



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479224 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 18

(21) 申请号 200780023927. 5

C07C 39/08(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 06. 27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0605865 2006. 06. 29 FR

JP 2000302716 A, 2000. 10. 31, 全文.

EP 0740954 A1, 1996. 11. 06, 全文.

EP 0740954 A1, 1996. 11. 06, 全文.

CN 1450986 A, 2003. 10. 22, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 12. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2007/001079 2007. 06. 27

审查员 王 [王莹]

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/000955 FR 2008. 01. 03

(73) 专利权人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 H·加耶 B·埃尼希 J-C·勒蒂塞

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C07C 37/84(2006. 01)

C07C 37/74(2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

纯化的对苯二酚和其成型的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及纯化的对苯二酚和其成型的制备方法。本发明用于从主要含有对苯二酚与很小数量杂质(包括间苯二酚和连苯三酚)的原料化合物获得纯化的对苯二酚。本发明也用于获得容易加工形式的对苯二酚。本发明方法(其从含有以上杂质的原料对苯二酚开始)的特征在于:它包括可以除去间苯二酚和连苯三酚的蒸馏纯化步骤,紧随其后的是使纯化的对苯二酚成型的步骤。

1. 纯化的对苯二酚且以薄片形式成型的制备方法,从粗对苯二酚开始,所述粗对苯二酚主要包含对苯二酚,和少量的杂质,所述杂质至少包括间苯二酚、连苯三酚和痕量的邻苯二酚,其特征在于,该方法包括下列步骤:

- 通过蒸馏来纯化粗对苯二酚的步骤,包括:

(A) 拔顶蒸馏,其中将粗对苯二酚 HQ^0 注入到蒸馏塔中,且在其中将间苯二酚作为蒸馏顶部产物、任选地连同所有或部分的其它轻杂质除去,由此在塔底部回收包含对苯二酚和重杂质的粗混合物 M;和

(B) 尾部蒸馏,其中将步骤 (A) 获得的粗混合物 M 注入到蒸馏塔中,且其中在塔底将连苯三酚、任选地连同所有或部分的其它重杂质除去,由此在塔顶部回收纯化形式的对苯二酚 (HQ);

- 将在蒸馏出口获得的纯化的对苯二酚成型的步骤,该步骤通过将后者在由热传导材料制成或涂覆有热传导材料的载体上沉积成膜,而后通过将载体调到合适的温度来使其凝固,然后使用任何合适的手段来回收薄片形式的凝固对苯二酚来进行。

2. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于粗对苯二酚 HQ^0 包含 96 至 99.5% 重量的对苯二酚和 0.5 至 4% 重量的杂质。

3. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于粗对苯二酚 HQ^0 包含 0.1 至 2% 重量的轻杂质。

4. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于粗对苯二酚 HQ^0 包含 0.1 至 2% 重量的重杂质。

5. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于相对于轻杂质的总重量,存在于粗对苯二酚 HQ^0 中的轻杂质包含至少 50% 的间苯二酚。

6. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于相对于重杂质的总重量,存在于粗对苯二酚 HQ^0 中的重杂质包含至少 50% 的连苯三酚。

7. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于由在酸催化剂的存在下通过过氧化氢对苯酚进行羟基化而获得的反应混合物、通过蒸馏基本上除去邻苯二酚之后获得或能够获得被处理的粗对苯二酚 HQ^0 。

8. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于相对于粗对苯二酚的总量,以重量计,粗对苯二酚 HQ^0 包含:

-96 至 99.5% 的对苯二酚,

-0.1 至 2% 的间苯二酚,

-0.1 至 2% 的连苯三酚,

- 任选地痕量形式的邻苯二酚。

9. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于在步骤 (A) 中,引入粗对苯二酚 HQ^0 的进料点基本上在蒸馏塔的中间高度,步骤 (A) 的塔的精馏区与步骤 (A) 的塔的抽出区的体积比为在 25 : 75 至 75 : 25。

10. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于将在步骤 (A) 的蒸馏塔顶部出来的料流部分地转向,以便再注入到蒸馏塔中,其中回流比在 300 至 2000。

11. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 (A) 所使用的塔的理论塔板数目至少是 20。

12. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于对苯二酚在步骤 (A) 的塔中的停留时间在 10 分钟至 1 小时。

13. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 (B) 中,引入粗混合物 M 的进料点基本上在蒸馏塔的中间高度,步骤 (B) 的塔的精馏区与步骤 (B) 的塔的抽出区的体积比在 25 : 75 至 75 : 25。

14. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于将在步骤 (B) 的蒸馏塔顶部出来的料流部分地转向,以便再注入到蒸馏塔中,其中回流比在 1 至 15。

15. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于步骤 (B) 所使用的塔的理论塔板数目至少是 20。

16. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于对苯二酚在步骤 (B) 的塔中的停留时间在 10 分钟至 1 小时。

17. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于在基本上无氧的惰性气氛中进行步骤 (A) 和 (B)。

18. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于在 50 至 100 毫巴的压力下进行步骤 (A) 和 (B)。

19. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于在使对苯二酚成型的室中建立惰性气体的气氛。

20. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于在其上面沉积对苯二酚的材料具有至少 10W/m. K 的热导率。

21. 权利要求 20 所述的方法,其特征在于载体是不锈钢的或涂覆有不锈钢。

22. 权利要求 20 所述的方法,其特征在于使液态对苯二酚沉积在冷表面上,所述冷表面由传导性材料构成或涂覆有传导性材料,其是输送带、一个或多个转盘或旋转圆筒的形式。

23. 权利要求 22 所述的方法,其特征在于将圆筒放置在熔化对苯二酚中,所述熔化对苯二酚放置在进料槽中,并通过浸渍在圆筒上发生沉积。

24. 权利要求 22 所述的方法,其特征在于液态对苯二酚的进料在圆筒上通过涂布辊进行,所述涂布辊本身供有熔化对苯二酚,或通过靠重力倾注或通过泵进行。

25. 权利要求 22 所述的方法,其特征在于圆筒转速在 0.5 至 20 转 / 分钟变化。

26. 权利要求 22 所述的方法,其特征在于圆筒保持在 20℃ 至 80℃ 的温度下。

27. 权利要求 22 所述的方法,其特征在于通过在夹套中的水的循环或通过向圆筒内部喷水来冷却圆筒。

28. 权利要求 22 所述的方法,其特征在于所述方法包括下列步骤:

- 使进行成型操作的室中无氧,
- 将液态对苯二酚在圆筒上沉积成膜,所述圆筒保持在 20℃ 至 80℃ 的温度,
- 将对苯二酚在圆筒上保持足够长时间,以使其凝固,
- 使用任何合适的手段回收凝固的产物。

29. 权利要求 22 所述的方法,其特征在于使用刮削圆筒和分离产物层的刮刀来回收成型的对苯二酚,所述对苯二酚是通过任何已知的手段回收在回收罐中。

30. 权利要求 1 所述的方法,其特征在于对所获得的薄片进行分级操作,以使得可获得颗粒尺寸更均匀的分布。

31. 权利要求 30 所述的方法,其特征在于操作在叶片式或带条式造粒机中进行。

纯化的对苯二酚和其成型的制备方法

[0001] 本发明的主题是纯化的对苯二酚和成型的制备方法。

[0002] 本发明目标在于提供不含由它的制备和成型方法而产生的杂质的对苯二酚。

[0003] 根据一个实施方案,本发明提供使得可以获得高纯度对苯二酚和成型的方法。

[0004] 对苯二酚(或 1,4-二羟基苯)是在许多应用领域作为在弹性体中的阻聚剂或抗氧化剂或作为合成中间产物而广泛使用的产品。另一种应用领域是摄影。由此可见,其是主要产品。

[0005] 根据市场的要求,要求不同的纯度。

[0006] 这是因为,尽管工业对苯二酚(也就是说包括少许杂质,以便将操作成本最小化)满足于某些应用,但其它应用尤其是摄影要求非常高的纯度。

[0007] 由此,对苯二酚必须满足在某些情况下可以是相当严格的高纯度的要求。

[0008] 产生的问题是,对苯二酚不容易纯化,因为对苯二酚是氧化敏感性产品,并且可快速产生有色的分解产物。

[0009] 在根据本发明待纯化的粗对苯二酚中,主要存在对苯二酚,也就是说,至少存在 90%重量的对苯二酚,其余部分由待除去的杂质组成。优选地,粗对苯二酚包含至少 96%重量的对苯二酚。

[0010] 实际上,除去极低含量的杂质是非常困难的。

[0011] 此外,难度由于杂质的性质而增加。因为存在对苯二酚异构体且连苯三酚也存在于待除去的杂质中,因此待分离的化合物具有相似的挥发性。

[0012] 实际上,对于本领域技术人员来说,将存在于待除去的杂质混合物中的连苯三酚分离存在问题。这是因为连苯三酚是比对苯二酚更加容易热分解的化合物,并且它的分解产生有颜色杂质。

[0013] 此外,取决于应用,要求颗粒尺寸、流动性或溶解速率方面的不同物理化学特征。

[0014] 目前,商业上可以得到由小的和脆的针状体形成的粉末形式的对苯二酚。由此导致的缺点是细粉末的存在,这在所述粉末的贮存和操作期间产生形成粉尘的问题。

[0015] 事实上,由于爆炸的危险,对苯二酚粉尘对于环境并非没有危害,而且对于人而言,这种物质对眼睛和呼吸道具有刺激性,并且当它与后者接触时,还可以对皮肤产生刺激性。

[0016] 由此,市场要求具有高纯度而不具有与粉末的处理有关的问题的对苯二酚。

[0017] 对苯二酚的合成路线之一在于苯酚与过氧化氢进行羟基化反应,尤其是在均相或多相酸催化剂的存在下。

[0018] 因此,如根据 FR 2 071 464,可使用强质子酸,即在水中表现出小于 0.1、优选小于 -1 的 pKa 的酸。

[0019] 作为强质子酸的例子特别可提及的是硫酸,氯磺酸,高氯酸或磺酸例如甲磺酸、三氟甲磺酸、甲苯磺酸或苯酚磺酸。

[0020] 作为质子酸催化剂的其它例子,可提及的是磺酸树脂并且更特别是以各种商标名出售的树脂。特别可提及下面的树脂: Temex 50, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst

36 和 Dowex 50W。

[0021] 上述树脂由携带官能团的聚苯乙烯主链构成,所述官能团是磺酸基(sulfonic group)。在通常是有机过氧化物的活化催化剂的作用下通过苯乙烯和二乙烯基苯的聚合获得该聚苯乙烯主链,这产生交联的聚苯乙烯,随后用浓硫酸或盐酸/硫酸对其进行处理,产生磺化苯乙烯/二乙烯基苯共聚物。

[0022] 还可采取磺酸树脂,该树脂是苯酚/甲醛共聚物并且在芳环上携带甲磺酸基团,例如以名称 Duolite Arc 9359 出售的树脂。

[0023] 其它商购的树脂也是合适的,并且可提及的是携带磺酸基团的全氟化树脂以及更特别是 Nafion,该 Nafion 是四氟乙烯和全氟[2-(氟磺酰基乙氧基)丙基]乙烯基醚的共聚物。

[0024] 作为其它适合于羟基化处理的催化剂,可提及的是铁 II 和铜 II 络合物(FR 2 121 000, USSR 1 502 559) 和任何其它 Fenton 型催化剂。

[0025] 制备对苯二酚的其它方法包括非均相催化剂。因此,可使用酸性钛硅质岩(titanium silicalite)(或钛硅质岩-1)型沸石或 TS-1 型的铁硅质岩型沸石(FR 2 489 816),钛硅质岩 MEL 型沸石(EP 1 131264)或 MFI 型的 titanozeosilite(EP 1 123 159)。还可使用 MCM-22 沸石(FR 2 856 681)。

[0026] 在这样的羟基化反应结束时,获得混合物,该混合物主要包含不定比例的邻苯二酚(如 1,2-二羟基苯)和对苯二酚,并且还包含很少量的各种副产物,所述不定比例通常具有约 0.25-4.0 的邻苯二酚/对苯二酚重量比,所述副产物特别是间苯二酚(1,3-二羟基苯)和连苯三酚(1,2,3-三羟基苯),含量通常为 0.5-4.0 重量%,该百分数是相对于形成的对苯二酚和邻苯二酚的量进行表示的。

[0027] 获得可变组成的混合物,该混合物以重量计包含 20-80%邻苯二酚、80-20%对苯二酚、0.1-2%间苯二酚和 0.1-2%连苯三酚。

[0028] 典型地,获得以重量计包含 50-80%邻苯二酚、20-50%对苯二酚、0.1-2%间苯二酚和 0.1-2%连苯三酚的混合物。

[0029] 为了从这种类型的粗混合物中分离对苯二酚,目前已知的一种方法在于蒸馏所述混合物,使得可获得作为蒸馏顶部产物的邻苯二酚(其在混合物中是最易挥发的化合物)和作为蒸馏底部产物的“粗对苯二酚”、即主要包含对苯二酚且具有少量杂质(特别是间苯二酚和连苯三酚,以及另外可能的未通过蒸馏除去的痕量邻苯二酚)的混合物。

[0030] 从该粗对苯二酚开始,本发明提供可具有非常高的纯度、且以使得可以避免与粉末操作有关的问题的形式存在的对苯二酚。

[0031] 现在已经发现,且正是该内容构成了本发明的主题:即纯化的对苯二酚的制备方法从粗对苯二酚开始成型为薄片形式,所述粗对苯二酚主要包含对苯二酚和少量的杂质,该少量杂质至少包含间苯二酚、连苯三酚和痕量的邻苯二酚,其特征在于该方法包括下列步骤:

[0032] - 通过蒸馏来纯化粗对苯二酚的步骤,包括:

[0033] (A) 拔顶蒸馏,其中将粗对苯二酚 HQ^0 注入到蒸馏塔中,且在其中将间苯二酚作为蒸馏顶部产物、任选地连同所有或部分的其它轻杂质除去,由此在塔底部回收包含对苯二酚和重杂质的粗混合物 M;和

[0034] (B) 尾部蒸馏,其中将步骤 (A) 获得的粗混合物 M 注入到蒸馏塔中,且其中在塔底部将连苯三酚、任选地连同所有或部分的其它重杂质除去,由此在塔顶部回收纯化形式的对苯二酚 (HQ) ;

[0035] - 将在蒸馏出口获得的纯化的对苯二酚成型的步骤,该步骤通过将后者在由热传导材料制成或涂覆有热传导材料的载体上沉积成膜,而后通过将载体调到合适的温度来使其凝固,然后使用任何合适的手段来回收薄片形式的凝固对苯二酚。

[0036] 由此,本发明提供通过蒸馏后立刻进行成型将纯化连接在一起的方法。

[0037] 这样的结果是,可以不对对苯二酚进行通常成型所要求的另外的熔化操作。本发明方法使用直接从蒸馏得到的对苯二酚,避免可能的分解和随后可能出现的着色。

[0038] 与其它成型技术比较,例如描述在 EP-A 1 556 322 中的造粒技术,本发明提供的方法简单并且投资费用比较低。

[0039] 所获得的对苯二酚具有高纯度,并且可以容易地处理。

[0040] 根据本发明方法,在本发明方法的第一步骤中,将粗对苯二酚纯化。

[0041] 根据本发明方法的第一步骤,可以纯化粗对苯二酚 (HQ⁰),所述粗对苯二酚 (HQ⁰) 主要包含至少 90% 重量比例的对苯二酚和小于 10% 重量的少量杂质,其中同时存在的杂质包括:

[0042] (i) 具有比对苯二酚低的蒸发温度的杂质,在下文指的是“轻杂质”,尤其包括间苯二酚,优选作为轻杂质中的主要杂质;和

[0043] (ii) 具有比对苯二酚高的蒸发温度的杂质,在下文指的是“重杂质”,尤其包括连苯三酚,优选作为重杂质中的主要杂质。

[0044] 根据本发明,本发明方法的纯化步骤包括拔顶蒸馏 (A) 和尾部蒸馏 (B)。

[0045] 本发明人已经发现,使用上面的连续蒸馏步骤 (A) 和 (B) 使得可以获得对苯二酚的有效纯化,同时可以除去非常低量的杂质,所述杂质包括间苯二酚和连苯三酚类型的比对苯二酚挥发性大的化合物和比对苯二酚挥发性小的化合物的混合物。

[0046] 在这里,应注意,本发明方法可用于处理包含约 0.5 至 4% 重量、例如 0.5 至 2% 重量这样低的杂质的粗对苯二酚,以便最后得到通常包含小于 4000ppm、最通常小于 3000ppm 杂质的纯化的对苯二酚。

[0047] 更具体地说,根据本发明的纯化尤其可以用于制备高纯度对苯二酚,所述高纯度对苯二酚包含含量小于 2500ppm、典型地至多约 2000ppm、优选至多约 1500ppm、且更优选至多约 1000ppm、实际上甚至更少的杂质。

[0048] 在分离方面所产生的问题特别难以解决的情况下,特别是考虑到待分离的各种化合物具有非常相似的相对挥发性这样的事实,这种分离效率的可能性证明是相对出人意外的。

[0049] 另外,对苯二酚具有高的熔点 (172.5°C) 和甚至在减压下非常高的蒸发点 (在 500 毫巴下为 258°C ;在 100 毫巴下为 208°C)。

[0050] 还更加出人意料地证明,虽然对苯二酚对热分解敏感以及虽然在步骤 (A) 和 (B) 的整个蒸馏中必须将对苯二酚维持在 170-220°C 的温度,但这些步骤仍然可有效进行并同时限制对苯二酚的热分解现象,对苯二酚的热分解能够形成苯醌类型的有色分解产物。

[0051] 在该上下文中,本发明人已特别证明步骤 (A) 和 (B) 可有效进行且同时限制在蒸

馏塔中的停留时间,由此可非常大地抑制热分解现象。

[0052] 通过限制蒸馏塔中氧的存在,例如在惰性气氛中进行操作时,这些分解现象还可另外得到进一步避免。

[0053] 此外,在根据本发明的纯化条件下,在可能形成来自醌类型的对苯二酚的热分解的有色产物的情况下,本发明人的研究已经可以使得在用于步骤(B)的尾部蒸馏的塔的底部基本上与连苯三酚一起回收后者。

[0054] 根据本发明,也已经发现,可以在蒸馏操作期间有效地除去连苯三酚和由其分解产生的杂质。

[0055] 如上所述,由于对苯二酚的蒸馏是在高温下进行的,因此连苯三酚至少部分地分解而产生有色杂质。

[0056] 担心的是,在步骤(B)中,在具有对苯二酚的蒸馏顶部产物中将再次遇到有色杂质。

[0057] 根据本发明,已经发现连苯三酚及其分解形成的杂质保留在蒸馏底部产物中且因此可有效地与对苯二酚分离。

[0058] 本发明提供使得可除去各种杂质的纯化方法,该方法是既有效又经济的。

[0059] 根据本发明方法的步骤(A)和(B)处理的粗对苯二酚HQ⁰的确切组成可以在相当大的程度上变化,然而,本发明方法证明,对于相对于粗对苯二酚的总重量包含96至99.5%重量的对苯二酚和约0.5至4%重量的杂质、例如0.5至2%重量、特别是1至2%重量的粗对苯二酚是特别有利的。

[0060] 典型地,根据本发明处理的粗对苯二酚HQ⁰包含0.1至2%重量例如0.2至1%重量的轻杂质(具有比对苯二酚低的汽化点),包括间苯二酚。该间苯二酚通常是轻杂质中的主要杂质,相对于轻杂质的总重量,轻杂质通常包含至少50%重量的间苯二酚,例如至少70%重量,特别是至少80%重量,尤其是至少90%重量,实际上更多。除了间苯二酚之外,存在于粗对苯二酚HQ⁰中的轻杂质可以特别包含邻苯二酚。

[0061] 此外,在粗对苯二酚HQ⁰中,重杂质(具有比对苯二酚更高的汽化点)的量通常是0.1至2%重量,例如0.2至1%重量。这些重杂质尤其包括连苯三酚,通常作为主要重杂质,通常与其它重杂质、特别是焦油或对苯二酚的热解产物例如醌组合。由此,相对于重杂质的总重量,重杂质通常包含至少50%重量的连苯三酚,例如至少70%重量,实际上甚至至少80%重量,尤其是至少90%重量,或更多。

[0062] 根据具体实施方案,由在本说明书中的上述类型的酸催化剂的存在下通过过氧化氢对苯酚进行羟基化而获得的反应混合物、通过蒸馏基本上除去邻苯二酚之后获得或者能够获得根据步骤(A)和(B)被处理的粗对苯二酚HQ⁰。

[0063] 相对于粗对苯二酚的总量,适合于本发明方法的粗对苯二酚HQ⁰以重量计包含:

[0064] -96至99.5%的对苯二酚,

[0065] -0.1至2%、优选0.2至1%的间苯二酚,

[0066] -0.1至2%、优选0.2至1%的连苯三酚,

[0067] -任选痕量形式的邻苯二酚,典型地小于500ppm(0.05%)含量,优选小于100ppm(0.01%)含量。

[0068] 无论根据本发明方法处理的粗对苯二酚HQ⁰的确切性质如何,蒸馏步骤(A)和(B)

在下面列出的条件下有利地进行。

[0069] 拔顶蒸馏步骤 (A) 的目标在于除去间苯二酚, 优选通过将它们携带至塔顶部而基本上除去存在于粗对苯二酚 HQ^0 中的所有轻杂质, 以便在塔底回收主要包含对苯二酚和重杂质的粗混合物 M, 其不含轻杂质, 尤其是间苯二酚。

[0070] 应注意, 在塔顶部除去杂质通常伴有少许对苯二酚离开, 因此其没有被回收在步骤 (B) 所使用的粗混合物 M 中。为了限制步骤 (A) 中的对苯二酚的这种损失, 尤其可以改变步骤 (A) 中所使用蒸馏塔的理论塔板数目和回流比, 由此典型地可以在本方法中获得小于 2% 的比例 (损失的对苯二酚 / 混合物 M 中的对苯二酚), 例如在 0.2 至 1%, 尤其是在 0.3 至 0.7%。

[0071] 在步骤 (A) 的蒸馏塔中, 粗对苯二酚 HQ^0 的进料流速可以在相当大的程度上变化, 尤其是根据对于最后纯化的对苯二酚所希望的塔和流速而选择的比例。没有限制的意思, 可以简单地规定为可以以最高 3000kg/h、实际上最高 5000kg/h 的进料流速运行。典型地, 可以使用约 100 至 3000kg/h 的流速。

[0072] 在步骤 (A) 中, 引入粗对苯二酚 HQ^0 的进料点通常基本上在蒸馏塔的中间高度, 即步骤 (A) 的塔的精馏区与步骤 (A) 的塔的抽出 (‘epuisement’) 区的体积比通常在 25:75 至 75:25, 更优选在 30:70 至 70:30, 例如在 40:60 至 60:40。术语“精馏区”本文理解为, 与“抽出区”对比, 位于包含进料点的水平面上面的步骤 (A) 的蒸馏塔的内部容积, “抽出区”相当于该水平面下面的内部塔容积。

[0073] 可以有利地将步骤 (A) 的蒸馏塔顶部出来的料流 (主要包含待除去的轻杂质和少量对苯二酚) 部分地转向, 以便根据回流技术再注入到蒸馏塔中。可以通过回流比来对再注入到塔中的料流量进行定量, 回流比定义为在塔顶部出口有效出来的流速与塔顶部再注入到塔内部的材料流速的比例。在步骤 (A) 的拔顶蒸馏塔中, 这种回流比有利地在 300 至 2000, 典型地在 400 至 1500, 例如在 500 至 1000。

[0074] 此外, 步骤 (A) 所使用的塔的理论塔板数目有利地至少是 20, 优选至少 30, 例如在 30 至 50。

[0075] 此外, 对苯二酚在步骤 (A) 的塔中的停留时间优选小于 1 小时, 优选小于 45 分钟, 且更优选小于 30 分钟, 其通过限制后者受到高温的时间而使得可以尤其抑制对苯二酚的热分解现象。尽管这样, 这种停留时间通常保持至少等于 10 分钟, 例如至少 15 分钟, 特别是为了使得可以在步骤 (A) 中有效分离轻杂质。由此在步骤 (A) 中获得分离和抑制热分解之间的良好折衷, 停留时间典型地在约 15 至 30 分钟。

[0076] 步骤 (A) 之后的步骤 (B), 就其本身而言, 由尾部蒸馏构成, 所述尾部蒸馏的目标在于除去存在于拔顶蒸馏结束时获得的粗混合物 M 中的连苯三酚, 优选基本上除去所有的重杂质。在步骤 (B) 中, 与步骤 (A) 相反, 将杂质送到塔底, 且就是在塔顶部以纯化形式回收对苯二酚。

[0077] 同样, 对塔底除去杂质伴有一部分对苯二酚在塔底离开。

[0078] 因此, 并非混合物 M 中所有的对苯二酚都在塔顶部被回收。为了限制对苯二酚在步骤 (B) 中的蒸馏塔底部的该损失, 尤其可以改变步骤 (B) 的蒸馏塔的回流比和理论塔板数目, 由此可以典型地在步骤 (B) 中获得小于 2% 的比例 (损失的对苯二酚 / 在纯化的对苯二酚中回收的对苯二酚), 例如在 0.2 至 1%。

[0079] 在步骤 (B) 中,引入来自步骤 (A) 的塔底的粗混合物 M 的进料点通常基本上在蒸馏塔的中间高度。典型地,对于步骤 (B) 的塔,精馏区与抽出区的体积比在 25:75 至 75:25,更优选在 30:70 至 70:30,例如在 40:60 至 60:40。同样,术语“精馏区”理解为,与“抽出区”对比,位于包含进料点的水平面上面的步骤 (B) 的蒸馏塔的内部容积,“抽出区”相当于该水平面下面的塔的内部容积。

[0080] 此外,如在步骤 (A) 中,在步骤 (B) 中操作有利地在回流下进行,即,通过转向在步骤 (B) 的蒸馏塔顶部出来的包含纯化的对苯二酚的一部分料流,以便将该料流再注入到蒸馏塔中。在步骤 (B) 的尾部蒸馏的塔中的回流比有利地在 1 至 15,典型地在 3 至 12,例如在 4 至 10,该回流比定义为在塔顶部出口有效出来的流速与从塔顶部再注入到塔中的材料的流速的比例。

[0081] 此外,步骤 (B) 所使用的塔的理论塔板数目有利地至少等于 20,优选至少等于 30,例如在 30 至 50。

[0082] 在步骤 (B) 中,控制对苯二酚在蒸馏塔中的停留时间是尤其重要的。

[0083] 此外,在步骤 (B) 的塔中,为了防止产物的热分解,通常有利的是选择小于 1 小时的停留时间,更有利的是小于 30 分钟。然而,为了在步骤 (B) 中获得重杂质的有效分离,通常优选对苯二酚在步骤 (B) 的塔中的停留时间至少为 10 分钟,例如在 15 至 30 分钟。

[0084] 更通常地,应注意步骤 (A) 和 (B) 在使得可蒸馏对苯二酚的条件下进行,这特别意味着它们可在足以使对苯二酚以液态或气态存在的温度下进行。这表示在进行蒸馏步骤 (A) 和 (B) 的装置中避免存在任何低于 170°C (对苯二酚的凝固温度) 的冷点,该冷点的存在可能导致对产品和 / 或对蒸馏质量有害的塔结垢 (fouling) 现象,实际上甚至导致其中产品满实 (set solid) 的现象,这可使工艺必须完全停工并进行高花费操作用以清洗设备。为此目的,为了安全,对于用于步骤 (A) 和 (B) 的蒸馏塔的所有内部区域通常优选最少 175°C 的温度和优选至少 180°C 的温度,例如至少 185°C。大部分区域高于这些温度,以便获得蒸馏所需要的对苯二酚的蒸发,然而该温度典型地保持低于 220°C。

[0085] 作为一般规则,为了获得所需的高温,在不存在冷点的条件下,有利地使用夹套塔并同时使达到约 180-220°C 温度的热交换流体循环。作为合适的热交换流体、特别可提及的是,羧酸的重酯例如邻苯二甲酸辛酯,芳基醚例如二苯醚和 / 或二苄醚,联苯,三联苯,其它任选进行部分氢化的聚苯,石蜡油和 / 或环烷油,或一些油蒸馏残余物。

[0086] 此外,希望尽可能避免在根据本发明使用的装置和外部环境之间建立热桥,以便预防任何热损失风险。

[0087] 此外,由于所使用的高温,通常希望在步骤 (A) 和 (B) 的蒸馏步骤中避免氧的存在,这特别是为了避免任何对苯二酚分解为苯醌。为此,有利地在基本不含氧的惰性气氛中进行这些步骤,例如在氮气或在氩气下,优选氮气,这特别是考虑到其低成本。

[0088] 另外,特别为了避免必须加热到过高温,各个步骤 (A) 和 (B) 的蒸馏有利地在减压下进行;这些在步骤 (A) 和 (B) 的蒸馏塔中相同或不同的压力典型地为 50-100 毫巴,例如 60-90 毫巴。步骤 (A) 和 (B) 的操作压力可相同或不同。

[0089] 步骤 (A) 和 (B) 的蒸馏可有利地按照连续模式进行,特别是在拔顶蒸馏塔的入口以恒定流速将待处理的粗对苯二酚 HQ⁰ 注入。然而,将其按照分批模式进行没有问题。

[0090] 无论它们的确切实施方案如何,步骤 (A) 和 (B) 最后在步骤 (B) 的塔顶部得到纯

化的对苯二酚 HQ, 浓缩之后以液态获得。

[0091] 根据本发明方法获得的纯化的对苯二酚包含极低含量的杂质, 通常小于 4000ppm、通常小于 3000ppm 的杂质。

[0092] 根据具体实施方案, 本发明方法可以用于制备高纯度对苯二酚, 典型地包含小于 2500ppm 杂质, 优先小于 2000ppm 杂质。

[0093] 这种高纯度对苯二酚有利地包含小于 2000ppm 的轻杂质, 例如间苯二酚或邻苯二酚 (痕量), 轻杂质的该含量优选小于 1500ppm, 例如在 1000 至 1500ppm, 且更优选在 300 至 1000ppm。重杂质的含量就其自身而言有利地优选小于 500ppm, 优选小于 300ppm, 例如在 20 至 200ppm。

[0094] 因为间苯二酚和连苯三酚的含量可分别下降至到 300ppm 和 20ppm 并且邻苯二酚不再可通过分析检测到, 因此本发明的方法的该步骤使得可有效地除去杂质。

[0095] 在成型之前, 希望具有可获得的贮存罐, 在该贮存罐中保持液态的对苯二酚。

[0096] 由此, 所述贮存罐保持在 175℃ 至 190℃ 的温度, 优选在 178℃ 至 185℃。

[0097] 通过在夹套中的合适的蒸汽或热交换流体的循环, 有利地进行加热。作为热交换流体的例子, 可以参考上述那些。

[0098] 将贮存罐保持在惰性气氛中, 优选在氮气气氛下。

[0099] 根据本发明方法, 在本发明方法的第二步骤中, 进行纯化的对苯二酚的成型。

[0100] 更具体地说, 使对苯二酚成型为薄片形式的特征在于包括下列步骤:

[0101] - 将液态对苯二酚在载体上沉积成膜, 所述载体由热传导材料制成或涂覆有热传导材料,

[0102] - 将载体调到合适的温度, 使对苯二酚凝固,

[0103] - 使用任何合适的手段回收薄片形式的凝固产物。

[0104] 根据本发明的优选实施方案, 预先从进行成型操作的室中除去氧。

[0105] 因此, 液态对苯二酚的成型是在无氧的气氛中进行的。根据本发明的一个实施方案, 在室中建立惰性气体气氛。可以使用稀有气体, 优选氩气, 但通常优选使用氮气, 这是由于它的成本较低。

[0106] 一旦惰性气氛已经建立, 将液态对苯二酚在合适的载体上沉积成膜。

[0107] 根据本发明的方法, 将液态对苯二酚在载体上沉积成膜, 所述载体由热传导材料制成或涂覆有热传导材料。

[0108] 对于材料的选择, 可以使用不与对苯二酚反应的任何材料。

[0109] 此外, 由于该材料具有导热性能, 有利地选择具有至少 10W/m. K 热导率的金属, 优选 15 至 400W/m. K。应注意, 上限不表示任何关键性质。

[0110] 可以尤其提及的与符合上述特征的、完全适合于本发明方法实施的材料的例子是不锈钢。

[0111] 有利地选择不锈钢, 例如奥氏体钢, 且更尤其不锈钢 304、304 L、316 或 316 L。

[0112] 使用的钢具有至多 22% 重量、通常在 6 至 20% 重量、优选在 8 至 14% 重量的镍。

[0113] 304 和 304 L 钢具有 8 至 12% 重量变化的镍含量, 316 和 316 L 钢具有 10 至 14% 重量变化的镍含量。

[0114] 这种钢是工业上通常使用的。

[0115] 对于奥氏体钢的定义,可以参考Robert H. Perry等人的著作[Perry's Chemical Engineers' Handbook,第六版(1984),23-44页]。

[0116] 本发明的方法是使用装置进行的,该装置使得可以将液态对苯二酚在由传导材料构成的或涂覆有传导材料的冷却表面上凝固,其可以是输送带、一个或多个转盘或旋转圆筒的形式。

[0117] 装置的配合(proportion)在本领域技术人员的能力范围内。

[0118] 输送带的特征可以广泛地变化。因此,长度可以例如在50cm至2m,宽度在1至5m。至于带的向前行进速度,可以有利地在1m/min至20m/min变化。

[0119] 通过控制对苯二酚的进料速度和带的向前行进速度来确定薄片的厚度。

[0120] 至于转盘,它们的直径通常在150至400mm。

[0121] 它们的转速优选在5至50转/分钟进行选择。

[0122] 根据本发明的第一个选择性的形式,利用通过喷嘴的喷涂,且更通常利用溢出系统,使液态对苯二酚沉积在带或一个或多个转盘上,所述溢出系统包含连续充有液态对苯二酚的加料槽,使得对苯二酚溢出,对苯二酚靠重力下落在带或转盘上。

[0123] 通过有利地在20℃至80℃温度进行冷却使对苯二酚凝固。

[0124] 通常将冷水喷在没有覆盖对苯二酚的带的内面上,从而提供冷却。

[0125] 关于转盘,它们通常由夹套构成,在夹套中将以合适温度引入的冷却液、优选水进行循环。

[0126] 使用刮板,回收薄片形式的对苯二酚。

[0127] 根据优选的该方法的另一种选择性的形式,将液态对苯二酚沉积在旋转圆筒上。

[0128] 圆筒具有可以广泛变化的直径。

[0129] 因此,直径可以在0.15至2.5m的范围,优选1至1.5m,并且长度可以变化,例如,在0.25至5m,优选0.5至2m。

[0130] 可以以许多方式给圆筒进料。

[0131] 如果将圆筒放置在例如1至10cm的液态对苯二酚中,所述液态对苯二酚放在进料槽中,并通过浸渍在圆筒上发生沉积。

[0132] 圆筒转动,并且带走通过冷却在圆筒上凝固的产物的薄层。

[0133] 圆筒以根据所希望的薄片厚度和进料温度而选择的速度转动。

[0134] 转速提高,层将变得较薄。

[0135] 液态对苯二酚的进料可以通过涂布辊在圆筒上进行,所述涂布辊本身供有液态对苯二酚。

[0136] 进料还可以通过重力倾注或通过泵在圆筒上进行。

[0137] 通过夹套中的水循环或通过圆筒内部喷水来冷却圆筒。

[0138] 根据本发明方法的特征,优选将圆筒保持20℃至80℃的温度,且更优选在30℃至80℃。

[0139] 圆筒转速有利地在0.5至20转/分钟、优选在3至6转/分钟变化。

[0140] 将对苯二酚在圆筒上保持足够长时间,以使其凝固。

[0141] 随后,使用任何合适的手段回收所成型的对苯二酚,且更尤其使用刮削圆筒和分离产品层的刮刀,所述对苯二酚是利用任何已知的手段回收的,例如靠重力回收在回收罐

中。

[0142] 因此,制备对苯二酚的薄片的本发明方法的优选实施方案包括下列步骤:

[0143] - 使进行成型操作的室中无氧,

[0144] - 将液态对苯二酚在圆筒上沉积成膜,所述圆筒保持在 20℃至 80℃的温度,

[0145] - 将对苯二酚在圆筒上保持足够长时间,以使其凝固,

[0146] - 使用任何合适的手段回收凝固的产物。

[0147] 根据本发明方法,薄片形式的高纯度对苯二酚符合如下给出的特征。

[0148] 更具体地说,以具有小片形状的大颗粒外观提供对苯二酚;这些颗粒被认为是“薄片”。

[0149] 小片颗粒相当于平面中由高度变化的外形所限定的普通形状,其或多或少可以是正方形、长方形、圆形或椭圆形。

[0150] 各种不同形状的薄片内接在平行六面体内,具有下面的具体尺寸。

[0151] 长度通常在 0.5 至 6cm、优选在 1 至 3cm 变化。

[0152] 宽度就其自身而言,在 0.5 至 3cm 范围,优选在 0.5 至 1.5cm。

[0153] 对 20 个随机抽取的薄片样品进行测量。

[0154] 通过使用刻度尺的测量来测定长度和宽度。

[0155] 上述平行六面体具有远远小于其它两个维度(宽度和长度)的三个维度之一(厚度)。

[0156] 在厚度方面,它在 400 微米至 1500 微米,优选在 500 至 750 微米。

[0157] 通过使用卡尺或 Palmer 装置测量厚度。

[0158] 应注意,对于一些颗粒,具有上面所给出的限制以外的尺寸不是不可能的。

[0159] 图 4 表示使用数字相机拍的图片,其显示根据本发明所获得对苯二酚的薄片类型的形态。

[0160] 应该强调,这些大分子颗粒具有轮廓鲜明的边缘。

[0161] 图 5 表示使用数字相机拍的图片,其具有商购的对苯二酚粉末晶体的针状体的形态。

[0162] 图 6 表示同样使用数字相机拍的图片,其显示本发明产品的更好的全视图(借助于图片上所显示的较小的放大倍数)。

[0163] 所获得的对苯二酚的一个特征是与粉末形式外观比较具有极低的细粒含量。

[0164] 将细粒的含量定义为具有小于 100 微米尺寸的颗粒的百分比重量。

[0165] 根据本发明,认为通过 100 微米筛目尺寸的筛的颗粒是细粒。

[0166] 细粒的含量小于 3%重量,优选在 0.7 至 1.5%重量,且更优选在 0.7 至 1%重量。

[0167] 作为指标,具体说明的是细粒的尺寸在 1 微米至 100 微米范围,中值粒径在 20 至 30 微米。

[0168] 将中值粒径进行定义以使 50%重量的颗粒具有大于或小于中值粒径的直径。

[0169] 通过对比,将提及的是,粉末形式的对苯二酚细粒的含量是约 20%重量,这意味着细粒(或粉尘)含量除以 10,实际上甚至除以 20。

[0170] 为了限定所获得的对苯二酚的颗粒尺寸,还限定了具有小于 2.5mm 尺寸的颗粒、也就是说通过具有 2.5mm 筛目尺寸的筛的颗粒的百分比重量。

[0171] 该含量通常在 20 至 40% 重量。

[0172] 通过对比,将提及的是,粉末形式的对苯二酚颗粒 100% 小于 2.5mm。

[0173] 对苯二酚薄片具有可或高或低的密度。薄片的(松散)堆积密度优选至少 0.4g/cm³,更优选在 0.4 至 0.6g/cm³,通常在 0.45 至 0.55g/cm³。

[0174] 薄片的(拍实)堆积密度优选至少 0.5g/cm³,且更优选在 0.5 至 0.8g/cm³,且通常在 0.6 至 0.7g/cm³。

[0175] 密度是对未干燥的产品、根据欧洲药典标准[第 1 卷,256(2004),第五版]测量的,唯一不同在于用 1 升试验试样替代 250ml 试验试样。

[0176] 尽管所获得的对苯二酚具有使得其承受磨损的物理形式,但保持了与随后使用相适合的溶解速率。

[0177] 因此,薄片的溶解速率根据所述薄片的厚度而变化。

[0178] 为了获得最后浓度 4.8% 重量对苯二酚溶液而需要的一定量的薄片在水中的溶解速率根据薄片的厚度在 10 至 30 分钟变化。

[0179] 这些测量对应于在于下列的试验:即测量在保持为环境温度(20℃)的且保持搅拌例如使用具有 4 个弯曲叶片的旋浆式搅拌器的水中溶解所述的量而需要的时间。

[0180] 为了测定薄片在丙烯酸中的溶解速率,进行相似的试验。

[0181] 试验在于对为了溶解一定量的薄片所需要的时间进行限定,所述一定量的薄片是为了获得最后对苯二酚在丙烯酸中的浓度为 2% 重量而需要的。

[0182] 根据薄片的厚度,该速度在 30 分钟到 1 小时的范围。

[0183] 在相同条件下测量的对苯二酚粉末在水和丙烯酸中的溶解速率分别是 9 分钟和 20 分钟。

[0184] 应注意,根据本发明所成型的对苯二酚的溶解时间稍微增加,但考虑到另外获得的益处,该增加是使用者可接受的。

[0185] 本发明不排除在成型步骤之后使得可将所获得的薄片进行分级的另外步骤。

[0186] 因此,可以将薄片引入到例如使得可以减小颗粒尺寸的叶片式或带条式造粒机(bar granulator)中,以便在三维方向具有更均匀分布,并因此获得各向同性颗粒形式的对苯二酚。

[0187] 应该理解术语“各向同性颗粒”是指具有三个相等维度(dimension)的颗粒。

[0188] 获得的颗粒接近立方体形状,并且具有可以在 400 至 1500 微米变化的侧边,优选在 500 至 750 微米。

[0189] 因此,薄片可以用作生产各向同性颗粒形式的对苯二酚的中间产物。

[0190] 由此获得的对苯二酚具有增加的密度。

[0191] 根据另一个更具体的方面,本发明的另一个主题是实施本发明方法的装置,该装置使得可获得纯化的对苯二酚的薄片。

[0192] 该装置,其通常以工业尺寸的装置形式来提供,包括:

[0193] - 第一蒸馏塔,其适合于根据上述步骤(A)的粗对苯二酚 HQ⁰ 的拔顶蒸馏,其经设计以便在塔顶部除去间苯二酚且在塔底回收包含大部分对苯二酚和重杂质的混合物;和

[0194] - 第二蒸馏塔,其适合于上述步骤(B)的尾部蒸馏,其入口与第一塔的塔底连通,经设计以便在塔底除去存在于来自第一蒸馏塔的塔底的粗混合物中的连苯三酚,且以便在

塔顶部获得纯化形式的对苯二酚；

[0195] - 使得可以将蒸馏出口获得的纯化的对苯二酚成型为薄片形式的装置，包括由热传导材料制成或涂覆有热传导材料的载体，其可以是结合有旋转圆筒冷却载体且回收对苯二酚薄片的手段的旋转圆筒形式。

[0196] 在该装置中，两个蒸馏塔有利地具有本说明书中的上述优选的特征。尤其是，优选塔是带有夹套的塔，其通过上述类型的热交换流体加热。

[0197] 至于成型装置，将其有利地放入配备有使得可以提供惰性气氛、优选氮气的手段的室中。

[0198] 将利用下述的说明、参考附图更加详细地阐明本发明，其中：

[0199] 图 1 是根据本发明所使用的普通装置的图示，所述装置用于实施蒸馏步骤 (A) 和 (B) 以及对来蒸馏的对苯二酚进行成型的步骤。

[0200] 图 2 是使用本发明的具体可选择的方式的装置的图示，根据该图，从例如来自苯酚的羟基化反应的混合物开始，制备纯化的对苯二酚，所述苯酚的羟基化通过过氧化氢，在强质子酸类型催化剂的存在下进行。

[0201] 图 3 是使得可以在旋转圆筒上成型对苯二酚的装置的图示。

[0202] 在说明本发明方法的普通原理的图 1 中，将粗对苯二酚 $HQ^0(11)$ 引入到第一蒸馏塔 (10) 中：塔 (10) 的进料优选基本上位于塔的中间高度，所述粗对苯二酚 $HQ^0(11)$ 是对苯二酚、包括间苯二酚的轻杂质和包括连苯三酚的重杂质的混合物。

[0203] 在塔 (10) 中进行的拔顶蒸馏 [步骤 (A)] 导致在塔 (10) 顶部除去料流，在图 1 中用 (I) 表示，所述料流包含间苯二酚和任选地其它轻杂质，以及少许对苯二酚。随后将来自该塔顶部的这种料流 (I) 进行处理、回收利用或除去，尤其在燃烧器中处理。将在塔 (10) 顶部出来的料流 (12) 部分地转向 (13)，以便再注入到塔 (10) 中，通常在塔顶部侧面，以便在塔中提供回流，建立该回流尤其是为了改善分离效率。

[0204] 同时，在塔 (10) 底部，获得粗混合物 M(14)，其包含对苯二酚和重杂质，可能具有痕量的轻杂质，该轻杂质没有在前述步骤期间提取。将这种粗混合物 M 引入到第二蒸馏塔 (20) 中，该塔 (20) 的进料优选基本上在中间高度。对来自塔 (10) 的粗混合物 M 在该塔 (20) 中进行步骤 (B) 的尾部蒸馏。

[0205] 在塔 (20) 中，一方面，蒸馏产生纯化的对苯二酚 HQ 的分离，所述纯化的对苯二酚在塔 (20) 顶部回收且在浓缩之后获得，为液态形式，另一方面，产生在图 1 中用 (II) 表示的料流 (24) 的分离，该料流 (24) 包含连苯三酚和任选的其它重杂质（以及少量的对苯二酚），其在塔 (20) 底部排出。随后将在塔 (20) 底部出来的料流 (II) 进行处理、除去或回收利用。同样，有利的是，通过转向一部分料流 (22) 来建立回流 (23)，特别是为了提高重杂质的分离效率。

[0206] 在塔 (20) 的顶部获得纯化的对苯二酚 (22)，其基本上不再包含进入冷凝器之后已经液化的杂质。

[0207] 随后在成型之前，将这种液态和纯化的对苯二酚贮存在贮存罐 (25) 中，所述贮存罐 (25) 在惰性气氛下和以液态保持。

[0208] 在图 2 中，上述类型装置用于处理 HQ/PC 混合物的更复杂的方法中，该类型的 HQ/PC 混合物是在通过过氧化氢、在催化剂的存在下通过苯酚的羟基化结束时而获得的，这种

HQ/PC 混合物主要包含邻苯二酚 (PC) 和对苯二酚和少量的轻杂质 (间苯二酚) 和重杂质 (连苯三酚)。

[0209] 这种 HQ/PC 混合物 (31) 进料到目的是在塔顶部基本上除去邻苯二酚 (32) 的第一蒸馏塔 (30)。同样,有利的是,通过转向一部分料流 (32) 来建立回流 (33)。在塔 (30) 顶部获得纯化的邻苯二酚 (32)。

[0210] 无论塔 (30) 中的蒸馏的实施方案如何,在塔 (30) 底部获得粗对苯二酚 HQ⁰ (34),其主要包含对苯二酚 (典型地在 96 至 99.5%) 和具有少量杂质、也就是约 0.1 至 2% 的轻杂质 (间苯二酚和痕量邻苯二酚),和约 0.1 至 2% 的重杂质 (主要是连苯三酚)。

[0211] 随后将该粗对苯二酚 HQ⁰ 在塔 (110) 中进行拔顶蒸馏处理,其中在塔 (110) 顶部以在图 2 中用 (I) 表示的料流形式除去轻杂质 (间苯二酚和痕量邻苯二酚)。将在塔顶部 (112) 出来的料流部分转向 (113),以便再注入到塔 (110) 中而提供回流。在塔 (110) 底部回收粗混合物 (114),其包含对苯二酚和重杂质 (主要是连苯三酚)。

[0212] 将由此获得的粗混合物引入到塔 (120) 中,优选基本上在中间高度。在该塔中,进行尾部蒸馏,引起在塔 (120) 顶部回收纯化的对苯二酚 HQ (122),有利的是具有回流 (123)。就其自身而言,在塔 (120) 底部以在图 2 中用 (II) 表示的料流 (124) 的形式除去重杂质。

[0213] 由此,在塔 (122) 的出口,获得液态的纯化的对苯二酚,随后将其贮存在贮存罐 (125) 中,在惰性气氛下且以液态保持。

[0214] 随后将其输送到成型装置 (40),例如由图 3 代表,该装置使得可以最后回收薄片形式的对苯二酚。

[0215] 由此,在存在于反应介质中的两个主要组成部分 (邻苯二酚和对苯二酚) 的分离和纯化 (由此提高价值) 形式中,图 2 所示的方法可有使得有效分离,所述反应介质是由在强质子酸类型的酸催化剂的存在下通过过氧化氢对苯酚的羟基化而产生的。这种方法可以连续进行。该方法的本具体实施方案构成了本发明的特定主题。

[0216] 在图 3 中,通过在旋转圆筒 (41) 上凝固熔化的对苯二酚来获得对苯二酚薄片,所述旋转圆筒 (41) 在室 (42) 中由不锈钢 (316) 制成,在所述室 (42) 中,通过引入氮气 (43) 而建立贫氧气氛。使载有对苯二酚蒸汽的气体沿着用于处理气体 (44) 的装置的方向从室中排出。

[0217] 通过将水喷到圆筒的内面 (45) 上来调节圆筒的温度。在冷却水和产物之间没有直接接触。

[0218] 将来自贮存罐 (25) 或 (125) 的液态对苯二酚引入到进料罐 (46) 中,通过在其中热交换液体进行循环的夹套来调节所述进料罐温度。将圆筒浸渍到熔化的对苯二酚中,且由于它的旋转,在它的外表面携带走熔化产品 (47) 的膜。

[0219] 一与冷金属接触,该产品膜逐渐凝固,在刮板 (48) 上成型为固体,所述刮板以薄片 (49) 的形式将固体从圆筒上分离。

[0220] 将由此获得的薄片收集在螺旋输送机 (50) 的槽中,从室中将它们除去。

[0221] 本发明方法使得可以从粗对苯二酚开始、用简单和经济的方法获得容易加工的纯化的对苯二酚。

[0222] 此外,根据本发明获得的对苯二酚具有极低含量的热解产物,例如醌,特别是当避免加热的对苯二酚与氧的任何接触来进行该方法时。这种分解产物的低含量由所获得的纯

化的对苯二酚基本上不存在着色而反映出,其具有白色外观。通过所述对苯二酚水溶液、典型地在环境温度下制备 5%重量溶液的比色分析,可以更确切地测量对苯二酚的着色。对于本发明的纯化的对苯二酚,可以获得 20 至 200Hazen 的低比色指标,优选 20 至 100Hazen。

[0223] 需要具体说明的是,对于固态对苯二酚,在本文中给出的各种重量百分数,是根据干燥直到达到恒重为止之后的干燥产物进行表示的。

[0224] 通过示例而非限定性质的方式给出本发明的实施方案。

[0225] 实施例:

[0226] 1. 粗对苯二酚的纯化:

[0227] 将连续使用的图 1 所表示的装置用于纯化粗对苯二酚,其相对于粗对苯二酚的总重量,以重量计包含 0.6%的间苯二酚和 0.7%的连苯三酚。

[0228] 将该混合物引入到第一蒸馏塔 (10) 中,恒定进料流速 100kg/h。

[0229] 所使用的塔 (10) 具有下列特征:

[0230] - 理论塔板数目 :30

[0231] - 塔顶部温度 :202℃

[0232] - 工作压力 :87mbar

[0233] - 回流比 :600

[0234] 对苯二酚在塔 (10) 中的停留时间估计是 25 分钟。

[0235] 在塔 (10) 的顶部获得包含间苯二酚的料流 (I),该间苯二酚具有 1kg/h 的流速。

[0236] 将在第一塔 (10) 的底部获得的粗混合物引入到其中的第二塔 (20),就其自身而言在下列条件下使用:

[0237] - 理论塔板数目 :30

[0238] - 塔顶部温度 :201℃

[0239] - 工作压力 :73mbar

[0240] - 回流比 :7

[0241] 对苯二酚在塔 (20) 中的停留时间估计是 30 分钟。

[0242] 在塔 (20) 底部的包含连苯三酚的料流 (24) 具有 1kg/h 的流速。

[0243] 在塔 (20) 的顶部获得纯化的对苯二酚 HQ,该对苯二酚以 98kg/h 的流速出来。

[0244] 该对苯二酚包含小于 2000ppm 的间苯二酚和小于 200ppm 的连苯三酚。

[0245] 由此其具有 99.78%重量的纯度。

[0246] 所获得的对苯二酚具有 30Hazen 的着色。

[0247] 在成型之前,将在塔 (22) 顶部回收的纯化的对苯二酚 HQ 贮存在贮存罐 (25) 中,所述贮存罐 (25) 保持在氮气气氛下和在 178℃至 185℃温度下,该温度是通过贮存罐所提供的夹套中的热交换流体的循环提供的。

[0248] 2. 纯化的对苯二酚的成型:

[0249] 在如下所述装置中进行纯化的对苯二酚的成型步骤,并通过图 3 进行图解表示。

[0250] 通过在旋转圆筒 (41) 上凝固熔化的对苯二酚来获得对苯二酚薄片,所述旋转圆筒 (41) 由不锈钢 (316) 在其中通过引入氮气 (43) 而建立贫氧气氛的室 (42) 中制成。使载有对苯二酚蒸气的气体沿着用于气体 (44) 的处理的装置的方向从室中排出。

[0251] 通过将水喷到内面 (45) 上来调节圆筒的温度。在冷却水和产物之间没有直接接

触。

[0252] 将来自图 1 所示的贮存罐 (25) 的液态对苯二酚引入进料罐 (46) 中, 通过在其中热交换液体进行循环的夹套调节其温度。将圆筒浸渍到熔化的对苯二酚中, 且由于它的旋转, 在它的外表面携带走熔化产物 (47) 的膜。

[0253] 一与冷金属接触, 该产物的膜逐渐凝固, 在刮板 (48) 上成型为固体, 所述刮板以薄片 (49) 的形式将其从圆筒上分离。

[0254] 将由此获得的薄片收集在螺旋输送机 (50) 的槽中, 从室中将它们除去。

[0255] 液态对苯二酚的成型在圆筒上进行, 该圆筒具有 0.75m^2 的表面积 (长度 = 0.48m ; 直径 = 0.50m)。

[0256] 操作条件如下:

[0257] - 圆筒的转速:

[0258] $V = 2 \text{ 转 / 分钟}$,

[0259] - 冷却水的温度: $T_w = 60^\circ\text{C}$,

[0260] - 圆筒在熔化产物中的浸渍深度: $D = 25\text{mm}$,

[0261] - 熔化产物的温度: $T_p = 180^\circ\text{C}$ 。

[0262] 获得的薄片具有 0.95mm 的厚度, 产量为 98kg/h 。

[0263] 通过具有 100 微米 筛目尺寸的筛的颗粒的 % 重量是 0.8% 。

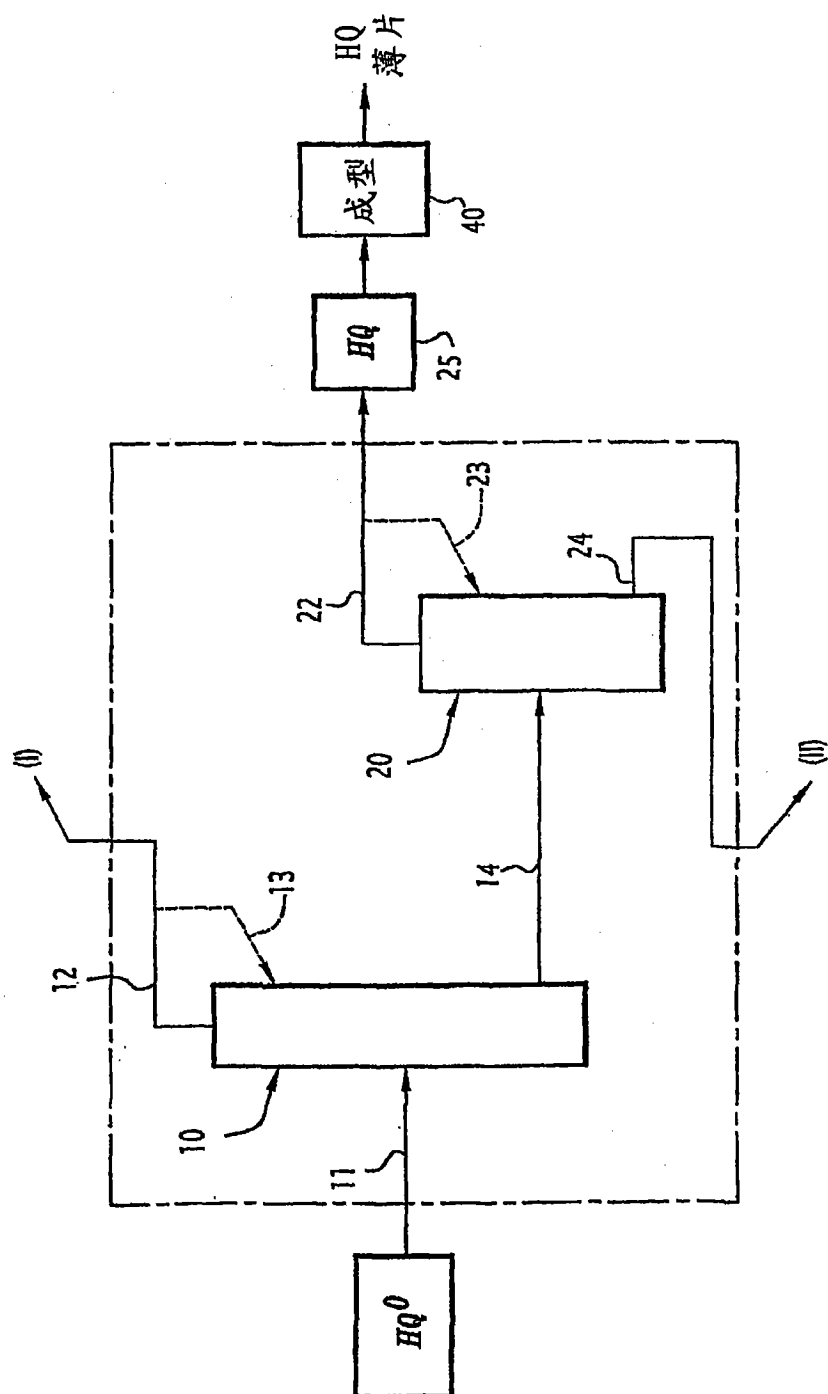
[0264] 松散的堆积密度 (g/cm^3) 是 0.52 。

[0265] 拍实的堆积密度 (g/cm^3) 是 0.70 。

[0266] 在 20°C 在水中的溶解时间 (制备 4.8% 重量的溶液) 是 21 分钟 。

[0267] 在 20°C 在丙烯酸中的溶解时间 (制备 2.0% 重量的溶液) 是 45 分钟 。

[0268] 图 4 的图片举例说明了根据本发明所获得的产物的形态。图 6 给出了所获得的产物的全视图。



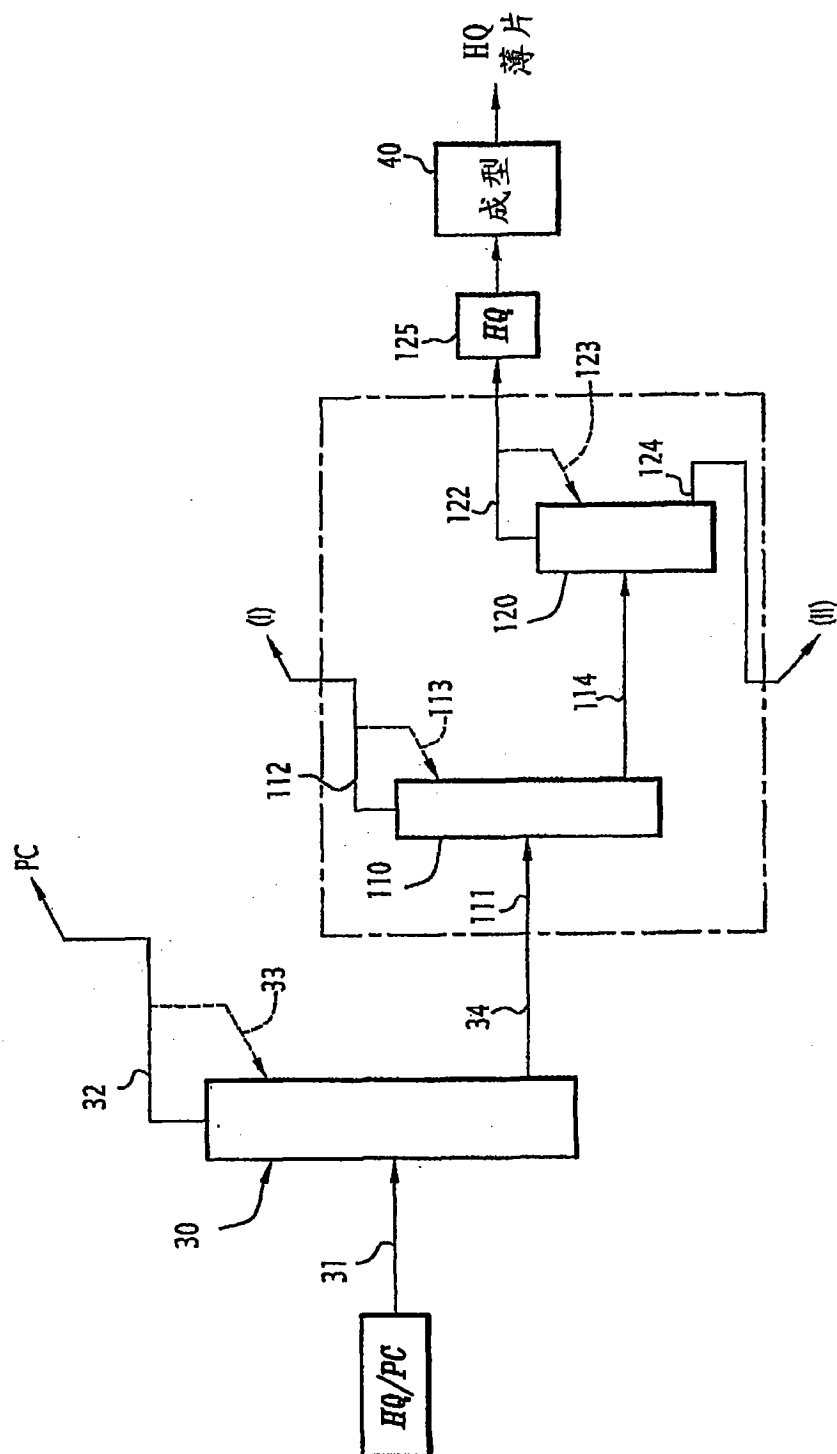


图 2

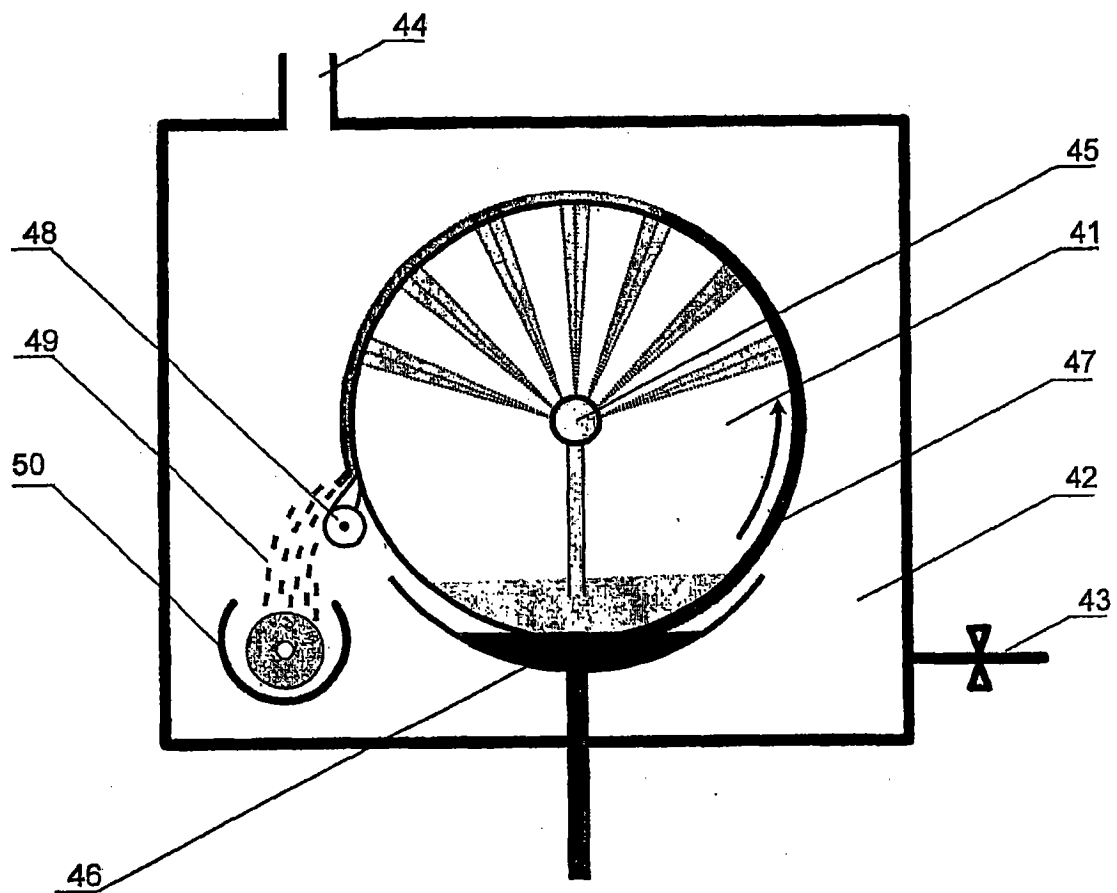


图 3



图 4



图 5

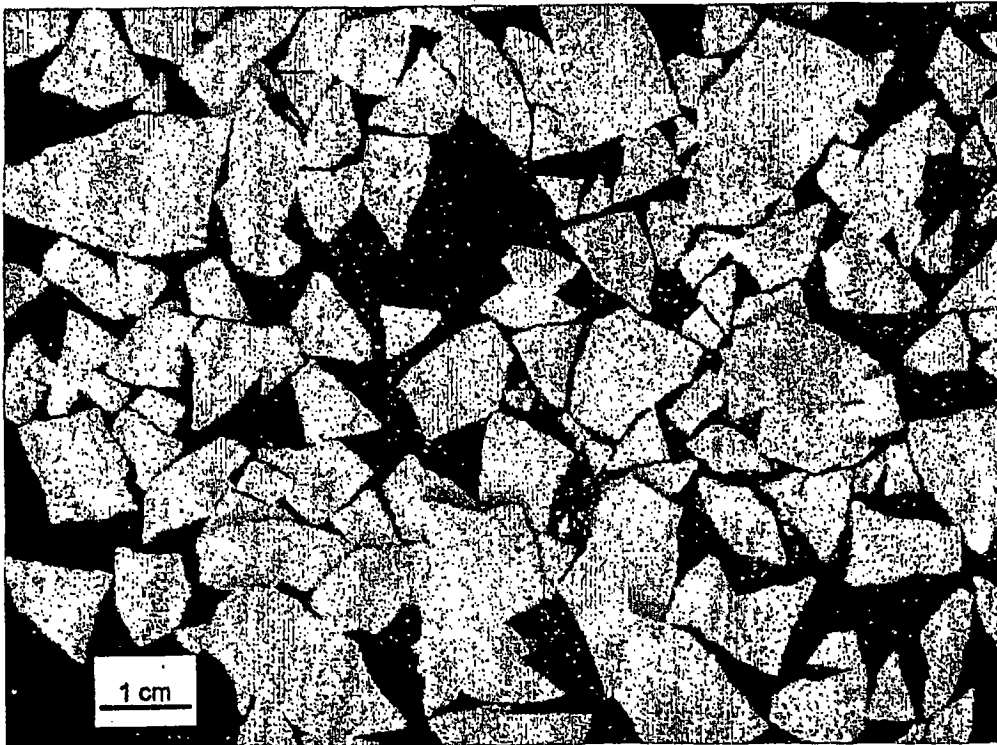


图 6