邻苯二酚和对苯二酚合成技术进展

姜　红,卢长娟,陈日志,金万勤
(南京工业大学化学化工学院材料化学工程国家重点实验室,江苏 南京 210009)

摘要:综述了国内外邻、对苯二酚传统生产工艺和清洁生产工艺的研究进展,着重介绍了TS-1分子筛催化-膜分离耦合制备苯二酚新工艺,并对其技术发展做了展望。

关键词:邻苯二酚;对苯二酚;苯酚;羟基化;膜分离
中图分类号:TQ243.12;O643.32　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:0253-4320(2009)04-0031-06

Advances in synthetic methods of hydroquinone and pyrocatechol

JIANG Hong, *LU Chang-juan*, *CHEN Ri-zhi*, *JIN Wan-qin*
(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The development of traditional and clean synthetic methods of catechol and hydroquinone at home and abroad are reviewed in this paper. The hydroxylation of phenol through the process of coupling the TS-1 sieve-catalysis and the membrane separation is highlighted. The development trend of the synthetic process is also forecasted.

Key words: hydroquinone; catechol; phenol; hydroxylation; membrane separation

邻、对苯二酚是重要的有机化工原料,用途广泛。其中,邻苯二酚是重要的精细化工原料,广泛用于农药、医药、香料、染料、感光材料及橡胶等行业[1];对苯二酚主要用于制取黑白显影剂、蒽醌染料和偶氮染料、合成气脱硫工艺的催化剂、橡胶和塑料的防老剂单体阻聚剂、食品及涂料清漆的稳定剂和抗氧化剂、石油抗凝剂等[2]。随着苯二酚市场需求量的增加,与其相关的工艺、催化剂开发备受关注。最近,一些研究者对苯二酚的工艺、催化剂开发进行了综述[3-6]。目前,关于苯二酚催化剂的研究主要集中在合成以及性能评价方面,而与其工业应用密切相关的催化剂与产品分离问题鲜有涉及。

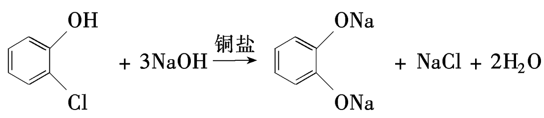
本文对邻、对苯二酚的生产和需求状况,邻、对苯二酚传统生产工艺和清洁生产工艺进行了讨论,综述了各工艺所用催化剂的研究进展,重点介绍了TS-1分子筛催化-膜分离耦合制备苯二酚新工艺。

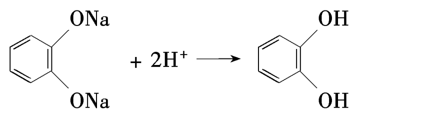
1　传统生产工艺

传统的生产方法基本上是生产单一邻苯二酚或对苯二酚产品。

1.1　苯酚氯化水解法生产邻苯二酚

苯酚氯化水解法[7]是较为经典的生产方法,该法以苯酚为原料,在有机溶剂中,经氯化、水解、酸化获得成品,是最早实现工业化的一种合成方法。由于苯环上的氯碱解成羟基是一个比较困难的反应,而且它的邻位又有一个羟基,因此必须在高温及催化剂存在下反应。常用催化剂有Cu、$CuCl_2$、CuO、$CuSO_4$等,其主要反应过程可用式(1)、式(2)表示。


(1)


(2)

此法原料便宜易得,工艺流程短,设备少,水解率较高;但氯化反应需要高压设备,操作要求苛刻,且副产大量的对氯苯酚,目前工业上已不采用此法。

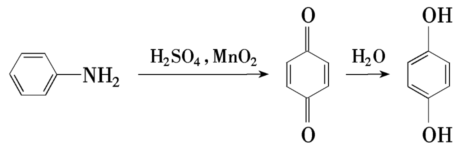
1.2　苯胺氧化法生产对苯二酚

目前我国大部分生产厂家仍沿用苯胺氧化法[8],这是对苯二酚最早的生产方法,至今已有70多年的历史。该法反应过程为:在硫酸中(<10℃)将苯胺用MnO_2(软锰矿)或重铬酸钠氧化成苯醌,然后在水中用Fe粉将其还原得对苯二酚,经过滤、脱色、结晶、干燥得对苯二酚成品。其反应过程如

收稿日期:2008-11-21
基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2009CB623406);国家自然科学基金资助项目(NNSFC,20636020);江苏省自然科学基金资助项目(BK2006722);江苏省“六大人才高峰”资助项目

作者简介:姜红(1985-),女,硕士生;金万勤(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事膜材料及膜制备、膜反应的研究,通讯联系人,025-83172266,wqjin@njut.edu.cn。

式(3)。



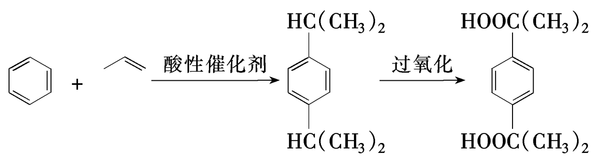
(3)

苯胺氧化法是传统的对苯二酚生产工艺之一，因而研究者们从未间断对该工艺的研究。较早的用于氧化的方法包括用无机氧化剂(如高锰酸钾、二氧化锰和氧化铅)或用氧在催化剂的存在下氧化苯酚。但是氧化剂昂贵，需要处理或再生还原化合价态的金属。胡玉才等[9]以苯酚为原料，以铜盐和钠盐为催化剂，研究了用气相氧化合成苯醌、用铁粉还原苯醌制对苯二酚的两步法工艺。美国通用电气公司[10]将苯酚在可与水混溶的溶剂中，用氧气或含氧气体混合物，在含铜催化剂(卤化物盐和铜盐的混合物或卤化物盐和铜盐的复盐)和促进剂的存在下，氧化形成苯醌化合物，经还原制得对苯二酚。

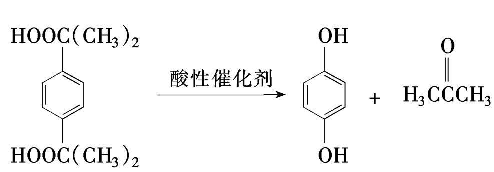
苯胺氧化法工艺成熟、反应容易控制、收率及产品纯度高。以苯胺计，对苯二酚的总收率约 88%；但原料消耗高，副产大量的硫酸锰、硫铵废液和铁泥，污染环境。由于料液中的稀硫酸对设备的腐蚀，设备费用高。此外，锰资源回收利用率低，国外基本上已淘汰此法。

1.3　对二异丙苯氧化法生产对苯二酚

20 世纪 60 年代美国 Signal 公司开发了对二异丙苯过氧化法[11]，并于 70 年代工业化。此法在酸性催化剂磷酸硅藻土或 $AlCl_3$ 作用下，由苯与丙烯进行 Friedel-Crafts 烷基化反应合成二异丙苯，分离出对位异构体，使间位异构体转化为对位异构体，把分出的对二异丙苯过氧化生成二异丙基过氧化物，然后在酸性催化剂下裂化为对苯二酚与丙酮，所得产物进行中和、萃取、分离、提纯、真空干燥后得成品。其反应过程如式(4)、式(5)。



(4)

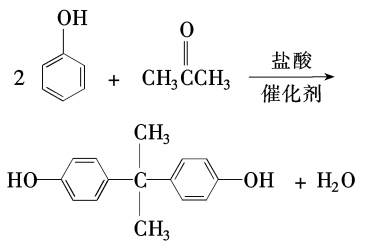


(5)

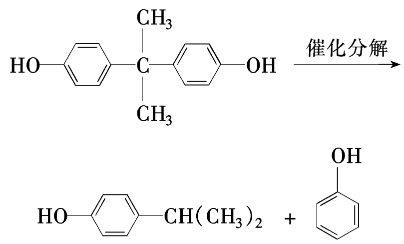
工艺中还可用铈络合物和硅铝酸盐作催化剂。北京石油化工学院等[12]在对二异丙苯中加入适量的铈络合物作催化剂，在过氧化物存在下进行空气氧化制备对二过氧化氢二异丙苯。中国石油化工股份有限公司等[13]介绍了一种合成对二异丙苯的催化剂。这种催化剂含有 20% ~ 90%、SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 18 ~ 200 的结晶硅铝酸盐和 10% ~ 80% 的粘结剂，具有二异丙苯选择性高且对二异丙苯选择性好的特点。此法工艺成熟，与苯胺氧化法相比具有总成本低(比苯胺法约低 30%)、污染小等优点。以对二异丙苯计，对苯二酚收率为约 80%；但副产物多，且成分复杂，使得产物分离较困难。

1.4　苯酚和丙酮法生产对苯二酚

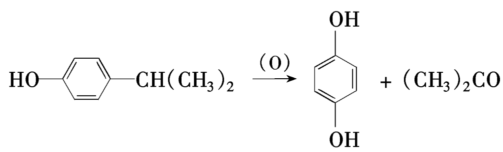
苯酚和丙酮用盐酸催化反应生成双酚 A，然后在碱性催化剂作用下催化分解为对异丙基苯酚和苯酚，对异丙基苯酚氧化生成对苯二酚和丙酮。该法没有副产物，副产物苯酚和丙酮返回制取双酚 A。反应式如式(6) ~ (8)。



(6)



(7)



(8)

目前，国内外主要采用改性离子交换树脂[14]作为催化剂，但改性树脂存在易中毒、强度差等缺点，因此，人们一方面立足于树脂的改性工作，另一方面着手寻找更优的催化剂。近年来分子筛[15]、杂多酸及其盐类[16]、自主合成固体酸[17]以及离子液体[18]等新型催化剂应用于双酚 A 反应取得了较好的效果，但除了杂多酸催化剂外，其他还处于实验室阶段。

该工艺路线比较合理和理想，比经典的苯胺二氧化锰氧化法优越，不产生“三废”，反应生成的中间体都可以循环使用，收率高，但是对异丙基苯酚易于聚合，缺乏竞争力[19]。

以上传统方法中邻、对苯二酚的收率低，生产规

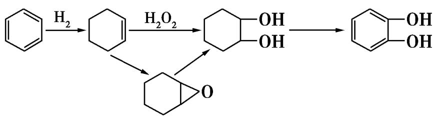
模小,环境污染严重,在国外已经被淘汰。

2　清洁合成工艺

近年来,国内外出现了新的邻、对苯二酚合成方法,其中具有代表性的是环己二醇脱氢法和苯酚羟基化法,这 2 种方法的共同特点是清洁性,符合绿色化工环保要求。

2.1　环己二醇脱氢法

此法是莫斯科勃金石油化学和煤气工业研究所于 20 世纪 70 年代开发成功的,具有工业前景。具体过程为:首先苯部分催化加氢得到环己烯,再将环己烯用双氧水氧化制得 1,2-环己二醇或者将环己烯先氧化成 1,2-环氧环己烷,再水解成 1,2-环己二醇,最后将 1,2-环己二醇催化脱氢制得邻苯二酚。工艺路线如式(9)。



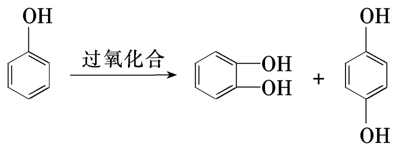
(9)

环己二醇脱氢法的关键是脱氢催化剂的选择。从 20 世纪 70 年代开始,日本、前苏联以及中国的一些学者对环己二醇脱氢制备邻苯二酚所用脱氢催化剂进行了大量研究。贵金属 Pd 和 Ni 在环己二醇脱氢反应中起很重要的作用,是优良的脱氢反应催化剂的活性组分。以 Pd 为活性组分(Pd 合金类催化剂和负载型 Pd 催化剂)的催化剂体系已被大量研究。Sarylova 等[20]制备了一系列 Pd 合金类催化剂,发现对不同的 Pd-M(Ni、Ti、Cu、Rh)催化剂,环己二醇的脱氢反应有很大差异。此后该类合金催化剂的研究未见报道,大多数研究集中在负载型 Pd 催化剂上,尤以 Pd/C 为主。Ni 催化剂作为良好的脱氢催化剂用于环己二醇脱氢反应时主要以负载型催化剂的研究为主,如 Ni/C、Ni/SiO_2、Ni/硅藻土等。马丹丹等[21]采用浸渍法制备了一系列 Ni-Na/硅藻土催化剂,考察了活性组分 Ni 含量、助剂、载体、浸渍方式等因素对催化剂活性、选择性的影响。以硅藻土为载体,活性组分 Ni 质量分数 30%,助剂 Na 质量分数 1% ~ 2%,采用分步浸渍制备 Ni-Na/硅藻土催化剂效果最好,环己二醇转化率可达 100%,邻苯二酚选择性可达 96.7%。环己二醇脱氢催化剂除使用 Pd 和 Ni 催化剂外,还有 Pt、Ru、Cu-Ni-Co 等。近年来聚合物催化剂正日益受到人们的关注。Gupta 等[22]成功制备了聚合物负载的 N,N'-双(2-羟基苯基甲基甲酮)水合肼 Schiff 碱合铁(Ⅲ)、铜(Ⅱ)、锌(Ⅱ)配合物。研究表明 Schiff 碱合铁(Ⅲ)配合物的活性高于铜(Ⅱ)和锌(Ⅱ),目的产物邻苯二酚和环己烯的收率决定于聚合物支撑体和催化剂的类型。

环己二醇脱氢制邻苯二酚工艺操作简单,适宜连续生产,产品纯度高,“三废”较少,但是原料难得。

2.2　苯酚羟基化法

20 世纪 70 年代以后,日本、意大利、法国等先后用苯酚羟基化法生产邻苯二酚。苯酚羟基化法是在常压下以苯酚为原料,经过氧化物氧化,生成邻、对苯二酚,其反应温度根据不同催化剂来确定。其反应过程如式(10)。



(10)

该法原料便宜易得,与传统方法相比,克服了规模小、反应过程“三废”多等缺点。20 世纪 70 年代后期,苯酚过氧化氢羟基化法在法国、意大利和美国等国家实现了工业化生产,主要的生产工艺路线有 Rhone Poulenc 法[23-25]、Ube 法[26]、Brichima 法[27-29]和 Enichem 法[30]。其主要工艺条件与指标具体如下。

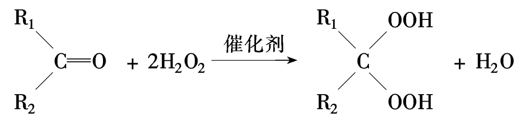
表 1　苯酚过氧化氢法工艺条件和指标

方法	催化剂	苯酚转化率/%	苯二酚选择性/%	邻/对比
Rhone-Poulenc	H_3PO_4/$HClO_4$	5	90	1.5:1
Ube	酮/酸	≤5	90	1.5:1
Brichima	Fe(Ⅱ)/Co(Ⅱ)	10	80	2:3
Enichem	TS-1	25	90	1:1

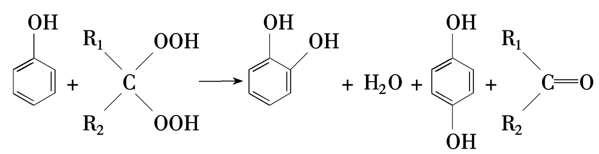
根据反应用到的氧化剂不同,苯酚羟基化法又可以细分为苯酚过氧酸(或过氧酮)氧化法和苯酚过氧化氢羟基化法。

2.2.1　苯酚过氧酸(或过氧酮)氧化法

过氧酸法[31]首先需制备过氧酸,然后再与苯酚反应生成邻苯二酚和对苯二酚的混合物,分离后即得所需产品。过氧酸的制备和苯酚羟基化可分别进行,这使得生产过程更加安全。但该法的转化率不能偏高,否则会生成大量焦油使产率降低。具体过程如式(11) ~ (12)。



(11)



(12)