



[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910043078.0

[51] Int. Cl.

C07C 39/07 (2006.01)

C07C 37/16 (2006.01)

B01J 23/78 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 26 日

[11] 公开号 CN 101514145A

[22] 申请日 2009.4.5

[21] 申请号 200910043078.0

[71] 申请人 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 袁 晟 余喜春 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  
代理人 皮维华

权利要求书 1 页 说明书 5 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，其特征在于：摩尔比为 1 : (0.5 ~ 4) 的苯酚和甲醇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<sup>-1</sup>。本发明工艺过程简单，邻甲苯酚的选择性高，无副产物间、对甲苯酚和苯甲醚生成，2, 6 - 二甲酚的选择性较低，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：摩尔比为 1: (0.5 ~ 4) 的苯酚和甲醇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<sup>-1</sup>。

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：所述载气的流速范围为 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：所述烷基化催化剂为一种碱性 Fe/Mg 复合氧化物，所述各金属元素摩尔比为 Fe:Mg = 1: (0.1 ~ 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)。

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：所述惰性载气是氩气、氮气、二氧化碳和甲烷中的一种。

7、根据权利要求 1 所述的制备邻甲苯酚的方法，其特征在于：所述反应物料中添加水，苯酚、甲醇和水的摩尔比为 1: (0.5 ~ 4) : (0 ~ 3)。



## 一种制备邻甲苯酚的方法

### 技术领域

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，苯酚和甲醇为原料制备邻甲苯酚的方法。

### 背景技术

邻甲苯酚又名邻甲酚，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。

工业上生产邻甲苯酚的方法有：天然分离法、邻甲苯胺重氮化法、甲苯氯化水解法、苯酚甲醇烷基化法。前三种方法存在工艺过程复杂、环境污染比较严重，副产物多，目前一般不用于工业上大规模生产。

苯酚甲醇烷基化法是以苯酚、甲醇为原料，在一定条件下进行甲基化反应生产邻甲苯酚。有液相法和气相法两种工艺。a 液相法：苯酚、甲醇在温度 300 ~ 400℃ 和压力 1 ~ 3MPa 的条件下，采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂，苯酚进行甲基化反应制备邻甲苯酚。该法反应条件苛刻，高温高压，杂质多，如苯甲醚、间甲酚、对甲酚等，严重影响了产品质量。b 气相法：在催化剂存在下，苯酚和甲醇进行气相反应，主要产物是邻甲苯酚，同时副产 2, 6-二甲酚和少量间甲酚。该法工艺流程比较简单，可实现连续化生产，在大规模生产条件下，产品成本较低，已成为目前国外大公司生产邻甲酚的主要方法。

CN1199653A 专利采用  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CuO-K}_2\text{O/SiO}_2$  催化剂、常压、温度 350℃ 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。

CN1537090A 专利描述一个方法是在 250 到 400℃ 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。在甲醇和苯酚的摩尔比为 0.6: 1 时，邻甲酚选择性为 71.1%，2, 6-二甲酚选择性为 16.4%。



在所有现有的邻甲苯酚的工业合成方法中，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

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。

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，摩尔比为 1: (0.5 ~ 4) 的苯酚和甲醇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 ~ 1.8 h<sup>-1</sup>。

所述反应温度优选 300 ~ 420℃，载气的流速范围为 10 ~ 120 mL/min。

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 ~ 2)。

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 ~ 2): (0 ~ 0.1)，M 为过渡金属，如 Ce, Zn, Mn, Cu 等。

本发明在反应物料中可添加一定量水，可以使催化剂的寿命得以延长，苯酚、甲醇和水的摩尔比为 1: (0.5 ~ 4): (0 ~ 3)。

另外在反应过程中，惰性载气如氩气、氮气、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。

本发明可以采用间歇或连续操作模式。

本发明采用的烷基化催化剂的具体制作步骤如下：

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；

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；

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；

④所得沉淀进行过滤，洗涤，然后烘干，最后在 450℃ 条件下焙烧 8 小时；



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。

上述制备步骤中所用到的铁盐可以是  $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ ， $\text{FeCl}_3$  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  $\text{MgCl}_2$  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。

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

#### 具体实施方式

下面根据具体实施例对本发明作进一步说明：

#### 实施例 1

催化剂的制备：称取  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  404 g， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  51.2 g 和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2.17 g 混合溶于 800 mL 乙醇中，然后在常温超声条件下将其与含有 4 g PEG 的 28% 的浓氨水 700 mL 以并流的方式慢慢混合，加完以后继续超声 30 min，然后将沉淀过滤，洗涤，于 120℃ 下烘 6 h。所得固体再在 450℃ 下焙烧 8 h，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  $\text{Fe}_1\text{Mg}_{0.2}\text{Ce}_{0.05}/\text{O}$ 。

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  $1.2\text{h}^{-1}$ ，常压，温度 400℃，载气  $\text{N}_2$  流速为 10mL/min，改变反应混合物配比（摩尔比），反应 12 小时取样进行色谱分析，无间对甲酚、苯甲醚等杂质，邻甲酚选择性 91.3% 以上，邻位选择性 99.3% 以上，结果见表 1。

表 1 改变原料配比合成邻甲酚的结果

酚/醇/水 (mol/mol)	苯酚转化率 (%)	邻甲酚选择性 (%)	2,6-二甲酚选择性 (%)
1/0.5/0	14.4	95.0	4.6
1/1/0	18.6	94.1	5.2
1/4/0	27.5	93.3	6.0
1/4/2	33.3	91.6	7.8



1/4/3	35.1	91.4	8.1
-------	------	------	-----

### 实施例 2

催化剂同实施例 1。反应混合物苯酚/甲醇/水=1/4/3(mol/mol)，载气氮气流速为 30mL/min，改变反应温度，其它条件同实施例 1，反应 12 小时取样进行色谱分析，邻甲酚选择性 89.5%以上，邻位选择性 99.1%以上，结果见表 2。

表 2 改变反应温度合成邻甲酚的结果

温度 (°C)	苯酚转化率 (%)	邻甲酚选择性 (%)	2,6-二甲酚选择性 (%)
280	18.5	96.4	3.2
300	21.4	95.8	3.9
360	28.7	92.6	6.9
400	35.1	91.4	8.1
420	35.2	91.2	8.1
450	40.6	89.5	9.6

### 实施例 3

催化剂同实施例 1。反应混合物苯酚/甲醇/水=1/4/3(mol/mol)，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，邻甲酚选择性 89.7%以上，邻位选择性 99.2%以上，所得结果见表 3。

表 3 改变进料空速合成邻甲酚的结果

进料空速 (h <sup>-1</sup> )	苯酚转化率 (%)	邻甲酚选择性 (%)	2,6-二甲酚选择性 (%)
0.8	41.3	89.7	9.5
1.2	35.1	91.4	8.1
1.8	30.1	92.8	6.4

### 实施例 4

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/甲醇/水=1/4/3(mol/mol)，空速 1.2h<sup>-1</sup>，常压，载气 N<sub>2</sub> 流速为 120 mL/min，催化剂连续运转时间为 500h（不包括再生），平均苯酚转化率为 33.7%，邻甲酚选择性为 90.9%，邻位选择性为 98.4%，所得结果见表 4。



表 4 催化剂活性稳定性考察结果

运转时间 (h)	温度 (℃)	苯酚转化率 (%)	邻甲酚选择性 (%)	二甲酚选择性 (%)
75	350	36.2	90.7	8.7
180	370	36.0	91.4	7.5
230	400	34.6	90.3	8.2
300	400	34.1	91.0	7.8
350	400	32.7	90.7	7.5
450	420	31.5	92.0	5.9
500	420	30.8	90.3	7.1

2020年度提名书正式版