



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103254039 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201310227770. 5

(22) 申请日 2013. 06. 08

(73) 专利权人 济南卡博唐生物科技有限公司  
地址 250204 山东省济南市章丘市刁镇工业  
开发区圣泉工业园 24 幢 2 楼

(72) 发明人 孟庆文 胡廷峰 张恩选 焦芬  
王芳芳

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限  
公司 11227

代理人 赵青朵 李玉秋

(51) Int. Cl.

C07C 39/07(2006. 01)

C07C 37/02(2006. 01)

B01J 27/128(2006. 01)

B01J 27/138(2006. 01)

B01J 31/28(2006. 01)

B01J 27/055(2006. 01)

(56) 对比文件

DE 19633608 A1, 1998. 02. 26, 权利要求 10,

说明书第 3 栏第 1-30 行, 实施例 1 和 2.

CN 102887817 A, 2013. 01. 23, 全文.

CN 101712593 A, 2010. 05. 26, 说明书第 16、  
22 和 115 段, 表 14.

吕咏梅. 邻甲酚生产与发展. 《浙江化  
工》. 2002, 第 31-32 页.

审查员 吴志威

(54) 发明名称

一种邻甲酚的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种邻甲酚的制备方法, 包括: 将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂混合、反应, 得到邻甲酚; 所述催化剂选自铜和 / 或含铜化合物与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物; 所述 M 选自 Fe、Mn、Zn、Ni 或 Ti。本发明以铜、含铜化合物以及其他金属盐为复合催化剂, 采用氯代甲苯水解的方法制备邻甲酚, 在较低的反应温度下, 即可使反应具有较高活性, 并且原料具有较高的转化率, 对邻甲酚具有较高的选择性, 制备得到的邻甲酚具有较高的纯度。

权利要求书1页 说明书5页

1. 一种邻甲酚的制备方法,包括:

将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂混合、反应,得到邻甲酚;

所述催化剂选自铜和氯化铁的混合物,或者选自醋酸铜和硫酸锰的混合物,或者选自氧化铜和醋酸镍的混合物,或者选自铜和硫酸锌的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述催化剂与邻氯甲苯的质量比为 0.005 ~ 0.1 :1。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述碱性化合物选自碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠、乙醇钾、丁醇钠、丁醇钾、叔丁醇钠和叔丁醇钾中的任意一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述碱性化合物与邻氯甲苯的质量比为 0.5 ~ 5 :1。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述反应的温度为 200℃ ~ 400℃,反应的时间为 10min ~ 20h。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,得到邻甲酚后还包括:

采用 pH 值调节剂将得到的邻甲酚 pH 值调节至小于 6,用有机溶剂萃取得到有机相,将所述有机相浓缩即可得到邻甲酚纯品。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述 pH 值调节剂选自盐酸、硫酸、二氧化硫、三氧化硫、磷酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、乙酸或乙酸酐。

8. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于,所述有机溶剂选自丁醇、三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯或乙醚。

## 一种邻甲酚的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机合成技术领域,尤其涉及一种邻甲酚的制备方法。

### 背景技术

[0002] 甲酚是一类用途广泛的化工中间体,其具有邻甲酚、间甲酚和对甲酚三个同分异构体,各个异构体分别在不同的领域有着重要的作用。

[0003] 其中邻甲酚是合成农药、医药、树脂、染料、抗氧化剂、阻聚剂及香料等重要的精细化工中间体,主要可用于制备对氯邻甲酚、邻羟基苯甲醛、邻甲酚酚醛树脂和环氧邻甲酚酚醛树脂、邻甲基水杨酸等。目前,国内生产邻甲酚的工艺较为落后,国内消费的邻甲酚主要依赖于进口,因此,邻甲酚制备工艺的优化是目前亟待解决的问题,并且具有广阔的应用前景。

[0004] 目前,邻甲酚的制备方法主要有苯酚烷基化法、煤焦油粗酚分离法、异丙基苯酚法、甲苯丙烯氧化法和氯代甲苯水解法。在这些方法中,苯酚烷基化法原料消耗较高,使得反应成本较高;煤焦油粗酚分离法产品分离困难,并且原料资源有限;异丙基苯酚法在氧化工序中一次转化率较低、工艺复杂、产品成本高;甲苯丙烯氧化法工艺复杂,原料消耗较大,产品利润空间小。而氯代甲苯水解法制备甲酚虽然工艺条件苛刻,但优点颇多:如原料来源丰富、生产成本低、合成路线短、操作简单、产品易分离等。因此,开发氯代甲苯水解生产甲酚具有重大的意义。但是,采用氯代甲苯水解法制备甲酚,通常产率较低,现有技术中,通常通过加入催化剂提高其产率,通常用到的催化剂为铜或铜化物,但是氯代甲苯的转化率较低,邻甲酚选择性也较低,甲酚总收率在 80% 左右,邻甲酚选择性约为 50%。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种邻甲酚的制备方法,氯代甲苯具有较高的转化率,同时邻甲酚具有较高选择性。

[0006] 本发明提供了一种邻甲酚的制备方法,包括:

[0007] 将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂混合、反应,得到邻甲酚;

[0008] 所述催化剂选自铜和 / 或含铜化合物与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物;所述 M 选自 Fe、Mn、Zn、Ni 或 Ti。

[0009] 优选的,所述含铜化合物选自氯化亚铜、氯化铜、氧化铜、硫酸铜和醋酸铜中的任意一种或几种。

[0010] 优选的,所述 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐与所述铜和 / 或含铜化合物的质量比为 0.1 ~ 2 : 1。

[0011] 优选的,所述催化剂与邻氯甲苯的质量比为 0.005 ~ 0.1 : 1。

[0012] 优选的,所述碱性化合物选自碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠、乙醇钾、丁醇钠、丁醇钾、叔丁醇钠和叔丁醇钾中的任意一种或几种。

[0013] 优选的,所述碱性化合物与邻氯甲苯的质量比为 0.5 ~ 5 : 1。

[0014] 优选的,所述反应的温度为 200℃~400℃,反应的时间为 10min~20h。

[0015] 优选的,得到邻甲酚后还包括:

[0016] 采用 pH 值调节剂将得到的邻甲酚 pH 值调节至小于 6,用有机溶剂萃取得到有机相,将所述有机相浓缩即可得到邻甲酚纯品。

[0017] 优选的,所述 pH 值调节剂选自盐酸、硫酸、二氧化硫、三氧化硫、磷酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、乙酸或乙酸酐。

[0018] 优选的,所述有机溶剂选自丁醇、三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯或乙醚。

[0019] 与现有技术相比,本发明提供了一种邻甲酚的制备方法,包括:将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂混合、反应,得到邻甲酚;所述催化剂选自铜和/或含铜化合物与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物;所述 M 选自 Fe、Mn、Zn、Ni 或 Ti。本发明以铜、含铜化合物以及其他金属盐为复合催化剂,采用氯代甲苯水解的方法制备邻甲酚,在较低的反应温度下,即可使反应具有较高活性,并且原料具有较高的转化率,对邻甲酚具有较高的选择性,制备得到的邻甲酚具有较高的纯度。

### 具体实施方式

[0020] 本发明提供了一种邻甲酚的制备方法,包括:

[0021] 将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂混合、反应,得到邻甲酚;

[0022] 所述催化剂选自铜和/或含铜化合物与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物;所述 M 选自 Fe、Mn、Zn、Ni 或 Ti。

[0023] 本发明以铜、含铜化合物以及其他金属盐为复合催化剂,采用氯代甲苯水解的方法制备邻甲酚,在较低的反应温度下,即可使反应具有较高活性,并且原料具有较高的转化率,对邻甲酚具有较高的选择性,制备得到的邻甲酚具有较高的纯度。

[0024] 本发明提供的邻甲酚的制备方法,首先将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂混合并进行反应。

[0025] 所述碱性化合物优选为碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、甲醇钾、乙醇钠、乙醇钾、丁醇钠、丁醇钾、叔丁醇钠和叔丁醇钾中的任意一种或几种;更优选为氢氧化钾、碳酸钾、甲醇钠、氢氧化钠或乙醇钠。

[0026] 所述催化剂优选为铜和/或含铜化合物与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物;更优选为铜与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物,或者含铜化合物与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物;所述含铜化合物优选为氯化亚铜、氯化铜、氧化铜、硫酸铜和醋酸铜中的任意一种或几种;所述 M 优选为 Fe、Mn、Zn、Ni 或 Ti。所述催化剂中,所述 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐与所述铜和/或含铜化合物的质量比优选为 0.1~2:1,更优选为 0.5~1:1。

[0027] 所述催化剂与邻氯甲苯的质量比优选为 0.005~0.1:1,更优选为 0.01~0.06:1;所述碱性化合物与邻氯甲苯的质量比优选为 0.5~5:1,更优选为 1~4:1;所述碱性化合物与水的质量比优选为 0.01~0.5:1,更优选为 0.05~0.4:1。本发明对所述邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂的来源并无特殊要求,可以为一般市售,对其纯度也无特殊要求,工业级纯度即可。

[0028] 本发明中,所述反应的温度优选为 200℃~400℃,更优选为 250℃~350℃;反应的时间优选为 10min~20h,更优选为 1h~6h。所述反应优选在高压釜中进行,具体的,将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂在高压釜中混合,拧紧高压釜螺栓形成密闭体系,然后开启搅拌并加热反应,反应结束后,对反应釜降温、卸料,得到邻甲酚。

[0029] 本发明优选的,得到邻甲酚后,对其进行纯化,具体的,采用 pH 值调节剂将得到的邻甲酚 pH 值调节至小于 6,优选调节至 2~5.5,然后用有机溶剂萃取得到有机相,将所述有机相浓缩即可得到邻甲酚纯品。

[0030] 所述 pH 值调节剂优选为盐酸、硫酸、二氧化硫、三氧化硫、磷酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、乙酸或乙酸酐;更优选为盐酸、硫酸、醋酸或二氧化硫;所述有机溶剂优选为丁醇、三氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯或乙醚;更优选为三氯甲烷、甲苯、乙酸乙酯或乙醚。

[0031] 经检测,采用本发明提供的方法制备邻甲酚,产率达 90%左右,对邻甲酚的选择性达到 97%。

[0032] 本发明提供了一种邻甲酚的制备方法,包括:将邻氯甲苯、碱性化合物、水和催化剂混合、反应,得到邻甲酚;所述催化剂选自铜和/或含铜化合物与 M 的氯化物、氢氧化物、氧化物、醋酸盐或硫酸盐的混合物;所述 M 选自 Fe、Mn、Zn、Ni 或 Ti。本发明以铜、含铜化合物以及其他金属盐为复合催化剂,采用氯代甲苯水解的方法制备邻甲酚,在较低的反应温度下,即可使反应具有较高活性,并且原料具有较高的转化率,对邻甲酚具有较高的选择性,制备得到的邻甲酚具有较高的纯度。

[0033] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的邻甲酚的制备方法进行详细描述。

#### [0034] 实施例 1

[0035] 将 100g 邻氯甲苯,95g 氢氧化钾,184.4g 水,1g 铜与 1g 氯化铁加入到高压釜中混合,拧紧螺丝后,开启搅拌并开始加热,将反应体系 220℃恒温反应 3h,然后降温;当体系温度达到室温后,卸料,得到邻甲酚粗品;然后用盐酸将得到的邻甲酚粗品的 pH 值调节为 4.0,再用 300mL 甲苯进行萃取三次,合并有机相,减压浓缩得到邻甲酚成品。

[0036] 用气相色谱检测制备的邻甲酚成品的成分,结果表明,其含有邻甲酚 93.73wt%,邻氯甲苯 1.2wt%,苯酚 0.78wt%,间甲酚 0.2wt%,邻甲酚选择性为 95.2%。

#### [0037] 实施例 2

[0038] 将 20g 邻氯甲苯,19g 碳酸钾,171g 水,0.4g 氯化亚铜和 0.6g 氢氧化镍加入到高压釜中混合,拧紧螺丝后,开启搅拌并开始加热,将反应体系 280℃恒温反应 20min,然后降温;当体系温度达到室温后,卸料,得到邻甲酚粗品;然后用硫酸将得到的邻甲酚粗品的 pH 值调至 3.0,再用 120mL 三氯甲烷萃取三次,合并有机相,减压浓缩得到邻甲酚成品。

[0039] 用气相色谱检测制备的邻甲酚成品的成分,结果表明,其含有邻氯甲苯 64.2wt%,苯酚 1.78wt%,邻甲酚 27.5wt%,间甲酚 1.2wt%,邻甲酚选择性 76.8%。

#### [0040] 实施例 3

[0041] 将 230g 邻氯甲苯,218g 甲醇钠,872g 水,3g 氯化铜和 1.6g 氧化锰加入到高压釜中混合,拧紧螺丝后,开启搅拌并开始加热,将反应体系在 250℃的温度下恒温反应 20h,然后降温;当体系温度达到室温后,卸料,得到邻甲酚粗品;然后用醋酸将得到的邻甲酚粗品的

pH 值调节为 5.2,再用 560mL 乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,减压浓缩得到邻甲酚成品。

[0042] 用气相色谱检测制备的邻甲酚成品的成分,结果表明,其含有邻甲酚 82.73wt%,苯酚 0.78wt%,间甲酚 2.7wt%,邻氯甲苯 13.79wt%,邻甲酚选择性 82.73%。

[0043] 实施例 4

[0044] 将 230g 邻氯甲苯,218g 氢氧化钠,4142g 水,3g 硫酸铜与 1.6g 氯化锌加入到高压釜中混合,拧紧螺丝后,开启搅拌并开始加热;将反应体系在 270℃ 的温度下恒温反应 12h,然后降温;当体系温度达到室温后,卸料,得到邻甲酚粗品;然后用盐酸将得到的邻甲酚粗品的 pH 值调节至 4.5,再用 560mL 三氯甲烷萃取三次,合并有机相,减压浓缩得到邻甲酚成品。

[0045] 用气相色谱检测粗邻甲酚成分,结果表明,其含有邻甲酚 85.32wt%,苯酚 1.37wt%,间甲酚 9.52wt%,邻甲酚选择性 85.32%。

[0046] 实施例 5

[0047] 将 230g 邻氯甲苯,115g 乙醇钠,223.2g 水,0.5g 醋酸铜与 0.65g 硫酸锰加入到高压釜中混合,拧紧螺丝后,开启搅拌并开始加热,将反应体系在 300℃ 恒温反应 30min,反应结束后降温;当体系温度达到室温后,卸料,得到邻甲酚粗品;然后用硫酸将得到的邻甲酚粗品的 pH 值调节至 3.0,再用 460mL 二氯甲烷萃取三次,合并有机相,减压浓缩得到邻甲酚成品。

[0048] 用气相色谱检测制备的邻甲酚成品的成分,结果表明,其含有邻甲酚 86.52wt%,邻氯甲苯 9.85wt%,苯酚 1.46wt%,间甲酚 6.41wt%,邻甲酚选择性 95.97%。

[0049] 实施例 6

[0050] 将 230g 邻氯甲苯,460g 氢氧化钠,892.9g 水,3g 氧化铜与 6.2g 醋酸镍加入到高压釜中混合,拧紧螺丝后,开启搅拌并开始加热;将反应体系在 320℃ 恒温反应 1h,反应结束后降温;当体系温度达到室温后,卸料,得到邻甲酚粗品;然后用盐酸将体系 pH 值调节至 4.0,再用 460mL 三氯甲烷萃取三次,合并有机相,减压浓缩得到邻甲酚成品。

[0051] 用气相色谱检测制备的邻甲酚粗品的成分,结果表明,其含有邻甲酚 89.92wt%,邻氯甲苯 7.82wt%,苯酚 2.01wt%,间甲酚 5.81wt%;邻甲酚选择性为 97.55%。

[0052] 实施例 7

[0053] 将 230g 邻氯甲苯,1150g 叔丁醇钾,2232.2g 水,6.5g 铜与 7.3g 硫酸锌加入到高压釜中混合,拧紧螺丝后,开启搅拌并开始加热;将反应体系在 290℃ 恒温反应 1.5h,反应结束后降温;当体系温度达到室温后,卸料,得到邻甲酚粗品;然后向得到的邻甲酚粗品中通入二氧化硫气体,调节体系 pH 值至 4.2,然后用 500mL 乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,减压浓缩得到邻甲酚成品。

[0054] 用气相色谱检测得到的邻甲酚成品的成分,结果表明,其含有邻甲酚 91.08wt%,邻氯甲苯转化率 4.76wt%,苯酚 2.75wt%,间甲酚 4.21wt%,其他 2.86wt%,邻甲酚选择性 95.63%。

[0055] 由上述实施例可知,本发明以铜、含铜化合物以及其他金属盐为复合催化剂,采用氯代甲苯水解的方法制备邻甲酚,氯代甲苯具有较高的转化率,同时邻甲酚具有较高选择性。

[0056] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对

于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。