



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101514144 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 29

(21) 申请号 200910043077. 6

(22) 申请日 2009. 04. 05

(73) 专利权人 湖南长岭石化科技发展有限公司

地址 414012 湖南省岳阳市云溪区长岭

(72) 发明人 黄华 余喜春 袁晟 徐斌

谢琼玉 胡莲佑

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所

43103

代理人 皮维华

(51) Int. Cl.

C07C 39/07(2006. 01)

C07C 37/11(2006. 01)

B01J 23/745(2006. 01)

B01J 23/83(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1199653 A, 1998. 11. 25, 全文.

于庆勇等. 尖晶石型复合氧化物 Mg_xCu_{1-x}O

(1-x)Al₂O₃ 上苯酚甲醇烷基化制备邻甲酚. 《精细石油化工》. 2009, 第 26 卷 (第 2 期), 第 12-14 页.

审查员 杨永明

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种制备邻甲苯酚的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备邻甲苯酚的方法,它是质量比为 34 : (5~20) : (33~46) : (28~41) 的苯酚、2,6-二甲酚、甲醇和水均匀混合经泵打入装有烷基化催化剂的反应管,并往反应管中通入惰性载气,反应产物经冷凝回收得到邻甲苯酚,所述的反应条件为:常压,反应温度 280~450℃,进料空速 0.8~1.8h⁻¹。本发明工艺过程简单,邻甲苯酚的选择性高,2,6-二甲酚的选择性较低,无副产物间、对甲苯酚和苯甲醚生成,且催化剂的使用寿命长。

1. 一种制备邻甲苯酚的方法。其特征在于：质量比为 34 : (5 ~ 20) : (28 ~ 41) : (18 ~ 20) 的苯酚、2,6-二甲酚、甲醇和水均匀混合经泵打入装有烷基化催化剂的反应管，并往反应管中通入惰性载气，反应产物经冷凝回收得到邻甲苯酚，所述的反应条件为：常压，反应温度 280 ~ 450℃，进料空速 0.8 ~ 1.8h⁻¹，所述烷基化催化剂为一种碱性 Fe/Mg 复合氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的制备邻甲苯酚的方法，其特征在于：所述反应温度为 300 ~ 420℃。

3. 根据权利要求 1 所述的制备邻甲苯酚的方法，其特征在于：所述载气的流速为 10 ~ 120mL/min。

4. 根据权利要求 1 所述的制备邻甲苯酚的方法，其特征在于：所述烷基化催化剂中各金属元素摩尔比为 Fe : Mg = 1 : (0.1 ~ 2)。

5. 根据权利要求 4 所述的制备邻甲苯酚的方法，其特征在于：所述烷基化催化剂中还添加有过渡金属 M 的氧化物，所述各金属元素摩尔比为 Fe : Mg : M = 1 : (0.1 ~ 2) : (0 ~ 0.1)，所述 M 为 Ce、Zn、Mn、Cu。

6. 根据权利要求 1 所述的制备邻甲苯酚的方法，其特征在于：所述惰性载气是氦气、氮气、二氧化碳和甲烷中的一种。

一种制备邻甲苯酚的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备邻甲苯酚的方法,特别是涉及一种以碱性金属氧化物为催化剂,苯酚和甲醇为原料,增加体系中 2,6-二甲酚平衡浓度制备邻甲苯酚的方法。

背景技术

[0002] 邻甲基苯酚又名邻甲酚,无色晶体,有强烈的苯酚味,微溶于水,溶于乙醇,乙醚、氯仿和热水,主要用作合成树脂、农药、医药、染料、抗氧化剂等原料。目前,合成邻甲酚一般都采用苯酚-甲醇气相烷基化工艺。由于金属氧化物对苯酚邻位烷基化的催化选择性很高,所以大都采用金属氧化物作催化剂合成邻甲酚。但是在使用金属氧化物作催化剂时,反应生成的邻甲酚和副产物 2,6-二甲酚之间存在一个热力学平衡关系,因此在生产邻甲酚过程中不可避免地会有一定量 2,6-二甲酚生成。

[0003] CN1199653A 专利采用 $V_2O_5-Fe_2O_3-CuO-K_2O/SiO_2$ 催化剂、常压、温度 $350^\circ C$ 下,用于邻甲酚和 2,6-二甲酚合成,邻甲酚选择性约为 71%,2,6-二甲酚选择性为 28% 以上。

[0004] CN1537090A 专利描述的方法是在 $250 \sim 400^\circ C$ 的温度下使用酸性金属氧化物及其混合物作为催化剂进行的,邻甲酚选择性为 71.1%,2,6-二甲酚选择性为 16.4%。

[0005] 在现有的邻甲苯酚的工业合成方法中,主要的不足是:邻甲酚选择性不高,且通常会生成较多的副产物如 2,6-二甲酚、间甲酚、对甲苯酚、苯甲醚及其它高级烷基化产物等,其中 2,6-二甲酚是主要的副产物。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种邻甲酚选择性高、副产物少、催化剂稳定性好的邻甲苯酚制备方法。

[0007] 本发明的目的是通过下述技术方案实现的:一种制备邻甲苯酚的方法,质量比为 34 : (5 ~ 20) : (28 ~ 41) : (18 ~ 20) 的苯酚、2,6-二甲酚、甲醇和水均匀混合经泵打入装有烷基化催化剂的反应管,并往反应管中通入惰性载气,反应产物经冷凝回收得到邻甲苯酚,所述的反应条件为:常压,反应温度 $280 \sim 450^\circ C$,进料空速 $0.8 \sim 1.8 h^{-1}$ 。

[0008] 所述反应温度优选 $300 \sim 420^\circ C$,载气的流速范围为 $10 \sim 120 mL/min$ 。

[0009] 所述烷基化催化剂是一种碱性 Fe/Mg 复合氧化物,所述各金属元素摩尔比为 $Fe : Mg = 1 : (0.1 \sim 2)$ 。

[0010] 所述烷基化催化剂,还可添加少量过渡金属 M 的氧化物,所述各金属元素摩尔比为 $Fe : Mg : M = 1 : (0.1 \sim 2) : (0 \sim 0.1)$,M 为过渡金属,如 Ce, Zn, Mn, Cu 等。

[0011] 本发明在反应物料中添加一定量水,可以使催化剂的寿命得以延长。另外在反应过程中,惰性载气如氮气、氦气、二氧化碳和甲烷等的存在也对反应是有益的,可以使催化剂的寿命得以延长,都是对催化剂起保护作用。

[0012] 本发明可以采用间歇或连续操作模式。

[0013] 本发明采用的烷基化催化剂的具体制作步骤如下:

[0014] ①将可溶性铁盐, 镁盐以及所要添加金属的盐按所需比例混合溶于醇类溶剂配成溶液 A;

[0015] ②将聚乙二醇 (PEG) 加入到浓氨水中配成溶液 B, 其中 PEG 用量为所制催化剂中氧化铁质量的 1% ~ 10%, 浓氨水用量为所用铁盐物质的量的 5 ~ 10 倍;

[0016] ③在常温超声条件下将溶液 A 和溶液 B 以并流的方式慢慢混合, 加完后继续超声 30min;

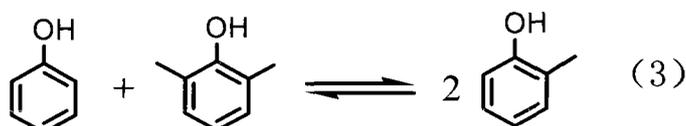
[0017] ④所得沉淀进行过滤, 洗涤, 然后烘干, 最后在 450°C 条件下焙烧 8 小时;

[0018] ⑤将焙烧后的固体研细, 压片后再粉碎成 10 ~ 20 目的小颗粒即为所得催化剂。

[0019] 上述制备步骤中所用到的铁盐可以是 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$, FeCl_3 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等; 镁盐可以是 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 MgCl_2 等; 醇类溶剂可以是甲醇, 乙醇或丙醇等; PEG (平均分子量为 800 ~ 4000) 作为分散剂, 浓氨水 (浓度为 25% ~ 28%) 作为沉淀剂。

[0020] 本发明所述的苯酚-甲醇烷基化过程中可能发生三个反应。苯酚首先与甲醇反应生邻甲酚见反应式 (1), 然后邻甲酚能够进一步与甲醇发生烷基化反应生成 2,6-二甲酚见反应式 (2), 同时 2,6-二甲酚又能与苯酚发生烷基化转移反应生成邻甲酚见反应式 (3)。通过增加体系中 2,6-二甲酚平衡浓度, 既抑制了副反应 (2) 的进行, 又促进了副反应 (3) 发生, 从而提高了邻甲酚的选择性, 减少了副产物 2,6-二甲酚的生成。

[0021]



[0022] 本发明工艺过程简单, 邻甲苯酚的选择性高, 2,6-二甲酚的选择性较低, 无副产物间、对甲苯酚和苯甲醚生成, 且催化剂的使用寿命长。

具体实施方式

[0023] 下面根据具体实施例对本发明作进一步说明:

[0024] 实施例 1

[0025] 催化剂的制备: 称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 404g, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 51.2g 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.17g 混合溶于 800mL 乙醇中, 然后在常温超声条件下将其与含有 4g PEG 的 28% 的浓氨水 700mL 以并流的方式慢慢混合, 加完以后继续超声 30min, 然后将沉淀过滤, 洗涤, 于 120°C 下烘 6h。所得固体再在 450°C 下焙烧 8h, 最后将固体研细, 压片后再粉碎成 10 ~ 20 目的小颗粒, 所得碱性金属氧化物催化剂为 $\text{Fe}_1\text{Mg}_{0.2}\text{Ce}_{0.05}/\text{O}$ 。

[0026] 将上述催化剂装填于 $\Phi 7\text{mm}$ 的不锈钢反应管中, 催化剂装填量为 5g, 反应混合物用平流泵计量打入, 采用控温设备进行温度控制。进料空速 1.2h^{-1} , 常压, 温度 400°C, 载气

氦气流速为 10mL/min, 改变反应混合物配比 (质量比), 反应 12 小时取样进行色谱分析, 无间对甲酚、苯甲醚等杂质, 反应混合物中加入二甲酚后邻甲酚的选择性 95.1 以上, 结果见表 1。

[0027] 表 1 改变原料配比合成邻甲酚的结果

[0028]

酚/二甲酚/醇/水(wt%)	苯酚转化率(%)	邻甲酚选择性(%)	反应后 2, 6-二甲酚质量分数 (wt%)
34:5:41:20	35.1	91.4	3.0
34:8:38:20	34.6	95.1	6.7
34:10:37:19	32.5	96.6	9.1
34:15:33:18	33.2	96.1	11.3
34:20:28:18	25.3	97.0	15.8

[0029] 注:表中 2, 6-二甲酚质量分数采用内标法分析结果

[0030] 实施例 2

[0031] 催化剂同实施例 1, 反应混合物苯酚:二甲酚:甲醇:水 = 34 : 10 : 38 : 18(wt%), 载气氦气流速为 40mL/min, 改变进料空速, 其它条件同实施例 1, 反应 12 小时取样进行色谱分析, 无间对甲酚、苯甲醚等杂质, 邻甲酚的选择性 95.2% 以上, 结果见表 2。

[0032] 表 2 改变进料空速合成邻甲酚的结果

[0033]

空速 (h^{-1})	苯酚转化率(%)	邻甲酚选择性(%)	反应后 2, 6-二甲酚质量分数 (wt%)
0.8	38.4	95.2	11.9
1.2	33.2	96.1	11.3
1.8	28.6	97.3	10.8

[0034] 实施例 3

[0035] 催化剂同实施例 1, 催化剂装填 40mL, 重 36.5g。反应管为 $\Phi 16 \times 1200$ mm 不锈钢管。反应混合物苯酚:二甲酚:甲醇:水 = 34 : 10 : 38 : 18(wt%), 空速 $1.2h^{-1}$, 常压, 载气 N_2 流速为 120mL/min, 反应连续进行 500h (不包括再生), 所得结果见表 3。苯酚的平均转化率为 33.4%, 邻甲酚选择性为 96.0%。

[0036] 表 3 催化剂活性稳定性考察结果

[0037]

时间	温度(°C)	苯酚转化率(%)	邻甲酚选择性(%)	反应后 2,6-二甲酚的质量分数(wt%)
72	280	36.9	96.0	11.5
150	300	36.0	96.5	11.3
200	360	34.3	96.2	11.3
240	400	32.1	96.5	11.1
350	420	32.0	95.8	11.3
420	420	31.6	95.5	11.4
500	450	30.1	95.3	11.4