



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91100965.5

[51] Int.Cl⁵

C07C 37/86

[43] 公开日 1991年8月21日

[22] 申请日 91.2.9

[30] 优先权

[32] 90.2.9 [33] US [31] 478,072

[71] 申请人 赫希斯特人造丝公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 海因茨·斯特鲁茨

沃纳·H·米勒

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 唐伟杰

C07C 39/06

说明书页数: 14 附图页数:

[54] 发明名称 1,1,1-(4'-羟苯基)乙烷的纯化

[57] 摘要

纯化 1,1,1-三(4'-羟苯基)乙烷的方法,其包括用 1,1,1-三(4'-羟苯基)乙烷的水和甲醇饱和溶液洗涤含 1,1,1-三(4'-羟苯基)乙烷和杂质的粗混合物;将洗涤的粗混合物与流出物分开,将该洗涤的粗混合物溶于甲醇中,然后加水和氢氧化钠到该溶解的洗涤粗混合物中,形成 1,1,1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀,过滤该沉淀,得到纯的 1,1,1-三(4'-羟苯基)乙烷和滤液。本发明另一方案提供了通过用纯化前的滤液洗涤另一粗混合物的重复方法。

权 利 要 求 书

1. 纯化来自固体粗混合物的 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷的方法, 该粗混合物含 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷和杂质, 其来自于 4-羟苯乙酮与苯酚制备 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷的催化反应, 该方法包括:

- a) 用 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷饱和溶液洗涤该粗混合物, 该溶液含约 6.0-约 7.5% (重量) 水和约 2.5%-约 4.0% (重量) 甲醇; 和
- b) 将所洗涤的粗混合物与所形成的流出洗涤组合物分开, 将该洗涤粗混合物溶于甲醇, 并
- c) 加足够的水和硼氢化钠到该溶解的洗涤粗化合物中, 得到 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷沉淀, 和
- d) 过滤该沉淀, 从而得到纯的 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷和滤液; 和
- e) 用足够甲醇和水的溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷沉淀, 该溶液选择性含达到饱和点的 1, 1, 1-三 (4'-羟苯基) 乙烷, 该冲洗进行足够长的时间以除去该沉淀中所有残余的带色杂质。

2. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (a) 粗混合物中的苯酚含量占该混合物重的约 4.0%-约 27.0%。

3. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (a) 粗混合物中的苯酚含量占该混合物重的约 4.0%-约 15.0%。

4. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 (a) 粗混合物中的苯酚含量

占该混合物重的约 4.5%—约 7.0%。

5. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (b) 后，首先将硼氢化钠和活性炭加到溶于甲醇的粗洗涤混合物中，然后在步骤 (c) 之前滤出活性炭。

6. 权利要求 1 的方法，其还包括随后用连二硫酸钠水溶液冲洗过滤沉淀的步骤。

7. 纯化来自固体粗混合物的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的方法，该粗混合物含 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和杂质，其来自于 4-羟苯乙酮与苯酚制备 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的催化反应，该方法包括：

- a) 用 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷饱和溶液洗涤该粗混合物，该溶液含约 60—约 75% (重量) 水和约 25%—40% (重量) 甲醇；和
- b) 将所洗涤的粗混合物与所形成的流出洗涤组合物分开，将该洗涤粗混合物溶于甲醇，并
- c) 加足够的水和硼氢化钠到该溶解的洗涤粗化合物中，得到 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷，和
- d) 过滤该沉淀，从而得到纯的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和滤液；和
- e) 用足够甲醇和水的溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀，该溶液选择性含达到饱和点的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷，该冲洗进行足够长的时间以除去该沉淀中所有残余的带色杂质；和
- f) 用步骤 (d) 滤液与步骤 (e) 的冲洗流出液的合并液洗涤

另一粗混合物，和

g) 将所洗涤的粗混合物与所形成的流出洗涤组合物分开，将该洗涤的粗混合物溶于甲醇；和

h) 加足够量水和硼氢化钠到该溶解的洗涤另一粗混合物，得到另一 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀；和

i) 过滤该另一沉淀，从而得到纯化的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和另一滤液；和

j) 用足够量甲醇和水的溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀，该溶液选择性含有达到饱和点的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷，该冲洗进行足够的时间以从该沉淀中除去所有残余的带色杂质。

8. 权利要求 7 的方法，其中步骤 (a) 粗混合物中的苯酚含量为占该混合物重的 4.0% - 27.0%。

9. 权利要求 7 的方法，其中步骤 (a) 粗混合物中的苯酚含量为占该混合物重的约 4.0% - 约 15.0%。

10. 权利要求 7 的方法，其中步骤 (a) 粗混合物中的苯酚含量为占该混合物重的 4.5% - 约 7.0%。

11. 权利要求 7 的方法，其还包括至少重复步骤 (f) - (j) 一次，其中步骤 (i) 滤液选择性与步骤 (j) 冲洗流出液合并并用于步骤 (f) 的洗涤中。

12. 权利要求 7 的方法，其中于步骤 (b) 和 (g) 后，先将硼氢化钠再将活性炭加到溶于甲醇的粗洗涤混合物中，然后于步骤 (c) 和 (h) 前滤出活性炭。

13. 权利要求 7 的方法，其中还包括用连二硫酸钠水溶液冲洗

所过滤的沉淀的步骤。

14. 在纯化来自固体粗混合物中的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷方法中, 该固体粗混合物含 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和杂质, 其来自 4-羟苯乙酮与苯酚制备 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的催化反应, 其中滤液如下形成:

- a) 用 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷饱和溶液洗涤粗混合物, 该溶液含约 60% - 约 75% (重量) 水和约 25% - 约 40% (重量) 甲醇; 和
- b) 将所洗涤的粗混合物与所形成的流出洗涤组合物分开, 然后将该洗涤粗组合物溶于甲醇; 和
- c) 加足够量水和硼氢化钠到该溶解的洗涤粗混合物中以形成 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀; 和
- d) 过滤该沉淀, 从而得到纯的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和滤液; 和
- e) 用足够量甲醇和水的溶液冲洗过滤所得的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀, 该溶液选择性含达到饱和点的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷, 冲洗进行足够的时间以从该沉淀中除去所有残余的带色杂质, 该方法包括:
 - i) 用步骤 (d) 滤液选择性与步骤 (e) 冲洗流出液合并的液体洗涤另一粗混合物; 和
 - ii) 将所洗涤的粗混合物与所形成的流出洗涤组合物分开, 然后将该洗涤粗混合物溶于甲醇中; 和
 - iii) 加足够量水和硼氢化钠到该溶解的洗涤另一粗混合物中, 形成另一 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀; 和

iv) 过滤该另一沉淀，从而形成纯的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和另一滤液；

v) 用足够量甲醇和水溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀，该溶液选择性含达到饱和点的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷，该冲洗进行足够时间以从该沉淀中除去所有残余的带颜色杂质。

15. 权利要求14的方法，其中步骤(a)和(i)粗混合物中苯酚含量为占该混合物重的约4.0% - 27.0%。

16. 权利要求14的方法，其中步骤(a)和(i)粗混合物中苯酚含量为占该混合物重的约4.0% - 15.0%。

17. 权利要求14的方法，其中步骤(a)和(i)粗混合物中苯酚含量为占该混合物重的4.5% - 7.0%。

18. 权利要求14的方法，其中步骤(i)-(v)至少重复一次，其中步骤(iv)滤液选择性与步骤(v)冲洗流出液合并并用于步骤(i)的洗涤中。

19. 权利要求14的方法，其中于步骤(b)和(iii)后，先将硼氢化钠，再将活性炭加到溶于甲醇的粗洗涤混合物中，然后于步骤(c)和(iii)之前滤出该活性炭。

20. 权利要求14的方法，其还包括用连二硫酸钠水溶液冲洗步骤(d)和(iv)过滤的沉淀的步骤。

1, 1, 1 - (4' 羟苯基) 乙烷的纯化

本发明涉及 1, 1, 1 - (4' - 羟苯基) 乙烷 (T H P E) 的生产, 更具体讲是 1, 1, 1 - 三 (4' - 羟苯基) 乙烷的纯化方法。在本领域中已知 1, 1, 1 - (4' - 羟苯基) 乙烷可通过 4 - 羟苯乙酮与苯酚反应来制备。典型的是该反应也用苯酚作溶剂来进行。该反应在酸催化条件如盐酸和 β - 巯基丙酸的共催化系统下进行。该反应带来的问题是产率相对较低, 仅约 70 - 80%, 且产物含有一定量的杂质。这些杂质包括异 - T H P E (其是邻和对 - 三 (羟苯基) 乙烷异构体的混合物), 1, 1 - 双 (羟苯基) 乙烯异构体, 苯酚, 4 - 羟苯乙酮, 氯化物及未鉴定出的颜色物质和轻及重馏分。虽然纯的 T H P E 是白的, 但该反应产物是纯和不纯产物的红棕色混和物。T H P E 用做环氧化的硬化剂和聚碳酸酯的交联剂。本发明提供了仅用甲醇/水进行单独重结晶的纯化方法。现已发现在单独重结晶前, 用 T H P E 饱和水/甲醇液洗涤, 或更优选进行重结晶的滤液洗涤 (虽然其在上述杂质中有颜色并且较浓), 则可得到白而纯的 T H P E。现已发现, 通过用这种洗涤, 纯而白的 T H P E 产率是好的, 并且溶剂具有更佳的生产用途。另一方面, 如果粗的 T H P E 开始就用进行重结晶的滤液洗涤, 则单独的重结晶是必要的。

滤液洗涤和随后单独重结晶的结果依赖于洗涤前苯酚的含量。通过用 T H P E 重结晶前的滤液洗涤深颜色的粗 T H P E, 苯酚几乎能定量地从粗饼中除去。虽然该滤液是用 T H P E 饱和的, 但由于初步洗涤时苯酚的溶解作用, T H P E 的回收不是定量的。对于低含量苯

酚的粗混合物可得到高回收率。通常低含量苯酚提高了T H P E的回收率，但如苯酚含量太低，则杂质不能令人满意地除去。苯酚含量约5%的粗产物可将极纯的T H P E回收率增加到最大限度。

该方法的结果是大多数颜色物质使在洗涤阶段中被除去，其中粗T H P E颜色由深铁锈色变为浅棕褐色。这种颜色在重结晶中除去。当重结晶滤液含有60—75%的水时，可得到最好结果。用高含量水可得到高T H P E回收率，但该物质在下面单独重结晶中不能达到白色要求。

对于用循环的重结晶滤液洗涤粗T H P E来讲，为满足白色和高纯度要求，用甲醇/水进行的单独重结晶是必要的。该重结晶是基于T H P E可从甲醇/水溶液中沉淀的原理。对于粗混合物的复杂性和粗混合物中一些成份的十分相似性来讲，该纯化步骤出人意料地简单。因此，该步骤在劳动量和资金上是低的。在本发明另一具体方案中，如果从粗反应产物除去部分苯酚是在洗涤前进行的，则该方法与简单洗涤/单独重结晶方法相比增加了费用，但其有较好的回收率。在这两种情况中，由于避免了苯酚和来自热水洗涤的含氯化物废水蒸汽，则废料处理简单化了，并且其它废蒸汽降低到了最小程度。

本发明提供了从含1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和杂质的固体粗混合物(来自于由4-羟苯乙酮和苯酚制备1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的催化反应)纯化1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的方法，该方法包括：

- a) 用1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的饱和溶液洗涤所述粗混合物，在溶液中含约60—约75% (重量)水和约25%—约40% (重量)甲醇；和

- b) 将所形成的流出洗涤组合物与由此洗涤的粗混合物分开，然后溶解该洗涤粗混合物于甲醇中；和
- c) 加足够量的水和硼氢化钠到溶解的洗涤粗混合物中以形成 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷沉淀；和
- d) 过滤该沉淀，从而得到纯化的 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷和滤液；和
- e) 用足够量的甲醇和水溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷沉淀，该溶液选择性地含达到饱和点的 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷，该冲洗进行足够的时间以从所述沉淀中除去所有残余有颜色的杂质。

本发明提供一由含 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷和杂质的固体混合物(其来自于 4-羟基苯乙酮和苯酚催化制备 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷)纯化 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷的重复纯化方法，该方法包括：

- a) 用 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷饱和溶液洗涤该粗混合物，该溶液含约 60%—约 75% (重量) 水和约 25%—约 40% (重量) 甲醇；和
- b) 将由此洗涤的粗混合物与所形成的流出洗涤组合物分离开，溶解该洗涤粗混合物于甲醇中；和
- c) 加足够量水和硼氢化钠到该溶解的洗涤粗混合物以得到 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷沉淀；和
- d) 过滤该沉淀，从而得到纯化的 1, 1, 1-三(4'-羟基苯基)乙烷和滤液；和
- e) 用足够甲醇和水的溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-三(4'

- 羟苯基)乙烷沉淀, 该溶液选择性含有达到饱和点的 1, 1, 1-(4'-羟苯基)乙烷, 该冲洗进行足够的时间以从该沉淀中除去所有残余有颜色的杂质; 和
- f) 用滤液洗涤另外的粗混合物, 该滤液来自步骤(d)滤液选择性一与步骤(e)的冲洗流出液的结合物; 和
- g) 将由此洗涤的粗混合物与形成的流出洗涤组合物分离开, 然后溶解该洗涤粗混合物于甲醇中; 和
- h) 加足够水和硼氢化钠到所述溶解的洗涤的另一粗混合物中, 以形成 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的另一沉淀; 和
- i) 过滤该另一沉淀, 从而得到纯化的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和另一滤液; 和
- j) 用足够量甲醇和水的溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-(4'-羟苯基)乙烷沉淀, 该溶液选择性含达到饱和点的 1, 1, 1-(4'-羟苯基)乙烷, 该冲洗进行足够的时间以从该沉淀中除去所有残余的带色杂质。

本发明可进一步包括重复步骤(f)-(h), 至少将来自步骤(i)的滤液选择性与步骤(j)的冲洗流出液合并一次用于步骤(f)的洗涤中。

在本发明另一方案中, 在步骤(a)前, 和/或于步骤(e)与(f)之间, 将粗混合物中的苯酚含量调到占粗混合物重的约1%-约30%。

如前所述, 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷可通过4-羟苯乙酮与苯酚反应制备, 其中苯酚为溶剂及反应试剂。该反应在酸催

化下进行，优选盐酸和 β -巯基丙酸做其催化剂。所得反应产物含明显量的杂质，该杂质通过本发明方法除去。该不纯物实际是固体粗混合物，其含有1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷(THPE)，残余的4-羟苯乙酮，苯酚，氯化物，THPE异构体，双-(羟苯基)乙烯异构体，有颜色物质和其它未鉴定的物质，这些杂质都将被除去。

在该纯化方法的第一步中，用1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷的饱和溶液洗涤该粗混合物，该饱和液含约60%—约75% (重量)水和约25%—约40% (重量)甲醇。该步洗涤优选分几步进行。现已发现，用在洗涤液中的THPE饱和溶液可降低THPE从粗混合物中的丢失。洗涤前，粗混合物一般含约15%—约30% (重量)残余的苯酚，因为苯酚对THPE是好的溶剂，故希望在洗涤前通过真空蒸除苯酚来降低苯酚重量。但已发现，如果太多的苯酚蒸除的话，虽然THPE回收率是好的，但产品的纯度却不能令人满意。虽然洗涤液是THPE饱和液，但洗涤粗混合物期间THPE的丢失是由苯酚的存在造成的。苯酚含量可在洗涤前通过泵出粗混合物来控制或在洗涤前通过将热氮气流通过粗混合物使大多数挥发成份苯酚脱离该系统来控制。通常希望得到99.5%或更纯，白度(APHA)200或更小，优选150或更小的THPE。因此希望苯酚含量至少占粗混合物重的约1.0%—约30% (重量)。更优选苯酚重量调节到约4.0%—约10%，最优选约4.5—约75%。最好的苯酚含量为约5.0%。因此，在大多数优选情况下，粗混合物中的苯酚含量在进行洗涤前首先调节到这些水平。

接着在洗涤步骤后，将洗涤的粗混合物与形成的流出的洗涤组合

物分开，这可在搅拌下于滤板上洗涤，然后留下滤液进行。然后将固体（洗涤的粗混合物）溶于足够量甲醇以溶解。

然后加足够量水和硼氢化钠还原溶解的洗涤粗混合物，从而得到 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀。硼氢化钠在重结晶中也起 pH 调节剂作用。在优选方案中，所加硼氢化钠的量占甲醇和水重的约 0.0003% - 约 0.3%，优选约 0.003% - 0.07%，更优选约 0.001% - 约 0.03%。如粗混合物中的苯酚含量在洗涤前已降低，则优选将硼氢化钠加到 THPE 甲醇溶液中。搅拌后，将活性炭加到 THPE 甲醇溶液中，并在加更多硼氢化钠和水之前滤出。在洗涤粗混合物前苯酚含量降到 15% 或更小是最大的优点。在优选方案中，所加活性炭的量占甲醇重的约 0.001% - 约 1.0%，优选约 0.01% - 约 0.8%，最优选约 0.05% - 约 0.3%。

然后过滤该沉淀，由此得到纯的，重结晶的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷和滤液。下一步是用足够量的甲醇和水溶液冲洗过滤得到的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷沉淀，该溶液选择性含达到饱和点的 1, 1, 1-三(4'-羟苯基)乙烷，冲洗进行足够的时间以除去沉淀中所有残余的带色杂质。冲洗混合物优选含 2:1 - 6:1 (重量) 的水和甲醇。在该阶段可用连二硫酸钠溶液进行任意的稳定冲洗。连二硫酸钠溶液一般占水重的约 0.01% - 约 1.0%，优选约 0.05 - 约 0.5%。最后是干燥产物。

在本发明一关键方案中，已发现可将所得带色的滤液作为洗涤液用于另一批粗混合物的洗涤步骤中。虽然除水，甲醇和 THPE 外，该滤液含有硼氢化钠，除去的带色物质和其它杂质，但已发现它们可在洗涤步骤的流出液中除去。如滤液颜色是粉红色，则在将该滤液

用于洗涤下一批粗产物之前，用连二硫酸钠处理以使其颜色变为浅黄色。饱和连二硫酸钠水溶液的适应量约为 0.1%（重量）。因此，该滤液在整个方法肩负有双重责任并显著降低了流体量，其在最终排出前可再循环或处理。

下面的实施例是为描述本发明而不意味着任何限制。

实施例 1 - 5

没有进行粗 T H P E 的苯酚脱除洗涤的粗 T H P E 纯化：

在氮气下（手袋），将粗 T H P E 分批在过滤漏斗中用滤液洗涤，该滤液来自于水含量调节后，重结晶之前。该洗涤滤液放掉之前，剧烈搅拌浆状物。最后的滤液仅显出非常浅的粉红色。残余物于 40℃ / 125mmHg 过夜干燥得到棕黄色—浅桔黄色产物。结果见表 I。

实施例 6 - 11

洗涤的 T H P E 重结晶

N₂ 下（手袋），将洗涤的粗 T H P E 溶于甲醇，得到暗琥珀色溶液。加硼氢化钠后，该溶液首先变为无色，接着变为浅桔黄色—琥珀色。搅拌 0.5 小时，再于搅拌下用 1 小时加入含 NaBH₄ 的水（有少量气体冒出）。过滤该浆状物，剩余物用 T H P E 饱和水溶液 / 甲醇混合物（5.1 : 1）洗涤两次，然后过夜干燥（40℃，125mmHg），得到纯化的 T H P E，结果见表 II。

实施例 12 - 17

从粗 T H P E 除去苯酚后具有低苯酚含量的粗 T H P E 的纯化。

粗 T H P E 放在过滤漏斗（d = 1.5'，h = 5'）的滤板上，该漏斗底部连有 N₂ 精细调节阀，顶部连有一接收烧瓶。含有接收

烧瓶连接接头的漏斗被加热到 55°C ，然后将接收烧瓶在干冰/丙酮浴中冷却。通过连到接收烧瓶的高真空泵保持真空在 $30 - 35$ mmHg，并通过使少量 N_2 蒸汽通过滤液漏斗底部及 T H P E 饼来控制。当该饼在颜色上变亮时，在 N_2 下将其降低到室温，然后转到手袋中用于过滤洗涤。结果见表 III。

实施例 18 - 28

滤液洗涤苯酚含量降低的粗 T H P E：

在 N_2 下（手袋），将粗 T H P E 与苯酚紧密混合以增加苯酚含量。该混合物在滤液漏斗中用滤液分批洗涤，该滤液来自重结晶之前（调节后的水含量：见表 IV）。在洗涤滤液放掉前，剧烈搅拌该浆状物。最后滤液仅显出非常浅的粉红色。该饼在 $40^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$ 下过夜干燥以生成浅黄色—浅粉红色产物。但如来自重结晶步骤的滤液预先用连二硫酸钠处理（即每 619g 滤液用 0.7ml 其饱和水溶液）以将其粉红色变为浅黄色，则该滤液可顺利地使用。

结果见表 IV。

实施例 29 - 34

低苯酚含量的粗 T H P E 的单独重结晶：

在 N_2 下（手袋），将洗涤的粗 T H P E 溶于 37.2g 甲醇得到绿琥珀色溶液。加入 20mg 硼氢化钠后，颜色变为桔黄—琥珀色，搅拌该溶液 30 分钟，然后用 100mg 活性炭处理 1 小时。然后用硅藻土作为过滤器滤掉活性炭。活性炭/硅藻土饼用 31.7g 甲醇处理。用另外 9mg NaBH_4 处理合并的滤液并搅拌 15 分钟。最后用 1 个多小时加入带 12mg NaBH_4 的 140g 水（有少许气体冒出）。搅拌该浆状物，剩余物用 T H P E 饱和水溶液/甲醇混合液

(5.1 : 1, 总量 85.4 g) 洗涤两次, 于 40 °C / 125 mmHg 过夜干燥, 得到纯的 THPE。结果见表 V。

表 I

洗涤粗 THPE

实施例号	W (g)	¹ _{THPE} wt%	² _{苯酚} wt%	³ _{H₂O} wt%	⁴ _{F/THPE}	⁵ _{THPE} %	⁶ _{THPE} wt%	⁷ _{苯酚} wt%	801 ppm
1	80.4	75.3	23.2	63	9.0	84.4	97.3	0.65	70
2	80.7	75.3	23.2	63	5.3	81.4	96.0	0.65	40
3	29.8	75.3	23.2	63	5.5	83.3	98.2	0.52	< 1
4	273.2	75.3	23.2	67.1	5.4	82.7	96.9	0.67	79
5	296.0	73.1	19.7	64.8	5.4	92.1	97.2	0.73	30

W 粗原料的重量;

1 THPE: 原料中的 THPE 含量;

2 苯酚: 原料中的苯酚含量;

3 H₂O: 滤液中水含量;

4 F/THPE: 滤液与原料的重量比;

5 THPE: 基于原料中 THPE 含量的 THPE 回收率;

6 THPE: 在洗涤物料中的 THPE 纯度;

7 苯酚: 在洗涤物料中的苯酚含量;

8 801: 在洗涤物料中氯化物含量;

表 II
洗涤的粗 THPE 的重结晶

实施例号	来自下面实例的洗涤 THPE	1_{THPE} g	2_{THPE} wt-%	3 冲洗/THPE	4_{THPE} wt-%	5_{THPE} %	APHA
6	4	20.05	96.9	1.3 ++	99.5	98.6	115
7	4	20.07	96.9	2.8	99.5	98.2	105
8	4	20.02	96.9	2.9	99.6	98.0	145
9	5	20.38	97.2	3.4	99.8	97.5	120
10	5	20.33	97.2	2.9	99.6	99.0	120
11 *	5	20.08	97.2	3.5	99.7	98.9	140

1 洗涤的粗 THPE 的重量;

2 THPE: 在粗 THPE 中 THPE 含量;

3 冲洗/THPE: 冲洗液 (H_2O : $\text{CH}_3\text{OH} = 5:1$, THPE 饱和) 与粗 THPE 的重量比;

4 THPE: 重结晶的 THPE 纯度;

5 THPE: 以 THPE 计, 在重结晶中 THPE 回收率;

APHA: 颜色数;

+: 用 36.8 g 甲醇, 20 mg NaBH_4 / 98 g 水, 12 mg NaBH_4 ;

++: 冲洗后用连二硫酸钠 (70 g, 0.14 wt% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$);

* : 98 g 水中仅 6 mg NaBH_4 ;

表 II 在过滤漏斗中除去粗 T H P E 中苯酚

实施例号	W g	1 苯酚 wt %	2 漏斗英寸	3 P T O d g	4 苯酚 wt %
12	46.5	27.2	1.5	32.4	1.4
13	111.0	29.2	1.5		1.2
14	101.0	27.2	1.5	69.5	1.1
15	103.0	28.5	1.5	72.05	1.2
16	116.0	27.2	1.5	80.9	0.9
17	215	28.2	3.1	152.2	3.9

W: 原料的重量

1. 苯酚: 原料中苯酚含量;

2. 漏斗: 过滤漏斗直径;

3. P T O d: 苯酚除去后粗 T H P E 重量;

4. 苯酚: 苯酚除去后粗 T H P E 中苯酚含量;

条件: 55°C, 30—35 mm Hg, 恒定的 R₂ 鼓泡通过过滤板。

表 I V 过滤洗涤苯酚降低粗 T H P E

实施 例号	W g	¹ T H P E w t %	² 苯酚 w t %	³ H ₂ O w t %	⁴ E/T H P E	⁵ T H P E %	⁶ T H P E w t %	⁷ 苯酚 w t %
18	296.0	73.1	19.7	64.8	5.4	92.1	97.2	0.73
19	59.93	88.5	5.1	66.5	9.1	93.3	97.1	0.41
20	32.65	89.7	7.5	65.8	6.4	95.9	93.3	未分析
21	32.08	91.9	7.5	66.6	7.0	94.5	99.1	0.48
22	32.97	89.4	10.0	66.0	6.9	93.1	99.2	未分析
23	65.07	92.2	5.0	65.8	9.6	96.3	93.6	0.40
24	76.39	91.6	5.0	67.5	10.2	95.2	93.2	0.46
25	53.35	91.6	5.2	63.8	9.8	94.8	97.0	0.49
26	53.36	91.2	5.0	63.8	9.6	97.2	99.4	0.47
27	38.57	91.6	5.0	64.7	9.6	96.5	93.4	0.43
28*	63.95	91.0	5.0	64.7	9.7	94.2	97.7	0.43

角标解释见表 I。滤液来自重结晶。

* 来自重结晶的滤液,用 0.7 g 饱和 Na₂ S₂ O₄ 水溶液处理

表 V 苯酚去除和滤液洗涤后还原的 T H P E 重结晶十

实施例号	来自下面实例的 洗涤 T H P E	¹ T H P E g	² T H P E wt %	³ 冲洗/ T H P E	⁴ T H P E wt %	⁵ T H P E %	A P H A
29	25	20.14	97.0	4.4	99.6	95.4	100
30	25	20.13	97.0	3.9	99.6	97.7	130
31	26	20.07	99.4	4.2	99.7	95.0	123
32	26	20.04	99.4	4.2	99.6	94.7	123
33	28	20.27	97.7	4.6	99.7	95.9	80
34	28	20.14	97.7	4.4	99.7	95.4	120

角标见表 II

+) 6 8 . 9 g MeOH, 0 . 0 2 9 g NaBH₄, 0 . 1 g 活性炭 / 1 4 0 g H₂O, 0 . 0 1 2 g NaBH₄