



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102219650 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 19

(21) 申请号 201110105938. 6

(22) 申请日 2011. 04. 27

(71) 申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市鼓楼区新模范马  
路 5 号

(72) 发明人 孔岩 张颖杰 孙庆林 沈欢

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任  
公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51) Int. Cl.

C07C 39/08 (2006. 01)

C07C 37/60 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种室温水溶液中苯酚羟基化制备苯二酚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种室温水溶液中苯酚羟基化制备苯二酚的方法；由于室温下苯酚水溶性较差（质量浓度不到 10%），使得以水为溶剂室温苯酚羟基化制备苯二酚反应无法在高浓度下进行。本发明的具体步骤如下：室温下将一定浓度计算量苯酚加入水中（苯酚不能完全溶解），然后分别加入一定量阴离子表面活性剂直至苯酚全部溶解，接着依次加入催化剂  $B_{0.01}Cr_{0.01}Fe_{0.06}SiO_{2.12}$  后，室温下边搅拌边滴加氧化剂，反应后得到苯二酚。本方法解决了工业上苯酚羟基化使用有机溶剂带来环境污染的问题，还解决了室温下以水为溶剂苯酚溶解度过小、浓度过低分离时能耗较大的问题。

1. 一种室温水溶液中苯酚羟基化制备苯二酚的方法 ;其具体步骤如下 :室温下将按计算的苯酚水溶液质量浓度达到 15% -60%的计算量将苯酚加入水中,然后分别加入阴离子表面活性剂直至苯酚全部溶解 ;接着依次加入催化剂  $B_{0.01}Cr_{0.01}Fe_{0.06}SiO_{2.12}$  后,室温下边搅拌边滴加氧化剂,反应后得到苯二酚。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的阴离子表面活性剂为有机羧酸盐,结构式为  $C_nH_mCOOM$  ;或者为有机磺酸盐,结构式为  $C_nH_mSO_3M$  ;或者为有机硫酸盐,结构式为  $C_nH_mOSO_3M$  ;其中  $n = 6 \sim 20$ ,  $m = 5 \sim 33$ ,  $M$  为碱金属。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的阴离子表面活性剂的加入量为控制苯酚与阴离子表面活性剂的质量比为 10 : 1 ~ 1 : 2。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的室温为  $5^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$ 。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的催化剂的加入量为控制苯酚与催化剂的质量比为 1 : 0.005 ~ 0.04。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的氧化剂为叔丁基过氧化氢或质量分数为 10% ~ 50%的  $H_2O_2$  ;氧化剂与苯酚的摩尔比为 3 : 1 ~ 1 : 3。

7. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的氧化剂滴加速度为 0.1 ~ 10mL/h。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的反应时间为 0.5 ~ 5h。

## 一种室温水溶液中苯酚羟基化制备苯二酚的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种苯二酚的方法,尤其涉及一种室温水溶液中苯酚羟基化制备苯二酚的方法。

### 技术背景

[0002] 作为重要的化工原料及中间体,苯二酚(邻苯二酚和对苯二酚)被广泛应用于香料、染料、显影剂、抑制剂、医药、农药及涂料等众多行业。

[0003] 传统的对苯二酚合成方法有苯胺氧化法、对二异丙苯氧化法等,邻苯二酚则主要通过邻氯苯酚或邻甲氧基苯酚等水解获得。在这些方法中,多使用强酸、强碱、水溶性金属离子以及金属复合物等为催化剂,设备腐蚀严重,三废量大,造成的污染相当的严重。并且这些传统制备方法有反应步骤多,工艺流程复杂,副产物多等缺点。

[0004] 20 世纪 70 年代以来,以过氧化氢为氧化剂苯酚羟基化合成苯二酚的方法,由于工艺流程简单,反应条件温和, $H_2O_2$  作羟基化试剂反应的副产物为水,环境污染较小,也是一种易得的羟基化剂,使用条件比较温和,有利于大规模工业化生产。其关键技术是催化剂的研制,因此成为国内外研究者广泛关注的研究热点。

[0005] 迄今为止,催化剂的品种不下百种,从单一、均相的无机物及金属有机络合物逐渐向复合的、非均相催化剂发展,主要有无机强酸、无机盐、复合金属氧化物、钛硅分子筛、杂原子分子筛等。

[0006] 以无机强酸为催化剂的代表是法国 Rhone-Poulenc 公司开发的过氧化氢苯酚羟基化合成苯二酚的工业化生产技术。该方法以  $HClO_4$  为催化剂,  $H_3PO_4$  为助催化剂,质量分数 70% 的过氧化氢为氧化剂。由于使用强腐蚀无机酸,设备材质和防腐要求高,后处理复杂,能耗大,环境污染严重,且高浓度过氧化氢安全等级要求高,因此该工艺技术难度大,存在一些难以克服的缺点。

[0007] 无机盐为催化剂的代表是意大利 Enichem 公司子公司 Brichima 以铁盐和钴盐混合物为催化剂,质量分数 60% 的过氧化氢为氧化剂,反应工艺虽然比以上两种方法优越,但仍需要高浓度过氧化氢,且具有均相反应本身难以克服的缺点,现已被 Enichem 法取代。

[0008] Enichem 法采用 30%  $H_2O_2$  为氧化剂,反应温度 60 ~ 90℃,溶剂为水或丙酮,苯酚:  $H_2O_2$  为 3 : 1 (摩尔比),反应 5h 后苯酚转化率为 25%,苯二酚的选择性达 94%,邻苯二酚:对苯二酚为 1 : 1。该工艺是目前国际上公认的绿色化工的典范,但 TS-1 催化剂合成复杂,价格昂贵,合成方法不同,其催化活性相差很大;且该流程采用了有机溶剂丙酮,对环境造成污染,反应温度也较高,有待进一步改进。

[0009] 本课题组以含铁介孔材料作为催化剂,以水或有机物为溶剂,室温下用体积比为 30%  $H_2O_2$  为氧化剂(专利申请号为 200910029011.1),苯酚羟基化性能与 TS-1 相近。

[0010] 采用水作溶剂,比有机溶剂更环保、更廉价;而且反应在室温下进行比高温更安全、能耗更小。但由于在室温下苯酚在水中溶解度较低(不到 10%),导致了反应体系苯酚浓度低、分离过程能耗高,不利于工业化大规模生产。

## 发明内容

[0011] 本发明的目的在于提出一种室温水溶液中苯酚羟基化制备苯二酚的方法。

[0012] 本发明的技术方案为：加入一定量阴离子表面活性剂来提高室温下苯酚水溶性，使以水为溶剂室温苯酚羟基化制备苯二酚反应能够在高浓度下进行。

[0013] 本发明的具体技术方案如下：一种室温水溶液中苯酚羟基化制备苯二酚的方法；其具体步骤如下：室温下将按计算的苯酚水溶液质量浓度达到 15% -60% 的计算量苯酚加入水中（苯酚不能完全溶解），然后分别加入阴离子表面活性剂直至苯酚全部溶解，其中苯酚水溶液质量浓度达到 15% -60%；接着依次加入催化剂  $B_{0.01}Cr_{0.01}Fe_{0.06}SiO_{2.12}$  后，室温下边搅拌边滴加氧化剂，反应后得到苯二酚。

[0014] 优选上述的阴离子表面活性剂为有机羧酸盐，结构式为  $C_nH_mCOOM$ ；或者为有机磺酸盐，结构式为  $C_nH_mSO_3M$ ；或者为有机硫酸盐，结构式为  $C_nH_mOSO_3M$ ；其中  $n = 6 \sim 20$ ， $m = 5 \sim 33$ ， $M$  为碱金属。

[0015] 优选阴离子表面活性剂的加入量为控制苯酚与阴离子表面活性剂的质量比为 10 : 1 ~ 1 : 2。

[0016] 优选所述的室温为  $5^\circ C \sim 35^\circ C$ 。优选上述的滴加氧化剂后反应时间为 0.5 ~ 5h。

[0017] 优选所述的催化剂的加入量为控制苯酚与催化剂的质量比为 1 : 0.005 ~ 0.04。

[0018] 优选所述的氧化剂为叔丁基过氧化氢或质量分数为 10% ~ 50% 的  $H_2O_2$ ；氧化剂与苯酚的摩尔比为 3 : 1 ~ 1 : 3。

[0019] 优选所述的氧化剂滴加速度为 0.1 ~ 10mL/h。

[0020] 本发明中所述的催化剂优选为本发明人申请的申请号为 200910029011.1 专利中的  $B_{0.01}Cr_{0.01}Fe_{0.06}SiO_{2.12}$ 。

[0021] 有益效果：

[0022] 本发明具有实质性特点和显著进步，使得在室温条件下苯酚羟基化反应工业化成为可能。具体优点如下：

[0023] (1) 溶剂以水代替了有机溶剂，不会对环境造成污染。

[0024] (2) 提高了室温下苯酚水溶性使反应能够在高浓度下进行。

[0025] (3) 降低了催化剂用量，节约了成本。

[0026] (4) 采用滴加氧化剂的方式，比一次性加入更加安全，产品选择性更高，催化性能更好。

## 具体实施方式

[0027] 【实例 1】称取 2.5g 苯酚加入到 10ml 水中，搅拌下加入苯甲酸钠直至苯酚全部溶解，继续加入 0.075g 催化剂、质量分数为 30% 的过氧化氢 5.55mL， $5^\circ C$  水浴搅拌 5 小时。氧化剂滴加速度为 1.5mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0028] 【实例 2】步骤与实例 1 相同，不同的是反应温度为  $15^\circ C$ 、搅拌 4 小时。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0029] 【实例 3】步骤与实例 1 相同，不同的是加入苯酚的量为 4.29g、0.086g 催化剂、质量分数为 30% 的过氧化氢 2.38mL、反应温度为  $20^\circ C$ 、搅拌 4 小时、氧化剂滴加速度为 0.6mL/

h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0030] 【实例 4】称取 6.67g 苯酚加入到 10ml 水中,搅拌下加入十二烷基苯甲酸钠直至苯酚全部溶解,继续加入 0.13g 催化剂、质量分数为 40%过氧化氢 5.92mL,25℃水浴搅拌 2 小时。氧化剂滴加速度为 3mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0031] 【实例 5】步骤与实例 4 相同,不同的是加入苯酚的量为 10g、0.07g 催化剂、质量分数为 20%的过氧化氢 5.55mL、反应温度为 30℃、搅拌时间为 1.5 小时、氧化剂滴加速度为 4mL/h。。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0032] 【实例 6】称取 4.29g 苯酚加入到 10ml 水中,搅拌下加入十二烷基磺酸钠直至苯酚全部溶解,继续加入 0.086g 催化剂、质量分数为 30%过氧化氢 1.58mL,30℃水浴搅拌 1 小时,氧化剂滴加速度为 2mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0033] 【实例 7】步骤与实例 6 相同,不同的是加入苯酚的量为 10g、0.2g 催化剂、质量分数为 30%过氧化氢 3.7mL,30℃水浴搅拌 1 小时,氧化剂滴加速度为 4mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0034] 【实例 8】称取 10g 苯酚加入到 10ml 水中,搅拌下加入十六烷基磺酸钠直至苯酚全部溶解,继续加入 0.2g 催化剂、质量分数为 30%过氧化氢 3.7mL,35℃水浴搅拌 0.5 小时,氧化剂滴加速度为 8mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0035] 【实例 9】步骤与实例 8 相同,不同的是反应温度为 25℃、反应时间为 1 小时、氧化剂滴加速度为 4mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0036] 【实例 10】步骤同实例 8,不同的是加入氧化剂为叔丁基过氧化氢 3.24mL,氧化剂滴加速度为 4mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0037] 【实例 11】步骤同实例 8,不同的是加入的增溶剂为十六烷基磺酸钾,反应温度为 25℃、反应时间为 1 小时、氧化剂滴加速度为 4mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0038] 【实例 12】步骤同实例 8,不同的是加入的增溶剂为十二烷基硫酸钠,反应温度为 25℃、反应时间为 1 小时、氧化剂滴加速度为 4mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0039] 【实例 13】步骤同实例 8,不同的是加入的增溶剂为十六烷基硫酸钠,反应温度为 25℃、反应时间为 1 小时、氧化剂滴加速度为 4mL/h。其各组分的量及反应性能见表 1。

[0040] 表 1

[0041]

	苯酚 浓度 (%)	苯酚/ 催化剂 质量比	苯酚/ 氧化剂 摩尔比	苯酚/ 表面活性剂 质量比	苯酚 转化率 (%)	苯二酚 选择性 (%)
实例 1	20%	1: 0.03	1: 2	1: 1.22	33.9	76.1
实例 2	20%	1: 0.03	1: 2	1: 1.22	42.4	68.1
实例 3	30%	1: 0.02	2: 1	1: 1.69	29.1	75.2
实例 4	40%	1: 0.02	1: 1	2.62: 1	43.8	69.8
实例 5	50%	1: 0.007	3: 1	2.84: 1	21.2	77.1
实例 6	30%	1: 0.02	3: 1	3.61: 1	25.6	92.4
实例 7	50%	1: 0.02	3: 1	3.31: 1	26.7	90.1
实例 8	50%	1: 0.02	3: 1	5.29: 1	25.2	88.5
实例 9	50%	1: 0.02	3: 1	5.29: 1	24.2	93.3
实例 10	50%	1: 0.02	3: 1	5.29: 1	21.2	79.5
实例 11	50%	1: 0.02	3: 1	4.18: 1	24.8	92.5
实例 12	50%	1: 0.02	3: 1	3.86: 1	23.7	91.2
实例 13	50%	1: 0.02	3: 1	4.22: 1	22.5	91.6

[0042] 通过表 1 中的实例可以发现：

[0043] (1) 对比申请号 200910029011.1 专利中反应性能, 本发明提高了室温下苯酚水溶性使反应能够在高浓度下进行; 降低了催化剂用量, 节约了成本; 采用滴加氧化剂的方式, 比一次性加入更加安全, 产品选择性更高, 催化性能更好。

[0044] (2) 对比传统的 Enichem 法, 本发明降低了反应温度, 使反应更节能更安全; 溶剂以水代替了有机溶剂, 不会对环境造成污染。