

苯酚合成方法的绿色化学分析

罗茜, 刘洪

(西昌学院 生化系, 四川 西昌 615022)

【摘要】本文系统介绍了自1923年以来苯酚的主要合成方法即苯磺化法, 氯苯水解法, 环己酮-环己醇法, 甲苯-苯甲酸法和异丙苯法以及苯直接氧化法等生产方法。并从绿色化学角度逐一分析了各种方法的原子利用率, 总结了各种方法的优缺点, 其中异丙苯法是目前世界上生产苯酚最主要的方法, 其生产能力约占世界苯酚总生产能力的92%, 但目前苯酚合成工艺正向无废、少废、原子利用率高、不联产丙酮技术发展, 即苯直接催化羟基化合成苯酚的合成工艺发展。

【关键词】苯酚; 合成; 绿色化学

【中图分类号】O625.31·2 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2006)03-0028-05

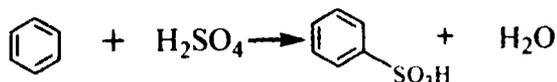
1834年Runge首先从煤焦油中提取得到了苯酚。作为重要的基本有机化工原料, 苯酚在工业上具有广泛的用途, 需求量大, 主要用于生产双酚A(亚异丙基二酚)和酚醛树脂^[1], 也用于生产己内酰胺、苯胺、烷基酚、脂肪酸等产品, 此外, 苯酚还可直接用作化学试剂、防腐剂和消毒剂。因此天然的苯酚已远远不能满足人们的需求, 人们开始采用化学方法合成苯酚。最早的苯酚化学合成工艺是1923年由美国孟山都公司首次研究开发成功的苯磺化法, 即由苯经磺化产生苯磺酸钠, 再经水解得到苯酚。由于该方法腐蚀性强以及污染严重等原因, 目前已经基本上被淘汰。以后又相继出现了新的合成方法, 如氯苯水解法, 环己酮-环己醇法, 甲苯-苯甲

酸法和异丙苯法以及苯直接氧化法等生产方法。目前世界上生产苯酚的主要方法是异丙苯法, 其生产能力约占世界苯酚总生产能力的92%, 目前, 苯酚合成工艺正向无废、少废、原子利用率高、不联产丙酮技术发展。

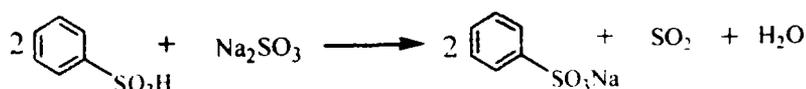
1 磺化法

磺化法是最早的苯酚化学合成工艺, 它是1923年由美国孟山都公司首次研究开发成功。此法的优点是工艺成熟, 设备简单, 生产规模可大可小, 特别适合于小规模生产。它以苯为原料经过四步反应合成苯酚:

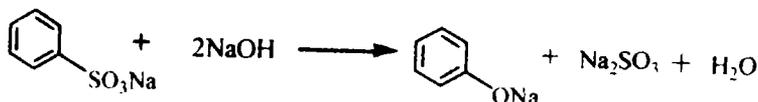
(1) 苯的磺化生成苯磺酸



(2) 苯磺酸和亚硫酸钠作用生成苯磺酸钠



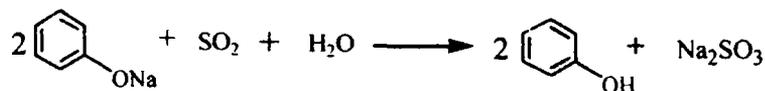
(3) 苯磺酸钠的碱熔生成苯酚钠



收稿日期: 2006-06-26

作者简介: 罗茜(1970-), 女, 在读硕士, 讲师, 研究方向: 催化化学

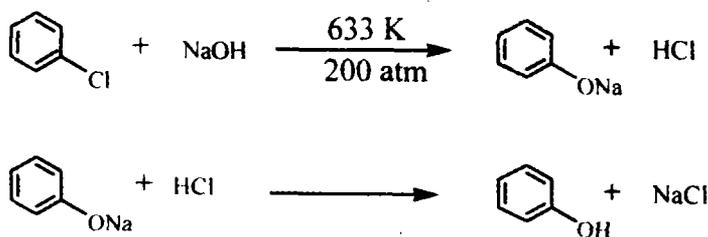
(4) 苯酚钠酸化从而生成苯酚



磺化法的缺点是: (1) 原子利用率低, 该合成路线的原子利用率只有 36.7%; (2) 反应复杂, 工艺落后, 需要消耗大量的硫酸和氢氧化钠, 理论上每生产 1 吨苯酚约需 1.04 吨硫酸和 1.69 吨氢氧化钠, 实际用量各约为 1.75 吨, 成本高; (3) 副产大量亚硫酸钠, 二氧化硫, 而且由于过程中大量使用酸和碱, 因此设备腐蚀严重, 每年均需要更换部分设备(例如磺化锅、碱熔锅), 维修费用大^[2]。

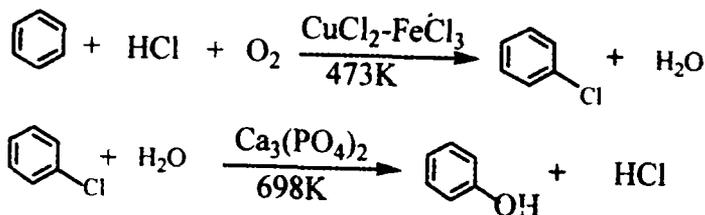
1924 年美国道化学公司开发了氯苯水解法合成苯酚的工艺, 该方法是将氯苯在高温、高压和催化剂作用下, 用稀碱液 (6% ~ 8%) 水解而得苯酚钠, 再经酸化即得苯酚。氯苯气相水解制苯酚, 设备要求不高, 生产成本低, 是一条有应用开发价值的生产路线, 关键在于寻找一种活性高、选择性好、稳定性好的优良催化剂来提高苯酚的收率^[3-6], 已报道的催化剂有稀土金属 (La、Ce 等) 磷酸盐、过渡金属磷酸盐、ZSM-25 分子筛掺合或负载过渡金属氧化物等。

2 氯苯水解法



该方法的优点是, 设备要求不高, 生产成本较低, 苯酚还可以先通过氧化氯化法生成氯苯, 再用过热水蒸汽将氯苯水解而得, 这是在常压气相中进行

的, 并且下面的第二个反应中所生成的 HCl, 可供第一个反应使用, 这个方法等于用空气中的氧将苯间接氧化成苯酚, 是合成苯酚的一个很经济的方法^[7]。



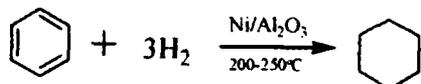
氯苯水解法的缺点是, 反应在高温高压下进行, 需要消耗大量的酸和氢氧化钠, 对设备腐蚀严重, 苯酚收率不高, 原子利用率为 61.6%。

该方法以苯为初始反应物通过三步完成苯酚的合成^[8-9]:

(1) 苯加氢得到环己烷。

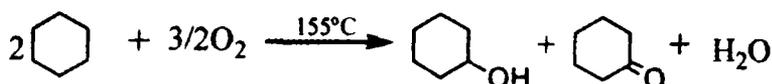
通常用 Ni/Al₂O₃ 或雷尼镍作催化剂, 反应在 200 ~ 250 °C 和 0.03 ~ 5.5 MPa 下进行。

3 环己酮 - 环己醇法



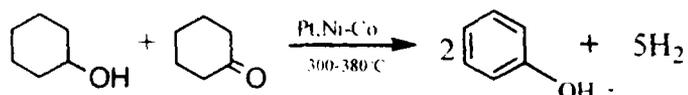
(2) 环己烷氧化为环己酮和环己醇的混合物^[10-11]。

氧化反应的反应温度为 155 °C, 压力为 1 ~ 1.5 MPa。



(3) 环己酮和环己醇混合物脱氢得到苯酚。

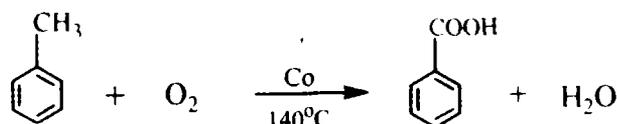
用 Pt/活性炭或 Ni-Co 作催化剂, 反应温度为 300 ~ 380 °C, 在常压或减压进行, 转化率为 80% ~ 95%。



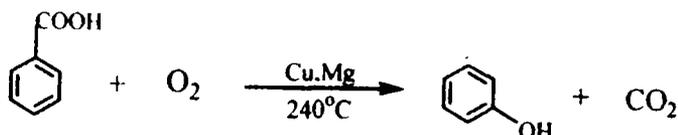
该方法的优点是,整个过程不需要加入酸和碱,原子利用率较高,其值为 87.0%,另外,该方法没有副产物丙酮生成,当丙酮需要量不大或丙酮供应充分时,无需通过生产苯酚而联产丙酮时,此法有一定的吸引力。

该方法的不足之处在于,环己烷转化率太低(3%~5%),环己醇和环己酮混合物总选择性不高,只有 80%左右,能耗高,三废问题严重。因此提高环己烷转化率及醇酮选择性,降低原料成本,降低能

(1) 以空气为氧化剂,将甲苯液相氧化制得苯甲酸,产生的主要副产物有苯甲醛、苯甲酸苯酯、联苯、二氧化碳等。



(2) 第二步是在可溶性铜催化剂和某些催化剂助剂作用下,熔融的苯甲酸直接与空气、水蒸气接触反应生成苯酚,副产物有苯甲酸苯酯、苯醚、苯和焦油。反应产物经共沸塔、气提塔、精馏塔后,得纯苯酚。



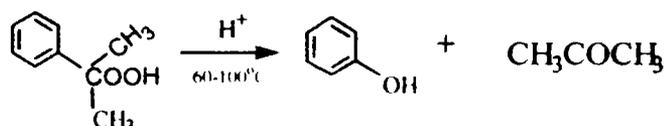
在西方国家,这一方法很有吸引力。但是由于副产焦油和残渣较多,直到 70 年代解决了这些问题之后,才实现了工业化。

该方法的优点是,原料甲苯来源广泛且价格便宜,甲苯的价格一般比苯便宜 20%左右,一次性投资和生产费用较低,另外甲苯-苯甲酸法产生的副产物苯甲酸、苯甲醛、苯甲醇,可根据市场需求调整产品结构。

该方法的不足之处是,原子利用率不高(60.2%),甲苯的转化率和苯甲酸的选择性较低,苯甲酸氧化得苯酚这一步反应较为困难,苯酚的选择性低,且催化剂容易失活。虽然目前该方法对世界苯酚生产量的贡献只有 5%,90%以上的苯酚产量是通过异丙苯法获得的,但甲苯-苯甲酸方法仍是今后研究开发的热点,有可能成为异丙苯法的竞争者。

5 异丙苯法

异丙苯法是目前世界上生产苯酚最主要的方



耗,减少环境污染是该方法必须解决的问题^[12-15]。

4 甲苯-苯甲酸法

甲苯-苯甲酸法是美国道(Dow)化学公司 1955 年开发的以甲苯为原料合成苯酚的方法^[16-18],该方法是唯一一种不用苯作原料合成苯酚的方法,它是

以甲苯为原料经过中间产物苯甲酸而制得苯酚。其

工艺过程主要包括两步

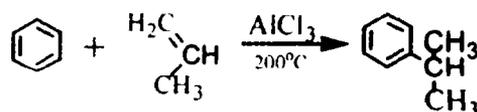
法^[19],其生产能力占世界苯酚总生产能力的 90%以上,我国四大苯酚生产基地均采用异丙苯法生产

苯酚。异丙苯法生产苯酚主要经过以下三步反应:

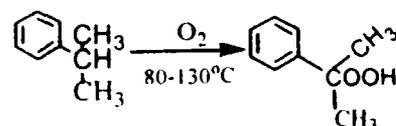
(1) 丙烯和苯进行烷基化反应得到异丙苯。苯和丙烯在 200℃和 14~20 kg/cm²压力,在催化剂作用下烷基化得到异丙苯。

(2) 异丙苯氧化,异丙苯在液相于 80~130℃通入空气,用空气或氧气将异丙苯催化氧化生成过氧化异丙苯。

(3) 过氧化异丙苯与稀 H₂SO₄作用,分解生成苯酚和丙酮。



(3) 过氧化异丙苯与稀 H₂SO₄作用,分解生成苯酚和丙酮。



(3) 过氧化异丙苯与稀 H₂SO₄作用,分解生成苯酚和丙酮。

虽然异丙苯法生产苯酚工艺成熟,已被各国生产厂家广泛使用,但这一方法仍然有一些显著的缺点:(1)原子利用率较低,其值仅为61.8%;(2)异丙苯法工艺生产的苯酚与丙酮的质量比为5:3,而苯酚和丙酮的供需平衡是经常存在的问题。丙酮的一个主要用途是用于合成有机玻璃原料甲基丙烯酸酯,而近年来甲基丙烯酸酯的生产逐渐改用异丁烯和异丁烷,这对丙酮的销量产生了严重的影响,这必然会对异丙苯法生产苯酚工艺产生冲击;(3)丙酮易挥发,对臭氧层有破坏作用;(4)该工艺生成的苯酚需要一个精制的过程,分离苯酚和未反应的苯与丙烯,这需要消耗大量的能量;(5)中间产物 CHP(过氧化异丙苯)是一种不稳定的过氧化物,遇热、酸、碱甚至铁锈均能使之分解,并且在分解中还会放出大量热量使系统中的温度升高而引起爆炸。因此



目前用分子氧、氮氧化物和过氧化氢作为氧化剂的气相或液相催化氧化苯制苯酚的研究都取得了不同程度的进展。

用 N_2O 作氧化剂,在一定的催化剂作用下,可将气相苯直接羟基化成苯酚,为苯部分氧化制苯酚开辟了一条新的途径,并且有些反应苯酚的收率还较高,原子利用率可达77%。但是,基于 N_2O 的苯酚选择性不够高,反应需消耗大量的 N_2O ,浪费很大,致使成本很高,加之 N_2O 不易得到,专门制取成本很高,因此,只有当 N_2O 作为其它反应的副产物时和进一步提高苯酚的选择性,减少 N_2O 的消耗, N_2O 作氧化剂的苯直接羟基化制苯酚的反应才能显示出其独特的优势。

用分子氧作氧化剂,在催化剂作用下,也可将苯

装置的安全运行也是异丙苯法生产苯酚必须特别关注的问题;(6)异丙苯法要经过三步反应才能实现由苯合成苯酚,为了保证较高的选择性,造成前两步的转化率较低,首先是苯和丙烯在催化剂作用下烷基化得到异丙苯,苯的转化率大约为20%,第二步是异丙苯氧化得过氧化异丙苯,异丙苯的转化率约为25%,最后一步是过氧化异丙苯在硫酸的作用下分解为等物质的量的苯酚和丙酮,过氧化异丙苯的转化率约为95%,根据各步反应的转化率,苯酚的单程收率不超过5%,该方法工艺流程复杂,对设备腐蚀严重,副产物多。

6 苯直接羟基化

使用合适的催化剂,通过活化 C-H 键直接将羟基引入苯环生成苯酚。

直接氧化成苯酚,原子利用率高达100%,但是单独使用分子氧的体系,苯酚收率太低(一般小于1%,最高的苯酚收率为4.3%)^[20];若用分子氧加还原气(剂)的体系,虽然可提高苯酚的收率,但是需另加酸等试剂,增加了体系的复杂性和危险性(如 $\text{O}_2 - \text{H}_2$ 反应体系就处于一个爆炸的气氛中),也增加了对环境污染。

用过氧化氢直接氧化苯制苯酚,辅助物料少,反应条件温和,副产物无污染,原子利用率高83.9%,有望作为一种清洁生产方法取代当前的异丙苯法。但是目前很多催化剂尚处于实验研究阶段,缺少高活性、高选择性的催化剂;现有催化剂制备烦琐,成本较高,催化剂的重复性、稳定性差,寿命短。因此,研制高性能催化剂,是该方法必须解决的主要问题。

参考文献:

- [1] 贺宗昌,纪振华. 国内外苯酚生产现状及市场分析[J]. 精细与专用化学品化学,2005,13(18):23-26.
- [2] 王京玉. 磺化法生产苯酚磺化工艺的改进[J]. 内蒙古石油化工,2004,30(6):22-25.
- [3] 郑瑛,林深. La2O3-ZSM-5 分子筛催化氯苯水解制苯酚[J]. 石油化工,1998,27(4):241-243.
- [4] 林深,陈守正. 氯苯在 ZSM-5 分子筛负载复氧化物催化剂上的催化水解[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),1994,10(4):57-63.
- [5] 林深,陈守正. 氯苯水解制苯酚的 AlPO4-5 分子筛负载磷酸铜催化剂的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),1992,8(4):58-63.
- [6] 颜桂场,林深,陈守正. ZSM-5 分子筛复氧化物催化剂的合成及催化性能的研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),1998,14(1):48-52.
- [7] 吉林师范大学,华南师范学院,上海师范学院. 有机化学. [M]北京:人民教育出版社,1979:264.
- [8] 苏为平,叶兴凯. 制备环己醇,环己酮的新技术路线[J]. 现代化工,1992,12(1):37-44.

- [9] 贾义霞, 高建荣, 黄敏等. 环己烷催化氧化反应及工艺的研究进展[J]. 化工纵横, 2001, 15(3): 8-13.
- [10] 谢文莲, 李玲, 郭灿城. 环己烷氧化制环己酮工艺技术进展[J]. 精细化工中间体, 2003, 33(1): 8-10.
- [11] 郭灿城, 尹振明, 龙明杰等. 纵轴配位固载金属卟啉催化的环己烷氧化反应[J]. 湖南大学学报, 2000, 27(2): 27-30.
- [12] 吴鑫干, 刘含茂. 环己烷氧化制环己酮工艺及研究[J]. 化工科技, 2002, 10(2): 48-53.
- [13] 谢文莲, 田爱国. 环己酮生产工艺及研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(4): 420-423.
- [14] 杨序清. 环己烷液相空气催化氧化制环己酮和环己醇的进展[J]. 合成纤维工业, 1992, 15(1): 49-54.
- [15] 张丽芳, 陈赤阳, 项志军. 环己烷氧化制备环己酮和环己醇工艺研究进展[J]. 北京石油化工学院学报, 2004, 12(2): 39-43.
- [16] EG 汉考克主编, 王杰, 白庚辛译. 甲苯, 二甲苯及其工业衍生物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 157.
- [17] 刘晔, 刘蒲, 高润雄等. 微波条件下 V2O5/TiO2 低温选择氧化甲苯制苯甲酸[J]. 催化学报, 1998, 19(3): 224-228.
- [18] 汪朝阳, 林思卫. 洗衣粉催化氧化甲苯合成苯甲酸及其创新教育[J]. 天津化工, 2004, 18(1): 51-52.
- [19] 曹钢. 异丙苯法生产苯酚丙酮[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [20] Yamanaka I, Katagiri S, Otsuka K. *Stu. Sur. Sci. Catal.*, 2000, (13): 809.

The Analysis of Phenol Synthesize Methods by Green Chemistry

LUO Qian, LIU Hong

(Life Science and Chemistry Department of Xichang College, Xichang Sichuan 615022)

Abstract: This paper summarizes the main synthesize methods of phenol, such as benzene sulfonic acid, chlorobenzene hydrolyze, cyclohexanone - cyclohexanol, cyclohexanone - cyclohexanol, : toluene - benzoic acid, cumene and direct catalytic hydroxylation of benzene to phenol etc. It also analyzes the atom utilization by the perspective of green chemistry and points out the advantages and disadvantages of all the methods. Of all the methods cumene is the most effective in the world and its production accounts for 92%. Now phenol synthesize is developing to the technic of little and no producing waste, high atom utilization and no co - production of acetone that is called direct catalytic hydroxylation of benzene to phenol.

Key words: Phenol; Synthesize; Green chemistry

(责任编辑:张荣萍)

(上接 18 页)

(Food Science Department of Xichang College, Xichang Sichuan 615013)

Abstract: This paper is based on different color of pomegranate juice in different processing conditions. In different pH value sunshade, indoor illumination, direct illumination, heat treatment, L - ascorbic acid added to pomegranate juice can bring about different browning impact. The results showed that with pH4.5, sunshade, indoor illumination, and heat treatment conditions, we can better control pomegranate juice browning.

Key words: Pomegranate juice; Browning

(责任编辑:张荣萍)