

对枯基酚合成工艺

周 群* 张 辉

欧阳利华

(哈尔滨理工大学 128 信箱 哈尔滨 150080)

(河北省冶金工业学校 石家庄)

关键词 α -甲基苯乙烯, 苯酚, 对枯基酚, 合成

α -甲基苯乙烯是异丙苯法合成苯酚、丙酮的副产物, 以它为原料生产用途广泛的精细化工原料——对枯基酚是 α -甲基苯乙烯综合利用的一个重要途径. 国外从 80 年代初开始对枯基酚的合成工艺进行研究^[1]. 其主要方法是在强酸, 大孔阳离子交换树脂, 酸性白土等酸性催化剂存在下, 苯酚直接与 α -甲基苯乙烯反应得到对枯基酚^[2~5]. 由于 α -甲基苯乙烯本身的二聚, 邻位取代及二取代等副反应的存在, 对枯基酚的收率一直在 80% 左右. 选择合适的工艺条件提高对枯基酚的收率是对枯基酚生产中的一个重要课题. 本文的目的是在选择合适工艺条件的基础上, 确定一条可用于工业化生产的对枯基酚合成的工艺路线.

α -甲基苯乙烯、苯酚: 哈尔滨市华宇有限公司生产, 纯度分别为 99.8% 和 99.9%. DK-002, 大孔阳离子交换树脂, 天津南开大学树脂厂生产. 市售分析纯浓硫酸.

普通白土在浓盐酸中回流 2 h, 冷却滤除盐酸, 用蒸馏水洗至中性, 120 °C 烘干, 300 °C 活化 2 h.

甲苯 100 mL, 浓硫酸 50 mL, 混合后加热至 100 °C 反应 6 h, 冷却过滤, 滤除未反应的甲苯, 用水重结晶得白色固体混合甲基苯磺酸, 干燥备用.

对枯基酚及副产物含量用 GC-9A 气相色谱仪分析.

一定量的苯酚置于反应器中加热, 加入催化剂, 搅拌滴入 α -甲基苯乙烯. 用薄层层析技术检验 α -甲基苯乙烯转化量. 反应结束后除去催化剂, 减压蒸馏, 收集 200 ~ 220 °C 馏分 (4 ~ 6.7 kPa) 为粗的对枯基酚.

将一次蒸馏得到的粗对枯基酚置于蒸馏瓶中, 减压至 6.7 kPa, 一定温度下通入水蒸汽蒸馏, 一定时间后停止通水蒸气, 继续蒸馏脱水直到无水蒸出为止, 由此得到精制对枯基酚.

将粗或精制对枯基酚置于蒸馏瓶中, 加热至 70 °C, 加入石油醚 (60 ~ 90 °C), 直至对枯基酚全部溶解, 冷却析出晶体, 过滤, 用冷石油醚洗涤滤并、真空干燥器中干燥得结晶对枯基酚.

结果与讨论

为考查不同催化剂对反应的影响, 选用了大孔阳离子树脂、硫酸、酸性白土、混合甲基苯磺酸等 4 种常用催化剂. 结果表明在相同条件下, 不同的催化剂对 α -甲基苯乙烯的转化率、对枯基酚、 α -甲基苯乙烯二聚体及邻或二取代枯基酚的产率影响不同. α -甲基苯乙烯的转化率以酸性白土、混合甲基苯磺酸为催化剂时最高 (98%), 但酸性白土使二取代产物的收率增加 8%, 而以大孔阳离子树脂和硫酸催化时转化率较低 (分别为 95% 和 93%), 大孔阳离子树脂给出更高的二取代产物 (17%).

4 种催化剂给出的 α -甲基苯乙烯的二聚体收率相近(约 2%), 对枯基酚收率以混合甲基苯磺酸为最高(92%), 其余依次为酸性白土(88%), 硫酸(85%), 大孔阳离子交换树脂(75%)。

在对枯基酚的合成反应中苯酚与 α -甲基苯乙烯的摩尔比是决定二聚及二取代反应的关键因素, 摩尔比的增大有利于对枯基酚的生成。在实际反应过程中, 增加投料比(苯酚/ α -甲基苯乙烯)和 α -甲基苯乙烯的投料时间都可以增加反应的摩尔比, 但投料比的增加会减小工业生产中设备体积利用率, 增加能量消耗, 而投料时间的增加则减少设备的时间利用率。选择合适的投料比及投料时间可提高工业生产的经济效益, 表 1 是投料比及投料时间对反应的影响。

表 1 投料比及投料时间对反应的影响

$n(\text{苯酚})/n(\alpha\text{-甲基苯乙烯})$	投料时间/h	对枯基酚收率/%	二取代及二聚体收率/%
3/1	4	89	8
	6	92	6
2/1	4	86	11
	6	87	9
1.2/1	8	91	8
	6	84	12
	8	88	9
	10	93	6

反应温度为 70℃, 投料后反应 2 h。

实验结果表明(表 1), 增加苯酚与 α -甲基苯乙烯的投料比有利于提高对枯基酚的收率。延长投料时间使滴入的 α -甲基苯乙烯迅速与过量的苯酚反应, 使其始终处于较低的浓度, 抑制其二聚和二取代反应, 可提高对枯基酚的产率。由于增加苯酚与 α -甲基苯乙烯的投料比会增加回收苯酚的能量消耗及降低设备体积利用率。故采用较小的投料比, 适当延长投料时间来控制副反应是经济可行的。所以选定苯酚与 α -甲基苯乙烯摩尔比为 1.2/1, 投料时间 10 h。

从表 2 可见, 反应温度的升高不但加快主反应, 同时副产物也增加。而副产物主要是 α -甲基苯乙烯的二聚体。如在 100℃反应 10 h, 15%的副产物中约有 10%的 α -甲基苯乙烯的二聚体, 而在 70℃反应 10 h 二聚体收率只有 2%。显然在 100℃进行反应只是加速了 α -甲基苯乙烯的二聚反应, 对对枯基酚的收率影响不大, 选定对枯基酚的最佳反应温度为 70℃。

表 2 反应温度的影响

反应温度/℃	反应时间/h	α -甲基苯乙烯转化率/%	对枯基酚收率/%	副产物收率/%
52	10	65	62	3
70	10	99	93	6
100	10	98	83	15

经一次蒸馏得到的粗对枯基酚(200~220℃, 6.67 kPa)的熔点为 65~68℃, 纯度为 85%~90%, 含未反应苯酚, α -甲基苯乙烯, 二聚体等杂质 10%~15%。这些杂质的沸点均低于对枯基酚, 在低于对枯基酚沸点的温度和压力下, 可以用减压水蒸汽蒸馏方法除去。表 3 是减压水蒸汽蒸馏的温度及蒸馏时间对对枯基酚收率及纯度的影响。

实验数据表明, 水蒸汽蒸馏温度与时间对对枯基酚的纯度及产率有很大的影响, 温度增加, 可以缩短蒸馏时间, 但产品损失加大, 而低温蒸馏时间太长, 影响生产效率, 同时也加大蒸馏损失。从表中数据看, 140℃、3 h 蒸馏产品纯度可达 99%。故合适的蒸馏精制条件为 6.67 kPa、140℃、3 h。

经水蒸汽蒸馏处理的对枯基酚是熔融状态急冷的结晶, 由于分子不对称及空间位阻效应, 产品熔点较低, 为解决这一问题, 同时考虑到重结晶可以减少纯化时间, 故采用石油醚重结晶提纯对枯基酚。

表 3 温度和时间对对枯基酚纯度的影响

蒸馏温度/℃	蒸馏时间/h	对枯基酚纯度/%	对枯基酚收率/%	熔点/℃
120	1	92	95(96.7)	67~69
	2	94	91(94.7)	68~71
	3	95	89(93.8)	69~72
	4	96	88(92.7)	69~72
140	1	95	88(93.8)	69~71
	2	97	84(91.8)	70~72
	3	99	79(89.9)	71~73
160	1	98	81(90.8)	70~72
	2	99	78(89.9)	71~73
	3	>99	74(89.9)	72~73

工作压力为 6.67 kPa 对枯基酚起始浓度为 89%，表中括号数据为理论收率。

实验表明, 重结晶法提纯对枯基酚的收率高于水蒸汽蒸馏法, 含量 89%的粗对枯基酚经两次重结晶就可得到纯度 99%以上的产品, 收率在 85%以上, 而蒸馏法纯度达到 99%时, 收率一般只有 74%~79%, 如果考虑到重结晶方法工艺上的复杂性, 可先在 120℃下水蒸汽蒸馏 1 h, 得 92%的粗产品, 然后再一次重结晶可得到含量 99%以上的纯品, 收率在 85%以上。

它另一优点是产品外观较好, 为洁白晶体粉末, 熔点 72~74℃也比只采用水蒸汽蒸馏提纯的产品更接近理论值(74~75℃)。

参 考 文 献

1 Zieborak Z, Rutajezak W, Kowalska H. *Chem Stosowana*, 1982 3~4: 341
2 Chardhre B, Shama M M. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30: 227
3 Monte S J, Sugeman G. USP 4102862 1978
4 Kissiger G M. USP 5185475, 1993
5 Davit W R. USP 5091058 1992

The Synthesis of Paracumyl Phenol

Zhou Qun^{*}, Zhang Hui

(Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080)

Ouyang Lihua

(Hebei Technical Secondary School of Metallurgical Industry, Shijiazhuang)

Abstract α-Methylstyrene is reacted with phenol, in the presence of paratoluene sulfonic acid as a catalyst, to prepare paracumyl phenol. The effects of the reaction conditions, such as the molar ratio of phenol to α-methylstyrene, feeding rate of the α-methylstyrene, reaction temperature, and reaction time, are examined. Steam-distillation and re-crystallization are combined to achieve the optimum purification of the reaction product.

Keywords α-methylstyren, phenol, paracumyl phenol, synthesis