



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 129**

51 Int. Cl.:
C07C 37/20 (2006.01)
C07C 37/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08000201 .7**
96 Fecha de presentación : **08.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **1944284**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2008**

54 Título: **Procedimiento de cristalización para la preparación de bisfenol A.**

30 Prioridad: **09.01.2007 DE 10 2007 001 427**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.10.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
Albrecht-Haushofer-Strasse 6
51377 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Münnich, Christian;**
Blaschke, Ulrich;
Eek, Rob;
Prein, Michael;
Audenaert, Raymond y
Tytgat, Gert

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 367 129 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de cristalización para la preparación de bisfenol A

La presente solicitud se refiere a un procedimiento para la preparación de bisfenol A (BPA) con una pureza superior al 99,7 %.

5 Como productos de condensación de fenoles y compuestos de carbonilo, los bisfenoles son sustancias de partida o productos intermedios para la preparación de múltiples productos comerciales. Tiene especial importancia industrial el producto de condensación de la reacción entre fenol y acetona, el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, BPA). El BPA sirve de sustancia de partida para la preparación de materiales poliméricos de lo más variados como, por ejemplo, poliarilatos, poliéterimidas y resinas de fenol-formaldehído modificadas. Campos de aplicación
10 preferidos se encuentran en la preparación de resinas epoxídicas y policarbonatos.

Los procedimientos para la síntesis de bisfenol A (BPA) mediante catálisis con intercambiadores iónicos se conocen, por ejemplo, por los documentos US-A 4 391 997, US-A 4 400 555, US-A 4 590 303 o EP-A 210 366. Para la preparación a escala industrial de BPA se sabe conducir una mezcla de fenol y acetona por un reactor de lecho fijo cargado con resinas de intercambio iónico de ácido sulfúrico basadas en poliestireno y a continuación
15 introducirla al procesamiento.

En la reacción de fenol con acetona en presencia de catalizadores ácidos se forma una mezcla de productos (mezcla de reacción) que, además del fenol sin reaccionar y dado el caso acetona, principalmente contiene BPA y agua. Además, en pequeñas cantidades se producen productos secundarios típicos (componentes secundarios) de la reacción de condensación, por ejemplo, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2-hidroxifenil)propano (o,p-BPA), indanos sustituidos, hidroxifenil-indanoles, hidroxifenil-cromanos, xantenos sustituidos y compuestos altamente condensados con tres o
20 más anillos de fenilo en el esqueleto de la molécula. Además, mediante la autocondensación de la acetona y la reacción con impurezas en las materias primas pueden formarse otros componentes secundarios como anisol, óxido de mesitilo, mesitileno y alcohol diacetónico.

Los productos secundarios mencionados, como también agua, fenol y acetona, perjudican la idoneidad del BPA para la preparación de polímeros y deben separarse mediante procedimientos adecuados. Especialmente para la preparación de policarbonato se exigen altos requisitos de pureza a la materia prima BPA.
25

Un procedimiento de procesamiento y purificación de BPA se realiza mediante la separación de BPA de la mezcla de reacción en forma de un aducto cristalino casi equimolar con fenol mediante enfriamiento de la mezcla de reacción con separación por cristalización del aducto de BPA/fenol como cristalización en suspensión. Los cristales del aducto de BPA/fenol se separan a continuación de la fase líquida mediante un aparato adecuado para la separación sólido-líquido como filtros rotatorios o centrífugas y se introducen a la posterior purificación.
30

Los cristales de aducto así obtenidos presentan normalmente una pureza de > 99 % de BPA referido a los componentes secundarios con una proporción de fenol de aproximadamente el 40 %. Mediante el lavado con disoluciones adecuadas que normalmente contienen uno o varios componentes del grupo acetona, agua, fenol, BPA y componentes secundarios, los cristales de aducto pueden liberarse de impurezas superficialmente adherentes.
35

Los cristales de aducto de BPA-fenol obtenidos a continuación de la cristalización en suspensión anteriormente descrita de la disolución de reacción y la separación sólido-líquido se introducen a posteriores etapas de purificación que contienen, por ejemplo, procedimientos de destilación, desorción o extracción, consiguiéndose la separación del fenol y dado el caso la reducción de la concentración de componentes secundarios en el BPA.
40

Alternativamente, el fenol también puede eliminarse mediante procedimientos de separación por fusión de los cristales del aducto de BPA-fenol.

A la obtención de cristales del aducto de BPA-fenol a partir de la mezcla de productos se les exige altos requisitos. a este respecto, además del fenol presente en exceso y la acetona dado el caso sin reaccionar, todavía deben separarse el agua y múltiples productos secundarios de la preparación del bisfenol A como, por ejemplo, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2-hidroxifenil)propano (o,p-BPA), indanos sustituidos, hidroxifenil-indanoles, hidroxifenil-cromanos, espirobisindanos, indenoles sustituidos, xantenos sustituidos y compuestos altamente condensados con tres o más
45 anillos de fenilo en el esqueleto de la molécula.

Así, por ejemplo, el documento EP 1 268 379 B1 describe un procedimiento para la preparación de cristales del aducto de BPA-fenol mediante cristalización. A este respecto, la preparación de BPA con una pureza del 99,5 % se describe preferiblemente mediante una cristalización de dos etapas, enfriándose la mezcla de productos
50

inicialmente a un intervalo de 50 a 70 °C y a continuación a 40 a 50 °C.

Como los requisitos a la pureza del bisfenol A aumentan cada vez más, se necesitan otras mejoras de procedimiento para garantizar los requisitos de calidad crecientes, por ejemplo, para la preparación de policarbonato.

5 Esto puede hacerse posible, por ejemplo, mediante una elevación del tiempo de permanencia en los cristalizadores. Así, por ejemplo, por el documento EP 1 607 380 A1 se sabe que con un tiempo de permanencia corto de 0,5 h o menos en la cristalización y cristalización correspondientemente más rápida, la inclusión de la mezcla de reacción o la incorporación de impurezas en los cristales del aducto de BPA-fenol conduce a una peor calidad del bisfenol A, de manera que se prefieren tiempos de permanencia en el intervalo de 1 - 3 h.

10 Otra desventaja del procedimiento descrito en el documento EP 1 268 379 B1 es además que con una cristalización de dos etapas tal pueden producirse depósitos en las superficies (incrustación) en los refrigeradores de circulación de la 1ª etapa de cristalización (etapa a alta temperatura). Para eliminar los depósitos, por ejemplo, mediante calentamiento a aproximadamente 80 °C, el refrigerador de circulación debe ponerse fuera de servicio a intervalos de tiempo regulares para eliminar por fusión los depósitos. En este tiempo debe detenerse la producción o sólo realizarse la cristalización de la 2ª etapa de cristalización. Esto conduce a una pérdida de producción y/o una calidad reducida del producto que se caracteriza, por ejemplo, por una elevada proporción de productos secundarios (impurezas) en el BPA.

Los documentos EP 1 728 777 A y EP 0 671 377 A dan a conocer procedimientos para la preparación de bisfenol A de alta pureza en los que se dan a conocer procedimientos de cristalización conectados en serie y en paralelo.

20 Por tanto, es objetivo del presente procedimiento preparar un bisfenol A de alta pureza con una pureza > 99,7 % con al mismo tiempo alargamiento de los intervalos de tiempo entre los procesos de separación por fusión individuales de los refrigeradores de circulación.

Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento para la preparación de bisfenol A con una pureza de más del 99,7 % en el que

25 a) se hacen reaccionar fenol y acetona en presencia de un catalizador ácido dando una mezcla de productos que contiene bisfenol A y a continuación

b) de esta mezcla de productos que contiene bisfenol A se separa un aducto de bisfenol A-fenol mediante cristalización y posterior filtración y lavado,

c) el fenol se separa completa o parcialmente de los cristales del aducto de BPA-fenol así obtenidos

30 realizándose la cristalización en la etapa b) en forma de una cristalización en suspensión continua y usándose a este respecto por lo menos tres dispositivos de cristalización que contienen un recipiente de cristalización, un intercambiador de calor y una bomba de circulación que están conectados de forma que la mezcla de productos se enfríe inicialmente en dos dispositivos de cristalización conectados en paralelo a una temperatura entre 50 y 70 °C y a continuación en un tercer dispositivo de cristalización que está conectado detrás en serie a los dos primeros dispositivos de cristalización a una temperatura entre 40 y 50 °C, ascendiendo el tiempo de permanencia total de la mezcla de productos en la cristalización considerando todos los dispositivos de cristalización a más de 4 h.

40 El procedimiento según la invención es ventajoso cuando la 1ª etapa de la cristalización comprende al menos el 50 al 85 % del volumen de cristalización total de la cristalización de dos etapas, ascendiendo el volumen total de los cristalizadores por unidad de tiempo a al menos cuatro veces el de la suspensión que contiene el producto introducida a la cristalización de dos etapas.

El procedimiento según la invención es ventajoso cuando la 1ª etapa de la cristalización comprende al menos el 60 al 80 % del volumen de cristalización total de la cristalización de dos etapas, ascendiendo el volumen total de los cristalizadores por hora a al menos cuatro veces el de la suspensión que contiene el producto introducida a la cristalización de dos etapas.

45 El procedimiento según la invención es ventajoso cuando la suspensión que contiene el producto introducida a la cristalización está compuesta por 15 - 40 % en peso de BPA, 60 - 85 % en peso de fenol, 0,5 - 7 % en peso de o,p-BPA, 0 - 5 % en peso de trisfenoles, 0 - 7 % en peso de indanos/indenos, 0 - 7 % en peso de cromanos/cromenos, 0 - 5 % en peso de agua, 0 - 8 % en peso de acetona, 0 - 5 % en peso de o,o-BPA y 0 - 5 % en peso de isopropenilfenoles referido al peso total de la suspensión.

50 El procedimiento según la invención es ventajoso cuando el lavado descrito en la etapa c) se realiza al menos

parcialmente con fenol que procede de la preparación de policarbonato según el procedimiento en masa fundida.

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente enfriando el líquido que va a cristalizarse antes de la cristalización según la etapa b) a temperaturas por debajo de 80 °C, preferiblemente a temperaturas de 75 °C, especialmente 75 a > 70 °C.

5 La cristalización según la etapa b) realizada en el procedimiento según la invención se realiza en por lo menos tres dispositivos de cristalización que contienen respectivamente un recipiente de cristalización, una bomba de
 10 circulación y un intercambiador de calor. Cada dispositivo de cristalización presenta preferiblemente uno o varios intercambiadores de calor. Cada dispositivo de cristalización presenta con especial preferencia un intercambiador de calor. La mezcla de productos que se ha formado a partir de la reacción de fenol con acetona y a partir de la cual
 se separa por cristalización el aducto de bisfenol A-fenol se incorpora mediante mezclado en la corriente de circulación preferiblemente inmediatamente antes de la cristalización.

El volumen total de todos los dispositivos de cristalización usados se corresponde por hora con al menos cuatro veces el del volumen de la suspensión que contiene producto introducida en la cristalización.

15 Durante la cristalización según la etapa b), la cristalización se realiza en dos etapas. A este respecto, la primera etapa está constituida por al menos dos dispositivos de cristalización conectados en paralelo. También pueden conectarse adicionalmente otros dispositivos de cristalización a estos dos en la primera etapa, debiendo conectarse éstos también en paralelo a los otros dos. En el transcurso de la primera etapa de cristalización según la etapa b),
 20 al menos el 50 % del volumen de cristalización total se hace reaccionar en todas las etapas de cristalización según la etapa b), preferiblemente el 55 %, con especial preferencia al menos el 60 %. La temperatura en el transcurso de la primera etapa de cristalización se encuentra por debajo de 70 °C, preferiblemente por debajo de 65 °C, con especial preferencia en el intervalo de 50 a 65 °C, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 50 a 62 °C. En la alimentación de la primera etapa de cristalización, el contenido de bisfenol A de la alimentación
 25 asciende al 15 al 40 % en peso, preferiblemente al 15 al 35 % en peso, con especial preferencia al 20 al 35 % en peso. En la primera etapa de cristalización se hacen funcionar en paralelo entre sí al menos dos dispositivos de cristalización que contienen un recipiente de cristalización, un refrigerador y una bomba de circulación. La capacidad volumétrica preferida de estos dos dispositivos de cristalización en la primera etapa de cristalización es igual. Se prefiere que la capacidad volumétrica de los dispositivos de cristalización de la primera etapa sea el 20 % superior a la de la segunda etapa, se prefiere especialmente que la capacidad volumétrica en el transcurso de la primera etapa sea una vez y media superior a la de la segunda etapa. Se prefieren muy especialmente capacidades
 30 volumétricas iguales de todos los dispositivos de cristalización.

En la segunda etapa, al menos un dispositivo de cristalización está conectado en serie a los dos primeros dispositivos de cristalización. La temperatura en el recipiente de cristalización de la segunda etapa es inferior a la de en la primera etapa, preferiblemente por debajo de 50 °C, con especial preferencia por debajo de 45 °C, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 40 a 43 °C. Después de abandonar la segunda etapa de
 35 cristalización que contiene al menos uno o bien varios dispositivos de cristalización, estando conectado por lo menos uno en serie con los dispositivos de cristalización de la primera etapa, el contenido de bisfenol en forma disuelta en las aguas de cristalización a la salida del último dispositivo de cristalización de la segunda etapa asciende al 5 al 20 % en peso referido al peso total de las aguas de cristalización líquidas, con especial preferencia al 5 al 15 % en peso.

40 A continuación, la suspensión obtenida de la segunda etapa de cristalización se filtra, obteniéndose un aducto de bisfenol A-fenol que se purifica mediante otros lavados conocidos para el experto y a continuación se separa en bisfenol A y fenol mediante otras operaciones de separación conocidas para el experto como, por ejemplo, evaporaciones, destilaciones o arrastres. Por tanto, mediante el procedimiento según la invención se obtiene un bisfenol A con una pureza superior al 99,7 % referido a la cantidad total del producto obtenido con exclusión del
 45 fenol todavía contenido.

El procedimiento según la invención para la preparación de cristales de aductos de bisfenol A y fenol tiene la siguiente ventaja: proporciona los aductos de bisfenol A y fenol en una pureza tan alta que pueden evitarse las otras etapas de procesamiento normalmente necesarias para la preparación de un bisfenol A adecuado para productos secundarios valiosos, por ejemplo, policarbonatos, resinas epoxídicas, resinas de formaldehído, entre otros. Las
 50 otras etapas de procesamiento normalmente necesarias mencionadas son, por ejemplo, etapas de cristalización adicionales o etapas de destilación adicionales.

Otra ventaja del procedimiento según la invención es que mediante los mayores tiempos de permanencia proporcionados en la etapa a alta temperatura se reduce la sobresaturación en esta etapa de cristalización, por lo que los intercambiadores de calor rara vez deben limpiarse de depósitos separados por cristalización adherentes.

Otra ventaja del procedimiento según la invención consiste en que mediante el modo de operación en paralelo de los cristalizadores de la primera etapa, otro cristizador permanece en servicio en la misma etapa de temperatura durante la separación por fusión de un cristizador, por lo que se evita un cambio a una cristalización de una etapa con una etapa a baja temperatura exclusiva. De esta manera puede elevarse la disponibilidad de la unidad, así como al mismo tiempo la pureza del producto.

Otra ventaja del procedimiento según la invención es el mantenimiento de una mayor capacidad de producción cuando los intercambiadores de calor ya están parcialmente cubiertos con depósitos adherentes separados por cristalización debido a la operación de producción. Como los depósitos parcialmente separados por cristalización en el intercambiador de calor empeoran la transmisión de calor, esto debe compensarse con el rendimiento de producción constante mediante la reducción de la temperatura del agua de refrigeración. Esto conduce a su vez a un recubrimiento acelerado del intercambiador de calor con depósitos que van a separarse por cristalización y, por tanto, a una necesaria separación por fusión frecuente en un cristizador. En el caso de intercambiadores de calor parcialmente cubiertos, el flujo másico de producción puede adaptarse al grado de cubrición respectivo de los intercambiadores de calor mediante el procedimiento según la invención y, por tanto, el rendimiento de producción se mantiene a un alto nivel manteniendo al mismo tiempo la calidad del producto.

En el procedimiento según la invención para la preparación de cristales a partir del aducto de un bisfenol y un fenol se prefiere que los refrigeradores de circulación funcionen con agua caliente acondicionada térmicamente como medio de refrigeración. A este respecto se prefiere especialmente que la diferencia de temperatura entre el agua caliente acondicionada térmicamente y la suspensión que va a refrigerarse ascienda a $< 8 \text{ K}$ ($-265,15 \text{ }^\circ\text{C}$), de manera muy especialmente preferida a $< 5 \text{ K}$ ($-268,15 \text{ }^\circ\text{C}$).

En el procedimiento según la invención para la preparación de cristales a partir del aducto de un bisfenol y un fenol se prefiere que el cristizador y los aparatos periféricos asociados se limpien a intervalos de tiempo regulares de preferiblemente 25 a 60 días mediante calentamiento a preferiblemente $80 \text{ }^\circ\text{C}$ o más, siguiendo funcionando el circuito de circulación.

En el procedimiento según la invención para la preparación de cristales a partir del aducto de bisfenol y fenol tiene lugar preferiblemente una cristalización en suspensión en forma de una cristalización por circulación.

Según el procedimiento según la invención también pueden prepararse otros bisfenoles distintos de bisfenol A.

Para el procedimiento según la invención se usa fenol sin sustituir. Si tienen que prepararse otros bisfenoles según el procedimiento anterior también pueden usarse otros derivados de fenol.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de BPA o cristales del aducto de BPA-fenol en el que una mezcla que contiene los siguientes componentes se alimenta a la cristalización:

BPA: 15 - 40 % en peso, preferiblemente 15 - 35 % en peso, con especial preferencia 20 - 35 % en peso,

Fenol: 60 - 85 % en peso, preferiblemente 65 - 85 % en peso, con especial preferencia 65 - 80 % en peso,

o,p-BPA: 0,5 - 7 % en peso, preferiblemente 1 - 6 % en peso, con especial preferencia 1 - 5 % en peso,

Trisfenoles: 0 - 5 % en peso, preferiblemente 0 - 3 % en peso

Indanos/indenos: 0 - 7 % en peso, preferiblemente 0 - 5 % en peso

Cromanos/cromenos: 0 - 7 % en peso, preferiblemente 0 - 5 % en peso

Agua: 0 - 5 % en peso, preferiblemente 0 - 3 % en peso

Acetona: 0 - 8 % en peso, preferiblemente 0 - 5 % en peso, con especial preferencia 0 - 2 % en peso,

o,o-BPA: 0 - 5 % en peso, preferiblemente 0 - 3 % en peso

Isopropenilfenoles: 0 - 5 % en peso, preferiblemente 0 - 3 % en peso

referido al peso total de la suspensión.

Opcionalmente, la mezcla de productos puede liberarse completa o parcialmente del agua contenida en ella, la acetona sin reaccionar y otros compuestos de bajo punto de ebullición antes de la cristalización en suspensión mediante destilación (a vacío).

Mediante el uso de medios de filtro adecuados para la separación de sólidos, los cristales mixtos de bisfenol A-fenol

(aducto de bisfenol A-fenol) se separan de las aguas de cristalización. Preferiblemente, en o sobre estos aparatos también es posible un lavado del sólido separado. Esto puede conseguirse, por ejemplo, en centrífugas correspondientes como centrífugas continuas con rasqueta, centrífugas de tamiz-tornillo sin fin o centrífugas de empuje, pero también en filtros rotatorios, filtros de banda y filtros de discos (a vacío). Preferiblemente se usan
5 filtros rotatorios a presión, con especial preferencia filtros rotatorios a vacío.

El lavado del sólido separado (torta de filtración) también puede realizarse por separado a continuación de la separación sólido/líquido en un aparato adecuado.

La torta de filtración de los cristales mixtos de bisfenol A-fenol se lava con fenol fresco y/o fenol recirculado del proceso de preparación para el bisfenol A que dado el caso se purificó previamente por destilación. El lavado se realiza preferiblemente a una temperatura del fenol de 40-70 °C.
10

Para el lavado también puede usarse fenol que se forma en la preparación del policarbonato según el proceso en masa fundida.

Los cristales mixtos lavados se funden luego preferiblemente y la masa fundida obtenida se libera del fenol como se conoce por el estado de la técnica. Preferiblemente, la masa fundida se libera del fenol y de otras impurezas fácilmente volátiles en un modo de proceder de dos etapas. A este respecto, la masa fundida se trata en la primera etapa tanto con vacío como también a una temperatura elevada y en la segunda etapa con un gas de desorción, preferiblemente nitrógeno, a temperaturas entre 160 - 210 °C, eliminándose el fenol hasta contenidos residuales de < 200 ppm.
15

En otra forma de realización preferida, la eliminación del fenol se realiza sólo en una etapa a temperatura elevada y a vacío, pudiendo ajustarse contenidos residuales de fenol en el bisfenol de hasta el 10 % en peso referido a la cantidad total de producto.
20

El bisfenol A que se preparó según el procedimiento según la invención puede hacerse reaccionar con fosgeno según el procedimiento de interfase o con carbonatos de diarilo, preferiblemente carbonato de difenilo, según el procedimiento en masa fundida dando policarbonato. El BPA preparado según el procedimiento según la invención puede servir además de sustancia de partida para la preparación de distintos materiales poliméricos como, por ejemplo, poliariatos, poliéterimidias, resinas de fenol-formaldehído modificadas y resinas epoxídicas.
25

A continuación se explica la invención mediante ejemplos sin que ésta se limite a ellos.

Ejemplos

La Fig. 1 describe esquemáticamente una forma de realización preferida del procedimiento según la invención en la que se usan tres dispositivos de cristalización (C1, C2 y C3) de los que los dos primeros (C1 y C2) funcionan en paralelo y el tercero (C3) está conectado a estos dos respectivamente en serie. La Fig. 2 describe esquemáticamente un procedimiento en el que sólo se usan dos dispositivos de cristalización (C1 y C2) que están conectados en serie. Significan
30

R Recipiente de reacción o disposición de reactor en el que se realiza la preparación del bisfenol A

35 A Alimentación para la preparación de bisfenol A

C1 Dispositivo de cristalización 1 (también designado abreviadamente cristizador 1)

C2 Dispositivo de cristalización 2 (también designado abreviadamente cristizador 2)

C3 Dispositivo de cristalización 3 (también designado abreviadamente cristizador 3)

F Filtración

40 SPh Separación de fenol

Ph Fenol

BPA Bisfenol A

Ejemplo 1 (según la invención)

Para el procesamiento y la purificación de BPA, la mezcla de reacción del R de preparación de BPA en la Fig. 1 se introdujo a una cristalización en suspensión en una disposición de dispositivos de tres dispositivos de cristalización (C1, C2 y C3 según la Fig. 1). Para este fin se realizó una cristalización de 2 etapas empezando en la 1ª etapa a 54
45

5 °C y en la 2ª etapa a 41 °C, estando constituida la 1ª etapa por dos dispositivos de cristalización que funcionaban en paralelo (C1 y C2), la 2ª etapa por un dispositivo de cristalización (C3) cuyo volumen ascendió al 80 % de la suma de los dispositivos de cristalización C1 y C2 de la 1ª etapa. El contenido de bisfenol A de la disolución de reacción que iba a cristalizarse ascendió al 30 %. La mezcla de reacción se incorporó inmediatamente mediante
mezclado a 70 °C en la corriente de circulación antes de los dispositivos de cristalización C1 y C2.

Los refrigeradores de circulación se alimentaron de arriba a abajo y los refrigeradores funcionaron con agua caliente acondicionada térmicamente. La diferencia de temperatura máxima entre el agua caliente acondicionada térmicamente y la suspensión que iba a refrigerarse ascendió a 3 K (-270,15 °C).

10 La suspensión de cristales mixtos preparada se extrajo del cristizador C3 después de un tiempo de permanencia total en todos los cristalizadores de 8,5 horas.

Para la realización, como intercambiadores de calor se usaron intercambiadores de haces de tubos. En el transcurso de un periodo de tiempo de 3 meses no pudo constatarse una reducción de la transmisión de calor debida a depósitos en las superficies internas de los tubos de refrigeración, de manera que durante este periodo de tiempo las superficies internas de los tubos de refrigeración no tuvieron que liberarse de capas de BPA y BPA/fenol.

15 Mediante este tipo de cristalización pudieron obtenerse cristales del aducto de bisfenol A/fenol con altas purzas.

Después de la filtración F y la separación del fenol SPh se obtuvo bisfenol A (BPA) con una pureza del 99,75 % y un índice colorimétrico de aproximadamente 15 Hazen. El índice colorimétrico de Hazen se determinó visualmente mediante la comparación con disoluciones colorimétricas patrón de APHA según ASTM D 1209-97.

Ejemplo 2 (según la invención)

20 Para el procesamiento y la purificación de BPA, la mezcla de reacción del R de preparación de BPA en la Fig. 1 se introdujo a una cristalización en suspensión en una disposición de dispositivos de tres dispositivos de cristalización (C1, C2 y C3 según la Fig. 1). Para este fin se realizó una cristalización de 2 etapas empezando en la 1ª etapa a 54 °C y en la 2ª etapa a 41 °C, estando constituida la 1ª etapa por dos dispositivos de cristalización que funcionaban en paralelo (C1 y C2), la 2ª etapa por un dispositivo de cristalización (C3) cuyo volumen ascendió al 50 % de la
25 suma de los dispositivos de cristalización C1 y C2 de la 1ª etapa. El contenido de bisfenol A de la disolución de reacción que iba a cristalizarse ascendió al 30 %. La mezcla de reacción se incorporó inmediatamente mediante mezclado a 70 °C en la corriente de circulación antes de los dispositivos de cristalización C1 y C2.

La corriente de circulación de la cristalización por circulación se introdujo tangencialmente en la base al recipiente de cristalización respectivo y se extrajo centrado en la cabeza del recipiente de cristalización respectivo.

30 Los refrigeradores de circulación se alimentaron de arriba a abajo y los refrigeradores funcionaron con agua caliente acondicionada térmicamente. La diferencia de temperatura máxima entre el agua caliente acondicionada térmicamente y la suspensión que iba a refrigerarse ascendió a 3 K (-270,15 °C).

La suspensión de cristales mixtos preparada se extrajo del cristizador C3 después de un tiempo de permanencia total en todos los cristalizadores de 8,5 horas.

35 Para la realización, como intercambiadores de calor se usaron intercambiadores de haces de tubos. En el transcurso de un periodo de tiempo de 10 meses no pudo constatarse una reducción de la transmisión de calor debida a depósitos en las superficies internas de los tubos de refrigeración de los intercambiadores de calor, de manera que durante este periodo de tiempo las superficies internas de los tubos de refrigeración no tuvieron que liberarse de capas de BPA y BPA/fenol.

40 Después de la filtración F y la separación del fenol SPh se obtuvo bisfenol A (BPA) con una pureza del 99,79 % y un índice colorimétrico de < 15 Hazen. El índice colorimétrico de Hazen se determinó visualmente mediante la comparación con disoluciones colorimétricas patrón de APHA según ASTM D 1209-97.

45 Mediante este tipo de cristalización según la invención pudieron obtenerse cristales del aducto de bisfenol A/fenol con altas purzas. Mediante la elección del volumen del dispositivo de cristalización en la segunda etapa pudo aumentarse incluso más la pureza en comparación con el Ejemplo 1.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

50 Para el procesamiento y la purificación de BPA, la mezcla de reacción del R de preparación de BPA en la Fig. 2 se introdujo a una cristalización en suspensión en una disposición de dispositivos de dos dispositivos de cristalización (C1 y C2 según la Fig. 2). Para este fin se realizó una cristalización de 2 etapas empezando en la 1ª etapa (C1) a 54 °C y en la 2ª etapa (C2) a 41 °C, presentando ambas etapas el mismo volumen de cristalización en los

dispositivos de cristalización (C1 y C2). El contenido de bisfenol A de la disolución de reacción que iba a cristalizarse ascendió al 30 %. La mezcla de reacción se incorporó inmediatamente mediante mezclado a 70 °C en la corriente de circulación antes del dispositivo de cristalización C1.

5 La corriente de circulación de la cristalización por circulación se introdujo tangencialmente en la base al recipiente de cristalización respectivo y se extrajo centrado en la cabeza del recipiente de cristalización respectivo.

Los refrigeradores de circulación se alimentaron de arriba a abajo y los refrigeradores funcionaron con agua caliente acondicionada térmicamente. La diferencia de temperatura máxima entre el agua caliente acondicionada térmicamente y la suspensión que iba a refrigerarse ascendió a 3 K (-270,15 °C).

10 La suspensión de cristales mixtos preparada se extrajo de C2 después de un tiempo de permanencia total en todos los cristalizadores de 8,5 horas.

15 Para la realización, como intercambiadores de calor se usaron intercambiadores de haces de tubos. Para la liberación de las capas de BPA y BPA/fenol, las superficies internas de los tubos de refrigeración tuvieron que limpiarse a intervalos de tiempo de aproximadamente 2 meses mediante un calentamiento rápido a 80 °C o el sistema de dispositivos de cristalización completo se limpió mediante calentamiento del contenido de producto y operación continua del circuito de circulación.

Después de la filtración F y la separación del fenol SPh de los cristales del aducto de bisfenol A/fenol así obtenidos, el bisfenol A (BPA) se obtuvo con una pureza del 99,72 % y un índice colorimétrico de 20 Hazen. El índice colorimétrico de Hazen se determinó visualmente mediante la comparación con disoluciones colorimétricas patrón de APHA según ASTM D 1209-97.

20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de bisfenol A con una pureza de más del 99,7 % en el que

a) se hacen reaccionar fenol y acetona en presencia de un catalizador ácido dando una mezcla de productos que contiene bisfenol A y a continuación

5 b) de esta mezcla de productos que contiene bisfenol A se separa un aducto de bisfenol A-fenol mediante cristalización y posterior filtración y lavado,

c) el fenol se separa completa o parcialmente de los cristales del aducto de BPA-fenol así obtenidos

10 en el que la cristalización en la etapa b) se realiza en forma de una cristalización en suspensión continua y a este respecto se usan por lo menos tres dispositivos de cristalización que contienen un recipiente de cristalización, un intercambiador de calor y una bomba de circulación que están conectados de forma que la mezcla de productos se enfría inicialmente en dos dispositivos de cristalización conectados en paralelo a una temperatura entre 50 y 70 °C y a continuación en un tercer dispositivo de cristalización que está conectado detrás en serie a los dos primeros dispositivos de cristalización a una temperatura entre 40 y 50 °C, en el que el tiempo de permanencia total de la mezcla de productos en la cristalización considerando todos los dispositivos de cristalización asciende a más de 4
15 h.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la 1ª etapa de la cristalización comprende al menos el 50 al 85 % del volumen de cristalización total de la cristalización de dos etapas, en el que el volumen total de los dispositivos de cristalización asciende por unidad de tiempo a al menos cuatro veces el de la suspensión que contiene el producto introducida a la cristalización de dos etapas.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la 1ª etapa de la cristalización comprende al menos el 60 al 80 % del volumen de cristalización total de la cristalización de dos etapas, en el que el volumen total de los dispositivos de cristalización asciende por hora a al menos cuatro veces el de la suspensión que contiene el producto introducida a la cristalización de dos etapas.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la suspensión que contiene el producto introducida a la cristalización está compuesta por el 15 - 40 % en peso de BPA, el 60 - 85 % en peso de fenol, el 0,5 - 7 % en peso de o,p-BPA, el 0 - 5 % en peso de trisfenoles, el 0 - 7 % en peso de indanos/indenos, el 0 - 7 % en peso de cromanos/cromenos, el 0 - 5 % en peso de agua, el 0 - 8 % en peso de acetona, el 0 - 5 % en peso de o,o-BPA y el 0 - 5 % en peso de isopropenilfenoles referido al peso total de la suspensión.

30 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el lavado descrito en la etapa c) se realiza al menos parcialmente con fenol que procede de la preparación de policarbonato según el procedimiento en masa fundida.

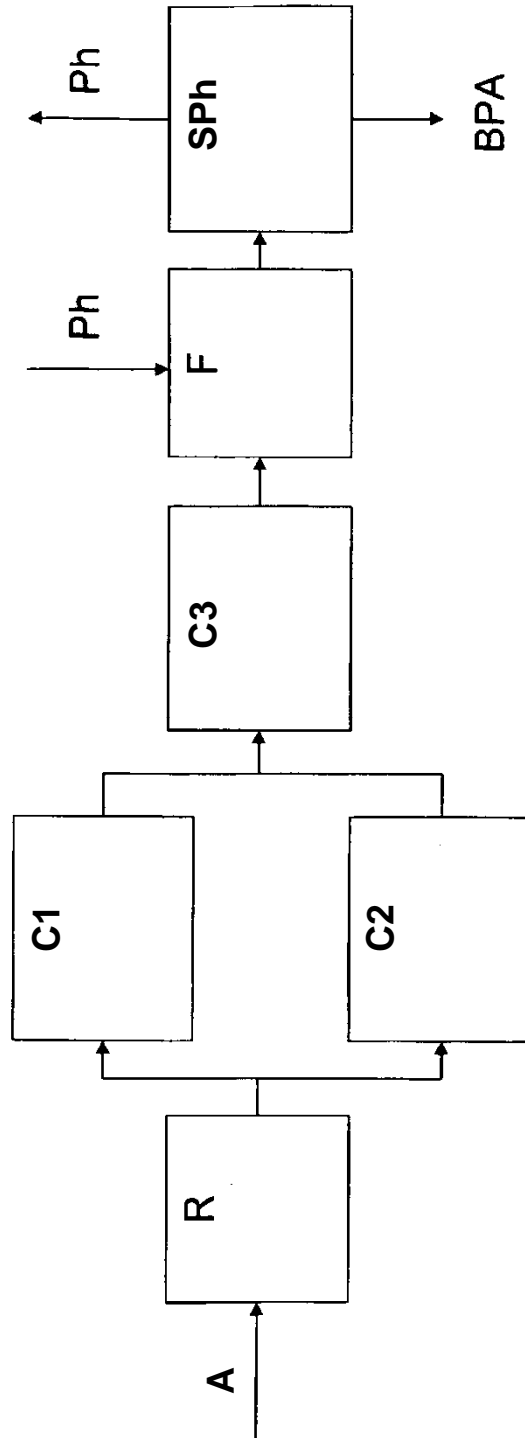


Fig. 1

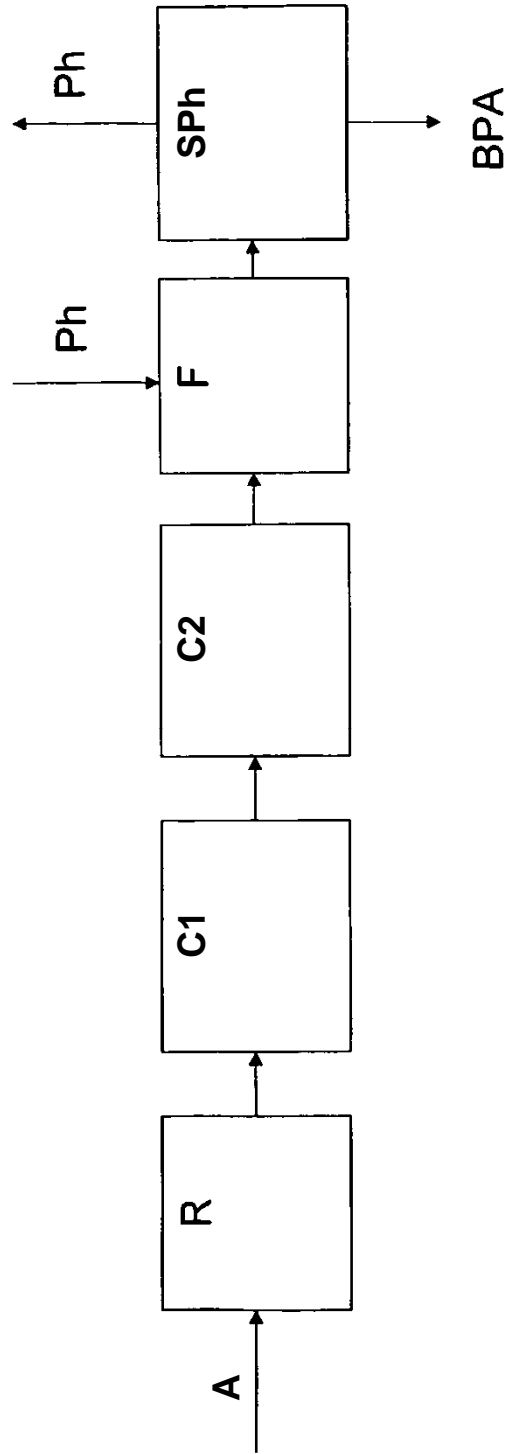


Fig. 2