

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 39/04 (2006.01)

C07C 37/82 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03810075.4

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 100349842C

[22] 申请日 2003.1.30 [21] 申请号 03810075.4

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 6 [33] US [31] 09/683,956

[86] 国际申请 PCT/US2003/002774 2003. 1. 30

[87] 国际公布 WO2003/076377 英 2003. 9. 18

[85] 进入国家阶段日期 2004. 11. 4

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 约翰·W·富尔默 尼廷·韦什

普拉莫德·孔巴

杰奥布·L·奥伯霍尔策

R·乔西·马哈林盖姆

[56] 参考文献

US5414154A 1995. 5. 9

审查员 宋 蕾

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

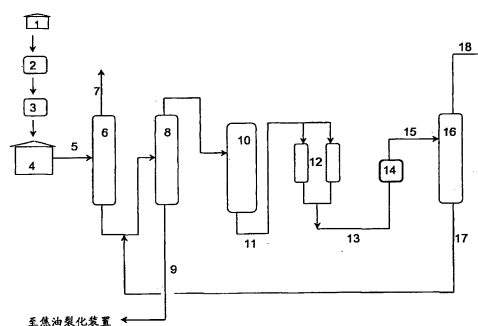
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

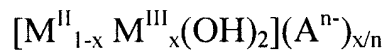
苯酚的生产与纯化

[57] 摘要

提供了一种通过使酚类溶剂与水滑石型材料 (HTM) 接触而从酚类溶剂中分离磺酸化化合物的方法。该方法可以应用在将异丙苯转化为苯酚的常规工业方法中, 以除去产物苯酚中的磺酸化化合物。还提供了一种将异丙苯转化为苯酚而生产纯化苯酚的过程和装置。在异丙苯转化为苯酚时, 苯酚中通常含有羰基型的杂质。在磺酸阳离子交换树脂催化剂 (IER) 存在下, 苯酚与羰基型杂质反应, 产生可能含有磺酸化化合物的反应产物。反应产物与 HTM 接触, 以减少可能存在的磺酸化化合物的量, 并产生纯化的含酚物流。用常规的分选技术如蒸馏法可将纯化的含酚物流进一步纯化。



1. 从苯酚溶剂中分离磺酸化合物的方法，该方法包括将苯酚溶剂与阴离子交换材料接触，所述阴离子交换材料包含分子式为



的层状双氢氧化物，或其水合物， M^{II} 是二价金属阳离子， M^{III} 是三价金属阳离子，A是电荷为n-的层间阴离子，x是0.12-0.8，从而产生磺酸化合物的量减少的纯化的含酚产物。

2. 权利要求1的方法，其中 M^{II} 选自碱土金属阳离子，或其与其它二价金属阳离子的组合。

3. 权利要求2的方法，其中碱土金属阳离子是镁阳离子。

4. 权利要求1的方法，其中 M^{III} 选自IIIA主族金属阳离子，或其与其它三价金属阳离子的组合。

5. 权利要求4的方法，其中IIIA主族金属阳离子是铝阳离子。

6. 权利要求1的方法，其中阴离子A选自 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 、或者是它们的组合。

7. 权利要求1的方法，其中阴离子A是 CO_3^{2-} 。

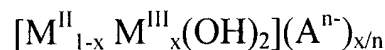
8. 权利要求1的方法，其中x是0.2-0.33。

9. 生产苯酚的方法，包含下列步骤：

转化异丙苯，产生含有羰基型杂质的粗苯酚；

在离子交换树脂催化剂存在下，粗苯酚与任何羰基型杂质反应，产生含有磺酸化合物的反应产物；

使反应产物与阴离子交换材料接触，降低存在的磺酸化合物的量，并产生纯化的含苯酚物流，所述阴离子交换材料包含分子式为



的层状双氢氧化物，或其水合物， M^{II} 是二价金属阳离子， M^{III} 是三价金属阳离子，A是电荷为n-的层间阴离子，x是0.12-0.8。

10. 权利要求9的方法，其中，离子交换树脂催化剂是磺酸阳离子交换树脂。

11. 权利要求9的方法，其中 M^{II} 选自碱土金属阳离子，或其与其它二价金属阳离子的组合。

12. 权利要求 11 的方法，其中碱土金属阳离子是镁阳离子。

13. 权利要求 9 的方法，其中 M^{III} 选自 IIIA 主族金属阳离子，或其与其它三价金属阳离子的组合。

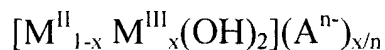
14. 权利要求 13 的方法，其中 IIIA 主族金属阳离子是铝阳离子。

15. 权利要求 9 的方法，其中阴离子 A 选自 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 、或者是它们的组合。

16. 权利要求 9 的方法，其中阴离子 A 是 CO_3^{2-} 。

17. 权利要求 9 的方法，其中 x 是 0.2-0.33。

18. 一种将异丙苯转化为苯酚的方法，其中产生含有磺酸化化合物的粗苯酚物流，所述方法包含粗苯酚物流与阴离子交换材料的接触步骤，所述阴离子交换材料包含分子式为



的层状双氢氧化物，或其水合物， M^{II} 是二价金属阳离子， M^{III} 是三价金属阳离子，A 是电荷为 n- 的层间阴离子，x 是 0.12-0.8。

19. 权利要求 18 的方法，其中 M^{II} 选自碱土金属阳离子，或其与其它二价金属阳离子的组合。

20. 权利要求 19 的方法，其中碱土金属阳离子是镁阳离子。

21. 权利要求 18 的方法，其中 M^{III} 选自 IIIA 主族金属阳离子，或其与其它三价金属阳离子的组合。

22. 权利要求 21 的方法，其中 IIIA 主族金属阳离子是铝阳离子。

23. 权利要求 18 的方法，其中阴离子 A 选自 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 、或者是它们的组合。

24. 权利要求 18 的方法，其中阴离子 A 是 CO_3^{2-} 。

25. 权利要求 18 的方法，其中 x 是 0.2-0.33。

26. 异丙苯转化为苯酚的装置，所述装置包含：

含异丙苯的容器；

与含异丙苯的容器相连的第一反应容器，其中在所述第一反应容器中，异丙苯被氧化生成异丙苯氢过氧化物混合物；

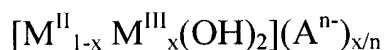
与第一反应容器相连的第二反应容器，其中在所述第二反应容器中，异丙苯氢过氧化物混合物被裂解生成粗裂解物混合物；

用于接收粗裂解物混合物而连接的分段，其中粗裂解物混合物被分离

成多个物流，而这些物流之一是含有羧基型杂质的含苯酚的粗苯酚物流；

用于接收粗苯酚物流并产生含有磺酸化化合物的反应产物而连接的离子交换树脂催化剂床；

用于接收反应产物而连接的阴离子床，所述阴离子床包含分子式为



的层状双氢氧化物，或其水合物， M^{II} 是二价金属阳离子， M^{III} 是三价金属阳离子， A 是电荷为 n - 的层间阴离子， x 是 0.12-0.8。

27. 权利要求 26 的装置，其中分离段是蒸馏装置。

28. 权利要求 27 的装置，其中分离段包括三个串联的蒸馏装置。

29. 权利要求 26 的装置，其中离子交换树脂催化剂是磺酸阳离子交换树脂。

30. 权利要求 26 的装置，进一步包括与阴离子交换床相连的第二分离段，其中来自阴离子交换床的纯化的含苯酚物流被分离成两个或更多的物流，而物流之一是比纯化的含苯酚物流纯度更大的苯酚物流。

31. 权利要求 30 的装置，其中第二分离段是蒸馏装置。

32. 权利要求 26 的装置，其中 M^{II} 选自碱土金属阳离子，或其与其它二价金属阳离子的组合。

33. 权利要求 32 的装置，其中碱土金属阳离子是镁阳离子。

34. 权利要求 26 的装置，其中 M^{III} 选自 IIIA 主族金属阳离子，或其与其它三价金属阳离子的组合。

35. 权利要求 34 的装置，其中 IIIA 主族金属阳离子是铝阳离子。

36. 权利要求 26 的装置，其中阴离子 A 选自 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 、或者是它们的组合。

37. 权利要求 26 的装置，其中阴离子 A 是 CO_3^{2-} 。

38. 权利要求 26 的装置，其中 x 是 0.2-0.33。

苯酚的生产与纯化

发明背景

本发明涉及苯酚的纯化方法，特别是，该方法是通过异丙苯氧化法联合的苯酚和丙酮生产线内产生的苯酚的纯化方法。

从异丙苯到苯酚的工业方法是公知的且包括两步合成：异丙苯空气氧化为异丙苯氢过氧化物(CHP)中间体，接着用酸分解(裂解)CHP 得到苯酚和丙酮作为主要产品。然而，除所需的产物外，所得的粗裂解产物混合物还含有一定量的各种副产物，包括 α -甲基苯乙烯、苯乙酮、枯基酚、未反应的异丙苯，和痕量的各种羰基型杂质，包括羟基丙酮、异亚丙基丙酮及醛。在随后的纯化步骤中，这些不需要的副产物和杂质必须用各种分离方法，包括萃取、蒸馏和催化化学处理等，从最终产物苯酚和丙酮中除去。

用常规的蒸馏方法，从苯酚中除去上面提到的羰基型杂质是特别困难的，对粗苯酚物流进行化学处理对于它们的有效除去是特别需要的。痕量的羰基型杂质，如羟基丙酮和异亚丙基丙酮，有生成颜色的倾向，它们在最终苯酚产物中的存在，即使是极微量，也致使它的质量不适用于苛刻的最终应用如双酚 A 和聚碳酸酯。

US3029294, US3454653, US5414154 和 US5502259 描述了用各种固体多相酸(heterogeneous acid)催化剂从羰基型杂质纯化苯酚，其中商业上最广泛使用的是一种酸性阳离子交换树脂如 Amberlyst 15(Rohm and Haas)或 Lewatit 2431(Bayer)。这些酸性离子交换树脂催化剂通常用作由磺酸化的聚苯乙烯和二乙烯苯交联构成的小聚合物珠的填充床，其既可以是 gellular 也可是大网络(macoreticular)型。

在这些催化处理方法中，使粗苯酚物流连续地通过保持在升高温度下的固体酸性离子交换树脂(IER)的固定床。物流中存在的痕量羰基型杂质，在这些条件下与苯酚反应，形成较高沸点的衍生物，随后通过常规的蒸馏，这些高沸点的衍生物能够很容易地从苯酚中除去。

通过促进缩合反应，这些阳离子 IER 处理方法，对于从苯酚中除去羰基物(carbonyl)通常是十分有效的。然而，在处理过程中，从固体 IER 催化剂中

沥滤出的极微小的磺酸片段(低聚物)污染了流出的苯酚物流。必须将这些酸性低聚污染物从苯酚中除去,否则它们将影响下游产物的质量,并造成设备腐蚀问题。

在目前的技术中,该低聚物沥滤(leaching)问题是用加入碱如氢氧化钠到 IER 处理的流出物流中来防止。所加的氢氧化钠碱溶解在苯酚物流中,中和了存在的痕量的酸性低聚物,且稳定了下游蒸馏物所产生的产物苯酚的颜色。然而,已经发现往苯酚物流中加入氢氧化钠或其他可溶性碱有下面的缺点:

强碱性的氢氧化钠除了与低聚物反应外,还与苯酚本身反应形成酚钠盐。必需回收该酚盐,否则将导致苯酚产量的下降;

酚钠盐可能引起热交换器表面结垢,造成停工和停产;以及

在随后的蒸馏过程中,酚钠盐可能污染最终产物苯酚,引起产物的质量和颜色较差。

US4847433, US4876395 介绍了另一种克服低聚物沥滤问题的方法,它是直接向工艺中加入一种固体碱性物质如碳酸钡,以清除酸性低聚物。然而,这种固体碱性试剂在苯酚物流中的溶解很差。结果,产生了非均相混和物,引起了如热交换器堵塞等下游加工问题。清除酸性低聚物的固定床方法明显比向工艺物流中加入如氢氧化钠或碳酸钡等碱性物质更优选。

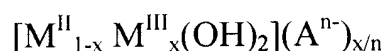
US4191843, US4766254 和 US5288926 提出将物流连续地通过固体碱性离子交换树脂的填充床,从苯酚物流中除去沥滤的酸性低聚污染物的另一种方法。这些聚合物树脂是由含胺或季铵活性基团的聚苯乙烯-二乙烯苯主链构成的。然而,这些阴离子交换树脂是昂贵的,且在大于 100°C 的操作温度下,它本身就是不稳定的。结果,它们的应用受到温度的限制,它们的有效使用寿命短,且它们必须被频繁更换,因而是昂贵的。还发现:由于这些阴离子交换树脂释放出它们自己的碱性(alkaline nature)低聚物,该低聚物污染了下游的工艺,引起产物质量问题,所以它们最终也是无效的。

US5008470 和 US5105026 介绍了另一种方法,用含钛和锆的两性固体无机材料的固定床,除去沥滤的酸性低聚污染物。这些弱碱性的吸附剂是昂贵的,而且由于它们的吸附容量十分有限,必须频繁更换。

因而,从预先已用阳离子交换树脂催化剂处理过的苯酚物流中,清除酸性低聚污染物的改良方法是需要的。

发明内容

已经发现,层状双氢氧化物(LDHs)能够被有效地用作碱性吸附剂,以从预先用离子交换树脂处理过的苯酚物流中清除酸性低聚污染物。这样,按照本发明,提供了从苯酚溶剂(phenolic solvent)中分离磺酸化合物的方法,它是通过将苯酚溶剂与层状双氢氧化物组分接触而进行的。优选的是,LDH 是分子式为



的水滑石类材料(HTM),或其水合物,其中 M^{II} 是二价金属阳离子, M^{III} 是三价金属阳离子, A 是电荷为 n- 的层间阴离子(interlayer anion), x 是 0.12-0.8。该方法可以用在将异丙苯转化为苯酚以从产物苯酚中除去磺酸化合物的常规工业方法中。还提供了将异丙苯转化为苯酚而生产纯化苯酚的方法和装置。在异丙苯转化为苯酚时,所得苯酚常含有羰基型杂质。在离子交换树脂催化剂(IER)存在下,苯酚和羰基型杂质进行反应,产生可能含有磺酸化合物的反应产物。反应产物与 HTM 接触,减少了可能存在的磺酸化合物的量,并产生含纯化苯酚的物流。含纯化苯酚的物流可以用常规的分选技术如蒸馏,而被进一步纯化。

附图说明

附图示出了本发明方法的实施方案的图示。

发明的详细描述

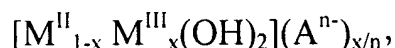
已经发现,层状双氢氧化物(LDHs)可以有效用作碱性吸附剂,用于从预先用这类组分如磺酸离子交换树脂处理过的含酚物流中,清除酸性低聚污染物。

LDHs 是一组层状阴离子粘土矿,它是由带正电荷的金属氢氧化物层组成的,在所述层间有阴离子和一些水分子。最普通的 LDHs 基于这样一些主族金属如 Mg 和 Al,及过渡金属如 Ni、Co、Cr、Zn 和 Fe 等的双氢氧化物。这些 LDHs 的结构类似于氢氧镁石 $[Mg(OH)_2]$,在氢氧镁石中镁离子被羟基八面体包围,所得的八面体共边,形成无数层(infinite layers)。在 LDHs 中,一些 Mg^{2+} 被三价阳离子如 Al^{3+} 同晶取代。这导致必须在层间插入阴离子来使电荷平衡的带正电荷的层。

已经发现在本发明的方法中特别有效的一种类型的 LDH 是合成固体水

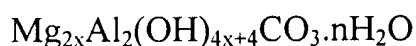
滑石型材料(HTM)。真正的水滑石是一种稀少的天然存在的矿石，它具有分子式为 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的理想单元，由通过边互连的镁和铝的氢氧化物八面体构成。而 Mg/Al 的比例可以从 1.7 到 4 之间改变，且各种其它的二价和三价离子可以取代 Mg 和 Al。此外，合成时，层间的阴离子可能被大量其它阴离子所取代。

水滑石型材料(HTMs)可以用通式表示：



或其水合物，其中 M^{II} 是二价金属阳离子， M^{III} 是三价金属阳离子，A 是电荷为 $n-$ 的层间阴离子， x 是 0.12-0.8。 x 的优选范围为 0.2-0.33。 M^{II} 优选选自碱土金属阳离子，或其与其它二价金属阳离子的组合。优选的是， M^{II} 是碱土金属阳离子，更优选是 Mg 阳离子。 M^{III} 优选单独选自 IIIA 主族金属阳离子，或是其与其它三价金属阳离子的组合。优选的是， M^{III} 是 IIIA 主族金属阳离子，更优选是铝阳离子。HTMs 可以用各种方法以较大的量工业合成。其制备也是公知的且描述于 Cavani, F. 等人，Cat Today, Vol. 11, No.2, p173 (1991) 和 US5358701、US5399329、US5507980、US6156696 和 US6313063 中。阴离子 A 优选选自 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 F^- 或者是它们的组合。阴离子 A 更优选是 CO_3^{2-} 。本领域普通技术人员应当理解，对于层间阴离子可以进行各种取代，包括但不限于简单的阴离子如 SO_4^{2-} 等，过渡金属阴离子如 CrO_4^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 等，有机金属阴离子、金属聚氧代阴离子 (polyoxoanions) 如 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ，及有机阴离子如长链脂族二羧酸盐。在现有技术中有进行这一取代的方法，且这样的取代产物在本发明范围内。

本发明中用的优选 HTMs 是氢氧化碳酸铝镁，其具有下列一般化学式：



如以商品名 Pural MG 由 Sasol-Condea 生产，以及以商品名 EXM 由 Sudchemie 生产。与常规的氧化铝的水合物 (pH 8-9) 相比，这些阴离子的镁水滑石有更高的碱性，且在煅烧后随着相应的吸附能力的增加，表面积也更高 (400°C: 200 m²/g)。通过增加 Mg/Al 比和/或加入不同于 OH^- 的阴离子，可以调节其碱性。例如，Mg/Al 比为 3 得到碱性更强的材料。并且，加入 Cl^- 代替 OH^- 可使材料的碱性降低，而加入 F^- 代替 OH^- 可使碱性更高。在高至 500°C 下这些 HTMs 都是热稳定的，给了它们一个很宽的应用温度范围。此外，为了在连续流动的填充床商业用途中有长催化寿命和吸附能力，可以将这些 HTMs

造粒，得到良好的机械强度性能。HTM 的形状和结构对本发明并不重要，可以根据制备方法的类型等而变化。但是，优选的是，粒径低于 5mm，粒径范围更优选为 1mm-3mm。HTM 粒子可以用常规技术如喷雾干燥、造粒、压片、成珠等来形成。可以使用粘结剂来帮助颗粒状的形成。此外，这些 HTMs 在水性和有机介质中均是稳定的，没有引起任何沥滤。

本发明提供了从苯酚溶剂中分离磺酸化化合物的方法，通过使苯酚溶剂与 HTM(上文定义的)接触，从而产生磺酸化化合物的量减少的纯化的含酚产物。纯化的含酚产物可以用常规的分选技术如蒸馏，吸附，萃取和相分离等进一步提纯。

本发明进一步提供了通过将异丙苯转化为粗苯酚而生产苯酚的方法。粗苯酚通常含有羰基型杂质。在离子交换树脂催化剂(IER)存在下，粗苯酚和任何羰基型杂质反应，产生可能含有磺酸化化合物的反应产物。IER 通常是磺酸阳离子交换树脂，但是也可以用如含磺酸基的聚硅氧烷等其它类型的催化剂。反应产物与 HTM(上文定义的)接触，减少了可能存在的磺酸化化合物的量，并产生了纯化的含酚物流。纯化的含酚物流，可以用常规的分选技术如蒸馏，吸附，萃取和相分离等进一步纯化。

本发明可以应用于将异丙苯转化为苯酚的常规工业方法中，其中产生可能含有磺酸化化合物的粗酚物流(CPS)。将含酸性低聚物如磺酸化化合物的粗酚物流与 HTM(如上文定义的)固体吸附剂在有效降低流出物酸性的条件下接触，可以高产率地产生高纯度的苯酚产物。在接触期间没有由苯酚形成讨厌的酚盐，且没有碱性低聚物从 HTM 沥滤出以污染粗酚物流。粗酚物流是 110-140°C 的热流出物物流，含有沥滤出的酸性低聚物，而此酸性低聚物是从用于从苯酚中除去羰基型杂质的离子交换催化剂处理步骤中产生。通常，离子交换催化剂是磺酸阳离子交换树脂催化剂。用 HTM 处理可以用固定填充床或浆料型(slurry type)应用而实施。固定床设计是优选的。在 HTM 处理后，可以通过常规的分选方法如蒸馏、吸附、萃取和相分离而回收高质量的最终产物苯酚。

本发明还提供了用于将异丙苯转化为苯酚的装置(facility)。该装置包括：含异丙苯的容器；与含异丙苯的容器相连的第一反应容器，其中在所述第一反应容器中，异丙苯被氧化生成异丙苯氢过氧化物(CHP)混合物；与第一反应容器相连的第二反应容器，其中在所述第二反应容器中，CHP 混合物被裂

解生成粗裂解物混合物；用于接收粗裂解物混合物而连接的分离段(separation section)，其中粗裂解物混合物被分离成多个物流，而这些物流之一是可能含有羰基型杂质的含苯酚的粗苯酚物流(CPS)；用于接收 CPS 并产生可能含有磺酸化化合物的反应产物而连接的离子交换树脂(IER)催化剂床；用于接收反应产物而连接的阴离子床。阴离子床包含 HTM(如上文所定义)。通过阴离子床后，反应产物所含的磺酸化化合物的量减少，并成为纯化的含酚物流。

分离段可以包括蒸馏装置、吸附装置、相分离装置、萃取装置或它们的组合。优选的是，分离段包含蒸馏装置。更优选的是，分离装置包含串联的三个蒸馏装置。

离子交换树脂催化剂(IER)优选是磺酸阳离子交换树脂。

设备也可以包括与阴离子交换床相连的第二分离段，其中纯化的含酚物流被分离成二或更多的物流，而物流之一是与纯化的含酚物流有更大纯度的苯酚物流。第二分离段可以包括蒸馏装置、吸附装置、相分离装置、萃取装置，或它们的组合。优选的是，第二分离段包含蒸馏装置。

现在更详细描述附图中示出的本发明方法的实施方案。通过常规的异丙苯到苯酚的连续流方法，新鲜的异丙苯 1 被氧化 2 为异丙苯氢过氧化物(CHP)，接着裂解 3(酸分解)以形成中和的粗裂解物混合物，该粗裂解物混合物含有苯酚、丙酮、未反应的异丙苯和形成的各种副产物包括如羟基丙酮和异亚丙基丙酮等“羰基型”杂质。然后，将储存在缓冲罐 4 中的该中和的粗裂解物混合物以物流 5 放出，以便通过蒸馏塔(6, 8, 10)进行进一步加工。从这三个蒸馏步骤可以连续产生：A) 粗丙酮物流 7, B) 焦油物流 9, 和 C) 粗苯酚物流 11。粗苯酚物流 11 由 97-99 重量%的苯酚组成，该苯酚中含有一定数量的痕量杂质，包括 100-200ppm 不能用常规的蒸馏从苯酚中除去的“羰基型”污染物。

接着将粗苯酚物流 11 连续通过几个含有聚合的磺酸阳离子交换树脂催化剂(IER)的固定床容器 12，所述阳离子交换树脂催化剂通过酸催化物流中存在的羰基型杂质与苯酚的反应形成高沸点衍生物如 2-甲基苯并呋喃，而以化学方法除去所述羰基型杂质。为了实现所需的羰基物至高沸点衍生物的 100%转化，必须采用相对高的温度。这些阳离子 IER 处理器的典型操作温度是 120-130°C。这些阳离子 IER 床可以以串联操作或并联操作而布置。

由于阳离子 IER 聚合树脂材料的热不稳定性，流出物流 13 含有从阳离子交换树脂连续沥滤出的磺酸低聚物。通过收集试样并定量测量其磺酸含量，可以使用标准酸碱滴定分析方法监测沥滤到流出物流 13 中的酸性低聚物的含量。

IER 处理过的粗酚物流 13 接着连续通过包含 HTM 固定床的阴离子床 14，该 HTM 通过中和除去酸性低聚物。用阴离子床 14 除去磺酸低聚物的效率可以用前面讨论过的相同的滴定分析方法分析阴离子床流出物流 15 来测定。

在系统中没有布置阴离子床的现有技术中，必须向物流 13/15 中加入 20wt% 的氢氧化钠溶液，以除去酸性低聚物。该方法是有问题的，因为氢氧化钠与所存在的苯酚反应生成讨厌的酚钠盐。在现有技术中，这些酚盐通过物流 17 循环进工艺中，最终污染了出口处的酚类焦油物流，物流 9，使它不适合无灰焚化。酚钠盐也弄脏了最终蒸馏塔 16 的再沸器(reboiler)，造成维修停工和停产。

本发明中，不含酸性低聚物的阴离子床处理过的流出物 15 进料到最终蒸馏塔 16 中，在该蒸馏塔 16 中，在固定床容器 12 中形成的高沸点衍生物通过物流 17，从最终产物苯酚(物流 18)中除去。产生了适于双酚和聚碳酸酯塑料最终用途的高质量最终产物苯酚。

现有技术中已经讨论过可以通过几种方法将 HTMs 进行再生。再生的一个优选方法包括用水洗涤 HTM 以除去痕量的苯酚，然后将 HTM 在氮气或空气中在 200°C-600°C 下加热，优选在 400°C 下加热。

提供下文的非限定性的例子，仅仅是为了举例说明的目的，不能解释为是对本发明范围的限制。

实施例 1

在从异丙苯到苯酚的常规工业方法中，将原材料异丙苯进行氧化形成异丙苯氢过氧化物，接着用硫酸催化剂将其分解，形成均相裂解产物混合物，该均相裂解产物混合物含有苯酚、丙酮、异丙苯、 α -甲基苯乙烯、苯乙酮、异丙基苯酚、水和各种痕量羰基型杂质包括羟基丙酮和异亚丙基丙酮。在催化剂硫酸被中和后，将所得的中和的裂解物收集在储罐中，按附图中所示的三塔蒸馏体系进行加工。在分离并除去粗丙酮物流和酚类焦油物流后，在第三蒸馏塔底部产生粗苯酚物流(物流 11)，通过气相色谱分析该粗苯酚物流有如下组成：

99.90wt%苯酚

0.02wt%羟基丙酮

0.06wt%异亚丙基丙酮

0.01wt%苯乙酮

0.01wt% α -甲基苯乙烯

将上文的粗苯酚混合物供应到如附图中所示的阳离子交换(IER)处理反应器 12, 其中进料中存在的羰基型组分(羟基丙酮和异亚丙基丙酮)通过它们与苯酚的酸催化的缩合反应, 被转化为高沸点衍生物。所用的 IER 催化剂树脂是 Bayer K2431 磺酸阳离子交换树脂。固定床阳离子 IER 处理反应器的操作条件是 115°C, 1.6WHSV 空速(space velocity)。在来自 IER 处理器的合并的经处理的流出物流(物流 13)上进行滴定分析, 发现了 83ppm 的磺酸低聚物。

将含 83ppm 酸性低聚物污染物的处理过的苯酚的物流 13, 通过固体阴离子吸附剂材料 HTM 的固定床 14。所采用的特定的 HTM 是 Sasol PuralMg70 材料, 含有 67wt% 的 MgO 和 33wt% 的 Al₂O₃, 具有 0.46ml/g 的孔体积和 2.0meq/g 的容量。将温度保持在 125°C。用滴定法以每小时时间间隔测定流出的阴离子床处理过的物流 15 的低聚物含量。在流出的物流中没有检测到磺酸低聚物, 显示出 100%的效率。

实施例 2

如实施例 1 那样制备并使用 IER 处理过的流出的苯酚物流, 但这次含有 105ppm 磺酸低聚物, 将其通过由 Sasol PuralMg70 材料组成的 HTM 吸附床 14。将温度保持在 140°C。用滴定法以每小时时间间隔测定流出的阴离子床处理过的物流 15 的低聚物含量。在流出的物流中没有检测到磺酸低聚物, 显示出 100%的效率。

实施例 3

如实施例 1 那样制备并使用 IER 处理过的流出的苯酚物流, 但这次含有 75ppm 的磺酸低聚物, 将其通过含有片状的 SudChemie T-2647 HTM 的阴离子吸附床 14。该材料含有在惰性粘结剂上的 35wt% 的 MgO HTM。将温度保持在 130°C, 且如实施例 1 那样通过滴定法测试阴离子床流出物 15。没有检测到酸性低聚物, 显示出 100%的效率。

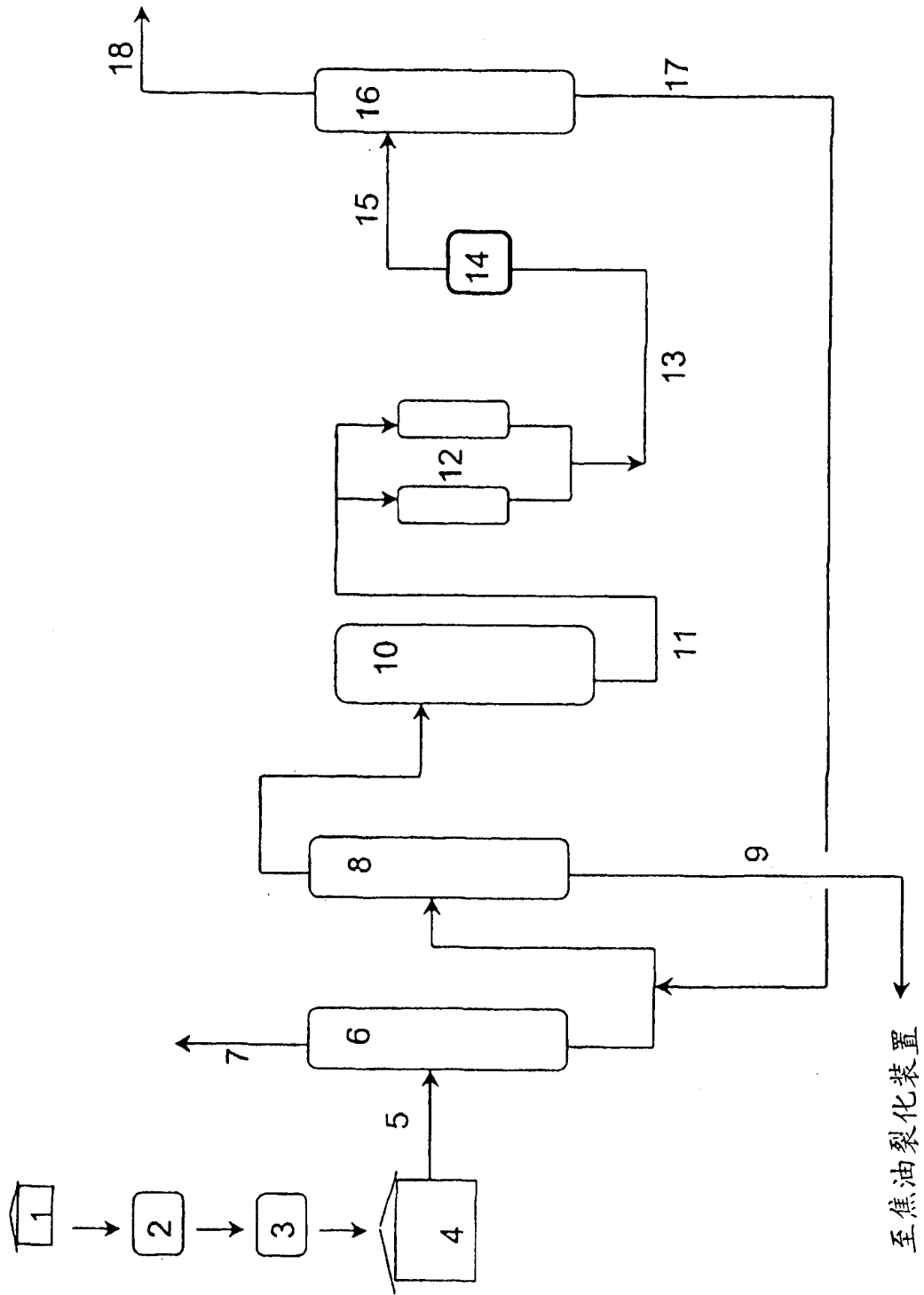


图 1