

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 39/04 (2006.01)

C07C 37/60 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310118691.7

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325455C

[22] 申请日 2003.11.28

[21] 申请号 200310118691.7

[30] 优先权

[32] 2002.11.28 [33] IT [31] MI2002A002522

[73] 专利权人 波利玛利欧洲股份公司

地址 意大利布林迪西

[72] 发明人 D·比安驰 R·伯特罗

R·布佐尼 A·瑟萨那 L·道罗

R·迪阿罗斯

[56] 参考文献

EP0958861A 1999.11.24

US4381973A 1983.5.3

EP0919531A 1999.6.2

Triphase catalysis over titanium – silicate molecular sieves under solvent – free conditions JOURNAL OF CATALYSIS, Vol. 178 No. 1 1998

审查员 周元

[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

代理人 任宗华

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

在循环副产物的情况下由苯制备苯酚的联合方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备苯酚的方法，包括：(1) 在三相反应体系中，在  $H_2O_2$ /苯之比为 10 – 70% 时，通过用过氧化氢直接氧化苯，连续制备苯酚；(2) 通过分馏，从来自氧化区(1) 的反应混合物中分离出苯酚和未反应的苯；(3) 通过碱性萃取，从来自尾馏分(2) 的混合物中分离出溶剂和由苯二醇组成的副产物；(4) 在水溶液中，在 250 – 500°C 和 1 – 100bar 的压力下，和在基于周期表的第 VIB 族元素或它们的混合物或第 VIII 元素或它们的混合物的催化剂存在下，通过用氢气加氢脱氧，在连续操作的情况下，将区(3) 获得的副产物转化成苯酚；(5) 将区(4) 获得的苯酚循环到蒸馏区(2)。

1. 一种制备苯酚的方法，它包括下述步骤：

(1) 在三相反应体系中，在  $H_2O_2$ /苯之比为 10-70% 下操作时，通过用过氧化氢直接氧化苯，连续制备苯酚，其中所述三相反应体系包括由苯和有机溶剂组成的第一液相，由水组成的第二液相，由基于钛硅氧化物 TS-1 的活化催化剂组成的固相；

(2) 通过分馏，从来自氧化区(1)的反应混合物中分离出苯酚和未反应的苯；

(3) 通过碱性萃取，从来自尾馏分(2)的混合物中分离出溶剂和由苯二醇组成的副产物；

(4) 在水溶液中，在 250-500°C 的温度下，在 1-100bar 的压力下，和在基于周期表的第 VIB 族元素或它们的混合物或第 VIIB 元素或它们的混合物的催化剂存在下，通过用氢气加氢脱氧，在连续操作的情况下，将区(3)获得的副产物转化成苯酚；

(5) 将区(4)获得的苯酚循环到蒸馏区(2)。

2. 权利要求 1 的方法，其中在三相反应体系中进行苯的直接氧化，所述三相反应体系包括用量相对于反应混合物为 5-50wt% 的水。

3. 权利要求 2 的方法，其中水的用量为 15-40wt%。

4. 权利要求 1 的方法，其中在三相反应体系中进行苯的直接氧化，所述三相反应体系包括由环丁砜组成的有机溶剂，其用量相对于反应混合物为 20-80wt%。

5. 权利要求 4 的方法，其中环丁砜的用量为 40-70wt%。

6. 权利要求 1 的方法，其中在基于钛硅氧化物 TS-1 的催化剂存在下，使用过氧化氢直接氧化苯，其中所述钛硅氧化物 TS-1 选自具有通式(I)结构的化合物：



其中  $x$  为 0.0001-0.04，其中所述催化剂的用量相对于苯为 2-60wt%，它是通过用氟离子和过氧化氢预处理而活化的。

7. 权利要求 6 的方法，其中  $x$  为 0.02-0.03。

8. 权利要求 6 的方法，其中催化剂用量相对于苯为 5-40wt%。

9. 权利要求 1 的方法，其中在苯的用量相对于反应混合物为 10-80wt%时进行直接氧化。

10. 权利要求 9 的方法，其中在苯的用量相对于反应混合物为 15-50wt%时进行直接氧化。

11. 权利要求 1 的方法，其中在 50-110°C 的温度下进行氧化反应。

12. 权利要求 11 的方法，其中在 70-100°C 的温度下进行氧化反应。

13. 权利要求 1 的方法，其中由苯二醇组成的被转化为苯酚的副产物在水溶液中的浓度为 5-60wt%。

14. 权利要求 13 的方法，其中苯二醇在水溶液中的浓度为 10-40wt%。

15. 权利要求 1 的方法，其中在氢气相对于苯二醇的摩尔比为 2-50 的情况下，用氢气进行加氢脱氧反应。

16. 权利要求 15 的方法，其中氢气相对于苯二醇的摩尔比为 5-30。

17. 权利要求 1 的方法，其中在基于第 VIB 族元素的催化剂和选自第 VIIB 族的元素和三价磷的助催化剂存在下进行加氢脱氧反应。

18. 权利要求 17 的方法，其中基于第 VIB 族元素的催化剂选自钼和钨，和助催化剂选自镍、钴、铁和钨。

19. 权利要求 1 的方法，其中在基于第 VIIB 族元素的催化剂和助催化剂存在下进行加氢脱氧反应，其中所述催化剂选自钴、钨、镍和铂，和助催化剂选自锌、铈、硒、锡、锗和铅。

20. 权利要求 1 的方法，其中在沉积到载体上的催化剂存在下进行加氢脱氧反应。

21. 权利要求 20 的方法，其中载体选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、结晶或无定形硅铝酸盐、具有通式  $F^{2+}R_2^{3+}O_4$  的结晶尖晶石，其中  $F^{2+}$  选自 Mg、Fe、Zn、Mn、Ni，和  $R^{3+}$  选自 Al、Fe、Cr 或它们的混合物。

22. 权利要求 17 或 20 的方法，其中在沉积到载体上的基于第 VIB 族元素的催化剂以及助催化剂存在下，进行加氢脱氧反应，其中相对于第 VIB 族元素，催化剂的浓度为 1-50wt%，和助催化剂的浓度为 0.1-100 原子%。

23. 权利要求 19 或 20 的方法，其中在沉积到载体上的基于第 VIII B 族元素的催化剂以及助催化剂存在下，进行加氢脱氧反应，其中相对于第 VIII B 族元素，催化剂的浓度为 0.05-20wt%，和助催化剂的浓度为 0.5-200 原子%。

## 在循环副产物的情况下由苯制备苯酚的联合方法

本发明涉及在沸石催化剂 TS-1 存在和循环副产物的情况下，通过用过氧化氢直接氧化苯，由苯直接合成苯酚的联合方法。

更具体地，本发明涉及苯酚的制备方法，其中将反应副产物选择性转化成苯酚并在工艺流中循环。

苯酚是例如在聚碳酸酯或其它酚醛树脂的生产中使用的一种极其重要的工业中间体。

目前工业上由枯烯为原料生产苯酚。然而，制备苯酚的各种方法是本领域公知的，其中包括在合适的催化剂体系存在下，用过氧化氢直接氧化苯。

通常在能改进有机底物与过氧化氢之间接触的有机溶剂如甲醇、乙醇或异丙醇中进行这些方法。如美国专利 4396783、GB2116974 中所述，酮如丙酮、甲乙酮或乙酸或乙腈也适合于该目的。

欧洲专利申请 EP A 919531 公开了使用特定的催化剂如环丁砜，用于获得这些方法的转化率和选择性的显著改进(EP A 919531)。或者，如欧洲专利申请 EP A 958861 中所述，可通过用过氧化氢和氟离子活化催化剂，获得转化率与选择性的改进。

通常在两相反应体系(固体催化剂/有机相)内，在合适的催化剂体系存在下，通过用过氧化氢直接氧化苯，进行制备苯酚的方法。

意大利专利申请 MI 2001A 002410 公开了在三相反应体系内操作的方法，所述三相反应体系由固体催化剂/水相/有机相(芳族化合物+溶剂)组成，其中相对于两相体系，它使得在没有危及选择性的情况下，可能增加苯的氧化工艺产量。

然而，在三相体系内操作，甚至仍然没有达到高的产量。这是由于必须在苯的低转化率下进行该方法，以限制苯酚继续氧化为副产

物(儿茶酚和氢醌)。例如,上述专利申请 MI 2001A 002410 详细说明了在苯的转化率为 12.2%和对苯酚的选择性为 90%的情况下,对于每吨苯酚来说,共产生了 111 kg 氢醌和儿茶酚(55/45 混合物)。这些副产物的量使得它们不可能被市场吸收,因此必需弃置,从而进一步增加工艺成本。此外,再次由于低产量的结果,对于每生产 1 kg 苯酚来说,需要分离并循环 20.1 kg 溶剂(环丁砜、苯和水)。循环产物的大体积导致工厂回收区的尺寸过大。

现已发现,当根据本发明方法操作时,可减少以上所述的缺点。

在实践中,本发明的方法提供苯酚合成过程与副产物(氢醌和儿茶酚)的加氢脱氧化部分的联合,其中所述副产物被选择性转化为苯酚,并在工艺流(stream)中循环,并且在特定的操作条件下进行苯酚的合成。

根据本发明方法进行的操作,获得下述优点:

- 消除双酚的共生产(在副产物的回收之后,对苯酚的最终选择率证明等于 99%);
- 节约处理成本;
- 增加工艺产量,可取得 159g 苯酚/L 反应混合物的产量(根据本发明的实施例 8),并同时降低了要循环的溶剂的量(5.3kg/kg 苯酚)和工厂的投资成本(涉及回收区)。

根据本发明,本发明的目的涉及制备苯酚的方法,它包括下述步骤:

(1) 在三相反应体系中,在  $H_2O_2$ /苯之比为 10-70% 下操作时,通过用过氧化氢直接氧化苯,连续制备苯酚,其中所述三相反应体系包括由苯和有机溶剂组成的第一液相,由水组成的第二液相,由基于钛硅氧化物(titanium silicalite)TS-1 的活化催化剂组成的固相;

(2) 通过分馏,从来自氧化区(1)的反应混合物中分离出苯酚和未反应的苯;

(3) 通过碱性萃取,从来自尾馏分(2)的混合物中分离出溶剂和

由苯二醇组成的副产物;

(4) 在水溶液中, 在 250-500°C 的温度下, 在 1-100bar 的压力下, 和在基于周期表的第 VIB 族元素或它们的混合物或第 VIII 元素或它们的混合物的催化剂存在下, 通过用氢气加氢脱氧, 在连续操作的情况下, 将区(3)获得的副产物转化成苯酚;

(5) 将区(4)获得的苯酚循环到蒸馏区(2)。

苯氧化为苯酚的氧化过程和副产物加氢脱氧化为苯酚的过程的联合是特别有利的(如意大利专利申请 MI 2002A 001187 中所述的), 这也是因为有可能获得双酚, 留下水溶液形式的副产物的回收区, 可在不蒸发溶剂的情况下在加氢脱氧化区中直接使用。

此外, 相对于在意大利专利申请 MI 2001A 002410 中所述的工艺, 这两种工艺的联合允许采用在较宽范围内的  $H_2O_2$ /苯摩尔比, 从而能实现高转化率和高产量。

在这些条件下, 有更多的副产物形成, 然而, 这些副产物在加氢脱氧化区转化为苯酚。

在加入苯、溶剂、水和催化剂以及过氧化氢的反应器内, 通过苯的直接氧化, 进行苯酚的制备(图 1、a 区), 和在此获得有机相, 该有机相含有溶剂、未反应的苯、水、苯酚和副产物(儿茶酚、氢醌和苯酚焦油)。

当在控制水的用量情况下操作时, 实现三相反应体系, 其中水的用量使得液相分层并防止催化剂的聚集。

在水的浓度为 5-50wt%, 优选 15-40wt% 下, 方便地进行氧化反应。

有机溶剂可选自在现有文献中所述的氧化方法中常用的溶剂, 例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮、乙酸或乙腈。

特别优选用于本发明的溶剂是属于砜类的溶剂, 尤其优选环丁砜, 正如欧洲专利申请 EP A 919531 中所述。

溶剂的使用量相对于反应混合物为 20-80wt%。

优选溶剂的使用量为 40-70wt%。

在本发明氧化反应器中使用的催化剂选自具有通式(I)结构的化合物:



其中  $x$  为 0.0001-0.04, 优选为 0.02-0.03。

可根据美国专利 4410501 中所述的方法制备上述钛硅氧化物, 该专利也详述了它们的结构特征。也可对钛硅氧化物进行活化处理, 正如专利 EP A 958861 中所述。

也可使用其中部分钛被其它金属如硼、铝、铁或镓取代的钛硅氧化物。

在欧洲专利申请 226257、226258 和 266825 中公开了这些取代的钛硅氧化物及其制备方法。

通常相对于芳族底物, 以 2-60wt% 的用量使用催化剂。

优选相对于芳族底物, 以 5-40wt% 的用量使用催化剂。

将过氧化氢相对于芳族底物, 以 10-70mol%, 优选 20-60mol% 的用量加入到反应混合物中。

在 10-60wt%, 优选 15-60wt% 的浓度下, 方便地使用过氧化氢溶液。

通常相对于反应混合物, 以 10-80wt% 的用量使用苯。

优选相对于反应混合物, 以 15-50wt% 的用量使用苯。

在 50-110°C, 优选 70-100°C 的温度下进行氧化反应。

用完过氧化氢所需要的反应时间取决于所使用的反应条件。

可在半间歇型反应器(在加入过氧化氢的情况下)或 CSTR 型反应器(连续搅拌的间歇反应器)中, 在连续加入过氧化氢和苯/溶剂混合物的情况下, 进行本发明方法所述的氧化工艺。

在连续操作的情况下, 在静止、未搅拌且形成分层的区段内除去有机相, 水相(催化剂选择地分布在所述水相中)保持在反应器内。按照这一方式, 在出口处获得唯一的一相, 它含有芳族化合物、溶剂、羟基芳族化合物和副产物。

通过在本发明的工艺条件下操作, 也可能在 100°C 下操作, 从而

在没有损失选择性的情况下获得催化活性的增加，而选择性损失通常会在进行两相操作时发生。

通过分馏，进行来自氧化区的反应混合物中轻质组分的分离与回收。

在第一塔的顶部(图 1、b 区)获得苯/水的共沸混合物，而在尾部获得溶剂、苯酚和副产物(儿茶酚、氢醌、苯酚焦油)的混合物。将在尾部获得的混合物输送到第二蒸馏塔(图 1、c 区)中，其中在顶部获得纯化的苯酚，在尾部获得溶剂与副产物的混合物。

借助意大利专利申请 MI 2002A 001187 中所述的方法，从反应溶剂(优选环丁砜)中分离出副产物(儿茶酚、氢醌、苯酚焦油)，该方法包括下述步骤：

- 在混合与分离区(图 1、d 区)中加入苯酚蒸馏单元(图 1、c 区)的塔底流出物(它由环丁砜与副产物组成)、苯流(它来自苯蒸馏区(图 1、b 区)的顶部)和碱性水溶液。在出口处获得含有环丁砜、苯和水(循环到该区内)的有机相和含有儿茶酚盐、氢醌和焦油的水相；

- 在混合区(图 1、e 区)中使用无机酸或二氧化碳，酸化来自 d 区的水相，以便从它们的盐中释放儿茶酚、氢醌和焦油；

- 在分离区(图 1、f 区)中加入来自 e 区的包含水、盐、儿茶酚、氢醌和焦油的流出物，以及萃取溶剂(优选甲基异丁酮)；

- 在用于分离的蒸馏装置区(图 1、g 区)从顶部分离循环到 f 区的萃取溶剂，在尾部分离儿茶酚、氢醌和焦油的水溶液。

然后借助氢气的加氢脱氧反应(图 1、h 区)，将从回收区(图 1、g 区)获得的副产物转变成苯酚。

在蒸气相中，在 250-500°C，优选 300-450°C 的温度下，在 1-100bar，优选 3-50bar 的压力以及 0.1-10h<sup>-1</sup>，优选 0.5-5 的空间速度(WHSV = 重量时空速度，用 kg 苯二醇/h/kg 催化剂来表达)下，进行反应。

尤其向反应器加入的原料由苯二醇在水中的溶液和氢气组成，其中苯二醇在水溶液中的浓度为5-60wt%，优选10-40wt%，氢气相对于苯二醇的

摩尔比为 2-50，优选 5-30。

催化剂可选自基于周期表第 VIB 族或第 VIII 族元素用于加氢脱氧反应的那些。

当催化剂基于第 VIB 族元素时，它可含有属于第 VIII 族的元素和三价磷作为助催化剂。可以以混合物形式使用第 VIB 族元素，尤其优选钼和钨。在第 VIII 族的助催化剂当中，优选镍、钴、铁和钨；可以以彼此混合的混合物形式和与三价磷混合的混合物形式使用它们。

当催化剂基于第 VIII 族元素时，它可含有锌、铈、硒、锡、锗和铅作为助催化剂。可以以混合物形式使用第 VIII 族元素，尤其优选钴、钨、镍和铂。也可以以彼此混合的混合物形式使用这些助催化剂。

活性相优选沉积在载体上。

优选的载体是无机氧化物如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、结晶或无定形硅铝酸盐、具有通式  $F^{2+}R_2^{3+}O_4$  的结晶尖晶石(其中  $F^{2+}$  可以是 Mg、Fe、Zn、Mn、Ni 等， $R^{3+}$  可以是 Al、Fe、Cr 等)或它们的混合物。

至于基于第 VIB 族元素的催化剂，所述元素通常存在于载体上，其浓度为 1-50wt%，优选 3-30wt%。这些催化剂的助催化剂通常相对于第 VIB 族元素以 0.1-100 原子%，优选 1-50 原子%的浓度存在。不以任何方式限制可能的组成或表示优先选择，这些催化剂的实例是 Mo、W、CoMo、NiMo、NiW、FeMo、RuMo、CoMoP、NiMoP、CoWMo、CoWMoP。

在反应中使用这些催化剂之前，可对它们进行处理，以改性它们的化学性质，例如使用  $H_2S$ 、二甲基硫醚、二甲基二硫醚、硫化碳或用于此目的的任何其它化合物进行硫化。

至于基于第 VIII 族元素的催化剂，所述元素通常存在于载体上，其浓度为 0.05-20wt%，优选 0.1-10wt%。这些催化剂的助催化剂通常相对于第 VIII 族元素以 0.5-200 原子%，优选 1-120 原子%的

浓度范围存在。不以任何方式限制可能的组成或表示优先选择，这些催化剂的实例是 Pt、Pd、Co、Ni、PtZn、PtRe、PtNi、PtSe、PtSn、PtGe、PtPb、PdPb、PdSn。

使用最合适的催化剂和操作条件，有可能保持反应器在长达数百小时的时间下操作，同时苯二醇的转化率为 100% 和对苯酚的选择率 >95%。

通过延长反应器的运行，转化率倾向于下降，而选择率仍然保持极高。为了维持所需的转化度，可在 250-500°C 的范围内逐渐增加反应温度。

已证明，可根据现有技术，在没有任何特殊问题的情况下，对可用于本发明目的的催化剂进行周期性再生，以便恢复起始活性。

尤其总的方法包括下述区段：

(a) 氧化装置，它含有催化剂并加入了苯、环丁砜、水和过氧化氢；

(b) 蒸馏装置，用于在顶部分离水/苯共沸混合物；

(c) 蒸馏装置，用于在顶部分离苯酚；

(d) 混合与分离装置，其中加入由环丁砜、双酚和苯酚焦油组成的蒸馏装置(c)的塔底流出物、来自(b)区的苯流，和碱性水溶液。在出口处获得含有环丁砜、苯和水(循环到 a 区)的有机相，和含双酚与焦油的盐的水相；

(e) 混合装置，其中使用无机酸或二氧化碳，酸化来自(d)区的水相，以便从它们的盐中释放双酚和焦油；

(f) 分离装置，其中加入来自(e)区的包含水、盐、双酚和焦油的流出物，以及萃取溶剂(例如甲基异丁酮)；

(g) 蒸馏装置，用于在顶部分离循环到(f)区的萃取溶剂；

(h) 含有催化剂的加氢脱氧装置，其中加入在(g)区尾部的包含双酚、焦油和水的流出物，以及氢气。将含有回收苯酚与水的流出物循环到(c)区。

图 1 提供了简化的联合方法流程图。

下述实施例的唯一目的是更详细地描述本发明，无论如何不认为是限制它的范围。

### 实施例 1

#### 催化剂的活化

将 3.0g (1.43mmol 的 Ti) TS-1 催化剂(EniChem, Ti = 2.29wt%)和在 35ml 水内的 0.11g  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ (平均滴定度为 92.5%)(相应于 F/Ti = 2.5 的摩尔比)加入到 100ml 的玻璃烧瓶中，该玻璃烧瓶配有机械搅拌器、回流冷凝器、温度计和油循环恒温器。在机械搅拌下，将催化剂的含水悬浮液加热到 60°C，随后加入 1.6ml 30wt%的  $\text{H}_2\text{O}_2$ (相当于  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti} = 11$  的摩尔比)。在搅拌下，在 60°C 下维持悬浮液 4 小时。在冷却之后，通过多孔隔膜上过滤，从母液中分离固体(pH 为 4.3)，然后用去离子水反复洗涤，最后用丙酮洗涤。在 40°C 下真空干燥催化剂 8 小时，然后以 50°C/h 的加热速度，在空气中，在 550°C 下进行热处理 4 小时。活化催化剂的滴定度 = 1.49% 的 Ti。溶解的钛相应于 35wt%。

### 实施例 2

#### 在半间歇条件下的三相体系(对比实施例 MI 2001A 002410)

用氮气使 AISI 316 反应器(体积 = 600ml)加压到 5atm 的压力。然后加入 100g 苯(1.28mol)、180g 环丁砜、43g 水和 10g 如实施例 1 所述活化的催化剂(相当于 3.1mmol 的 Ti)。在此情况下反应混合物的液体部分为三相。将反应器的温度升至 100°C。

随后，在 1 小时的时间段内加入 21.75g(192mmol 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{苯} = 0.15$ )30% w/w 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液。

然后将反应混合物冷却到 20°C，在多孔隔膜上过滤分离催化剂。

在反应最后，分离两相，其中具有下述组成：

上部有机相(85wt%)：

苯/环丁砜/水 1/3/96 (重量)

下部水相(15wt%):

苯/环丁砜/水 61/38/1 (重量)

通过 HPLC 分析有机相, 表明形成了下述产物:

苯酚 13.3g(141.1mmol)

氢醌 0.69g(6.3mmol)

儿茶酚 1.03g(9.4mmol)

然后减压蒸发反应混合物, 从而得到仅仅痕量的作为锅炉残渣的多元酚焦油。

因此反应情况如下:

- 苯的转化率(C1) = 12.2mol%;
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的转化率(C2) = 98mol%;
- 对苯酚的选择率(S1) = 90mol%;
- 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的选择率(S2) = 75mol%;
- 在最终反应混合物(有机相)内苯酚的浓度 = 4.75wt%。

在这些条件下操作时, 在反应产物的回收与纯化步骤过程中, 每 kg 苯酚需要蒸发 20.1kg 溶剂(环丁砜和未反应的苯)。

副产物的共生成产量等于 52.0kg 氢醌/kg 苯酚和 78.0kg 儿茶酚/吨苯酚。

### 实施例 3

用氮气使 AISI 316 反应器(体积 = 600ml)加压到 5atm 的压力。然后加入 100g 苯(1.28mol)、296g 环丁砜、169g 水和 10g 如实施例 1 所述活化的催化剂(相当于 3.1mmol 的 Ti)。在此情况下反应混合物的液体部分为三相。将反应器的温度升至 100°C。

随后, 在 1 小时的时间段内加入 29.1g(257mmol 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/苯 = 0.2)30% w/w 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液。

然后将反应混合物冷却到 20°C, 在多孔隔膜上过滤分离催化剂。

在反应最后，分离两相，其中具有下述组成：

上部有机相(42wt%)：

苯/环丁砜/水 56/40/4 (重量)

下部水相(58wt%)：

苯/环丁砜/水 49/2/49(重量)

通过 HPLC 分析有机相，表明形成了下述产物：

苯酚 17.5g(186.5mmol)

氢醌 1.23g(11.14mmol)

儿茶酚 1.84g(16.72mmol)

然后减压蒸发反应混合物，从而获得仅仅痕量的作为锅炉残渣的多元酚焦油。

因此反应情况如下：

- 苯的转化率(C1) = 16.7mol%；
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的转化率(C2) = 92mol%；
- 对苯酚的选择率(S1) = 87mol%；
- 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的选择率(S2) = 79mol%；
- 在最终反应混合物(有机相)内苯酚的浓度 = 7.28wt%。

在这些条件下操作时，在反应产物的回收与纯化步骤过程中，每 kg 苯酚需要蒸发 12.7kg 溶剂(环丁砜和未反应的苯)。

副产物的共生成产量等于 69.9kg 氢醌/kg 苯酚和 104.9kg 儿茶酚/吨苯酚。

在专利 MI 2002A 001187 中所述的反应产物的分离步骤的最后，在水溶液中获得所述副产物。然后在 450°C 的温度和 25bar 的压力下，将含有儿茶酚(150g/l)和氢醌(100g/l)的溶液以 0.14ml/min 的流速与氢气流一起加入到管式反应器内，所述管式反应器由 AISI 316 钢制造，它含有 5g Angel-hard ESCAT<sup>TM</sup> H-60 催化剂(Co/Mo/P)，其中所述氢气流使得氢气/(儿茶酚+氢醌)的摩尔比等于 20.5。

在这些条件下操作时，获得儿茶酚和氢醌的转化率等于 100%，其中 2.49g(26.5mmol)的产量相应于苯酚的转化产率为 97%。

根据所生产的苯酚的总摩尔数/所转化的苯的摩尔数  $\times 100$  计算的该方法的总选择率证明等于 99%。

#### 实施例 4

采用与实施例 3 所述相同的步骤，加入 21.8g(384mmol) 的  $H_2O_2$ ； $H_2O_2$ /苯 = 0.3)60% w/w 的  $H_2O_2$  水溶液。

通过 HPLC 分析有机相，表明形成了下述产物：

苯酚 23.0g(245.1mmol)

氢醌 2.70g(24.51mmol)

儿茶酚 4.04g(36.77mmol)

然后减压蒸发反应混合物，从而获得仅仅痕量的作为锅炉残渣的多元酚焦油。

因此反应情况如下：

- 苯的转化率(C1) = 23.89mol%；
- $H_2O_2$  的转化率(C2) = 98mol%；
- 对苯酚的选择率(S1) = 80mol%；
- 在  $H_2O_2$  的选择率(S2) = 65mol%；
- 在最终反应混合物(有机相)内苯酚的浓度 = 9.85wt%。

在这些条件下操作时，在反应产物的回收与纯化步骤过程中，每 kg 苯酚需要蒸发 9.2kg 溶剂(环丁砜和未反应的苯)。

副产物的共生成产量等于 117.0kg 氢醌/kg 苯酚和 175.5kg 儿茶酚/吨苯酚。

根据实施例 3 的操作，对副产物进行氢化，从而获得儿茶酚和氢醌的转化率等于 100%，其中 5.47g(58.2mmol)的产量相应于苯酚的转化产率为 97%。

根据所生产的苯酚的总摩尔数/所转化的苯的摩尔数  $\times 100$  计算的该方法的总选择率证明等于 99%。

#### 实施例 5

采用与实施例 3 所述相同的步骤，加入 29.1g(513mmol) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ； $\text{H}_2\text{O}_2/\text{苯} = 0.4$ )60% w/w 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液。

通过 HPLC 分析有机相，表明形成了下述产物：

苯酚 27.4g(291.63mmol)

氢醌 3.83g(34.84mmol)

儿茶酚 5.75g(52.27mmol)

然后减压蒸发反应混合物，从而获得仅仅痕量的作为锅炉残渣的多元酚焦油。

因此反应情况如下：

- 苯的转化率(C1) = 29.53mol%；
- $\text{H}_2\text{O}_2$  的转化率(C2) = 98mol%；
- 对苯酚的选择率(S1) = 77mol%；
- 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的选择率(S2) = 58mol%；
- 在最终反应混合物(有机相)内苯酚的浓度 = 11.73wt%。

在这些条件下操作时，在反应产物的回收与纯化步骤过程中，每 kg 苯酚需要蒸发 7.5kg 溶剂(环丁砜和未反应的苯)。

副产物的共生成产量等于 139.8kg 氢醌/kg 苯酚和 209.7kg 儿茶酚/吨苯酚。

根据实施例 3 的操作，对副产物进行氢化，从而获得儿茶酚和氢醌的转化率等于 100%，其中 7.78g(82.7mmol)的产量相应于苯酚的转化产率为 97%。

根据所生产的苯酚的总摩尔数/所转化的苯的摩尔数  $\times 100$  计算的该方法的总选择率证明等于 99%。

## 实施例 6

用氮气使 AISI 316 反应器(体积 = 600ml)加压到 5atm 的压力。然后加入 100g 苯(1.28mol)、216g 环丁砜、85g 水和 10g 如实施例 1 所述活化的催化剂(相当于 3.1mmol 的 Ti)。在此情况下反应混合物的液体部分为三相。将反应器的温度升至 100°C。

随后，在 1 小时的时间段内加入 29.1g(257mmol 的  $H_2O_2$ ;  $H_2O_2$ /苯 = 0.2)30% w/w 的  $H_2O_2$  水溶液。

然后将反应混合物冷却到  $20^\circ C$ ，在多孔隔膜上过滤分离催化剂。

在反应最后，分离两相，其中具有下述组成：

上部有机相(43wt%)：

苯/环丁砜/水 55/41/4 (重量)

下部水相(57wt%)：

苯/环丁砜/水 49/2/49 (重量)

通过 HPLC 分析有机相，表明形成了下述产物：

苯酚 17.5g(186.5mmol)

氢醌 1.33g(12.11mmol)

儿茶酚 2.00g(18.17mmol)

然后减压蒸发反应混合物，从而获得仅仅痕量的作为锅炉残渣的多元酚焦油。

因此反应情况如下：

- 苯的转化率(C1) = 16.9mol%;
- $H_2O_2$  的转化率(C2) = 98mol%;
- 对苯酚的选择率(S1) = 86mol%;
- 在  $H_2O_2$  的选择率(S2) = 74mol%;
- 在最终反应混合物(有机相)内苯酚的浓度 = 9.93wt%.

在这些条件下操作时，在反应产物的回收与纯化步骤过程中，每 kg 苯酚需要蒸发 9.1kg 溶剂(环丁砜和未反应的苯)。

副产物的共生成产量等于 76.2kg 氢醌/kg 苯酚和 114.3kg 儿茶酚/吨苯酚。

根据实施例 3 操作，对副产物进行氢化，从而获得儿茶酚和氢醌的转化率等于 100%，其中 2.70g(28.8mmol)的产量相应于苯酚的转化率为 97%。

根据所生产的苯酚的总摩尔数/所转化的苯的摩尔数  $\times 100$  计算的

该方法的总选择率证明等于 99%。

### 实施例 7

采用与实施例 6 所述相同的步骤，加入 21.8g(384mmol) 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ； $\text{H}_2\text{O}_2/\text{苯} = 0.3$ )60% w/w 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液。

通过 HPLC 分析有机相，表明形成了下述产物：

苯酚 22.69g(241.4mmol)

氢醌 2.65g(24.14mmol)

儿茶酚 3.98g(36.20mmol)

然后减压蒸发反应混合物，从而获得仅仅痕量的作为锅炉残渣的多元酚焦油。

因此反应情况如下：

- 苯的转化率(C1) = 23.5mol%；
- $\text{H}_2\text{O}_2$  的转化率(C2) = 98mol%；
- 对苯酚的选择率(S1) = 80mol%；
- 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的选择率(S2) = 64mol%；
- 在最终反应混合物(有机相)内苯酚的浓度 = 13.41wt%。

在这些条件下操作时，在反应产物的回收与纯化步骤过程中，每 kg 苯酚需要蒸发 6.5kg 溶剂(环丁砜和未反应的苯)。

副产物的共生成产量等于 117.0kg 氢醌/kg 苯酚和 175.5kg 儿茶酚/吨苯酚。

根据实施例 3 的操作，对副产物进行氢化，从而获得儿茶酚和氢醌的转化率等于 100%，其中 5.38g(57.3mmol)的产量相应于苯酚的转化产率为 97%。

根据所生产的苯酚的总摩尔数/所转化的苯的摩尔数  $\times 100$  计算的该方法的总选择率证明等于 99%。

### 实施例 8

采用与实施例 6 所述相同的步骤，加入 29.1g(513mmol) 的

$\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{苯} = 0.4$ )60% w/w 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液。

通过 HPLC 分析有机相, 表明形成了下述产物:

苯酚 26.9g(286.6mmol)

氢醌 3.98g(36.20mmol)

儿茶酚 5.97g(54.30mmol)

然后减压蒸发反应混合物, 从而获得仅仅痕量的作为锅炉残渣的多元酚焦油。

因此反应情况如下:

- 苯的转化率(C1) = 29.4mol%;
- $\text{H}_2\text{O}_2$  的转化率(C2) = 98mol%;
- 对苯酚的选择率(S1) = 76mol%;
- 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的选择率(S2) = 57mol%;
- 在最终反应混合物(有机相)内苯酚的浓度 = 15.95wt%。

在这些条件下操作时, 在反应产物的回收与纯化步骤过程中, 每 kg 苯酚需要蒸发 5.3kg 溶剂(环丁砜和未反应的苯)。

副产物的共生成产量等于 147.8kg 氢醌/kg 苯酚和 221.7kg 儿茶酚/吨苯酚。

根据实施例 3 的操作, 对副产物进行氢化, 从而获得儿茶酚和氢醌的转化率等于 100%, 其中 8.08g(85.9mmol)的产量相应于苯酚的转化产率为 97%。

根据所生产的苯酚的总摩尔数/所转化的苯的摩尔数  $\times 100$  计算的该方法的总选择率证明等于 99%。

