

苯甲醛制备方法剖析

黄泰山 陈良坦

赖桂勇 朱昌朋

(厦门大学化学系, 厦门, 361005) (厦门涌泉科技研究所, 厦门, 361004)

摘 要 本文介绍了几种制备苯甲醛的方法, 指出各种方法的特点及今后的发展方向。

关键词 甲苯 苯甲醛

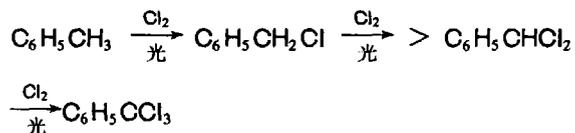
苯甲醛是一种极其重要的化工原料, 广泛地应用于医药、农药、香料及染料等行业。它是一种无色或淡黄色具有强折光性液体, 因具有苦杏仁香味, 而被称为苦杏仁油。

目前国内苯甲醛的生产厂家有 20 余家, 生产方法大部分以甲苯为原料, 在光照下进行氯化, 得到苄基氯经水解而得产品; 还有甲苯在气相或液相时, 在催化剂作用下被空气中的氧气氧化为苯甲醛, 电解氧化制苯甲醛等, 也可以由其他产品转化为苯甲醛, 例如: 苯甲醇催化氧化、苯甲酸催化氢还原等。现仅就国内外生产及科研上报道的一些方法剖析如下。

1 甲苯经氯化、水解制苯甲醛^[1]

1.1 甲苯的氯化

甲苯在光的照射下及没有使环上取代反应的催化剂存在时, 与氯的反应只发生在侧链上, 随着氯化反应深度的增加, 可以得到各种不同的侧链氯化产物:



甲苯侧链氯化产物是合成染料、药物、香料的重要中间体。例如苯氯甲烷可作为引入苄基的反应剂, 也可转化成苯甲醇; 苯二氯甲烷可制备苯甲醛; 苯三氯甲烷可制备苯甲酰氯, 通过氯被氟取代, 可使三氯甲基转化为三氟甲基; 三氟甲基苯是除莠剂的中间体。

侧链取代过程要在完全没有能产生环上取代的催化剂存在的条件下进行, 只要有极微量的铁、铝或同类的其他催化剂参与反应, 就会生成相当量的环上取代产物。因此, 通入反应器的氯气需经过过滤, 除去可能携带的铁锈, 氯化过程是在玻璃制成的或衬玻璃、衬铅的反应器中进行。

甲苯的侧链氯化是在光或过氧化苯甲酰引发下, 采用沸腾氧化法进行的。反应在塔式氯化器中进行, 生产流程与氯苯的生产相近。当氯化过程中, 反应物的密度达到 1.06g/ml 左右时, 得到的产品主要是苯氯甲烷; 当控制反应温度在 90 - 135℃, 反应物密度为 1.28 - 1.29g/ml 时, 可得到较多的苯二氯甲烷; 将反应物密度提高到 1.38 - 1.39g/ml 时, 即得到苯三氯甲烷。氯化反应结束后可通入少量空气吹走 HCl 气体, 而后进行分馏操作, 分馏前进行水洗或碱洗中和是不适宜的, 因为甲苯侧链氯化衍生物非常容易水解。精馏设备应采用搪玻璃材质, 因设备中存在铁质会引起产品缩合而生成树脂状物。

氯化过程中所生成的产物, 可以在分馏操作中, 收集沸点为 165 - 185℃ 间馏分为氯化苄, 收集沸点在 204 - 208℃ 间的馏分为苄叉二氯, 残余物为苄川三氯。

氯化法的特点在于工艺设备简单, 产率较高, 成本低。但对环境污染大对设备腐蚀严重。

1.2 氯化苄氧化制苯甲醛^{[2][3]}

1.2.1 氯化苄在六次甲基四胺作用下氧化生成无氯苯甲醛。该法已在生产中应用。

制备方法:126g 氯化苄($\geq 98.5\%$, 无色透明)加 5ml 浓 HCl \rightarrow 搅匀 $\xrightarrow{\text{加热}}$ 于 50-60℃ 在 10-15 分钟内剧烈搅拌下滴完 300ml 水及 145g 六次甲基四胺配成的溶液,加完后在 105℃ 回流 2 小时,静置分层,弃下层水,用 100ml 水洗二次 \rightarrow 水蒸汽蒸馏,得粗醛 100g \rightarrow 加入抗氧化剂,减压精馏得 90g 精品。

1.2.2 氯化苄与二甲基亚砷,碘化钠及碳酸氢钠一步反应制苯甲醛。但此法还无工业化的报道。

1.2.3 二氯甲苯水解制苯甲醛^[4]

在二氯甲苯中加入 0.05% - 0.1% 锌盐(ZnCO_3 、 ZnSO_4 等)催化剂,在 80-90℃ 下,边搅拌边滴加一定量的水进行水解,至溶液中红色斑点消失,反应时间约 4 小时,进行分离,产物用水洗后,真空蒸馏得苯甲醛,产率为 96% 以上。

此法工艺设备简单,产品纯度好,产率高而成本低。

2 甲苯间接电化学氧化法^{[5][7]}

间接电化学氧化法选择一种合适的无机氧化剂在电极上被氧化,然后通过这种氧化剂把甲苯在电解槽中氧化成苯甲醛。现已报道的两种生产方法:

2.1 在衬有聚氯乙烯的电解槽中,装上铅阴极和铂阳极,用含有 250g/l 硫酸铵及 250g/l 硫酸的电解液,在强烈搅拌下于 30℃ 电解,槽电压 5.5-6.5V,电流密度 150A/dm²,电流效率 70%-80%,能耗为 1.8~2.2kWh/kg 高硫酸铵,苯甲醛收率可达 70%。

2.2 Ce^{4+} 是最好的甲苯氧化剂,其制备方法为:

甲苯在 8mol/L HClO_4 中,用 0.7mol/l 高氯酸铈(Ce^{4+} /甲苯=4)氧化,使用铜作阴极,镀铂钛阳极电解,苯甲醛收率为 81.8%。使用已

烷等水不溶性的惰性有机溶剂,可以提高苯甲醛收率,该溶剂能从电解液中很快提出苯甲醛。

电化学氧化法操作方便,设备简单,纯度高,但成本高,设备腐蚀严重。国内目前是空白。国际上,德国巴斯夫公司已有用甲苯电氧化法生产苯甲醛实现商品化的报道。

3 甲苯直接氧化法

甲苯直接氧化制苯甲醛又分为液相氧化法及气相氧化法。甲苯在催化剂作用下被空气中的氧气氧化为苯甲醛。目前国内正处于研究阶段,尚未见到工业化的报道。国际上,法国罗纳普郎克公司已开发成功了甲苯液相氧化制苯甲醛及苯甲醇的方法。

3.1 甲苯气相氧化法

甲苯蒸汽和大量空气混合物通过催化剂层,在高温下短时间接触氧化而成。

3.1.1 采用 V-Ag-O 催化剂、空气:甲苯=5:1(mol)在 400℃ 接触反应,甲苯转化率 10%~20%,苯甲醛选择性 >50%;

1.1.2 采用负载型催化剂;即 SiO_2 负载 $\text{Cu}_{4.0}\text{Fe}_{2.0}\text{U}_{3.0}\text{Pb}_{0.2}\text{Po}_{0.5}\text{Te}_{0.9}\text{Mo}_{6.0}\text{O}_x$ 在 505℃ 接触反应 1.2 秒转化率 37.7%,苯甲醛选择性 63.7%,收率 24.0%。

甲苯气相选择性氧化制苯甲醛,由于反应原料单一,易得而备受关注,但是目前收率低,副反应多,选择性差,反应条件苛刻。至今尚无工业化的报道。但是,气相氧化法是最具潜力的方法之一。

3.2 甲苯液相氧化法制取苯甲酸及苯甲醛

3.2.1 制备方法

向反应塔中加入甲苯 700 公斤,添加溴化铵 0.5%、醋酸钴 0.17%、苯甲醛 1% (均按甲苯重量计),反应条件为:空气流量 43 升/小时、公斤甲苯,反应压力 6 公斤/厘米²,反应温度 163±2℃,氧化时间 4 小时,在此条件下,甲苯转化率大于 75%,苯甲酸收率不低于 110% (重量),苯甲醛收率大约为 2.5%,调节钴的用量,可以控制苯甲酸及苯甲醛的生成量。当钴的用

量过低时,氧化速度降低,苯甲酸生成量大大减少,苯甲醛产率却增高。实验结果证明了,降低醋酸钴及溴化铵的添加量对于生成苯甲醛是有利的。

3.2.2 苯甲酸和苯甲醛的分离

把氧化产物用碳酸钠或氢氧化钠的水溶液中和到 pH 接近 8 后,分离出水层及油层。水层直接浓缩可得到苯甲酸钠;油层常压蒸去甲苯后,减压分馏得苯甲醛。也可以在不生产苯甲醛时,油层直接返回氧化塔氧化。

液相氧化法的特点在于反应条件温和,过程选择性好,生产效率高,因而目前均采用液相氧化法。美国飞利浦石油公司开发了特别适用于苯甲醛等中间氧化阶段产品的新工艺^[10],分氧化和水解两步进行,间歇或连续操作均可。美国国家蒸馏者化学公司也开发了甲苯在活性钨催化剂存在下,液相被空气氧化制苯甲醛的新工艺^[11]。此外,日本,法国和意大利等国也发表了这方面的专利。

4 苯甲醇催化氧化制苯甲醛

4.1 苯甲醇的相转移催化氧化^[12]

苯甲醇氧化成苯甲醛的方法很多,现介绍在相转移条件下用 NaClO 把苯甲醇氧化成苯甲醛,反应条件温和,易于操作。

实验条件:

在 500ml 三口瓶中,加入 90ml 含 5% 活性氯的次氯酸钠溶液,用稀硫酸和碳酸钾把溶液调至 pH 为 9~11,加入 10% 的四丁基碘化铵溶液 4.5g、苯甲醇 3ml、二氯甲烷 75ml,在室温下搅拌反应 2 小时,分出有机相,水相用 CH₂Cl₂ 萃取 3~4 次,萃取液与有机相合并,以无水 MgSO₄ 干燥,去溶剂,减压蒸馏,收集 60~62℃ 的组分,得产品 4.2g,产率 78.7%。

4.2 铈离子催化氧化苯甲醇为苯甲醛^[13]

以 20% 的乙酸为溶剂,浓度为 0.05mol/l 的硝酸铈为催化剂,用苯醇摩尔数两倍的 30% H₂O₂ 作氧化剂,在反应温度为 90℃ 下,使苯醇

氧化为苯甲醛。

该方法具有无污染,易处理,不腐蚀设备,过氧化氢便宜易得等特点。也可以先把甲苯氧化成为苧醇,再进一步氧化为苯甲醛。

4.3 重铬酸钾氧化苧醇为苯甲醛^[14]

在苧醇中加 40% 硫酸酸化后,加入重铬酸钾水溶液,于 35~45℃ 下搅拌,然后通入蒸汽蒸馏至不再有苯甲醛馏出为止,分取馏出液下层油状物,用水洗,再用 5% Na₂CO₃ 洗涤,分出水层后,加无水 Na₂CO₃ 干燥,过滤,滤液蒸馏,收集 178~180℃ 馏分,即为苯甲醛。

此外,还有苯甲酸还原法和苯甲酸甲酯催化氢还原法等。

5 小结

基于以上分析,甲苯直接氧化制苯甲醛的方法是一种前景十分美好的方法,该工艺的关键是寻找一种高效、长寿命的催化剂,此工艺国内目前是个空白,国内厂家尽快开发或合资引进此种生产工艺,将会获得良好的效益。

参考文献

- 1 韩广甸等编辑.有机制备化学手册(上册).石油化学工业出版社,1975.4
- 2 沈银成.江苏化工.1997,25(1):37-39
- 3 李树安.化学世界.1995,(10):555
- 4 王军等.化学世界.1995,(4):201-203
- 5 K. Kramer, J. appl. Electro Chem. 1981(10)29-36
- 6 陈松茂编.有机电化学及其工业应用.上海科学技术文献出版社,1992:25
- 7 葛欣.精细石油化工.1994(1):50-52
- 8 吴怡祖.催化学报.1983,4(3):210-216
- 9 李明生.兰州大学报.1981(1):89-94
- 10 US 4088823
- 11 US 4097533
- 12 赛敦龙.化学试剂.1991,13(2):122
- 13 马建伟.石油化工.1992,21(4):228-231
- 14 徐克助主编.有机化工原料及中间体便览.辽宁省石油化工技术情报总站出版发行,1989