

C—H键活化苯一步合成苯酚的研究

米东伯,周权宝*,许俊强,毛逸轩,魏炳清,董晓峰,刘坤
(东华理工大学,江西省质谱科学与仪器重点实验室,江西 南昌 330013)

摘要:活化C—H键直接将羟基引入芳香环是苯酚合成化学中的难题。采用自主研发的常压低能电晕放电技术,利用搭建的电晕针阵列制备苯酚的有机合成装置,在优化实验条件下由水二聚体自由基阳离子 $[(H_2O)_2]^+$ 与苯反应制备苯酚。结果表明,在常温常压下,仅消耗极低的电能即可高效制备苯酚,其苯酚的法拉第效率高达60%。电晕放电阵列技术以及 $(H_2O)_2^+$ 的高反应活性有利于苯一步羟基化合成苯酚。

关键词:苯酚;羟基化;电晕放电;阵列;水自由基阳离子

中图分类号:O625.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0117-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.025

One-step synthesis of phenol from benzene by C—H bond activation

MI Dong-bo, ZHOU Quan-bao*, XU Jun-qiang, MAO Yi-xuan, WEI Bing-qing,
DONG Xiao-feng, LIU Kun

(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China University of Technology,
Nanchang 330013, China)

Abstract: It is one of the greatest challenges in synthetic chemistry of phenol to graft directly hydroxyl group into aromatic ring to generate corresponding hydroxyl compounds through activating C—H bond. Phenol is prepared through the reaction between dimeric water radical cations and benzene by using the self-built organic synthesis device containing corona discharge needles array based on the self-developed low energy corona discharge technology. The results indicate that phenol can be efficiently produced under normal temperature and pressure conditions, with extreme low power consumption as well as high faraday efficiency even as high as 60%. Through combination between the advantages of corona discharge needles array technology and the high reactivity of dimeric water radical cations, this method is a proper candidate process for one-step hydroxylation of benzene to phenol.

Key words: phenol; hydroxylation; corona discharge; array; water radical cations

苯酚是一种重要的有机化工原料,主要用于生产酚醛树脂、己内酰胺、苯胺、烷基酚等,也可以合成溶剂、试剂、合成纤维及橡胶、香料、染料等^[1]。近年市场对苯酚的需求呈日益增加趋势^[2]。目前苯酚生产方法主要有甲苯-苯甲酸法和异丙苯法^[3-4]。异丙苯法是苯酚工业生产的主要方法,生产总能力约占90%以上^[5]。但该方法存在合成路线长、安全隐患以及有丙酮副产物等^[6]。由苯直接催化羟基化制备苯酚的应用前景十分广阔^[7],但合成过程存在较难解决的问题^[8]。在催化反应中,均相催化剂主要为芬顿体系^[9],如Fe改性的ZSM-5^[10]、V-SBA-16^[11]、杂多酸体系^[12]、分子筛体系^[13-14]、氧化物体系^[15]和水滑石体系^[16]等。而氧化剂则采用O₂、N₂O和H₂O₂,但不同程度存在选择性差、易发生过氧化

等缺点,导致产物不纯且分离困难等问题^[17-18]。

因此,苯直接羟基化高效制备苯酚仍然是未来研究的重要课题。近年来,改变反应的驱动方式^[19-20],特别是用电作为反应的驱动力带来一种全新的探索^[21-22]。本课题组研究人员在线监测了 $(H_2O)_2^+$ 与苯的相互作用规律^[23]。实验过程中发现苯(m/z 78)信号显著上升,并伴随另一物质信号(m/z 94)也同步上升。通过分析高分辨率质谱谱图发现,苯酚质谱信号理论值(m/z 94.0413)与所检测信号数值(m/z 94.0414)相一致,从而证实反应生成苯酚自由基阳离子^[23]。

笔者通过自组装搭建了一套气相有机合成实验装置,采用一步法羟基化苯环合成苯酚,并对合成的实验条件进行优化。

收稿日期:2020-05-14;修回日期:2021-02-02

基金项目:国家自然科学基金(21520102007);江西省质谱科学与仪器重点实验室开放基金(JXMS202021);东华理工大学博士启动基金(DH-BK2019271,DHBK2020003);黔科平台人才(QKHPTRC[2017]5790-05)

作者简介:米东伯(1984-),男,博士,助理研究员,研究方向为有机合成化学及有机质谱分析,apvtvbpioi@163.com;周权宝(1975-),男,博士,教授,研究方向为化学工程与工艺,通讯联系人,zhouquanbao@ecut.edu.cn。

1 材料与试剂

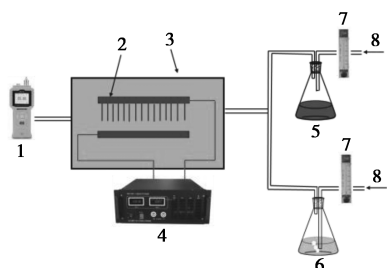
甲醇, 色谱纯, 德国 Meker KGaA 公司生产; 实验用超纯水利用微孔水净化系统制备。

纯水机, Millipore Milli-Q 型, 美国 Bedford 公司生产; 正直流高压电源, 71010P 型, BOHER HV 公司生产; 氢气传感器, ADKS-1 型(量程 0~2 000 $\mu\text{L/L}$), 常州爱德科斯仪器仪表有限公司生产。

2 实验方法

2.1 反应装置的搭建

反应装置如图 1 所示, 其核心为可产生电晕电场的放电阵列。阵列放置于对外绝缘的反应腔体中, 每根针的长度为 16 mm, 外径为 150 μm , 尖端曲率半径为 7.5 μm 。数百根针固定在印制电路板上并彼此相连。反应时, 放电阵列作为阳极, 针尖对面用铜箔纸包裹的绝缘板作为阴极。阳极针尖与阴极板之间的距离为 10 mm。以高纯氩气为载气, 通过气体流量计控制含有水蒸汽和苯蒸汽的载气并以相同的流速混合均匀后注入反应腔体。



1—氢气传感器; 2—放电阵列; 3—封闭式绝缘腔体; 4—正高压直流电源; 5—苯液体; 6—超纯水; 7—流量计; 8—高纯氩气

图 1 电晕放电驱动的有机反应装置

2.2 阴极板苯酚晶斑的表征

2.2.1 X 射线多晶衍射仪条件

利用 D8 Discover (德国 Bruker 公司生产) XRD 衍射仪对阴极板上结晶产物进行分析, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描角度为 5~60°。

利用 Rigaku D/Max 2550 衍射仪 (日本理学公司生产) 对收集高效液相色谱分离后的产物馏分进行分析, 配有石墨单色仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 工作电压为 50 kV, 工作电流为 200 mA, 扫描角度是 5~60°。

2.2.2 原位红外吸收光谱条件

利用德国 Bruker 公司生产的 VERTEX 80V 显微共焦原位红外光谱仪对阴极板上结晶产物进行分

析。测试条件为: 室温、常压, 扫描范围为 500~4 500 cm^{-1} 。

2.2.3 高效液相色谱分离条件

利用美国 Thermo Fisher UltiMate 3000 高效液相色谱仪对阴极板洗脱液的组份进行定性分析以及产物分离。色谱柱采用日本岛津公司的 C18 柱, 型号规格为 WondaSil™, C18 Superb 5 μm , 4.6 mm × 250 mm; 流动相 $V(\text{水}) : V(\text{甲醇}) = 30 : 70$; 流速为 0.8 mL/min; 柱温为 30°C; 紫外检测器光谱波长为 278 nm; 样品用量为 10 μL 。

3 结果与分析

3.1 反应条件及影响因素

利用搭建的新型气相有机反应装置, 在电晕电场作用下将水电离成水自由基阳离子, 并迅速稳定化为二聚体, 并与苯反应。结果发现, 反应伴有大量氢气产生。氢气体积分数与反应时间的关系曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 产物氢气的体积分数随反应时间的延长而增加, 在 20 min 内即可达到氢气传感器的量程 (2 000 $\mu\text{L/L}$)。产氢速率与反应时间的关系曲线图 3 所示。由图 3 中可以看出, 随着反应的进行, 产氢速率逐渐增加; 当反应进行到 10 min 左右时, 反应速率达到最大, 对应氢气体积分数与反应时间曲线的斜率达到最大值; 随着反应的继续进行, 较高的氢气体积分数限制产氢反应的反应速率, 对应氢气体积分数与反应时间曲线斜率逐渐变小, 浓度增长变得平缓; 并随着体系中注入与排出气体达到平衡, 氢气体积分数逐渐接近饱和。

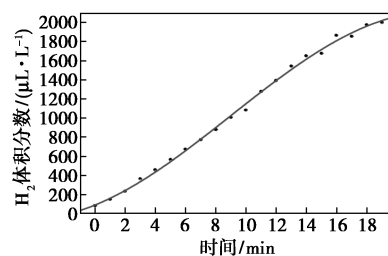


图 2 氢气体积分数与反应时间的关系曲线

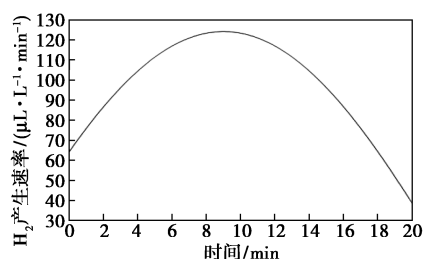
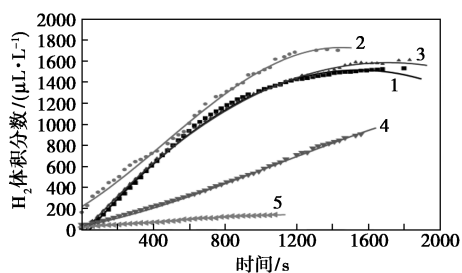


图 3 氢气产生速率-反应时间曲线

当体系稳定后,将排出的气体用酒精灯点燃,在暗室中可以清晰地发现淡蓝色的火焰产生,且伴有水蒸汽生成;同时在加热条件下将该气体通过黑色的CuO粉末能使之变红色,进一步证实产物中含有氢气。

基于前期质谱分析研究^[23],当电晕针尖与质谱口距离为10 mm及电压为+3.2 kV时,产生的反应物 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 的离子强度最高。当电压增加时, $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 会裂解,同时质子化水团簇等非反应杂离子会增加。当电晕针尖与质谱口距离增加时,由于离子传输效率下降,导致 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 的离子强度也降低。因此,实验中继续采用此优化条件,且电流表测得体系中电流强度为18 μA 。

通入水/苯蒸汽流速与反应过程中产生氢气量密切相关,如图4所示。由图4中可以看出,当载气流速从各10 mL/min增为20 mL/min,随着反应物投入的增加,氢气的产量有较大幅度的提高;当载气流速增加到各30 mL/min时,尽管氢气在排出气体中的浓度有所下降,但是氢气总量依然提高;随着载气流速增加到各40 mL/min以上时,氢气浓度及产量均显著下降。这是因为当流速很大时,反应物在电晕针阵列区域停留的时间较短,导致反应并不充分。因此,最佳实验条件为:反应物以各30 mL/min的流速注入反应体系。



1—10/10 mL/min; 2—20/20 mL/min; 3—30/30 mL/min;
4—40/40 mL/min; 5—50/50 mL/min

图4 流速对反应的影响

3.2 产物苯酚的定性、定量表征

3.2.1 阴极板晶斑的原位XRD检测

利用XRD测量阴极板上斑点的XRD衍射图,结果如图5所示。由图5中可以看出,扣除铜箔基板的背景信号后,当 2θ 为 28.67° 时出现尖锐的衍射峰,表明在阴极板上观察到的斑点具有显著的晶体特性。此外,只检测到1个衍射峰,表明晶体生长过程中存在明显的特定取向。产生该现象的原因归因于电场的定向作用,即生成的苯酚自由基阳离子在

阴极板上自下而上的堆积而导致。

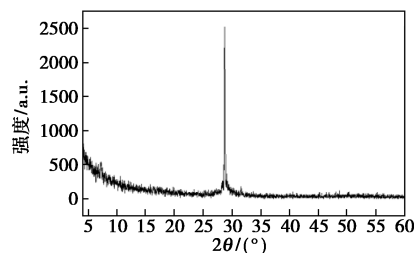
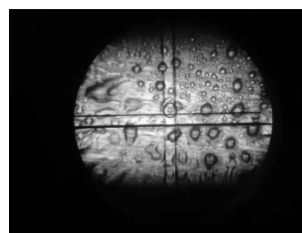


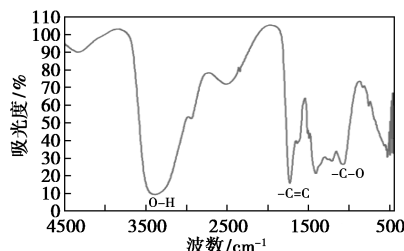
图5 阴极板晶斑的原位XRD衍射图谱

3.2.2 阴极板晶斑的原位IR检测

利用原位共聚焦光谱法对阴极板上形成的晶斑进行定性检测,结果如图6所示。从图6(b)中可以清晰地看出酚类物质的红外特征吸收:波数在 3350 、 1230 cm^{-1} 以及 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值分别归属于酚羟基、碳-氧键和苯环碳-碳双键的红外伸缩振动吸收峰。



(a) 共聚焦显微镜下晶体斑点的形貌



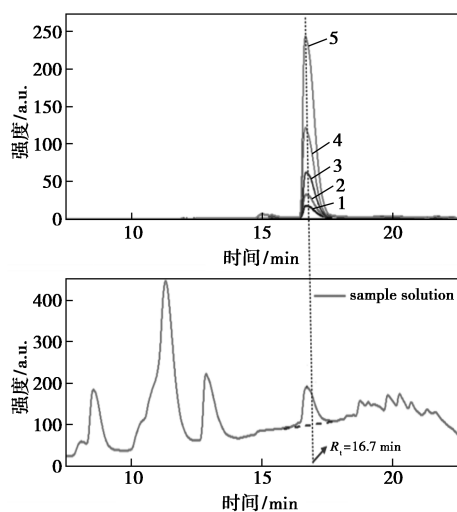
(b) 红圈晶体斑点的红外吸收光谱

图6 阴极板上苯酚晶体的共聚焦原位红外吸收光谱

3.2.3 阴极板洗脱液的组分定性分析

阴极板上的固体产物用甲醇洗脱下来,将所得甲醇溶液浓缩至1.0 mL,并用高效液相色谱(HPLC)进行分析检测,结果如图7所示。由图7中可以看出,苯酚标准溶液的保留时间为16.7 min。采用相同的分离测试条件,从阴极板洗脱液的HPLC谱图中可以清晰地辨识出相同保留时间的组分。

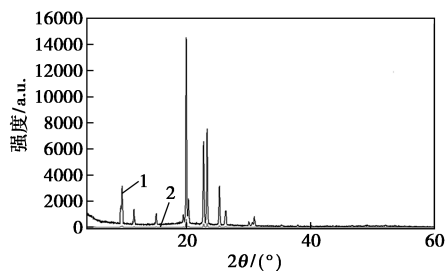
用甲醇收集每次阴极板上的反应产物,并浓缩至1 mL,多次反应并收集后汇总,采用上述相同的分离条件,收集苯酚馏分。将苯酚馏分进行去溶剂



1—62.5 μL/L; 2—125 μL/L; 3—250 μL/L; 4—500 μL/L;
5—1 000 μL/L

图 7 阴极板洗脱液组分的高效液相色谱

处理并重结晶,利用 XRD 对产物样品进行分析,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,所制备的苯酚晶体与苯酚标准品晶体具有相同的主要衍射峰。



1—苯酚标准品; 2—实验所得晶体

图 8 苯酚样品晶体以及收集苯酚馏分后结晶所得晶体的 XRD 衍射图谱

3.3 苯酚法拉第效率计算

不同质量浓度苯酚标准溶液 HPLC 测试结果如表 1 所示,其标准曲线如 9 所示。用此装置反应 10 h,阴极板上的固体产物用甲醇洗脱下来,将所得甲醇溶液浓缩至 1.0 mL,测得苯酚组分的峰面积为 2 760 mAU·s。计算得到苯酚的质量浓度为 380.5 μg/mL。

表 1 不同质量浓度苯酚标准溶液 HPLC 测试结果

标准溶液质量浓度/ (μg·mL ⁻¹)	保留时间/ min	峰面积/ (mAU·s)	峰高度/ mAU
62.5	16.682	446.817	15.299
125	16.680	885.781	30.043
250	16.678	1757.427	59.797
500	16.655	3597.791	119.524
1000	16.658	7370.207	241.298

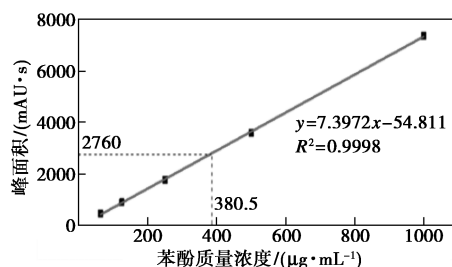


图 9 阴极板洗脱液中苯酚质量浓度的测定

依据本反应过程,反应装置每消耗 1 mol 的电子,即可产生 1 mol 的苯酚,因此,可以计算制备苯酚的法拉第效率^[24]:

法拉第效率 (%) =

$$[(M \times N \times F) / (I \times t)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: M 为产物的实际摩尔数; N 为产生 1 个产物分子需消耗的电子数; F 为法拉第常数; I 为电晕放电过程中的电流; t 为反应的时间。

因此,法拉第效率 = $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 1 \times (9.63 \times 10^4) \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} / (1.8 \times 10^{-5} \text{ A}) / (3.6 \times 10^4) \text{ s} \times 100\% = 59.5\%$ 。

4 结论

(1) 系统研究 $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ 与苯的气相双分子反应,证实可以将苯一步氧化得苯酚,并伴有氢气的产生。

(2) 以电能为驱动力,将上述反应应用于有机合成的探索研究。所产生的苯酚自由基阳离子在电场的作用下在阴极板上定向排列堆积形成晶斑。这是苯直接一步氧化合成苯酚的新工艺。

(3) 该反应具有原子利用率高、无环境污染;不但解决传统异丙苯方法中丙酮产能过剩的问题,还可同时制备出清洁能源氢气;反应设备简单;可以有效解决传统工艺中易发生爆炸的安全隐患问题。

(4) 在能耗极低的情况下(通常反应制备 10 h 仅消耗 0.05 kW·h),苯酚的法拉第效率可高达 60%。

参考文献

- [1] Niwa S, Eswaramoorthy M, Nair J, et al. One-step conversion of benzene to phenol with a palladium membrane[J]. Science, 2002, 295: 105-107.
- [2] 饶兴鹤. 世界苯酚产需现状和生产技术进展[J]. 中国石油和化工, 2005, 8: 80-84.
- [3] 张雄福. 苯直接一步氧化合成苯酚[J]. 化学进展, 2008, 20: 386-395.
- [4] Doron L, Bala C, Jose G. Production of phenol using reactive distillation: 中国, 6410804B1[P]. 2002-06-25.
- [5] Schmidt J. Industrial catalytic process—phenol production [J]. Applied Catalysis A-General, 2005, 280: 89-103.

- [6] Borah P, Ma X, Nguyen T, *et al.* Vanadyl complex grafted to periodic mesoporous Organosilica: A green catalyst for selective hydroxylation of benzene to phenol [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51: 7756–7761.
- [7] Xu D, Jia L, Guo X. Direct hydroxylation of benzene to phenol over mixed-crystal particles of mesoporous VO_x/TiO_2 catalyst mixed-crystal VO_x/TiO_2 for benzene [J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142(10): 1251–1261.
- [8] Jiang T, Wang W, Han B. Catalytic hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide using catalysts based on molecular sieves [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(6): 1654–1664.
- [9] Fenton H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1884, 65: 1279–1288.
- [10] Pirutko L, Chernyavsky V, Starokon E, *et al.* The role of α -sites in N_2O decomposition over FeZSM-5 Comparison with the oxidation of benzene to phenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91: 174–179.
- [11] Zhao L, Zhao Y, Zhan X, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of mesoporous V-SBA-16 with a function of the pH of the initial Gel and its improved catalytic performance for benzene hydroxylation [J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142: 619–626.
- [12] Li M, Jian X, Han T, *et al.* Reaction-controlled phase-transfer catalyst $\text{K}_3\text{PV}_4\text{O}_{24}$ for synthesis of phenol from benzene [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2004, 25(9): 681–682.
- [13] Xu J, Liu H, Yang R, *et al.* Hydroxylation of benzene by activated carbon catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33: 1622–1630.
- [14] Zhao P, Zhang Y, Li D, *et al.* Mesoporous polyoxometalate-based ionic hybrid as a highly effective heterogeneous catalyst for direct hydroxylation of benzene to phenol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39: 334–341.
- [15] 王旺, 王建波, 王秀云, 等. 微波辅助 $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化苯羟基化制备苯酚反应 [J]. *化工技术与开发*, 2018, 47: 11–14.
- [16] 刘青青, 郎春燕, 黄军左, 等. 类水滑石的制备及其焙烧产物催化苯制苯酚 [J]. *工业催化*, 2012, 20: 60–63.
- [17] 王晓, 张天永, 姜爽, 等. 含铁催化剂催化苯直接羟基化制备苯酚的研究进展 [J]. *化工进展*, 2015, 34: 381–388.
- [18] Wang X, Tan X, Meng B, *et al.* One-step hydroxylation of benzene to phenol *via* a Pd capillary membrane microreactor [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3: 2380–2391.
- [19] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37–38.
- [20] 王旭, 萨嘎拉, 照日格图. 光催化苯羟基化制苯酚研究进展 [J]. *工业催化*, 2015, 23: 251–257.
- [21] 党伟荣, 陈西波, 白晨龙. 电化学合成技术在精细化工绿色化的作用 [J]. *化工管理*, 2019, 24: 172–173.
- [22] Hu Y, Tang W, Yu Q, *et al.* In situ electrochemical synthesis of novel lithium-rich organic cathodes for all-organic cathodes for all-organic Li-ion full batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 32987–32993.
- [23] Mi D, Gao X, Wang S, *et al.* 67th ASMS conference on mass spectrometry and allied topics [C]. San Diego, California, United States, 2018.
- [24] Christina W, Jim C, Matthew W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper [J]. *Nature*, 2014, 508: 504–507. ■
-
- (上接第 116 页)
- [7] Liu Shenglin, Chen Fucun, Xie Sujuan, *et al.* Highly selective ethylbenzene production through alkylation of dilute ethylene with gas phase-liquid phase benzene and transalkylation feed [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2009, 18(1): 21–24.
- [8] Junqueira P G, Caxiano I N, Mangili P V, *et al.* Environoeconomic analysis of conceptual intensification alternatives applied to the ethylbenzene production [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2020, 136: 106783.1–106783.15.
- [9] 孙新德, 郭志军, 李宏冰, 等. 乙苯合成催化剂及工艺研究进展 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2005, 30(3): 48–53.
- [10] 王兰海, 韩金玉, 王小为. 乙苯合成生产工艺及技术研究进展 [J]. *甘肃科技*, 2006, 22(2): 108–112.
- [11] Yi Chunhai, Lu Qianqian, Wang Yun, *et al.* Degradation of organic wastewater by hydrodynamic cavitation combined with acoustic cavitation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 43: 156–165.
- [12] Merouani S, Hamdaoui O, Boumediene H. Acoustic cavitation in 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl-sulfonyl) imide based ionic liquid [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41: 143–155.
- [13] Jadhav N L, Sastry S K C, Pinjari D V. Energy efficient room temperature synthesis of cardanol-based Novolac Resin using acoustic cavitation [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 532–540.
- [14] 马晨, 孙昌俊, 郝爱友, 等. $\text{KF-Al}_2\text{O}_3$ 催化合成皮肤促进剂月桂氮草酮的新方法 [J]. *化学研究与应用*, 1998, (6): 53–55.
- [15] 王永杰, 晋日亚, 孔维甸, 等. 文丘里管与孔板组合降解苯酚废水研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(4): 160–163.
- [16] 张波, 沈立, 龚文娟. H_2O_2 强化水力空化降解罗丹明 B 废水 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(11): 5364–5368.
- [17] Mosleh S, Reza Rahimi M. Intensification of Abamectin pesticide degradation using the combination of ultrasonic cavitation and visible-light driven photo-catalytic process: synergistic effect and optimization study [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 449–457.
- [18] 梁雅琼, 马凤云, 冶育芳, 等. 水力空化场对水解离过程中羟基自由基的影响 [J]. *现代化工*, 2018, 38(5): 104–108.
- [19] Gogate P R, Pandit A B. Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2001, 17(1): 1–85.
- [20] Liu Jingmei, Ma Fengyun, Zhu Yonghui, *et al.* Hydrodynamic cavitation for the enhancement of toluene disproportionation; study of the products distribution [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2018, 125: 34–43.
- [21] Bagal M V, Gogate P R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(1): 1–14. ■