



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89107420.1

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07C 37/08

[45]授权公告日 1994年11月30日

[24]颁证日 94.9.18

[21]申请号 89107420.1

[22]申请日 89.9.18

[30]优先权

[32]88.9.30 [33]JP[31]246658 / 88

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 福原浩 松永藤尚

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

C07C 39 / 04

代理人 吴俊

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 苯酚制备和从中回收丙烯的方法

[57]摘要

以再循环方式制备苯酚是通过下列步骤进行的:

(a) 使苯与丙烯反应以合成异丙苯, (b) 将步骤 (a) 的异丙苯氧化成氢过氧化异丙苯, (c) 将氢过氧化异丙苯酸裂解为苯酚和丙酮, (d) 将步骤 (c) 的丙酮氢化成异丙醇, (e) 将步骤 (d) 的异丙醇脱水成丙烯和 (f) 将步骤 (e) 的丙烯再循环至步骤 (a)。从步骤 (e) 获得丙烯也是可能的, 苯酚制备过程中产生的丙酮副产品被转变成丙烯, 它本身可用于任何其他用途或再循环至苯酚生产过程。

## 权利要求书

1.一种制备苯酚的方法，其特征在于它包括下列步骤：

(a) 在氯化铝配合物存在下、在 30 至 200℃ 的温度范围、在从大气压到  $1.47 \times 10^6 \text{Pa}$  的压力下，使苯与丙烯反应以合成异丙苯，所使用的该苯与该丙烯的摩尔比在 1/1 至 10/1；

(b) 采用分子态氧、在 60 到 150℃ 的温度范围、在  $9.81 \times 10^4 \text{Pa}$  到  $9.81 \times 10^5 \text{Pa}$  的压力下，氧化步骤 (a) 的异丙苯，从而使异丙苯转化为氢过氧化异丙苯；

(c) 采用选自一组包括强酸类、杂多酸类和固态酸类的酸性化合物、在直到 150℃ 的温度下，酸解氢过氧化异丙苯成苯酚和丙酮；

(d) 采用氢气、在氢化催化剂存在下、在从室温到 200℃ 的温度下、在从大气压到  $7.85 \times 10^6 \text{Pa}$  的压力下，通过固定床液相反应氢化步骤 (c) 的丙酮，从而使丙酮转化为异丙醇，所用的该氢气与该丙酮的摩尔数比在 1/2 至 10/1；

(e) 在酸性化合物存在下、在 100 到 450℃ 的温度范围、在减压、大气压或加压下，将步骤 (d) 的异丙醇脱水成丙烯；和

(f) 使步骤 (e) 的丙烯在液态再循环至步骤 (a)。

2.按权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (f) 包括将步骤 (e) 的丙烯加压，并把它再循环至步骤 (a)。

3.按权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 (f) 包括将步骤 (e) 所得的丙烯冷却，然后再循环至步骤 (a)。

本发明涉及苯酚的制备，更具体地说，涉及能从丙酮副产品中回收丙烯并将回收得到的丙烯作为起始材料再循环的苯酚制备方法。

将苯与丙烯反应以制得异丙基苯（枯烯），氧化异丙基苯以制得氢过氧化异丙基苯，以及将氢过氧化异丙基苯酸裂解成苯酚和丙酮，这在该领域是众所周知的，将这些步骤结合起来的常规苯酚制备方法通常被当作异丙基苯法。

将丙酮氢化成异丙醇也是一个众所周知的老方

法，该方法现在仍被广泛用于氢化催化剂催化活性的分析和其他目的。例如，阮内镍催化剂的活性通常是通过比较它们的丙酮氢化能力而检定的。如在日本专利申请公开号 12729/1987 和 77338/1987 中所揭示的那样，已提出了数个先进的方法。

然而，就本发明人所知，从来没有人提出用通过异丙基苯法制备苯酚所产生的丙酮副产品中制得异丙醇，并将异丙醇脱水成丙烯。

已知已有一些类似的方法，例如由乙醇制得乙烯，以及由叔丁醇制得异丁烯。然而，这些烯烃制备方法不能用于由异丙醇制取丙烯，其原因是：由于丙烯在反应性方面与乙烯或异丁烯有显著差别，因而该技术领域人员不能指望在由乙醇合成乙烯的条件下或由叔丁醇合成异丁烯的条件下进行异丙醇的脱水作用。就异丙基苯法中作为副产品的丙酮的再利用来说，例如通过它转变为丙烯，没有提出过有用的建议。

以异丙基苯法为人们所知的苯酚制备方法的特征在于丙酮副产品的产生，这从某些方面来看是有利的，但从其他方面来看是不利的。更具体地说，有利的地方在于，在一个制备装置中同时制得两种产品比在各自装置中的分别制备更有效。反之，如果相对于它们的商业需要来说，制得的苯酚和丙酮的比例不平衡的话，需要量较少的那一种物质的大量生产是徒劳的。

该领域中众所周知，这些年丙酮供过于求，因此在目前，丙酮副产品的生产被认为是异丙基苯法的一个严重缺点。尽管已发现丙酮的主要用途是作为制备甲基丙烯酸甲酯的起始材料，由于制备甲基丙烯酸甲酯的起始材料改变为其他材料，因而对丙酮的需求减少了。

在这种情况下，需要发展一种没有丙酮和其他副产品产生的苯酚制备方法。尽管已提出了多个建议，但没有一种方法能以令人满意的收率制备苯酚。

另外，在制备苯酚的异丙基苯法中，在由苯和丙烯制备异丙基苯的步骤期间，丙烯中的杂质通常造成这样一个缺点，即用于异丙基苯制备的丙烯一般是通过采用原油作为起始材料而制得的。然而，粗油包含硫的化合物和各种重金属，并且在其制造过程中，这些杂质有时作为痕量杂质夹带在丙烯中。例如，丙烯中作为硫化物的硫化羰（COS）或作

为重金属杂质的 As 抑制了用于异丙基苯制备中的催化剂（氯化铝-HCl 配合物）的作用，由此干扰了异丙基苯合成的正常进程。因此，进行严格的净化处理以防止丙烯被这些杂质污染。然而，这些杂质的类型和数量不仅随原油来源而变化，而且也随由原油制备丙烯的处理条件的差别而变化。这种不规则性给丙烯净化过程带来了极其复杂和严格的步骤。

因此，为了减小丙烯净化过程中过分的步骤负担，希望建立一个制备纯度稳定性高的不包含这些杂质的丙烯的方法。

因此，本发明的一个目的是提供一种收得率在商业上令人满意的、不产生副产品的新的和改进的苯酚制备方法。

异丙基苯法的突出问题是大量丙酮副产品的产生，而不是所得苯酚的百分收得率低。为了克服这个问题，本发明人已研究出一种能够将丙酮副产品转变成丙烯的方法，即一种能够依靠苯酚的制备来获得丙烯的方法。通过将该方法结合到苯酚制备过程中，本发明人已实现了一种不产生丙酮副产品的苯酚制备方法。

再者，由将通过氢化从丙酮转变而来的异丙醇脱水而获得的丙烯制备不包含任何上述硫的化合物和重金属，因而，丙烯的纯度足够高，以用作异丙基苯合成的原料。这样的高纯度使得丙烯净化过程中步骤负担可以减小到很高的程度，结果提高了异丙基苯制备方法的工业合理性。

根据本发明，通过将下列步骤有机地结合，可达到上述和其他目的。

根据本发明的第一个方面，提供了一种苯酚制备方法，它包括下列步骤：

- (a) 使苯与丙烯反应以合成异丙基苯，
- (b) 将步骤 (a) 的异丙基苯氧化，从而将它转变成氢过氧化异丙苯，
- (c) 将氢过氧化异丙苯酸裂解成苯酚和丙酮，
- (d) 将步骤 (c) 的丙酮氢化，从而将它转变成异丙醇，
- (e) 将步骤 (d) 的异丙醇脱水成丙烯，并且
- (f) 将步骤 (e) 的丙烯再循环至步骤 (a)。

根据本发明的第二个方面，提供了一种由在苯酚制备过程中所产生的丙酮副产品中回收丙烯的方法，它包括下列步骤：

- (a) 使苯与丙烯反应，以合成异丙基苯，
- (b) 将步骤 (a) 的异丙基苯氧化，从而将它转变成氢过氧化异丙苯，
- (c) 将氢过氧化异丙苯酸裂解成苯酚和丙酮，
- (d) 将步骤 (c) 的丙酮氢化，从而将它转变成异丙醇，和
- (e) 将步骤 (d) 的异丙醇脱水成丙烯，

根据本发明方法，采用具有 3 个碳原子的碳氢化合物作为联锁成分 (interlocking element)，可从苯、氧和氢制得苯酚。

在本发明的实践中，步骤 (a)、(b) 和 (c) 可以与常规的众所周知的异丙基苯法一致。

这里将描述异丙基苯法的一个典型例子。

(a) 苯与丙烯反应以合成异丙基苯的步骤  
苯在催化剂诸如氯化铝配合物存在的条件下与丙烯反应，氯化铝配合物是通过使氯化铝吸收在一种溶剂诸如异丙基苯中的气态氯化氢而制得的。

苯与丙烯的摩尔比较佳在 1/1 至 10/1 范围内，最好在 1.2/1 至 6/1 范围内。催化剂或氯化铝配合物存在的量较佳为约 0.01 至 5% (重量) 氯化铝，最好为约 0.1 至 1% (重量) 氯化铝 (以反应物为基准)。对这个反应来说，氯化氢气体可以在反应系统中共存，以稳定配合物催化剂。

生产异丙基苯的烷基化过程较佳在 30 至 200℃ 温度下进行，最好在 60 至 160℃ 温度下进行，反应压力为大气压至 15kgf/cm<sup>2</sup>。反应可以分批、连续或半分批形式进行。

除了最终产物或异丙基苯外，烷基化过程部分得到较高度烷基化的副产品，因而须将烷基化过程得到的反应混合物进行蒸馏，以将混合物分离成苯、异丙基苯和较高度烷基化产物。将未反应的苯和较高度烷基化产物再循环至烷基化步骤，并再一次进行烷基化。

(b) 将步骤 (a) 的异丙基苯氧化成氢过氧化异丙基苯的步骤

异丙基苯的氧化作用是在约 1 至 10kgf/cm<sup>2</sup> 压力下、采用分子态氧、在约 60 至 150℃ 温度下、较佳在约 90 至 130℃ 温度下进行的，这里所用的分子态氧可以是氧气、空气或用惰性气体稀释的氧气混合物。

为了使氧化平稳地进行，在反应系统中最好共存有碱性化合物，以将系统的 pH 值调节至合适的

水平, 最好在 pH8.5 至 10.5 范围内。碱性化合物的例子包括碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠和氢氧化钾, 所有这些物质都是呈水溶液状态。在整个氧化过程中, 通过将小增量的碱性化合物加至系统中来调节反应系统的 pH 值。

氧化作用的反应时间并不具体限定, 它可以选择, 以使最终产物或氢过氧化异丙基苯的选择性达到最大。

最好将引发剂加到反应系统中, 以平稳地开动氧化作用。引发剂的例子包括偶氮化合物诸如  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -偶氮二异丁腈和  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -偶氮二环己腈。由异丙基苯氧化得到的氢过氧化异丙基苯也是一较佳的引发剂。加至系统中的引发剂量较佳为约 0.1 至 5% (重量), 最好为约 0.5 至 2% (重量), 以反应物为基准。

氧化可以分批、连续或半分批方式进行。

(c) 将氢过氧化异丙基苯酸裂解为苯酚和丙酮的步骤

在来自步骤 (b) 的反应混合物油相中, 存在的氢过氧化异丙基苯的浓度通常为约 20—30% (重量), 步骤 (b) 的反应混合物最好应通过蒸馏浓缩, 从而在对混合物进行酸裂解前将氢过氧化异丙基苯的浓度增加到 60 至 85% (重量), 该浓缩可在直至 150℃ 的温度下进行, 较佳为直至 120℃, 最好为直至 100℃。过高的温度下的浓缩会令人不快地造成氢过氧化异丙基苯的热裂解, 从而导致最终产物或苯酚的收得率很低。只要能进行有效的浓缩, 温度最好应尽可能低, 从而保证过氧化物的安全处理。

在步骤 (c) 的裂解中, 酸性化合物被用作催化剂, 这里所用的催化剂包括强酸诸如硫酸、高氯酸和氢氟酸。所包括的还有杂多酸诸如磷钨酸和磷钼酸。也可采用固态酸诸如离子交换树脂和二氧化硅-氧化铝。催化剂加入的量较佳为约 0.01 至 5% (重量), 最好为 0.1 至 2% (重量) (以反应混合物浓缩物为基准)。

另外, 步骤 (c) 采用一种溶剂作为反应介质, 溶剂的例子包括芳族碳氢化合物诸如苯、甲苯、二甲苯和异丙基苯; 脂族碳氢化合物诸如己烷、庚烷、环己烷和甲基环己烷; 醇类诸如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇; 酮类诸如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮; 以及醚类诸如二异丙醚和二丁醚。

由于丙酮是通过氢过氧化异丙基苯的酸分解而制得的, 因而丙酮是最好的反应介质。所用的溶剂量较佳是进行酸裂解的反应混合物浓缩物重量的约 1 至 20 倍, 最好为约 2 至 10 倍。

酸裂解既可以连续方式进行, 也可以半分批方式进行, 分批操作是不大称心的, 因为高浓度氢过氧化异丙基苯溶液能够与酸催化剂进行接触, 从而引起太快的裂解。

在酸裂解结束时, 将反应混合物浓缩以回收丙酮, 部分回收得到的丙酮被再次用作酸裂解的反应介质, 而剩下的与由氢过氧化异丙基苯的酸裂解产生的量相应的丙酮则被输送到接着的步骤 (d), 以用于将丙酮氢化成异丙醇。将已除去丙酮的浓缩物置于精密蒸馏, 以回收最终产物或苯酚。

(d) 将步骤 (c) 的丙酮氢化成异丙醇的步骤

催化剂, 通常是阮内镍催化剂, 被用于将丙酮氢化成异丙醇的步骤中, 同样可用的是镍、铜-铬、阮内镍-铜、铜-锌和被认为是氢化催化剂的铂族催化剂, 例如铂、钯、钌、铑, 以及在活性炭、铝和其他载体上的类似金属。最好的催化剂是阮内镍, 反应温度范围可为室温至 200℃。对于商业上可接受的反应速度来说, 反应温度范围可为 60 至 150℃, 最好为 60 至 140℃。

氢化既可通过液相反应进行, 也可通过气相反应进行。因此, 其压力范围可为大气压至 80kg-f/cm<sup>2</sup>, 最好为 5 至 50kg-f/cm<sup>2</sup>, 所用氢气与丙酮反应物的摩尔比为 1/2 至 10/1, 最好为 1/1 至 5/1。

氢化可在反应介质存在或不存在的条件下进行, 这里所用的溶剂例子包括醇类诸如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇。同样可用的是异丙醇, 它是丙酮的一种氢化产物。适用的还有二元醇诸如乙二醇、丙二醇、二甘醇和三甘醇; 以及醚诸如二异丙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚和三甘醇二甲醚。也可使用非质子传递极性溶剂, 例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、乙腈和二甲基亚砷。同样适用的还有饱和碳氢化合物诸如己烷、庚烷、环戊烷和环己烷。在氢化过程中, 水作为溶剂也是较好的。

氢化步骤可以是分批的或连续的。根据所用具体催化剂的形状, 反应可在使用粉末催化剂的流化床或使用颗粒状催化剂的固定床中进行。就催化剂

从反应混合物中分离的容易程度和反应系统的简单性而言，最好采用固定床。

当丙酮的氢化是在一固定床中进行时，氢气既可以气-液逆流方式也可以是气-液并流方式与反应混合物接触。液流和气流可以液下流-气上流、液上流-气上流或液下流-气下流方式使用。为了增加反应速率，被称为喷淋床的液-气下流方式是较优越的。

#### (e) 将步骤 (d) 异丙醇脱水成丙烯的步骤

在将步骤 (d) 的异丙醇脱水成丙烯的过程中，可采用一种酸性化合物作为催化剂。这里采用的催化剂例子包括通常称为酸性材料的化合物，例如无机酸诸如硫酸、磷酸、盐酸和硝酸，卤素过氧化物诸如高氯酸、高溴酸和高碘酸，杂多酸诸如磷酸、硅钨酸、磷钨酸和硅钨酸。其他有用的催化剂为固态酸性材料，例如普通固态酸诸如二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝和  $\gamma$ -氧化铝以及金属氧化物诸如二氧化钛、氧化锌和氧化锆。目前作为突出的选择性催化剂引起人们注意的各种沸石以及由金属离子改性的沸石也可用作催化剂。这些催化剂中，最好的是  $\gamma$ -氧化铝和二氧化钛。

异丙醇的脱水既可以气相进行，也可以液相进行。反应温度范围较佳为约 100 至 450℃，更佳为约 200 至 350℃，最佳为 260 至 350℃。反应压力可低至大气压或为增高的压力。在液相反应情况下，应对反应系统加压，以将系统保持在液相。

脱水最好在增高的压力下进行，特别应在一定范围内，使得作为反应产物的丙烯能以液态获得。例如，通过在 18kg/cm<sup>2</sup> 的增压条件下进行脱水反应，并然后将反应混合物冷却至 40℃ 或更低，可回收液态丙烯。这是因为液态丙烯的回收使得作为步骤 (a) 的起始材料的回收得到的丙烯的再循环成为可能，该再循环是通过直接干燥液态丙烯，并将经干燥的丙烯经步骤 (f) 再循环至步骤 (a) 来完成的。这些用于该方法的设备可以通过省去增压泵等而得到简化，而这省去的增压泵对于在气相反应情况下气态丙烯的液化是必要的。

另外，作为偶然的要求，液态丙烯的蒸馏和提纯可以方便地进行。

在本发明的实践中，异丙醇脱水步骤既可以是分机的（或间断的），也可以是连续的。当采用固态催化剂时，反应可采纳一使用粉末催化剂的流化

床或一使用颗粒催化剂的固定床，这取决于所用具体催化剂的形状。就催化剂从反应混合物中分离的容易程度和反应系统的简单程度来看，最好采用固定床反应。

因此，可从苯酚制备过程中产生的丙酮副产品中回收丙烯，这样回收得到的丙烯的纯度至少为约 99.5%，可以直接用作步骤 (a) 中的反应物，它也可用作聚丙烯、丙烯腈、氧化丙烯、乙烯-丙烯橡胶等合成的反应物。

#### (f) 将步骤 (e) 的丙烯再循环至步骤 (a) 的步骤

在一个较佳实施例中，从步骤 (e) 的反应器排出的含丙烯气体产物首先被收集在一气体容器中，然后在将它循环至步骤 (a) 即烷基化步骤前，由一增压泵将其加压成丙烯含量为 80 至 99.9% 的，最好为 99.5 至 99.9% 的压力为 10 至 20kgf/cm<sup>2</sup> 的加压气体。在另一实施例中，使含丙烯气体产物直接通过一干冰捕集器，以收集液化的产物，将液化产物转移到一个压力容器中，在那里升高温度以将液化产物恢复为气体状态，以便再循环至烷基化步骤。

#### 例子

下面给出的本发明例子是为了阐述起见，而不是对本发明的限制。

##### 例 1

##### 苯与丙烯的烷基化

装配有一涂有聚四氟乙烯的搅拌叶片和一温度计护套的 1 升玻璃压热器中充填有 78 克苯和氯化铝配合物。以氯化铝计算，所充填的氯化铝配合物的量为 0.08 克，这相当于氯化铝配合物与丙烯的摩尔比为 1/1000。将压热器浸入一油浴中，压热器内部的温度保持在 100℃，并充分搅拌。

向压热器中加入 25.2 克气体状态的丙烯，即丙烯的供给经过约 90 分钟时间，同时压热器的内压保持在 3kgf/cm<sup>2</sup>，在丙烯供给结束时反应终止，将反应混合物从压热器中取出。通过气相色谱法对反应混合物进行分析，发现它包含 25.1%（重量）异丙基苯、13.3%（重量）间-二异丙基苯、7.4%（重量）对-二异丙基苯和 7.9%（重量）三异丙基苯。异丙基苯、二异丙基苯和三异丙基苯的总收得率为 99%（以丙烯料的重量为基准）。

通过蒸馏将反应混合物分离成未反应苯、异丙基苯、较高级的异丙基化产物。将较高级的异丙基化产物送回到烷基转移作用的起始或烷基化步骤以将它转变成异丙苯。

#### 异丙基苯的氧化

装备有一鼓风管、碱进料口、取样嘴、温度计护套、回流冷凝器和强力搅拌器的 500ml 不锈钢压热器中装填 120 克异丙基苯、30 克 5% 碳酸钠水溶液和 0.5 克  $\alpha, \alpha'$ -偶氮二异丁腈引发剂。用氮气清除压热器中的空气，并用氮气将起始压力设置在  $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，然后在搅拌条件下开始加热，当内部温度达到  $110^\circ\text{C}$  时，开始鼓风。

在开始鼓风的同时，增加搅拌器的转动速度，从而保证气-液充分的接触。通过以  $30\text{l}/\text{hr}$  的速率鼓风来将异丙基苯氧化。在氧化反应进行的同时，间隔一定时间，经取样嘴取出反应混合物样品，以检验反应混合物的 pH 值。将少量 5% 碳酸钠水溶液通过碱进料口泵送入反应器中，从而将反应混合物的 pH 值保持在 9 至 10。

从鼓风开始起 10 小时后终止反应，从压热器中取出反应混合物，并将其分离成油相和含水相。对油相进行液体色层析，以确定氢过氧化异丙苯的含量，结果发现油相包含 26% (重量) 氢过氧化异丙苯。氢过氧化异丙苯的酸裂解

在  $100^\circ\text{C}$  温度下和  $160\text{mmHg}$  真空度下，将来自异丙基苯氧化的油相浓缩，蒸馏去未反应的异丙苯。当油相浓缩约 3 倍时，浓缩操作结束。这样，油相包含约 78% (重量) 氢过氧化异丙苯。

在装备有搅拌器、滴液漏斗、温度计护套和回流冷凝管的 500ml 四颈烧瓶中装入 150ml 丙酮和 2 克浓硫酸。滴液漏斗中装有 100 克氢过氧化异丙基苯浓缩物。将烧瓶置于一温度为  $80^\circ\text{C}$  的水浴中，从而在搅拌烧瓶中物质的条件下使丙酮不断回流。

在丙酮回流条件下，将氢过氧化异丙苯浓缩物从漏斗滴加到烧瓶中，调节浓缩物的加入速度，同时观察回流的丙酮量。在全部氢过氧化异丙苯浓缩物加入后，反应再继续进行 30 分钟。反应结束时，由液体色层析法分析反应混合物，发现几乎没有氢过氧化异丙苯剩下，即转变率为大约 100%，同时也发现，所产生的苯酚量相应于 95% 已转变的氢过氧化异丙苯。

将粉末状碳酸钠加入反应混合物中以中和硫酸催化剂。从经中和的反应混合物中过滤去除固体，浓缩滤液以回收丙酮。所回收的丙酮量中包含丙酮料和 28.5 克来自氢过氧化异丙苯酸裂解的丙酮。

#### 丙酮的氢化

内径为 1 英寸 (25.4mm)、长度为 500mm 的垂直不锈钢反应器管的中间装载有 100 克 (48ml) 块状阮内镍合金 (R-20L, 由 Nikko Rika K.K. 公司制造)。反应管中装有水，然后将 20% 苛性苏打水溶液缓慢地泵送入管中以激活阮内镍催化剂作用。反应器内部温度升高，这是因为催化剂激活产生了放热。控制苛性苏打溶液的流动速率，使得反应器内部温度不超过  $60^\circ\text{C}$ 。在泵送入 0.5 升苛性苏打溶液后，由水代替所述料以对反应器装填物进行漂洗，继续漂洗，直到从反应器流出的水变成中性。在漂洗结束时，由异丙醇代替泵送料以填充反应器。开始对反应器加热。

当内部温度达到  $100^\circ\text{C}$ ，通过将丙酮和氢气分别以  $59.0\text{g}/\text{hr}$  和  $40.21/\text{hr}$  的流速从反应器的顶端送入反应器而使反应开始，反应器的压力保持在  $20\text{kg-f}/\text{cm}^2$ 。

由一个气-液分离器将从底部排出反应器的反应混合物分离成反应液体和氢气，反应液体和氢气排出的流速分别为  $60.0\text{g}/\text{hr}$  和  $15.31/\text{hr}$ 。

将反应连续进行 9 小时，同时不断加入丙酮和氢气。在这时，分别由气体色谱法分析反应液体和氢气，发现 0.2% (重量) 丙酮残存在反应液体中，留下的组分仅由异丙醇构成。气体排出物的分析表明不存在甲烷、乙烷和丙烷。根据这些分析结果计算反应效率，结果发现异丙醇的产得率为 99.8%。

#### 异丙醇的脱水

内径为 1 英寸 (25.4mm)、长度为 500mm 的垂直不锈钢反应器管的中间装载有 20ml 商业上可购到的精细分割至颗粒度为 8 至 14 目的  $\gamma$ -氧化铝，用氮气清除反应器中的空气，然后在氮气压力  $10\text{kgf}/\text{cm}^2$  的条件下加热反应器。

当反应器内部温度达到  $320^\circ\text{C}$ ，以  $40\text{ml}/\text{hr}$  的流速将异丙醇从反应器的顶端送入反应器，使反应进行 8 小时，同时将反应压力保持在  $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 。

随着反应的进行产生了数量分别为  $9.5\text{g}/\text{hr}$

和 12.21/hr 的主要包括水的液体产物和主要包括丙烯的气体产物。由气体色谱法对液体和气体产物进行分析，发现反应结果是：异丙醇转变率为 99.6%，丙烯收得率为 99.3%，气体产物包含纯度为 99.9% 的丙烯。

所得气体产物即丙烯可直接用于再循环至苯烷基化步骤而不需要特殊的提纯。

采用来自异丙醇脱水作用的气体产物的烷基化作用

在装备有经聚四氟乙烯涂覆的搅拌叶片和温度计护套的 1 立升玻璃压热器中装入 78 克苯和氯化铝配合物，以氯化铝计算，装入的氯化铝配合物的量为 0.08 克，它相应于氯化铝配合物与丙烯的摩尔比为 1/1000。将压热器浸入油浴中，将压热器的内部温度保持在 100℃，同时充分搅拌。

向压热器中，递增加入来自先前异丙醇脱水的气体产物（通过液化而将它收集在一干冰捕集器中），同时将压热器的内部压力保持在 3kgf/cm<sup>2</sup>，在约 90 分钟期间供给数量相应于 25.2 克丙烯的气体产物，然后终止反应。将反应混合物从压热器中取出，并由气相色谱法对其分析，发现它包含 25.1%（重量）异丙基苯、13.3%（重量）间-二异丙苯、7.4%（重量）对-二异丙苯和 7.9%（重量）三异丙苯。异丙苯、二异丙苯和三异丙苯的总收得率为 99%（以丙烯料的重量为基准）。

由此说明，苯酚可由作为初级反应物的苯和作为次级反应物的氧和氢制得，而不会产生丙酮副产物，这是通过将下列一系列步骤结合来达到的：

- (a) 使苯与丙烯反应以合成异丙基苯，
- (b) 将步骤 (a) 的异丙基苯氧化成氢过氧化异丙基苯，
- (c) 将氢过氧化异丙基苯酸裂解成苯酚和丙酮，
- (d) 将步骤 (c) 的丙酮氢化成异丙醇，
- (e) 将步骤 (d) 的异丙醇脱水成丙烯，和
- (f) 将步骤 (e) 的丙烯再循环至步骤 (a)。

根据本发明，通过将上述步骤 (a) 至 (f) 结合，经作为中间体的具有 3 个碳原子的碳氢化合物，可由苯有效地制得苯酚，从而消除了对丙酮商业需要的要求，而丙酮在现有异丙基苯法中是作为副产品产生的。

通过结合上述步骤 (a) 至 (c)，可由在苯酚制备过程中产生的丙酮副产品制得丙烯，这样制备的丙烯本身可用于任何其他用途。

尽管上面已描述一些较佳实施例，按照上述方法，还可对其作出许多改进和变化，因此应该知道，在所属权利要求的范围内，除了上面具体描述的那样外，还可以其他方式实现本发明。