



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99800434.0

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1131193C

[22] 申请日 1999. 3. 30 [21] 申请号 99800434.0

[30] 优先权

[32] 1998. 4. 1 [33] DE [31] 19814555.1

[86] 国际申请 PCT/EP99/02191 1999. 3. 30

[87] 国际公布 WO99/50212 德 1999. 10. 7

[85] 进入国家阶段日期 1999. 11. 30

[71] 专利权人 拉特格斯 VFT 公开股份有限公司

地址 联邦德国卡斯特罗普 - 劳克塞尔

[72] 发明人 约尔格·塔尔比尔斯基

埃德加·富尔曼

沃尔夫冈·布吕格曼

审查员 侯 曜

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 丁业平

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 从甲苯酚混合物中除去金属离子的
方法

[57] 摘要

本文公开了一种从甲苯酚或从含有甲苯酚的芳族化合物的混合物中去除金属离子的方法，通过加入水而将甲苯酚混合物中的水含量调整到至少约 0.5%wt，接着，将该甲苯酚和水的混合物通过酸性离子交换剂。通过该方法，甲苯酚混合物中的每种金属离子浓度均被降低到 20ppb 以下。

5 1. 一种从甲苯酚或含有甲苯酚的芳族化合物的混合物中去除金属离子的方法，其特征在于通过加入水而将甲苯酚混合物中的水含量调整到至少约 0.5%重量，然后使所得甲苯酚和水的混合物通过酸性离子交换剂。

10 2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中将甲苯酚混合物中的水含量调整到 1-10%重量。

3. 按照权利要求 1 或 2 的方法，其中所述离子交换剂是强酸性离子交换剂。

从甲苯酚混合物中除去金属离子的方法

5 本发明涉及从甲苯酚中或从含甲苯酚的芳族化合物的混合物中去除金属离子的方法。

10 甲苯酚混合物是甲苯酚(甲基苯酚)的同分异构体邻甲苯酚、间甲苯酚和对甲苯酚的混合物。它们是在煤焦油的蒸馏过程中获得的一种产物。依据生产和储存方法的不同,甲苯酚混合物可含有或多或少的金属离子污染物。因此,蒸馏煤焦油制得的甲苯酚混合物一般通常含有约 30-70ppb(1ppb=1mg/t)的钠、约 20-40ppb 的铁和约 1-10ppb 的铬。

15 上述金属离子污染物是有问题的,例如,在使用甲苯酚作为制备微晶片工业中所用的甲苯酚树脂的单体时。按要求,用于该目的的甲苯酚混合物中的每种金属离子浓度均不能超过 20ppb。

20 所以,本发明的目的在于提供一种从甲苯酚混合物中去除金属离子的方法,通过该方法,甲苯酚混合物中的每种金属离子浓度均被降低到<20ppb。本发明的另一目的是使该方法简单并廉价。

25 本发明的这些目的是通过如下方式实现的:即,通过向甲苯酚混合物或含有甲苯酚的苯酚混合物中加入水而将其水含量调整到至少约 0.5%wt,接着,使该甲苯酚和水的混合物通过酸性离子交换剂。

 本发明的方法特别适于纯化那些其中每种金属离子的起始浓度为约 0.01-0.1ppm(10-100ppb)的甲苯酚或含甲苯酚的芳族混合物。

30 除了所希望的能降低金属离子浓度外,本发明方法还具有其他的优点:该方法还极大地降低了甲苯酚混合物中有可能含有的任何碱的浓度如吡啶、苯胺和喹啉的浓度。为了减少由金属离子产生的污染,

还考虑了对甲苯酚混合物进行蒸馏。然而，事实证明进行蒸馏是不利的，因为蒸馏引起了甲苯酚混合物中各成分间量的比例发生变化。而且，金属离子浓度的降低也相当地不太有效。

5 已经发现未经处理的甲苯酚混合物很快使离子交换剂变得不能再用于将金属离子降到 ppb 的范围。令人惊奇的是，注意到在向甲苯酚混合物中加入少量水后，这个问题就不再发生了。事实上，在加入少量水后，即使经长时间使用后离子交换剂仍保持活性。根据本发明的优选实施方案，将甲苯酚混合物中水含量相对于甲苯酚混合物或含甲苯酚的芳族化合物的混合物的重量调整到最高约 15%wt、优选最高约 10%wt 或约 1-5% wt, 尤其是在甲苯酚混合物被用作制备微晶片工业中所用聚合物的原料的情况下。

15 根据本发明，任何类型的酸性离子交换剂均可使用。根据本发明的优选实施方案，使用强酸性离子交换剂如基于苯乙烯/二乙烯基苯共聚物的离子交换树脂。证明对于用常规方法很难除去的离子如钠离子，使用强酸性离子交换剂是特别有利的。所用离子交换树脂优选具有大孔结构和/或高的聚合物基质交联度。

20 作为在本发明方法中特别优选的离子交换剂的例子，可以提及离子交换树脂 Amberlyst® 15（罗姆和哈斯公司）。Amberlyst® 15 是一种基于苯乙烯/二乙烯基苯共聚物的强酸性的大孔离子交换树脂，其二乙烯基苯的含量为约 20%，-SO₃H 基团（活性基团）的浓度为约 4.7eq/kg。Amberlyst® 15 具有约 45m²/g 的催化表面、约 51-56%的水含量和约 25 770g/l 的堆积密度。

30 如同这类反应中所常见到的，在起始操作前用酸如硫酸处理所述的酸性离子交换剂而将之活化。在用酸进行该活化之前和之后，通常用蒸馏水洗涤离子交换剂。在用蒸馏水洗涤之后，不用甲醇或类似的溶剂将离子交换剂干燥是有利的。

离子交换剂的量和流速通常取决于待纯化的甲苯酚混合物的污染程度。在待纯化的甲苯酚混合物的污染程度高的情况下，需要使用较大量的离子交换剂和/或较低的流速，这是与待纯化的甲苯酚混合物的污染程度低的情况相比较而言的。然而，根据经验，发现对于每 100 5 千克原料使用 1 千克的离子交换剂是合适的。在经过一定的流量之后，必需用本领域熟知的方法将离子交换剂再生。

对实施本发明方法时的温度不苛求。主要是应避免额外的能量费用，这也是经常选择室温的原因。

10 本发明方法的产物是可能含有苯酚和进一步烷基化的芳族化合物的甲苯酚混合物，特别是其中每种金属离子的含量低于 20ppb 的甲苯酚混合物。该产物混合物中所含的水量相当于在通过离子交换剂之前调节原料所用的水量。

15 下面结合具体的实施方案，对本发明做更详尽的解释。

实施例 1

20 将从煤焦油蒸馏得到的具有 70ppb 的钠离子浓度和 21ppb 的铁离子的甲苯酚混合物与 10%wt 的蒸馏水混合，并使所得混合物以 400ml/h 的流速通过大小为 38 x 180mm 的连续流动反应器，该反应器中装填有 150 克的预先已用 1 升的水、2 升的硫酸（12%）和 1 升的水相继处理过的 Amberlyst® 15H 型离子交换剂（干重为 89.1g）。在流体量达到 10000 毫升时，通过离子交换剂的甲苯酚混合物中的钠离子浓度为 25 8ppb，铁离子浓度为低于 10ppb。在该流体量为 20000 毫升后，金属离子的浓度为：钠离子浓度为 16ppb，铁离子浓度为低于 10ppb。

实施例 2

30 从煤焦油蒸馏得到的含有 26ppb 的钠离子浓度、22ppb 的铁离子浓度和 85ppm 碱浓度的甲苯酚混合物，除不先向其中加入水外，其余如同实施例 1 中的一样使之通过 Amberlyst® 15 型离子交换剂。在流体

量达到约 2500 毫升时，通过离子交换剂的甲苯酚混合物中的钠离子浓度为 7ppb，铁离子浓度为低于 10ppb，碱的浓度为 8ppm。在流体量达到的 11000 毫升后，所得甲苯酚混合物具有很高的金属离子浓度，其中钠离子浓度为 11ppb，铁离子浓度为 21ppb。这表明在无水条件下，

5 离子交换剂被快速消耗。在流体量为约 10000 毫升时，再次注意到了钠离子和碱浓度的升高，钠离子浓度为 19ppb，碱浓度为 12ppm。在流体量达到的 12500 毫升后，钠离子浓度为 22ppb，超过了用于生产微晶片所允许的上限；而铁离子和碱的浓度分别达到了 12ppb 和 12ppm。这表明在无水条件下，离子交换剂被快速消耗。

10