



(21) 申请号 202411060739.1

C07C 39/15 (2006.01)

(22) 申请日 2024.08.05

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103391912 A, 2013.11.13

申请公布号 CN 118561663 A

CN 107805185 A, 2018.03.16

(43) 申请公布日 2024.08.30

审查员 吴炜

(73) 专利权人 寿光卫东晨冠化工有限公司

地址 262714 山东省潍坊市寿光市羊口镇

汉江路以东、黄海东路以南

(72) 发明人 李法庭 赵军强 杨蕾 孙德玉

丁志敏

(74) 专利代理机构 山东华君知识产权代理有限公司

公司 37300

专利代理师 杨帆

(51) Int. Cl.

C07C 37/01 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

一种2-羟基联苯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种2-羟基联苯的制备方法,属于2-羟基联苯领域。所述2-羟基联苯的制备方法,由以下步骤组成:制备中间体溶液、一级反应、二级反应、三级除杂、后处理。本发明的2-羟基联苯的制备方法,能够在温和的反应条件下,规模化、长周期连续生产2-羟基联苯的同时,提高制备的2-羟基联苯的纯度和收率,并降低生产能耗,降低生产成本,提高生产效率,有效满足规模化工业生产的要求。

1. 一种2-羟基联苯的制备方法,其特征在于,由以下步骤组成:制备中间体溶液、一级反应、二级反应、三级除杂、后处理;

所述制备中间体溶液的方法为,采用9-芴酮、氢氧化钾在甲苯中反应,制得联苯-2-羧酸质量浓度为8.5-8.8wt%的中间体溶液;

所述一级反应的方法为,同时将中间体溶液、三氟甲磺酸持续进料至一级管式反应器内,控制一级管式反应器内反应温度为27-30°C,进行一级反应,获得一级反应液;

所述二级反应的方法为,将一级反应液持续进料至二级管式反应器内,控制二级管式反应器内反应温度为32-35°C,进行二级反应,获得二级反应液;

所述三级除杂的方法为,将二级反应液持续进料至三级管式反应器内,控制三级管式反应器内反应温度为32-35°C,获得三级除杂液;

所述三级管式反应器内装填有除杂处理剂,除杂处理剂由以下步骤制得:球磨复合、水热处理、改性造粒;

所述球磨复合的方法为,将海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液球磨均匀后,继续投入十六烷基三甲基溴化铵,球磨处理30-40min后,继续投入月桂醇聚氧乙烯醚,球磨处理20-30min后,获得球磨物;球磨物经去离子水洗涤后,投入至去离子水中分散均匀,制得球磨物分散液;

所述球磨复合中,海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液、十六烷基三甲基溴化铵、月桂醇聚氧乙烯醚的重量比为8-10:6-7:8-8.5:0.7-0.8:0.5-0.6;

所述球磨复合中,海泡石的比表面积为240-270m<sup>2</sup>/g,二氧化硅含量为56.5-59wt%;

介孔活性炭的比表面积为900-950m<sup>2</sup>/g,介孔孔径为20-26Å,中孔率为45-50%;

所述球磨复合中,乙醇溶液的体积浓度为65-70%;

所述水热处理的方法为,将球磨物分散液置于高压反应釜内,密封高压反应釜后,搅拌升温至105-110°C,保温搅拌40-50min,自然冷却至室温后,分离获得固体物,干燥,制得水热处理物;

所述水热处理中,控制升温速率为1.2-1.6°C/min;

所述改性造粒的方法为,将水热处理物投入至氧氯化锆溶液中,分散均匀后,搅拌,然后采用氨水调节pH至7.2-7.5,静置后,分离获得固体物;固体物与羟甲基纤维素混合造粒,干燥,制得除杂处理剂;

所述改性造粒中,水热处理物与氧氯化锆溶液的重量比为1:13-15;

氧氯化锆溶液的摩尔浓度为0.1-0.12mol/L;

氨水的质量浓度为8-9wt%;

所述改性造粒中,固体物与羟甲基纤维素的重量比为14-15:1.5-1.8;

所述后处理的方法为,三级除杂液经冷却结晶后,分离收集固体物,固体物依次经无水乙醇、去离子水洗涤后,干燥,制得2-羟基联苯。

2. 根据权利要求1所述的2-羟基联苯的制备方法,其特征在于,所述氢氧化钾与9-芴酮的摩尔比为1:0.62-0.65。

3. 根据权利要求1所述的2-羟基联苯的制备方法,其特征在于,所述一级反应中,反应压力为0.1-0.15MPa,物料停留时间为10-12min;

所述二级反应中,反应压力为0.1-0.15MPa,物料停留时间为8-10min;

所述三级除杂中,反应压力为0.1-0.15MPa,物料停留时间为8-10min。

4.根据权利要求1所述的2-羟基联苯的制备方法,其特征在于,所述一级反应中,中间体溶液的进料量为80-90g/min;

三氟甲磺酸与中间体溶液中联苯-2-羧酸的摩尔比为1-1.05:1;

所述三级除杂中,除杂处理剂的装填量,为三级管式反应器中总物料停留时间8-10min内物料总重量的2-2.3%。

5.根据权利要求1所述的2-羟基联苯的制备方法,其特征在于,所述制备中间体溶液的方法为,将氢氧化钾投入至甲苯内,搅拌升温至105-108°C,保温搅拌后,搅拌滴入9-芴酮的甲苯溶液;9-芴酮的甲苯溶液滴加完成后,继续搅拌,自然冷却至室温,获得反应物料;将反应物料和去离子水混合后,搅拌,静置分层,分别获得有机相和水相;水相采用甲苯萃取后,保留甲苯层,并将甲苯层与有机相合并,采用甲苯调节联苯-2-羧酸的质量浓度至8.5-8.8wt%,制得中间体溶液。

6.根据权利要求5所述的2-羟基联苯的制备方法,其特征在于,所述制备中间体溶液中,9-芴酮的甲苯溶液的滴加时间为25-35min;

9-芴酮的甲苯溶液中,9-芴酮的质量百分比含量为21-23wt%。

## 一种2-羟基联苯的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及2-羟基联苯领域,尤其是涉及一种2-羟基联苯的制备方法。

### 背景技术

[0002] 2-羟基联苯(简称OPP),又名邻苯基苯酚,是一种用途十分广泛的有机化工产品,广泛应用于杀菌防腐、印染助剂、印染表面活性剂,及合成新型塑料、树脂等高分子材料的稳定剂和阻燃剂领域。2-羟基联苯及其钠盐具有广谱的杀菌除霉能力,而且低毒无味,是较好的防腐剂,可用于水果蔬菜的防霉保鲜,特别适用于柑桔类的防霉,也可用于处理柠檬、菠萝、梨、桃、西红柿、黄瓜等,可使水果蔬菜的腐烂降到最低限度。同时,2-羟基联苯及其钠盐作为防腐杀菌剂还可用于化妆品、木材、皮革、纤维和纸张等产品中。2-羟基联苯及其水溶性钠盐可作聚酯纤维的染料载体,也可用作氯纶、涤纶等采用载体染色中的染料载体。进一步的,以2-羟基联苯代替苯酚,可以合成新型酚醛树脂,该新型树脂具有高的热稳定性和低吸水性,可用于制备对水和碱稳定性极好的油漆等涂料产品,市场应用广泛。

[0003] 现有采用取代环己烯基环己酮为原料,经催化反应制备2-羟基联苯的方法,存在有原料价格高,生产能耗大的问题,同样无法适应规模化工业生产;同时,现有采用2-氨基联苯为原料,经重氮化、水解等工艺过程制备2-羟基联苯的方法,存在有产品纯度及收率低,原料价格高的问题,同样无法适应规模化工业生产。进一步的,现有技术还公开了采用9-芴酮为原料,经开环制得联苯-2-羧酸后,再经间歇式的催化反应制备2-羟基联苯的方法,但其间歇式的催化反应过程中需要长时间在高温环境中进行,生产能耗高,生产连续性差,生产效率低,生产成本低,不利于规模化工业生产;且制得的2-羟基联苯的纯度及收率有待进一步提高。

[0004] 综上,现有的2-羟基联苯的生产方法,无法在温和的反应条件下,规模化、长周期连续生产2-羟基联苯的同时,提高制备的2-羟基联苯的纯度和收率,并降低生产能耗,降低生产成本,提高生产效率,以满足规模化工业生产的要求。

### 发明内容

[0005] 为解决现有技术中存在的技术问题,本发明提供一种2-羟基联苯的制备方法,能够在温和的反应条件下,规模化、长周期连续生产2-羟基联苯的同时,提高制备的2-羟基联苯的纯度和收率,并降低生产能耗,降低生产成本,提高生产效率,有效满足规模化工业生产的要求。

[0006] 为解决以上技术问题,本发明采取的技术方案如下:

[0007] 一种2-羟基联苯的制备方法,由以下步骤组成:制备中间体溶液、一级反应、二级反应、三级除杂、后处理。

[0008] 所述制备中间体溶液的方法为,将甲苯导入至带回流的反应釜内,搅拌条件下,将氢氧化钾投入至3-3.5倍重量甲苯内,搅拌升温至105-108°C,保温搅拌20-30min后,搅拌滴入9-芴酮的甲苯溶液,并控制9-芴酮的甲苯溶液的滴加时间为25-35min;9-芴酮的甲苯溶

液滴加完成后,继续搅拌40-60min后,自然冷却至室温,获得反应物料;按1:0.6-0.7的重量比,将反应物料和去离子水混合后,搅拌1-1.5h,静置分层,分别获得有机相和水相;水相采用0.3-0.4倍体积的甲苯萃取后,保留甲苯层,并将甲苯层与前述有机相合并,采用甲苯调节联苯-2-羧酸的质量浓度至8.5-8.8wt%,制得中间体溶液,即联苯-2-羧酸的甲苯溶液。

[0009] 所述制备中间体溶液中,氢氧化钾与9-芴酮的摩尔比为1:0.62-0.65;

[0010] 9-芴酮的甲苯溶液中,9-芴酮的质量百分比含量为21-23wt%。

[0011] 所述一级反应的方法为,同时将中间体溶液、三氟甲磺酸持续进料至一级管式反应器内,控制一级管式反应器内反应温度为27-30°C,反应压力为0.1-0.15MPa,中间体溶液的进料量为80-90g/min,物料停留时间为10-12min,进行一级反应,获得一级反应液。

[0012] 所述一级反应中,三氟甲磺酸与中间体溶液中联苯-2-羧酸的摩尔比为1-1.05:1。

[0013] 所述二级反应的方法为,将一级反应液持续进料至二级管式反应器内,控制二级管式反应器内反应温度为32-35°C,反应压力为0.1-0.15MPa,物料停留时间为8-10min,进行二级反应,获得二级反应液。

[0014] 所述三级除杂的方法为,将二级反应液持续进料至三级管式反应器内,控制三级管式反应器内反应温度为32-35°C,反应压力为0.1-0.15MPa,物料停留时间为8-10min,获得三级除杂液。

[0015] 所述三级除杂中,三级管式反应器内装填有除杂处理剂;所述除杂处理剂的装填量,为三级管式反应器中总物料停留时间8-10min内物料总重量的2-2.3%。

[0016] 所述除杂处理剂,由以下步骤制得:球磨复合、水热处理、改性造粒;

[0017] 所述球磨复合的方法为,将海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液投入至球磨机内,控制球磨机内球料比为3-3.6:1,球磨转速为110-140rpm,球磨处理5-10min后,继续投入十六烷基三甲基溴化铵,球磨处理30-40min后,继续投入月桂醇聚氧乙烯醚,球磨处理20-30min后,获得球磨物;采用1.5-2倍重量的去离子水洗涤球磨物后,将球磨物投入至5-6倍重量的去离子水中,搅拌10-20min,制得球磨物分散液。

[0018] 所述球磨复合中,海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液、十六烷基三甲基溴化铵、月桂醇聚氧乙烯醚的重量比为8-10:6-7:8-8.5:0.7-0.8:0.5-0.6;

[0019] 海泡石的比表面积为240-270m<sup>2</sup>/g,二氧化硅含量为56.5-59wt%;

[0020] 介孔活性炭的比表面积为900-950m<sup>2</sup>/g,介孔孔径为20-26Å,中孔率为45-50%;

[0021] 乙醇溶液的体积浓度为65-70%。

[0022] 所述水热处理的方法为,将球磨物分散液置于高压反应釜内,密封高压反应釜后,控制升温速率为1.2-1.6°C/min,搅拌升温至105-110°C,保温搅拌40-50min,自然冷却至室温后,离心分离获得固体物,固体物在真空度0.085-0.095MPa环境中,100-105°C干燥至恒重,制得水热处理物。

[0023] 所述改性造粒的方法为,将水热处理物投入至13-15倍重量的氧氯化锆溶液中,超声分散5-10min后,搅拌40-60min,然后搅拌滴入氨水调节pH至7.2-7.5,静置60-90min后,离心分离获得固体物;将固体物与羟甲基纤维素混合均匀,造粒后,置于真空干燥器内,在真空度0.085-0.095MPa环境中,100-105°C干燥至恒重,制得除杂处理剂。

[0024] 所述改性造粒中,氧氯化锆溶液的摩尔浓度为0.1-0.12mol/L;

[0025] 氨水的质量浓度为8-9wt%;

[0026] 固体物与羟甲基纤维素的重量比为14-15:1.5-1.8。

[0027] 所述后处理的方法为,将三级除杂液导入至结晶釜内,经冷却结晶后,分离收集固体物,采用2-2.5倍重量的无水乙醇洗涤固体物后,再采用3-4倍重量的去离子水洗涤固体物,然后置于真空干燥器内,在真空度0.06-0.07MPa环境中,70-75°C干燥至恒重,制得2-羟基联苯。

[0028] 所述后处理中,为保证2-羟基联苯的连续流制备,结晶釜设置有并联的多个,分别对一定时间段内制得的三级除杂液进行后处理,制得2-羟基联苯。

[0029] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0030] (1) 本发明的2-羟基联苯的制备方法,以9-芴酮为起始原料,在氢氧化钾条件下制备联苯2-羧酸的甲苯溶液(中间体溶液);然后将中间体溶液与三氟甲磺酸持续进料至一级管式反应器内,进行一级脱羧羟化反应后,持续进料至二级管式反应器内,进行二级脱羧羟化反应后,持续进料至装填有除杂处理剂的三级管式反应器内,进行三级除杂处理,获得三级除杂液;然后三级除杂液经冷却结晶、洗涤、干燥,制得2-羟基联苯;同时,在除杂处理剂的制备中,针对于2-羟基联苯制备过程中的杂质,采用阳离子十六烷基三甲基溴化铵与非离子月桂醇聚氧乙烯醚配合,对海泡石和介孔活性炭进行球磨复合处理,提高对于杂质成分的吸附选择性,促进杂质成分在其表面的扩散及吸附,并避免后续的除杂处理剂在连续除杂过程中团聚失效,提高除杂处理剂的长期稳定性;经前述球磨复合获得球磨分散液后,对其进行水热处理,进一步优化除杂处理剂有效成分的孔隙结构,提高除杂处理剂在连续除杂过程中的结构稳定性及化学稳定性,并进一步提高其对于杂质成分的吸附性能;在前述水热处理获得水热处理物后,对其进行改性造粒处理,采用氧氯化锆与氨水配合对水热处理物进行改性处理,进一步提高除杂处理剂的强度,及其在连续除杂过程中的结构稳定性,提高除杂处理剂对长期连续除杂的适应性,使其能够长期保持理想的吸附性能,避免在长期连续除杂过程中可能的结构损坏导致的吸附性能降低,最后与羟甲基纤维素结合,制得除杂处理剂;前述技术手段相互配合,协同作用,能够在温和的反应条件下,规模化、长周期连续生产2-羟基联苯的同时,提高制备的2-羟基联苯的纯度和收率,并降低生产能耗,降低生产成本,提高生产效率,有效满足规模化工业生产的要求;同时,采用的除杂处理剂能够有效适应长期连续除杂工况,能够对二级反应液进行有效除杂脱色,对长期连续除杂的适应性好,能够在连续除杂过程中保持理想的结构稳定性及吸附性能,避免在长期连续除杂过程中可能的结构损坏导致的吸附性能降低。

[0031] (2) 本发明的2-羟基联苯的制备方法,制得的2-羟基联苯的液相色谱HPLC纯度为99.6-99.8wt%,摩尔收率(以9-芴酮计)为93.0-93.2%。

[0032] (3) 本发明的2-羟基联苯的制备方法中,采用的除杂处理剂连续工作300h后,制得的2-羟基联苯的液相色谱HPLC纯度仍可达99.5wt%,摩尔收率(以9-芴酮计)仍可达92.8%。

[0033] (4) 本发明的2-羟基联苯的制备方法,工艺流程简洁,易于操控,能够在温和的反应条件下,规模化、长周期连续生产2-羟基联苯。

### 具体实施方式

[0034] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现说明本发明的具体实施方式。

[0035] 实施例1

[0036] 一种2-羟基联苯的制备方法,由以下步骤组成:

[0037] 1、制备中间体溶液

[0038] 将甲苯导入至带回流的反应釜内,搅拌条件下,将氢氧化钾投入至3倍重量甲苯内,搅拌升温至105℃,保温搅拌20min后,搅拌滴入9-芴酮的甲苯溶液,并控制9-芴酮的甲苯溶液的滴加时间为25min;9-芴酮的甲苯溶液滴加完成后,继续搅拌40min后,自然冷却至室温,获得反应物料;按1:0.6的重量比,将反应物料和去离子水混合后,搅拌1h,静置分层,分别获得有机相和水相;水相采用0.3倍体积的甲苯萃取后,保留甲苯层,并将甲苯层与前述有机相合并,采用甲苯调节联苯-2-羧酸的质量浓度至8.5wt%,制得中间体溶液,即联苯-2-羧酸的甲苯溶液。

[0039] 其中,氢氧化钾与9-芴酮的摩尔比为1:0.62。

[0040] 9-芴酮的甲苯溶液中,9-芴酮的质量百分比含量为21wt%。

[0041] 2、一级反应

[0042] 同时将中间体溶液、三氟甲磺酸持续进料至一级管式反应器内,控制一级管式反应器内反应温度为27℃,反应压力为0.1MPa,中间体溶液的进料量为80g/min,物料停留时间为10min,进行一级反应,获得一级反应液。

[0043] 其中,三氟甲磺酸与中间体溶液中联苯-2-羧酸的摩尔比为1.02:1。

[0044] 3、二级反应

[0045] 将一级反应液持续进料至二级管式反应器内,控制二级管式反应器内反应温度为32℃,反应压力为0.1MPa,物料停留时间为8min,进行二级反应,获得二级反应液。

[0046] 4、三级除杂

[0047] 将二级反应液持续进料至三级管式反应器内,控制三级管式反应器内反应温度为32℃,反应压力为0.1MPa,物料停留时间为8min,获得三级除杂液。

[0048] 其中,三级管式反应器内装填有除杂处理剂;所述除杂处理剂的装填量,为三级管式反应器中总物料停留时间(8min)内物料总重量的2%。

[0049] 所述除杂处理剂,由以下步骤制得:

[0050] 1)球磨复合

[0051] 将海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液投入至球磨机内,控制球磨机内球料比为3:1,球磨转速为110rpm,球磨处理5min后,继续投入十六烷基三甲基溴化铵,球磨处理30min后,继续投入月桂醇聚氧乙烯醚,球磨处理20min后,获得球磨物;采用1.5倍重量的去离子水洗涤球磨物后,将球磨物投入至5倍重量的去离子水中,搅拌10min,制得球磨物分散液。

[0052] 其中,海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液、十六烷基三甲基溴化铵、月桂醇聚氧乙烯醚的重量比为8:6:8:0.7:0.5。

[0053] 海泡石的比表面积为260m<sup>2</sup>/g,二氧化硅含量为58.3wt%。

[0054] 介孔活性炭的比表面积为930m<sup>2</sup>/g,介孔孔径为25Å,中孔率为47%。

[0055] 乙醇溶液的体积浓度为65%。

[0056] 2)水热处理

[0057] 将球磨物分散液置于高压反应釜内,密封高压反应釜后,控制升温速率为1.2℃/min,搅拌升温至105℃,保温搅拌40min,自然冷却至室温后,离心分离获得固体物,固体物

在真空度0.085MPa环境中,100°C干燥至恒重,制得水热处理物。

[0058] 3)改性造粒

[0059] 将水热处理物投入至13倍重量的氧氯化锆溶液中,超声分散5min后,搅拌40min,然后搅拌滴入氨水调节pH至7.2,静置60min后,离心分离获得固体物;将固体物与羟甲基纤维素混合均匀,造粒后,置于真空干燥器内,在真空度0.085MPa环境中,100°C干燥至恒重,制得除杂处理剂。

[0060] 其中,氧氯化锆溶液的摩尔浓度为0.1mol/L。

[0061] 氨水的质量浓度为8wt%。

[0062] 固体物与羟甲基纤维素的重量比为14:1.5。

[0063] 5、后处理

[0064] 将三级除杂液导入至结晶釜内,经冷却结晶后,分离收集固体物,采用2倍重量的无水乙醇洗涤固体物后,再采用3倍重量的去离子水洗涤固体物,然后置于真空干燥器内,在真空度0.06MPa环境中,70°C干燥至恒重,制得2-羟基联苯。

[0065] 本实施例的2-羟基联苯的制备方法,以中间体溶液向一级管式反应器进料60min计,制得的2-羟基联苯 359.87g,液相色谱HPLC纯度为99.8wt%,摩尔收率(以9-芴酮计)为93.2%。

[0066] 实施例2

[0067] 一种2-羟基联苯的制备方法,由以下步骤组成:

[0068] 1、制备中间体溶液

[0069] 将甲苯导入至带回流的反应釜内,搅拌条件下,将氢氧化钾投入至3.2倍重量甲苯内,搅拌升温至106°C,保温搅拌25min后,搅拌滴入9-芴酮的甲苯溶液,并控制9-芴酮的甲苯溶液的滴加时间为30min;9-芴酮的甲苯溶液滴加完成后,继续搅拌50min后,自然冷却至室温,获得反应物料;按1:0.65的重量比,将反应物料和去离子水混合后,搅拌1.2h,静置分层,分别获得有机相和水相;水相采用0.35倍体积的甲苯萃取后,保留甲苯层,并将甲苯层与前述有机相合并,采用甲苯调节联苯-2-羧酸的质量浓度至8.6wt%,制得中间体溶液,即联苯-2-羧酸的甲苯溶液。

[0070] 其中,氢氧化钾与9-芴酮的摩尔比为1:0.63。

[0071] 9-芴酮的甲苯溶液中,9-芴酮的质量百分比含量为22wt%。

[0072] 2、一级反应

[0073] 同时将中间体溶液、三氟甲磺酸持续进料至一级管式反应器内,控制一级管式反应器内反应温度为28°C,反应压力为0.12MPa,中间体溶液的进料量为85g/min,物料停留时间为11min,进行一级反应,获得一级反应液。

[0074] 其中,三氟甲磺酸与中间体溶液中联苯-2-羧酸的摩尔比为1.03:1。

[0075] 3、二级反应

[0076] 将一级反应液持续进料至二级管式反应器内,控制二级管式反应器内反应温度为33°C,反应压力为0.12MPa,物料停留时间为9min,进行二级反应,获得二级反应液。

[0077] 4、三级除杂

[0078] 将二级反应液持续进料至三级管式反应器内,控制三级管式反应器内反应温度为33°C,反应压力为0.12MPa,物料停留时间为9min,获得三级除杂液。

[0079] 其中,三级管式反应器内装填有除杂处理剂;所述除杂处理剂的装填量,为三级管式反应器中总物料停留时间(9min)内物料总重量的2.2%。

[0080] 所述除杂处理剂,由以下步骤制得:

[0081] 1) 球磨复合

[0082] 将海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液投入至球磨机内,控制球磨机内球料比为3.5:1,球磨转速为130rpm,球磨处理8min后,继续投入十六烷基三甲基溴化铵,球磨处理35min后,继续投入月桂醇聚氧乙烯醚,球磨处理25min后,获得球磨物;采用1.8倍重量的去离子水洗涤球磨物后,将球磨物投入至5.5倍重量的去离子水中,搅拌15min,制得球磨物分散液。

[0083] 其中,海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液、十六烷基三甲基溴化铵、月桂醇聚氧乙烯醚的重量比为9:6.5:8.3:0.75:0.55。

[0084] 海泡石的比表面积为 $260\text{m}^2/\text{g}$ ,二氧化硅含量为58.3wt%。

[0085] 介孔活性炭的比表面积为 $930\text{m}^2/\text{g}$ ,介孔孔径为 $25\text{\AA}$ ,中孔率为47%。

[0086] 乙醇溶液的体积浓度为67.5%。

[0087] 2) 水热处理

[0088] 将球磨物分散液置于高压反应釜内,密封高压反应釜后,控制升温速率为 $1.4^\circ\text{C}/\text{min}$ ,搅拌升温至 $108^\circ\text{C}$ ,保温搅拌45min,自然冷却至室温后,离心分离获得固体物,固体物在真空度 $0.09\text{MPa}$ 环境中, $102^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,制得水热处理物。

[0089] 3) 改性造粒

[0090] 将水热处理物投入至14倍重量的氧氯化锆溶液中,超声分散8min后,搅拌50min,然后搅拌滴入氨水调节pH至7.3,静置80min后,离心分离获得固体物;将固体物与羟甲基纤维素混合均匀,造粒后,置于真空干燥器内,在真空度 $0.09\text{MPa}$ 环境中, $102^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,制得除杂处理剂。

[0091] 其中,氧氯化锆溶液的摩尔浓度为 $0.11\text{mol}/\text{L}$ 。

[0092] 氨水的质量浓度为8.5wt%。

[0093] 固体物与羟甲基纤维素的重量比为14.5:1.6。

[0094] 5、后处理

[0095] 将三级除杂液导入至结晶釜内,经冷却结晶后,分离收集固体物,采用2.3倍重量的无水乙醇洗涤固体物后,再采用3.5倍重量的去离子水洗涤固体物,然后置于真空干燥器内,在真空度 $0.065\text{MPa}$ 环境中, $72^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,制得2-羟基联苯。

[0096] 本实施例的2-羟基联苯的制备方法,以中间体溶液向一级管式反应器进料60min计,制得的2-羟基联苯 386.42g,液相色谱HPLC纯度为99.7wt%,摩尔收率(以9-芴酮计)为93.0%。

[0097] 实施例3

[0098] 一种2-羟基联苯的制备方法,由以下步骤组成:

[0099] 1、制备中间体溶液

[0100] 将甲苯导入至带回流的反应釜内,搅拌条件下,将氢氧化钾投入至3.5倍重量甲苯内,搅拌升温至 $108^\circ\text{C}$ ,保温搅拌30min后,搅拌滴入9-芴酮的甲苯溶液,并控制9-芴酮的甲苯溶液的滴加时间为35min;9-芴酮的甲苯溶液滴加完成后,继续搅拌60min后,自然冷却至室温,获得反应物料;按1:0.7的重量比,将反应物料和去离子水混合后,搅拌1.5h,静置分

层,分别获得有机相和水相;水相采用0.4倍体积的甲苯萃取后,保留甲苯层,并将甲苯层与前述有机相合并,采用甲苯调节联苯-2-羧酸的质量浓度至8.8wt%,制得中间体溶液,即联苯-2-羧酸的甲苯溶液。

[0101] 其中,氢氧化钾与9-芴酮的摩尔比为1:0.65。

[0102] 9-芴酮的甲苯溶液中,9-芴酮的质量百分比含量为23wt%。

[0103] 2、一级反应

[0104] 同时将中间体溶液、三氟甲磺酸持续进料至一级管式反应器内,控制一级管式反应器内反应温度为30°C,反应压力为0.15MPa,中间体溶液的进料量为90g/min,物料停留时间为12min,进行一级反应,获得一级反应液。

[0105] 其中,三氟甲磺酸与中间体溶液中联苯-2-羧酸的摩尔比为1.05:1。

[0106] 3、二级反应

[0107] 将一级反应液持续进料至二级管式反应器内,控制二级管式反应器内反应温度为35°C,反应压力为0.15MPa,物料停留时间为10min,进行二级反应,获得二级反应液。

[0108] 4、三级除杂

[0109] 将二级反应液持续进料至三级管式反应器内,控制三级管式反应器内反应温度为35°C,反应压力为0.15MPa,物料停留时间为10min,获得三级除杂液。

[0110] 其中,三级管式反应器内装填有除杂处理剂;所述除杂处理剂的装填量,为三级管式反应器中总物料停留时间(10min)内物料总重量的2.3%。

[0111] 所述除杂处理剂,由以下步骤制得:

[0112] 1) 球磨复合

[0113] 将海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液投入至球磨机内,控制球磨机内球料比为3.6:1,球磨转速为140rpm,球磨处理10min后,继续投入十六烷基三甲基溴化铵,球磨处理40min后,继续投入月桂醇聚氧乙烯醚,球磨处理30min后,获得球磨物;采用2倍重量的去离子水洗涤球磨物后,将球磨物投入至6倍重量的去离子水中,搅拌20min,制得球磨物分散液。

[0114] 其中,海泡石、介孔活性炭、乙醇溶液、十六烷基三甲基溴化铵、月桂醇聚氧乙烯醚的重量比为10:7:8.5:0.8:0.6。

[0115] 海泡石的比表面积为260m<sup>2</sup>/g,二氧化硅含量为58.3wt%。

[0116] 介孔活性炭的比表面积为930m<sup>2</sup>/g,介孔孔径为25Å,中孔率为47%。

[0117] 乙醇溶液的体积浓度为70%。

[0118] 2) 水热处理

[0119] 将球磨物分散液置于高压反应釜内,密封高压反应釜后,控制升温速率为1.6°C/min,搅拌升温至110°C,保温搅拌50min,自然冷却至室温后,离心分离获得固体物,固体物在真空度0.095MPa环境中,105°C干燥至恒重,制得水热处理物。

[0120] 3) 改性造粒

[0121] 将水热处理物投入至15倍重量的氧氯化锆溶液中,超声分散10min后,搅拌60min,然后搅拌滴入氨水调节pH至7.5,静置90min后,离心分离获得固体物;将固体物与羟甲基纤维素混合均匀,造粒后,置于真空干燥器内,在真空度0.095MPa环境中,105°C干燥至恒重,制得除杂处理剂。

[0122] 其中,氧氯化锆溶液的摩尔浓度为0.12mol/L。

[0123] 氨水的质量浓度为9wt%。

[0124] 固体物与羟甲基纤维素的重量比为15:1.8。

[0125] 5、后处理

[0126] 将三级除杂液导入至结晶釜内,经冷却结晶后,分离收集固体物,采用2.5倍重量的无水乙醇洗涤固体物后,再采用4倍重量的去离子水洗涤固体物,然后置于真空干燥器内,在真空度0.07MPa环境中,75°C干燥至恒重,制得2-羟基联苯。

[0127] 本实施例的2-羟基联苯的制备方法,以中间体溶液向一级管式反应器进料60min计,制得的2-羟基联苯 419.54g,液相色谱HPLC纯度为99.6wt%,摩尔收率(以9-苋酮计)为93.1%。

[0128] 对比例1

[0129] 采用实施例2的技术方案,其不同在于:1)省略二级反应步骤;2)除杂处理剂的制备中,省略水热处理步骤。

[0130] 对比例1的2-羟基联苯的制备方法,以中间体溶液向一级管式反应器进料60min计,制得的2-羟基联苯 392.29g,液相色谱HPLC纯度为90.5wt%,摩尔收率(以9-苋酮计)为85.7%。

[0131] 通过对比例1可以看出,省略二级反应后,中间体溶液与三氟甲磺酸的脱羧羟化反应不彻底,增加后续产品除杂、提纯难度,导致产品收率降低;同时,在除杂处理剂的制备中省略水热处理后,无法进一步优化除杂处理剂有效成分的孔隙结构,除杂处理剂在连续除杂过程中的结构稳定性及化学稳定性降低,且其对于杂质成分的吸附性能降低;具体表现为连续制得的2-羟基联苯的纯度出现一定程度的降低,收率出现明显降低。

[0132] 对比例2

[0133] 采用实施例2的技术方案,其不同在于:1)除杂处理剂的制备中,省略球磨复合步骤,采用介孔活性炭替代球磨物投入至去离子水中后,进行后续的水热处理;2)除杂处理剂的制备中,改性造粒步骤中,直接将水热处理物与羟甲基纤维素混合造粒,干燥,制得除杂处理剂。

[0134] 对比例2的2-羟基联苯的制备方法,以中间体溶液向一级管式反应器进料60min计,制得的2-羟基联苯 436.88g,液相色谱HPLC纯度为87.9wt%,摩尔收率(以9-苋酮计)为92.7%。

[0135] 通过对比例2可以看出,除杂处理剂的制备中,省略海泡石与介孔活性炭配合,并省略十六烷基三甲基溴化铵与月桂醇聚氧乙烯醚的球磨复合处理,针对于反应液中杂质成分的吸附选择性降低,无法有效促进杂质成分在其表面的扩散及吸附,且后续的除杂处理剂在连续除杂过程可能出现团聚失效的问题;同时,改性造粒步骤中,省略氧化铝锆与氨水配合对水热处理物的改性处理,无法进一步提高除杂处理剂在连续除杂过程中的稳定性;具体表现为连续制得的2-羟基联苯的纯度出现明显降低。

[0136] 采用实施例2的2-羟基联苯的制备方法,分别采用实施例2、对比例1、对比例2中的除杂处理剂进行长期除杂稳定性试验。采用实施例2的制备方法进行2-羟基联苯的制备,实施例2、对比例1、对比例2中的除杂处理剂分别连续工作300h后,检测制得的2-羟基联苯的液相色谱纯度,并以原料9-苋酮为基准计算摩尔收率。具体结果如下表所示:

|        | 项目                | 实施例 2 | 对比例 1 | 对比例 2 |
|--------|-------------------|-------|-------|-------|
| [0137] | 2-羟基联苯纯度, wt%     | 99.5  | 94.0  | 75.8  |
|        | 摩尔收率 (以 9-芴酮计), % | 92.8  | 91.3  | 89.9  |

[0138] 可以看出,本发明的2-羟基联苯的制备方法中,以9-芴酮为起始原料,在氢氧化钾条件下制备联苯2-羧酸的甲苯溶液(中间体溶液);然后将中间体溶液与三氟甲磺酸持续进料至一级管式反应器内,进行一级脱羧羟化反应后,持续进料至二级管式反应器内,进行二级脱羧羟化反应后,持续进料至装填有除杂处理剂的三级管式反应器内,进行三级除杂处理,获得三级除杂液;然后三级除杂液经冷却结晶、洗涤、干燥,制得2-羟基联苯;同时,在除杂处理剂的制备中,针对于2-羟基联苯制备过程中的杂质,采用阳离子十六烷基三甲基溴化铵与非离子月桂醇聚氧乙烯醚配合,对海泡石和介孔活性炭进行球磨复合处理,提高对于杂质成分的吸附选择性,促进杂质成分在其表面的扩散及吸附,并避免后续的除杂处理剂在连续除杂过程中团聚失效,提高除杂处理剂的长期稳定性;经前述球磨复合获得球磨分散液后,对其进行水热处理,进一步优化除杂处理剂有效成分的孔隙结构,提高除杂处理剂在连续除杂过程中的结构稳定性及化学稳定性,并进一步提高其对于杂质成分的吸附性能;在前述水热处理获得水热处理物后,对其进行改性造粒处理,采用氧氯化锆与氨水配合对水热处理物进行改性处理,进一步提高除杂处理剂的强度,及其在连续除杂过程中的结构稳定性,提高除杂处理剂对长期连续除杂的适应性,使其能够长期保持理想的吸附性能,避免在长期连续除杂过程中可能的结构损坏导致的吸附性能降低,最后与羟甲基纤维素结合,制得除杂处理剂;前述技术手段相互配合,协同作用,能够在温和的反应条件下,规模化、长周期连续生产2-羟基联苯的同时,提高制备的2-羟基联苯的纯度和收率,并降低生产能耗,降低生产成本,提高生产效率,有效满足规模化工业生产的要求;同时,采用的除杂处理剂能够有效适应长期连续除杂工况,能够对二级反应液进行有效除杂脱色,对长期连续除杂的适应性好,能够在连续除杂过程中保持理想的结构稳定性及吸附性能,避免在长期连续除杂过程中可能的结构损坏导致的吸附性能降低。

[0139] 对比例1的除杂处理剂连续工作300h后,相比于实施例2的除杂处理剂,制得的2-羟基联苯的纯度及收率均出现有一定程度的降低,经分析是在除杂处理剂的制备中省略水热处理后,无法进一步优化除杂处理剂有效成分的孔隙结构,除杂处理剂在连续除杂过程中的结构稳定性及化学稳定性降低,最终导致除杂处理剂的长期吸附性能降低。

[0140] 对比例2的除杂处理剂连续工作300h后,相比于实施例2的除杂处理剂,制得的2-羟基联苯的纯度及收率均出现明显降低,经分析,剩余海泡石与介孔活性炭配合,并省略十六烷基三甲基溴化铵与月桂醇聚氧乙烯醚的球磨复合处理后,除杂处理剂在长期连续除杂过程中易于出现团聚失效问题;同时,改性造粒步骤中,省略氧氯化锆与氨水配合对水热处理物的改性处理,无法有效改善除杂处理剂强度,及其在连续除杂过程中的结构稳定性,除杂处理剂对长期连续除杂的适应性降低,无法长期保持理想的吸附性能。

[0141] 除非另有说明,本发明中所采用的百分数均为质量百分数。

[0142] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可

以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。