[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 37/08
C07C 39/04
C07C 45/53 C07C 49/08
C07C 15/46

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96112004.5

[45]授权公告日 2002 年 4 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1082040C

[22]申请日 1996.7.6 [24]颁证日 2002.4.3
[21]申请号 96112004.5
[30]优先权
[32]1995.7.7 [33]JP [31]171923/95
[73]专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京
[72]发明人 八坂直登 白幡辰夫
[56]参考文献
US4358618 1982.11. 9 _
US5252751 1993.10.19 _
审查员 侯 曜

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 苯酚的制备方法

[57]摘要

一种在硫酸存在下,由氢过氧化枯烯、枯烯和二甲基苯甲醇制备苯酚、丙酮和α-甲基苯乙烯的枯烯-苯酚方法的改进方法,它包括在控制由二甲基苯甲醇生成α-甲基苯乙烯的收率的条件下,使氢过氧化枯烯在逆向混合反应器中分解的步骤及生成α-甲基苯乙烯的步骤,其中在将丙酮添加到所说的反应混合物之后,将第一步中生成的反应混合物送入活塞流反应器中。本发明方法能在温和的反应条件下,高收率地连续制备苯酚和α-甲基苯乙烯。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种将包含氢过氧化枯烯，枯烯及二甲基苯甲醇的枯烯氧化作用产物应用在第一级中的逆向混合反应器和在第二级中的活塞流反应器以制备苯酚，丙酮和α-甲基苯乙烯的方法，所说的方法包括在第一级的逆向混合反应器中在硫酸存在下，使氢过氧化枯烯、枯烯和二甲基苯基甲醇反应，该方法过程包括以下的步骤:

(1)在以枯烯氧化作用的产物为基础计的 150-350 重量 ppm 硫酸存在下，当控制所述的第一级的逆向混合反应器的反应温度为 55-80 ℃时，对在第一级逆向混合反应器中的氢过氧化枯烯进行裂解，以形成苯酚和具有按重量计的 0.5-3.0% H_2O 的丙酮的反应混合物，该反应通过以下步骤:

(a)取出反应混合物的一部分，并将该部分通过一个热交换器，从而除去用于在热交换器中裂解氢过氧化枯烯的反应热，并将反应混合物的那部分循环到第一级的逆向混合反应器中，或者

(b)在所述的逆向混合反应器中将压力降低至反应混合物的蒸气压，从而除去挥发的丙酮的蒸发作用的潜热，然后使所得到的液化丙酮回到逆向混合反应器中;

(2)在所述的第一级反应器中控制α-甲基苯乙烯的产量至不高于 35%;

(3)将丙酮加到在第一级逆向混合反应器中生产的反应混合物的产量中，其加入量是第一级反应器生产的反应混合物中的丙酮浓度 1.15-1.8 倍。

(4)不需以添加丙酮来转移第一级反应混合物，将由第 3 步骤所得到的反应混合物供应到活塞流第二级反应器中而没有在所述的活塞流反应器中的氢化作用；以及

(5)从所述的活塞流第二级反应器分离和回收α-甲基苯乙烯。

2.根据权利要求 1 的方法，其中进行氢过氧化枯烯的裂解，以使氢过氧化枯烯的轻化率达到 97-99.5%。

3.一种应用第一级的逆向混合反应器和第二级的活塞流反应器来生产苯酚的方法，该方法包括:

(1)在硫酸存在下在第一级逆向混合反应器中裂解氢过氧化枯烯，并控制从二甲基苯基甲醇生产的α-甲基苯乙烯的产量达到不高于按第一级的反应混合物产量的重量计的 35%,

(2)将丙酮添加到由第一级反应器的反应混合物所得到的产量中，然后不需要用添加丙酮来转移第一级反应混合物，而将所得到的反应混合物供应至第二级活塞流反应器中，并在第二级反应器中不用氢化，而使二甲基苯基甲醇脱氢和使氢过氧化枯烯裂解，以及

(3)从第二级反应器的产物中分离和回收苯酚。

4.根据权利要求 3 的方法，其中在将丙酮添加到由第一级反应器得到的反应混合物产量中之后，在热交换器中将所述的反应混合物加热至 80℃至 100℃。

5.根据权利要求 4 的方法，其中将所加热的反应混合物以非等温状态供应到第二级活塞流反应器中，以从二甲基苯基甲醇和二枯基过氧化物生产α-甲基苯乙烯。

6.根据权利要求 3 的方法，其中在第二级活塞流反应器的出口处的反应混合物的温度为不高于 120℃。

7.根据权利要求 3 的方法，其中在第二级活塞流反应器的出口处的反应混合物的温度为不高于 115℃。

8.根据权利要求 3 的方法，其中由第二级活塞流反应器排出的反应混合物被立刻冷却并被中和以停止反应。

9.根据权利要求 8 的方法，其中在反应停止后用蒸馏柱从第二级活塞流反应器排出的反应混合物中分离出丙酮，以及其中在将所述的反应混合物排出物送到第二级活塞流反应器中之前，将至少部分分离出的丙酮循环至从第一级逆向混合反应器排出的反应混合物

中。

10.根据权利要求 9 的方法，其中添加到来自第一级逆向混合反应器的反应混合物中的丙酮含有 100-5, 000 重量 ppm 的醛的 0.3-3 重量%的水。

说　明　书

苯酚的制备方法

本发明涉及的是一种用作制备合成树脂、农药、染料及药物等中间体的苯酚的制备方法。

制备苯酚的方法很多，但最常用的制备方法是用枯烯合成苯酚的枯烯-苯酚方法。在该方法中，枯烯被氧气或空气氧化生成氢过氧化枯烯（以下称作"CHP"），在酸催化剂存在条件下，使CHP酸解为苯酚和丙酮。枯烯苯酚方法的主要产物是苯酚和丙酮。此外，在枯烯氧化反应中还生成了二甲基苯甲醇（以下称作"DMPC"）付产物，在CHP酸解作用下，使DMPC脱水，以生成α-甲基苯乙烯（以下称作"α-MS"）付产物。α-MS很容易氢化还原成可重新作为原料使用的枯烯。α-MS在工业上还可作为树脂改性剂。

在该方法中，发生的各种付反应将会降低苯酚（苯酚是CHP酸解反应的最终产物之一）、α-MS等的收率。如列举的实例中所述，α-MS 和苯酚反应生成枯基苯酚，α-MS的二聚作用生成了甲基苯乙烯二聚物。CHP酸解反应的其他付产物是非常少量的羟基丙酮（以下称作"HA"），HA难以用蒸馏法从苯酚中分离出来的，而且如果它存在于纯苯酚中时可使其质量受损。如果用含HA的苯酚制备双酚A，则有色产物将导致工业价值降低，并且，由于HA是水溶性物质，具有较多的COD负载，使其溶解于从枯烯-苯酚方法排出的废液中，故此，必须用生物法或其他方法处理这些废液。

在上述问题中，有人提出了能解决可降低苯酚和α-MS 收率的付反应的建议。第一种建议是先用丙酮溶剂稀释CHP然后再进行CHP的酸解（参见实例中日本专利公告号3875/1952及4619/1953）；第二种建议是采用多级反应法（参见实例中美国专利2757209或日本专利公告号13464/1962）。根据上述提出第一种建议的参考文献，利用溶剂的稀释效应来控制付反应，并且提高了催化剂和 CHP 间的接触效率。美国专利2757209中所述第二种建议，采用多级反应来完成CHP的分解反应。在第一级反应中，选择适中的条件，采用低于常规法中为完成制备苯酚和α-MS的反应所用的酸催化剂浓度和温度来完成酸解反应，这样，CHP在产物中所占的百分比很小。在第二级反应中，将第一级反应的产物送入活塞

流反应器以分解产物中的有机过氧化物，使DMPC脱水.

在BP 1231 991及US 5064507等专利中介绍了用HA 防止非纯苯酚污染的方法。根据BP 1231991所述，使主要由CHP组成的枯烯氧化产物进行酸裂解反应，反应混合物用蒸馏法使粗苯酚与丙酮低沸点组份(如碳氢化合物)及高沸点组份(如未反应的DMPC、枯基苯酚及二甲基苯乙烯二聚物)相分离；粗苯酚用阳离子交换树脂处理，这样使粗苯酚中的HA转化为易于分离的高沸点杂质，这些杂质再通过蒸馏法从粗苯酚中分离出来。根据US 5064507中所述，粗苯酚用有机聚胺处理，由此，粗苯酚中的HA与添加的聚胺物反应生成高沸点化合物，然后再用蒸馏柱从粗苯酚中分离出来。

然而，上述方法使苯酚的制备方法变得十分复杂，且除去HA需昂贵的设备，这样控制能降低最终产物的收率的枯基苯酚、甲基苯乙烯二聚物和其他高沸点化合物的生成，以及控制能破坏纯苯酚质量的HA的生成对枯烯- 苯酚方法的工业化实施是互至关重要的。

日本专利公告号51408/1990介绍了二级反应法。在第一级反应中，逆向混合反应器用于完成硫酸浓度为30-100ppm、温度为50-90℃条件下进行的反应，这样可使反应物中的CHP浓度降低到0.5-5wt%。在第一级反应中，DMPC 转化为过氧二枯基 (以下称作"DCP")的收率为至少40%。然后，将第一级反应产物送到活塞流反应器，其中，第二级反应是在120-150℃温度范围内完成的， 以酸解第一级反应中生成的DCP。

美国专利5254751介绍了另一种二级反应法。在第一级反应中， 反应是在非等温反应器中，酸催化剂浓度为 150-500wt · ppm、温度为 50-62 ℃,添加丙酮等条件下进行的，于是所得的CHP浓度可降至0.3-1.5%。 将第一级反应的产物与氨水混合后送到活塞流反应器中，第二级反应是在80-110℃温度范围内进行的，以裂解一级反应中生成的DCP产物。

酸催化裂解CHP的关键问题是反应速度非常快， 反应的一半时间只用了几秒钟，故导致酸解反应的热量是普通有机化学放热反应的几倍之多。因此，如果由于反应条件的改变引起百分之几的CHP暂时酸解的话， 反应混合物的温度将会直线上升，反应物中低沸点组份的丙酮将会蒸发从而提高了反应器的压力，这样，可能会引起反应器爆炸。所以，为了多级反应方法的成功，其中未反应的CHP留在第一级反应器中，则希望在适当的条件下来操作所说的方法， 并且

高收率地获得最终产物。

本发明的主要目的就是要提供一种在适中的反应条件下，通过控制HA产物的形成而能连续地高收率获得苯酚和α-MS。

为了达到上述发明目的，本发明人对枯烯-苯酚方法中采用多级反应法所引起的上述问题进行了深入研究。结果发现，引起苯酚和α-MS 收率降低的枯基苯酚和甲苯乙烯二聚物通过增加α-MS在反应混合物中的浓度很容易生成。说得再具体些，用于在逆向混合反应器中的反应混合物具有均匀的组份，因此，反应器中混合物的组份与排出反应器的反应混合物的组份是相同的。所以在逆向混合反应器中，用DMPC制备α-MS 的反应操作可以在反应器中提供高浓度的α-MS。本发明人发现，采用上述方法会引起枯基苯酚和甲基苯乙烯二聚物的产率的增加，而这两种产物都是较粘形式的α-MS；发明人还发现，为了控制枯基苯酚和甲基苯乙烯二聚物的生成，在活塞流反应器中完成α-MS 生成反应更为可取。这样，在反应过程中会使反应混合物改变其组份，也就是说，该类型的反应器将建立一个非均组份的混合物，用溶剂稀释反应物可获得更好的效果。优选使用在反应混合物的主要组份中沸点最低的丙酮作为溶剂，并且发现在后面的反应器及蒸馏柱之间循环使用溶剂是经济的。

如现有技术中已经提到的，HA是很难用蒸馏法从苯酚中分离出来的，且如果HA污染了纯的最终产物，将导致苯酚的质量受损。HA是CHP 存在下从丙酮制备出来的，而丙酮是以相等于用酸催化剂裂解制得的CHP的摩尔量生成的，因此，难以保证一点不生成HA。然而，本发明人发现，在较低的丙酮浓度，也就是说，在不添加由蒸馏区中分离出的丙酮的条件下，进行CHP 的酸解就可减少HA的生成。

基于上述这些发现，本发明人作出结论，为了从枯烯氧化产物制备苯酚，丙酮及α-MS，同时有效地控制影响纯苯酚质量的HA的生成，较好的方法是将反应分成两级或多级进行，并且各级反应分别都在适当的条件下进行。

据此，为了达到上述目的，本发明提供了一种在硫酸存在下用枯烯氧化产物制备苯酚，丙酮及α-甲基苯乙烯的方法。所说的枯烯氧化产物包含氢过氧化枯烯、枯烯和二甲基苯甲醇。其特征在于，它包括在逆向混合反应器中分解氢过氧化枯烯的步骤；其中从二甲基苯甲醇制备α-甲基苯乙烯的收率控制到不多于35%，和生成α-甲基苯乙烯的步骤，其中将第一步生成的反应混合物在

丙酮加入到所说的反应混合物中之后送至活塞流反应器中进行反应。

本发明制备苯酚的方法(以下称作"发明方法")详细介绍如下:

本发明方法是采用枯烯氧化产物制备苯酚，丙酮和α-MS 的方法。所说的枯烯氧化产物包含多级反应流程中作为主要组份的 CHP，其中多级反应是由在逆向混合反应器中主要完成酸催化裂解 CHP 的一级反应和在活塞反应器中主要完成制备α-MS 的二级反应所组成。

在本发明方法的第一级反应中，作为起始原料主组份的 CHP(也就是枯烯氧化产物)在逆向混合反应器中，在硫酸存在下酸解为苯酚和丙酮。作为起始原料的枯烯氧化物是在大约 100℃温度，在碳酸钠存在下，首先通过空气或氧气氧化枯烯而制取的，然后再从氧化产物中分离出来反应的枯烯，以便在蒸馏柱中提供一个特定的 CHP 浓度。典型的枯烯氧化产物包含下列组份:

CHP	65-85wt%
DMPC	2-10wt%
枯烯	15-35wt%
苯乙酮	0.2-2wt%

本发明方法的第一级反应是在控制α-MS 和 HA 生成情况下，由 CHP 制备苯酚和丙酮的反应。在该级反应中，CHP 的转化率合适的为 97-99.5%，优选是 98-99.0%，从所说的枯烯氧化产物中的二甲基苯甲醇制得的α-MS 的收率理想的为不超过 35%，优选不超过 30%。反应条件理想的是适中条件，如实施例中所述，硫酸浓度为 150-350wt.ppm，反应温度为 55-80℃范围内。根据专利公告号 9971/1958 所述，进行酸催化裂解 CHP 的反应以及生成α-MS 的温度优选是在 50-80℃范围内。如果本发明方法进行酸催化裂解 CHP 反应的温度高于日本专利公告号 9971/1958 所说的温度，则将会出现 CHP 热分解现象，从而导致苯酚和丙酮的收率降低。如果反应温度过低，则需利用昂贵的设备除去反应中的热量,此外,在连续反应中还将会出现温度不稳定现象。本发明方法采用的硫酸浓度低于日本专利公告号 9971/1958 所述的浓度，最佳的温度范围也窄于如上所说的日本专利。

本发明方法中,进行CHP酸催化裂解反应及生成α-MS反应的水浓度的优选

范围是0.5-3wt%。如日本专利公告号9971/1958所述， 进行反应的水浓度需要进行调整，以便提供均匀的反应混合物。即使反应混合物是均匀的，如果水的浓度过高，也将会降低作为催化剂的硫酸的酸性强度， 故而需提高反应器中CHP的浓度。因此， 使用的水浓度高于本发明方法中所用的水浓度的上限值是不优选的。

于是，与一级反应流程完成CHP酸催化裂解及生成α-MS的反应进行比较，本发明方法的第一级反应采用了适中条件，其特征在于，采用了较低的硫酸浓度，结果，在起始枯烯氧化产物中作为付产物存在的DMPC不是转化为DCP（ DCP是与CHP反应的产物），就是存在于未反应的反应混合物中，由此控制了DMPC转化为α-MS。

在工厂，一个大的反应系统在延长的操作过程中，一般来说， 反应条件或多或少都要改变一些，即使该变化出现，反应物中的组份变化也必须保持在最低限度。用CHP 制备苯酚和丙酮的操作稳定性会受到催化剂的酸强度以及反应温度变化的影响，催化剂的酸强度不但会使反应液中水的浓度上升，而且还会使起始枯烯氧化产物中伴随有钠盐。较低的酸强度将延长CHP的酸解反应时间，从而引起CHP在反应器中聚集。故此，在本方法工艺条件下， 为了减小变化的影响及确保CHP在反应物中的浓度保持不变， 反应必须在酸催化剂浓度不低于100wt.ppm(最好是不低于 150wt.ppm)的条件下完成. 酸催化剂浓度在 30-100wt.ppm范围内太低, 以致于难以保证延长操作情况下的稳定操作, 反应混合物在逆向混合反应器中的残留时间为 5-40 分钟, 通常调整到 15-30 分钟范围内.

在第一级反应中，当CHP 用酸解生成苯酚和丙酮时所产生的反应热量是一般的有机化学反应释放热量的几倍。因此，在该第一级反应中，逆向混合反应器的温度必须如此控制以使反应释放的热量完全去除以维持特定的反应温度 ，其中CHP 裂解的速度需保持恒定以确保稳定组份的反应物从逆向混合反应器的出口流出，进入第二级反应器。为此，逆向混合反应器需要有一种适于控制反应器温度以保持恒定的仪器。为控制反应温度恒定，最好采用丙酮回流法，在该方法中，反应器的压力低至反应混合物的蒸汽压，除去挥发丙酮蒸汽的潜热，以使反应器的温度维持在一恒定值。换句话说， 通过撤出反应器中的部分反应物或通过冷热交换器传递，以使反应中产生的热量在返回到反应器之前就被除去。

在本发明方法中，从逆向混合第一级反应器中流出并进入第二级反应的反应混合物包含苯酚、丙酮、DMPC、DCP及作为主要成分的枯烯，将反应混合物送至活塞流反应器以进行第二级反应，其主要目的是用反应物中的DMPC 或DCP制备α-MS。

在本发明方法中，在进行第二级反应中添加丙酮以控制由α-MS 生成枯基苯酚或甲基苯乙烯二聚物的反应。添加丙酮是一个可取的典型例子，因为丙酮可通过蒸馏柱这样的分离器在第二级反应完成后从离开活塞流反应器的反应物中回收，再返送到相同的活塞流反应器中。

在第二级反应中添加的丙酮的量应为第一级反应中丙酮浓度的1.15-1.8倍。

第二级反应添加丙酮的目的在于降低α-MS在第二级反应器的浓度，从而达到控制能产生较粘形式的α-MS并从而降低苯酚和α-MS收率的反应。如上所述，为达到该目的，添加丙酮的量应该是第一级反应中丙酮浓度的1.15-1.8倍。添加的大量丙酮在进一步控制生成较粘形式的α-MS的反应方面是有效的，但是，另一方面，大量的丙酮需要在反应器和丙酮蒸馏柱之间循环，引起蒸馏丙酮时的能耗也相应增大。从整个工艺节能角度考虑，这不能说不是个缺点。如果添加的丙酮过少，则难以达到控制生成较粘形式的α-MS的反应的效果。

在本发明方法中，较粘形式的α-MS产物不可能在第一级反应中出现，其理由解释如下：在第一级反应中，作为催化剂的硫酸浓度太低以致DMPC将经由CHP生成DCP的脱水缩合反应，不可能出现脱水生成α-MS的情况，结果，在逆向混合反应器中的α-MS浓度低得足以保证不发生能生成较粘形式的α-MS的反应。因此，如果在第一级反应器中添加丙酮，其控制生产较粘形式α-MS 的效果与在第二级反应中添加丙酮的效果没有差异。换句话说，当在第一级反应添加丙酮时，苯酚和α-MS 的收率实质上与在第二级反应添加丙酮所获得的收率基本上相同。如上所述，在酸裂解CHP反应中，过高的丙酮浓度会增加能使纯苯酚变质的HA生成。本发明方法中进行的第一级反应主要是起酸解CHP 的作用，在第一级反应中添加的丙酮将增加HA的生成，因而引起纯苯酚变质。

另一方面，第二级反应主要是生产α-MS，而不发生CHP酸解反应，因此，即使在第二级反应中添加丙酮，亦不会增加HA生成，所以在第二级反应中添加丙酮时生成的苯酚和α-MS的收率与第一级反应添加丙酮时的收率基本相同，所不同的是在第二级反应中只生成少量的HA。

添加丙酮的反应混合物通过热交换器传递热量，以致在其进入绝热活塞流反应器之前被加热到80-100℃。

如果第二级的反应温度是高温的话，则反应速度会增快，必然缩短反应时间。在第二级反应的温度会超过120℃情况下，如果DCP的转化率及DMPC转化为α-MS的转化率为70%或更高时，枯基苯酚及甲基苯乙烯二聚物(较粘形式的α-MS)等付产物的生成速度将会突然增加。因此，如果生成α-MS 的反应是在温度高于本发明方法第二级反应的上限值条件下完成的话，则可以适当控制反应的温度范围就会变得太窄以致难以控制工厂的延长的操作过程。

由DCP生产α-MS的第二级反应是放热反应。因此，如果在绝热活塞流反应器中完成该反应的话，非等温状态将在反应器中占主导位置，引起反应器的出口温度高于入口温度。说得再具体些，就是反应器的进口和出口之间存在温差。温差变化是随第二级反应中DCP量的多少而改变的，典型的温差为8-20℃。 第二级反应器的出口温度应不超过120℃，优选不超过115℃，必须调节第一级反应中的反应物温度的上升以使第二级反应器出口的反应物的温度不超过上述特定温度范围的上限值。

还必须保证在活塞流第二级反应器中的反应物不发生返混(back mixing)，其方法是通过增加相比内径而言的反应器的长度，或者通过在反应器中增加挡板来确保反应混合物不发生返混。在第二级活塞流反应器中，反应物的停留时间通常为5-30分钟，优选为8-20分钟。

本发明方法中，如果由DCP和DMPC制备α-MS的第二级反应在活塞流反应器中结束的话，应该立刻采取冷却反应物，中和作为酸催化剂的硫酸来终止反应。如果酸催化剂仍残留在反应物中，则生成较粘形式α-MS(如枯基苯酚和甲基苯乙烯二聚物)的反应甚至在酸解有机过氧化物反应结束后仍将继续进行，这样将降低α-MS和苯酚的收率。为避免这个问题， 在酸解有机过氧化物的反应结束时，就必须中和酸催化剂。

在反应物中，作为酸催化剂的硫酸可以用氢氧化钠、碳酸钠或苯酚钠(氢氧化钠与苯酚形成的盐)物质中和.

然后，将中和的反应物经过精馏，分离出丙酮、苯酮、α-MS、 枯烯等物质。其中分离出的部分丙酮可作为第二级反应的稀释剂再循环使用。中和反应产物的精馏是在大气压或低于一个大气压下借助精馏柱来完成的。

制备苯酚的枯烯-苯酚方法中生成的粗丙酮包含醛、醇和水等，这些组分中，醛和水是难以用精馏法分离的，提纯操作需要大量的能耗。因此，使用提纯出来的丙酮作为反应物的稀释剂是不够经济的，会增加苯酚制备的费用。换句话说，如果粗丙酮在第二级反应中作为反应物的稀释剂，则粗丙酮中的醛在硫酸作用下将转化为较粘形式化合物，故此，其可以以给定的浓度循环，而不必建立精馏通道。

作为第二级反应稀释剂的粗丙酮中的醛浓度范围是100-5000wt.ppm，优选是500-2500wt.ppm。粗丙酮中水的浓度范围是0.3-3wt%，优选是1-2wt%。如果粗丙酮中的醛或水的浓度下降，就会明显地增加精馏过程所需的能耗。换句话说，如果粗丙酮中醛或水的浓度增加，则第二级反应中稀释的反应物将含有增加的大量水份，致使反应效率降低。

以下通过本发明的实施例及比较例进一步解释说明本发明，但完全不是用于限定本发明的范围。

实施例1

在碳酸钠存在下，在70-115℃温度下，用空气氧化枯烯，然后通过油-水分离和浓缩制备枯烯氧化物产品。所说的枯烯氧化产物包括下列组分：

CHP	81.0wt%
DMPC	5.2wt%
苯乙酮	0.8wt%
枯烯	13.0wt%

再将枯烯氧化产物送至多级反应系统，该系统是由具有除热能力的连续型逆向混合反应器和放热活塞流反应器所组成。在多级反应系统中，两个反应连续完成，CHP在第一级反应中酸解，α-MS在第二级反应中生成。

第一级反应是在60℃下、及200wt.ppm硫酸浓度，残留时间为20 分钟的条件下进行。第一级反应器的温度通过在搅拌的同时移去反应物的热量使之保持恒定。不断地添加5%的硫酸水溶液以确保反应器中硫酸的浓度保持在200ppm。结果，CHP转化为另一组分的转化率是98.9%，用DMPC制备α-MS的收率是18.0%。

接着，加入丙酮，其加入量是第一级反应物中丙酮浓度的1.4倍。添加的

丙酮用精馏法从第二级反应的中和产物中分离出来，其中包含沸点低于丙酮的1000wt.ppm醛和1.8%的水。然后将第一级反应物在热交换器加热后送至进行第二级反应的活塞流反应器。第二级反应器中的反应物停留时间为10分钟；第二级反应器出口的温度为110℃，第二级反应混合物中的水浓度为1.0wt%。分析最终反应产物以确定苯酚和α-MS的收率以及HA的浓度。结果如表1所示：

表 1

苯酚收率	98.3%
α-MS收率	82.8%
HA浓度	680wt.ppm

$$\text{苯酚收率} = \frac{\text{反应产物中的苯酚(mol/h)}}{\text{起始枯烯氧化产物中的CHP(mol/h)}} \times 100\%$$

$$\alpha\text{-MS收率} = \frac{\text{反应产物中的}\alpha\text{-MS(mol/h)}}{\text{起始枯烯氧化产物中的DCPM(mol/h)}} \times 100\%$$

HA浓度：每单位起始枯烯氧化产物原料制得的HA量。

实施例2：

实施例1中制备的枯烯氧化产物经过与实施例1相同类型的反应系统进行反应。第一级反应是在60℃温度、硫酸浓度为250wt.ppm，停留时间为15 分钟的条件下进行。 连续提供 5% 的硫酸水溶液以确保反应器中硫酸的浓度保持在250wt.pm。在第一级反应中，CHP转化为另一组分的转化率为98.7%，用DMPC制备α-MS的收率为16.2%。

接着，添加丙酮，其添加量是第一级反应物中丙酮浓度的1.54倍。用精馏法将添加的丙酮从第二级反应的中和产物中分离出来，其中包括沸点低于丙酮的1000wt.ppm醛和1.8wt%的水。然后将第一级反应物在热交换器中加热后送至进行第二级反应的活塞流反应器。在第二级反应器中，反应物的停留时间为21分钟，第二级反应器的出口温度为113℃；第二级反应物中水的浓度为1.4wt%。分析第二级反应的产物以确定苯酚和α-MS的收率以及HA的浓度。 其结果列于下面的表2中：

表 2

苯酚收率	98.4%
α-MS收率	83.6%
HA浓度	700wt.ppm

实施例3

实施例1中制备的枯烯氧化产物经过与实施例1相同类型的反应系统进行反应。第一级反应是在75℃温度，硫酸浓度为120wt.ppm，停留时间为15 分钟的条件下进行的。连续提供2.5%的硫酸水溶液以确保反应器中的硫酸浓度保持在150wt.ppm。在第一级反应中，CHP转化为另一组分的转化率为99.1%，用 DMPC制备α-MS的收率为21.0%。

接着，添加丙酮，其添加量是第一级反应物中丙酮浓度的1.54倍，用精馏

法将添加的丙酮从第二级反应的中和产物中分离出来，其中包括沸点低于丙酮的1000wt.ppm醛和1.8%的水，然后将第一级反应物在热交换器中加热后送至进行第二级反应的活塞流反应器。在第二级反应器中，反应物的停留时间为17分钟；第二级反应器的出口温度为108℃；第二级反应物中的的水浓度为1.4wt%。分析第二级反应产物以确定苯酚和α-MS的收率及HA的浓度。其结果列于下面的表3中：

表　3

苯酚收率	98.2%
α-MS收率	84.1%
HA浓度	640wt.ppm

比较例1

实施例1中制备的枯烯氧化产物经过与实施例1相同类型的反应系统进行反应。将丙酮添加到第一级反应物中，但在第二级反应物中不加入丙酮。第一级反应是在75℃温度，停留时间为15分钟的条件下进行。连续提供含 2，000wt.ppm的硫酸酮溶液，以确保反应器硫酸的浓度保持在260wt.ppm。添加的丙酮用精馏法从第二级反应的中和产物中分离出来，其中包含沸点低于丙酮的1000wt.ppm醛和1.8wt%的水。反应物中丙酮的浓度是不添加丙酮时的1.3倍，在第一级反应中，CHP转化为另一组分的转化率为98.5%，由DMPC制备α-MS的收率为29.0%。

接着，将第一级反应产物在热交换器中加热后送至进行第二级反应的活塞流反应器。在第二级反应中反应物的停留时间为17分钟；第二级反应器的出口温度为108℃；第二级反应物中的水浓度为1.4wt%。分析第二级的反应产物以确定苯酚和α-MS的收率及HA的浓度。其结果列于下面的表4中：

表　　4

苯酚收率	98.1%
α-MS收率	80.6%
HA浓度	1100wt.ppm

比较例2

实施例1中制备的村烯氧化产物经过与实施例1相同类型的反应系统进行反应。第一级反应是在70℃温度，硫酸浓度为500wt.ppm，停留时间为20 分钟的条件下进行。　连续提供5% 的硫酸水溶液以确保反应器中硫酸的浓度保持在500wt.ppm。在第一级反应中，CHP转化为另一组分的转化率为99.7%，由DMPC制备α-MS的收率为39.4%。

接着，添加丙酮，其添加量是第一级反应物中丙酮浓度的1.54倍。用精馏法将添加的丙酮从第二级反应的中和产物中分离出来，其中包含沸点低于丙酮的1000wt.ppm醛及1.8wt%的水，然后将第一级反应物在热交换器加热后送至进行第二级反应的活塞流反应器。在第二级反应器中，反应物的停留时间为17分钟，第二级反应器的出口温度为105℃，第二级反应物中水的浓度为1.7wt%。分析第二级反应产物以确定苯酚和α-MS的收率以及HA的浓度。其结果列于下面的表5中：

表　5

苯酚收率	97.7%
α-MS收率	78.1%
HA浓度	870wt.ppm

因此，根据本发明的方法，制备的苯酚和α-MS通过减少HA 的生成可获得较高的收率。此外，制备过程非常稳定。因此，本发明有较高的实用价值。