



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90110124.9

[51]Int.Cl⁵

C07C 37 / 56

[45]授权公告日 1995 年 6 月 28 日

[24]颁证日 95.4.14

[21]申请号 90110124.9

[22]申请日 90.12.18

[30]优先权

[32]89.12.19[33]NL[31]8903098

[73]专利权人 斯塔米卡本公司

地址 荷兰赫伦

[72]发明人 维姆·布伊斯

莱昂·H·B·弗里因斯

C07C 39 / 04

马蒂亚斯·R·J·奥弗曼斯

C07C 37 / 055

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 姜建成

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 制备苯酚的方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备苯酚方法,它是在有溶解的含铜催化剂存在下,通过在相应的芳基羧酸液相中的氧化脱羧作用,再经水解步骤而得到苯酚。本方法的特征部分包括下列工艺步骤:

a)催化剂的氧化在 120-190℃下进行,

b)还原和水解步骤在 225-270℃下进行。

权利要求书

1. 一种制备苯酚的方法，它是在有溶解的含铜催化剂存在下，通过在相应的芳基羧酸液相中的氧化脱羧作用，再经水解步骤而得到苯酚，其特征在于进行下列工艺步骤：

- a) 催化剂的氧化在 $120 - 190^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行；
- b) 上述芳基羧酸与步骤 a) 的氧化了的催化剂的反应在无氧和有水条件下，在 $225 - 270^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行；
- c) 分离如此得到的苯酚并回收（被还原的）催化剂到步骤 a)。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于一种含氧气体被用于催化剂的氧化。

3. 根据权利要求 2 的方法，其特征在于该氧化是使用相对于催化剂中铜的量为缺氧来进行。

4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于使用电化学势作用来进行催化剂的氧化。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于含铜催化剂还含有一种助催化剂，该助催化剂选自元素周期表中的 V、VI、VII、VIII 族及镧系和锕系元素。

6. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于步骤 a) 在 $150 - 180^{\circ}\text{C}$ 温度下进行。

7. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于在氧化步骤铜的浓度（作为金属且相对于反应混合物）等于 $1 - 10 \text{ wt. } \%$ 。

8. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于步骤 b) 使用相对于芳基羧酸芳酯用量实质上为等摩尔量的水进行。

9. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于步骤 a) 的反应混合物在送入步骤 b) 之前先部分地分离出芳基羧酸。

10. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于步骤 b) 在 230 – 250 °C 温度下进行。

11. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于未取代的苯甲酸被用作芳基羧酸。

制备苯酚的方法

本发明涉及一种制备苯酚的方法，它是在有溶解的含铜催化剂存在下，通过在相应的芳基羧酸的液相中的氧化脱羧作用，再经水解步骤而得到苯酚。

通过氧化脱羧作用来制备苯酚的方法早已是公知的。NL-B-90,684已公开了这样一种方法，其氧化作用、脱羧和水解都发生在一个单一的工艺步骤，其温度至少为200℃，优选230-250℃。

被称为Dow的苯酚方法曾是很多专利出版物的主题，其目的在于克服上述方法的主要缺点，即很多主要以焦油形式存在的副产物的形成。

例如，NL-A-70,0068.5公开了一种由苯甲酸制备苯酚的两步法。首先，氧化和脱羧在230-240℃的温度下同时进行，接着在氧的存在下，在大约200℃温度下水解所得到的相应的苯甲酸苯酯。

NL-A-78,07199描述了一种以一个三步骤工艺为基础的制备苯酚的方法。首先在水条件下，在最好120-170℃的温度下，进行氧化；然后，在无氧无水条件下，在最好低于220℃的温度下进行脱羧，第三步包括在无氧条件下和在最好大约220℃的温度下水解所得苯甲酸芳酯。根据上述专利申请，在脱羧过程中

应避免水的存在，这一点是通过添加一种脱水剂或通过一种附加的烃的共沸蒸馏作用或通过一种无水的惰性气体的汽提而达到的。

然而，所涉及的所有这些方法都不能以一种经济可靠的方式高产率地生产苯酚。

例如，根据 NL - A - 78 . 07199，由于大量使用了催化剂，其结果是该催化剂是不连续的固相形式而不是均相形式（包括很难从所形成的金属氧化物的反应混合物中的分离）。另外，在脱羧过程中所采用的避免水存在的方法十分昂贵且麻烦；所谈及的高产率不能再现。

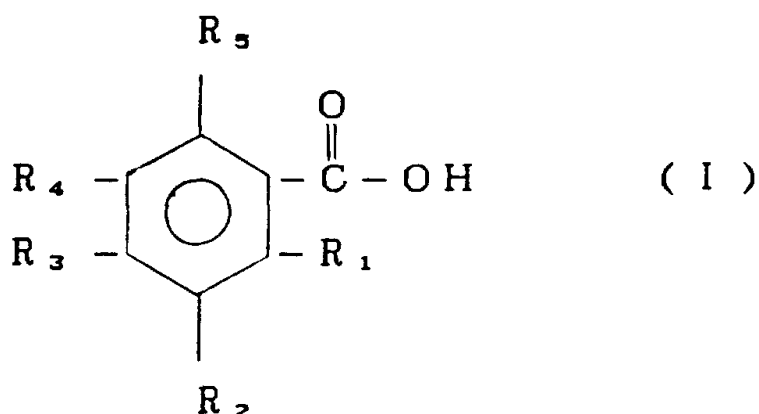
本发明的方法提供了一种用相应的芳基羧酸制备苯酚的方法，该方法克服了上面提及的那些方法所遇到的缺点。从而得到了一种高制备选择性与经济上有吸引力的实施相结合的方法。本发明的方法的特征在于进行下列工艺步骤：

- a) 催化剂的氧化在 $120 - 190^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行；
- b) 上述芳基羧酸与步骤 a) 的氧化了的催化剂的反应在无氧和有水条件下，在 $225 - 270^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行；
- c) 分离如此得到的苯酚并回收（被还原的）催化剂到步骤 a)。

通过这样的方式完成该方法，就得到了一个二步骤工艺：首先是氧化，然后把芳基羧酸芳酯（还原）的形成与该酯水解为苯酚联合起来（中间体）。该酯的形成与水解成苯酚的联合对总产量有很强的积极效果。而且，与 NL - A - 78 . 07199 所描述的方法相比，也减少了许多分离工艺步骤。当然，本发明的这些工艺步骤（还原和水解），在所述条件下，也能分别进行（这样，与水解的反应条件相比，可以使得对还原的反应条件做一些改变成为可能），但是用一

个单独的反应器进行联合反应的可能性具有较大的优点。

在此和其后，芳基羧酸被理解为具有下述结构的化合物：



其中， R_1 到 R_5 可以是氢（以至少 R_1 或 R_5 是氢为条件）或是下列基团，取代的或未取代的具有所谓哈密特常数为 -1 到 $+2$ 之间的基团。就芳基羧酸的反应性而言，所述这种哈密特或 σ 值表示基团作用的一种度量，对它的描述可见 J. March, 《高等有机化学》(Advanced Organic Chemistry) 1989, 第 242 - 250 页—参考文献特别列在 244 页的表 4 中。因此，能使用的基团为： $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、环烷基、芳基、芳烷基、氨基、卤素、硝基。

式 (I) 的盐、酯和酐也同样适合，并且基团也可以是通过环系连接的，如像萘甲酸那样的情况。同样，多芳基羧酸，如偏苯三酸和 1, 2, 4, 5 - 苯四酸也都能用作起始原料。上述芳基羧酸的混合物也同样适用于本发明的方法。

本发明特别涉及一种将未取代的苯甲酸 (R_1 到 $\text{R}_5 = \text{H}$) 转化成相应的未取代的苯酚的方法。

含铜催化剂的氧化是本方法中的第一反应步骤，它把铜 (I) 芳基羧酸盐转化成铜 (II) 芳基羧酸盐。这使得铜 (从 $+1$ 到 $+2$) 的氧化程度增加，并使得多余的芳基羧酸酯部分掺入含铜催化剂。满足

这种需要的工艺条件应选择成一方面使该反应能在液相进行（即在待转化的芳羧酸的熔点以上），而另一方面其温度应不至使随后的步骤（即还原和水解）发生。这后一个条件要求在第一个步骤中必须避免温度高于 190°C ，且一定要避免温度高于 210°C 。为了更好地避免后面步骤的发生并抑制副反应，催化剂的氧化必须在（理想的）没有苯酚形成的条件下进行。在氧化过程中苯酚的存在（如由于环流）会使焦油状的付产品增加而对整体的选择性产生不利影响。

如果使用一种含氧气体，则铜（I）到铜（II）的氧化会进行得特别好。空气，无论其含氧丰富与否，对此都是十分适合的。这样的气体能够通过含铜液体，例如在泡罩塔中。对所用压力要求不严格，但一般来说选择高压，这样会加速氧化过程。因此，以 $0.1 - 2.5 \text{ MPa}$ 的压力为宜。

另一种且非常适合的使铜（I）转化为铜（II）的方法是利用电势作用，在这种情况下，一个电子的除去能使所需的铜转化发生。

本申请人发现对于使用含氧气体的铜（I）转化为铜（II）（或其它通过氧基进行铜氧化的方法）来说，最好是使用相对于催化剂中铜（I）量来说为缺氧的含氧气体。这种方式确保并不是所有的铜都为铜（II）形式。特别理想的是使 $30 - 95\%$ 的铜（I）氧化成铜（II）。而对于铜（I）到铜（II）的电化学转化来说，这样的计量是没有必要的。

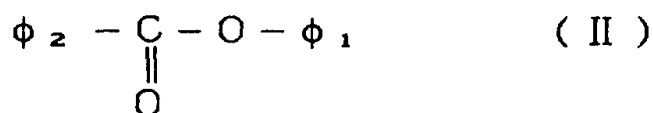
含铜催化剂用量的选择应一方面能够获得好的活性而另一方面又应不使该用量大到导致在整个工艺过程中都存有不连续的、固态的催化剂相。在均相工艺过程中，催化剂溶于反应混合物中，尽管在氧化步骤中（其温度比下面步骤的温度要低得多）某些过量的催化剂是允

许的。因此，在氧化步骤中铜的浓度（作为一种金属）为 0.5 – 15 wt. %，更好的为 1 – 10 wt. %；理想的是使工艺过程在使用铜的浓度为 1.5 和 8 wt. % 之间进行（所有的数据都与氧化步骤中的反应混合物有关）。

使用一种含除铜之外的助催化剂的催化剂可以有好处。这种助催化剂可特别从元素周期表中的 V、VI、VII 和 VIII 族以及镧系和锕系中选择。这些成分影响着催化剂中铜的氧化能力。此外，还可使用辅助催化剂，特别合适的物质是碱（土）金属，如镁或锂。

根据上述任一方法，氧化含铜催化剂最好是在 150 – 180 °C 温度下进行。

本发明方法的第二步骤包括还原（产生芳基羧酸芳酯）与水解成苯酚的联合，同时分离出二氧化碳（CO₂）。在此及此后，芳基羧酸芳酯理解为一种具有以下结构的化合物：



其中 ϕ_1 和 ϕ_2 是取代的或未取代的芳基，如结构（I）所示。当还原步骤和水解步骤分别进行时（如在 NL-A-78.017199 中），首先形成邻-、间-、和对-芳基羧基-芳基羧酸，它们是两个芳基羧酸彼此偶合的产物。邻-和对-产物被随后的水解转化成相应的苯酚。间产物占产物的 25 – 50%，它在所给工艺条件下不能转化成相应的苯酚。

本发明第二步骤的工艺条件的选择，似乎很可能产生对间-和对-产物形成的强烈抑制。在本发明工艺条件下，邻-产物立即被转化成相应的苯酚。如果在所说的还原反应中没有使用水，就会形成不能

转化成相应的苯酚的不希望有的付产物。

与 NL-A-78,071,999 中陈述的相反,在本发明方法的第二步骤,水存在于还原步骤已证明是必须的。这使得将还原与随后必须有水存在的水解步骤合并在一个工艺步骤中成为可能。这样能做得特别好,是因为进行还原反应的温度比 NL-A-78,071,999 中优选的温度(其所述温度为 $\leq 220^{\circ}\text{C}$;本发明为 $225-270^{\circ}\text{C}$)要高。已发现使用 $225-270^{\circ}\text{C}$ 的温度,且优选 $230-250^{\circ}\text{C}$ 的温度,会引起整体选择性的改进。

根据本发明,产生苯酚的水解步骤应同样在 $225-270^{\circ}\text{C}$ 且优选在 $235-250^{\circ}\text{C}$ 温度下进行。这一温度大大高于 NL-A-70,006,855 所提供的水解温度,即大约 200°C 。

还原和水解二者都在无氧情况下进行,这与 NL-A-70,006,855 所公开的工艺相反。无氧使本工艺步骤中含铜催化剂的再氧化得以避免,所以不会有在苯酚或其中间体与这种被氧化了的催化剂之间的不利反应,这种反应会引起抑制选择性付产物(如焦油)的形成。

在将反应混合物从第一步骤(氧化步骤)送入第二工艺步骤(还原和水解步骤)之前,先分离内含芳基羧酸成分的反应混合物是有益处的。可能的程度要由在第二步骤工艺条件下反应混合物中含铜催化剂的溶解度决定。部分蒸发(如蒸馏)是去除适量的芳基羧酸的方法之一;根据这种芳基羧酸的特性,可让其经过浓缩段(下文谈及较多)或直接送入氧化步骤。

在本发明方法的第二步骤中,使用达到相对于芳基羧酸芳酯用量实质上为等摩尔量的水是有益处的。因此,通过完全水解所获得的反应产物几乎是不含水的,在进一步浓缩过程中,这对从如此所获反应

产物中提纯苯酚是有利的。

对进行第二工艺步骤所用的压力要求并不严格，但将压力升到高于大气压的优点是它对反应动力学有积极的作用而且还减少了反应产物的挥发性。所使用的压力一般在 $0.1 - 2.5 \text{ MPa}$ 之间；更高的压力虽是允许的，但应不会对工艺产生实质性的改进。

第二步骤之后反应混合物经浓缩操作分离和回收所得的苯酚。这能独立地使用各种已知的方法做到，例如用蒸馏。当反应混合物中几乎肯定没有留下水时（与 NL-B-90.684 中描述的方法相反，它也被称作“湿线路”），在蒸馏过程中就不再需要使用辅助原料（如用甲苯打破苯酚-水共沸物）。蒸馏的底流，含有未转化的芳基羧酸和含铜催化剂，可任意在一种提纯步骤之后被回收到氧化步骤。

本发明的方法特别适合于用未取代的苯甲酸来制备未取代的苯酚。这种苯酚能用作，例如用于酚醛树脂和制备己内酰胺（尼龙-6的原料）两者的基本原料。

本发明将在下列实施例中阐述。然而，这些实施例将不构成对本发明的限制。

下列实施例都是在一个油热的、双壁的、具有有效容积为 0.51 的反应器中进行的。该反应器配备有一个搅拌器、气体入口、蒸汽入口、气体出口和一个蒸馏装置。使用一个充满一种已校准组分的气体（含氧 $4.8 \text{ vol. \%}$ 的氮气）的气缸用以将气体输入反应器。在冷却可冷凝产物之后，将出口的气体分析其氧气和二氧化碳。在所有这些分批完成的实验中，使用了 350 g 的反应物质，它含有所需量的催化剂、助催化剂和辅助催化剂，用芳基羧酸加至总重量。在实验过程中不给反应物质补充给料。催化剂、助催化剂和辅助催化剂是

以金属氧化物或金属的芳基羧酸盐的形式提供的，两种情况结果相同。

反应完成后，所获得的反应产物和反应物质都经HPLC（高压液相色谱法）分析。表I所给出的结果是通过下述方法获得的：

- a) 苯酚的产量 (ΣF) 表示所获得的苯酚+芳基羧酸芳酯+对-芳基羧基芳基羧酸+对-羟芳基羧酸的摩尔数；
- b) 间-产物的产量 (Σ 间-产物) 表示所获得的间-芳基羧基芳基羧酸+间-羟芳基羧酸的摩尔数；
- c) 总产物的产量 (Σ 产物) 表示 $\Sigma F + \Sigma$ 间-产物；
- d) 对苯酚的选择性 (SF) 表示为：

$$\frac{\Sigma F}{\Sigma \text{产物}} \times 100\%$$

没有一个实验被观察到有焦油类产物的形成，同时循环实施例V和VI中也没观察到催化剂的减活化作用。对所有的实施例来说，反应物质、芳环、 CO_2 和 O_2 的平衡所取的值在99%和101%之间。

实验 I

在18分钟内使气体以30 Nl/h的流速通过以含1.0 wt.%的铜(I)的苯甲酸为基础的反应物质，温度为180℃且压力为0.1 MPa。从气体的平衡和来自这种平衡的氧的吸收可以发现铜(I)到铜(II)的转化为95%。

实施例 II

重复实验I，现用3.0 wt.%的铜(II)。在氧化之后，完成还原和水解的联合反应（第二步骤）。为此提供30 g/h的水；反应

在 230℃ 的温度和 0.1 MPa 的压力下进行。

实施例 III

在此实施例中除第二步骤的温度为 240℃ 外，保持实施例 II 的所有条件。

实施例 IV

在此实施例中所得反应物质除含有苯甲酸外，还有 3.0 wt. % 的铜 (II) 和 3.5 wt. % 的镁 (II)，其余的工艺条件与实施例 II 一样。

实施例 V

重复实施例 II，完成后在所得反应物质中加入新的苯甲酸，然后使其经过在 18 分钟内通过 30 Nl / h 气体的氧化步骤，温度为 170℃，随后再完成第二步骤。该过程重复 3 次。

实施例 VI

重复实施例 IV，完成后在所得反应物质中加入新的苯甲酸，然后使其在 18 分钟内经过在 180℃ 温度下，使 30 Nl / h 空气通过的氧化步骤。此后，再完成第二步骤。该过程重复 5 次。

实施例 VII

通过在 230℃ 和 0.1 MPa 压力下输入 30 g / h 的水，使实施例 V 的反应物质在 20 小时内进行附加的水解反应，以检验尚存的间

—产物是否可能进一步转化成苯酚。

实验和实施例的结果汇总于下面的表 I。

表 I

结果

序号	时间 h	温度 ℃	压力 10 ⁵ Pa	Σ F mmol	Σ 间 - 产物 mmol	S F %
I	0.3	180	1.0	0	0	0
II	4.0	230	1.0	73	9	89.0
III	4.0	240	1.0	75	7	91.5
IV	4.0	230	1.0	83	<1	>99
V	0.3	170	1.0	208	15	93.3
	4.0	230				
VI	0.3	180	1.0	408	<1	>99
	4.0	230				
VII	20	230	1.0	208	15	93.3

对比实验 A

在一个小时的实验期内在 218℃ 的温度下重复 NL-A-78.07199 的实施例 I，为获得均匀催化剂的应用，铜(II)的浓度为 4.0 mol %。

对比实验 B

重复前面的实验 A，但现在是在 2 小时内进行。

对比实验 C

重复对比实验 B，也使用 3 . 5 w t . % 的镁（ II ）。

对比实验 D

尝试重复 N L - A - 7 8 . 0 7 1 9 9 的实施例 III，但是，在那里所规定的条件下，在大气压下，要达到高于 1 5 0 °C 的温度被证明是不可能的，因此没有形成苯酚的反应发生。通过将二甲苯相对于反应物质的含量调到 1 0 w t . %，则温度能够升至 2 1 5 °C。本对比实验的其余的条件都与对比实验 A 相同。

下面提供的是使用取代的苯甲酸的实施例的结果。在所有的情况下两个反应步骤都与实施例 II 的反应步骤类似。铜（ II ）的浓度为 4 . 0 m o l %。

实施例 VII 和 XII

与实施例 II 类似，在本实施例中 间 - 甲基苯甲酸和 间 - 二甲氨基苯甲酸分别被用作起始原料。且还使用 3 . 5 w t . % 的镁（ II ）。

实施例 IX - XI

在这些实施例中，对叔丁基苯甲酸、间 - 氯 - 苯甲酸和 间 - N O₂ - 苯甲酸分别被用作起始原料。其它的工艺条件都与实施例 II 的工艺条件类似。

当重复实施 IX 时，3 . 5 w t . % 的镁（ II ）的存在似乎导致了反应

速度的降低，但并不会引起选择性的差异。

对比实验 A - D 以及实施例 VIII - XII 的结果都列于表 II 中

表 II

结果

序号	时间 h	温度 °C	压力 10 ⁵ Pa	Σ F mmol	Σ 间 - 产物 mmol	S F %
A	1.0	218	1.0	46	35	56.8
B	2.0	218	1.0	47	37	56.0
C	2.0	218	1.0	100	34	74.6
D	1.0	218	1.0	100	102	49.5
VIII	1.0	230	1.0	132	<1	>99
IX	1.0	230	1.0	126	<1	>99
X	1.0	230	1.0	51	<1	>99
XI	1.0	230	1.0	106	<1	>99
XII	1.0	250	1.0	23	2	92.0

从该表可知：

- *) 在 NL-A-78.07199 的工艺条件下会产生大量的间 - 产物，因而对所需产物的选择性低。
- *) 根据本发明，取代的苯甲酸同样能以高的选择性被转化成相应的苯酚。