

# 高纯度双酚 S 的精制工艺研究

张天永<sup>1,2,5</sup>, 朱佳佑<sup>1</sup>, 李彬<sup>1,2,4\*</sup>, 姜爽<sup>1</sup>, 陈松<sup>1,5</sup>, 王树华<sup>3,5</sup>

- (1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300072;  
3. 科迈化工股份有限公司, 天津 300270; 4. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;  
5. 天津市绿色橡胶助剂企业重点实验室(筹), 天津 300270)

**摘要:**将双酚 S 粗品在氨水-活性炭体系中脱色提纯得到初精制产品,再置于苯甲醚溶剂中回流萃取去除异构体 2,4'-二羟基二苯砜,得到高纯度精制产品。较好的工艺条件为: $m(\text{粗品}):m(\omega=3\% \text{氨水})=1:10$ , $m(\text{粗品}):m(\text{糖用活性炭})=10:1$ ,搅拌脱色 1 h,过滤后滤液酸析得初精制产品,纯度为 98.30%,收率为 88.4%; $m(\text{初精制产品}):m(\text{苯甲醚})=1:20$ ,回流搅拌 1 h,降温过滤得精制产品,纯度为 99.93%,收率为 94.5%。该工艺精制产品纯度高,经济环保,操作简便,易于工业化。

**关键词:**双酚 S;精制;氨水;活性炭;苯甲醚

中图分类号:TQ612.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0113-04

## Process for production of high-purity 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone

ZHANG Tian-yong<sup>1,2,5</sup>, ZHU Jia-you<sup>1</sup>, LI Bin<sup>1,2,4\*</sup>, JIANG Shuang<sup>1</sup>,  
CHEN Song<sup>1,5</sup>, WANG Shu-hua<sup>3,5</sup>

- (1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;  
2. Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Engineering, Tianjin 300072, China;  
3. Kemai Chemical Co., Ltd., Tianjin 300270, China;  
4. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;  
5. Tianjin Enterprises Key Laboratory of Green Rubber Auxiliary (Preparatory Stage), Tianjin 300270, China)

**Abstract:** Crude 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone is decolorized and purified by the ammonia-activated carbon system to obtain primary purified product. Then the primary purified product is refluxed and extracted in boiling anisole to remove isomer 2,4'-dihydroxydiphenylsulfone to obtain the high-purity product. The improved process is applied as follow: 1:10 of  $m(\text{crude product}):m(\omega=3\% \text{ ammonia})$ , 10:1 of  $m(\text{crude product}):m(\text{activated carbon for sugar industry})$  and 1 hour of decoloration. Then the primary purified product is precipitated out by adding sulfuric acid to the filtrate after activated carbon is filtered off. The purity of primary product reaches 98.30% and the yield is 88.4%. When the ratio of  $m(\text{the primary purified product})$  and  $m(\text{anisole})$  is 1:20, and the mixture is stirred at refluxing temperature for 1 hour, the high-purity can be obtained by cooling and being filtered. The purity of final product can reach 99.93% and the yield is 94.5%. The product purity obtained by the process is high. The improved process is relatively cost-effective and environmental benign, and is easy to be operated and industrialized.

**Key words:** 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone; purification; ammonia; activated carbon; anisole

双酚 S 为 4,4'-二羟基二苯砜,简称 BPS<sup>[1]</sup>。BPS 是一种重要的农药、染料、助剂、高分子化合物等的中间体,主要用作固色剂、镀银添加剂、皮革鞣剂、高温染色分散剂;用于制造彩色摄影材料、照相反差增强剂、热敏记录材料(显色剂)、日用表面活性剂和高效除臭剂等。以 BPS 为原料生产的热致性共聚酯液晶具有优良的热性能和机械加工等性能<sup>[2]</sup>,市场需求量很大,而 BPS 的纯度是影响热致性共聚酯液晶等产品性能的重要指标。

BPS 的主要合成方法是苯酚磺化脱水法<sup>[3-6]</sup>,但合成的粗品一般纯度较低,且外观为粉红或棕红

色,需要进一步提纯精制才能达到应用要求。有报道将粗产品加入 NaOH 等碱水溶液中并加热溶解,滴加硫酸调 pH = 3 ~ 4,冷却使产品沉淀,过滤得精制产品<sup>[7-8]</sup>,或向溶液中加入钠盐并降温冷却使 BPS 以单钠盐形式析出,过滤后滴加适量硫酸酸化得精制产品<sup>[9-10]</sup>。直接酸化精制得到的 BPS 纯度不高,以单钠盐精制得到的产品纯度达 99.0% 以上,但收率不高,碱消耗量大。向粗产品中加入苯酚<sup>[11-12]</sup>,加热使产品全溶,降温析出结晶,过滤得混合产品,然后去除苯酚后得到精制产品,BPS 纯度可达 99.5%,但收率不高。将粗产品溶解在甲醇或丙

收稿日期:2013-09-28

基金项目:国家自然科学基金(21103121,21276187);教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20110032120011);天津市应用基础与前沿技术研究计划(13JCQNJC05800);精细化工国家重点实验室开放基金(KF1101)

作者简介:张天永(1966-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为精细化工产品合成,纳米催化反应等,tyzhang@tju.edu.cn;李彬(1982-),男,博士,讲师,研究方向为精细化工产品合成,通讯联系人,022-27406610,libin@tju.edu.cn。

酮溶剂中<sup>[13]</sup>,然后向其中加入甲苯或二甲苯溶剂,蒸馏出低沸点溶剂后 BPS 析出,趁热过滤得精制产品,收率较高但纯度不高。将粗产品用大量水(粗品:水 $\geq$ 1:30)加热溶解后加入活性炭<sup>[14]</sup>,循环压滤后得精制产品,BPS 纯度为 99.9%,最终收率为 90%。该工艺用水量大,加热耗能大,废水多。

BPS 粗品的精制需要满足脱色及提高纯度两方面的要求。笔者对 BPS 粗品利用氨水-活性炭体系脱色初精制后,再利用苯甲醚进一步回流萃取精制除去异构体 2,4'-二羟基二苯砜(2,4'-BPS),最终得到高纯度的 BPS 产品,符合一些高端场合应用的需求。

## 1 实验部分

### 1.1 主要药品

苯酚(质量分数为 99%,分析纯)、 $H_2SO_4$ (质量分数为 96%,分析纯)、均三甲苯(工业品)、间苯二磺酸(工业品)、氨水(质量分数为 25%,分析纯)、FN8600 糖用活性炭(工业品)、FN9600 糖用活性炭(工业品)、NT-01 糖用活性炭(工业品)、颗粒状活性炭(分析纯)、粉末状活性炭(分析纯)、棒状活性炭(分析纯)、苯甲醚(分析纯)。

### 1.2 检测方法与仪器

利用高压液相色谱(HPLC,Agilent 1100 型)测定产物中 BPS 和 2,4'-BPS 的组成(面积归一定量法),与标准样品比较保留时间而定性。Zorbax Eclipse XDB-C<sub>18</sub>  $\Phi$ 4.6 $\times$ 250 mm,柱温为 30 $^{\circ}C$ ,检测波长为 254 nm,流动相为  $V$ (乙腈): $V$ (水)=50:50(磷酸调节 pH=2~3),流量为 0.6 mL/min,样品溶于乙腈。

### 1.3 精制机理及方法

精制机理:将粗品加入氨水中后,BPS 以铵盐形式溶解,加入糖用活性炭脱色吸附有色物质、焦油等杂质,同时吸附部分 2,4'-BPS,过滤除去活性炭,然后向滤液滴加浓硫酸使 BPS 从溶液中析出,过滤即得初精制产品。

苯甲醚在回流状态(153.8 $^{\circ}C$ )下可同时溶解适量的 BPS 和 2,4'-BPS,而在常温下溶解 BPS 较少但仍能溶解一定量的 2,4'-BPS,利用苯甲醚对产品溶解度的不同,可将初精制产品进行重结晶后得到较高纯度的 BPS 产品。

BPS 粗品合成方法:在 1 000 mL 四口烧瓶中加入溶剂均三甲苯、苯酚及间苯二磺酸,搅拌并缓慢滴加浓  $H_2SO_4$ ,同时升温至 110 $^{\circ}C$ 并保持恒定,直至浓  $H_2SO_4$  滴加完毕,此过程历时 2 h; $H_2SO_4$  滴加完毕后开始迅速升温使反应保持在溶剂回流状态,同时通过回流分水分离器分出反应产生的水,此过程持续 5 h。完成反应后降温,将反应混合物过滤、干燥得 BPS 粗品。粗品为棕红色,BPS 质量分数为 95.16%,2,4'-BPS 质量分数为 2.77%。

氨水-活性炭初精制方法:取上述 BPS 粗品置于四口瓶中,加入一定浓度的氨水搅拌至产品完全溶解,得酒红色透明溶液。然后加入活性炭,搅拌脱色一段时间后过滤,得滤液,向滤液中滴加浓硫酸调节 pH=3~4 至产品全部沉淀,再过滤得初精制产品。

苯甲醚精制方法:取上述初精制产品置于四口瓶中,加入一定量的苯甲醚搅拌加热一定时间,然后停止加热,搅拌冷却至室温后过滤,滤饼干燥,得到高纯度 BPS 产品。

(上接第 112 页)

- [5] Kokotailo G T, Lawton S L, Olson D H. Structure of synthetic zeolite ZSM-5[J]. Nature, 1978, 272(5652):437-438.
- [6] Wang Yong, Guo Lifang. Intermolecular condensation of ethylenediamine to 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane over H-ZSM-5 catalysts: Effects of Si/Al ratio and crystal size[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 379(1/2):45-53.
- [7] Sun Yanhui, Yan Haisheng. A comparative study on the dehydration of monoethanolamine over cesium phosphate modified zeolite catalysts[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(5):924-930.
- [8] Zhao Dishun, Duan Erhong. Efficient synthesis of 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane in ionic liquids[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(8):1725-1727.
- [9] Wang Yong, Liu Yueming. Intermolecular condensation of ethylenediamine to 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octane over TS-1 catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2009, 266(2):258-267.

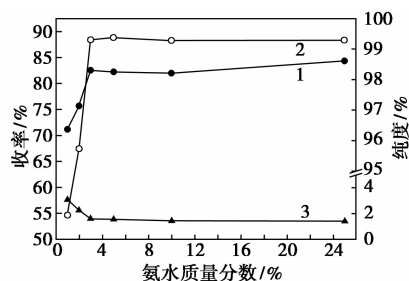
- [10] Zhao Dishun, Duan Erhong, Zhang Juan, et al. The synthesis of 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane over a pre-treated titanium silicalite-1 catalyst[J]. Catalysis Letters, 2008, 126(3/4):383-387.
- [11] Thangaraj A, Eapen M J, Sivasanker S. Studies on the synthesis of titanium silicalite, TS-1[J]. Zeolites, 1992, 12(8):943-950.
- [12] 陈涛. 乙醇胺气固相催化合成乙二胺研究[D]. 西安:长安大学, 2012.
- [13] Srinivas N, Venu Gopal D, Srinivas B. Intermolecular cyclization of ethanolamine to 1,4-diazabicyclo(2,2,2) octane over modified pentasil zeolites[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 51(1):43-50.
- [14] Zhang Yuecheng, Bai Guoyi. Amination of ethanolamine over cobalt modified H-ZSM-5 catalysts[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(7):1102-1106.
- [15] Yajnavalkya S, Bhat, Jagannath Das. Transformation of ethanolamine to diazabicyclo[2,2,2] octane over MFI zeolite[J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 148(1):L1-L6. ■

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨水-活性炭初精制

#### 2.1.1 不同质量分数的氨水对 BPS 精制的影响

投料量: BPS 粗品 10 g, 不同质量分数的氨水 100 g, FN8600 糖用活性炭 1 g。实验结果见图 1。由图 1 可知, 氨水质量分数为 1% 与 2% 时, 粗品提纯后的产品收率及纯度都较低, 这是因为产品未能全溶, 糖用活性炭未能起到很好的脱色提纯作用。氨水质量分数为 3% 时, 粗品提纯后的产品收率及纯度都有较大程度的提高, 精制收率为 88.3%, BPS 纯度提高到 98.30%, 2, 4'-BPS 质量分数为 1.58%。继续提高氨水的质量分数, 产品收率及纯度提高趋势平缓, 说明氨水提纯作用与其质量分数关系不大, 所以, 取氨水质量分数为 3% 即可。



1—BPS 纯度; 2—收率; 3—2,4'-BPS 纯度

图 1 不同质量分数的氨水精制结果

#### 2.1.2 不同类型活性炭对 BPS 精制的影响

投料量: BPS 粗品 10 g, 质量分数为 3% 的氨水 100 g, 不同类型的活性炭 1 g。实验结果见表 1。粗品中有色物质主要为焦油、芳香类三聚体等大分子物质。表 1 中前 3 种活性炭虽然内部微孔结构较发达, 吸附容量高, 但比较大的孔隙不多, 不宜用于对大分子物质的吸附, 故精制收率较低, 脱色效果不佳。而糖用活性炭具有芳香环式结构, 同时内部具有较多中孔, 基于这种结构特征, 其有利于吸附芳香族有机物(糖汁中的有色物大部分属于这类), 并善

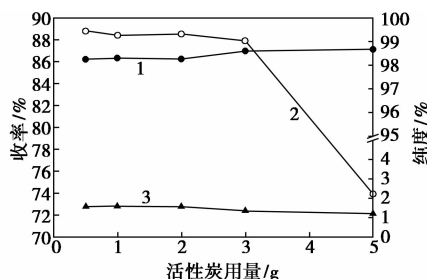
表 1 不同类型活性炭精制结果

序号	活性炭类型	收率 / %	BPS 纯度 / %	2,4'-BPS 纯度 / %	产品颜色
1	颗粒状	88.4	96.63	2.71	粉红
2	粉末状	59.8	96.62	3.11	浅红
3	棒状	44.0	95.91	3.47	粉红
4	FN8600 糖用	88.4	98.30	1.58	白色
5	FN9600 糖用	88.1	98.72	1.10	白色
6	NT-01 糖用	88.8	97.56	2.04	浅粉

于吸附含有 3 个碳原子以上的其他有机物<sup>[15-16]</sup>。基于这种特性, 糖用活性炭较适合 BPS 粗品的脱色。通过实验发现, 使用糖用活性炭精制后, 粗品 BPS 纯度明显提高, 异构体 2,4'-BPS 质量分数明显降低, 达到了较好脱色、提纯效果。说明活性炭既可吸附有色物, 还可吸附部分异构体 2,4'-BPS。其中以 FN8600 糖用活性炭、FN9600 糖用活性炭效果较好。

#### 2.1.3 糖用活性炭质量对 BPS 精制的影响

投料量: BPS 粗品 10 g, 质量分数 3% 的氨水 100 g, 使用 FN8600 糖用活性炭。实验结果见图 2。由图 2 可知, 随着糖用活性炭质量的增加, 收率降低, BPS 纯度增加。在活性炭质量为 0.5 g 时, 产品纯度即达到 98.25%, 但此时产品呈微红色, 未能完全脱色; 在活性炭质量为 1 g 时, 精制产品为白色, 并且纯度为 98.30%, 再增加活性炭质量, 产品纯度增加不明显, 收率却明显降低。将用过的活性炭干燥后称重可知, 在活性炭质量为 0.5 ~ 3.0 g 时, 被活性炭吸附的量逐渐增加, 但吸附量不多, 活性炭质



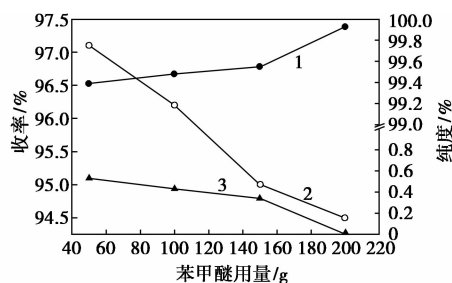
1—BPS 纯度; 2—收率; 3—2,4'-BPS 纯度

图 2 不同质量的糖用活性炭精制结果

量为 5 g 时, 吸附粗品的量明显增大为 1.56 g, 说明精制收率明显降低是由于糖用活性炭吸附量增加所导致。整体而言, 增加活性炭质量可提高 BPS 纯度, 但纯度提高不明显, 故取活性炭用量 1 g 较宜。

## 2.2 苯甲醚再精制

#### 2.2.1 苯甲醚质量对 BPS 精制的影响



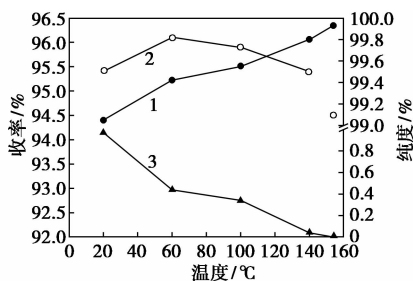
1—BPS 纯度; 2—收率; 3—2,4'-BPS 纯度

图 3 不同质量的苯甲醚精制结果

精制条件:用氨水-糖用活性炭精制后产品 10 g (BPS 质量分数为 98.30%,下同),在苯甲醚中回流 1 h。随着苯甲醚质量的增加,精制产品中 BPS 纯度逐渐增加,收率逐渐降低,但收率降低程度不大,如图 3 所示。在苯甲醚质量为 200 g 时,精制产品 BPS 纯度达到最大,为 99.93%,收率为 94.5%。

### 2.2.2 不同温度对 BPS 精制的影响

精制条件:糖用活性炭精制后产品 10 g,苯甲醚 200 g,在不同温度下搅拌 1 h。实验结果见图 4。由图 4 可知,随着苯甲醚温度升高,精制产品 BPS 的纯度逐渐增加,收率略有降低。温度越高,苯甲醚萃取异构体 2,4'-BPS 的能力越强。在苯甲醚回流温度(153.8℃)时达到最佳结果,精制产品 BPS 纯度达到 99.93%,收率为 94.5%。

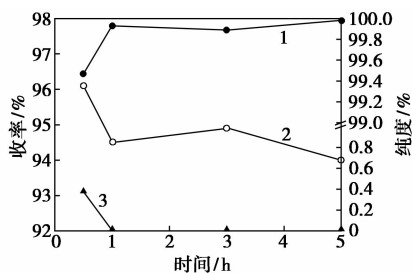


1—BPS 纯度;2—收率;3—2,4'-BPS 纯度

图 4 不同温度下苯甲醚精制结果

### 2.2.3 不同回流时间对 BPS 精制影响

精制条件:糖用活性炭精制后产品 10 g,苯甲醚 200 g,在回流温度下保持不同的时间。随着苯甲醚回流时间增加,精制 BPS 产品的纯度逐渐增加,收率基本不变,如图 5 所示。在苯甲醚中回流 1 h 以上得到的产品 BPS 纯度都达到 99.90% 以上,已检测不到 2,4'-BPS,说明产品精制纯度已很高,同时精制产品的收率也较高,都可达 94.0% 以上。虽然在苯甲醚回流温度下保持 5 h,精制产品的 BPS 纯度高达 99.98%,收率为 94.0%,但在苯甲醚回流温度下保持 1 h,精制产品 BPS 纯度已可达 99.93%,



1—BPS 纯度;2—收率;3—2,4'-BPS 纯度

图 5 苯甲醚中不同回流时间精制结果

收率为 94.5%,故为节省能源,提高生产效率,取苯甲醚中回流 1 h 即可。

## 3 结论

(1) BPS 粗品用氨水-FN9600 活性炭脱色精制,氨水的价格低、用量少,不用加热,节省能源,活性炭脱色简单易行,脱色、提纯效果好。

(2) 用苯甲醚再精制,溶剂价格便宜,并且可再回收利用,得到的 BPS 纯度很高( $\geq 99.9\%$ )。

(3) 较佳精制工艺为: BPS 粗品 10 g,质量分数 3% 的氨水 100 g, FN9600 活性炭 1 g,搅拌脱色 1 h,过滤酸析得初精制产品, BPS 纯度为 98.30%,收率为 88.4%。取初精制产品 10 g,加入苯甲醚 200 g,回流搅拌 1 h,降温过滤得精制产品, BPS 纯度为 99.93%,收率为 94.5%。

## 参考文献

- [1] 金范龙,赵哲山. 双酚 S 的生产及应用[J]. 化工纵横,1997,11(6):21-22.
- [2] 刘宇. 双酚 S[J]. 精细与专用化学品,2005,13(14):13-14.
- [3] 马海洪,张绍军,石建明. 制备双酚 S 研究的新进展[J]. 化工进展,2001,20(8):22-26.
- [4] 邱明艳,张天永. 二羟基二苯砜的研究进展[J]. 染料与染色,2005,42(5):35-37.
- [5] 邱明艳. 显色剂二羟基二苯砜的合成及精制研究[D]. 天津:天津大学,2005.
- [6] 邵红飞. 二羟基二苯砜显色剂的合成[D]. 天津:天津大学,2006.
- [7] Belyaev A, Vershinin A, Gromov K, et al. Separation of 2,4'- and 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfones[J]. Russian Journal of Applied Chemistry,2006,79(3):425-429.
- [8] Fumio O, Norio Y, Takayuki K, et al. Process for producing dihydroxydiphenylsulphone: US,6974866[P]. 2005-12-13.
- [9] Walsingham, R. Preparation of 4,4'-dihydroxydiphenyl sulphone: EP,0326320[P]. 1989-08-02.
- [10] Eiji O, Koji O. Process for purifying 4,4'-dihydroxydiphenylsulphone: US,5097074[P]. 1992-03-17.
- [11] Hirotsugu K, Yasumasa S, Omami O. Process for isolating 4,4'-dihydroxydiphenylsulphone from a mixture of dihydroxydiphenylsulphone isomers: US,4382147[P]. 1983-03-03.
- [12] Eiji O, Fumio O, Norio Y, et al. Process for producing high-purity 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone: US,7456321[P]. 2008-09-25.
- [13] Kuznetsov L, Belyaev A, Gromov K. Method for separation of 2,4'- and 4,4'-dihydroxydi-phenylsulfone: RU, 2307122[P]. 2007-09-27.
- [14] 孙家乐. 高纯度 4,4'-二羟基二苯酚的制备方法: CN,1508125[P]. 2004-06-30.
- [15] 霍汉镇,谭必明. 活性炭-高效的糖液脱色剂[J]. 广西轻工业,2003,(3):16-19.
- [16] 丁卫英,刘金凤,徐琳,等. 活性炭脱色糖液效果研究[J]. 农产品加工,2009,(3):100-102. ■