

苯甲酸催化氧化制苯酚工艺

丁国华

(桂林工学院材料工程系 541004)

摘要 对苯甲酸液相催化氧化制苯酚的工艺进行了研究,包括主催化剂与助催化剂配比,催化剂失活后除焦油再利用,苯酚的精制等。确定最佳工艺条件为:镁盐与铜盐的摩尔比为0.5:1~3:1,平均每小时苯甲酸转化率为29%,苯酚选择性为90%。

关键词 苯甲酸;苯酚;催化氧化

分类号 TQ243.12; TQ016.1*

苯酚是一种重要的有机化工原料,主要用于树脂,医药,合成纤维,农药,染料等。苯酚的基本来源有8种途径,其中7种是合成方法生产,另一种是从煤焦油或石油馏分中得到的天然苯酚。后者来源极少,而在工业合成苯酚的方法中,6种以苯为原料,1种以甲苯为原料^[1~7]。

甲苯法制苯酚由两步组成,甲苯先氧化成苯甲酸,苯甲酸进一步氧化转变成苯酚。甲苯氧化制苯甲酸的生产技术在国内外已相当成熟。我国就有14家生产苯甲酸的工厂。本文提出的为苯酚生产的另一种方法。

1 实验步骤

在1000 mL的三颈瓶中,加入700 g工业级苯甲酸,一定量的催化剂,分别加热反应瓶和分离柱,预热空气,加热使水产生蒸汽。当反应瓶中温度升到190℃时,开始通入经预热的空气,尾气接流量计观察通入量的多少。20 min后,停止通空气,开始通水蒸气。分离柱温度保持在100℃左右,以避免苯甲酸蒸出。通水蒸气的过程中,有酚-水共沸物流出,经过冷凝,进入分液漏斗中,渐渐分层。上层是含酚的水,下层是含水的酚。20 min后,停止通水蒸气,改通入空气,如此交替,每隔20 min,切换一次。反应瓶温度保持在190~250℃。反应停止后,将水和酚分开,得到粗苯酚。在粗苯酚中加入一定量的甲苯。甲苯,苯酚,水并不形成三元共沸,而甲苯-水共沸点是84.1℃,苯酚-水共沸点是99.52℃。选用甲苯作为恒沸剂,除去水,减压精馏。精制的苯酚达到国家工业一级品的指标。

当反应馏出物由浑浊变为澄清时,表明催化剂已被焦油复盖而失活,停止反应。将反应瓶中的混合物倒入研钵中,冷却,研成粉末,置于分液漏斗中,加入等体积的甲苯和水,加热搅拌,静置分层。甲苯相中含有焦油,呈墨绿色,以及少量的苯甲酸;水相含有催化剂和苯甲酸。苯甲酸和催化剂回收循环使用。

* 1998-12-16收稿,1999-01-14改回。

作者简介:丁国华,男,1969年出生,硕士,讲师,应用化学专业。

2 实验结果与讨论

每次实验苯甲酸 700 g。考察了主催化剂、助催化剂的用量及反应时间与苯甲酸转化率、苯酚选择性及收率的关系，结果（表 1）表明：

表 1 反应因素对反应的影响

Table 1 Effect of reaction factors on the reaction

苯甲酸/g	铜盐/g	镁盐/g	反应时间/h	产率/%	转化率/%	选择性/%	收率/%
700	56	28	3	82.7	26.14	82.68	21.61
700	56	28	8	94.15	33.14	94.14	31.2
700	56	56	10	96.94	23.64	96.92	22.9
700	112	28	12	93.76	53.86	93.76	50.5
700	112	28	13	79.07	72.29	79.07	57.2

- (1) 主催化剂、副催化剂。镁盐与铜盐的摩尔比在 0.5:1~3:1 之间为宜。镁盐过量，大量块状物生成，对反应不利。若不加镁盐，焦油生成速度快，催化剂很快失活。
- (2) 搅拌有利于反应物充分混和，提高反应效率。
- (3) 温度的控制非常重要。铜盐和苯甲酸必须在 190℃以上才发生反应，生成苯甲酸铜，后者在 240℃时，分解变成苯酚的前体和苯甲酸亚铜。
- (4) 水蒸汽及通入量。水蒸汽使苯甲酸苯酯或苯甲酰水杨酸发生水解，最终生成苯酚。水蒸汽通入量要控制，过大，对后续精制苯酚不利，脱水耗费时间和能源；过小，水解不充分，不利正常反应。
- (5) 空气通入平稳连续。通入量要平均。过大，会使反应物冲出；过小，反应速度慢。
- (6) 平均 1 h 苯甲酸转化率达到 29%，苯酚选择性达到 90%。达到了国际工业化生产平均每小时苯甲酸转化率 28%，苯酚选择性 88%的水平。

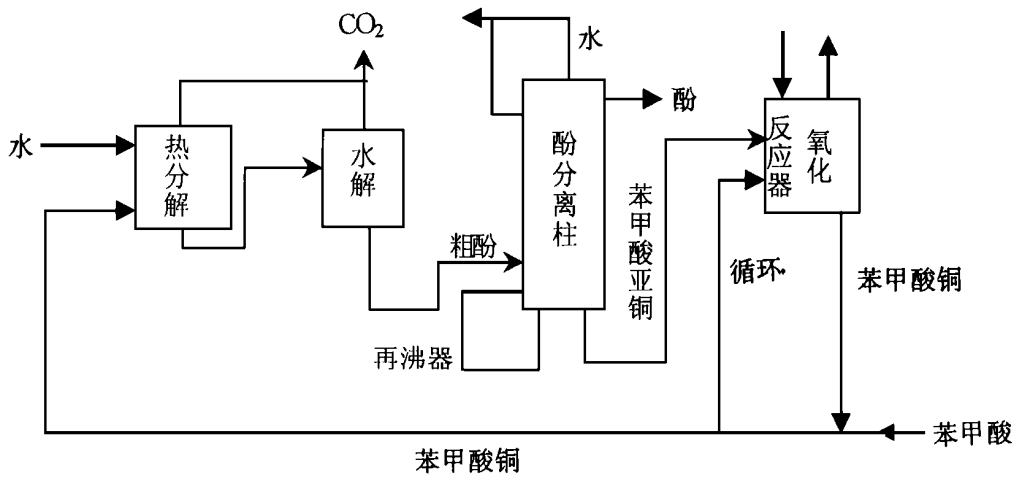


图 1 苯甲酸氧化制苯酚工艺流程示意图

Fig. 1 Process chart for oxidation of benzoic acid to phenol

3 工艺研究

苯甲酸氧化制苯酚工艺流程见图 1，苯甲酸在加入铜盐催化剂和某些助催化剂后，进入氧化反应器中，直接与空气接触进行反应。生成的苯甲酸铜热分解放出 CO_2 ，接着水解生成粗苯酚，进入酚分离柱中可得到精制的酚。未反应的苯甲酸可回收循环使用。除去焦油后催化剂也可回收使用。

该工艺简单，成本低，具有开发前景。湖南大学吴鑫干教授和笔者的实验室小试研究成果已于 1996 年 5 月通过鉴定。目前，正与湖南化学试剂厂联合进行中试。

参 考 文 献

- 1 E. G. Hancock 主编 苯及其工业衍生物. 穆光照, 柯云清译. 北京: 化学工业出版社. 1982. 375 ~ 393
- 2 吴鑫干, 丁国华. 甲苯氧化制苯酚工艺及经济评价. 现代化工. 1996, 16 (5): 40 ~ 43
- 3 Kroon, Johannes Augustinus Buijs. Eur. Pat. Process for removal of tar in a phenol preparation process. 1994 0853835A1
- 4 Ghomde A K, Chipakatti S V, Sharma M M. Kinetics of oxidation of cuprous benzoate/toluate in benzoic/toluic acid melts. Chem. Eng. Sci., 1981, 36: 1227
- 5 Gelbein A B, Nislick A S. Make phenol from benzoic acid. Hydro. Prog. 1978, 11: 125
- 6 Kaeding W W, Robert O Lindblom, Robert G Temple. Air Oxidation of Aromatic Acids Ind. Eng. Chem., 1961, 53: 805
- 7 李树荫, 李晓坤. 国内外苯酚生产概况及市场预测. 辽宁化工. 1995, (6): 9

PROCESS STUDY ON THE CATALYST OXIDATION OF BENZOIC ACID TO PHENOL

Ding Guohua

(Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology)

Abstract This paper deals with process for the liquid—phase catalyst oxidation of benzoic acid to phenol, including ratio of catalyst to co—catalyst, removal of tar and refinery of phenol. The most suitable conditions for the reaction are as follows: the molar ratio of Mg to Cu 0.5 : 1 ~ 3 : 1. The results show 29% benzoic acid conversion with 90% phenol selectivity hour/per. The process is simple with a low production cost and bright prospect.

Key words benzoic acid; phenol; catalyst oxidation