

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C409 / 10

C07C407 / 00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94193002.5

[45]授权公告日 1998 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1039712C

[22]申请日 94.8.8 [24]颁证日 98.4.23

[21]申请号 94193002.5

[30]优先权

[32]93.8.6 [33]FR[31]93 / 09705

[73]专利权人 罗纳·布朗克化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 J·阿玛迪奥 B·莱科里

J·J·查尔伦 X·豪萨尔德

P·劳伦特 R·诺依尔里

Y·M·奎顿

[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 杜京英

[56]参考文献

EP32758 1981. 7.29 C07C179 / 035

US4262143 1981. 4.14 C07C179 / 04

化工辞典第三版 1992. 7. 1 王箴;化学工业出版社出版

审查员 00 00

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氢过氧化枯烯的制备方法

[57]摘要

本发明涉及在氧存在下枯烯液相氧化连续制备枯烯氢过氧化物的方法。本发明的方法是在至少一种选自碱金属和/或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的试剂存在下进行的,该试剂的用量为引入枯烯量的 2—10ppb (以氢氧化钠表示)。本发明也涉及使用所得到的氢过氧化物以制备苯酚。

权 利 要 求 书

1.在含氧气体存在下,包含枯烯的反应混合物经液相氧化连续制备枯烯氢过氧化物的方法,其特征在于氧化反应是在选自碱金属和/或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的至少一种试剂存在下进行的;所述试剂的用量以氢氧化钠计为引入枯烯量的 2 - 10ppb;所用枯烯流基本上不含酸和酚,纯度为至少 99.5 %。

2.权利要求 1 的方法,其特征在于试剂的用量以氢氧化钠计为引入枯烯量的 2 - 5ppb。

3.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所用的试剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾。

4.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所用的枯烯流的纯度至少为 99.8 %。

5.根据权利要求 1 的方法,其特征在于所用的反应混合物包括至少 8 % 的氧。

6.根据权利要求 1 或 5 的方法,其特征在于所用的反应混合物包括至少 20 % 的氧。

7.根据权利要求 1 的方法,其特征在于反应是在 75 - 120 °C 的温度下进行的。

8.根据权利要求 1 或 7 的方法,其特征在于反应是在 75 - 110 °C 间的温度下进行的。

说 明 书

氢过氧化枯烯的制备方法

本发明属于从枯烯制造苯酚的领域,更具体地说,本发明涉及的是此方法的第一阶段,即氢过氧化枯烯的生产。

从枯烯生产苯酚是熟知的主要包括二个阶段的连续工业方法。

第一阶段包括用含氧气体于液相将枯烯氧化成氢过氧化枯烯。然后在第二阶段将得到的氢过氧化枯烯分解,得到苯酚和丙酮。

在进行第二阶段前,须将形成的氢过氧化物浓缩。在实际上,由于方法的效率和安全的原因。枯烯氧化反应的进行不超出反应混合物中氢过氧化物的某一浓度。其原因是要避免形成的氢过氧化物的过早裂解,这种裂解可变得不可控制。反应混合物中氢过氧化物的含量一般不超过 40%(重量),因此在裂解成酚之前需有一浓缩阶段。

在方法的第一部分中,氢过氧化物与各种副产物(诸如特别是二甲苯基甲醇、过氧化二枯基或苯乙酮)以及酚和有机酸同时形成。后者化合物的存在被认为是对反应有害的,在实际上,酸促进氢过氧化物裂解成酚,酚本身是氧化反应的抑制剂。

由于这个原因,许多方法推荐将枯烯的氧化反应在各种添加剂的存在下进行,诸如特别是能中和所说化合物的试剂、选自碱金属的氢氧化物或碳酸盐的试剂或者也可用以氢过氧化枯烯的碱金属盐。

制备氢过氧化枯烯的第一类方法包括在百分之几数量级的中和剂的存在下进行反应。但这些方法由于使用相对大含量的这种试剂而具有缺点。

一方面，这些量对该方法来说代表了一个并非微不足道的原料成本的增加。

另一方面，这些方法在氢过氧化枯烯浓缩阶段以前要求使用附加设备。实际上，此类型添加剂的使用所产生的碱金属盐必须在浓缩阶段前从反应混合物中除去，以免垢污浓缩阶段所用的设备。现今此操作的可能性仅仅是用水将反应混合物洗涤一次或多次。但这种方法要求在氢过氧化物浓缩的实际阶段前对洗后的反应混合物的预浓缩阶段。

可以设想的除碱金属盐的另一方法是反应混合物的过滤。但用于已知方法中的试剂量使此方法在工业规模上不可能，因为由于盐的沉积使滤器很快垢污并因此使滤器不能使用。再者，分离操作也是比较有问题的，因为滤出的盐具有一定粘稠度，这使过滤本身及其后的滤器清洗难于进行。

最后，此方法可能出现安全问题，因为该盐是不稳定的，曝露于空气中能产生自燃现象。

制备氢过氧化枯烯的第二类方法是进行反应时使用介质中存在的枯烯的几百 ppm 数量级的中和剂。这一方法在日本专利申请 JP-A-3,287,574 中特别加以叙述。但这一方法是在高压下实施的。

另一制备氢过氧化枯烯的一类已知方法是进行不加中和剂的枯烯氧化法。但在反应过程中，发生反应的反应器中的酸度增加了。建议修改此方法的某些操作特征以便使其回复到有利的反应条件。

因此,可以降低温度并将其它所有反应参数保持恒定,但其缺点是氧化速率降低了,并因之降低了方法的生产率。另一种可能的方法是升高温度以便维持好的生产率,但这种情况下将损害到选择性并可能损害到安全问题,其结果是使制造的氢过氧化枯烯的过早裂解成为可能。

氢过氧化物制备中反应温度控制问题已于特别是欧洲专利申请 EP32758 中进行过处理。例如,如果观察到了温度的漂移,建议在每吨反应混合物中加 0.05—20 克碱性物质。另外它显示,反应温度最后必须降低,但这仅仅是在生产氢过氧化乙苯(一种反应性比枯烯差的化合物)的具体情况下使用。

因此,本发明的目的是克服上述已知方法的缺点从枯烯制备酚,更具体地说是枯烯的氧化阶段。因此本发明的方法使得能够以显著的氧化速率进行上述的氧化反应,而不须将反应置于、甚至暂时置于较不利于生产率的条件以保持氧化速率。而且,本发明的方法能使形成的氢过氧化物浓缩阶段前所置的滤器无垢污问题。

这些目的和其它目的通过本发明完成,因此本发明涉及包括枯烯的反应混合物在含氧气体存在下的液相氧化连续制备氢过氧化枯烯的方法,该方法的特征在于氧化反应是在选自碱金属和/或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的至少一种试剂的存在下进行的;该试剂的用量以氢氧化钠计是导入的枯烯量的 2 - 10ppb;所用枯烯流基本上不含酸和酚,纯度为至少 99.5 %。

现惊异地发现,低至以上所指示的量已足够维持工业上可利用的氧化条件。相比之下,现存技术的反应混合物中的中和剂浓度是相当高的,常为 0.1—几个百分数。

而且,所说试剂存在的结果,不再需要改变反应参数而仅调节中

和剂的量就可保持稳定的操作条件。

在阅读了下面的叙述和实施例后，本发明的其它优点和特征将变得更为清楚和明显。

前已述及，从枯烯制备酚的方法包括两个主要阶段：枯烯氧化成氢过氧化物和过氧化物分解成丙酮和酸的混合物。

枯烯的氧化反应一般是在一个或多个串联装置(或氧化器)中进行的。更具体地说，氧化反应是在2—8个装置中进行的。

最后一个氧化器出口处的反应混合物要经处理以除去被发现的痕量碱金属盐，可以使用本领域中任何已知的处理方法。但特别有利的方法是用过滤法从反应混合物中分离盐。

反应混合物然后依次进行处理，一方面将氢过氧化枯烯与未反应枯烯分离；一方面浓缩过氧化合物，直至出口流的化合物含量达到接近80—85%。

此操作可于一个或多个工序中进行。通常使用真空蒸馏原理以一个或多个分馏柱进行。

然后浓缩的氢过氧经物流被分解成酚和丙酮。

在本方法的第一阶段中，枯烯在一个或多个工序中被含氧气体氧化。

将枯烯导入由部分新鲜枯烯和部分再循环枯烯组成的氧化器中。

如上所指出，实际上并非全部导入的枯烯都被转变成了氢过氧化物。一般说来，枯烯转化率为20—40%。由于经济上的明显原因，在该方法中一般提供未反应枯烯的再循环。

再循环枯烯的比例不是关键问题，本领域中的技术人员是能够

进行调节的。

不管枯烯的性质如何(新鲜的枯烯或再循环枯烯),枯烯的纯度最好是至少 99.5%,特别是至少 99.8%。

再者,枯烯基本上应是无酸和无酚的。

因此,在加入过程以前,未反应的枯烯应进行处理,去除所含的任何杂质,更具体地说,是除去酸杂质。

按常规方法,枯烯要经一个或多个洗涤循环处理,每一工序后接着用沉降分离。在第一步中,用选自特别是碱金属或碱土金属氢氧化物的碱水溶液进行处理,溶液的浓度为 10—20%。这样处理过的枯烯然后再经一次或多次水洗涤/沉降分离工序,以便除去所有存留的痕量碱金属或碱土金属盐。

这些操作一般在 25—45℃ 间的温度下进行。

应当注意,本发明的方法不促使副产物的形成,诸如特别是酚的形成。其结果是减少了主要存在于枯烯洗液中的污染物含量,最后便于纯化。

氧化反应是在含氧气体存在下进行的。为此目的可以使用任何纯的或稀释的氧源,诸如空气,也可用富氧空气。空气用作枯烯的氧化剂是有利的。

各氧化器均装有含氧气体引入装置。在一般情况下以及为使液/气混合质量最佳化,氧的引入是在氧化器的底部进行的,并使用本领域技术人员所知的方法。

引入反应混合物中的氧的含量至少为 8%,最好至少为 20%。;一般,为了安全起见,离开每一氧化器的气体中氧的量是维持在 6.5% 以下,特别是维持在 2—6.5%,最好是维持在 4.5—6.5%。

本发明的主要特征在于将选自碱金属和/或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐的试剂引入氧化器，所说试剂的用量明显低于已知方法的用量，为枯烯导入量的2—10ppb(以氢氧化钠表示)。

引入试剂的量优选为2—5ppb(用氢氧化钠表示)。

所选试剂更特别是基于碱金属的化合物，如特别是氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾。

该试剂优选以水溶液形式与反应混合物接触。溶液中试剂的浓度应使所述混合物中的浓度为2—10ppb(用氢氧化钠表示)。

试剂可连续或不连续地引入一个或每一个氧化器。在后一情况中，反应混合物中试剂的总量不超过引入的枯烯量的10ppb(以氢氧化钠表示)。

试剂被注入后，反应混合物的pH保持在3—5之间。

各氧化器中反应混合物的共振时间在10—48小时之间。

反应温度在70—110℃之间，最好是在75—90℃之间。

应注意，氧化器中的反应温度通常是变化的，更具体地说，当枯烯氢过氧化物浓度增加时反应温度则降低。

本领域技术人员已知的这一量度对于避免任何过氧化物的过早分解的危险和维持好的产率是必要的。

氧化反应可在大气压下或较小的正压力下进行。例如适合的压力是1—3巴(绝对压力)。

在相继的氧化工序之后，对反应混合物进行过滤，以便除去痕量的碱金属和/或碱土金属盐。使人惊异的是，未观察到由于在碱金属或碱土金属试剂存在下进行的氧化反应而使过滤器污垢的现象。因此，本发明的方法使工业规模的生产使用过滤器成为可能，并因之使

碱金属或碱土金属盐从反应混合物中分离的工序大大地简化。

经上处理的反应混合物然后在一个或多个工序中用真空蒸馏进行分馏和浓缩。

蒸馏后回收的枯烯按本发明上述方法纯化后被再循环至氧化器中。

所得到的枯烯氢过氧化物的浓度大约为 85%。

氢过氧化物按照本领域技术人员熟知的条件进行裂解，生成酚和丙酮。

现提供本发明方法的具体实施例，但并不是对本发明加以限制。

实施例

氧化阶段是在总容积为 8 升的连续式钢质反应器中进行的，其中连续供应含 0.1%CHPO(枯烯氢过氧化物)的洗后的枯烯溶液、空气和氢氧化钠水溶液。

氢氧化钠供应停止的冲击信号是由 CHPO 分析的下降以及酚分析和酸度的增加发生的：必须增加温度以保持生产率。此改变导致反应物质的附加损害。

为再建立正常的氧化而注入的氢氧化钠量是很低的：5ppb 的 100%氢氧化钠。这使设备运转具备明显的可靠性而不损害浓缩和蒸馏的下游装置的性能。

结果列于下表：

表：

时间间隔 (h)	枯烯 (kg/h)	氢氧化钠 (mg/h)	T (°C)	CHPO (t)	pH	酚 (ppm)	酸度 (ppm)	O ₂ (t)
0-62	0.1	5.10^{-4}	78.2	30.1	3.6	4	30	6.2
62-124	0.1	0	80	29.5	-	4	30	6.2
124-186	0.1	0	80.6	27.3	3.3	28	55	6.5
186-248	0.1	5.10^{-4}	78.3	27.9	3.9	8	30	6.0
248-310	0.1	5.10^{-4}	78	29	3.8	4	25	5.8