物溶液は第1の付加物晶析装置34へ供給される。生成物溶液の組成は、付加物晶析装置34へ入る前に混合機46にて調整されて、付加物相領域内の位置にある供給組成を有する供給溶液を確立し、その結果、付加物が晶析時に生成する。生成物溶液の供給組成は種々の成分の添加によって、図11Bの点1に対応する組成から点2に対応する組成へ調整する。この場合、S/L分離機44からのリサイクル流は点7に対応する組成を有する溶媒、フェノールおよびビスフェノールAからなる。溶媒および/または他の成分はいかなる手段で晶析装置34および40のそれぞれの前に添加してもよく、また好ましくは溶媒回収ユニット42からリサイクルし、および/またはS/L分離機36および44のいずれかまたは両方からリサイクルしてもよい。また、所望濃度の溶媒は既に反応後の生成物溶液および/または第1晶析装置34に存在しているため、溶媒の添加が必要ではないことがある。

【0073】

付加物晶析のための所望組成を達成すると、第1冷却工程を実施してフェノールとビスフェノールAの固体付加物を晶析する付加物晶析装置34へ生成物溶液を供給する。生成物溶液は通常、付加物晶析装置34中で温度-100 ~ 160 の範囲、より好ましくは温度約30 ~ 80 の範囲にまで冷却する。付加物晶析装置は通常、約0.1 bar ~ 6 barの範囲の圧力で操作する。溶媒としてアセトンを使用する1つの実施態様では、付加物晶析装置34内の圧力は約0.5 bar ~ 5 barの範囲、付加物晶析装置34の液体分画を最大とするためには最も好ましくは約3 barである。

【0074】

付加物晶析において、溶媒の混合量としては、ビスフェノールAとフェノールとの合計重量に対し、重量比で0.2以下が好ましい。

【0075】

冷却すると、フェノールとビスフェノールAの固体付加物が晶析装置34内に生成する。晶析装置内の滞在時間は理想的には約1 ~ 10時間の範囲、より好ましくは約2 ~ 5時間の範囲である。付加物は第1S/L分離機36中で母液から分離する。好適なタイプのS/L分離機36は遠心または濾過などを使用してもよい。図11Bの点3に対応する組成を有する母液は溶媒回収ユニット42へ搬送されて、溶媒とフェノールが分離し、反応装置へリサイクルし、および/または独立して混合機/分離機46および溶解タンク38へ添加されて晶析の前に所望供給組成物を調整する。分離の際には付加物は図11Bの点4に対応する組成を有するであろう。付加物はS/L分離機36内で精製フェノールを使用して洗浄することができる。

【0076】

分離後、付加物を高温で溶解タンク38内で溶解する。高温は付加物の融点以上になるように選択され、溶媒の濃度に依存する。好ましい実施態様では、溶媒は付加物を溶解することを助ける溶解タンクへ添加される。溶媒組成は所望のビスフェノールAと付加物区画の相平衡を選択的に決定するために確立し、生成物溶液の組成を調整して所望のビスフェノールA相区画内でビスフェノールA晶析装置40に供給組成物を入れる。この例では、生成物溶液の組成は、図11Bの点6に対応する組成を有する、溶媒回収ユニット42からのリサイクル流を添加して調整する。好ましくは、溶媒は溶解タンク内へ添加するが

10

20

30

40

50

、溶媒はビスフェノールA晶析装置40の前である他の位置へ添加してもよい。

【0077】

ビスフェノールA晶析において、溶媒の混合量としては、ビスフェノールAとフェノールとの合計重量に対し、重量比で0.4以下が好ましい。

【0078】

図11Bの点5に対応する組成を有する溶解付加物はビスフェノールA晶析装置40へ送られて、実質的に純粋はビスフェノールAを晶析する。生成物溶液は通常、温度-30~160の範囲、より好ましくは温度約50~100の範囲でビスフェノールA晶析装置40内で冷却される。晶析装置は通常、圧力約0.1bar~6barの範囲で操作される。また、好適な晶析装置を使用すればよく、特別な利点として、晶析装置40への供給は付加物と溶媒の混合物であるから、ビスフェノールA晶析装置40の大きさは付加物晶析装置34より小さく、先行技術で使用した晶析装置よりも小さい。

10

【0079】

冷却により固体ビスフェノールAが生成する。ビスフェノールA晶析装置40内での滞留時間は通常、約1~10時間、好ましくは約2~5時間の範囲である。ビスフェノールA結晶は第2S/L分離機44で母液から分離され、母液は晶析装置34内の供給組成物を調整するために使用される。本発明では、脱フェノール工程を要しない。

【0080】

上記した本発明により、純度の高いビスフェノールA結晶が得られる。該ビスフェノールA結晶は、好ましくは洗浄し、残存溶媒除去のため乾燥する(図示されていない)。乾燥装置としては、特に限定されないが、熱風受熱式、伝導受熱式等が挙げられる。乾燥工程を採用することにより、ビスフェノールA結晶の純度が更に向上する。

20

【0081】

本発明の他の実施態様は、図12Aおよび図12Bに示される。この実施態様では、システムは第1晶析装置内にビスフェノールAとフェノールとの付加物を選択的に製造し、次いで実質的に純粋な固体ビスフェノールを第2晶析装置内に生成する。図12Aに示されるシステム50は、固定床反応装置52、脱水装置53、第1晶析装置54、第1S/L分離機56、溶解タンク58、第2晶析装置60、溶媒回収ユニット62、第2S/L分離機64および異性化ユニット65からなる。生成物溶液の製造は、図10Aにおいて説明した条件と同様に実施する。

30

【0082】

この実施態様では、溶媒、または溶媒成分の混合物は図12Bに示すように固体付加物およびビスフェノールAの相平衡画分を確立するために使用する。図12Aおよび図12Bに示される実施態様では、溶媒はアセトンと水の混合物である。反応生成物溶液は図12A中のライン9と混合された後、脱水装置53にて副生水、溶媒およびフェノールが留去される。付加物およびビスフェノールA晶析装置54および60のそれぞれに供給した生成物溶液の供給組成は、供給組成が付加物晶析装置54内の付加物相分画内、およびビスフェノールA晶析装置60のビスフェノールA分画内に入るように調整する。付加物晶析装置54およびビスフェノールA晶析装置60の生成物溶液の供給組成物は、それぞれ図12Aの2および5における組成物である。多熱相関図の投影上で生成物溶液の供給組成に対応する位置もまた、点2または点5としてそれぞれ図12Bに示されている。

40

【0083】

反応後、生成物溶液は脱水され、溶媒及び一部のフェノールは留去され、第1の付加物晶析装置54へ供給される。この時の生成物溶液の組成は、付加物相領域内の位置にある供給組成を有する供給溶液を確立し、その結果、付加物が晶析時に生成する。溶媒および/または他の成分はいかなる手段で晶析装置60の前に添加してもよく、好ましくは溶媒回収ユニット62からリサイクルし、および/またはS/L分離機64からリサイクルしてもよい。

【0084】

付加物晶析のための所望組成を達成すると、第1冷却工程を実施してフェノールとビス

50

フェノールAの固体付加物を晶析する付加物晶析装置54へ生成物溶液を供給する。生成物溶液は通常、付加物晶析装置54中で温度40～90の範囲、より好ましくは温度約45～70の範囲にまで冷却する。付加物晶析装置は通常、約0.1bar～6barの範囲の圧力で操作する。

【0085】

冷却すると、フェノールとビスフェノールAの固体付加物が晶析装置54内に生成する。晶析装置内の滞在時間は理想的には約1～10時間の範囲、より好ましくは約2～5時間の範囲である。付加物は第1S/L分離機56中で母液から分離する。好適なタイプのS/L分離機56および66は遠心または濾過などを使用してもよい。分離された母液および脱水装置で留去された水、溶媒およびフェノールは溶媒回収ユニット62へ搬送されて、溶媒とフェノールが分離し、反応装置52へリサイクルし、および/または独立して分離機56および64へ送られ、溶解タンク58へ添加されて晶析の前に所望供給組成物を調整する。分離の際には付加物は図12Bの点4に対応する組成を有するであろう。付加物はS/L分離機56内で精製フェノールを使用して洗浄することができる。

10

【0086】

分離後、付加物を高温で溶解タンク58内で溶解する。高温は付加物の融点以上になるように選択され、溶媒の濃度に依存する。好ましい実施態様では、溶媒は付加物を溶解することを助ける溶解タンクへ添加される。溶媒組成は所望のビスフェノールAと付加物区画の相平衡を選択的に決定するために確立し、生成物溶液の組成を調整して所望のビスフェノールA相区画内でビスフェノールA晶析装置60に供給組成物を入れる。この例では、生成物溶液の組成は、図12Bの点6に対応する組成を有する、溶媒回収ユニット62からのリサイクル流を添加して調整する。好ましくは、溶媒は溶解タンク内へ添加するが、溶媒はビスフェノールA晶析装置60の前である他の位置へ添加してもよい。

20

【0087】

図12Bの点5に対応する組成を有する溶解付加物はビスフェノールA晶析装置60へ送られて、実質的に純粋はビスフェノールAを晶析する。生成物溶液は通常、温度-30～160の範囲、より好ましくは温度約50～100の範囲でビスフェノールA晶析装置60内で冷却される。晶析装置は通常、圧力約0.1bar～6barの範囲で操作される。

【0088】

冷却により固体ビスフェノールAが生成する。ビスフェノールA晶析装置60内での滞留時間は通常、約1～10時間、好ましくは約2～5時間の範囲である。ビスフェノールA結晶は第2S/L分離機64で母液から分離され、母液は晶析装置54内の供給組成物を調整するために使用される。ビスフェノールA結晶は、好ましくは洗浄し、残存溶媒除去のため乾燥する(図示されていない)。乾燥ビスフェノールA結晶をさらに加工してもよい。本発明では、脱フェノール工程を要しない。

30

【0089】

要約すれば、本発明は多くのルート、システム設計および操作条件を相平衡図の選択的制御から操作し得る強力な手段を提供する。所望の目標を達成するために操作できるプロセス変数としては、溶媒組成; プロセス操作(晶析)と結合した反応制御を追加または差し引いて、相関図上の所望領域へ晶析装置の供給組成物をもたらすこと; 同じ目標を達成するように順序を変更できること; および回収が相関図領域内の供給位置を固定した後に、温度によって制御することができることが挙げられる。

40

【0090】

本発明は、触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られた反応生成混合物からビスフェノールAとフェノールとの付加物を晶析させること、該反応生成混合物からビスフェノールAを晶析させること、及びビスフェノールAとフェノールとの付加物からビスフェノールAを晶析させることに適用される。好ましくは、ビスフェノールAとフェノールとの付加物からビスフェノールAを晶析させることに適用される。

【0091】

50

【実験例】

本発明を以下の模擬実験により更に詳細に説明する。本発明はこれらの実験（以下同じ）例により制限されない。

【0092】

実施例1

図10Aに対応し1つの晶析装置を使用した。溶液流組成は表1に示され、不純物不含を基準にした重量%である。不純物としては、2,4-ビスフェノールA、トリスフェノール、クロマン、IPP（イソプロペニルフェノール）ダイマーおよび他の高縮合生成物などである。溶媒はアセトンと水からなる。新鮮な供給物中のアセトンに対するフェノール全体の比率はモルベースで2である。

【0093】

【表1】

成分	反応装置供給重量%	反応装置出口重量%	Cryst. 1への供給重量%	Cryst. 1からのM/L重量%
フェノール	70.69	59.60	53.16	60.41
BPA	24.97	38.42	34.27	25.32
アセトン	4.28	0.86	8.98	10.21
水	0.06	1.12	3.58	4.07
全体	100.00	100.00	100.00	100.00

表1の組成に基づきビスフェノールAの晶析を行うと純粋なビスフェノールA（純度99.9%以上）が晶析される。

【0094】

実施例2

図11Aに対応し、付加物晶析装置およびビスフェノールA晶析装置を使用した。溶液流組成物は以下の表2に示され、不純物不含を基準にした重量%である。溶媒はアセトンと水の混合物からなり、2つの晶析装置間で溶媒組成を変動させた。新鮮な供給物におけるアセトンに対するフェノール全体の比率はモルベースで2である。高いビスフェノールA回収率が得られる。

【0095】

【表2】

成分	反応装置供給重量%	反応装置出口重量%	Cryst. 1への供給重量%	Cryst. 1からのM/L重量%	Cryst. 2への供給重量%	Cryst. 2からのM/L重量%
フェノール	93.36	79.89	81.59	93.90	35.69	66.89
BPA	1.51	18.04	14.19	0.88	51.51	9.08
アセトン	5.08	0.58	0.42	0.01	0.01	0.02
水	0.05	1.49	3.81	12.79	12.79	24.01
全体	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

付加物がCryst.1内で晶析され、純粋なビスフェノールA（純度99.9%以上）結晶

がCryst.2内で晶析される。

【0096】

実施例3

図11Aに対応し、付加物晶析装置およびビスフェノールA晶析装置を使用した。溶液組成物は以下の表3に示され、不純物なしを基準にした重量%である。溶媒はアセトンと水の混合物からなり、2つの晶析装置間で溶媒組成を大きく変動させた。新鮮な供給物におけるアセトンに対するフェノール全体の比率はモルベースで2である。

高ビスフェノールA回収率が得られた。

【0097】

【表3】

成分	反応装置 供給 重量%	反応装置 出口 重量%	Cryst. 1 への供給 重量%	Cryst. 1 からのM/ L重量%	Cryst. 2 への供給 重量%	Cryst. 2 からのM/ L重量%
フェノール	89.89	75.04	77.26	89.86	35.04	64.29
BPA	1.65	19.86	15.47	0.98	50.58	9.29
アセトン	8.27	3.30	2.57	3.24	0.99	1.83
水	0.19	1.80	4.70	5.93	13.39	24.59
全体	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

20

【0098】

実施例4

図11Aに対応し、付加物晶析装置およびビスフェノールA晶析装置を使用した。溶液組成物は以下の表4に示され、不純物なしを基準にした重量%である。溶媒はアセトンと水の混合物からなり、2つの晶析装置間で溶媒組成をほとんど変動させなかった。新鮮な供給物におけるアセトンに対するフェノール全体の比率はモルベースで2である。

【0099】

【表4】

成分	反応装置 供給 重量%	反応装置 出口 重量%	Cryst. 1 への供給 重量%	Cryst. 1 からのM/ L重量%	Cryst. 2 への供給 重量%	Cryst. 2 からのM/ L重量%
フェノール	93.23	79.87	77.25	92.85	37.76	56.09
BPA	1.82	18.22	18.26	1.21	54.50	32.41
アセトン	4.92	0.46	1.81	2.39	3.59	5.34
水	0.03	1.45	2.68	3.55	4.15	6.16
全体	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

30

40

上記実施例2~4の主要な変数は下記表5に示される。ここで「AT」はアセトン、「W」は水を示す。

【0100】

【表5】

実施例	通過当たりのアセトン変換 (モル%)	通過当たりのBA回収 (重量%)	溶媒組成 重量% AT/(AT+W)		実施例3のリサイクル流、流れ%		
			Cryst. 1	Cryst. 2	Crysts. ^a 周辺	フェノール ^b	アセトン ^c
2	90	91	9.8	0.1	100	100	100
3	61	90	35.4	6.9	107	88	492
4	91	60	40.3	46.4	208	106	45

10

a : 図1 1Aにおけるストリーム7。

b : 図1 1Aにおける溶媒回収ユニット4 2からのフェノールリサイクル。

c : 図1 1Aにおける溶媒回収ユニット4 2からの反応器3 2へのアセトンリサイクル

【0101】

実施例5

20

図1 2Aに対応し、付加物晶析装置およびビスフェノールA晶析装置を使用した。溶液流組成物は以下の表6に示され、不純物なしを基準にした重量%である。溶媒はアセトンと水の混合物からなり、新鮮な供給物におけるアセトンに対するフェノール全体の比率はモルベースで2である。

【0102】

【表6】

成分	反応装置供給 重量%	反応装置出口 重量%	Cryst. 1 への供給 重量%	Cryst. 1 からのM/L重量%	Cryst. 2 への供給 重量%	Cryst. 2 からのM/L重量%
フェノール	87.06	74.41	75.73	92.67	24.34	29.37
BPA	8.38	23.77	24.27	7.23	70.67	59.69
アセトン	4.13	0.11	0.00	0.00	2.59	4.60
水	0.44	1.71	0.00	0.10	2.40	6.35
全体	100	100	100	100	100	100

30

【0103】

実施例6

表7のとおりに変更した以外は実施例5と同様に実施した。

【0104】

【表7】

40

成分	反応装置 供給 重量%	反応装置 出口 重量%	Cryst. 1 への供給 重量%	Cryst. 1 からのM/ L重量%	Cryst. 2 への供給 重量%	Cryst. 2 からのM/ L重量%
フェノール	87.07	74.42	75.73	92.67	24.32	29.34
BPA	8.36	23.76	24.27	7.23	70.66	59.68
アセトン	4.13	0.11	0.00	0.00	3.83	6.10
水	0.44	1.71	0.00	0.10	1.19	4.88
全体	100	100	100	100	100	100

10

【産業上の利用可能性】

【0105】

本発明によれば、ビスフェノールAとフェノールとの固体付加物結晶及び/又は実質的に純粋なビスフェノールA結晶を製造するための改良されたシステムおよび方法が提供される。例えば、費用のかかるフェノール除去工程を省略するか、あるいは有意に低下させることができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】先行技術に見られるビスフェノールAとフェノールの2成分系における多温相平衡図である。

【図2A】ビスフェノールAとフェノールの2成分系における多温相平衡図である。

【図2B】図2Aの2成分系における多温相平衡図の投影である。

【図3Aおよび3B】本発明の実施態様であるビスフェノールA、フェノールおよび溶媒の3成分系における多温相平衡図の投影の操作を示す。

【図4】ビスフェノールA、フェノールおよび溶媒の3成分系における多温相平衡図の投影であり、本発明の溶媒組成物の機能としての相領域の操作を示す。

30

【図5】ビスフェノールA、フェノールおよび溶媒の3成分系における多温相平衡図の投影であり、本発明の実施態様における晶析装置へ供給される特定の組成物について最大のビスフェノールA回収率を示す。

【図6】ビスフェノールA、フェノールおよび溶媒の3成分系における多温相平衡図の投影であり、本発明の実施態様における晶析装置への特定供給組成物での最大付加物の回収を示す。

【図7】本発明の実施態様のビスフェノールA、フェノールおよび溶媒の3成分系における多温相平衡図の投影である。

【図8および9】3成分系における多温相平衡図の投影を示し、3成分系相関図の領域の大きさの選択的制御、および本発明方法における3成分系図の所望位置内にある供給組成物の調整を示す。

40

【図10Aおよび10B】本発明の実施態様における、ビスフェノールAを製造するシステムのプロセスブロック説明図、および3成分系平衡図の対応投影をそれぞれ示す。

【図11Aおよび11B】本発明の実施態様における、付加物およびビスフェノールAを製造するシステムのプロセスブロック説明図および3成分系平衡図の対応投影をそれぞれ示す。

【図12Aおよび12B】本発明の他の実施態様における、付加物およびビスフェノールAを製造するシステムのプロセスブロック説明図および3成分系平衡図の対応投影をそれぞれ示す。

50

【 図 1 】
BPAおよびフェノール2成分系のための多熱相図

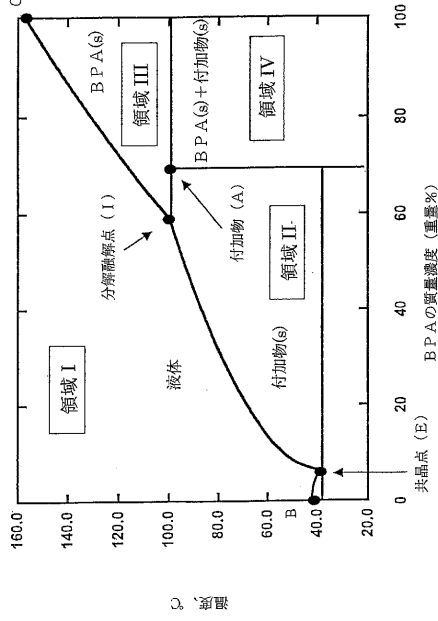


図 1

【 図 2 (A) 】

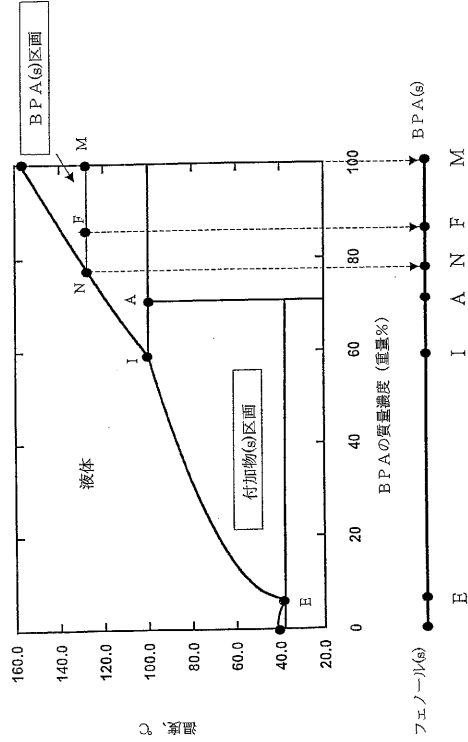


図 2 (A) : BPAおよびフェノール2成分系のための多熱相図

【 図 2 (B) 】
BPAおよびフェノール2成分系のための多熱相図の投影

【 図 2 (B) 】

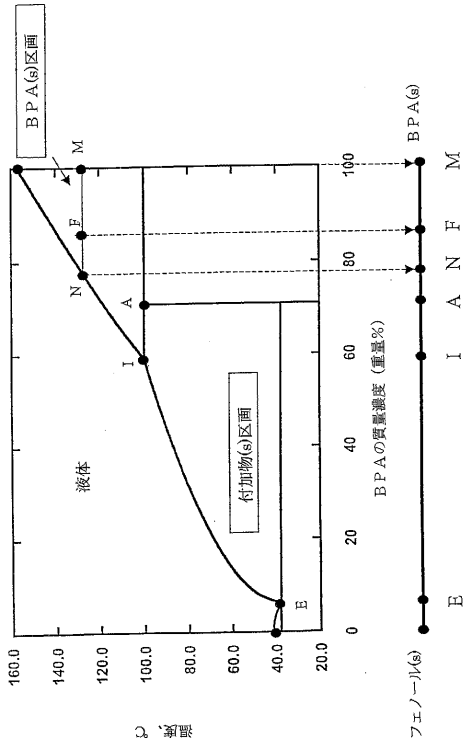
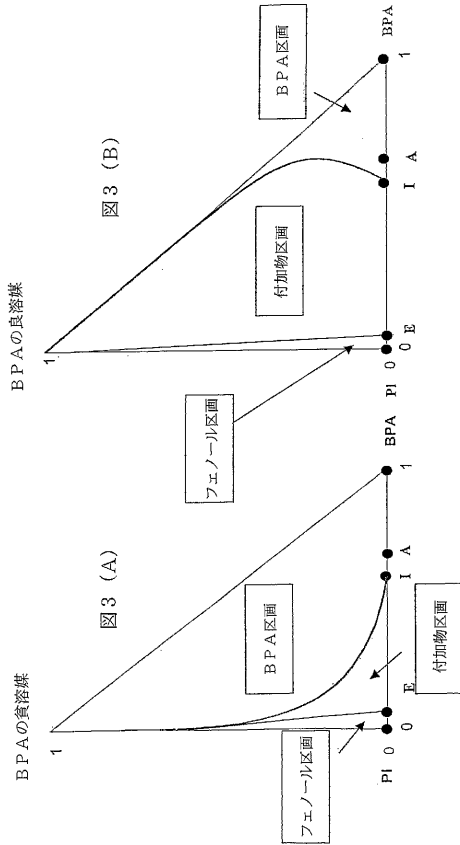


図 2 (A) : BPAおよびフェノール2成分系のための多熱相図

図 2 (B) : BPAおよびフェノール2成分系のための多熱相図の投影

【 図 3 (A) 】



多熱相図の投影における溶解効果

BPAの良溶解

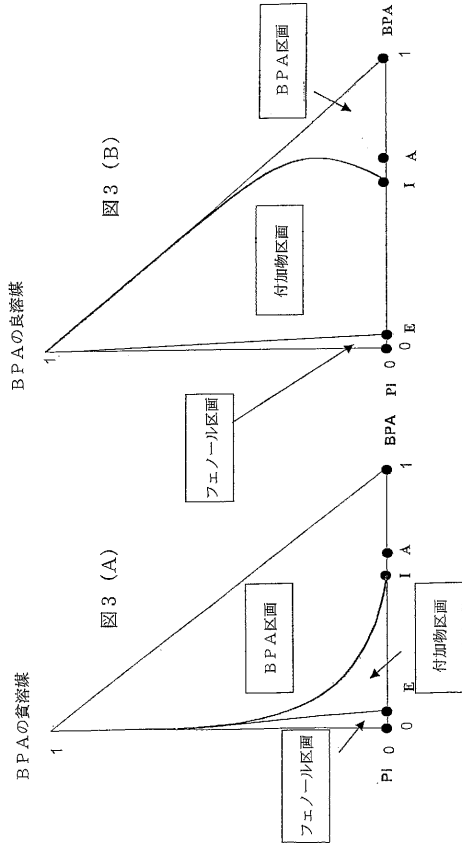
BPAの貧溶解

図 3 (B)

図 3 (A)

【 図 3 (B) 】

多熱相図の投影における溶媒効果



【 図 4 】

多熱相図の投影における溶媒組成物の効果

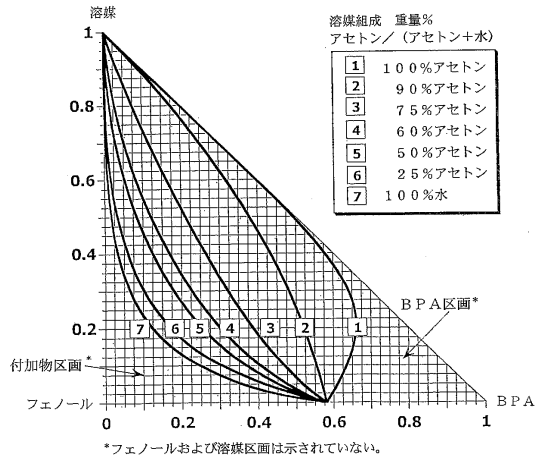


図 4

【 図 5 】

3成分系の多熱相図の投影

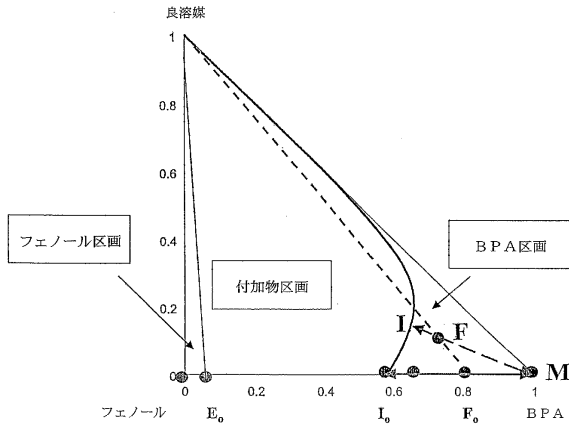


図 5

【 図 6 】

3成分系の多熱相図の投影

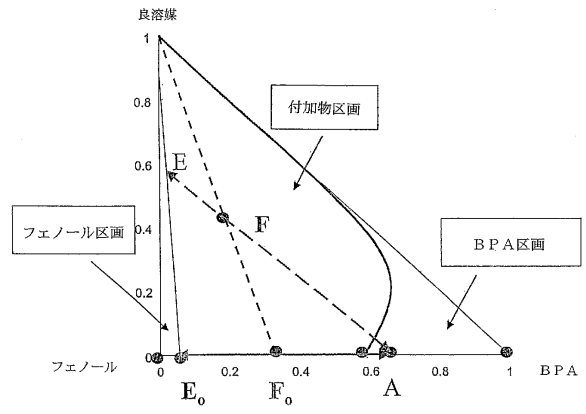


図 6

【図7】

3成分系の多熱相図の投影

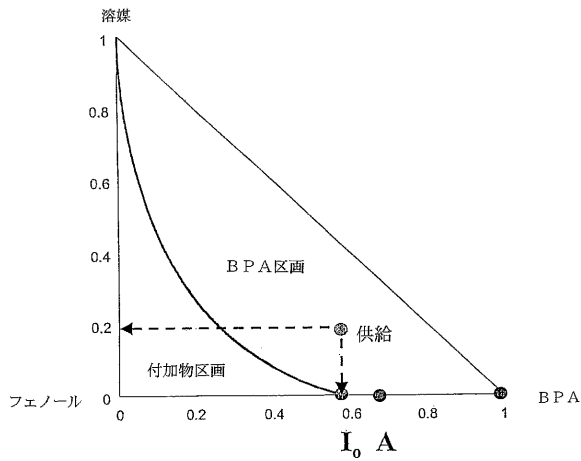


図7

【図8】

相図を使用するプロセス合成のための応用

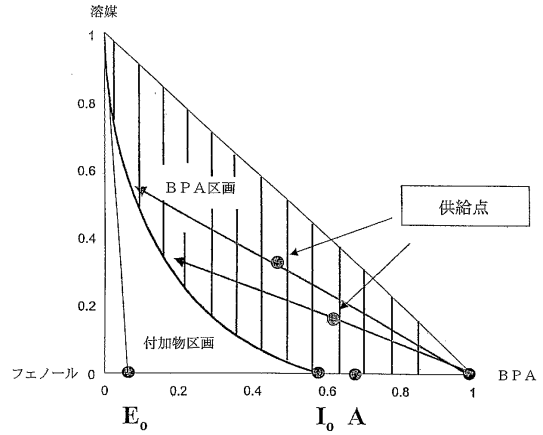


図8

【図9】

相図を使用するプロセス合成のための応用

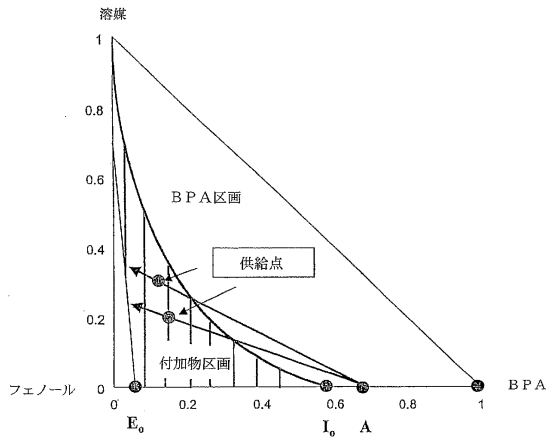


図9

【図10A】

ビスフェノールA製造システムのプロセスブロック図

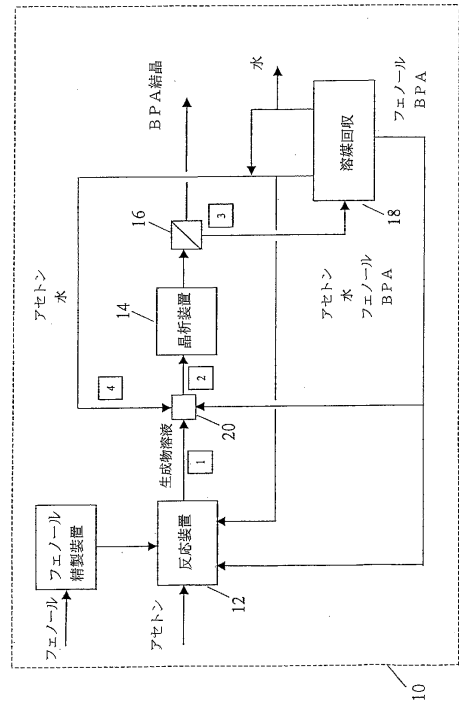


図10A

【図10B】

3成分系相平衡図

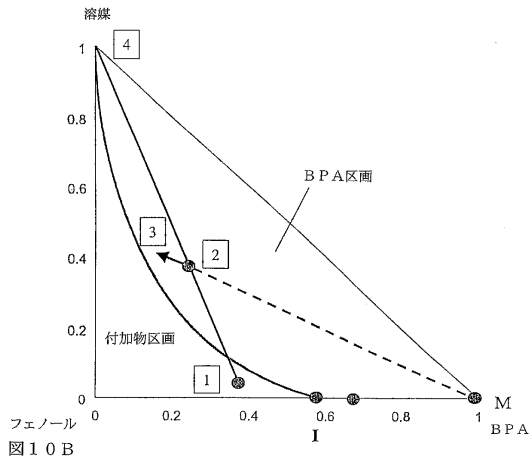


図10B

【図11A】

ビスフェノールA製造システムのプロセスブロック図

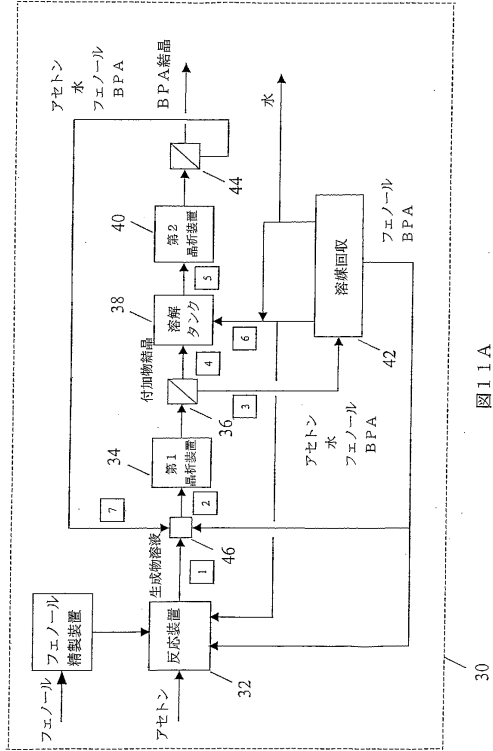


図11A

【図11B】

3成分系相平衡図

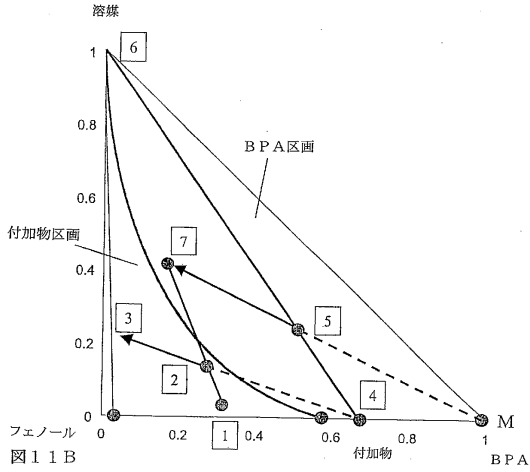


図11B

【図12A】

ビスフェノールA製造システムのプロセスブロック図

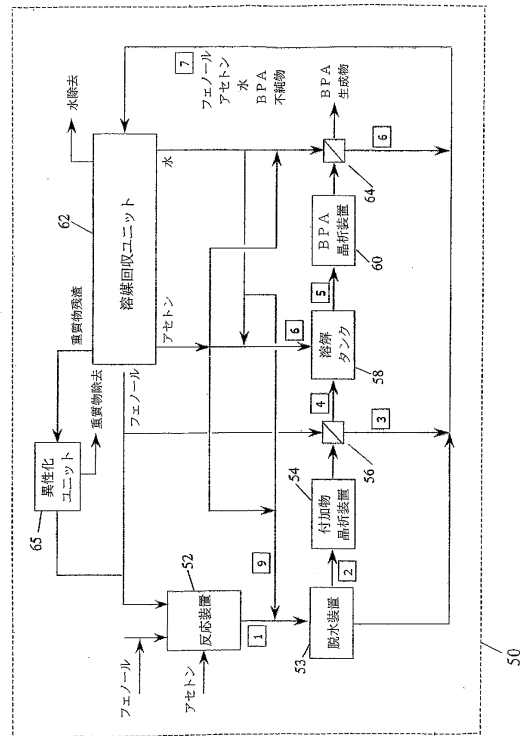
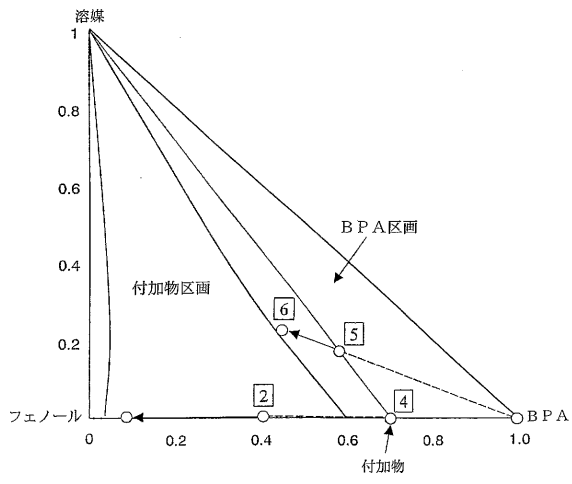


図12A

【図 1 2 B】

図 1 2 B 3成分系相平衡図



フロントページの続き

(72)発明者 シェー シャン タオ

アメリカ合衆国 94041 カリフォルニア州 マウンテン ビュー カストロ ストリート
444, スイート505, エムシー リサーチ アンド イノベーション センター内

(72)発明者 ケルカー ワイバウ

アメリカ合衆国 91789 カリフォルニア州 ウォールナット パレイ ブルヴァード 20
311, スイート C クリアーウォーターベイ テクノロジー, インコーポレーテッド内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開昭54-098749(JP, A)

特開昭62-178534(JP, A)

特開平05-194295(JP, A)

特開2001-316313(JP, A)

特開平11-279094(JP, A)

特開平11-152240(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 37/00

C07C 39/00

CA/REGISTRY(STN)