

邻苯基苯酚的合成

岳丽丽 蒋文伟 牟莉娟

(四川大学化学工程学院 成都 610065)

摘 要 环己酮在硫酸催化作用下高选择性自聚, 得到以 2-(1-环己烯基)环己酮(II)为主的二聚物。二聚物在 Pt-KOH/ γ -Al₂O₃ 的催化作用下脱氢生成邻苯基苯酚。酸催化缩聚, 环己酮的转化率能达到 80%、选择性接近 88%。当脱氢催化剂负载 K₂O 在 3.36%和脱氢过程中保持较低气体通量条件下, 成功合成了邻苯基苯酚, 选择性为 60%、转化率 98%。

关键词 环己酮 自缩合 邻苯基苯酚 脱氢

Synthesis of o-phenylphenol

Yue Lili, Jiang Wenwei, Mou Lijuan

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

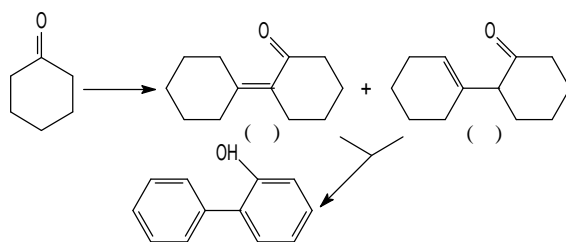
Abstract The sulfuric acid-catalyzed self-condensation of cyclohexanone yields a mixture of products comprising 2-cyclohexylidene cyclohexanone(I), 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone(II). Both I and II can be dehydrogenated on Pt-KOH/ γ -Al₂O₃ catalyst to obtain o-phenylphenol. Based on converted cyclohexanone, the conversion into dimer reached at around 80%. In the presence of low gas flux and appropriate alkaline content of dehydrogenation catalyst, o-phenylphenol was formed successfully with 60% selectivity and 98% conversion.

Key words Cyclohexanone, Self-condensation, o-Phenylphenol, Dehydrogenation

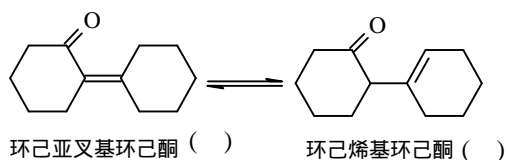
邻苯基苯酚(简称 OPP)是一种重要的精细有机化工产品, 广泛应用于染料、医药等行业。同时, 它也可以作为柑橘类水果、木材等的防腐剂。

在过去, OPP 主要由磺化碱熔法或氯苯高压水解法生产苯酚的蒸馏残渣分离而得^[1]。然而, 这两种方法工艺路线复杂, 操作环境恶劣; 特别是异丙苯生产苯酚工业化之后, 上面两种工艺就被淘汰了, OPP 的来源也就相应地受到了极大的限制。因此, 研制、开发新的环境安全型的 OPP 生产工艺就成了当务之急。在所有制备 OPP 的可行路线中, 又以环己酮缩合、脱氢工艺最具有应用前景。

在酸或碱的催化作用下, 环己酮能发生自缩合反应。在所有的缩合产物中, 互为同分异构体的 2-环己亚叉基环己酮(I)和 2-环己烯基环己酮(II)是目标产物, 其中以 2-环己烯基环己酮(II)为主要缩合产物。两者以 Pt-KOH/ γ -Al₂O₃ 为催化剂, 经由脱氢都可以得到邻苯基苯酚。反应方程式如下:



从化学本质上分析, 环己酮自缩合反应属于 α -碳原子上的亲核取代反应, 生成 2-环己亚叉基环己酮(I), 但由于(I)在反应条件下不稳定, 它和环己烯基环己酮存在动态平衡, 特别是在酸或碱存在时, 这一动态平衡很容易建立起来, 且表现出来以环己烯基环己酮(II)为主要产物。



1 试验

1.1 试剂

γ - Al_2O_3 由天津天久公司提供; 氯铂酸由沈阳矿冶研究所提供

1.2 仪器和步骤

1.2.1 脱氢催化剂制备 氯铂酸溶解于蒸馏水中形成氯铂酸溶液。然后将经过高温煅烧的载体 γ - Al_2O_3 于该溶液中浸渍若干小时。负载了活性组分的载体经干燥、煅烧后, 再负载结构助剂 KOH。最后在氮气、氢气氛围中活化得到催化剂, 备用。

1.2.2 缩合反应 反应在带有温度计、冷凝器、机械搅拌器的三颈烧瓶中进行。300mL 环己酮和 60mL(50(wt%)) H_2SO_4 同时注入反应器中, 搅拌、加热。在 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 温度下, 维持反应时间为 0.5h。反应结束后, 冷却、静置分相。分掉酸水相, 然后用 5% 的稀碳酸氢钠溶液来处理有机相。体系调节到中性后, 蒸馏回收环己酮, 并减压蒸馏出二聚物($1.0\times 10^4\text{Pa}$ 压力下 180°C 馏分, $n_{\text{D}}^{20}=1.5050\sim 1.5055$)。环己酮的转化率可以达到 80%, 二聚物的选择性能达到 88%。

1.2.3 脱氢反应^[2,3] 脱氢反应是在一装填有脱氢催化剂的固定床反应器中进行的。60mL 二聚物(2-环己亚叉基环己酮(I)和 2-环己烯基环己酮(II)的混合物)从上方滴入固定床(催化剂床层为 $\phi 12\times 300\text{mm}$ 催化剂 20g)。在氮气、氢气氛围中, 脱氢反应于 $330\sim 350^\circ\text{C}$ 下进行。得到的脱氢产物先用稀氢氧化钠溶液处理, 然后用 H_2SO_4 中和。从而得到粗产物, 再经过纯化, 即可得到纯品 OPP(纯度达 95%以上熔点: $56.5\sim 58^\circ\text{C}$)。

1.2.4 产品鉴定 缩合产物的定量、定性检测。使用 GC-8820 型气象色谱仪($30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.5\mu\text{m}$ 毛细管柱; 柱温 220°C)和红外光谱图进行检测。

邻苯基苯酚通过红外光谱、质谱和元素分析来得到确定。数据如表 1。

表 1 OPP 数据分析

MS, m/z	IR, u/cm^{-1}	Element Analysis	
170	3428	C/%	H/%
142	1260	84.31	5.99
115	750, 700		

OPP 的熔点通过显微熔点测定仪(型号 XRC-1; 精度 1°C)来测定

2 结果与讨论

2.1 缩合产物

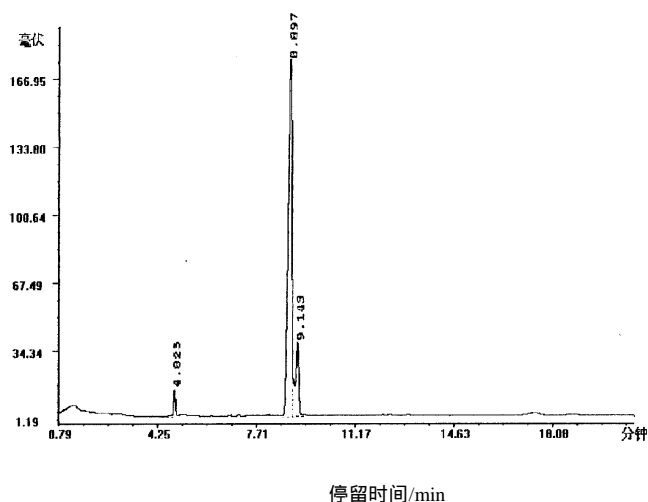


图 1 缩合产物的气相色谱图

反应温度 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$

由图 1 可知, 缩合物中包含三种组分, 与真实物料相比, 经鉴定分别为环己酮、2-环己亚叉基环己酮(I)和 2-环己烯基环己酮(II)。这其中除了二聚物外, 并没有发现三聚物。(I)和(II)是同分异构体, 都能脱氢转化为 OPP。

表 2 二聚物的气象色谱图数据

停留时间/min	峰面积	含量/%
4.825	81050	2.617
8.897	2556212	82.533
9.143	452467	14.609
总计	30972209	100.00

表 2 中列出了二聚物的气相色谱图数据。从这些数据可以看出, 在缩合产物中除了未分离完全的未反应的环己酮外, 只有二聚物存在。用该物料作为脱氢原料, 有利于提高脱氢反应的收率和选择性。

2.2 脱氢产物^[4]

以 $\text{Pt-KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂, 在 $330\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下来考察脱氢反应。当物料以 10mL/h 的流量通过催化剂床层时, 脱氢产物接近无色(微微透点浅黄绿色)。刚开始为液体, 但马上就有白色

针状晶体析出, 并且晶体越来越多。该晶体具有较好的晶型与颜色。

在试验中, 缩合的混合产物、回收环己酮后的缩合物, 以及经减蒸得到的二聚物分别作为脱氢原料来进行了脱氢反应。所得到的结果不同之处在于 OPP 的结晶速度及收率。使用减蒸后得到的二聚物为原料, 所得到的脱氢结果最好。

2.3 碱含量的影响

对于脱氢催化剂而言, $\text{Pt-KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有较好的脱氢活性。KOH 作为结构助剂, 可以提供适度的碱中心, 这有利于脱氢反应的进行。

以 K_2O 所占载体的质量百分比来定义催化剂的碱含量。试验表明, 催化剂的碱含量对催化剂的脱氢活性有显著的影响。脱氢反应中得到的相关数据列于表 3。

表 3 不同碱含量的影响

实验	碱含量/%	转化率/%	收率/%
1	1	80	20
2	3.36	98	60

由表 3 中数据可以看出, 尽管当碱含量为 1% 的时候, 转化率能够达到 80%, 但是产物的收率仅有 20%。对不溶解于稀氢氧化钠溶液的有机相进行回收处理, 发现它是二苯并呋喃、苯乙醚和联苯的混合物, 这些都是由催化剂的酸中心所引起的过度脱氢产物; 当催化剂中碱含量提高到 3.36% 的时候, 环己酮二聚物的选择性就有了很大的提高。

2.4 气流量的影响

在脱氢反应过程中, 控制氮气、氢气的总气体流量不超过 10 mL/min。如果气速太大, 物料在来不及被转化为目标产物之前就被带出了催化剂床层, 停留时间太短, 转化率也就相应的降低了。相应地, 也就不能准确地评估催化剂的脱氢活性。表 4 中的数据可以对此做一解释。

表 4 不同气流量结果比较

实验	气流量 mL/min	转化率/%	收率/%
3	80	65	24
4	10	100	60

所有实验在同一催化剂上考察

在实验 3 中, 即使所得到的脱氢产物静置一夜, 也只有少量晶体从液相产物中析出来。然而在实验 4 中, 很快就有白色晶体大量析出。

3 结论

(1) 环己酮自缩合时, 以硫酸为催化剂在适当反应条件下(90~100°C, 反应时间 0.5h), 可以高选择性得到二聚物, 有效抑制三聚及高聚物的生成。

(2) 在常压和具有适当碱度的催化剂 $\text{Pt-KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在下, 可以较好的脱氢生成 OPP。

(3) 在脱氢反应中, 采用助催化剂和增加催化剂的碱含量有利于脱氢反应的进行, 这一点不同于其它文献报道。同时实验条件下较小的气流量有利于脱氢反应的进行; 反之, 较大的气流量则不利于脱氢反应。

参考文献

- [1] K Shimzu, M Ando, I Juichi. J. Japan. Petrol. Inst., 1984, 27(1): 45.
- [2] 李瑞硕, 王心葵. 石油化工, 1995, 24: 95.
- [3] 马望烟, 陈 诩. 石油化工, 1990, 19: 238.
- [4] K Imafuku, J Oda, K Itoh et al. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1974, 47 (5): 1201.