



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104058936 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201410280902. 5

(22) 申请日 2014. 06. 20

(71) 申请人 苏州飞翔新材料研究院有限公司

地址 215026 江苏省苏州市苏州工业园区长
阳街 425 号苏州飞翔新材料研究院有
限公司

(72) 发明人 杜成堂 屈良端 庄东青 王光亚
葛芳荪

(74) 专利代理机构 张家港市高松专利事务所
(普通合伙) 32209

代理人 陈晓岷

(51) Int. Cl.

C07C 39/07(2006. 01)

C07C 37/68(2006. 01)

C07C 37/86(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种分离提纯对甲酚的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种分离提纯对甲酚的方法,包括以下步骤:1) 络合:向反应釜中加入甲苯和络合剂草酸,升温加入混合甲酚,保温反应,过滤,得对甲酚-草酸络合物粗品;2) 纯化:将对甲酚-草酸络合物粗品加入纯化溶剂中,搅拌后过滤,得对甲酚-草酸络合物;3) 解络合:将对甲酚-草酸络合物加入水中,保温反应,趁热分离出上层有机相,下层水相用甲苯萃取,萃取液并入上层有机相;4) 蒸馏:将上层有机相蒸馏去除溶剂,得对甲酚。与现有工艺相比,增加了纯化步骤,确保最终分离得到的对甲酚纯度 $\geq 99\%$ 。减少了有机溶剂的用量,解络合步骤采用水,而且分离工艺中涉及的有机溶剂和水都可以套用,节约了成本。

1. 一种分离提纯对甲酚的方法,包括以下步骤:

1) 络合:向反应釜中加入甲苯和络合剂草酸,升温至 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$,加入待分离提纯的混合甲酚,保温反应 $1 \sim 3\text{h}$,过滤,得滤液和对甲酚-草酸络合物粗品;

所述的甲苯的加入量为混合甲酚质量的 2.1 ± 0.2 倍,所述的草酸加入量为混合甲酚中对甲酚摩尔量的 1.0 ± 0.1 倍;

2) 纯化:将步骤 1) 中的对甲酚-草酸络合物粗品加入纯化溶剂中,搅拌 $1 \pm 0.5\text{h}$,过滤,得对甲酚-草酸络合物;

所述的纯化溶剂为甲苯与甲醇的混合物,其中甲醇的体积含量为 $1\% \sim 20\%$;

3) 解络合:将步骤 2) 的对甲酚-草酸络合物加入水中,升温至 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$,保温反应 $1.5 \pm 0.5\text{h}$,在 $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 条件下分离出上层有机相,下层水相用甲苯萃取,萃取液并入上层有机相;

4) 蒸馏:将步骤 3) 的上层有机相蒸馏去除溶剂,得对甲酚。

2. 根据权利要求 1 所述的一种分离提纯对甲酚的方法,其特征在于:所述的分离提纯对甲酚的步骤还包括:将步骤 3) 中得到的下层水相进行蒸馏,所得草酸套用至步骤 1),所得水返回至步骤 3) 中;将步骤 4) 蒸馏过程中得到的甲苯套用至步骤 1) 或步骤 3) 中。

3. 根据权利要求 1 所述的一种分离提纯对甲酚的方法,其特征在于:步骤 1) 中,所述的待分离提纯的混合甲酚,其组成为:对甲酚 $10 \sim 90\text{wt.}\%$,间甲酚 $10 \sim 90\text{wt.}\%$,2,6-二甲酚 $0 \sim 5\text{wt.}\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的一种分离提纯对甲酚的方法,其特征在于:步骤 1) 中,所述的络合剂草酸为无水草酸或二水合草酸。

5. 根据权利要求 1 所述的一种分离提纯对甲酚的方法,其特征在于:步骤 2) 中,所述的过滤过程中纯化溶液温度为 $0 \sim 24^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的一种分离提纯对甲酚的方法,其特征在于:步骤 2) 中,所述的纯化溶剂的质量为对甲酚-草酸络合物粗品质量的 $1 \sim 4$ 倍。

7. 根据权利要求 1 所述的一种分离提纯对甲酚的方法,其特征在于:步骤 3) 中,所述的解络合反应中水的质量为对甲酚-草酸络合物质量的 $1 \sim 5$ 倍。

8. 根据权利要求 1 所述的一种分离提纯对甲酚的方法,其特征在于:步骤 3) 中,所述的解络合反应的温度为 $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

一种分离提纯对甲酚的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分离工业对甲酚与间甲酚混合物的方法,具体涉及一种以工业对甲酚与间甲酚混合物为原料,通过选择络合分离法提纯获得对甲酚的方法。

背景技术

[0002] 苯酚和甲醇在固体催化剂作用下进行苯酚的甲基化反应,产物为混合甲酚,主要含有邻甲酚、对甲酚和间甲酚,以及微量的二甲酚。化学工业的发展和新产品的开发对对甲酚的纯度提出了更高的要求。通过精馏可以分离出邻甲酚,残留母液中包括对甲酚、间甲酚和少量的二甲酚。因间/对甲酚的常压沸点相差小于 1.0°C ,很难以精馏的方式进行分离。目前间/对甲酚的分离方法包括物理方法和化学方法两大类。物理方法有共沸蒸馏法、高压结晶分离法和分子筛吸附分离法;化学方法有类螯合物分离法、烷基化等衍生分离。其中,分子筛吸附分离法由于分子筛选择和制备困难,并且吸附量有限,采用的也较少;共沸蒸馏法是在对甲酚钠的存在下,对甲酚可与水共沸蒸出,能耗太大;高压结晶分离法需要 $100\sim 300\text{MPa}$ 的压力,对设备要求太高,投资太多;烷基化分离法需要烷基化和脱烷基、高真空精馏等,设备较为复杂,投资较大,成本较高;类螯合物分离法操作简单,原料易得,且各种原料可循环利用。

[0003] CN 1127241A 报道,以哌嗪或六水哌嗪作为萃取剂,正丁醚、异丙醚或异戊醚作溶剂,从混合甲酚中分离提纯对甲酚。然而,该工艺需要从水中回收哌嗪带来很大的能耗,而且采用昂贵的醚类溶剂,很难实现产业化。US4394526 中报道了通过无机盐(CaBr_2 、 LiBr 、 MgBr_2 和 MgCl_2) 选择性与混合甲酚中的对甲酚生成络合物来实现从混合甲酚中分离提取对甲酚,然而,整个分离工艺中采用大量的低沸点有机溶剂,该工艺不具备较好的市场竞争力。CN 103333052 报道,采用草酸从混合甲酚(间甲酚 58.5wt%,对甲酚 27.8wt%,2,4-二甲酚 5.7wt%,2,5-二甲酚 4.2wt%,以及部分邻甲酚、苯酚、乙基酚)分离出对甲酚。但是该方法存在一些缺点:

[0004] 1) 混合甲酚中对甲酚含量较少,只有 27.8wt%,草酸法使用受限,无法发挥出最佳的效果;

[0005] 2) 反应过程中使用易挥发的低沸点溶剂,如环己烷,石油醚,从而增加了溶剂的损耗,而溶剂损耗占工艺成本的比重最大;

[0006] 3) 对甲酚-草酸络合物没有经过纯化,直接进行解络合,得到的对甲酚的质量指标很难达到相关标准的要求;

[0007] 4) 在络合反应和解络合过程中使用两种不同的有机溶剂,溶剂间难以实现有效分离,从而增加了实际操作的复杂度。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种将间/对甲酚的混合物经过一次性分离,得到纯对甲酚,并且能够实现循环络合分离的分离对甲酚与间甲酚混合物的方法。

[0009] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种分离对甲酚与间甲酚混合物的方法,其步骤为:

[0010] 1) 络合:向反应釜中加入甲苯和络合剂草酸,升温至 60~70℃,加入混合甲酚,保温反应 1~3h,过滤,得滤液和白色细颗粒状的对甲酚-草酸络合物晶体粗品;

[0011] 所述的甲苯的加入量为混合甲酚质量的 2.1 ± 0.2 倍,所述的草酸加入量为混合甲酚中对甲酚摩尔量的 1.0 ± 0.1 倍;

[0012] 2) 纯化:将步骤 1) 中的对甲酚-草酸络合物晶体粗品加入到纯化溶剂中,搅拌 1 ± 0.5 h,过滤,得对甲酚-草酸络合物纯品;

[0013] 3) 解络合:将步骤 2) 所得的对甲酚-草酸络合物纯品加入到水中,升温至 40~80℃,保温反应 1.5 ± 0.5 h,趁热(40~80℃)分离出上层有机相,下层水相用甲苯萃取,萃取液并入上层有机相;

[0014] 4) 蒸馏:将步骤 3) 的上层有机相蒸馏去除溶剂,得对甲酚,蒸馏出的甲苯套用至步骤 1) 或步骤 3) 中;

[0015] 5) 回收络合剂:将步骤 3) 中的下层水相蒸馏得草酸,套用至步骤 1),水返回至步骤 3) 中。

[0016] 步骤 1) 中,所述的混合甲酚包含对甲酚、间甲酚和 2,6-二甲酚,其组成为:对甲酚 10~90wt.%,间甲酚 10~90wt.%,2,6-二甲酚 0~5wt.%。

[0017] 步骤 1) 中,所述的络合剂草酸为无水草酸或二水草酸。

[0018] 在步骤 2) 中,纯化溶剂为甲苯-甲醇的混合物,其中甲醇的体积含量为 1%~20%,优选为 2%~10%。

[0019] 步骤 2) 中,过滤时纯化溶剂的温度为 0~24℃,优选为 0~5℃。

[0020] 步骤 2) 中,纯化溶剂的质量为对甲酚-草酸络合物粗品质量的 1~4 倍,优选为 1~2 倍。

[0021] 步骤 3) 中,解络合反应中水的用量为对甲酚-草酸络合物质量的 1~5 倍,优选为 1~3 倍。

[0022] 步骤 3) 中,解络合反应的温度优选为 45~55℃。

[0023] 本申请公开的技术方案具有以下优势:相对于先前的分离方法,本发明增加了纯化步骤,为络合结晶法分离产物对甲酚的高纯度提供了保障措施。而且本发明在解络合步骤中采用水作为溶剂,大大降低了工艺成本。循环络合分离法为一种环境友好型的绿色分离法,络合分离工艺中采用的甲苯和水均循环套用,全程分离工艺没有三废的排放。

[0024] 另外,本发明使用的混合甲酚中对甲酚的含量为 71.3wt%,实例表明,相比于先前的分离方法,本发明取得了更好的分离效果。

[0025] 此外,本方法能够最大程度提取分离出对甲酚,从而使剩余原料中的间甲酚充分富集,质量百分含量从 28.2%增加至 82.0~84.6%,可作为分离提取间甲酚的原料。

具体实施方式

[0026] 实施例 1

[0027] 以飞翔化工集团自产的混合甲酚为原料,其中包括对甲酚 71.3wt%,间甲酚 28.2wt%,2,6-二甲基甲酚 0.5wt%。首先,向玻璃三口瓶中加入甲苯和草酸(安徽无水草

酸有限公司), 草酸加入量为原料混合甲酚中对甲酚摩尔量的 1.0 倍, 甲苯的加入量为混合甲酚质量的 2.1 倍, 加热至 70°C, 加入混合甲酚, 加完保温反应 2h, 降温至 5°C, 析晶 1h。固液分离, 固体为对甲酚-草酸络合物粗品, 滤液为富集间甲酚的甲苯溶液。将对甲酚-草酸络合物粗品加入到甲苯-甲醇中, 其中甲醇的体积含量为 4%, 混合溶剂的用量为对甲酚-草酸络合物粗品质量的 1 倍, 5°C 搅拌 1h, 固液分离, 固体为纯度大于 99% 的对甲酚-草酸络合物纯品。将对甲酚-草酸络合物纯品加入到水中, 水的加入量为对甲酚-草酸络合物质量的 2.6 倍, 升温至 50°C, 水解 1h, 趁热分离出上层有机相, 下层水相用甲苯萃取, 萃取液并入上层有机相。有机相蒸除溶剂甲苯, 得纯对甲酚, 回收的溶剂甲苯套用至下一轮的水解反应中。水相蒸馏去除水, 得到的无水草酸套用至下一轮的络合反应。

[0028] 对甲酚提取效率、对甲酚纯度、混合甲酚的组成分析结果见表 1

[0029] 实施例 2

[0030] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将无水草酸替换为二水合草酸, 加入二水合草酸的摩尔量不变。

[0031] 实施例 3

[0032] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将纯化步骤改为: 纯化溶剂为甲苯-甲醇的混合物。其中甲醇的含量为 2%, 纯化溶剂用量为对甲酚-草酸络合物粗品的 1.5 倍, 过滤温度为 0°C。

[0033] 实施例 4

[0034] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将纯化步骤改为: 纯化溶剂为甲苯-甲醇的混合物。其中甲醇的含量为 2%, 纯化溶剂用量为对甲酚-草酸络合物粗品的 2 倍, 过滤温度为 5°C。

[0035] 实施例 5

[0036] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将纯化步骤改为: 纯化溶剂为甲苯-甲醇的混合物。其中甲醇的含量为 3%, 纯化溶剂用量为对甲酚-草酸络合物粗品的 2 倍, 过滤温度为 3°C。

[0037] 实施例 6

[0038] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将解络合步骤改为: 水的用量为对甲酚-草酸络合物纯品质量的 2 倍, 水解反应温度为 45°C。

[0039] 实施例 7

[0040] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将解络合步骤改为: 水的用量为对甲酚-草酸络合物纯品质量的 3 倍, 水解反应温度为 50°C。

[0041] 实施例 8

[0042] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将步骤 1) 中草酸使用回收草酸。

[0043] 实施例 9

[0044] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将步骤 1) 中甲苯使用回收甲苯。

[0045] 实施例 10

[0046] 实验装置及操作同实施例 1, 仅将步骤 3) 中的水使用回收水。

[0047] 表 1

[0048]

实施例	对甲酚提取效率	对甲酚纯度	络合母液中间对甲酚比例
实施例 1	92.7%	99.4%	82.9% :15.6%
实施例 2	90.5%	99.5%	80.1% :16.3%
实施例 3	91.5%	99.3%	82.9% :15.6%
实施例 4	87.6%	99.4%	82.9% :15.6%
实施例 5	87.5%	99.5%	82.9% :15.6%
实施例 6	92.0%	99.3%	82.9% :15.6%
实施例 7	93.2%	99.3%	82.9% :15.6%
实施例 8	92.5%	99.3%	82.5% :15.8%
实施例 9	92.6%	99.2%	82.3% :16.2%
实施例 10	92.9%	99.4%	82.9% :15.6%

[0049] 本发明实现了以下效果：

[0050] 1. 本方法增加了纯化步骤，分离得到产物对甲酚的纯度为 99.1 ~ 99.5%。满足日本工业标准 JIS K8306-2013 的指标要求。

[0051] 2. 络合剂采用价格低廉的草酸或二水合草酸，降低了工艺成本。

[0052] 3. 本方法中回收的络合剂草酸、溶剂甲苯均可循环使用，减少三废排放。

[0053] 4. 本方法得到的副产物富含间甲酚，可作为分离提取间甲酚的原料。