

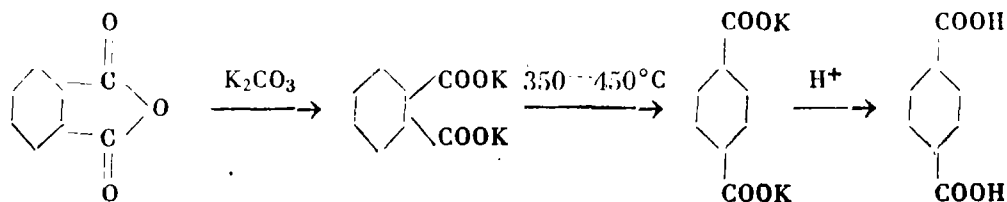
羧基轉位法制对苯二甲酸

(常压法初步报告)

莫金垣 邹永匡 霍荣鏘 謝志明 熊光海等*

前 言

对苯二甲酸是合成聚酯纖維及薄膜的重要工业原料,目前其工业生产方法有二:或者从对二甲苯为出发原料,經氧化而得;或者从邻苯二甲酸酐为出发原料,經羧基轉位(Henkel法)而得。



这是近几年来才发现的最新方法,它比前者操作简单,成本低,产率高,产品純度高。故各国都十分重視,但尙未工业化。对蘊藏煤十分丰富的我国,考虑从炼焦工业获得大量的萘,經氧化所得的邻苯二甲酸酐作为原料,是十分有利的。故我們选择后者进行研究。

一、Henkel法

早在1872年Remsen将对一磺基苯甲酸双鉀盐与甲酸鈉加热熔融后酸化制得少量的对苯二甲酸〔1〕〔2〕。1873年Richter将苯甲酸鉀和甲酸鈉熔融时生成間苯二甲酸盐,同时生成少量的对苯二甲酸盐〔3〕。同年,Wislicenus将苯甲酸鈉加热至炭化后也能分离出少量对苯二甲酸〔4〕。1875年Kolbe将柳酸鉀加热到 $220^\circ C$ 羧基轉位生成对羧基苯甲酸鉀盐〔5〕。

以上羧基轉位作用,在工业上是没有考虑的价值,以后也就没有引起人們的注意。但是由于聚酯纖維的发展,要求大量的对苯二甲酸。而过去已知的方法都有一定的困难,所以促使各国寻求新的原料及比較简单的制造方法,但此新的方法以专利的形式发表的較多,而在文献上很少介紹。

* 参加研究的除上列各人外,还有有机化学和物理化学部分教师和同学

1952年德国Henkel公司的Raecke将邻苯二甲酸二钾盐加热到 350°C 得到了对苯二甲酸二钾盐^[6]；并还研究了用苯二甲酸酐直接和无水碳酸钾的等分子混合物^[7]来代替邻苯二甲酸二钾盐；从间苯二甲酸的硷金属盐也能转位制得对苯二甲酸^[8]，从苯甲酸制对苯二甲酸^[9]，甚至其他芳香环系或具有芳香族结构的杂环系一或二羧酸的钾盐也表现出类似的转位或歧化作用^[10]。我国用邻苯二甲酸二钾盐为原料在常压及用惰性气体保护下，以CaO为催化剂，能获得76—78%的产率^[11]。本文主要叙述在制备邻苯二甲酸二钾盐时PH值对转位产率的影响及钾盐的循环利用等问题。

(一) 原料规格：

苯二甲酸酐(工业)含量99%以上

KOH(L.R)含量80%以上

二氧化碳(工业)

H₂O(自来水)

(二) 实验操作：

1. 装置：

转位反应是在一圆柱形铝金属浴中进行，其中钻有小洞十个，可以同时安放试管十枝，温度计是插在有样品的其中一枝试管中；金属浴外绕电热丝，以便加热，温度用变压器控制；电热丝内外缠有电及热的绝缘物如云母片、石棉布等。具体见图一。

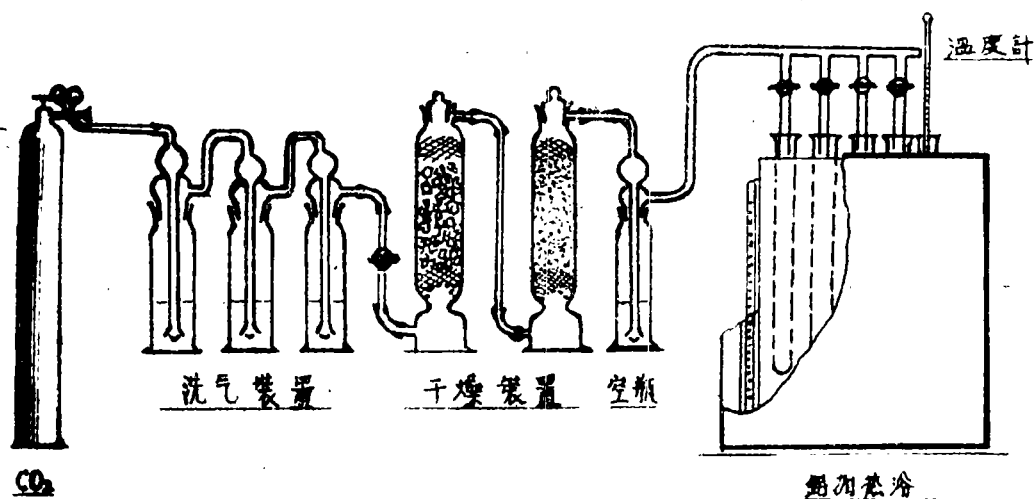


图 1

2. 邻苯二钾酸钾盐的制备：

把37克氢氧化钾溶于100克水中，慢慢加入邻苯二甲酸酐（此时放出大量的热）约40克，至有少许过量的邻苯二甲酸析出时，加热使其溶解，再冷却至室温，过滤，再加少许氢氧化钾溶液，调节至所需的PH值后，蒸干，在 150°C 左右进行充分干燥后，磨成100网以上的细粉。

3. 邻苯二甲酸的转位试验：

把15克的邻苯二甲酸二鉀盐和0.75克CdO 很均匀地混和后; 称此混合物15克(邻苯二甲酸二鉀盐很易吸水) 置入热的特制硬质长試管中, 插在鋁金属浴, 并在干燥的CO₂气体保护下, 进行加热, 温度控制在403±2°C, 二小时后, 停止加热; 将反应生成物溶解在100ml之热水中, 趁热过滤, 并用热水洗涤沉淀数次(取少許滤液加入盐酸数滴至无对苯二甲酸沉淀析出为止), 洗液并入滤液中加热, 慢慢加入盐酸至对苯二甲酸完全析出为止; 继续加热至100°C左右, 趁热过滤, 再用热水(100°C)洗涤至滤液的PH 值为5—6, 将滤并在130—150°C干燥, 粉碎即得对苯二甲酸7.90—8.40克, 产率80—85%; 純度98.8—99.7%。

4. 空白試驗:

将对苯二甲酸二鉀盐代替邻苯二甲酸二鉀盐, 除不置于金属浴中加热外, 其他方法步骤与上相同, 結果发现过程中共损失5—7%重量的对苯二甲酸。本文所述之产率皆未計算此损失在內。

(三) 实验結果及討論:

1. 邻苯二甲酸二鉀盐溶液的PH值对轉位产率的影响問題:

据文献介紹^[10]带有活性氢的化合物, 特别是酸、硷、醇等均能促使苯核的羧基脱落, 故在制邻苯二甲酸二鉀盐时, 必須恰好中和。我国黄晴华等确定中和点以PH值等于7.5—8.0为最佳^[11], 我們重新考核了这个問題, 并使PH的幅度更窄一些, 实验結果见表一:

表 一

配 料 (重量比)			 —COOK —COOK PH值 (±0.1)	反 应 温 度 C (±2)	反 应 时 間 (小时)	产 率 %	附 注
 —COOK —COOK (克)	CdO (克) (貌似密度=0.41)	CdO用 量(重 量%)					
15	0.75	5	7.6	403	2	81.1	
15	0.75	5	7.8	403	2	81.3	
15	0.75	5	8.0	403	2	81.2	
15	0.75	5	8.2	403	2	81.8	
15	0.75	5	8.4	403	2	82.2	
13	0.75	5	8.6	403	2	81.2	
15	0.75	5	8.9	403	2	79.2	
15	0.75	5	9.2	403	2	77.8	
15	0.75	5	9.4	403	2	73.6	

从表中的結果看来, PH在7.6—8.6的范围内对产率的影响并不显著, 而其产率差别应认为是在实验误差之内, 我们认为其原因是: 在上述浓度, 室温时其PH值最低只能调至7.4—7.5, 再低时即有过量的邻苯二甲酸析出。因此溶液中尚未中和的微量邻苯二甲酸, 当在150°C左右进行干燥时, 生成苯二甲酸酐升华而去, 致使他们实际的PH值接近8.4; 而PH值为8.6时则因碱过量很微, 对产率不引起大的影响, PH在8.6以上则产率下降, 故控制邻苯二甲酸二钾盐溶液的PH值约在8.4为好。

2. CdO催化剂:

对此轉位反应, 周期表中第二付族的金属化合物, 都是比较活泼的催化剂, 而其中以镉化合物为最好^[12]; 但其催化机理目前还不明了。在工业生产时必须考虑到回收镉化合物, 尽管CdI₂的催化效能最强^[11], 我们还是采用CdO为催化剂。CdO有无定形和立方形两种, 比重分别为6.95和8.15。我们用細度相同而比重不同的两种CdO作比较, 結果如下:

表 二

 (克)	CdO (克)	CdO 种 类	反 应 温 度 °C (±2)	反 应 时 間 (小时)	产 率 %
15	0.75	无定	400	2	81.9
15	0.75	結晶	400	2	69.3
15	1.00	結晶	400	2	74.3
15	1.50	結晶	400	2	81.2

从上表可以看出, 无定形的CdO催化效能比結晶形的CdO催化效能好。这是由于后者的表面积小, 結晶較紧密, 比重大, 与反应物不能均匀接触, 致使其产率下降; 但当把其量增大一倍时, 则使反应物与催化剂接触机会增加, 其产率也就提高, 与用无定形CdO为催化剂时产率相接近。

3. 温度对产率的影响問題:

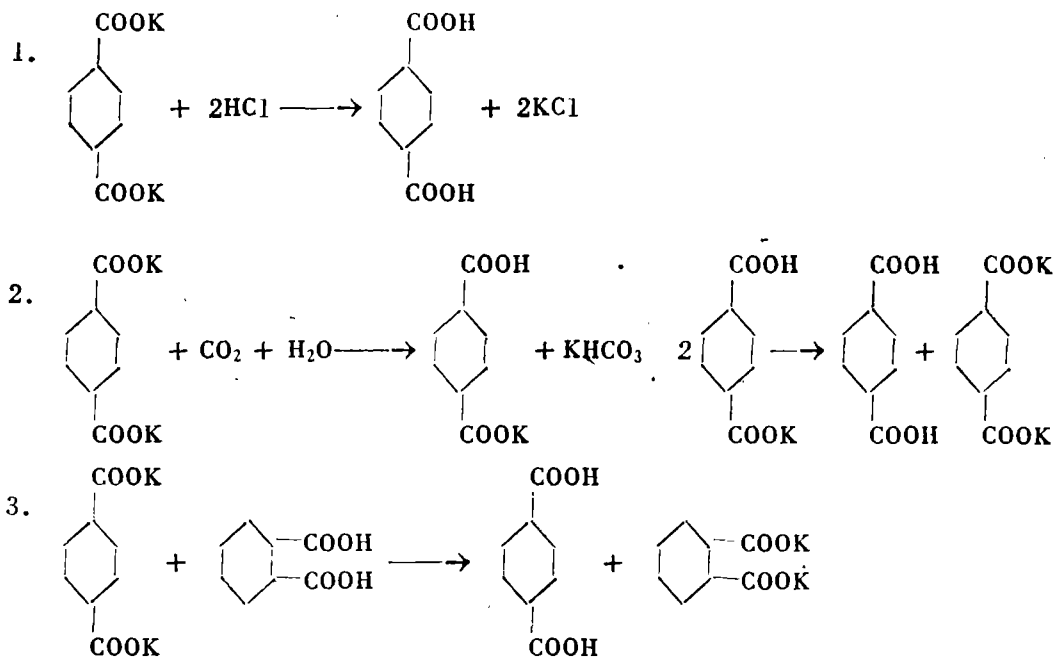
关于此轉位反应机理, 目前有两种意见: 一是分子間反应, 当外部加热时羧基脫落, 再接到对位上; 一是分子內反应, 小方用放射性同位素CdC¹⁴O₃为催化剂时发现相当量放射能出现在生成的对苯二甲酸和回收的邻苯二甲酸中, 并认为活化了的邻苯二甲酸二钾盐有了同位素的交换^[12]。在反应过程中, 反应物会部分分解为苯甲酸等, 还有少量均苯三酸生成, 所以在分子內轉位的同时, 有部分获得能量較高的分子发生脫羧和起羧基取代作用, 因此这反应要在較高的温度使分子的基团有足够大的振幅, 以使其活化, 促使羧基轉位。但是温度太高则分子基团的振动幅度太大会使羧基脫落, 故温度要控制在一定的范围。

据文献介紹^{[10][11][13]}, 反应温度在350°—450°C, 但大部分在400°C进行, 450°C以上就大量炭化并发生分解。我們控制温度在403°C二小时, 在条件相同下与400°C作比

較，結果前者比后者产率增加了 3—5%。反应物在 380°C 左右熔 融，当繼續加热时，产物即从其中析出，因对苯二甲酸二鉀盐的熔点是比邻苯二甲酸二鉀盐的高。在反应过程中，并未发现有达平衡状态的现象。我們曾把对苯二甲酸二鉀盐在 390—410°C 的范围内加热，即使時間延长也未发现有邻苯二甲酸二鉀盐生成，故該反应在此温度范围内可进行到底。按理反应是可以全部轉位，但是在反应时有少量的付产物，故产率不能达到 100%。

二、鉀盐的循环利用

为使生产的成本降低及节约原料，考虑循环利用轉位后所得对苯二甲酸二鉀盐的鉀是十分必要的。鉀的循环利用一般有下列三种方法^[13]。



在(1)法中所得的KCl要进行电解，在目前的条件下，是不够經濟的；(2)中則須大量的CO₂，在常压下其溶解度較少，而我們的CO₂来源也不很容易；(3)中則过程簡單，故我們首先进行(3)的試驗。

对苯二甲酸难溶于水(0.0016克/100ml水)而邻苯二甲酸溶解度較大(0.70克在25°C、18克在99°C每100ml水)所以在热水中反应式(3)将移向右边，可以达到分离产物的目的。

一、实验操作：

将含15克的对苯二甲酸二鉀盐热溶液，加入含20克邻苯二甲酸热(100°C左右)的饱和溶液(注)(20克邻苯二甲酸溶于200ml沸水中)加热搅拌，趁热过滤(取滤液少量，加少量盐酸，若无沉淀，即表示对苯二甲酸已全部析出)，滤并烘干即得对苯二甲酸；

濾液加熱濃縮，冷卻至室溫，即有白色結晶沉淀，過濾，濾餅為未中和的鄰苯二甲酸，可繼續利用，濾液加很少量的KOH溶液以調節其PH值，蒸干在 150°C 左右進行充分干燥、磨碎，即得鄰苯二甲酸二鉀鹽。

(注)也可將鄰苯二甲酸酐直接置於熱的對苯二甲酸二鉀鹽溶液。

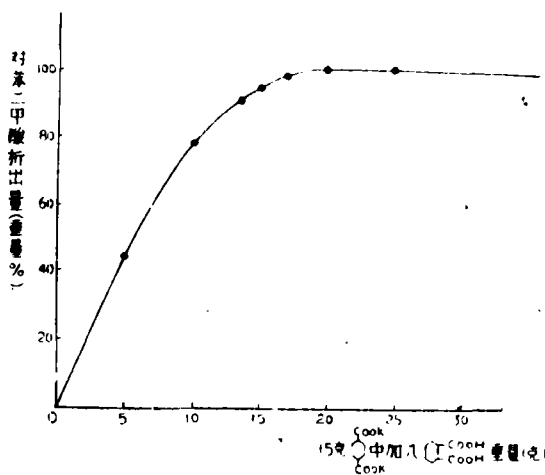
二、實驗結果及討論：

表 三

<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem> (克)	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem> COOK (克)	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem> 折出重量 COOH (%)	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem> 未折重量 COOH (%)	交換一克 <chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem> COOK 重量(克)	附 注
10	15	77.5	23.5	0.9	整個過程要在 100°C 左右熱溶液中進行
20	22	90.4	9.6	1.0	
15	15	94.2	5.4	1.1	
25	22	97.6	2.4	1.2	
20	15	100.0	0	1.3	
25	15	100.0	0		

从上表可知，相当于鄰苯二甲酸與對苯二甲酸二鉀鹽的重量比約為 1.3 :

1 為分離對苯二甲酸與鄰苯二甲酸二鉀鹽的適當條件，又把濾液濃縮，冷卻過濾，所得濾液只要再加少量的氫氧化鉀或碳酸鉀把 PH 再調高些（見本文第一部分），蒸干即可作轉位原料用，所以鉀幾乎可以百分之百地循環利用，在整個過程不但操作和設備都甚簡單而且還可以節省無機酸，但是由於轉位過程中有付產物生成，勢必會使付產物在溶液中逐漸累積起來，故一方面要減少付產物生成，一方面還要根據付產物的多少適當補充新的鉀鹽。



三、結 論

1. 鄰苯二甲酸二鉀鹽的溶液（比重在 25°C 時為 1.331）取 PH 約在 8.4 為好，但 PH 為 7.6—8.6 對產率無顯著影響；在常壓和在惰性氣體 CO₂ 保護下，控制溫度 403±2°C 二小

时, 以CdO 为催化剂, 可得80—85%产率的对苯二甲酸。

2. 用邻苯二甲酸酐中和对苯二甲酸二钾盐时, 可循环利用其中的钾; 分离对苯二甲酸与邻苯二甲酸二钾盐的适当条件: 邻苯二甲酸与对苯二甲酸二钾盐的重量比为1.3:1。

3. CdO为催化剂时, 无定形的比结晶形的好。

参 考 文 献

- ① I. Remsen, Ber. 5, 379 (1872)
- ② I. Remsen, Ann. 178, 290 (1875)
- ③ Richter, Ber. 6, 876 (1873)
- ④ W. Wislicenus, Ber. 6, 1395 (1873)
- ⑤ H. Kolbe, J. Prakt. Chem. (2) 11, 24 (1875)
- ⑥ B. Raecke, DBP. 936036, (1952)
- ⑦ B. Raecke, DBP. 949738, (1953)
- ⑧ B. Raecke, DBP. 951566, (1953)
- ⑨ B. Raecke, DBP. 958920, (1952)
- ⑩ B. Raecke, Angew. Chem., 70, 1 (1958)
- ⑪ 黄晴华, 北京化工研究院院报, 第二卷, 第一期, 77 (1959)
- ⑫ Y. Ogata, & A. Muramoto, J. Am. Chem. Soc. 79, 6005 (1957)
- ⑬ 上原弘卫, 化学工业, 9, 17 (1958)

PRELIMINARY REPORT ON THE PREPARATION OF TEREPHTHALIC ACID BY THE METHOD OF THE SHIFT OF CARBOXYL GROUPS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

A cooperative work of some of the teachers of organic chemistry and
physical chemistry with a number of the senior-class students.

ABSTRACT

Conditions for the conversion of phthalic acid into terephthalic acid by the catalytic shift of carboxyl groups at atmospheric pressure were studied. A solution of dipotassium phthalate (PH 8.4 approximately) was evaporated to dryness and the thoroughly dried residue was then pulverized, mixed with cadmium oxide (5% by weight), and brought into reaction at 403°C, for two hours. The yield of terephthalic acid was 80—85%.

Phthalic acid might be used to interchange the potassium in the dipotassium terephthalate solution directly, so that the potassium salt could be repeatedly utilized. In the separation of terephthalic acid, it has been found that the weight ratio of phthalic acid to dipotassium terephthalate should be 1.3:1 approximately.