

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 37/14 (2006.01)

C07C 39/15 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02810088.3

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1235848C

[22] 申请日 2002.5.1 [21] 申请号 02810088.3

[30] 优先权

[32] 2001. 5. 16 [33] US [31] 60/291,391

[32] 2002. 2. 14 [33] US [31] 09/683,786

[86] 国际申请 PCT/US2002/013997 2002.5.1

[87] 国际公布 WO2002/092546 英 2002.11.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.17

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 雅各布·L·奥伯霍尔策

普拉莫德·库巴 戴夫·沙伯

马尼什·V·巴达尼

审查员 王加松

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋莉 贾静环

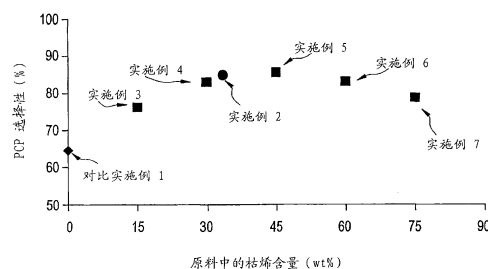
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

枯基酚的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及制备枯基酚的方法，其包括在酸性催化剂和烷基苯的存在下使苯酚和  $\alpha$ -甲基苯乙烯反应。该方法是一种价廉的、选择性地制备枯基酚的方法。



- 1、一种制备枯基酚的方法，其包括：  
在酸性催化剂和以苯酚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、酸性催化剂和烷基苯的总重量计 1 重量% 至 90 重量% 的烷基苯的存在下，使苯酚和  $\alpha$ -甲基苯乙烯反应，  
5 生成包含枯基酚的产物混合物，其中所述烷基苯是枯烯。
- 2、权利要求 1 的方法，其中所述枯烯的含量是 20 至 65 重量%，以苯酚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、酸性催化剂和烷基苯的总重量计。
- 3、权利要求 1 的方法，其进一步包括从产物混合物中分离出枯基酚。
- 10 4、权利要求 1 的方法，其中  $\alpha$ -甲基苯乙烯是作为苯酚生产工艺中的副产物流获得的。
- 5、权利要求 4 的方法，其中所述副产物流包含枯烯。
- 6、权利要求 1 的方法，其中该方法在 40 至 100°C 的入口温度下操作。
- 7、权利要求 1 的方法，其中所述催化剂是酸性离子交换树脂。
- 15 8、权利要求 1 的方法，其中该方法是连续或间歇进行的。
- 9、一种制备对-枯基酚的方法，其包括：  
在固体酸性催化剂和以苯酚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、酸性催化剂和烷基苯的总重量计 1 重量% 至 90 重量% 的烷基苯的存在下，使过量苯酚和  $\alpha$ -甲基苯乙烯反应，生成包含对-枯基酚的混合物，其中所述烷基苯是枯烯。

## 枯基酚的制备方法

5 本申请要求 2001 年 5 月 16 日申请的美国在先申请序列号 60/291,391 的优先权，其在此引入以供参考。

## 背景技术

本发明涉及枯基酚的合成，特别地涉及对-枯基酚的合成。

10 在催化剂存在下，通过苯酚与  $\alpha$ -甲基苯乙烯反应来制备枯基酚，特别是制备对-枯基酚的方法是本领域众所周知的。对此参见 US 5,185,475(Kissinger)、US5,091,058(Davie)和 US 4,906,791(Imanari)等。尽管在某种程度上进行了选择，但是还是产生了许多随后必须被分离副产物，包括邻-枯基酚。此外，许多这些方法要求使用纯化的  $\alpha$ -甲基苯乙烯作为原

15 料。商业上可获得的  $\alpha$ -甲基苯乙烯是作为苯酚生产工艺的副产物而生产的，并因此包含许多其它的组分，例如烷基苯，主要是枯烯。 $\alpha$ -甲基苯乙烯是通过蒸馏或其它高成本的方式分离出的。纯化  $\alpha$ -甲基苯乙烯的成本增加了枯基酚的生产成本。因此本领域中尚需选择性地、经济地制备枯基酚，特别是对-枯基酚的方法。

20

## 发明概述

现有技术的上述和其它缺点和不利之处可以通过一种制备枯基酚的方法来避免，该方法包括使苯酚和  $\alpha$ -甲基苯乙烯在酸性催化剂和烷基苯的存在下反应生成包含枯基酚的混合物，其中烷基苯的含量是约 1 重量%至约

25 90 重量%，以该反应混合物的总重量计。

## 附图简述

附图 1 是表示  $\alpha$ -枯基酚的反应选择性与在整个原料中枯烯重量百分比的关系图。

30

## 优选实施方案的详细描述

一种制备枯基酚的方法，该方法包括使苯酚和  $\alpha$ -甲基苯乙烯在酸性催化剂和烷基苯，优选枯烯的存在下反应生成包含枯基酚的混合物，其中烷基苯的含量是约 1 重量% 至约 90 重量%，以该反应混合物的总重量计。令人惊奇地发现，在枯基酚生产中烷基苯的存在提高了反应的选择性以有利于枯基酚，特别是对-枯基酚的形成。

苯酚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯(AMS)和合适的烷基苯可以分别从市场上获得。然而，苯酚和副产物  $\alpha$ -甲基苯乙烯也可以方便地从由枯烯制备苯酚的工艺中以分离的或以混合物的形式获得。当  $\alpha$ -甲基苯乙烯是作为来自苯酚生产工艺的副产物而单独制备时，其通常也包括约 5 重量% 至约 90 重量% 的烷基苯例如枯烯，以  $\alpha$ -甲基苯乙烯和烷基苯的总重量计。在优选的实施方案中，将来自苯酚生产工艺的  $\alpha$ -甲基苯乙烯产品流直接用于生产枯基酚，而无需中间的纯化步骤。这将显著地节约成本，因为这里无需在使用之前纯化  $\alpha$ -甲基苯乙烯（例如通过蒸馏）。

适合的烷基苯包括具有 1 至 5 个饱和烷基取代基的苯环，其中所述的烷基取代基具有 1 至约 12 个碳原子。优选的烷基苯是枯烯。在该反应中烷基苯的含量是约 1 ~ 约 90 重量%，优选约 20 ~ 约 65 重量%，最优选约 35 ~ 约 55 重量%，以该反应混合物的总重量计。

在枯基酚的制备方法中，有利地，苯酚相对于  $\alpha$ -甲基苯乙烯过量。适合的过剩量对本领域普通技术人员来说是可以容易地确定的，取决于起始原料的反应性、催化剂和反应条件例如温度和接触时间等。适合的过剩量通常是相对于 1 摩尔当量  $\alpha$ -甲基苯乙烯约 2 至约 15 摩尔当量苯酚。优选的过剩量通常是相对于 1 摩尔当量  $\alpha$ -甲基苯乙烯约 5 至约 11.5 摩尔当量苯酚。

适合的酸性催化剂是本领域中已知的。固体酸性催化剂优选避免所不必要的分离步骤或酸回收步骤；然而，可以使用均相催化剂例如硫酸、甲磺酸和对甲苯磺酸 (PTSA)。固体酸性催化剂的实例包括阳离子交换树脂、酸性沸石和酸性氧化铝。示例性的固体酸性催化剂体系是一般众所周知的酸性阳离子交换树脂，它们的制备方法也是众所周知的。优选强酸离子交换树脂，例如那些具有许多磺酸侧基的树脂或聚合物。实例包括磺化聚苯乙烯或聚(苯乙烯二乙烯基苯)共聚物和磺化酚醛树脂。这些磺化树脂在商业上可以水溶胀的形式作为多孔和大网络类树脂获得。商业上可获得的树脂的具体实例是 Amberlite®IR-120H、Amberlyst® 15、Amberlyst® 31、

Dowex® 50-X-4、Dowex® MSC-1H 和 Duolite® c-291。这样的离子交换树脂的其它实例以及这种离子交换树脂的制备方法描述在 US 3,037,052 中。

酸性树脂的交换容量优选至少是 2.0 meq H<sup>+</sup>/g 干树脂，特别优选交换容量是约 3.0 至约 5.5 meq H<sup>+</sup>/g 干树脂。优选的催化剂是 Amberlyst® 型，其包含与单体例如二乙烯苯等交联的苯乙烯，并且该苯乙烯具有连接在该苯乙烯部分的芳族核上的磺酸侧基。

反应条件对本领域普通技术人员来说根据例如原料的种类、接触的长度、催化剂活性、催化剂用量等是很容易确定的。该反应一般在约 40 至约 100°C，优选约 45 至约 90°C，更优选约 50 至约 70°C 的入口温度 (inlet temperature) 下进行。反应压力一般是约 0.1 至约 0.7 Mpa (约 14.7 psia 至约 100 psia)。

该方法可以连续或间歇 (batch-wise) 地进行。在连续方法中，进料速度 (重量时空间速度, whsv) 是约 0.1 至约 12.0，优选约 0.2 至约 6.0 磅原料/小时/磅干催化剂。假定生产率取决于反应物的粘度以及假定在反应器的进料流中烷基苯特别是枯烯的存在降低了进料流的粘度，那么降低了整个反应器上的压降，并允许该反应在与不含烷基苯的反应相比更高的物料通过量下进行。

在反应之后，反应混合物可以包含未反应的苯酚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、烷基苯例如枯烯、对-枯基酚 (PCP)、邻-枯基酚 (OCP) 和副产物例如二枯基酚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯的二聚物例如三甲基苯基茛 (TMPI) 和其它组分。所需枯基酚的分离可以通过本领域众所周知的纯化枯基酚的方法 (例如蒸馏) 进行。

优选的分离方法包括使反应混合物通过阴离子床以除去所有可能存在的酸性催化剂。然后使该反应混合物通过在减压下运转的第一蒸馏塔以除去存在的所有枯烯和苯酚。该枯烯和苯酚可以循环。然后将反应混合物送至在减压 (通常约 20 至 40 mm Hga) 和升温 (一般约 170 至 225°C) 下运转的第二蒸馏塔，在这里除去邻-枯基酚和 TMPI。然后将反应混合物输送到在减压 (通常约 20 至 40 mm Hga) 和升温 (一般约 210 至 225°C) 下运转的第三蒸馏塔，在这里从二枯基酚中分离出对-枯基酚。

通过下面非限定性实施例进一步说明本发明。这里列举的所有专利在此引入以供参考。

实施例

进行间歇反应试验以评价枯烯浓度对 PCP 反应选择性的影响。苯酚、枯烯和粗品  $\alpha$ -甲基苯乙烯是从一个生产枯烯到苯酚的工厂获得的。纯  $\alpha$ -甲基苯乙烯(>99%)是从 Aldrich 获得的。Amberlyst®15 是从 Rohm & Hass 获得的。反应混合物中 PCP 和 OCP 浓度的测定是采用毛细管柱和火焰离子化检测器通过 Hewlett Packard model 5890 气相色谱进行的。

#### 对比实施例 1

将苯酚和以反应混合物的总重量计约 10 重量%的纯  $\alpha$ -甲基苯乙烯(>99%)加入反应器中,混合并加热至 60°C。在该加热的反应介质中加入以反应混合物的总重量计 2 重量%的 Amberlyst®15 催化剂。该反应持续 4 小时,并取出反应试样以通过气相色谱法进行分析。如附图 1 所示,该反应的选择性是 64.4%。

#### 实施例 2

按照对比实施例 1 的方法进行实施例 2,但是其中用粗制  $\alpha$ -甲基苯乙烯代替纯的  $\alpha$ -甲基苯乙烯。粗制  $\alpha$ -甲基苯乙烯是从苯酚生产厂获得的。该粗制  $\alpha$ -甲基苯乙烯包含约 20 重量%的  $\alpha$ -甲基苯乙烯和约 78 重量%的枯烯,以该粗制混合物的总重量计。使用粗制  $\alpha$ -甲基苯乙烯时,该反应对对-枯基酚的选择性是 85.1%。

#### 实施例 3 至 7

按照对比实施例 1 的方法进行实施例 3 至 7,但是其中用枯烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯的合成混合物代替纯的  $\alpha$ -甲基苯乙烯。枯烯的含量是 15、30、45、60 和 75 重量%,以反应混合物的总重量计。结果如附图 1 所示。

如附图 1 所示,所需 PCP 的选择性是反应原料中枯烯的重量百分含量的函数。令人惊奇的结果是,与无枯烯的反应相比,加入枯烯可以改善反应的选择性。在枯烯和苯酚的中间浓度下获得最佳的选择性。除在采用  $\alpha$ -甲基苯乙烯制备枯基酚之前无需纯化  $\alpha$ -甲基苯乙烯,因此节约了投资和操作成本而获得的益处之外,还有这种改进的选择性的优点。此外,枯烯降低了反应混合物的粘度,能提高固定床反应器中物料的通过量。

因为已经参照优选的实施方案描述了本发明,因此显然本领域专业人员可以进行各种改变和等效替换而不会偏离本发明的范围。此外,也可以进行许多改进以使特殊的情况或材料适应本发明的教导而不会偏离本发明的基本范围。因此,不应将本发明限制为作为用于实现本发明的最佳方式

---

公开的特殊的实施方案，本发明将包括所有落入所附的权利要求的范围内的实施方案。

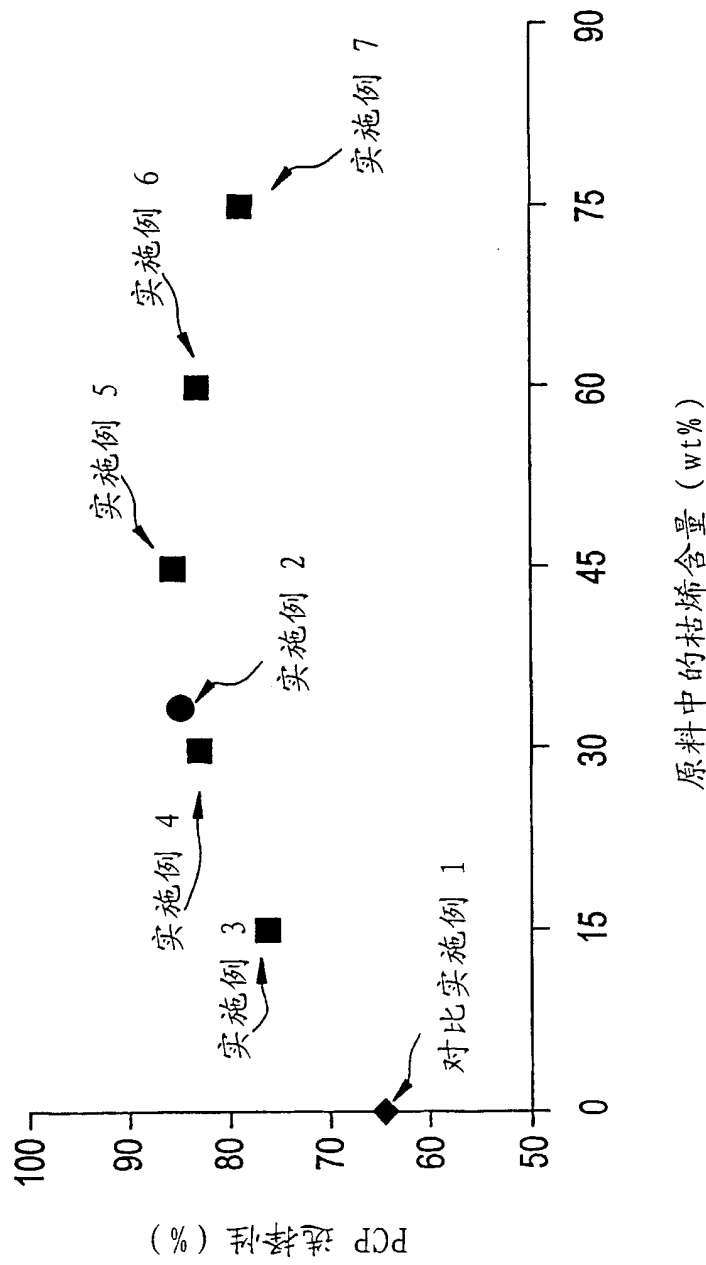


图 1