

文章编号 :1671 - 6833(2006)01 - 0106 - 03

双酚酸合成工艺条件的研究

方书起, 邱建华, 张建立, 闫军玲

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要 : 以盐酸作为催化剂, 巯基乙酸为助催化剂, 乙酰丙酸和苯酚为原料缩合反应合成双酚酸. 选择乙酰丙酸与苯酚摩尔比、乙酰丙酸与盐酸摩尔比、反应温度和时间为考察因素, 利用正交实验 $L_9(3^4)$ 确定最佳反应条件为 : 反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 45 h , $n(\text{乙酰丙酸}) : n(\text{苯酚}) = 1 : 4$ 、 $n(\text{乙酰丙酸}) : n(\text{盐酸}) = 1 : 4$, 该条件下双酚酸的收率达到 97.1% .

关键词 : 双酚酸 ; 乙酰丙酸 ; 合成工艺

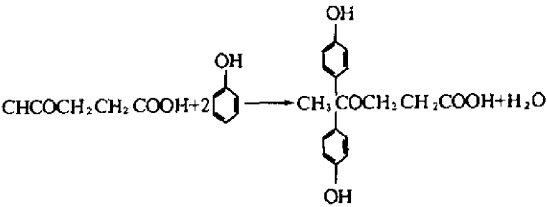
中图分类号 : TQ 243.1 文献标识码 : A

0 引言

双酚酸(Diphenolic acid, DPA), 又名 4,4'-双(4'-羟基苯基)戊酸. 在聚合物和其他材料中有非常广泛的用途. 双酚酸与双酚 A(bisphenol A, BPA)有很多相似的性质, 它可以代替双酚 A 成为环氧树脂的主要原材料, 但是由于价格关系使得 DPA 没有像 BPA 那样被广泛应用^[1,2].

DPA 在聚合物和其它材料中有广泛的用途, 它可以用于热塑性塑料、聚酯树脂、电子品、香味剂、润滑剂、染料、粘合剂、涂料等. 双酚酸的衍生物近年来有很大的发展, 目前正在研究用二溴化 DPA 作为防火阻燃材料; 溴化 DPA 可以作为无污染船坞防腐涂料; 也可以作为交联聚合物或离子聚合物^[3,4].

DPA 是由乙酰丙酸和苯酚缩合反应生成. 笔者的工作主要是找出合成双酚酸的最佳工艺条件和各种因素对双酚酸合成的影响. 合成反应如下:



1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验用的苯酚、盐酸、巯基乙酸均为分析纯; 乙酰丙酸: 河北亚诺化工有限公司生产, 纯度 $\geq 99\%$. 化合物的红外光谱用日本岛津 FTIR - 8700 红外光谱仪测定, 溴化钾压片法, 测定范围为 $600 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ 由 Bruker DPX-400 MHz 型超导核磁共振仪测定(TMS 为内标); 熔点测定用 WRS - 2 型显微熔点测定仪.

1.2 实验方法

实验中固定乙酰丙酸用量为 0.25 mol , 助催化剂巯基乙酸 0.005 mol . 在装有冷凝管、温度计和搅拌器的三颈瓶中依次加入实验所需用量的苯酚和盐酸, 置于恒温水浴中强力搅拌, 之后将乙酰丙酸逐渐地加入到混合物中, 再加助催化剂巯基乙酸. 反应结束后加入 200 mL 去离子水搅拌 30 min , 转入分液漏斗中静置, 分离水相. 油相在温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、压力为 313.8 Pa 条件下减压精馏提纯产物, 最后用热水洗涤后烘干称重, 以乙酰丙酸为基准计算双酚酸收率.

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

从反应方程可以看出, 1 mol 的乙酰丙酸至少需要 2 mol 的苯酚才能完成缩合反应, 所以实验

收稿日期 2005 - 09 - 30, 修订日期 2005 - 10 - 28

基金项目 河南省教育厅自然科学基金资助项目(200510459056).

作者简介 方书起(1964 -), 男, 山东冠县人, 郑州大学副教授, 主要从事化工生化设备及有机合成方面的研究.

选择 $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{苯酚})=1:2\sim 1:6$ 的范围. 国外研究^[5~8]合成的反应温度在 $48\sim 52\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 $66\sim 72\text{ h}$. 本实验选择反应温度 $50\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 $15\sim 45\text{ h}$ 是为了研究在低温长时与高温短时条件下双酚酸是否能达到较高的收率. 在催化剂的选择上多用到盐酸作催化剂, 这与工业用氯化氢法生产双酚 A 很相似^[9]. 为了探讨不同实验条件对产物双酚酸收率的影响, 获得优化的实验结果, 我们采用正交实验的方法选择 $L_9(3^4)$, 考察原料比、HCL 的用量、反应温度和反应时间与双酚酸收率的关系. 正交实验设计的因素水平见表 1, 实验结果见表 2.

表 1 因素水平表
Tab.1 Table of factor levels

因素	水平		
	1	2	3
A($n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{苯酚})$)	1:2	1:4	1:6
B($n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{盐酸})$)	1:2	1:3	1:4
C(温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$)	50	60	70
D(时间 t/h)	15	30	45

说明: $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{苯酚})$, $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{盐酸})$ 为摩尔比.

表 2 正交实验结果

Tab.2 The results of orthogonal experiment

序号	因素				收率
	A	B	C	D	Y/%
1	1	2	2	3	56.4
2	1	1	3	2	71.0
3	1	3	1	1	28.5
4	2	3	2	2	87.7
5	2	2	3	1	78.0
6	2	1	1	3	81.5
7	3	1	2	1	50.0
8	3	3	3	3	96.2
9	3	2	1	2	69.4
K1	52.0	67.5	59.8	51.2	—
K2	82.4	67.9	64.7	76.0	—
K3	71.9	70.8	81.7	78.0	—
R	30.48	3.29	21.96	25.84	—

从表 2 可以看出各因素对产物收率的影响程度. 苯酚的用量 > 时间 > 温度 > 盐酸的用量. 优选方案为: 1 mol 苯酚和 1 mol 盐酸在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下与 0.25 mol 的乙酰丙酸反应 45 h, 在上述工艺条件下双酚酸收率为 97.8%.

2.2 苯酚量的影响

苯酚过量对双酚酸合成是有利的, 但是苯酚量过大对产物的提纯带来很多不便. 当 $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{苯酚})$ 为 1:4 时, 双酚酸的收率已超过了 75%, 但当 $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{苯酚})$ 为 1:6 时, 双酚酸的收率有所提高, 但从后提取减压精馏的情况

可以明显的看到苯酚已过量很多, 所以 $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{苯酚})$ 为 1:4 便足够了.

2.3 盐酸量的影响

盐酸的加入量过低反应速度延迟、双酚酸收率低; 单纯增加盐酸量反应收率并没有明显提高, 在有助催化剂条件下盐酸与乙酰丙酸的摩尔比控制在 4:1 较合适.

2.4 反应时间的影响

在实验过程中发现, 反应时间短双酚酸的颜色为桃红色, 后提取出的双酚酸颜色浅; 延长反应时间, 合成产物颜色加深, 对提纯带来很大困难, 同时双酚酸的收率无明显变化, 故选择 45 h 的反应时间为宜.

2.5 反应温度的影响

反应温度低时反应速度慢, 反应时间增长; 反应温度太高, 副产物的量增加. 实验过程中发现温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 30 h 后产物的颜色从桃红色逐渐变为深褐色, 提取出的双酚酸颜色也比其它温度下得到的产物颜色深. 在工业生产中对双酚酸的色度有严格的要求, 尤其是制备聚碳酸酯等产品时, 对原料双酚酸的纯度和色度的要求非常高, 为了能在工业生产中得到更好的应用, 在制备双酚酸的过程中要严格控制产品的色度. 所以在不改变反应时间、原料配比等条件, 将反应温度改为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实验结果对比如表 3 所示.

表 3 不同反应温度对双酚酸收率的影响

Tab.3 Effect of reaction temperature on the yield of product

温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	收率 Y/%
60	97.1
70	97.8

实验结果表明, 在反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下双酚酸的收率略低于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的收率, 但是 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应得到的产物比 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应得到的产物的色度更好, 所以确定反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.6 特性表征

2.6.1 熔点、酸值测定

提纯双酚酸后烘干测得其熔点在 $170\sim 172\text{ }^{\circ}\text{C}$, 酸值在 $189\sim 196\text{ mg KOH/g}$. 酸值的测定采用电子滴定法^[21].

2.6.2 FT-IR(KBr 压片)

跟踪记录所得结果如图 1 所示. 红外光谱各峰的归属为 $3\,296\text{ cm}^{-1}$ 处出现了羟基特有的特征吸收峰, $3\,022\text{ cm}^{-1}$ 为苯环上不饱和 CH 的伸缩振动吸收峰, $2\,977\text{ cm}^{-1}$ 为 CH_3- 的伸缩振动峰; $2\,937\text{ cm}^{-1}$ 处

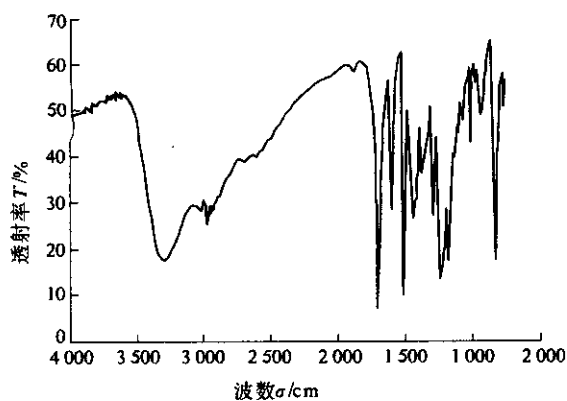


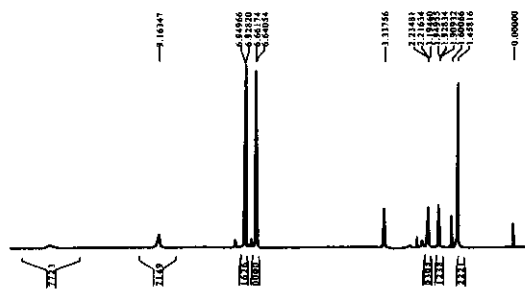
图1 DPA 的 FT-IR 光谱图

Fig.1 FT-IR spectrogram of diphenolic acid

为 CH_2 伸缩振动吸收峰; 1701 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰; 1597 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰; 1240 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} 为芳香族 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰; 827 cm^{-1} 为苯环上二个相邻接的氢的 CH 面外弯曲振动, 即对位取代苯环。

2.6.3 $^1\text{H-NMR}$ (TMS 为内标)

从图 2 中可以看出 $\delta 1.4(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$ $\delta 1.93$

图2 DPA 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrogram of diphenolic acid

($\text{m}, 2\text{H}, \text{CH}_2$) $\delta 2.22(\text{m}, 2\text{H}, \text{CH}_2)$ $\delta 6.65(\text{d}, \text{j} = 8.4, 4\text{H}, \text{Ar-H})$ $\delta 6.94(\text{d}, \text{j} = 8.4, 4\text{H}, \text{Ar-H})$ $\delta 9.16$ ($\delta 2\text{H}, \text{Ar-H}$) $\delta 12.00(\text{s}, 1\text{H}, \text{COOH})$.

3 结论

通过 $L_9(3^4)$ 正交实验, 各因素对产物收率的影响从大到小为苯酚用量 > 时间 > 温度 > 盐酸的用量. 最终确定乙酰丙酸和苯酚制备双酚酸的工艺条件为: 以盐酸为催化剂, 助催化剂用巯基乙酸, 原料配比 $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{苯酚}) = 1:4$, $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{盐酸}) = 1:4$, 反应温度为 60°C , 反应时间为 45 h 时, 双酚酸收率达到 97.1%.

参考文献:

- [1] BOZELL J J, MOENS L, ELLIOTT D C, et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived product[J]. Conservation and Recycling, 2000, 28(3): 227 ~ 239.
- [2] 岑沛霖, 穆江华, 赵春晖, 等. 从可再生资源获得新型绿色“平台化合物”乙酰丙酸的研究与开发[J]. 生物加工过程, 2003, 1(1): 19 ~ 20.
- [3] 蔡磊, 吕秀阳, 何龙. 新平台化合物乙酰丙酸化学与应用[J]. 化工时刊, 2004, 7(3): 3 ~ 5.
- [4] 郭清泉, 陈焕钦. 乙酰丙酸及其衍生物的研究进展[J]. 精细石油化工, 2003, 3(3): 47 ~ 49.
- [5] JOHNSON S C, WE SON. Improvements in or relating to diphenolic acid[P]. US 768206, 1957.
- [6] JOHNSON S C, WE & SON. Improvements in or relating to diphenolic acid[P]. US 790373, 1958.
- [7] 五田博, 河村昌男, 加藤邦男, 等. 4, 4'-ジス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸の製造法[P]. Jap: 特昭 60-27244, 1985.
- [8] SYLVAN O, GREENLEE, RACLINE, et al. Diphenolic pentatonic acid, alkyl acid ester, polyepoxide reaction product[P]. US 2907726, 1959.
- [9] 梁恕湘. 双酚 A[M]. 北京: 化学工业出版社, 1981. 46 ~ 64.

Study on Synthesis of Diphenolic Acid

FANG Shu - qi, QIU Jian - hua, ZHANG Jian - li, YAN Jun - ling

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Diphenolic acid is synthesized by condensation reaction of levulinic acid with phenol catalyzed by HCl and thioglycolic acid. The effects of the mole ratio of LA to phenol, the mole ratio of LA to HCl, reaction temperature and reaction time are discussed. The optimum reaction conditions are obtained by orthogonal experiment as follows: $n(\text{levulinic acid}):n(\text{phenol}) = 1:4$, $n(\text{levulinic acid}):n(\text{HCl}) = 1:4$, reacting at 60°C for 45 h. the product yields in the reaction are 97.1%.

Key words: diphenolic acid; levulinic acid; synthesis process