



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89107635.2

[51]Int.Cl⁵

C07C 37 / 72

[45]授权公告日 1994 年 10 月 19 日

[24]颁证日 94.8.3

[21]申请号 89107635.2

[22]申请日 89.9.29

[30]优先权

[32]88.12.2 [33]IT[31]22823A / 88

[73]专利权人 蒙特爱迪皮股份公司

地址 意大利米兰

[72]发明人 伦佐·彭佐 保罗·雷贾尼

克劳迪奥·斯帕贾里

C07C 39 / 04

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 从精馏馏出物中回收苯酚的方法

[57]摘要

本发明涉及从含有各种有机夹杂物的精馏馏出物中回收苯酚的方法,该方法包括将所述馏出物经过萃取操作,使用的萃取溶剂是碱金属酚盐的水溶液。

权利要求书

1. 从含有 20—90% (重量) 苯酚及其它各种有机夹杂物的精馏馏出物中回收苯酚的方法, 该方法包括使上述馏出物经过萃取操作, 使用的萃取剂是碱金属酚盐的水溶液。

2. 根据权利要求 1 所述之方法, 其中所述酚盐是苯酚钠。

3. 根据权利要求 2 所述之方法, 其中所述水溶液是含 1—15% (按重量) 的苯酚钠。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述的水溶液是含 5—15% (按重量) 的苯酚钠。

5. 根据权利要求 1 所述之方法, 其中萃取温度范围为室温至 90℃。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中萃取温度范围为 40—80℃。

7. 根据权利要求 1 所述之方法, 其中萃取溶剂量的范围为 1—15 份 (按每份馏出物的重量)。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中萃取溶剂量的范围为 5—15 份 (按每份馏出物的重量)。

9. 根据权利要求 1—8 所述之方法, 其中萃取作用是连续进行, 料流是逆向装入由两个或更多个混合槽以及两个或更多个萃取槽所组成的装置系统中。

10. 根据权利要求 1—8 所述之方法, 其中是在可以获得许多萃取段的装置中进行连续逆流萃取, 无需两相流的物理分离。

11. 根据权利要求 10 所述之方法, 其中有机相是连续相, 而水相是分散相。

12. 根据权利要求 10 所述之方法, 其中萃取作用是在装有填充材料的管型装置中进行。

13. 根据权利要求 12 所述之方法, 其中填充材料是不锈钢或其它最好被有机相润湿的材料。

14. 从含有 20—90% (按重量) 苯酚及其它主要为异亚丙基丙酮, 羟基丙酮, 枯烯, α -甲基苯乙烯和 2-甲基-苯并咪唑的挥发性有机夹杂物的精馏馏出物中回收苯酚的方法, 其特征在于, 将所述馏出物经受与 5—15% (按重量) 的苯酚钠水溶液, 在操作温度为 40—80℃ 的萃取作用, 其特征还在于, a) 水溶液的量相对于每一份馏出物为 5—10 份 (按重量);

b) 有机相是连续相, 而水相是分散相;

c) 萃取作用是在装有不锈钢填充体的管型装置中连续且逆流进行。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中精馏馏出物中含的苯酚钠为 50—80% (按重量)。

16. 根据权利要求 13 所述之方法, 其中所述填充体是 Raschig 环或 Pall 环。

17. 根据权利要求 2 所述之方法, 其中所述溶液除含酚钠外, 还含有游离苛性钠 (NaOH), 游离苛性钠的量低于全部苯酚成盐所需的量。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中游离苛性钠的量为低于全部苯酚成盐所需量的 50%。

本发明涉及从含有各种有机夹杂物的精馏馏出物中回收苯酚的方法。

众所周知, 分离过氧化枯烯制备苯酚时得到粗制苯酚, 它必须用加氢蒸馏方法或萃取蒸馏法精馏, 在这两种精馏方法中都使用了两个蒸馏塔。在第一个塔的顶部, 分离夹杂物, 它主要是纯苯酚中作为杂质存在的由异亚丙基丙酮, 羟基丙酮, 枯烯, α -甲基苯乙烯, 2-甲基-苯并咪唑及其它有机物质组成的轻馏分; 第二个塔中蒸馏出纯苯酚。由第一蒸馏塔顶得到的馏出物含有苯酚, 其浓度 (按重量) 为 20—90% 一般为 50—80%。所述馏出物中含的苯酚, 众所周知, 可用强碱 (例如氢氧化钠) 成盐的方法回收; 形成的苯酚钠溶解并留在水相中。然后有 H_2SO_4 , H_2CO_3 或其它的酸进行酸化, 从而再次获得游离苯酚。为了使苯酚以盐的形式完全 (或几乎完全) 转移到水相, 则需要是在碱过量的情况下操作, 并且使用的碱应是 NaOH, 过剩量一般是转化成苯酚钠的最高极限量的 1%—30% 范围内, 因而碱的消耗量是相当大的。

欧洲专利申请 NO.28522 建议了另一方案, 即用蒸汽蒸馏的方法从所述馏出物中回收苯酚, 但在同情况下同样涉及使用蒸汽的成本问题是不可忽视的。

原则上说, 可以用水萃取方法来回收苯酚, 这种方法可以避免消耗 NaOH 或蒸汽。但是, 苯酚在水相和有机馏出物之间的分配系数需要往装置添加大量的水, 这将导致增加能量和试剂的消耗因而成本增高, 甚至比用 NaOH 进行成盐的方法回收的成本更高。

本申请人发现了一种用非常简单的方式从所述精馏的馏出物中回收苯酚的方法，并且其回收量与用 NaOH 成盐或蒸汽蒸馏法的回收量相当，但却完全避免 NaOH 或蒸汽的消耗。

概括说来，本发明涉及从含有（按重量）20-90% 苯酚，其它还含各种夹杂物（具体说由异亚丙基丙酮，羟基丙酮，枯烯， α -甲基苯乙烯，2-甲基-苯并咪唑构成的杂质）的精馏馏出物中回收苯酚的方法，该方法包括使所述馏出物经受萃取操作，用作萃取溶剂的是碱金属酚盐，例如苯酚钠 (C_6H_5ONa) 的水溶液。

众所周知，通过分离氢过氧化枯烯合成苯酚的工厂中，有各种苯酚钠的水溶液，其总量远远大于待处理的馏出物；本申请人意外地发现上述苯酚钠溶液的萃取作用与用纯碱的普通萃取同样有效，因而可以特别便宜地进行上述苯酚回收。换句话说，本发明的优点在于有碱金属酚盐存在而导致水相与有机相之间苯酚的分配系数意想不到地增加，从而促进了苯酚在无机相中的溶解。

本方法中使用的苯酚钠水溶液除含所述苯酚盐外还含有少量的游离 NaOH，在这种情况下将会发生少量的苯酚成盐作用，当然，还不会减少本发明的效益。

本发明可以各种方式完成，例如按以下方式进行特别有利。

-水溶剂中含有（按重量）1~15%，最好是 5~15% 的苯酚钠；

-萃取温度范围为室温~90℃，最好是 40°~80℃；

-萃取溶剂量的范围是相对于每一份馏出物为 1~15 份，最好是 5~15（按重量）；

-连续进行萃取，反应剂为逆流形式装入由二个或更多的混合器以及二个或更多的滗析器所组成的装置，或可以得到许多萃取段而无需分离两种流体的装置中，最好保持有机相是连续相而水相是分散相；

-所述装置最好是管型并且可以用填充物，最好是不锈钢或其它能被有机相润湿的金属做成的填充物填满。

-所述填充物是 RASCHIG 环或 PALL 环。

以下实施例用于说明本发明，但并不限制本发明。

实施例 1

"A"部分（萃取蒸馏）

按照图 1，将滴定率为 95%（按重量）左右且由分离氢过氧化枯烯（已经分离出丙酮，大部分枯烯以及高沸点杂质）所得到的粗制苯酚 (1) 装入萃取柱 (C_1)，该萃取柱还供入来自柱 C_2 底部的二甘醇 (DEG) 和苯酚 (2) 的混合物，几乎所有的杂质 (3)（具体地说是 α -甲基苯乙烯和其它烃类，羟基丙酮，异亚丙基丙酮，2-甲基苯并咪唑等）在柱 C_1 的顶部被分离出，而同时由所述柱 C_1 的底部得到苯酚和 DEG 的混合物 (4)，它被送入柱 C_2 。由柱 C_2 的顶部得到纯苯酚 (5)，同时从底部获得苯酚/DEG 混合物，它被再循环至柱 C_1 。两个柱的回流（图中未示出）由他们各自的端冷凝来完成。

"B"部分（从馏出物中回收苯酚）

柱 C_1 的头馏产物 (3) 100g（按重量它含有 60% 苯酚，1% 水和 39% 有机杂质）装入容积约为 1000cm³，设有加热喷嘴，挡板和旋转式搅拌器 (500r, p, m) 的萃取槽 (R) 中。所述杂质主要包括异亚丙基丙酮，羟基丙酮， α -甲基苯乙烯和 2-甲基-苯并咪唑。将来自另一苯酚合成厂区的含有 15%（按重量）苯酚钠的水溶液 (6) 500g 送入同一装置。温度升至 50℃，搅拌 15 分钟，然后全部保持静止（一直保持在 50℃）60 分钟。得到有机相（较高）(7) 和水相（较低）(8)，结果示于表 1，示出苯酚显著地转移到水相。

实施例 2

使用含有 10%（按重量）苯酚钠的水溶液作为萃取剂，重复实施例 1，数据与结果示于表 1。

实施例 3

使用含有 5%（按重量）苯酚钠的水溶液作为萃取剂，重复实施例 1。

数据与结果示于表 1。（表见文后）

实施例 4（对比例）

用 500g 纯（去离子）水代替苯酚钠加入，重复实施例 1。由表 1 可看出，转移到水相中的苯酚，与添加苯酚钠时所得到的数值相比较是很低的。

实施例 5-6

改变萃取温度（分别为 70° 和 90℃），重复实施例 3，结果示于表 2，表明即使温度稍微升高也

会大大地增加萃取率。(表见文后)

实施例 7

用图 2 示出的装置系统进行萃取, 重复实施例 3, 所述系统包括两个混合槽 (M_1 和 M_2) 和两个滗析槽 (D_1 和 D_2)。按照图 2, 将具有实施例 1 所述成分的柱 C_1 头馏产物 (3) 100g/小时, 与滗析槽 (D_1) 中分离出来的水相 (9) 一起连续供入混合槽 (M_2) 中。来自 M_2 的溢流 (10) 送入滗析槽 D_2 , 在此处将含有全部萃取苯酚的水相流 (8) 和有机相流 (11) 分离, 最后有机流 (11) 与含有 5% (按重量) 苯酚钠的水溶液 (12) 500g/小时加入混合槽 M_1 中。从 M_1 流出的液体 (13) 被送至分离槽 D_1 , 在该槽将水相流 (9) 和有机相流 (7) 分离, 将分离出的水相流 (9) 送至混合槽 M_2 , 表 2 示出数据和结果, 它清楚地表明, 萃取结束时, 留在 39.5% 有机相中的苯酚仅有 9.7g, 这意味着 83.8% 的起始苯酚被回收到水相中。

实施例 8

在设有加热喷嘴且外直径为 75mm、长度为 9m (分成每一段为 3m 的三段) 的管型萃取装置中装填陶瓷马鞍形填料, 填料大小为 3/8" (9.5mm)。向萃取槽底部连续供入 51/小时实施例 3 的精馏物, 与 501/小时 (比率=10:1) 含苯酚钠 (按重量) 为 5% 的萃取水溶液逆流而行, 通过热水循环将温度保持在 50℃。水相流形成连续相, 而有机相流形成分散相。数据与结果示于表 3, 由此表明, 萃取结果时仅有 5.1% (按重量) 的苯酚留在有机相中, 而 96.4% 的起始苯酚被回收在水相中。(表见文后)

实施例 9

用大小为 3/8" (9.5mm) 的不锈钢 (AISI316) RASCHIG 环代替陶瓷马鞍形填料, 重复实施例 8。与实施例 8 相反, 有机相形成连续相, 而水相形成分散相。数据与结果示于表 3, 由此表明, 萃取结束时仅有 0.20% (按重量) 苯酚留在有机相中, 而 99.9% 的起始苯酚被回收在水相中。上述残余在杂质中的苯酚百分比 (0.20%) 低于普通技术在完成处理之后保留的苯酚量 (0.30%), 普通技术是指在设有旋转搅拌器的反应器中有 30% (按重量) NaOH 的溶液, 成盐后剩余的 NaOH 量等于水相的 0.6% (按重量)。意外

地发现, 在毫不消耗苛性钠的情况下得到十分好的效果。

实施例 10

"A"部分 (加氢蒸馏)

按照图 3, 将粗制苯酚 (14) 供入柱 C_3 , 夹杂物 (15) 的分离实际上在柱 C_3 的顶部进行, 同时在底部获得含有极少量高沸点杂质和水的苯酚流 (16), 并将它送至第二个柱 C_4 , 从这个柱的侧馏出物中得到纯酚 (17), 同时从其底部得到苯酚和高沸点产物 (18) 的混合物, 它被再循环至柱 C_3 的上游进行处理。由柱 C_4 的顶部得到少量的酚馏出物和水 (19), 再将它送入柱 C_3 , 使第 1 个柱 C_3 头馏产物 (15) 流到回流罐 D, 在此处杂质作为有机相 (20) 离开回流罐 D, 而水相 (21) 作为回流, 与为补偿有机相 (20) 中损失而另外补充的水 (22) 一起再循环至上述柱 C_3 的顶部。然后所述有机相 (20) 与苯酚钠溶液 (23) 接触, 详细情况在 "B" 部分叙述。

"B"部分 (从馏出物中回收苯酚)

从来自分离槽 (D) 并含有 (按重量) 60% 苯酚、10% 水 30% 有机夹杂物的有机相 (20) 100g 装入类似于实施例 1 装置 (R) 的萃取装置中。所述夹杂物主要组成为异亚丙基丙酮, 羟基丙酮, α -甲基苯乙烯, 2-甲基-苯并咪唑。按实施例 1 操作, 得到表 4 所示结果, 示出苯酚明显地转移到水相。

实施例 11

使用含 (按重量) 10% 苯酚钠的水溶液作为萃取剂, 重复实施例 10。数据和结果示于表 4。(表见文后)

实施例 12

使用含 (按重量) 5% 苯酚钠的水溶液作为萃取剂, 重复实施例 10。使用含 (按重量) 10% 苯酚钠的水溶液作为萃取剂, 重复实施例 10。数据和结果示于表 4。

实施例 13-14

改变萃取温度 (分别为 70° 和 90°) 重复实施例 12, 结果示于表 5。(表见文后)

实施例 15

用图 2 所示装置进行萃取, 重复实施例 12, 该系统, 如实施例 7 中所述包括 2 个混合槽 (M_1 和 M_2) 以及两个滗析槽 (D_1 和 D_2)。数据与结果

示于表 5。由此表明，结束萃取时，31g 的有机相中仅留有 0.8g 苯酚，这意味着 98.7% 的起始苯酚被回收在水相中。

实施例 16

在实施例 8 的管型萃取器的底部，连续装入 5l / 小时实施例 12 的加氢蒸馏物，与 25l / 小时（体积比 5 : 1）含有（按重量）5% 苯酚钠的萃取水溶液逆流而行，通过热水循环使温度保持在 50℃。水相是连续相而有机相是分散相。数据与结果示于表 6。由此表明，结束萃取时有机相中仅留下 0.32%（重量）苯酚，99.8% 的起始苯酚被回收在水相中。（表见文后）

实施例 17

改用不锈钢（AISI316）RASCHIG 环（3 / 8"）重复实施例 16。与实施例 16 相反，有机相是连续相而水相是分散相。数据与结果示于表 6。由此表明，结束反应时，留下的有机相少于（按重量）0.05% 而大于 99.97% 的起始苯酚被回收在水相中。所述剩余的苯酚（在杂质物中低于 0.05%）远远低于按普通技术（即在装有旋转搅拌器的萃取器中使用有 30%（重量）NaOH 的溶液，其量为成盐作用之后，NaOH 的剩余量等于水相的 0.6%（按重量）得到的数值。在不消耗苛性钠的情况下意外的获得了极好的结果。

实施例 18 和 19

用 PALL 环代替 RASCHIG 环重复实施例 9 和 17，获得类似的结果。

表 1(重量%)

	实施例	1	2	3	4(*)
数据	温度(℃)	50	参看例 1	参看例 1	参看例 1
	精馏馏出物				
	数量(g)	100	参看例 1	参看例 1	参看例 1
	苯酚(%)	60	参看例 1	参看例 1	参看例 1
	H ₂ O(%)	1	参看例 1	参看例 1	参看例 1
	其它(%)	39	参看例 1	参看例 1	参看例 1
	萃取溶液				
	数量(g)	500	参看例 1	参看例 1	参看例 1
结果	苯酚钠(%)	15	10	5	0
	有机相:				
	数量(g)	44.0	48.0	55.0	61.2
	苯酚(%)	29.6	35.6	41.8	47.7
	H ₂ O(%)	3.0	3.5	3.5	5.0
	其它(%)	67.4	60.9	53.7	47.3
	无机相				
	数量(g)	556.0	551.1	545.0	538.8
苯酚钠(%)	13.5	9.2	4.6	—	
游离苯酚(%)	8.45	7.7	6.8	5.7	
萃取率(%)	78.3	70.7	61.8	51.2	

注(*)对比例

表 2(重量%)

	实施例	5	6	7
数据	温度(℃)	70	90	50
	精馏馏出物			
	数量(g)	100	参看例 5	参看例 5
	苯酚(%)	60	参看例 1	参看例 1
	H ₂ O(%)	1	参看例 5	参看例 5
	其它(%)	39	参看例 5	参看例 5
	萃取溶液			
	数量(g)	500	参看例 5	参看例 5
结果	苯酚钠(%)	5	参看例 5	参看例 5
	有机相:			
	数量(g)	41.4	36.2	39.5
	苯酚(%)	26.4	17.2	24.6
	H ₂ O(%)	2.6	1.5	2.0
	其它(%)	71.0	81.3	73.4
	无机相			
	数量(g)	558.6	563.8	560.5
苯酚钠(%)	4.5	4.4	4.5	
游离苯酚(%)	8.8	9.5	9.0	
萃取率(%)	81.9	89.3	83.8	

表 3(重量%)

	实施例	8	9
数据	温度(℃)	50	50
	精馏馏出物		
	数量(/1小时)	5	参看例 8
	苯酚(%)	60	参看例 8
	H ₂ O(%)	1	参看例 8
	其它(%)	39	参看例 8
	萃取溶液		
	数量(1/小时)	50	参看例 8
	苯酚钠(%)	5	参看例 8
结果	有机相:		
	数量(1/小时)	2.4	2.2
	苯酚(%)	5.1	0.20
	H ₂ O(%)	1.0	1.0
	其它(%)	93.9	98.8
	无机相		
	数量(1/小时)	52.6	52.7
	苯酚钠(%)	4.75	4.7
	游离苯酚(%)	5.40	5.6
	萃取率(%)	96.4	99.9

表 4(重量%)

	实施例	10	11	12
数据	温度(℃)	50	参看例 10	参看例 10
	精馏馏出物			
	数量(g)	100	参看例 10	参看例 10
	苯酚(%)	60	参看例 10	参看例 10
	H ₂ O(%)	10	参看例 10	参看例 10
	其它(%)	30	参看例 10	参看例 10
	萃取溶液			
	数量(g)	500	参看例 10	参看例 10
	苯酚钠(%)	15	10	5
结果	有机相:			
	数量(g)	35.3	34.6	37.0
	苯酚(%)	14.9	16.8	18.8
	H ₂ O(%)	1.5	1.5	2.0
	其它(%)	83.6	81.7	79.2
	无机相			
	数量(g)	564.7	565.4	563.0
	苯酚钠(%)	13.3	8.8	4.4
	游离苯酚(%)	9.7	9.6	9.4
萃取率(%)	91.3	90.5	88.2	

表 5(重量%)

	实施例	13	14	15
数据	温度(°C)	79	90	93
	苯酚(%)	100	参看例 13	参看例 13
	H ₂ O(%)	60	参看例 13	参看例 13
	其它(%)	10	参看例 13	参看例 13
	萃取溶液 数量(g)	30	参看例 13	参看例 13
	苯酚钠(%)	500	参看例 13	参看例 13
		5	参看例 13	参看例 13
结果	有机相: 数量(g)	33.2	31.6	31.0
	苯酚(%)	9.5	5.1	2.6
	H ₂ O(%)	1.0	0.5	0.6
	其它(%)	89.5	94.4	96.8
	无机相 数量(g)	556.8	568.4	569.0
	苯酚钠(%)	4.4	4.4	4.4
	游离苯酚(%)	10.0	10.3	10.4
	萃取率(%)	92.8	97.6	98.7

表 6(重量%)

	实施例	16	17
数据	温度(°C)	90	50
	精馏馏出物 数量(/ 1 小时)	5	参看例 16
	苯酚(%)	60	参看例 16
	H ₂ O(%)	10	参看例 16
	其它(%)	30	参看例 16
	萃取溶液 数量(1 / 小时)	25	参看例 16
	苯酚钠(%)	5	参看例 16
结果	数量(1 / 小时)	1.7	1.7
	苯酚(%)	0.32	<0.05
	H ₂ O(%)	1.0	1.0
	其它(%)	98.7	99.0
	无机相 数量(1 / 小时)	28.2	28.2
	苯酚钠(%)	4.4	4.4
	游离苯酚(%)	10.4	10.4
	萃取率(%)	99.8	99.97

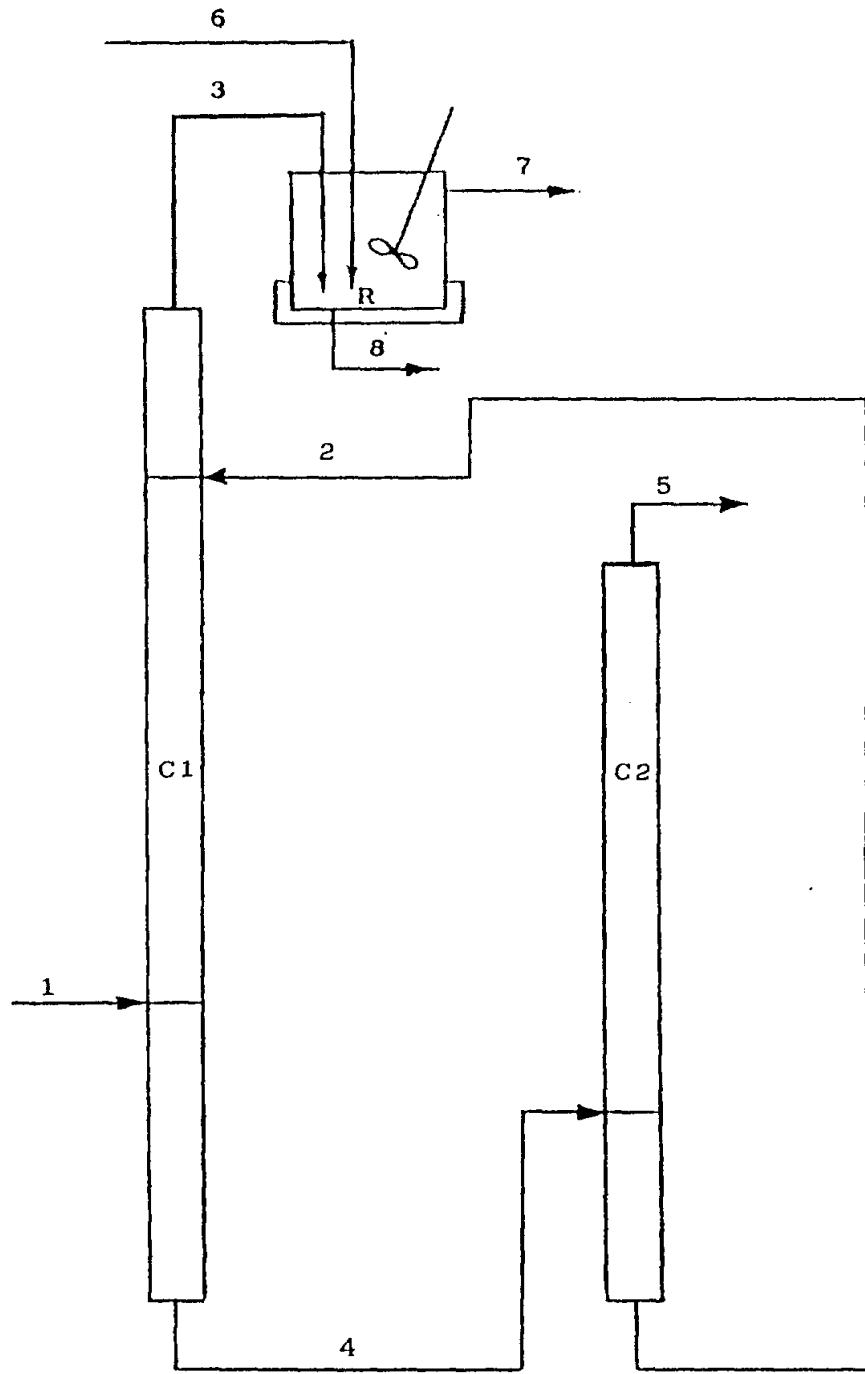
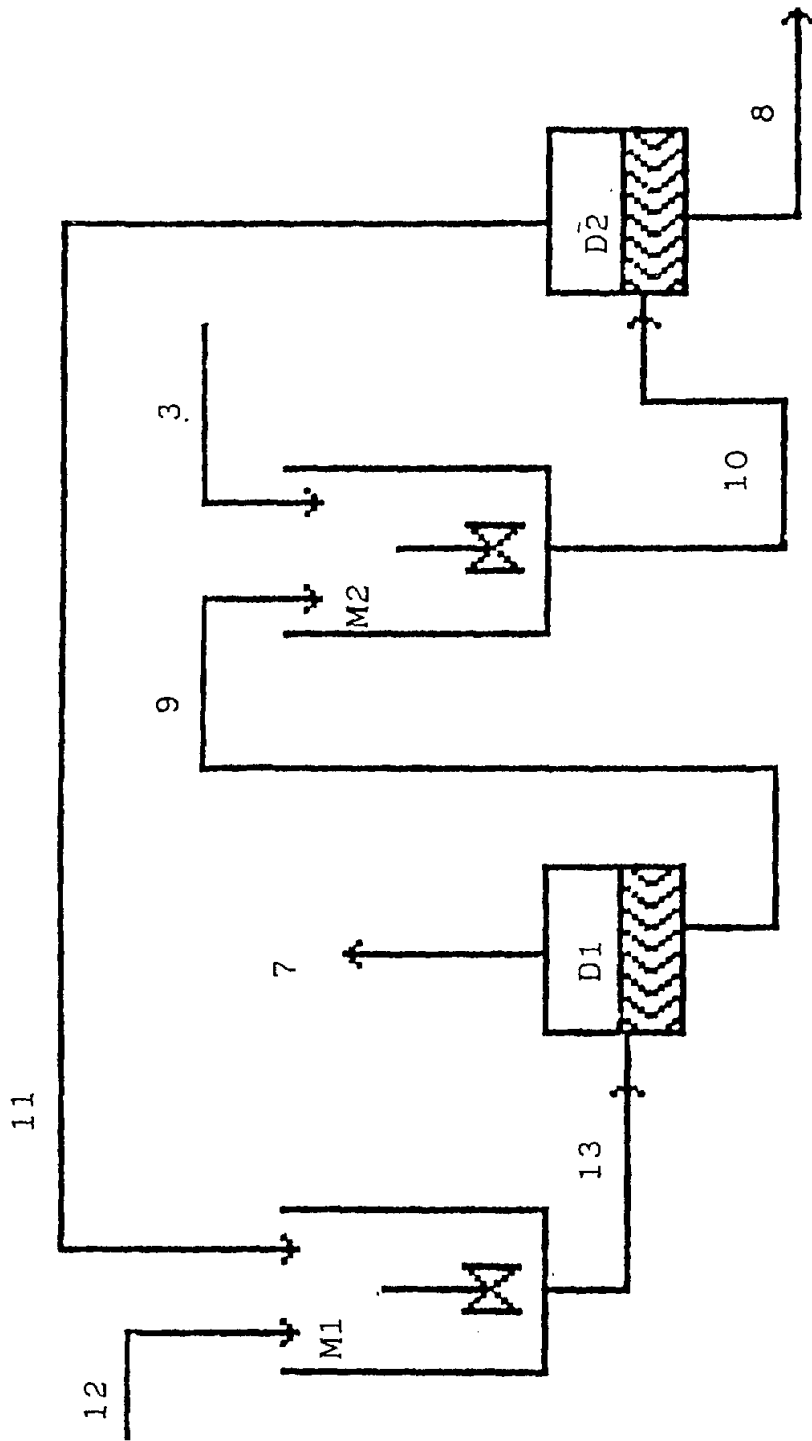


图 1



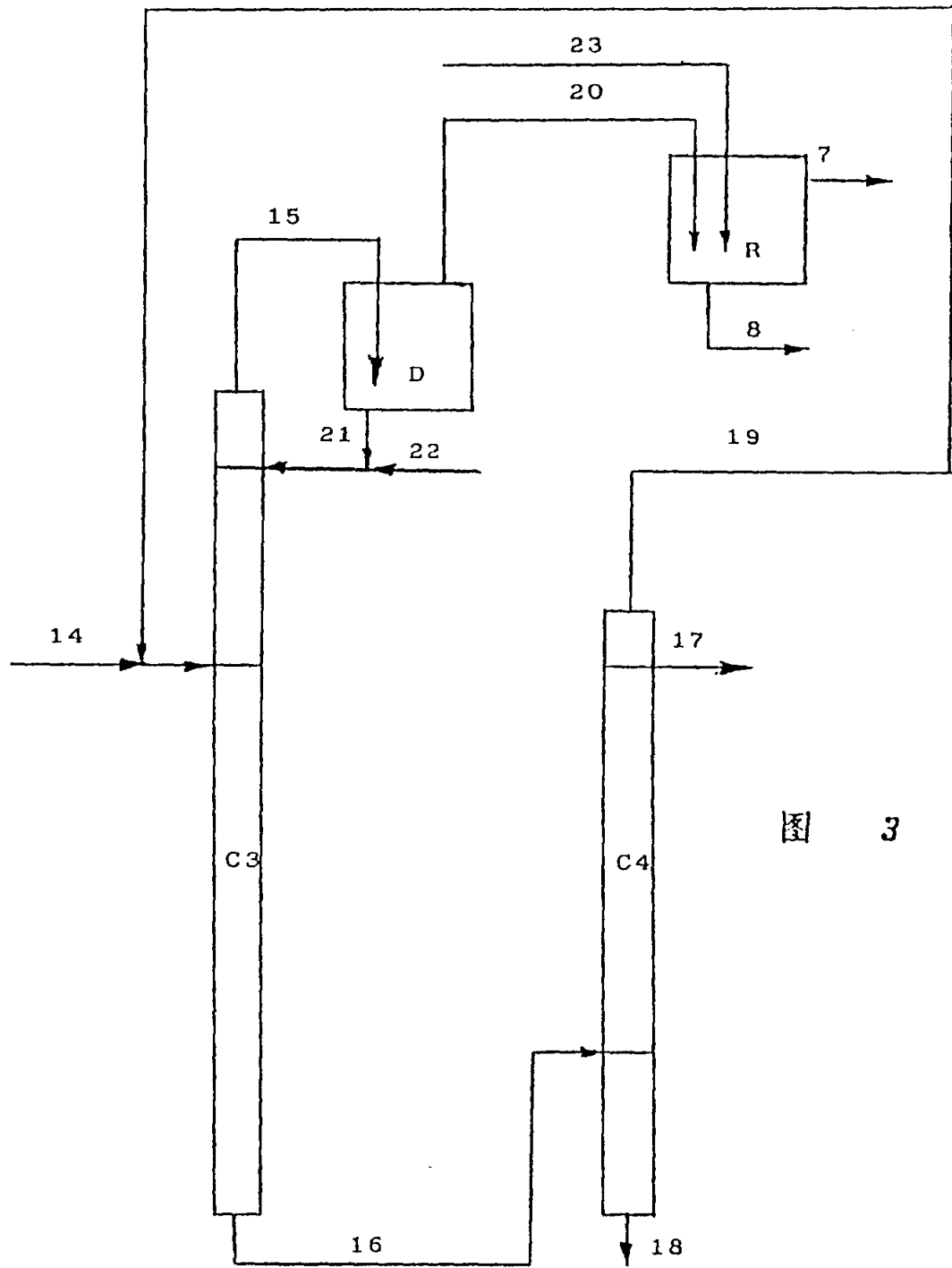


图 3