

双酚 E 的合成工艺研究

李良葵^{1,2}, 柯 达^{1,2}, 李珍名³, 阮建成^{1,2}, 陈新志^{1,2*}

(1. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江省化工高效制造技术重点实验室, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学衢州研究院, 浙江 衢州 324000; 3. 四川之江高新材料股份有限公司, 四川 遂宁 629100)

摘要:在酸催化作用下,以聚酯生产过程中副产的乙醛和苯酚为原料,通过缩合反应制备双酚 E,并对其工艺条件进行优化。结果表明,优化后的工艺条件为:催化剂为 80% 的硫酸水溶液、苯酚:乙醛:硫酸的摩尔比为 5:1:2、反应温度为 20℃、反应时间为 2 h,在最优工艺条件下,乙醛转化率为 94.7%,双酚 E 收率为 84.6%,纯度为 99.5%。该工艺中催化剂和溶剂能循环使用,副产物仅为水,在两相体系中较易分离回收。

关键词:双酚 E; 酸催化; 副产乙醛

中图分类号:TQ031.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)09-0186-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.037

Study on bisphenol E synthesis process

LI Liang-kui^{1,2}, KE Da^{1,2}, LI Zhen-ming³, RUAN Jian-cheng^{1,2}, CHEN Xin-zhi^{1,2*}

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Chemical Engineering Manufacture Technology, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Quzhou Research Institute, Zhejiang University, Quzhou 324000, China;
3. Sichuan Zhijiang High-new Materials Co., Ltd., Suining 629100, China)

Abstract: Under the action of acid catalysis, acetaldehyde and phenol, which are by-products in the polyester production process, are used as raw materials to produce bisphenol E through a condensation reaction. The optimized process conditions are obtained in the experiment; sulfuric acid aqueous solution with a mass fraction of 80% is used as the catalyst, the molar ratio of phenol:acetaldehyde:sulfuric acid is 5:1:2, the reaction temperature is 20℃, and the reaction performs for 2 h. Under the optimal process conditions, the conversion rate of acetaldehyde reaches 94.7%, the yield of bisphenol E is 84.6%, and the purity of bisphenol E is 99.5%. As for this process, the catalyst and solvent can be recycled, water is the sole by-product and is easier to be separated and recovered in the two-phase system.

Key words: bisphenol E; acid catalysis; acetaldehyde by-product

4,4'-亚乙基双苯酚(4,4'-ethylene bisphenol, 又称双酚 E)属双酚类化合物,其分子式为 $C_{14}H_{14}O_2$ 。双酚化合物指 2 个羟苯基由 1 个或多个碳原子连接起来的化合物^[1],双酚化合物是制造环氧树脂、聚碳酸酯、聚酯树脂、酚醛树脂等的重要原料^[2]。此类物质作为高分子材料的改性剂、稳定剂和光引发剂,使得材料的耐热、耐湿、绝缘性、加工、力学和光学性能显著提高^[3-7]。文献[8-15]中对于双酚类化合物的研究主要集中在双酚 A 和双酚 F 上,这 2 类化合物的工业化生产比较成熟,但对双酚 E 的合成与利用的研究较少。

Baltser 等^[16]以阳离子交换树脂为催化剂、硫化氢为促进剂,在 50℃、0.7 MPa、 $n(\text{乙醛}):n(\text{苯酚}):n(\text{硫化氢})$ 为 1:(2~10):(0.12~0.7) 下进行反应合成了双酚 E,该工艺反应条件温和、副反应得到抑

制且催化剂易回收,但是催化活性较低,产物收率不高。曹龙海等^[17]以苯酚和乙缩醛为原料,氯化氢气体为催化剂,巯基乙酸为助催化剂,在反应温度为 20~40℃、反应时间为 10 h 条件下,经石油醚-乙酸乙酯重结晶制得双酚 E,但是该工艺大量使用氯化氢气体,不易回收,且产生的含酸废水对环境有较大危害。

对苯二甲酸与乙二醇生产聚酯过程中,有较多含乙醛的废水产生,为减少其对环境的影响,通常是汽提乙醛、焚烧处理,该方法不够经济。从废水中汽提乙醛用于生产双酚 E 是一种利用聚酯副产物乙醛的有效途径。笔者基于酸催化的亲电取代反应,优化了双酚 E 的合成工艺,以聚酯生产的酯化反应过程中的副产物乙醛(Acetaldehyde)为原料,与苯酚(Phenol)在酸性条件下缩合生成目标产物。其反应

收稿日期:2021-09-27;修回日期:2022-07-10

作者简介:李良葵(1997-),男,硕士研究生,研究方向为精细有机合成,22028124@zju.edu.cn;陈新志(1962-),男,博士,教授,研究方向为精细有机合成,通讯联系人,xzchen@zju.edu.cn。

方程式如图1所示。

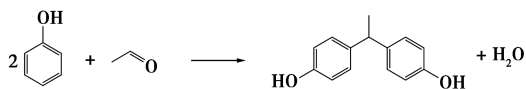


图1 双酚E的合成工艺

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:苯酚、硫酸、巯基丙酸、二氯甲烷、碳酸氢钠、乙酸乙酯等,均为国产分析纯;乙醛为聚酯生产过程中的副产乙醛。

实验仪器:WRR-Ⅱ熔点仪;安捷伦1100 Series 高效液相色谱仪(色谱柱为Nova-Pak C18 3.9 mm×150 mm,流动相为V(甲醇):V(水)=5:1,流速为0.5 mL/min,检测波长为UV 220 nm,进样量为2.5 μL);Avarice DMX400 核磁共振仪(Bruker 公司生产)。

1.2 实验过程

实验操作流程如图2所示。

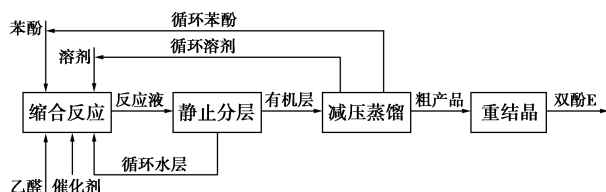


图2 实验操作流程

实验操作步骤如下:

(1)反应器中投入溶剂二氯甲烷 60 mL、苯酚 37.6 g (0.40 mol)、质量分数 80% 的硫酸催化剂 15.6 g (0.16 mol H₂SO₄)、助催化剂巯基丙酸 2 mL,控制温度进行搅拌混合。

(2)向反应器中缓慢匀速滴加溶于 20 mL 二氯甲烷的乙醛 3.6 g (0.08 mol),在 20℃ 下进行烷基化反应,反应时间为 2 h。

(3)反应结束后,静止分层,分离水相和有机相。有机相经碳酸氢钠溶液洗涤、水洗涤后除去残留酸,接着先低温蒸馏回收溶剂二氯甲烷,再减压蒸馏回收过量原料苯酚,得到粗产物(二氯甲烷回收率为 95%,苯酚回收率为 80%)。粗产品加入乙酸乙酯重结晶后,得到双酚 E 产品,计算收率。

(4)将步骤(3)中所得水相以及回收的溶剂二氯甲烷和过量原料苯酚再次投入反应器中,并补充部分苯酚和硫酸后,重复步骤(2)、(3)的操作,实现水相和有机相的套用。

1.3 结构表征

双酚 E 产品熔点为 123.2 ~ 127.3℃,与文献 [18] 中的报道相符合。双酚 E 产品经重结晶,纯度可达 99.5%。

双酚 E 的 ¹H NMR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*), δ: 7.16~7.00(m, 4H), 6.87~6.68(m, 4H), 4.67(s, 2H), 4.03(q, *J*=7.2 Hz, 1H), 1.56(d, *J*=7.2 Hz, 3H)。

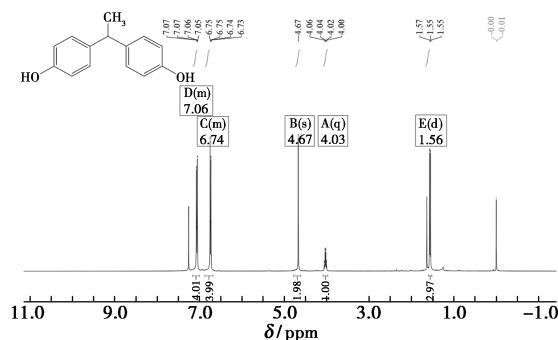


图3 双酚E的¹H NMR谱图

2 结果讨论

2.1 催化剂的影响

苯酚与乙醛的反应是酸催化作用下的亲电取代反应,其基本反应机理如图4所示^[19]。乙醛在酸性条件下发生亲电加成,酸所提供的氢质子进攻不饱和和碳氧双键使双键打开,生成羟乙基正离子 CH₃CH⁺OH,其进攻苯酚对位的碳原子,生成羟乙基苯酚,再在氢离子的作用下脱去一分子水,生成中间体 HO(C₆H₄)CH⁺CH₃,再与一分子苯酚的对位碳原子发生反应,最终生成 4,4'-[HO(C₆H₄)]₂CHCH₃。

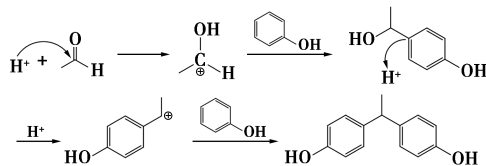


图4 苯酚与乙醛反应机理

实际反应过程中,亲电试剂不仅进攻对位,同时有可能进攻电荷密度较大的邻位,形成 2,2' 和 2,4' 异构体。另外,由于苯酚和乙醛在酸性条件下具有较强的缩聚反应倾向,在生成双酚产物后会继续发生反应,生成类似于 Novolak 型酚醛树脂^[20],因此需控制反应条件。

在传统亲电取代反应中,所用催化剂通常为质子酸(如 H₂SO₄、H₃PO₄ 等)和 Lewis 酸(如 AlCl₃、

FeCl₃ 等)。经过筛选, Lewis 酸催化下为均相反应, 不易分离回收, 且原料转化率较低。质子酸中浓硫酸相较于磷酸酸性更强, 可以有效催化酚醛反应的进行; 并且液相两相体系中硫酸分离较为简单, 可以有效回收使用, 降低成本。所以综合考虑选择催化剂为质量分数 80% 的硫酸, 质量为苯酚的 40%, 实验结果如表 1 所示。

表 1 催化剂对反应的影响

催化剂	催化剂质量 分数/%	反应时间/ h	原料转化率/ %	收率/ %
H ₃ PO ₄	40	2	71.4	60.5
H ₂ SO ₄	40	2	92.0	81.4
70% H ₂ SO ₄	40	2	83.7	76.2
80% H ₂ SO ₄	40	2	93.5	83.6
90% H ₂ SO ₄	40	2	92.8	80.5
80% H ₂ SO ₄	30	2	86.5	79.2
80% H ₂ SO ₄	50	2	94.3	82.7

2.2 温度与时间的影响

反应温度和反应时间对反应的影响如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 适宜的反应温度为 20℃, 反应时间为 2 h。

表 2 温度和时间对反应的影响

反应温度/℃	反应时间/h	原料转化率/%	收率/%
10	2	87.7	79.3
20	2	93.4	84.2
30	2	93.8	82.5
40	2	94.0	80.8
20	1	85.6	81.6
20	3	93.8	83.2

2.3 酚醛摩尔比的影响

以乙醛作为原料, 苯酚投入过少则反应不完全, 不利于目标产物的生成; 投入过多造成资源的浪费、增加成本, 因此考察酚醛摩尔比对反应的影响, 结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 适宜的酚醛摩尔比为 5:1。

表 3 酚醛摩尔比对反应的影响 %

酚醛摩尔比	转化率	收率
3	89.7	75.3
5	93.6	84.1
8	94.0	81.4
10	94.0	78.9

2.4 溶剂的影响

二氯甲烷是此反应较好的溶剂, 首先其沸点为 40℃, 确保反应体系中温度的稳定, 保持受热均匀; 其次苯酚的熔点为 43℃, 二氯甲烷溶剂可以保证在较低温度下实现液相两相反应; 二氯甲烷可以使有机相和酸相的分离变得简单, 反应后酸以及溶剂的回收较为方便。不同溶剂对反应的影响如表 4 所示。综合考虑, 选择二氯甲烷作为溶剂进行反应。

表 4 溶剂对反应的影响 %

溶剂	原料转化率	收率
无溶剂	50.6	44.3
二氯乙烷	68.5	59.5
二氯甲烷	93.3	83.9

2.5 优化条件下的平行实验

通过单因素实验, 在催化剂为 80% 质量浓度的硫酸水溶液、苯酚:乙醛:硫酸的摩尔比为 5:1:2、反应温度为 20℃、反应时间为 2 h、溶剂为二氯甲烷的优化条件下, 双酚 E 的收率为 84.7%。为进一步确定该反应条件下的可行性, 进行 3 次平行实验, 结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出, 3 次平行实验平均收率为 84.6%, 重复性良好。

表 5 优化条件下的平行实验 %

序号	转化率	收率
1	94.8	84.7
2	94.6	84.5
3	94.7	84.7

2.6 实验条件分析

由于苯酚与乙醛摩尔比决定了羟乙基正离子 CH₃CH⁺OH 进攻苯酚分子反应成双酚的几率, 所以苯酚分子数量越多, 羟乙基正离子 CH₃CH⁺OH 进攻苯酚分子反应成双酚的几率就越大。因此, 对原料的转化率及双酚 E 的产率而言, 酚醛摩尔比均是最重要的影响因素。温度主要影响反应的速度, 在相同的反应时间下, 温度越高, 反应越完全, 收率也越高, 但温度如果太高, 则双酚 E 继续反应生成多酚产物, 会导致收率的下降。从机理来看, 催化剂主要提供氢离子生成碳正离子, 直接影响到双酚异构体的生成和进一步反应的趋势, 因此, 催化剂的影响大于温度。总的来说, 实验影响因素排序为酚醛摩尔比、催化剂、反应温度。

3 结论

在酸催化作用下,以聚酯生产过程中的副产乙醛和苯酚为原料,通过缩合反应生成双酚E产品。通过对副产物乙醛进行处理,可以回收聚酯废水中的乙醛,节约降耗;双液相缩合反应系统有利于反应与分离过程的集成,水相和有机相均能实现循环套用,排放较少,催化剂和溶剂的利用率高;同时缩合反应工艺条件温和,反应与分离过程采用常规设备,操作简单。优化后的工艺条件:催化剂为80%质量分数的硫酸水溶液、苯酚:乙醛:硫酸的摩尔比为5:1:2、反应温度为20℃、反应时间为2h,在最优工艺条件下,乙醛转化率为94.7%,双酚E收率为84.6%,纯度为99.5%。该工艺具有产品纯度高、生产工艺简单、试剂易回收、三废少等优点。

参考文献

- [1] Wang Kezhi. Bisphenol compounds and their applications [J]. *Plastics Technology*, 1996, 2(4): 47-54.
- [2] Wang Lin. Research on the synthesis of bisphenol F [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [3] Chen Xiaofang, Li Dong, Gu Xu. Research on synthesis and application progress of bisphenol compounds [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(5): 26-28.
- [4] Li Chunming. Synthesis of bisphenol series compounds [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2009.
- [5] Zhang Zaili, Liu Shougui, Wang Jiagui, *et al.* Synthesis and properties of bisphenol compounds and their epoxy resins [C]. National Epoxy Resin Application Technology Academic Exchange Meeting, 2003.
- [6] Liu Zhimin, Chen Yunli, Xu Zhigang, *et al.* Research on bisphenol compounds and their properties [J]. *Science and Technology Innovation and Application*, 2013, (5): 33-33.
- [7] Abdalla M O, Ludwick A, Mitchell T. Boron-modified phenolic resins for high performance applications [J]. *Polymer*, 2003, 44(24): 7353-7359.
- [8] 何志成, 吴志民, 李勇飞, 等. 磺酸功能化双核离子液体催化合成双酚F [J]. *分子催化*, 2014, 28(6): 535-543.
- [9] 谈瑛, 李勇飞, 魏元峰, 等. Zr-SBA-15 催化苯酚甲醛高选择性合成邻位异构体双酚F [J]. *化工学报*, 2016, 67(5): 1900-1906.
- [10] Margele F Sky E L, Zeidan R K, Davis M E. Cooperative catalysis by silica-supported organic functional groups [J]. *Cheminform*, 2008, 37(6): 1118-1126.
- [11] Xu Wenfeng, Xiong Shanshan, Shi Yuqing, *et al.* Addition mechanisms of phenol toward formaldehyde under acidic condition: A theoretical investigation [J]. *Structural Chemistry*, 2012, (6): 64-71.
- [12] 陈优. 催化剂的酸碱性对双酚F催化合成的影响研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [13] Neumann R, Blaschke U, Westernacher S. Dewatering of circulatory flows in the production of bisphenol A: US, US7078573B2 [P]. 2006-07-18.
- [14] Eco-friendly solvent-free route to alkyl- and aryl-bisphenols catalyzed by perchloric acid-silica [J]. *Organic Preparations and Procedures International*, 2020, 52(4): 1-7.
- [15] Kuratomi I, Kenichiro A, *et al.* Method for simultaneous manufacture of high-purity 4,4'-bisphenol-F and general-purpose bisphenol-F: JP2005-77090 [P]. 2005-03-17.
- [16] Bal'tser A E, Zaitsev D A, Zubritskaya N G, *et al.* Optimization of technological parameters of the process for obtaining bisphenols on cation-exchange catalyst in the presence of hydrogen sulfide [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, 89(9): 1421-1426.
- [17] 曹龙海, 于振, 王文斌, 等. 双酚E的制备方法: CN105237360A [P]. 2016-01-13.
- [18] Pozdnyakov I P, Guo L, Glebov E M, *et al.* Aqueous photochemistry of Bisphenol E in the presence of β -cyclodextrin [J]. *High Energy Chemistry*, 2011, 45(3): 214-221.
- [19] 盘毅, 胡芸, 宁威. 二酚基甲烷的合成与表征 [J]. *国防科技大学学报*, 2005, 27(2): 15-19.
- [20] Robet Granjon R, Michel Fournier L. Solid bisphenol-F particulates: US, 4338470 [P]. 1982-06-06. ■
- [15] Yang R T. Adsorbents fundamentals and applications [J]. John Wiley & Sons, 2003, 3(23): 280-290.
- [16] Hong S T, Lee J W, Hong H P, *et al.* Synthesis of LSX zeolite and characterization for nitrogen adsorption [C]. International Conference on Separation Science & Technology, 2007, 2(45): 160-165.
- [17] Wang H, Wang B, Wen Y, *et al.* High-yielded side-chain alkylation from toluene and methanol over K_3PO_4/CsX [J]. *Catal Lett*, 2016, 147: 161-166.
- [18] Lacroix C, Deluzarche A, Kiennemann A, *et al.* Promotion role of some metals (Cu, Ag) in the side chain alkylation of toluene by methanol [J]. *Zeolites*, 1984, 4(2): 109-111.
- [19] Hattori H, Amusa A A, Jermy R B, *et al.* Zinc oxide as efficient additive to cesium ion-exchanged zeolite X catalyst for side-chain alkylation of toluene with methanol [J]. *J Mol Catal A*, 2016, 424: 98-105.
- [20] Bowker M, Holroyd R, Elliott A, *et al.* The selective oxidation of methanol to formaldehyde on iron molybdate catalysts and on component oxides [J]. *Catal Lett*, 2002, 83(3-4): 165-176.
- [21] Glisenti A, Favero G, Granozzi G. Reactivity of simple alcohols on Fe_2O_3 powders-An XPS and FT-IR study [J]. *J Chem Soc*, 1998, 94(1): 173-182.
- [22] Mimura N, Saito M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe_2O_3/Al_2O_3 catalysts in the presence of carbon dioxide [J]. *Catal Lett*, 1999, 58(1): 59-62. ■

(上接第185页)