

文章编号: 1005-8893(2000)04-0015-03

硼酸酯化法合成水杨醇制备水杨醛的工艺研究^{*}

朱红星, 陈海群

(江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 考察了硼酸酯化法合成水杨醇再经空气氧化制备水杨醛的工艺过程中, 脱水剂的选取、物料配比、多聚甲醛的性质和用量、反应温度和氧化反应条件对水杨醛收率的影响, 确定了制备的适宜条件。

关键词: 硼酸酯化; 水杨醇; 水杨醛

中图分类号: O 625

文献标识码: A

水杨醛是一种用途广泛的精细化工中间体, 应用于农药、医药和香料的生产。在农药上, 卤代水杨醛、水杨醛脒和苯脒都是制备除草剂、杀虫剂、杀菌剂和防腐剂等的重要原料, 水杨醛与2-氨基噻唑席夫碱合成的杀线虫剂是目前正在开发的一种新型杀虫剂。医药上水杨醛可用于制备抗菌药和作为外消旋垂体促进性腺激素中间体。水杨醛不仅用于生产药品拟肾上腺素、喘咳宁, 而且还用于制备香料^[1]。在国外水杨醛还是合成植物微量元素的重要成份^[2]。

水杨醛作为一种增亮剂和均化剂广泛用于电镀工业。由水杨醛为原料合成的香豆素、6-苄化香豆素、3-甲基香豆素等被已广泛应用于肥皂、洗涤剂、调合香料、糖果、烟草和电镀工业。低浓度的水杨醛具有很强的、足以降低细菌活性的能力, 常做为防腐剂用于香精和香料中。

水杨醛可与多种金属形成螯合剂, 在石油工业中广泛应用, 水杨醛的许多加成物可提高燃料油、汽油和石油的高温稳定性。水杨醛与硝酸反应制得的3-硝基水杨醛、5-硝基水杨醛、3、5-二硝基水杨醛等硝基水杨醛类都是染料的中间体。水杨醛也可用于制备芳基偶氮染料。

水杨醛及其衍生物是吡啶螺苯并吡喃类有机感光材料的原料, 并可合成耐久的毛发整理剂, 还用于制备多孔塑料及用作塑料的抗氧剂、炼油工业

用金属钝化剂等等。

国外水杨醛生产厂家主要是美国道化学公司和欧洲的罗-布朗克公司。世界水杨醛生产能力在6000吨/年以上, 道化学公司生产能力超过1000吨/年。国内年生产能力约1000吨/年, 大部分用于香豆素的制备。近年来水杨醛货源紧张, 国内、国际市场都很抢手, 因此扩大水杨醛的生产有着十分广阔的前景^[3]。

文献[4, 5]报道水杨醛的工业化生产路线包括: 三氯氧磷法(拉西格法)、光气化法(勃力通法)、苯酚相转移催化法(R-T法), R-T法由于收率不高, 且产品中的对位体给分离和提纯带来了困难, 有人采用相转移催化剂或提高反应压力, 这些方法虽使收率有所提高, 但同时增加了生产费用; 三氯氧磷法生产水杨醛, 产品质量高, 纯度可达95%, 收率达70%以上, 但此法关键工序酯化深度不易控制, 消耗的 POCl_3 和 Cl_2 气, 对设备造成腐蚀, 给环境带来污染; 光气法由于危险性大, 后处理工序较麻烦, 故没有形成大的生产规模。

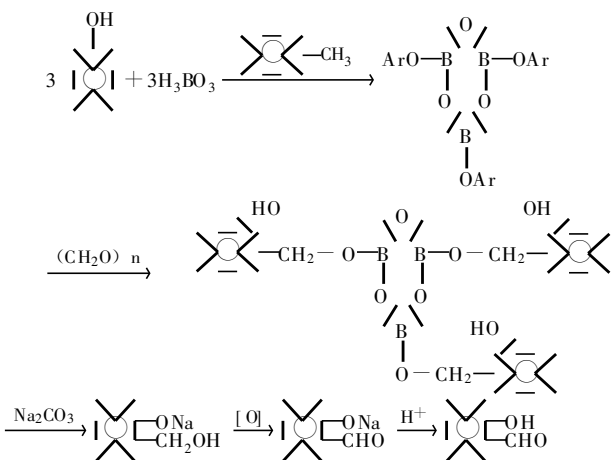
本文拟研究硼酸酯化法合成水杨醇再经催化氧化制备水杨醛。考察各种工艺条件对反应收率和产品纯度的影响。

1 实验部分

^{*} 收稿日期: 2000-10-08

作者简介: 朱红星(1963-), 男, 江苏南通人, 讲师, 主要从事精细化工、化学工程方面的研究。

1.1 合成路线



1.2 实验步骤

1.2.1 苯酚硼酸酯的制备

在四口反应烧瓶中加入一定量的苯酚、硼酸和脱水剂，开动搅拌加热回流，缓慢脱除生成的水分，当反应液的温度恒定不变（约为 160℃～180℃）时，停止加热，反应液为黄色透明液体。

1.2.2 水杨醇的合成

在第一步制得的苯酚硼酸酯中加入一定量的甲苯和催化剂，保持 80℃左右分批加入多聚甲醛粉末，约 1 小时加完，保温反应 5 小时，将白色混浊液倒入 300 mL 冷水中，加入饱和碳酸钠溶液碱解，使 pH=8～8.5，静置分层，弃去甲苯层，水层用乙醚萃取三次除去杂质。

1.2.3 水杨醛的制备

在 1 500 mL 的不锈钢高压反应釜中加入水杨醇钠盐及 5% 钼/碳酸钙催化剂，开动搅拌，加热至 40℃～45℃。开启空压机并调节反应器上的放空阀门，维持反应压力为 0.4 MPa，反应（6～10）小时，反应结束，过滤取滤液。钼催化剂水洗数次，可重复使用。

1.2.4 酸化、精制

氧化所得水杨醛钠盐溶液，加入 25% 的稀硫酸，调节 pH 为 2～3，游离析出油状水杨醛，分去下层水溶液。水蒸气蒸馏蒸出水杨醛，精馏收集（115～120）℃/10 mmHg 馏分，纯度大于 98%。

1.3 分析方法

SP-502 气相色谱仪（OV-101 柱 φ3.5 mm ×2 m），热导池检测器（汽化温度：220℃，检测温度：200℃，柱温：150℃，桥电流：100 mA，

衰减 2，面积归一法）。

2 结果与讨论

2.1 脱水剂对酯化反应的影响

水份对苯酚硼酸酯与多聚甲醛的甲基化反应影响很大，酯化过程中一定要脱除反应生成的水。因此对脱水剂的选择就显得尤为重要，在相同条件下，分别用乙醇、甲苯、二甲苯、异丙醚、正丁醚代替甲苯作脱水剂进行对比实验，见表 1。

表 1 不同脱水剂使用效果比较

脱水剂	脱水剂量 / mL	最终液温 / °C	脱水时间 / h	理论脱水量 / mL	实际脱水量 / mL
乙醇	55	65	4.0	36.0	25.8
甲苯	50	160	3.5	36.0	36.0
二甲苯	60	188	2.0	36.0	35.1
异丙醚	36	150	3.5	36.0	35.9
正丁醚	40	185	3.5	36.0	36.0

由表 1 可以看出甲苯作脱水剂，脱水效果比二甲苯和乙醇好，与异丙醚、正丁醚相似，而且甲苯价廉易得，是比较理想的脱水剂。

2.2 苯酚与硼酸的物料比对反应的影响

见表 2。

表 2 苯酚与硼酸的物质的量比对反应的影响

硼酸与苯酚物质的量比	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.5
水杨醇收率，%	55.6	60.2	65.2	65.4	65.4	65.3

由表 2 可知，在硼酸与苯酚物质的量比大于 1 的范围内，物料比对产品收率的影响很小，因此取硼酸与苯酚的物料配比接近等物质的量比即可。相反实验发现，酯化反应脱水量的多少才是衡量反应进行程度的主要指标。所以实验过程中，脱水量必须接近或等于理论的脱水量，才可以使甲基化反应得到较高的收率。

2.3 多聚甲醛对水杨醇收率的影响

见表 3、表 4。

表 3 多聚甲醛的分子量对水杨醇收率的影响

多聚甲醛的平均分子量	90	200	400	800	1 200
水杨醇收率，%	59.5	65.3	65.4	51.8	42.3

表 4 多聚甲醛的用量对产品收率的影响

多聚甲醛与苯酚物质的量比	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
水杨醇收率，%	45.2	50.9	57.6	62.1	65.3	65.5	65.4

甲醛单体极不稳定，反应中即使是微量水份或其它杂质都易使之聚合，使水杨醛的收率大大降

低, 很多文献报道了甲醛的制备和纯化方法, 但试验路线复杂, 效果并不理想。考虑到生产操作的简单性和可行性, 我们用多聚甲醛为原料进行甲基化反应, 表 3 表明, 多聚甲醛的平均分子量在 200 ~ 400 时, 对反应较有利。由表 4 可知, 当多聚甲醛与苯酚的物质的量比达 1.4 时, 水杨醇达到较高收率, 随着投料量增大, 水杨醇收率增幅不大。

2.4 甲基化反应温度对水杨醇收率的影响

见表 5。

表 5 反应温度对水杨醇收率的影响

反应温度/℃	60	70	80	90	100	110
水杨醇收率, %	60.2	62.3	65.4	59.3	53.8	45.2

升高温度, 有利于提高反应速度, 缩短反应时间。由表 5 可以看出, 反应温度是影响反应的主要因素。随着温度由 60℃升高到 80℃, 产品收率渐渐提高。甲基化反应是一个放热过程, 一方面, 升高温度有利于平衡向目标产物方向移动, 有利于产物的生成; 另一方面, 升高温度, 非常有利于副反应产物的发生, 生成酚醛树脂, 所以当温度从 80℃继续升高时, 产品收率迅速下降, 因此甲基化反应温度控制在 80℃为宜。

2.5 氧化温度对水杨醛收率的影响

见表 6。

表 6 反应温度对水杨醛收率的影响

反应温度/℃	30	40	50	60	70
水杨醛收率, %	72.3	78.6	77.9	73.5	72.7

从上表可以看出, 40℃左右有利于氧化反应的进行, 温度升高, 反应速度加快, 但反应液中焦

油含量增大, 并伴有部分水杨酸的生成; 实验用氧气和空气催化氧化反应, 对反应收率影响不大, 故采用空气进行氧化反应。

3 结 论

本文研究了以苯酚、多聚甲醛、硼酸为原料制备水杨醇, 再经催化氧化制备水杨醛的工艺。实验确定了适宜的反应条件, 采用甲苯为脱水剂, 用平均分子量为 200 ~ 400 的多聚甲醛为原料进行甲基化反应, 硼酸与多聚甲醛和苯酚的物质的量比为 1.0:1.4:1.0, 反应温度 80℃, 水杨醇达到较高收率, 采用空气氧化, 氧化温度 40℃, 总收率 51.4%, 与传统的 Reimer—Timann 反应和三氯氧磷法相比, 具有反应体积小、原材料消耗少、产品易于提纯、收率高、“三废”污染轻等优点, 是一条价廉物美、方便快捷的工艺方法, 较适合于工业化生产。

参考文献:

[1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
[2] 赵李芝. 水杨醛及其衍生物的应用和制备 [J]. 化工商品科技情报, 1997 (1): 41—44.
[3] 张跃. 化工产品用途用户销售手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[4] 张阳陵. 水杨醛合成方法的评述 [J]. 广西化工, 1993 (4): 24—26.
[5] 王玉春. 赖默—梯曼法制备羟基苯甲醛工艺的新发展 [J]. 现代化工, 1986, 6 (4): 23—26.

The Research of the Synthesis of Salicylal from Air Oxidation of Saligenol Prepared by Boric Acid Esterification

ZHU Hong—xing, CHEN Hai—qun

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: In this paper, the factors which influence the reaction in the synthesis of salicylal from air oxidation of saligenol prepared by boric acid esterification have been investigated, such as the selection of dehydrating agent, the proportion of materials, the amount of metaformaldehyde, the reaction temperature and the condition of oxidation. And the ideal ones have been chosen.

Key word: boric acid; saligenol; salicylal