

# 对甲基苯磺酸催化合成环己烯

齐建国 刘淑芬

(河北师范大学化学学院 石家庄 050091)

**摘 要** 以对甲基苯磺酸为催化剂, 对环己醇脱水制备环己烯的反应进行了研究。考察了催化剂的用量、油浴温度和反应时间对脱水反应的影响, 得出了最佳反应控制条件。

**关键词** 环己醇 环己烯 对甲苯磺酸

## Synthesis of Cyclohexene Catalyzed by *p*-Toluenesulfonic Acid

Qi Jianguo, Liu Shufen

(Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091)

**Abstract** Preparation of cyclohexene by dehydration of cyclohexanol on the catalyst of *p*-Toluenesulfonic acid was studied. The influences of catalyst amount, reaction temperature and reaction time were investigated, and the conditions for the reaction were optimized.

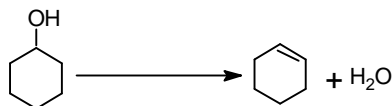
**Key words** Cyclohexene, Cyclohexanol, *p*-Toluenesulfonic acid

环己烯是一种重要的有机化工原料, 在制药工业用于制造 *L*-赖氨酸、己二酸、环己基甲酸、氧化环己烯等; 在石油化工工业上, 可用作石油萃取剂和高辛烷值汽油的稳定剂等; 在化工生产中用作溶剂和制备催化剂, 此外在农药中间体和聚合物合成方面也有着广泛的应用前景。工业生产上生产环己烯是以环己醇为原料, 用浓硫酸作催化剂脱水制得<sup>[1,2]</sup>, 但是, 用浓硫酸作催化剂存在着设备腐蚀严重、副反应多、后处理麻烦、污染环境等缺点, 因此国内外许多化学工作者都在探索替代浓硫酸的新型催化剂, 近年来已先后出现了利用固体酸、固体超强酸<sup>[3]</sup>以及氯化锡<sup>[4]</sup>等催化剂催化制备环己烯, 取得了满意的效果。本文使用对甲苯磺酸作催化剂催化脱水合成环己烯, 结果表明, 对甲苯磺酸对环己醇脱水制备环己烯, 具有很好的催化作用, 它反应速度快、容易制备、性质稳定、催化收率高、产品色泽好、纯度高。

### 1 实验部分

#### 1.1 制备方法

环己烯的制备反应如下:



在 50mL 烧瓶中加入一定量的环己醇(CP)和自制的对甲苯磺酸催化剂, 装上分馏柱和温度

计, 电磁搅拌下油浴加热, 采用边反应边蒸馏的收集产物的方式, 控制分馏柱顶部的温度不超过  $90^{\circ}\text{C}$ , 收集馏出液。馏出液静置后分出水层, 有机层用无水氯化钙干燥, 脱水、脱醇, 液体呈透明, 进行常压蒸馏, 收集  $80\sim 85^{\circ}\text{C}$  的馏分, 即得产品, 收率 95%。

## 1.2 产品分析

产物经分析, 环己烯的沸点为  $82\sim 83^{\circ}\text{C}$ , 折光率为  $n_{\text{D}}^{20}=1.4466$ , 与文献值<sup>[1]</sup>相一致; 经 Nicolet AVATAR-360 FT-IR 红外光谱仪进行光谱分析, 主要特征吸收峰有:  $3022\text{cm}^{-1}$ (=CH 伸缩振动吸收峰),  $1653\text{cm}^{-1}$ (C=C 伸缩振动吸收峰),  $2926\text{cm}^{-1}$ (亚甲基的伸缩振动吸收峰), 产品的红外光谱图与 AVATAR360FT-IR 光谱仪谱库中的标准图谱一致。

## 2 结果与讨论

对在本实验条件下影响脱水反应的因素主要有催化剂用量、油浴温度、反应时间等进行了考察。

### 2.1 催化剂用量对脱水反应的影响

固定环己醇的用量为 20g, 油浴温度  $170\sim 190^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 1h, 改变催化剂对甲苯磺酸的用量, 其结果见表 1。

表 1 催化剂用量对脱水反应的影响

Tab.1 The effect of catalyst dosage on dewater reaction

对甲苯磺酸的用量/g	1.0	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
收率/%	64.1	72	77	85	89	96.3	95	90

从表 1 可知, 增加催化剂的用量, 产品的收率随之增加, 当催化剂的用量达到 4.0g 时, 产率达到 96.3%, 再增加催化剂的量产率反而会降低。

### 2.2 反应温度对脱水反应的影响

以 4.0g 对甲苯磺酸为催化剂, 加入 20g, 环己醇反应时间 1h, 考察反应温度对脱水反应的影响, 其结果见表 2。

表 2 反应温度对脱水反应的影响

Tab.2 The effect of reaction temperature on dewater reaction

油浴温度/ $^{\circ}\text{C}$	140~150	150~160	160~170	170~180	180~190	190~200
收率/%	38.5	55.2	76	84	96.3	87

从表 2 可知, 当油浴温度低于  $140^{\circ}\text{C}$  时, 反应很慢, 由于分馏柱的原因, 几乎没有馏出液馏出, 当油浴温度超过  $140^{\circ}\text{C}$  时, 催化剂的活性迅速提高, 当油浴温度超过  $190^{\circ}\text{C}$  时, 一方面会有环己醇蒸出, 另一方面会使催化剂分解, 使产品收率降低, 因此, 油浴的温度控制在  $180\sim 190^{\circ}\text{C}$  为宜。

### 2.3 反应时间对脱水反应的影响

在烧瓶中加入 20g 环己醇, 固定对甲苯磺酸用量为 4.0g, 油浴温度控制在  $180\sim 190^{\circ}\text{C}$ 。考察反应时间对脱水反应的影响, 结果见表 3。

表3 反应时间对脱水反应的影响

Tab.3 The effect of reaction time on dewater reaction

反应时间/min	20	30	40	60	80	100
收率/%	65.5	78	85	96.3	96.5	96.5

由实验结果可以看出,随着反应时间的延长,产品的收率逐渐增大,当反应时间达 60min 时,收率已达 96.3%,此后再延长反应时间,收率增加很少,,故反应时间以 1h 为宜。

#### 2.4 几种催化剂对环己醇脱水反应催化效果的比较

使用对甲苯磺酸做催化剂催化合成环己烯与其它几种催化剂合成法比较见表 4。

表4 几种催化剂催化结果比较

Tab.4 The catalyze comparative of some catalyst

催化剂	反应时间/h	收率/%
硫酸	1	56
$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	1	90
氯化锡	1	86.4
对甲苯磺酸	1	96.3

由表 4 可以看出,对甲苯磺酸对环己醇脱水合成环己烯具有很高的催化活性,工艺简单,反应时间短,是合成环己烯的良好催化剂。同时,由于对甲苯磺酸制备工艺简单,为对甲苯磺酸做催化剂提高了很好的基础。

### 3 结论

研究证明,对甲苯磺酸是环己醇脱水合成环己烯的良好催化剂,性能优于其它催化剂,并且容易制备。它的最佳反应条件为:用量为环己醇用量的 20%,反应时间为 1h,油浴温度 180~190°C,产品收率可以达到 96.3%,反应平和,容易控制,并且产品色泽浅,纯度高。

#### 参考文献

- [1] 《中国化工产品大全》编委会编. 中国化工产品大全(上册). 北京:中国物资出版社, 1993:232~233.
- [2] 化学工业部科学技术情报研究所编. 化工产品手册——有机化工原料(上册). 北京:1985:617~618.
- [3] 郭俊胜. 化学试剂, 2001, 23(3):178~179.
- [4] 袁先友, 张 敏, 刘元圆. 化学试剂, 2001, 23(3):182~183.