



臭氧氧化法制备苯二酚的研究

王 波,董云会,姜亚娟,张霏霏

(山东理工大学 化学工程学院,山东 淄博 255049)

摘要:研究了臭氧氧化法生产苯二酚的可行性,并对苯酚的 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 体系反应工艺条件进行了初步探索,得到了最佳反应条件:用硫酸亚铁做催化剂,反应温度 35°C , pH 值为 3,臭氧吹入速度为 150L/h ,反应 20 min 时,苯二酚收率可达到 23.5%。实验发现, pH 在酸性条件下能够有效控制臭氧的氧化能力,有利于苯二酚的生成;反应温度对反应产物影响极大,温度低于 20°C 有利于对苯二酚的产生,温度在 25°C 到 40°C 之间有利于邻苯二酚的生成,间苯二酚在 45°C 以下均可少量生成。

关键词:臭氧;催化氧化;苯二酚

中图分类号:TQ243.1

文献标识码:A

文章编号:1008-021X(2011)03-0014-04

Study on Preparation of Dihydroxybenzene by Ozone Oxidation

WANG Bo, DONG Yun-hui, JIANG Ya-juan, ZHANG Fei-fei

(School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Studies had shown the production of dihydroxybenzene oxidation by ozone feasibility and a preliminary exploration of phenol in the $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ system process conditions, and gotten the best reaction conditions: with ferrous sulfate as catalyst and reaction temperature 35°C , pH = 3, ozone blowing speed of 150L/h , 20min reaction time, conversion rate could reach 23.5%. Study found, pH value in acidic conditions, could effectively control the ozone oxidation, be conducive to the formation of dihydroxybenzene. Reaction temperature had greatly influence on the reaction products, the temperature below 20°C was conducive to the formation of hydroquinone, the temperature between 25°C to 40°C , was conducive to the formation of catechol, and resorcinol were produced under 45°C .

Key words: ozone; oxidation; dihydroxybenzene

对苯二酚主要用于感光材料的显影剂、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^[1]。邻苯二酚是一种重要的精细化工中间产品,主要用作感光材料的显影剂、抗氧化剂、皮毛染色的显色剂、合成鞣酸的原料,杀虫剂呋喃丹和残杀威的重要中间体,也是合成黄连素、肾上腺素的重要中间体,也可用于合成香兰素等香料,此外还是染发剂和橡胶硬化剂的组分^[2]。间苯二酚又名雷琐辛,是一种重要的精细化工原料。其易发生加氢、卤化、胺化、酰化、偶合、烷基化、硝化和磺化等反应,使其在染料、涂料、医药、塑料、橡胶、电子化学品等领域具有广泛的应用^[3]。我国对邻苯二酚、对苯二酚及间苯二酚需求持续增长,每年都

要大量进口^[4]。臭氧早在 19 世纪末 20 世纪初已被用于杀菌、除臭和处理水污染^[5]。高频沿面放电臭氧发生器^[6]、流光放电^[7-8]、强电离放电臭氧发生器^[9]的出现,使电能转化率和臭氧产生效率均大幅提高。且大型臭氧设备早已用于工业生产。利用臭氧氧化法制取苯二酚与双氧水法相比,可以大量减少生产废水的排放,具有重要的理论意义和实际应用价值。

本文主要讨论了气流量、反应时间、温度、pH 值、催化剂用量等对苯酚转化率及产物选择性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置材料

苯酚、对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、间甲酚、磷酸、硫酸、氢氧化钠等试剂均为分析纯。氧气源为

收稿日期:2011-01-28

作者简介:王波(1985—),在读硕士;董云会,教授,通讯联系人,电话:0533-2781213, E-mail: dyh651118@126.com。

99.5% (体积分数) 的医用氧气。LZT-0930M-V 型臭氧发生器, GC9860 气相色谱仪。

1.2 实验方法

先滴加几滴磷酸, 再用硫酸或氢氧化钠调节苯酚溶液 pH 值, 调节反应温度, 以 Fe^{2+} 为均相催化

剂, 以氧气为气源, 经臭氧发生器产生臭氧后, 通入到反应釜内的苯酚溶液中, 每隔 5min 取样一次, 进行测定。废气通入 KI 溶液吸收处理。反应结束时在反应体系中加入适量的亚硫酸氢钠, 防止产品过度氧化。反应装置示意图见图 1。

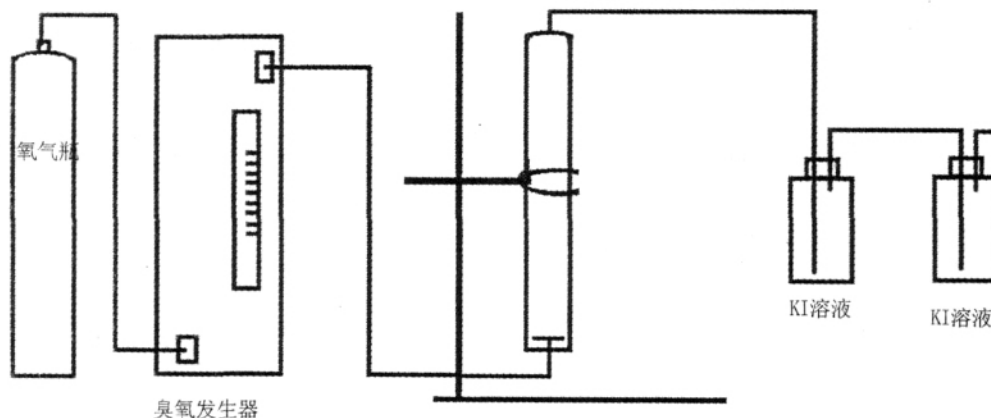


图 1 反应装置示意图

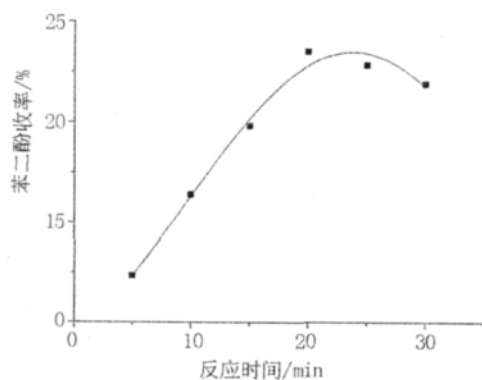
Fig. 1 Schematic diagram of reactor

本实验使用 GC9860 气相色谱仪, 以间甲酚为内标物, 甲基异丁基酮为萃取剂, 测定产品含量。

2 实验结果与讨论

2.1 反应时间对苯二酚产率的影响

实验结果表明(见图 2), 在反应初始阶段, 随着反应的进行, 苯二酚的收率逐渐增加, 但当反应进行到一定程度后随反应时间的延长, 苯二酚的收率开始降低。经分析发现产物中产生了苯醌、焦油。这是因为随着反应的进行, 苯酚的浓度逐渐降低, 苯二酚的浓度逐渐升高, 一部分苯二酚与臭氧进一步发生氧化反应生成苯醌、焦油等副产物, 使苯二酚的浓度逐渐降低。



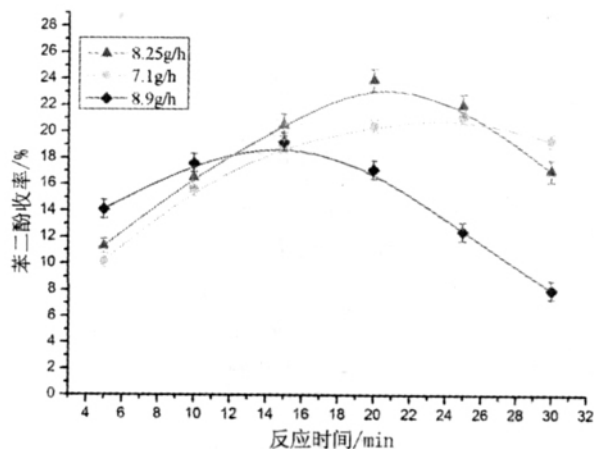
反应条件: 臭氧投加量 8.25g/h, pH 值为 3, 催化剂 0.5g, 苯酚 3g, 去离子水 100mL。

图 2 反应时间对苯二酚收率的影响

Fig. 2 Influence of reaction time on the yield of dihydroxybenzene

2.2 臭氧投加量的影响

臭氧与苯酚的反应过程是一个气/液两相反应, 一般情况下, 当苯酚与臭氧反应活性高时, 臭氧从气相向液相的传递往往成为整个反应过程的速率控制步骤。通过控制臭氧发生器的产气量, 研究了臭氧投加量对苯二酚收率的影响。实验发现(见图 3), 随着臭氧投加量的增加, 在反应时间为 20min 左右, 臭氧投加量为 8.25g/h 时, 苯二酚收率明显提高; 而臭氧投加量为 8.9g/h 时, 反应至 14min 时收率即开始降低, 主要是由于臭氧投加大时易发生过氧化, 生成醌、焦油等副产物造成的, 由此确定实验中臭氧的最佳投加量为 8.25g/h。



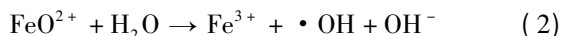
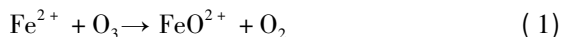
反应条件: 反应温度 35℃, pH 值为 3, 催化剂 0.5g, 苯酚 3g, 去离子水 100mL。

图 3 臭氧投加量对苯二酚收率的影响

Fig. 3 Influence of ozone dosage on the yield of dihydroxybenzene

2.3 催化剂用量的影响

以 Fe^{2+} 作为催化剂的臭氧氧化苯酚过程中,其反应机理与 Fenton 反应存在相似之处。Piera^[10] 以及 Saluda 和 Brillas^[11] 提出 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 体系氧化机理:



FeO^{2+} 也能氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} (速率很小) 终止链反应。

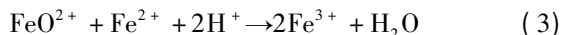
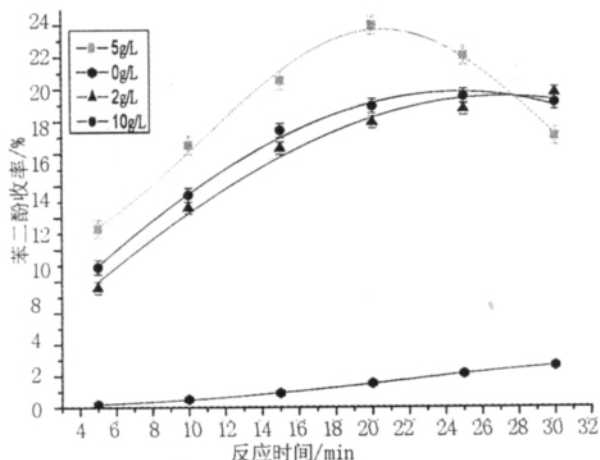


图 4 实验结果表明, Fe^{2+} 存在与否, 对苯二酚收率影响明显, 说明羟基自由基的生成对苯二酚收率有显著影响。如果 Fe^{2+} 浓度过低, 对臭氧生成羟基自由基的催化作用低, 产生的自由基少, 苯酚的转化率就低; 但是随着 Fe^{2+} 浓度增大到一定值后, 对催化产生羟基自由基的作用没有提升反而有所降低, 根据以上反应机理不难看出, 这是由于 Fe^{2+} 对臭氧的猝灭作用, 过多的 Fe^{2+} 会消耗掉一部分生成的羟基自由基。所以, 在臭氧氧化苯酚的实验中, Fe^{2+} 浓度不宜过高, 实验选定反应体系中 FeSO_4 浓度为 5g/L。



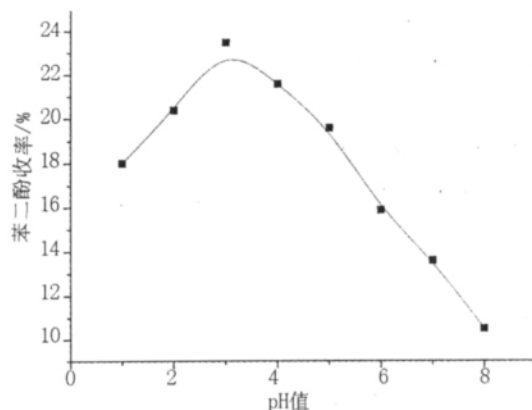
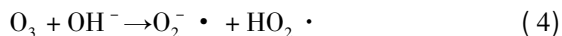
反应条件: 反应温度 35℃ 苯酚 3g 臭氧投加量 8.25g/h pH 值为 3 去离子水 100mL。

图 4 催化剂的用量对苯二酚收率的影响

Fig. 4 Influence of the amount of catalyst on the yield of dihydroxybenzene

2.4 pH 值的影响

在臭氧化体系中, 体系的 pH 值对臭氧化速率有着重要的影响。臭氧与水介质的反应式如下所示:



反应条件: 催化剂 (FeSO_4) 0.5g 温度 35℃, 反应时间 20min 臭氧投加量 8.25g/h。

图 5 溶液 pH 值对苯二酚收率的影响

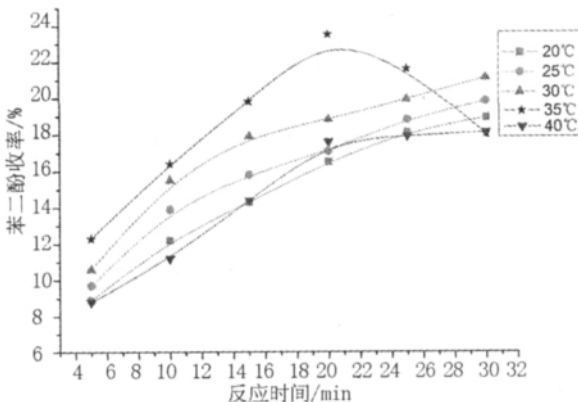
Fig. 5 Influence of pH value on the yield of dihydroxybenzene

图 5 实验结果表明, 当 pH 值小于 3 时, 随 pH 值增大苯二酚收率提高, 主要由于溶液的 pH 值升高会催化臭氧生成活性更高的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, 提高臭氧的氧化能力, 从而达到加快生成苯二酚的目的。当 pH 值大于 3 时, 臭氧的自分解越加明显, 过氧化现象越严重, 副产物逐步增多。当 pH 值为 8, 反应时间为 20min 时, 苯二酚收率减少到 10.8% 左右。结果表明, 在制备苯二酚的反应中, 溶液 pH 值过高、过低都不利于苯二酚收率的提高, pH 值为 3 较为适宜。

2.5 温度的影响

2.5.1 温度对产率的影响

由图 6 可以看出, 随温度的升高, 苯二酚收率升高; 但温度超过 35℃, 会造成臭氧的加速分解, 同时使臭氧在水中的溶解量减少, 降低了臭氧的氧化能力, 造成收率降低。



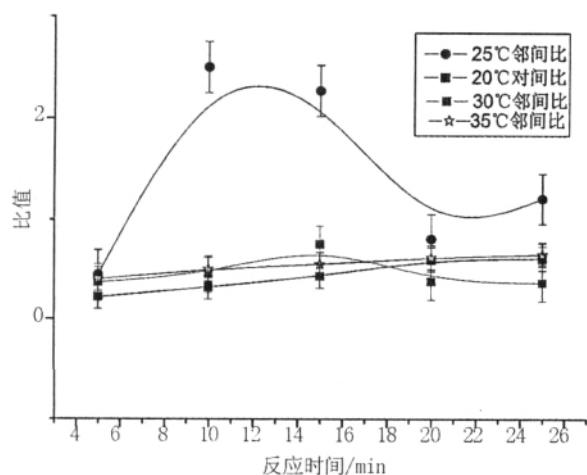
反应条件: 苯酚 3g 臭氧投加量 8.25g/h pH 值为 3 催化剂 0.5g 去离子水 100mL。

图 6 温度对苯二酚收率的影响

Fig. 6 Influence of temperature on the yield of dihydroxybenzene

2.5.2 苯二酚邻/间(对/间)比与温度的关系

研究发现,当温度低于20℃时氧化产物主要为对苯二酚和间苯二酚;温度在25℃到40℃时主要生成邻苯二酚和间苯二酚。温度低于20℃时,温度低反应活性也低,由于生成对苯二酚反应的空间位阻较小,且对苯二酚稳定性较邻苯二酚高,有利于对苯二酚的生成。25℃时,随着反应时间的延长,邻间比先升后降,主要由于因为-OH为邻、对位定位基,当苯环上原有定位基是-OH时,邻、对位二元取代物理论上所占的比例应该是邻位73%、对位27%。所以开始时主要生成邻苯二酚,随着反应的进行,由于臭氧的强氧化性,邻苯二酚易被氧化成邻苯醌,而间苯二酚不易被氧化,造成邻间比迅速下降,苯二酚的总体收率也随之下降。温度高于40℃,会加快臭氧的自身分解,使反应体系中臭氧的含量降低,同时也容易造成过氧化,减少了苯二酚的收率。反应中产生的间苯二酚可能是由于在臭氧氧化过程中对苯二酚和邻苯二酚的异构化产物。实验结果见图7。



反应条件: 苯酚 3g, 臭氧投加量 8.25g/h, pH 值为 3, 催化剂量 0.5g, 去离子水 100mL。

图7 温度与苯二酚邻/间比之间的关系

Fig.7 Relationship of temperature and dihydroxybenzene O/m ratio

3 结论

(1) 臭氧氧化苯酚过程中首先是臭氧转化为 H_2O_2 ,由于 Fe^{2+} 的存在促进了 H_2O_2 产生羟基自由基,实际上在溶液中形成了类Fenton试剂。在反应初始阶段,苯二酚的收率不断提高,当反应进行到一定程度后,体系中苯酚含量减少,而苯二酚含量较高时,臭氧氧化苯二酚生成苯醌、焦油等副产物的反应加剧,所以苯二酚的收率逐步降低。

(2) 增大催化剂用量,苯二酚收率有所提高,但由于 Fe^{2+} 对臭氧的猝灭作用,以及过多的 Fe^{2+} 会消耗掉一部分生成的羟基自由基。所以,在臭氧氧化

苯酚的实验中, $FeSO_4$ 浓度不宜过高,以5g/L为宜。

(3) 当pH值小于3时,随pH值增大苯二酚收率提高;当pH值大于3时,臭氧的自身分解非常严重,影响了苯酚氧化反应的进行,苯二酚收率随pH值增大迅速减小。

(4) 随反应温度的升高,苯二酚收率升高;但当温度超过40℃时,会造成臭氧自身的加速分解,使臭氧在水中的溶解量减少,造成收率降低。结果表明,温度低于25℃有利于对苯二酚的生成,高于25℃有利于邻苯二酚的生成。

(5) 研究得到用臭氧氧化苯酚制备苯二酚的适宜条件为:温度35℃、催化剂用量5g/L、反应时间20min、溶液pH值为3。

参考文献

- [1] Wang J, Park J N, Jeong H C, et al. Cu^{2+} -exchanged zeolites as catalysts for phenol hydroxylation with hydrogen peroxide[J]. Energy Fuel, 2004, 18(2): 470-476.
- [2] 杜亚平. 苯二酚的开发与生产进展[J]. 上海化工, 2008, 33(3): 19-24.
- [3] 沈立平. 间苯二酚产业现状及发展动态[J]. 精细与专业化学品, 2007, 15(2): 28.
- [4] 庞振涛, 焦凤茹, 刘晓东. 邻苯二酚技术进展与市场分析[J]. 化工中间体, 2008(1): 27-28.
- [5] 岳松松, 张波, 储金宇, 等. 沿面放电臭氧发生器的研究[J]. 安全与环境工程, 2002(3): 30-33.
- [6] Samaranayake W J W, Hackam R, Akiyama H. Ozone synthesis in a cylindrical dry air-fed ozonizer by nonthermal gas discharges[C]. Nagoya [s.l.]: 2003: 547-550.
- [7] Samaranayake W J W, Namihira T, Katsuki S. Pulsed power production of ozone using nonthermal gas discharges[J]. IEEE Trans Electrical Insulation Magazine, 2001, 17(4): 17-25.
- [8] 沈丽, 白敏的, 白希尧. 强电离放电产生高浓度臭氧的实验研究[J]. 上海海事大学学报, 2001(1): 67-70.
- [9] Umemura S, Takamitsu. Process for preparing dihydric pHenol derivatives: US 4078006[P]. 1976-04-30.
- [10] Piera E, Calpe J, Brillas E, et al. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: $TiO_2/UVA/O_3$ and $Fe(II)/UVA/O_3$ systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27: 169-177.
- [11] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53: 61-72.

(本文文献格式: 王波, 董云会, 姜亚娟, 等. 臭氧氧化法制备苯二酚的研究[J]. 山东化工, 2011, 40(3): 14-17.)