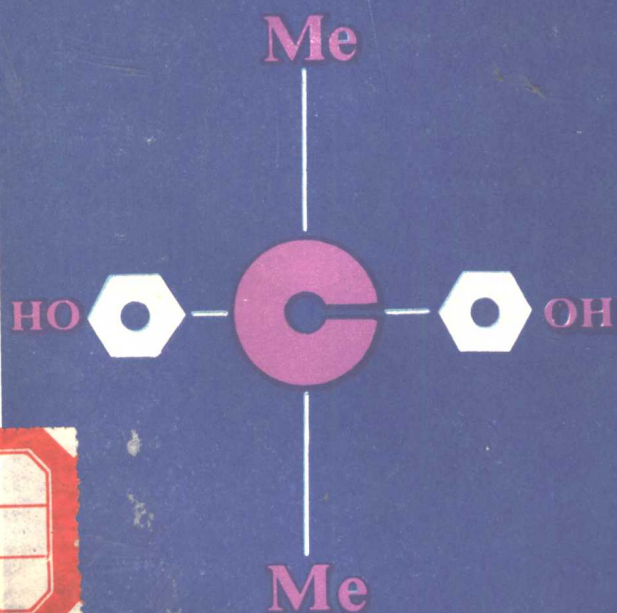
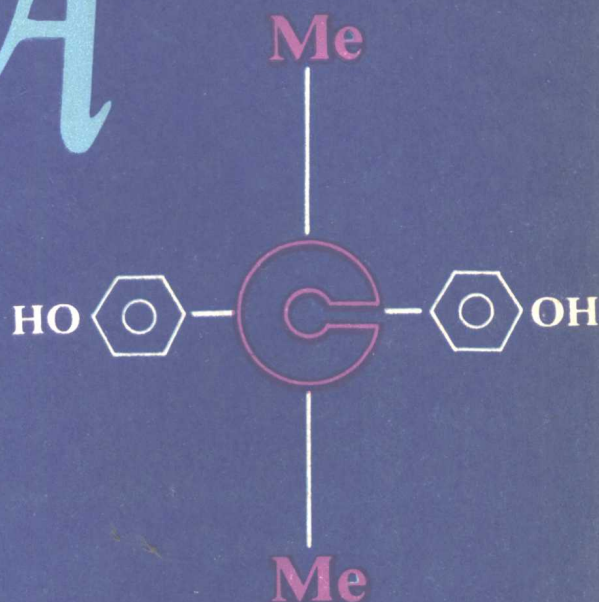


双酚A



梁 恕 湘 编译

化 学 工 业 出 版 社

双 酚 A

梁 恕 湘 编 译

化 学 工 业 出 版 社

双酚A是合成聚碳酸酯、环氧树脂、耐高温聚酯等的重要原料,此外,还大量用来制造涂料、粘合剂、橡胶防老剂、农药杀菌剂等。双酚A的生产已引起国内外普遍重视。

本书系统地阐述了双酚A的合成方法、反应机理、反应速度、反应动力学等方面的内容,并介绍了原料的纯化和分析方法。同时还对近年来采用的新合成方法,即离子交换剂法的原理也作了较详细的介绍。

本书基本上按苏联《ХИМИЯ》出版社1971年出版的З.Н.ВЕРХОВСКАЯ著《ДИФЕНИЛОЛПРОПАН》翻译而成。鉴于原书出版年代较早,译者又将1971~1977年间有关双酚A的新工艺、纯化方法、合成及分析方法在本书适当章节中作了补充。

本书可供有关生产单位及应用单位的工人和工程技术人员参考。

双 酚 · A

梁恕湘 编译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张6 $\frac{5}{8}$ 字数174千字印数1-1,850

1981年11月北京第1版1981年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3305定价0.83元

编译者的话

随着我国社会主义建设事业的蓬勃发展，塑料工业也得到了很大的发展。为了适应工作的需要，特在俄文版《二酚基丙烷(双酚A)》一书的基础上编译成此书。原书的特点在于：它不仅介绍生产方法和一般操作，而且还总结了大量生产经验和有关基础理论，将文献中积累的大量材料予以系统化，对双酚A的性质及合成方法作了比较详细的描述。作为高聚物的原料双酚A来说，可以说是迄今数据较完全、论述亦较详细的一本参考书。

鉴于当前高聚物结构材料的应用扩大和国防、宇航的特殊需要，对制造高聚物的原料质量及生产这种原料的方法都提出了更高的要求。对于双酚A来说，不论生产工艺的改进还是纯化方法的选择等，均引起国内外学者、工程技术人员关注。

用双酚A及其衍生物所合成的塑料具有优异的独特性能，可以满足某些工程塑料所不能满足的要求，如耐高温、耐化学腐蚀、光学性能优异、冲击韧性佳、蠕变小、电绝缘性能优良等。对工业、国防、尖端科学技术、医疗卫生等都具有特殊的重要意义。

目前我国，双酚A主要用作生产环氧树脂和聚碳酸酯的原料。为了配合该种工程塑料的发展，决定基本上以原书为基础，并在有关章节适当补充一些1971~1977年间的较新材料，编译成此书，供从事有关生产的工人和工程技术人员参考。由于本人水平所限，书中不免有缺点或错误之处，敬希广大读者不吝指正。在书的编译过程中，无论在收集资料、讨论内容等方面，都得到晨光化工研究院韩铁初等同志的热情协助，提出了不少宝贵意见，在此表示衷心的感谢。

1980年5月

序 言^①

2,2-双-(4'-羟苯基)-丙烷,或称二羟(基)苯基丙烷,一般简称为双酚A。字母《A》表示生产原料之一是丙酮。德国一些专用书刊中称《Диан》,这是二酚基丙烷《Дифенилолпропан》的字头和字尾的并合字,苏联和德国均称二酚基丙烷。

1891年,苏联学者季阿宁(Дианин)^{〔1〕}首次将丙酮和苯酚在酸性介质中缩合得到双酚A。1923年德国库尔特·阿尔贝尔特(Kurt Albert)公司开始工业生产合成油漆树脂《人造珐琅》和《Дюрофенол》^{〔2〕}。自四十年代末至五十年代初在环氧树脂获得工业上应用后,双酚A的发展极其迅速,已在民用、国防、尖端科学技术上都获得了特殊的应用。现将各国产量增长情况介绍如下:(吨/年)

美国^{〔3〕}

1969年	72,600
1973年	100,000
1977年	192,780

西欧^{〔3〕}

1970年	81,000
1975年	110,000

日本^{〔32,53〕}

1969年	18,400
1973年	69,600
1974年	69,600
1975年	82,800
1976年	82,800
1977年	82,800

①参考文献附于第一章。

1973年来美国各公司的生产能力*

(单位, 千吨)

道化学公司	45.36
通用电气公司	31.75
壳牌化学公司	68.04
联合碳化物公司	15.88

不仅双酚A而且它的一系列衍生物在工业上都得到了相当重要的应用, 如双酚A卤化物、双酚A氢化物、双酚A的羟烷基化物等。由于双酚A及其衍生物广泛地应用于各个工业部门, 故对双酚A及其衍生物的经济生产方法的研究及产品纯化条件的寻求, 是当前双酚A生产的迫切任务, 这方面的工作已引起国内外学者颇大的兴趣。

目前, 各国在工业上一般均采用酸性催化剂使苯酚与丙酮缩合的方法生产双酚A (酸性催化剂有氯化氢、盐酸、硫酸)。该法的主要缺点是腐蚀性大, 特别是在利用氯化氢的情况下尤为严重。这样就给选择适宜的耐腐蚀材料来制备容器和管道方面带来困难。所以, 多年来人们对《无酸》的合成方法予以极大的注意, 例如, 在苏联研究了一种用离子交换剂作为催化剂进行苯酚和丙酮缩合反应制取双酚A的方法。

从二十年代开始, 虽然有大量的资料和专利报道了双酚A的重要性、性质、合成和纯化方法等, 但是这些报道有时却是相互矛盾的。

* プラスチックス 10, Vol. 28, No. 10, 1977.

目 录

序言

第一章 双酚A的性质和应用	1
第一节 物理性质	1
第二节 化学性质	2
1. 酸性	2
2. 热裂解	3
3. 氢化作用	7
4. 偶合反应	10
5. 亚硝基化反应	11
6. 烷基取代反应	12
7. 引进烯丙基	16
8. 卤化反应	17
9. 硝化反应	23
10. 羧化作用	23
11. 与丙酮缩合	24
12. 与甲醛缩合 酚醛树脂	24
13. 双酚A醚	27
14. 双酚A酯	33
第三节 双酚A及其衍生物的应用	45
参考文献	51
第二章 双酚A的各种合成方法概述	58
第一节 苯酚与丙酮缩合	58
1. 催化剂	58
2. 助催化剂	60
3. 工艺参数	62
4. 副产物组成	64
5. 反应机理和反应动力学	75

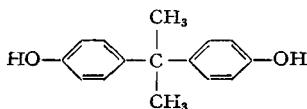
第二节 其他合成双酚A的方法	91
1. 用丙二烯或甲基乙炔炔化苯酚	91
2. 苯酚与对-异丙烯基酚的相互作用	96
3. 苯酚与邻-异丙烯基酚的相互作用	97
4. 用苯酚和醋酸异丙烯酯合成双酚A	97
5. 苯酚与双-（有机硫代）-烷烃的相互作用	98
6. 苯酚与卤代烯烃反应	98
7. 用异丙基苯过氧化氢合成双酚A	99
参考文献	103
第三章 硫酸法合成双酚A	107
第一节 工艺条件	107
第二节 从反应物料中分离双酚A及其纯化	111
第三节 降低硫酸消耗量的方法	113
1. 减少供给反应器的酸量	113
2. 废酸返回反应器	114
第四节 工艺流程	115
参考文献	117
第四章 盐酸或氯化氢法合成双酚A	119
第一节 生产过程及条件	119
第二节 从反应体系中分离双酚A	123
1. 中和或水洗后反应产物的分离	123
2. 蒸馏分离反应产物	125
3. 用双酚A与苯酚形成的加合物结晶的方法分离反应产物	130
第三节 各种工业流程图	135
参考文献	139
第五章 离子交换剂法合成双酚A	141
第一节 离子交换剂的结构和性质	141
1. 离子交换剂的分类	141
2. 阳离子交换剂的性质及其使用方法	142
第二节 用离子交换剂进行苯酚和丙酮的缩合反应	146
1. 离子交换剂的活性	146
2. 工艺流程简述	157
参考文献	160

第六章 双酚A 纯化及副产物的处理	162
第一节 粗双酚A 的纯化方法.....	163
1. 双酚A 同各种物质形成结晶加合物	163
2. 碱-酸再沉淀粗双酚A	165
3. 用有机溶剂萃取杂质	167
4. 从溶剂中重结晶粗双酚A	170
5. 蒸馏纯化法	179
6. 用离子交换剂纯化	179
第二节 副产物处理方法.....	181
1. 将副产物转化成双酚A	181
2. 副产物的分解	184
参考文献.....	188
第七章 双酚A 的分析方法	191
第一节 测定杂质的各种色谱法.....	191
1. 分析方法	191
(1) 纸上色谱法.....	191
(2) 薄层色谱法.....	193
(3) 气液色谱法.....	194
2. 标准样品的制备	197
(1) 叁酚 I	198
(2) 2,4,4-三甲基-2'-羟基黄烷.....	199
(3) 季阿宁化合物.....	200
(4) 双酚A 邻-对-异构体.....	201
(5) 双酚A 邻-邻-异构体.....	201
(6) 对-异丙烯基酚	201
(7) 对-异丙烯基酚二聚体	202
(8) 1,3,3-三甲基-1- (4'-羟基苯基) -茚满-6-酚	202
(9) 2,4,4-三甲基色烯-3.....	202
第二节 双酚A 的其他分析方法.....	203
参考文献.....	204

第一章 双酚A的性质和应用

第一节 物理性质

双酚A系白色晶体，实验式为 $C_{15}H_{16}O_2$ (分子量为228.29)，结构式为：



双酚A的某些物理常数：

160℃时的密度	1.2克/厘米 ³
堆集密度	0.43克/厘米 ³
熔点 ^[15]	157℃
沸点 ^[15]	224.2℃/5毫米汞柱
燃烧热 ^[13]	1877.1千卡/克分子
	1868.2千卡/克分子 ^[15]
生成热 ^[16]	88.2千卡/克分子

在双酚A的红外光谱(图1和图2)中^[18,30]，3300厘米⁻¹处是OH价键振动谱；1600~1500厘米⁻¹为芳环上C=C价键振动特征带；1600、1100~1000及900~700厘米⁻¹处的双峰是二苯基

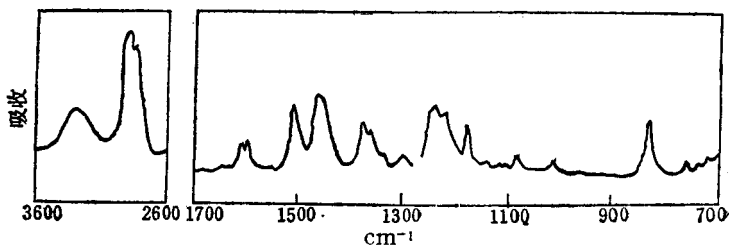


图1 双酚A红外光谱^[30]

的特征谱带；1175厘米⁻¹是异丙基的特征峰。文献^[19,20]还报道了双酚A的紫外光谱（图3）。

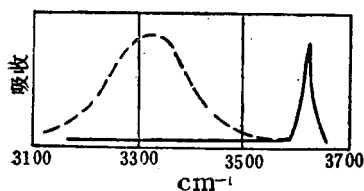


图 2 双酚A振动光谱^[18]

——双酚A CCl₄溶液；
-----固体双酚A

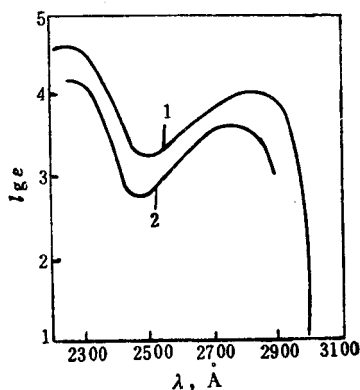


图 3 双酚A紫外光谱

1—乙醇溶液中；
2—0.01N HCl稀释的乙醇溶液中

双酚A溶解于乙醇、乙醚、无水醋酸，在冷水中溶解度很低（重量比为1:2820），在沸水中微溶（重量比为1:130）。

双酚A能与各种无机物及有机物（如苯酚、异丙醇、氨、胺类）形成组分通常为等克分子比的结晶加合物^[21-25]。这些加合物很不稳定，不论是水洗还是在常压、真空或通惰性气体情况下加热，均可能引起分解^[21-25]。

必须注意双酚A有毒^[17]。长时间吸进这种粉末有害于肝功能及肾功能；特别严重的是，它会降低血液中血红蛋白的含量。一般规定双酚A粉末在空气中的允许浓度为5毫克/厘米³^[26-28]，水中为0.01毫克/升。

第二节 化 学 性 质

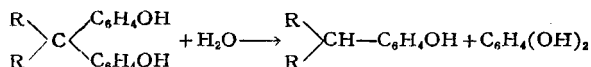
1. 酸性

双酚A呈弱酸性，易溶于稀碱并生成相应的金属盐类（如双

酚钠化合物)。甚至用碳酸那样很弱的酸进行酸化,就可以使双酚A从同类衍生物溶液里沉淀出来。用电位滴定证明其酸性较苯酚、烷基酚强^[29]。

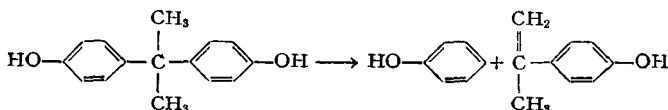
2. 热裂解

季阿宁研究了浓盐酸和氢氧化钾(熔融时)与一系列二-(羟苯基)-甲烷(其中包括双酚A)的作用指出,在这种情况下生成烷基酚及树脂状物质(用KOH碱熔),或无定形带色物质(用HCl分解)。作者认为,开始先分解成烷基酚及二羟基苯:

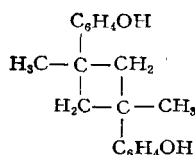


假若双酚A的降解是按照上述反应式进行的话,那末就应该得到对-异丙基酚和对苯二酚。按季阿宁的观点,对苯二酚继续与双酚A作用生成树脂,故无法从反应产物中分离出来。对-异丙基酚的收率比上述反应式对应的理论量的一半还低。

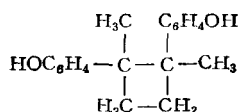
布朗(Braun)^[34]研究了一系列二-(羟苯基)-甲烷化合物的降解后指出,降解1克分子原料得到1克分子苯酚、约0.5克分子烷基酚和树脂状产物。常压下蒸馏得到黄色油状物,其收率~80%。将此油状物于真空下110℃蒸出苯酚,125℃蒸出对-异丙基酚,在烧瓶中剩下的残渣(粘稠黄色油状物)冷却后结成玻璃状物质。布朗在此研究的基础上进一步推测,认为双酚A分解先生成苯酚和烯羟基酚:



烯羟基酚进一步发生岐化作用生成对-烷基酚和无法蒸馏的不饱和和树脂状产物。布朗在自己的工作中未指出这种岐化作用是通过何种途径进行的。但他认为,对于双酚A来说最初的反应是通过对-异丙基酚二聚作用(或聚合反应)生成饱和的二聚体,其结构式有以下两种:



I



II

二聚体可以继续开环转化。布朗从双酚 A 裂解产物中未能分离出这种二聚体,但用双酚 A 与过量的浓盐酸于 100℃ 下加热 20 小时曾得到过该种二聚体。反应生成的苯酚用蒸汽赶走,而剩下的残渣于 255~256℃ (14 毫米汞柱) 进行减压蒸馏。用苯、甲醇或醋酸重结晶后得到二聚体,其熔点为 181℃; 分子量 266 (理论值 268); C——80.22% (理论值 80.60%); H——7.75% (理论值 7.41%)。后来布朗从环己酮与苯酚反应得到的双酚实验中分离出对-烯基酚,这就有力地证明了他对双酚 A 分解反应推测的正确性。

有酸性或碱性催化剂存在时,双酚 A 的分解温度降低。裂解

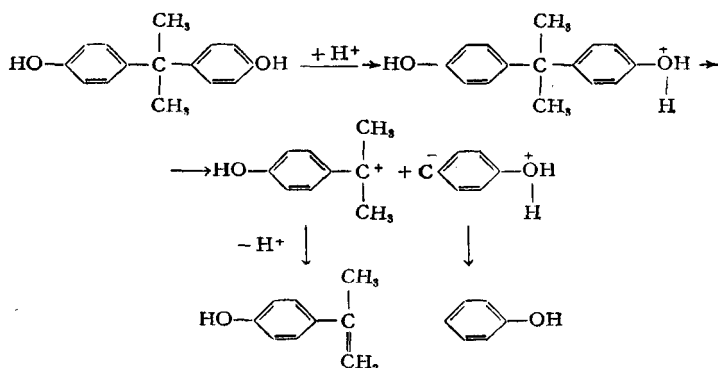
表 1 双酚 A 裂解

裂解条件	催 化 剂	产 物	对-异丙烯基酚收率 (%)	文 献
于 350℃ 常压下蒸馏	—	苯酚, 对-异丙烯基酚, 树脂状产物	—	34
与碱共熔	—	同上	—	1
在封管中, 100℃, 20 小时	浓盐酸	苯酚, 饱和的对-异丙烯基酚二聚体, 树脂状产物	—	34
250℃, 0.1 小时, 流动反应器	固体磷酸	苯酚, 对异丙烯基酚, 树脂状残渣	48	35
550℃, ~0.03 秒, 流动反应器 (在丙酮和苯混合的双酚 A 溶液内通水蒸汽进行搅拌, 溶液通过催化剂)	铝硅酸盐	同上	~50	36
于 10 毫米汞柱下的氮气中, 从 170 到 230℃ 逐渐升温蒸馏	NaOH, Na ₂ CO ₃ 或 CH ₃ COONa	苯酚, 对-异丙烯基酚	90	37, 38
于 10 毫米汞柱下的氮气中, 225~230℃ 蒸馏	NaOH	同上	78.9	39

的主要产物是苯酚和对-异丙烯基酚。用碱性催化剂时,歧化和聚合之类的副反应比酸性催化时少,故在碱性介质中烯羟基酚的收率高(表1)。

双酚A不论在高温或在酸碱作用下分解的原因可用羟苯基与季碳原子连结的键不牢固来解释。布朗也注意到这个问题。他认为,正是由于双酚A分子上存在着羟基和芳环,所以有分解的倾向。这样,在双酚A的羟基位置上形成的乙酰基衍生物,双酚A加氢化合物以及还有它们的O-甲基醚类就未显示出这种分解的倾向性。

施内尔(Schnell)和克里姆(Krimm)^[38]解释双酚A在酸性介质中容易分解的原因如下:



由于质子与其中一个羟基结合,使位于中心的碳原子和羟苯基环之间的连结减弱而发生分裂,生成对-异丙烯基酚和苯酚。

后来,这些作者^[38]用下述方法解释在碱性介质中容易分解的原因:

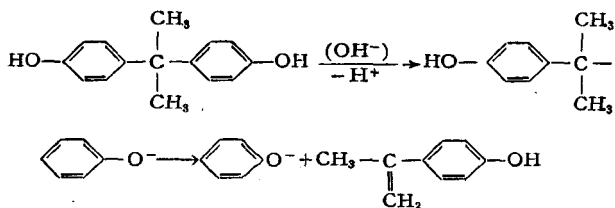


表 2 双酚A的氢化作用

温 度 (℃)	H ₂ 的初 始压力 (大气压)	反应时 间 (分)	催 化 剂	溶 剂	产 物	2,2-双- (4'- 羟环己 基)-丙 烷的收 率(%)	文 献
160	—	—	镍加铈	—	苯酚, 对-异 丙基酚	—	41, 42
330	—	—	硫化镍和硫 化铜, 氧化铬 和氧化铝	①	苯酚, 对-异 丙基酚(96.7%)	—	43
220~230	180	300	亚铬酸铜	—	苯酚, 对-异 丙基酚	—	44
—	10~15	—	镍	—	2-(4'-羟环己 基)-2-(4'-羟 苯基)-丙烷	—	45
—	10~15	—	胶体钨	—	2,2-双-(4'- 羟环己基)-丙烷	②	45
260	50	—	低活性镍	—	苯酚, 对-异 丙基酚, 少量环 己醇 和对-异丙 基环己醇	—	34
260	50	—	镍	—	环己醇, 对- 异丙基环己醇, 少量的2,2-双- (4'-羟环己基)- 丙烷和2-(4'-羟 环己基)-2-(4' 羟苯基)-丙烷	②	34
260	50	—	活性镍	十氢 化萘	2,2-双-(4'- 羟环己基)-丙烷 和2-(4'-羟环己 基)-2-(4'-羟苯 基)-丙烷	②	34
200	105~175	—	镍(于硅藻 土上)	甲醇, 乙醇 等	2,2-双-(4'-羟 环己基)-丙烷	80.0	46
190~205	25~40	—	拉内镍	十氢 化萘, 环己 醇	2,2-双-(4'-羟 环己基)-丙烷	95.0	47
260	94	120	拉内镍 (W-1)	乙醇	2,2-双-(4'- 羟环己基)-丙 烷	96.0	48

续表

温 度 (℃)	H ₂ 初始 压 力 (大气压)	反应时 间 (分)	催 化 剂	溶 剂	产 物	2,2-双- (4'- 羟环己 基)-丙 烷的收 率(%)	文 献
220	100	225	Урашибар 镍 (U-Ni- A) ③	同上	2, 2-双-(4'- 羟环己基)-丙 烷, 2-(4'-羟环 己基)-2-(4'-羟 苯基)-丙烷 (13 %, 未精制)	46.5	48
260	100	195	同上	同上	2, 2-双-(4'- 羟环己基)-丙 烷, 2-(4'-羟环 己基)-2-(4'-羟 苯基)-丙烷 (27.9%)	35.0	48
220	92	135	Урашибар 镍 (U-Ni- B) ③	同上	2-(4'-羟环己 基)-2-(4'-羟苯 基)-丙烷 (32 %), 2,2-双-(4'- 羟环己基)-丙烷	4.6	48
263	103	195	同上	同上	2, 2-双-(4'- 羟环己基)-丙 烷	60.0	48
110~120	100~120	—	钨 (于γ- Al ₂ O ₃ 上)	甲醇	2, 2-双-(4'- 羟环己基)-丙 烷	80~90	49, 50

① 双酚 A 蒸气与氢和水蒸汽混合。

② 未指出。

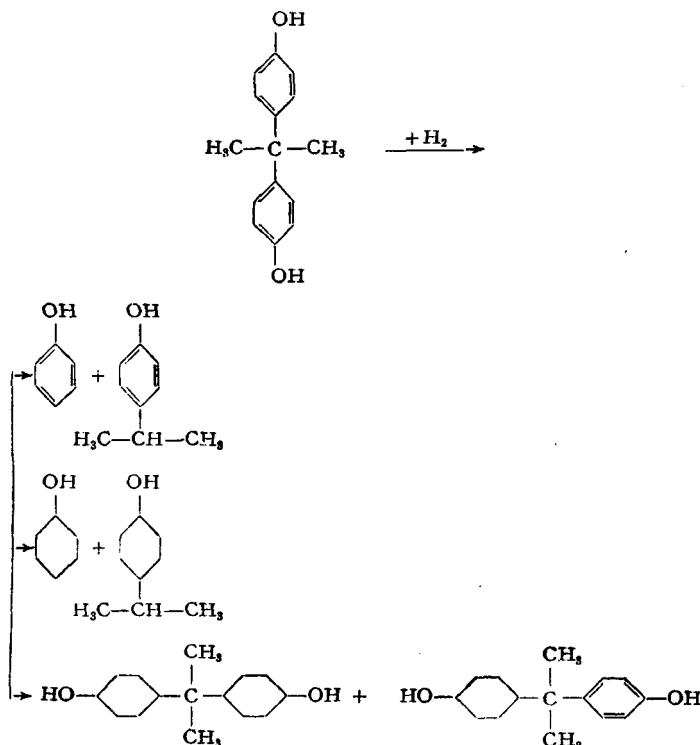
③ Урашибар镍催化剂制备程序按文献[51—54]。

这里, 在碱的作用下一个苯环上的羟基供出质子而生成双酚阴离子。在羟苯基环内 π -电子朝中心碳原子方向进行重新分配, 这就导致中心碳原子与第二个羟苯基环连结键的破坏和分离。

如果双酚 A 的分解发生在加压下于 7.5% 碱水溶液中, 则反应产物是苯酚和丙酮^[40]。反应在温度 240℃、初始压力为 20 大气压的氮气氛下进行, 反应过程中压力自行升高。蒸取丙酮 (理论收率为 90%)。残渣用 50% 磷酸酸化至 pH=5 后, 用水蒸汽蒸馏得到苯酚, 收率 97.5%。

3. 氢化作用

双酚A氢化反应得到的产物取决于催化剂和反应条件。氢化产物列于表2。双酚A的氢化反应按三个途径进行：分子裂解成苯酚及对-异丙基酚；分子裂解成环己醇和对-异丙基环己醇；分子不裂解而生成2,2-双-(4'-羟环己基)-丙烷和2-(4'-羟环己基)-2-(4''-羟苯基)-丙烷(它们的沸点分别为244~248℃/12毫米汞柱和230~234℃/14毫米汞柱)。



从表2可以看出：补加铈或硫化铜的镍催化剂，亚铬酸铜及低活性的镍催化剂，有助于双酚A裂解的氢化反应。用拉内镍或表面有钨的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂就能在分子不裂解情况下使芳环全部氢化。

很多学者强调双酚A氢化时溶剂的重要作用。布朗指出^[34]，用镍催化剂氢化时加十氢化萘，导致双酚A的裂解产物收率降