

# 对甲酚常压液相催化氧化制备对羟基苯甲醛

邵俊泉, 陈晓亚, 罗聪颖, 张斌, 章亚东\*

(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以钴铜为主催化剂, 镍钴为助催化剂,  $\text{TiO}_2$  为载体, 用浸渍法制备一系列负载型催化剂, 并用 XRD、IR 对其进行表征。将催化剂用于对甲酚常压液相催化氧化制备对羟基苯甲醛 (PHBA) 的反应中, 结果表明,  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 3 : 1$ ,  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Ni}^{2+}) = 1 : 0.06$ ,  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Zr}^{2+}) = 1 : 0.005$  时, 催化剂的催化效果最佳。同时, 考察了反应温度、氢氧化钠用量、反应时间、通氧量、甲醇用量对该反应的影响。在单因素实验基础上, 采用正交实验优化出该反应较佳工艺: 反应时间为 5 h, 反应温度为 75℃, 甲醇用量为 30 mL,  $n(\text{氢氧化钠}) : n(\text{对甲酚}) = 5 : 1$ , 通氧量为 50 mL/min。以对甲酚计, PHBA 的收率为 92.58%。所制备催化剂在常压下对于对甲酚的催化氧化反应具有较高的催化活性和重复性。

**关键词:** 催化氧化; 常压; 液相; 对甲酚; PHBA

中图分类号: TQ452

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0140-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.05.033

## Synthesis of *p*-hydroxybenzaldehyde by the liquid-phase catalytic oxidation of *p*-cresol under ambient pressure

SHAO Jun-quan, CHEN Xiao-ya, LUO Cong-ying, ZHANG Bin, ZHANG Ya-dong\*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** A series of supported catalysts using Co and Cu as main catalysts, Ni and Zr as sub-catalysts and  $\text{TiO}_2$  as carrier are prepared by the impregnation method, and then are characterized by XRD and IR. The catalysts are used in the liquid-phase catalytic oxidation reaction of *p*-cresol to make *p*-hydroxybenzaldehyde (PHBA) under ambient pressure, and results show that when  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 3 : 1$ ,  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Ni}^{2+}) = 1 : 0.06$ ,  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Zr}^{2+}) = 1 : 0.005$ , the catalysts have the best catalytic effect. At the same time, the influences of reaction parameters such as reaction temperature, molar ratio of NaOH to *p*-cresol, reaction time, oxygen flow rate and methanol dosage on the reaction are studied. On the basis of single factor experiments, the orthogonal experiment is designed to optimize reaction conditions, i. e., reaction time being 5 h, reaction temperature 75℃, methanol dosage 30 mL,  $n(\text{NaOH}) : n(\text{PHBA}) = 5 : 1$ , oxygen flow rate 50 mL/min, and then the yield of PHBA based on the amount of *p*-cresol is 92.58%. The prepared catalyst under ambient pressure exhibits excellent catalytic activity and reusability in the catalytic oxidation reaction of *p*-cresol.

**Key words:** catalytic oxidation; ambient pressure; liquid-phase; *p*-cresol; PHBA

对羟基苯甲醛 (PHBA) 是合成香料、药品等的重要有机中间体, 在化工、农业、液晶、电镀及食品添加剂等领域具有广泛的用途<sup>[1-2]</sup>。

PHBA 的合成虽有多种方法<sup>[3-7]</sup>, 但受原料、工艺过程、“三废”处理、技术经济等因素的制约, 使得各国都加大对新工艺的研究开发力度。对甲酚液相催化氧化制备 PHBA 具有清洁, 经济效益大, 产品质量高等优点, 是工业上优先发展的方法<sup>[8-14]</sup>。在此方法中, 催化剂的筛选与制备是关键。据文献报道<sup>[8-15]</sup>, 以过渡金属 (如 Co、Cu、Zr、Ni、Fe、Zn 等) 的盐类为催化剂, 在强碱性、醇溶液下进行反应, 发现钴的催化活性较佳。但是 PHBA 收率较高的一些催化反应仍需一定压力, 如 Kshirsagar 等<sup>[8]</sup>报道, 反应

压力为 0.83 MPa 时, PHBA 收率为 84.64%; Zhang<sup>[15]</sup>报道, 在反应压力为 1 MPa 时, PHBA 收率为 88.92%。但高压条件下对设备要求高, 耗能大, 操作难度增加。

笔者以钴铜为主催化剂, 镍钴为助催化剂, 用浸渍法制备负载型催化剂, 并将其应用于对甲酚液相催化氧化反应中, 催化剂在常压下对于对甲酚的催化氧化反应具有较高的催化活性和重复性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

硝酸钴、硝酸铜、硝酸镍、硝酸钴、二氧化钛、氢氧化钠、无水甲醇等试剂均为 AR 级, 国药集团化学

试剂有限公司生产;乙腈,色谱级,河北四友精细化学品有限公司生产。

岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪,日本岛津公司生产;FT-IR 200 型红外光谱仪,上海市实验仪器厂生产;X'pert Powder 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产。

采用岛津 LC-20AT 型高效液相色谱仪进行分析,色谱柱为 Symmetry C<sub>18</sub> 150 mm × 4.6 mm × 5 μm,流动相为乙腈-水(体积比为 20:80),流速为 1.0 mL/min,紫外检测波长为 230 nm,采用内标法(内标物苯酚)求值。

## 1.2 实验原理及步骤

对甲酚液相催化氧化制备 PHBA 路线如图 1 所示。

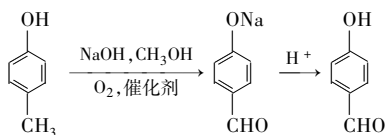


图 1 对甲酚催化氧化制备 PHBA 路线

在装有温度计和冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中依次加入氢氧化钠和无水甲醇,充分搅拌后加入 40 mmol 对甲酚,待充分混合后加入 1 g 催化剂。调控水浴温度至设定的反应温度,在搅拌条件下通入氧气,反应 5 h。反应结束后冷却至室温。

过滤反应液,取出 1 mL 反应液并置于小烧杯中,用盐酸酸化至 pH = 6 定容至 25 mL,用高效液相色谱法进行定量分析,用内标法计算产物(PHBA)收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的制备

称量硝酸钴、无水硝酸铜以及硝酸镍和硝酸锆溶于 10 mL 蒸馏水中,加入 5 g 经稀硝酸处理后的 TiO<sub>2</sub>,搅拌 24 h,120℃ 干燥 12 h 后于 600℃ 下焙烧 3 h,冷却至室温研磨备用,采用 X 射线衍射和红外光谱对样品进行表征。

#### 2.1.1 主催化剂摩尔比对催化活性的影响

在反应时间为 5 h,反应温度为 70℃,甲醇用量为 40 mL, $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{对甲酚})=4:1$ ,通氧量为 40 mL/min 条件下,考察不同 Co<sup>2+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 摩尔比催化剂对 PHBA 收率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着钴含量的增加,PHBA 收率逐渐增大,当  $n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Cu}^{2+})=3:1$  时,PHBA 收率达到最大值;当钴含量继续增加,PHBA 收率逐渐减

少。由此确定主催化剂钴铜的适宜摩尔比为 3:1。

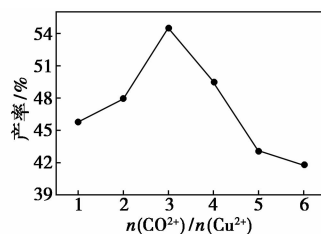


图 2 主催化剂摩尔比对催化活性的影响

#### 2.1.2 催化助剂镍钴摩尔比对催化活性的影响

当  $n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Cu}^{2+})=3:1$  时,PHBA 收率仅为 54.48%,说明该催化剂催化活性不足。反应条件同 2.1.1,考察了催化助剂镍钴摩尔比对 PHBA 收率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着镍的加入,催化剂的催化活性有较为明显的提升,当  $n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Ni}^{2+})=1:0.06$  时,PHBA 的收率达到最大值 67.25%。

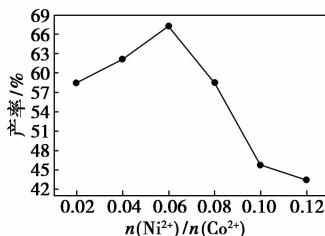


图 3 催化助剂镍钴摩尔比对催化活性的影响

#### 2.1.3 催化助剂锆钴摩尔比对催化活性的影响

反应条件同 2.1.1,考察了催化助剂锆钴摩尔比对 PHBA 收率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,锆的加入使得催化活性显著提高,当  $n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Zr}^{2+})=1:0.005$  时,PHBA 的收率达到 79.15%。但高浓度的锆使得 PHBA 收率有所下降。

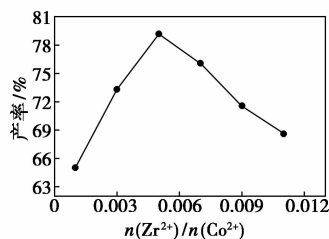


图 4 催化助剂锆钴摩尔比对催化活性的影响

## 2.2 主要反应因素对催化活性的影响

### 2.2.1 反应时间对催化活性的影响

在反应温度为 70℃,甲醇用量为 30 mL, $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{对甲酚})=4:1$ ,通氧量为 40 mL/min 条件下,考察了反应时间对反应的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,当反应时间小于 5 h 时,

PHBA 的产率随时间增大而增大,这是由于:①该反应为自由基反应历程,有一定的诱导期<sup>[16]</sup>;②常压下氧气在反应体系中的溶解以及气液两相充分接触均需要一定的时间。当时间大于 5 h 时,副产物增多造成 PHBA 收率下降。当反应时间为 5 h 时,PHBA 产率达到最大,故选反应时间为 5 h。

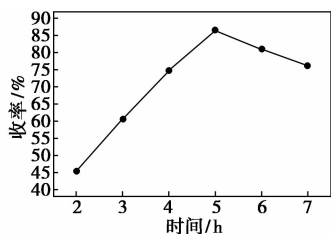


图 5 反应时间对催化活性的影响

### 2.2.2 氢氧化钠与对甲酚摩尔比对催化活性的影响

在反应时间为 5 h,反应温度为 70℃,甲醇用量为 30 mL,通氧量为 40 mL/min 条件下,考察氢氧化钠与对甲酚摩尔比对反应的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,当氢氧化钠与对甲酚摩尔比小于 4 时,随着氢氧化钠用量的增加,目标产物的产率增大;当摩尔比等于 4 时,PHBA 产率达到最大值;当摩尔比超过 4 时,PHBA 收率逐渐减少。这是由于氢氧化钠与对甲酚生成酚钠盐防止苯环被氧化,同时强碱性条件下甲基氧负离子能在甲醇溶剂中稳定性增加,有利于对羟基苯甲醇上的 C 的亲核进攻,增加了 PHBA 的选择性。但是当氢氧化钠浓度过高时,溶液过于黏稠致使传质受阻,PHBA 的收率降低。因此,氢氧化钠与对甲酚适宜摩尔比为 4。

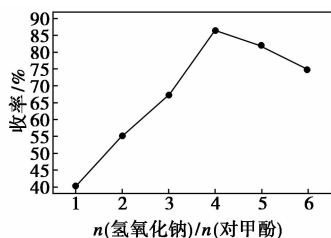


图 6 氢氧化钠与对甲酚摩尔比对催化活性的影响

### 2.2.3 温度对催化活性的影响

在反应时间为 5 h, $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{对甲酚}) = 4:1$ ,甲醇用量为 30 mL,通氧量为 40 mL/min 条件下,考察反应温度对催化活性的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,当反应温度小于 70℃ 时,PHBA 产率随温度增大而增大,温度过低反应速率慢,在较高温度下反应速率增加使得反应完全,生成

更多的 PHBA;当温度大于 70℃ 时,PHBA 的收率随着温度的升高而降低,由于对甲酚氧化反应属于放热反应,目标产物 PHBA 是一种热力学不稳定的化合物,高温容易继续被氧化。故反应的适宜温度为 70℃。

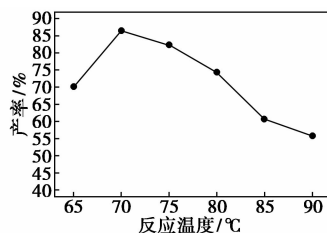


图 7 反应温度对催化活性的影响

### 2.2.4 甲醇用量对催化活性的影响

在反应时间为 5 h,反应温度为 70℃, $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{对甲酚}) = 4:1$ ,通氧量为 40 mL/min 条件下,考察甲醇用量对催化活性的影响,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,当甲醇用量低于 30 mL 时,PHBA 的产率随甲醇用量的增加而增加;甲醇用量为 30 mL 时,该反应的 PHBA 收率达到最大 86.45%;甲醇用量高于 30 mL 时,PHBA 产率逐渐下降。原因是甲醇用量决定反应物的浓度,当甲醇用量较少时,反应体系过于黏稠,从反应物扩散的角度考虑,不利于对甲酚和催化剂表面的充分接触;当甲醇用量较多时,导致反应体系中各反应物的浓度降低,不利于反应的进行。

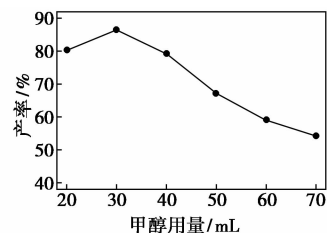


图 8 甲醇用量对催化活性的影响

### 2.2.5 通氧量对催化活性的影响

在反应时间为 5 h,反应温度为 70℃, $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{对甲酚}) = 4:1$ ,甲醇用量为 30 mL 条件下,考察通氧量对催化活性的影响,结果如图 9 所示。由图 9 可以看出,当通氧量小于 40 mL/min 时,PHBA 产率随通氧量增大而增大,因为该反应以氧气为氧化剂,随着通氧量的增加,溶剂中溶氧量逐渐增加,使得 PHBA 产率增加;当通氧量大于 40 mL/min 时,由于通氧量较大,容易诱导 PHBA 的进一步氧化,同时由于部分溶剂被氧气带走,使得反应体系黏稠,不利于反应的进行,造成 PHBA 产率的下降。当通氧

量为 40 mL/min 时, PHBA 产率达到最大, 故适宜通氧量为 40 mL/min。

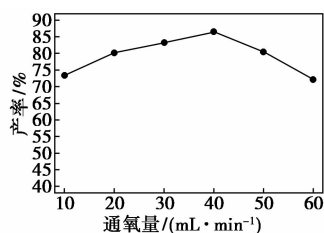


图9 通氧量对催化活性的影响

### 2.3 正交优化实验

在单因素实验基础上, 以 PHBA 的产率为指标, 采用正交试验设计法考察了反应时间、氢氧化钠用量、反应温度、甲醇用量、通氧量 5 个因素对反应收率的影响, 选择五因素四水平正交表  $L_{16}(4^5)$  进行实验, 如表 1 所示, 结果如表 2 所示。经极差分析得因素影响顺序为: 反应时间 > 氢氧化钠用量 > 甲醇用量 > 通氧量 > 反应温度。由正交表优化出的反应条件为:  $A_3B_3C_2D_3E_4$ , 即反应时间为 5 h,  $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{对甲酚}) = 5:1$ , 甲醇用量为 30 mL, 通氧量为 50 mL/min, 反应温度为 75℃。

表1 正交实验因素水平表

水平	因素				
	时间 (A)/ h	温度 (B)/ ℃	甲醇用量 (C)/ mL	$n(\text{氢氧化钠}):$ $n(\text{对甲酚})$ (D)	通氧量 (E)/ (mL·min <sup>-1</sup> )
1	3	65	20	3	20
2	4	70	30	4	30
3	5	75	40	5	40
4	6	80	50	6	50

表2 正交实验设计及结果

因素	时间 (A)/ h	温度 (B)/ ℃	甲醇用量 (C)/ mL	$n(\text{氢氧化钠}):$ $n(\text{对甲酚})$ (D)	通氧量 (E)/ (mL·min <sup>-1</sup> )	收率/ %
1	3	65	20	3	20	65.84
2	3	70	30	4	30	66.87
3	3	75	40	5	40	76.79
4	3	80	50	6	50	79.23
5	4	65	30	5	50	81.81
6	4	70	20	6	40	71.94
7	4	75	50	3	30	57.10
8	4	80	40	4	20	56.37
9	5	65	40	6	30	88.36

10	5	70	50	5	20	86.29
11	5	75	20	4	50	83.13
12	5	80	30	3	40	78.89
13	6	65	50	4	40	50.67
14	6	70	40	3	50	55.66
15	6	75	30	6	20	77.61
16	6	80	20	5	30	78.66
$k_1$	72.183	71.670	74.892	64.373	71.528	
$k_2$	66.805	70.190	76.295	64.260	72.748	
$k_3$	84.167	73.657	69.295	80.888	69.573	
$k_4$	65.650	73.287	68.323	79.285	74.958	
$R$	18.517	3.467	7.972	16.628	5.385	

为进一步验证正交实验优选的工艺条件是否最佳, 按照正交实验得出的最佳工艺条件进行 3 次平行验证实验, PHBA 收率分别为 92.67%、92.72%、92.36%, 平均值为 92.58%。

### 2.4 催化剂循环利用

反应完成后将催化剂分离、回收, 用去离子水洗涤, 600℃ 下焙烧 3 h。考察催化剂重复使用性能, 结果如图 10 所示。重复使用 7 次后, 目的产物的收率仍在 89% 以上。由此可见, 催化剂具有较高的催化活性和重复使用性能。

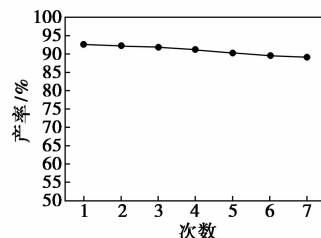


图10 催化剂重复使用性能

### 2.5 催化剂表征

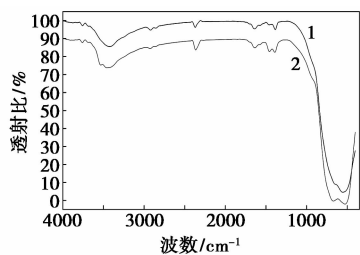
#### 2.5.1 XRD 分析

由催化剂和载体  $\text{TiO}_2$  的 XRD 衍射图可知, 催化剂与载体  $\text{TiO}_2$  的衍射峰型并无明显变化, 从谱图中并未发现负载金属氧化物的特征峰, 这是因为焙烧时载体表面负载的物种之间相互作用, 所生成的物种与载体具有相似的结构。

#### 2.5.2 IR 分析

为进一步研究催化剂的表面特征变化, 对催化剂和载体进行红外分析, 结果如图 11 所示。图 11 中谱线 2 在  $3457.80 \text{ cm}^{-1}$  出现 —OH 的伸缩振动峰<sup>[19]</sup>, 相对于谱线 2, 谱线 1 的 —OH 伸缩振动峰出现在  $3424.01 \text{ cm}^{-1}$ , 发生了红移且峰强度有所减

弱。这是由于金属离子的负载对二氧化钛晶型结构、晶粒尺寸以及表面状态等有所影响,导致二氧化钛表面羟基的种类和结构有所变化。400 ~ 600  $\text{cm}^{-1}$  是 Ti—O—Ti 键弯曲振动吸收带引起的,金属离子的掺杂使得 Ti—O—Ti 键弯曲振动峰分裂程度减弱且位置有所偏移,这是由于金属离子高度弥散在二氧化钛表面,并作为成核粒子的聚集中心。结果表明,负载的金属离子已经分散在  $\text{TiO}_2$  载体表层中。



1—催化剂;2— $\text{TiO}_2$

图 11 催化剂和  $\text{TiO}_2$  的红外光谱图

### 3 结论

以钴铜为主催化剂,镍钴为助催化剂, $\text{TiO}_2$  为载体,用浸渍法制备一系列负载型催化剂,通过氧化反应确定了催化剂各物质的最佳组成,即  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Cu}^{2+}) = 3 : 1$ ,  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Ni}^{2+}) = 1 : 0.06$ ,  $n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Zr}^{2+}) = 1 : 0.005$ ,并用 XRD、IR 等手段进行了表征。通过单因素及正交实验探讨了诸因素对该氧化反应的影响,优化了该氧化条件,最佳的氧化条件为:反应时间为 5 h,反应温度为  $75^\circ\text{C}$ ,甲醇用量为 30 mL,  $n(\text{氢氧化钠}) : n(\text{对甲酚}) = 5 : 1$ ,通氧量为 50 mL/min。实验结果表明,以对甲酚计,在常压 PHBA 的平均收率为 92.58%。催化剂重复使用 7 次后,PHBA 的收率仍高达 89.12%。制备催化剂在常压下对于对甲酚的催化氧化反应具有较高的催化活性和重复性。

### 参考文献

[1] Gao Z H, Shao Y J, Wang S P, *et al.* The effect of different resin supports on activity and stability of Co catalyst for the oxidation of *p*-cresol to *p*-hydroxybenzaldehyde[J]. Applied Catalysis A-General, 2001, 209(1/2): 27–32.

[2] Barton B, Logie C, Schooness B, *et al.* Practical process for the air oxidation of cresols: Part A. Mechanistic investigation[J]. Organic Process Research & Development, 2005, 9(1): 62–69.

[3] 王泽民, 祝晓春. 合成对羟基苯甲醛的工艺研究进展[J]. 江西

化工, 1992, (2): 36–38.

[4] 王浩俨, 顾小航, 高永健, 等. 对羟基苯甲醛的合成[J]. 化学研究, 1998, 9(4): 50–52.

[5] 刘玉敏, 朱凯征, 刘社田, 等. 对甲酚液相氧化合成对羟基苯甲醛的研究[J]. 精细石油化工, 1997, (6): 22–24.

[6] 崔志娉, 邵雅静, 高正虹, 等. 对甲酚催化氧化制备对羟基苯甲醛[J]. 天津大学学报, 1998, 31(6): 783–787.

[7] 刘常坤, 邝生鲁. 对羟基苯甲醛合成工艺的改进[J]. 精细化工, 1994, 11(4): 57–59.

[8] Kshirsagar V S, Garade A C, Patil K P, *et al.* Liquid phase oxidation of *p*-cresol over cobalt saponite[J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(6/7): 784–788.

[9] Kshirsagar V S, Garade A C, Patil K P, *et al.* Heterogeneous Cobalt-saponite catalysis for liquid phase air oxidation of *p*-cresol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(21): 9423–9427.

[10] Rode C V, Sonar M V, Nadgeri J M, *et al.* Selective synthesis of *p*-hydroxybenzaldehyde by liquid-phase catalytic oxidation of *p*-cresol[J]. Organic Process Research & Development, 2004, 8(6): 873–878.

[11] Kshirsagar V S, Nadgeri J M, Tayade P R, *et al.* Reaction kinetics of liquid phase air oxidation of *p*-cresol to *p*-hydroxybenzaldehyde[J]. Applied Catalysis A-General, 2008, 339(1): 28–35.

[12] Rode C V, Kshirsagar V S, Nadgeri J M, *et al.* Cobalt-salen intercalated montmorillonite catalyst for air oxidation of *p*-cresol under mild conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(25): 8413–8419.

[13] Jha A, Patil S H, Solanki B P, *et al.* Reduced graphene oxide composite with oxidizable Manganese/Cobalt mixed oxide for *p*-cresol oxidation using molecular oxygen[J]. Chempluschem, 2015, (80): 1164–1169.

[14] Wang F, Yang G Y, Zhang W, *et al.* Oxidation of *p*-cresol to *p*-hydroxybenzaldehyde with molecular oxygen in the presence of CuMn-oxide heterogeneous catalyst[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2004, 346(6): 633–638.

[15] Zhang Y B, Wang D Q, Miao Z Z, *et al.* Synthesis of *p*-hydroxybenzaldehyde by liquid-phase catalytic oxidation of *p*-cresol over PVDF modified cobalt pyrophosphate[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2013, 29(2): 319–323.

[16] 刘俊峰, 易平贵. 间甲酚催化氧化合成间羟基苯甲醛[J]. 中国矿业大学学报, 2000, 29(5): 550–552.

[17] 王社宁. 对甲基苯甲醛合成及分离方法研究与装置工艺改造[D]. 北京: 中国石油大学, 2009.

[18] 毛洪涛. 对甲酚液相催化氧化制备对羟基苯甲醛[D]. 安徽: 安徽理工大学, 2011.

[19] 赵丽萍. Ce 及 Ce-Zn 共掺杂二氧化钛薄膜的制备及光催化性质的研究[D]. 河北: 燕山大学, 2013. ■