

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07C 37/16 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01140625.9

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100339347C

[22] 申请日 2001.9.18 [21] 申请号 01140625.9

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 18 [33] JP [31] 281126/2000

[73] 专利权人 旭化成株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 太田等 阿贺胜

[56] 参考文献

CN1199653A 1998. 11. 25

审查员 杨永明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 刘金辉

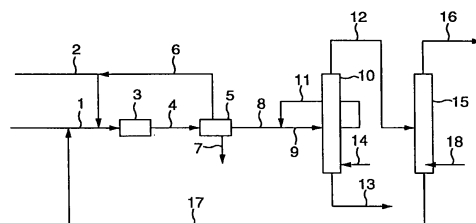
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

2,6-二甲苯酚的制备方法

[57] 摘要

一种以高产率在金属氧化物催化剂的存在下使芳族羟基化合物和烷基醇发生气相催化反应制备在邻位烷基化的芳族羟基化合物的方法。所述芳族羟基化合物是苯酚和邻甲酚的混合物，混合物中每 1 摩尔苯酚中邻甲酚的量是 0.6 摩尔或更少。



1、一种制备在邻位烷基化的芳族羟基化合物的方法，其包含在金属氧化物催化剂的存在下使芳族羟基化合物和烷基醇发生气相催化反应，所述的芳族羟基化合物是苯酚和邻甲酚的混合物，混合物中每1摩尔苯酚中邻甲酚的量不少于0.05摩尔且不大于0.6摩尔。

2、根据权利要求1的方法，其中混合物中每1摩尔苯酚中邻甲酚的量是0.25至0.5摩尔。

3、根据权利要求1的方法，其中烷基醇为分子中含有1至24个碳原子的烷基醇。

4、根据权利要求1的方法，其中所述的金属氧化物催化剂含有至少一种具有选自于铁、钒、铟中的金属的金属氧化物和二氧化硅。

5、根据权利要求1至4的任一项的方法，其中在金属氧化物催化剂的存在下使芳族羟基化合物和烷基醇发生气相催化反应后，回收未反应的芳族羟基化合物并再循环用作原料。

6、根据权利要求5的方法，其中将由芳族羟基化合物和烷基醇的气相催化反应所得的反应混合物供应至第一蒸馏塔，从塔底回收生成的邻位烷基化的芳族羟基化合物而从塔顶回收未反应的芳族羟基化合物和低沸点杂质，然后将未反应的芳族羟基化合物和低沸点杂质供应至第二蒸馏塔，由塔底回收未反应的芳族羟基化合物并再循环用作原料。

## 2,6-二甲苯酚的制备方法

### 发明背景

本发明涉及一种新型的和有利的制备在邻位烷基化了的芳族羟基化合物（下文中记为邻位烷基化的芳族羟基化合物）的方法。

邻位烷基化的芳族羟基化合物（例如邻位烷基化的酚）可用作塑料材料，关于它们的制备方法已有许多已知的技术。

已知包含铁、钒、锰、镁等作为主要组分的催化剂可用于制备这些邻位烷基化的芳族羟基化合物。例如，已提出一种利用氧化镁作为催化剂的方法（USP 3,446,856），但是因为许多副产物的产生使这种方法有难于烷基化邻位的缺点，也就是说，邻位选择性是低的，从而使目标产物的产率较低。

作为这个问题的解决方法，已提出（JP-B-47-37943）使用含有氧化钒和氧化铁的催化剂。这种催化剂具有高活性并能使反应在相对低的温度（300-400℃）下进行。这种催化剂也具有相对高的邻位选择性。然而，对于切实可行的工业化方法来说这种催化剂仍然不能提供足够的邻位选择性。

而且，上面所述的两种方法都有缺点，即反应中所用的烷基醇（如甲醇）在反应过程中趋于分解，产生大量的如 CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 的气体。这使可用于与芳族羟基化合物的邻位反应的烷基醇的量减少。

USP 4,097,411 公开了回收没参加邻位烷基化的芳族羟基化合物的制备反应的、未反应的芳族羟基化合物，和再循环利用回收的化合物用作原料。然而，这个申请没有提到从回收的芳族羟基化合物中除去低沸点杂质。

### 发明概述

本发明旨在提供一种通过高选择性地烷基化芳族羟基化合物的邻

位以高产率制备邻位烷基化的芳族羟基化合物，同时还增加与芳族羟基化合物邻位反应的烷基醇的量的方法。

因此，本发明适合于一种制备邻位烷基化的芳族羟基化合物的方法，它是通过在金属氧化物催化剂、所述的苯酚和邻甲酚的混合物的芳族羟基化合物的存在下，且混合物中每 1 摩尔苯酚中邻甲酚的量为 0.6 摩尔或更少时，使芳族羟基化合物和烷基醇发生气相催化反应。

### 附图的简要描述

图 1 是根据本发明方法的一个实施例的工艺流程图。

图 2 是根据本发明方法的另一个实施例的工艺流程图。

图 1 和 2 中的参考数字表示如下：

- 1、2、4、6、7、8、9、12、13、14、16、17、18、19：管线；
- 3：反应器；
- 5：初步蒸馏塔；
- 10：第一蒸馏塔；
- 11：侧馏分；
- 15：第二蒸馏塔。

### 发明详述

下面将详细描述本发明。

#### (原料)

在根据本发明的邻位烷基化的芳族羟基化合物的制备中，芳族羟基化合物和烷基醇用作材料。

本发明所用的“芳族羟基化合物”是苯酚和邻甲酚的混合物，其中每 1 摩尔苯酚中邻甲酚的量是 0.6 摩尔或更少。将邻甲酚的量限制在如上范围内，能使反应过程中副产物的生成最小并抑制烷基醇分解。因此，在根据本发明的邻位烷基化的芳族羟基化合物的制备中，因为可减少副产物的生成，所以能通过烷基醇增强邻位选择性并使只在邻位烷基化的芳族羟基化合物部分与所供应的芳族羟基化合物的比率增加。而且，因为烷基醇更不易于分解，所以能使与芳族羟基化合物的

邻位反应的烷基醇与所供应的烷基醇的比率增加。而且，在本发明中，混合物中每1摩尔苯酚中邻甲酚的量优选为0.25至0.5摩尔，更优选0.3至0.4摩尔。

本发明的方法中，可使用新鲜苯酚和邻甲酚或再循环的苯酚和邻甲酚或它们的混合物。

本发明所用的烷基醇优选为分子中有1至24个碳原子的烷基醇。在这些烷基醇中，更优选甲醇、乙醇和丙醇，特别优选甲醇。与上面的苯酚和邻甲酚类似，在本发明的方法中可使用新鲜烷基醇或再循环的的烷基醇或它们的混合物。

本发明的通过气相催化反应将芳族羟基化合物邻位烷基化的方法中，进料中芳族羟基化合物与烷基醇的摩尔比优选为1:1-20，更优选1:2-8。

在本发明的气相催化反应中，作为需要可引入蒸汽或惰性气体。

气相催化反应的反应温度优选在250-500℃的范围内，更优选280至400℃。反应可在常压下进行，但如果需要，也可在减压或加压下进行。气体和催化剂的接触时间优选0.5至50秒，更优选1至20秒。

(催化剂)

本发明所用的金属氧化物催化剂优选为含有至少一种具有选自于铁、钒、锰、镁、铟中的金属的金属氧化物和二氧化硅的催化剂。更优选地，金属氧化物催化剂为含有至少一种具有选自于铁、钒、铟中的金属的金属氧化物和二氧化硅的催化剂。除了以上金属，也可以加入包括碱金属、碱土金属和稀土金属的其它金属。

正如如JP-A-59-65032中所述的，可将催化剂与如矾土、硅石、硅石-矾土、硅藻土等的合适的载体一起使用。可使用或不使用载体。

可用多种方法制备催化剂。例如，可通过混合法、浸渍法、沉淀法等使用钒的氧化物、铵盐、氯化物、氧氯化物等，或铁的氧化物、硝酸盐、氯化物、硫酸盐、草酸盐等的方法制备催化剂。

(制备方法)

参考图 1 说明根据本发明的制备方法的实施例。

首先，通过管线 1 将用作原料的芳族羟基化合物，该芳族羟基化合物可同后面描述的从第二蒸馏塔 15 的底部回收的未反应的芳族羟基化合物混合在一起，供给至反应器 3。通过管线 2 将另一种原料烷基醇也供给至反应器 3。在所述烷基醇与后面描述的从初步蒸馏塔 5 的顶部回收的未反应的烷基醇和水混合后可通过管线 2 将烷基醇供给至反应器 3。

在反应器 3 中，供应的芳族羟基化合物和烷基醇在使芳族羟基化合物的邻位烷基化的金属氧化物催化剂的存在下发生气相催化反应。反应器可以是流化床型或固定床型反应器。作为反应器 3 中气相催化反应的结果，能以进一步含有低沸点杂质、高沸点副产物、未反应的烷基醇、水和未反应的芳族羟基化合物的混合物的形式得到邻位烷基化的芳族羟基化合物。

在回收邻位烷基化的芳族羟基化合物之前必须除去高沸点副产物、未反应的烷基醇和水的情况下，通过管线 4 将得到的反应混合物供给至初步蒸馏塔 5。然后从初步蒸馏塔 5 的顶部回收未反应的醇和水，并通过管线 6 与初始烷基醇混合在一起。在操作中，可从初步蒸馏塔 5 的底部除去高沸点副产物并通过管线 7 排出。

然后，从初步蒸馏塔 5 回收含有邻位烷基化的芳族羟基化合物、低沸点杂质和未反应的芳族羟基化合物的混合物，并通过管线 8 和 9 将其供给至第一蒸馏塔 10。可将源自初步蒸馏塔 5 的混合物与源自第一蒸馏塔 10 的侧馏分 11 的馏出液混合在一起，并通过管线 9 供给至所述的塔 10。可将源自初步蒸馏塔 5 的混合物与源自侧馏分 11 的馏出液分别供给至蒸馏塔 10。

将热源（蒸汽或加热介质）通过管线 14 供给至第一蒸馏塔 10 的底部和 / 或侧面的再沸器。

将混合物供给至第一蒸馏塔 10，并从塔的底部回收邻位烷基化的芳族羟基化合物而从塔顶回收低沸点杂质和未反应的芳族羟基化合物。

源自第一蒸馏塔 10 底部的邻位烷基化的芳族羟基化合物基本没有杂质并是高纯度的，它是通过管线 13 回收的。

然后，通过管线 12 将从第一蒸馏塔 10 顶部回收的低沸点杂质和未反应的芳族羟基化合物供给至第二蒸馏塔 15。然后通过管线 16 从塔顶除去低沸点杂质，而从塔底回收未反应的芳族羟基化合物。

与第一蒸馏塔 10 类似，通过管线 18 也将热源（蒸汽或加热介质）供给至第二蒸馏塔 15 的底部和/或侧面的再沸器。

通过管线 17 从塔底回收的未反应的芳族羟基化合物可再循环用作原料。也就是说，回收的未反应的芳族羟基化合物与进料作为原料的芳族羟基化合物混合在一起，通过管线 1 将混合物供应至反应器 3。

根据本发明的如上所述的方法，当从邻位烷基化的芳族羟基化合物、低沸点杂质和未反应的芳族羟基化合物的混合物中提纯并回收高纯度的邻位烷基化的芳族羟基化合物时，可以减少用于分离蒸馏塔中邻位烷基化的芳族羟基化合物的蒸汽的量并使从第二蒸馏塔顶部的杂质中提取出的有效成分（芳族羟基化合物）的损失最小。

所述的初步蒸馏塔 5、第一蒸馏塔 10 和第二蒸馏塔 15 可是任何类型的，例如板式塔（如袍罩塔）或填充柱，并且可在常压或加压或减压下操作它们。多元蒸馏塔也可用作初步蒸馏塔、第一蒸馏塔或第二蒸馏塔。在塔中的材料组合物和进料材料组合物彼此最接近的位置提供进料板是有利的。

第一蒸馏塔 10 中的侧馏分 11 是保证产物纯度的稳定性的设备以免随着进料材料组合物的变化而变化，而且是不必要的。塔侧边的馏分出口位于进料板之上  $1/4$  总板数到其之下  $1/4$  总板数的区域内，优选与进料板一致。

而且，任何所述的初步蒸馏塔 5、第一蒸馏塔 10 和第二蒸馏塔 15 可是间歇式类型或连续操作型的，或者将两种类型组合起来。

如果第二蒸馏塔的操作是分批执行的，并不总是需要提供第二蒸馏塔 15，第一蒸馏塔 10 可重新用于蒸馏未反应的芳族羟基化合物和低沸点杂质。也就是说，将从第一蒸馏塔 10 的顶部回收的未反应的芳

族羟基化合物和低沸点杂质存储在罐中然后供给至第一蒸馏塔 10 代替通过管线 8 供给至初步蒸馏塔 5 的混合物。低沸点杂质从第一蒸馏塔 10 的顶部除去而未反应的芳族羟基化合物由第一蒸馏塔 10 的底部回收并再循环回反应器。

如上所述，当根据本发明的方法制备邻位烷基化的芳族羟基化合物时，增强了芳族羟基化合物的反应性并能以高选择性地将化合物的邻位烷基化。而且，可能增加用于在芳族羟基化合物的邻位反应的烷基醇的量，从而可能得到所需的邻位烷基化的芳族化合物。

#### 优选实施方案的描述

将通过如下实施例和对比例进一步说明本发明。为了评定实施例和对比例中的反应结果，使用了下面定义的式子。除非另有说明，式中显示的所有的量均为摩尔数。

[1] 芳族羟基化合物的转化率：X (%)

$$X = \left( 1 - \frac{\text{未反应的芳族羟基化合物的量}}{\text{供应的芳族羟基化合物的量}} \right) \times 100$$

[2] 只在邻位烷基化的部分芳族羟基化合物与供应的芳族羟基化合物的比率（芳族羟基化合物的邻位选择性）：Y (%)

$$Y = \frac{\text{只在邻位烷基化的化合物的总量}}{\text{供应的芳族羟基化合物的量}} \times 100$$

[3] 同芳族羟基化合物的邻位反应的烷基醇与供应的烷基醇的比率：  
Z (%)

$$Z = \frac{\text{同芳族羟基化合物的邻位反应的烷基醇的量}}{\text{供应的烷基醇的量}} \times 100$$

[4] 三烷基酚的产率：W (%)



$$W = \frac{\text{生成三烷基酚的量}}{\text{供应的芳族羟基化合物的量}} \times 100$$

### 实施例 1-4 和对比例 1

将偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 溶于加热至  $90^\circ\text{C}$  的纯水, 足够搅拌下再加入硝酸铁 [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] 和含有 30 重量%二氧化硅的硅胶 (Nissan Chemical Co., Ltd. 生产的 Snowtex N)。将产生的淤浆送入并流型喷雾干燥器并随后干燥。通过转盘型窖使所得的干粉在  $300^\circ\text{C}$  初步煅烧 2 小时然后在  $680^\circ\text{C}$  煅烧 3 小时得到催化剂。

将 800g 的这种催化剂供应至 2 英寸直径的流化床反应器, 将苯酚、邻甲酚、甲醇和水 (摩尔比为 1:0.05-0.7:3:1.5) 的混合溶液供应至蒸发器使反应进行 200 小时。控制反应使得每小时每 1kg 单位的催化剂重量时进料酚为 0.075kg。选择反应温度使酚转化率大致为 90 或更高, 而整个反应中始终为大气压力。

使源自反应器的所有废气通过冷凝器, 用气相色谱分析通过冷凝器的气体和冷凝液, 得到表 1 所示的结果。

### 实施例 5-7 和对比例 2

执行与实施例 1 中一样的反应和分析步骤, 不同的是使用摩尔比为 1:0.25-0.7:5:1.5 的苯酚、邻甲酚、甲醇和水的混合溶液。结果如表 1 所示。

### 实施例 8-10 和对比例 3

执行与实施例 1 中一样的反应和分析步骤, 不同的是使用摩尔比为 1:0.25-0.7:7:1.5 的苯酚、邻甲酚、甲醇和水的混合溶液。结果如表 1 所示。

表 1

	原料的混合溶液的组成				烷基化反应		反应结果			
	苯酚	邻甲酚	甲醇	水	接触时间(秒)	反应温度(℃)	X(%)	Y(%)	Z(%)	W(%)
实施例 1	1	0.05	3	1.5	16	341	98.2	96.4	57.4	1.6
实施例 2	1	0.25	3	1.5	15	348	95.0	93.1	59.1	1.8
实施例 3	1	0.35	3	1.5	15	344	93.3	91.6	57.8	1.6
实施例 4	1	0.5	3	1.5	15	343	90.3	88.8	55.8	1.4
对比例 1	1	0.7	3	1.5	15	337	78.0	77.1	42.4	0.9
实施例 5	1	0.25	5	1.5	12	334	95.3	94.0	39.8	1.2
实施例 6	1	0.35	5	1.5	12	333	93.5	92.3	38.6	1.1
实施例 7	1	0.5	5	1.5	12	332	88.6	87.6	36.8	0.9
对比例 2	1	0.7	5	1.5	12	331	76.6	75.9	33.3	0.7
实施例 8	1	0.25	7	1.5	9	328	94.7	93.6	31.6	1.1
实施例 9	1	0.35	7	1.5	9	329	93.1	92.0	28.9	1.0
实施例 10	1	0.5	7	1.5	9	330	90.0	88.0	27.7	0.9
对比例 3	1	0.7	7	1.5	9	332	81.1	80.1	18.5	0.9

由表 1 可看出当原料的混合溶液中每 1 摩尔苯酚邻甲酚的量为 0.6 摩尔或更少时，只在邻位烷基化的部分芳族羟基化合物与供应的芳族羟基化合物的比率增加，与芳族羟基化合物的邻位反应的烷基醇与供应的烷基醇的比率也增加。

#### 实施例 11

从实施例 1 得到的反应产物中，将未反应的甲醇和水分离并根据图 1 的方法将剩余的混合溶液提纯。混合溶液的组成是：64.3 重量%的 2,6-二甲苯酚、26.3 重量%的邻甲酚、6.6 重量%的苯酚、0.3 重量%的茴香醚、1.3 重量%的邻甲基茴香醚和 1.2 重量%的甲基苯并呋喃。

将所述溶液供应至第一蒸馏塔（填充柱）（1880kg/hr），由塔顶回收（520kg/hr）低沸点杂质（茴香醚、邻甲基茴香醚和甲基苯并呋喃）、苯酚和邻甲酚的混合物而由塔底以99.98重量%的纯度回收2,6-二甲苯酚（930kg/hr）。在操作过程中由与进料板相同位置的塔侧面将2,6-二甲苯酚和邻甲酚的混合物馏出（430kg/hr）。操作条件是：塔顶压力 = 340mmHg；回流速率 = 7；所用蒸汽量 = 5.2吨/小时。

然后将低沸点杂质（茴香醚、邻甲基茴香醚和甲基苯并呋喃）、苯酚和邻甲酚的混合物供给至第二蒸馏塔（填充柱），由塔顶除去（25kg/hr）含有包含12.8重量%的茴香醚、37.4重量%的邻甲基茴香醚和13.4重量%的甲基苯并呋喃的低沸点杂质、32.1重量%的苯酚和4.3重量%的邻甲酚的混合物，而由塔底回收（495kg/hr）苯酚和邻甲酚并供应至反应器3以再循环作为原料。操作条件是：塔顶压力 = 235mmHg；回流速率 = 20；所用蒸汽量 = 0.6吨/小时。由第二蒸馏塔的顶部除去的物质中有效成分（苯酚和邻甲酚）的比率为9kg/hr。

## 实施例 12

根据图2的方法执行如下操作。根据实施例11，在第一蒸馏塔中执行混合溶液的蒸馏，源自塔顶的馏分再循环至反应器。将这种操作持续一定时间。供应至第一蒸馏塔的溶液的组成是：51.2重量%的2,6-二甲苯酚、25.2重量%的邻甲酚、5.7重量%的苯酚、3.0重量%的茴香醚、10.1重量%的邻甲基茴香醚和4.8重量%的甲基苯并呋喃。

将溶液供应至（2,260kg/hr）第一蒸馏塔（填充蒸馏塔），由塔顶回收（810kg/hr）含有杂质（包含8.2重量%的茴香醚、25.8重量%的邻甲基茴香醚和41.0重量%的甲基苯并呋喃）、15.0重量%的苯酚和41.0重量%的邻甲酚的混合物。除去部分（35kg/hr）馏出液，剩余物再循环回反应器。同时，由塔底以99.98重量%的纯度回收2,6-二甲苯酚（930kg/hr）。在操作过程中由与第一蒸馏塔中进料板相同位置的塔侧面将2,6-二甲苯酚和邻甲酚的混合物也馏出。操作条件是：塔顶压力 = 340mmHg；回流速率 = 7；所用蒸汽量 = 7.7吨/小时。由第一蒸馏塔

的顶部除去的物质中有效成分（苯酚和邻甲酚）的比率为 20kg/hr。

表 2 所示为实施例 11 和 12 的结果。

表 2

	所用蒸汽的量 (ton/hr)			有效成分的损失	
	第一蒸馏塔	第二蒸馏塔	总数	第一蒸馏塔	第二蒸馏塔
实施例 11	5.2	0.6	6.1	-	9
实施例 12	7.7	-	7.7	20	-

图 1

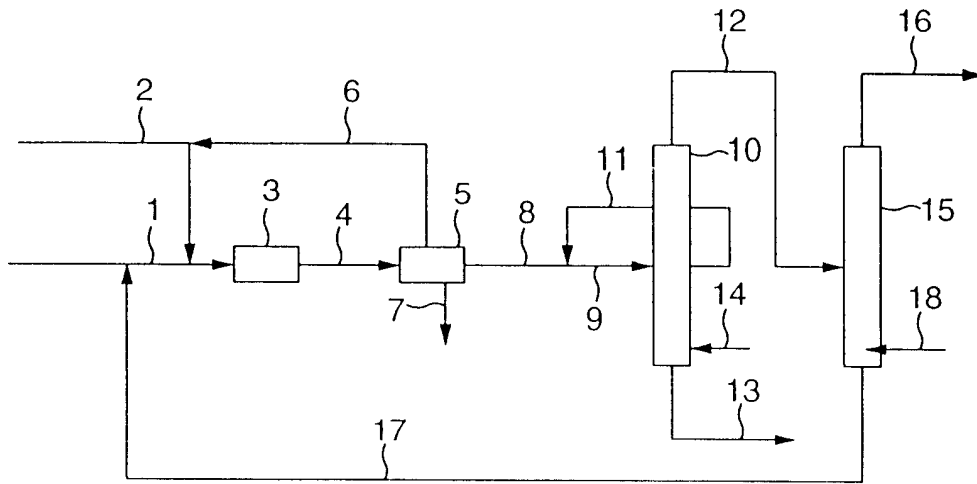


图 2

