

四溴双酚 A 的合成工艺改进

陈建福

(漳州职业技术学院, 食品与生物工程系, 福建 漳州 363000)

摘要: 以乙腈为溶剂, 在 H_2O_2 存在下, 以双酚 A、溴为原料制备了四溴双酚 A, 讨论了加料方式、搅拌速率、 $n(\text{Br}_2)/n\text{BPA}$ 、反应温度、氧化剂的滴加速度等工艺条件对制取四溴双酚 A 产率的影响。在选定的实验条件下制取四溴双酚 A 的产率可达 95.2%。

关键词: 双酚 A; 乙腈; 四溴双酚 A; 溴素

中图分类号: TQ24; TQ124.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)04-0049-04

随着高分子材料在生产、生活各领域的广泛应用, 其制品的安全性也日益受到重视, 特别是高分子材料易燃而发生火灾带来的生命、财产的损失更是不容忽视。为保证安全, 作为反应型阻燃剂或添加型阻燃剂的四溴双酚 A 发挥了作用^[1-2]。四溴双酚 A 是高分子材料制品的优良阻燃剂, 能赋予各种树脂材料优良的耐燃烧性和自熄性, 同时四溴双酚 A 也是合成其它阻燃剂的中间体, 用于火箭、导弹、飞机及舰艇中。

传统的四溴双酚 A 生产是直接在溶剂中对双酚 A 中进行溴化取代, 溶剂影响着产物的纯度、色泽及收率; 溴是盐卤中珍贵的稀有元素, 反应过程中有 HBr 气体溢出, 造成了环境污染和溴素资源的浪费^[3-5]。本文采用乙腈作溶剂, 以液溴为溴化剂, 双氧水为氧化剂, 研究了四溴双酚 A 合成的新工艺, 此方法避免了 HBr 的溢出, 是一种环保、经济、无污染的新工艺。

1 实验部分

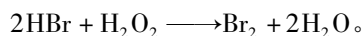
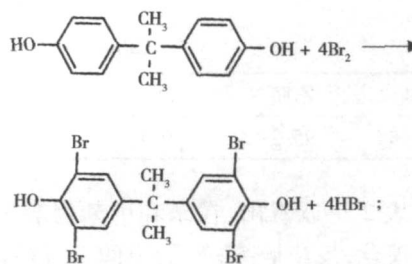
1.1 主要原料和试剂

双酚 A (BPA), 工业级, 常熟佳发化学有限

责任公司; 双氧水, 工业级, 赣州宏发氨业有限公司; 液溴, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; 其它溶剂均为分析纯。

1.2 反应原理

采用 H_2O_2 氧化溴化反应过程中生成的 HBr , 使 HBr 保持在低浓度状态而不会溢出, 提高了液溴的利用率, 降低了生产成本, 保护了环境。反应原理如下:



1.3 合成工艺

在装有温度计、电动搅拌器、回流冷凝管的四口烧瓶中加入一定量的溶剂, 搅拌状态下加入定量的双酚 A; 待双酚 A 全部溶解后, 再加入定量的双氧水; 然后在恒温下缓慢滴加液溴, 并

收稿日期: 2011-06-11

基金项目: 漳州职业技术学院科技计划项目 (ZZY1111)

作者简介: 陈建福 (1982-), 男, 在职博士, 助教, 从事应用化学的教学及科研工作。

保持一定时间,充分反应,升温到生成的四溴双酚 A 完全溶解于溶剂中;用热水洗涤后分出水层,降温使四溴双酚 A 析出,过滤,再次用水洗涤得到固体在 80 ℃ 下干燥,得到白色的四溴双酚 A 晶体。

2 结果与讨论

2.1 搅拌速率的选择

溴化反应是强烈的放热反应,若在反应中得不到有效的搅拌,有可能引起反应温度的超高,以至燃烧,造成爆炸或起火事故。良好的搅拌可以加速双酚 A 在溶剂相中的溶解,提高传热、传质效率,防止局部过热,提高反应速率,有利于反应的进行,因此适当的搅拌速率对获得质量优异的产品具有重要作用。当搅拌速率太低时,单体分散不好,会发生单体局部过浓,甚至发生分层现象;搅拌速率过高,易使溶剂和原料形成泡沫,使传质效果变差。搅拌速率控制在 150 ~ 250 r/min 较合适。

2.2 加料方式的影响

采用两种加料方式进行试验,正加法即先

加溴素再滴加双氧水;反加法即一次性加入全部的双氧水,再滴加溴素,实验结果如表 1。

表 1 加料方式对收率的影响

Table 1 Recovery ratios at different feeding ways

加料方式	收率/%	产品状态
正加法	86.7	淡黄色小晶体
反加法	95.2	白色小晶体

采用正加法时,反应过程中溴素浓度过大,溴化反应速率快,放出大量热,反应较难控制,生成产品混有颜色;采用反加法,由于有大量双氧水的存在,溴化氢一经生成立即被氧化成溴素,进行下一步的溴化取代反应,反应生成的产品较为纯净,故采用反加法。

2.3 溶剂的选择

四溴双酚 A 的生产工艺中,溶剂的种类对其收率有极大的影响,双酚 A 在溶剂中应具有较好的溶解性且生成的四溴双酚 A 溶解度较小,能在溶剂中结晶,且溶剂不应与反应物反应。

表 2 溶剂对收率的影响

Table 2 Recovery ratios at different react solvents

溶剂	乙腈	苯	甲苯	氯苯	甲醇	乙醇	丁醇
收率/%	95.2	39.1	46.4	92.5	89.8	88.6	89.9

从表 2 可以看出,在苯和甲苯为溶剂中进行催化溴化,反应收率较低,甲醇、乙醇和丁醇中收率较高,而乙腈和氯苯收率最高。这是因为苯和甲苯为溶剂,溶剂会发生溴化反应,从而影响收率;而四溴双酚 A 在醇类溶剂及氯苯中的溶剂度均大于乙腈,收率也较低,因此选择乙腈作为反应的溶剂为最佳。

2.4 物料物质的量比对产率的影响

在四溴双酚 A 的制备过程中,反应物的物质的量之比影响产品的质量和收率。如图 1 所示,随着 $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA})$ 比值的提高,四溴双

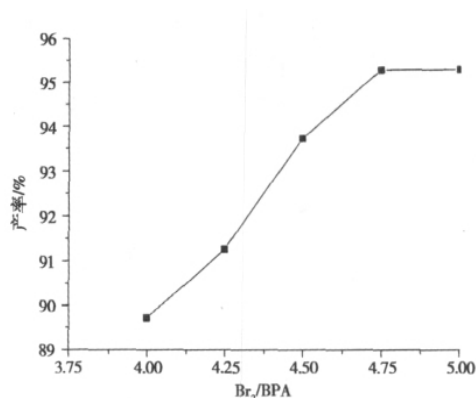


图 1 $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA})$ 对产率的影响

Fig. 1 Recovery ratios at different $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA})$

酚 A 的转化率逐步提高,当 $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA}) = 4.75$ 时,转化率达到最高,此时转化率为 95.2。再增加 $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA})$ 的比值对转化率影响不大,固 $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA}) = 4.75$ 为最佳,特别是当 Br_2 比例过高时,产品的颜色加深,对产品质量不利,产品的后续处理难度增加,未反应的溴也会对环境产生较大的污染压力。

2.5 反应温度对反应的影响

在四溴双酚 A 的合成过程中,温度对产品的性能有很大影响。如图 2 所示,可以看出随着反应温度的升高,四溴双酚 A 的收率先增大后减小,这因为温度较低时,反应速率较慢,未来得及反应的溴在反应体系中聚集,使得溴浓度增高,副反应机率增大,且生成的溴化物影响产物的色度。当温度较高时,反应物中的 H_2O_2 易分解,使产物反应浓度降低,且双酚 A 上的甲基易发生溴化取代产生难溶于水的溴甲烷,使得收率降低。最适宜的反应温度为 35°C 。

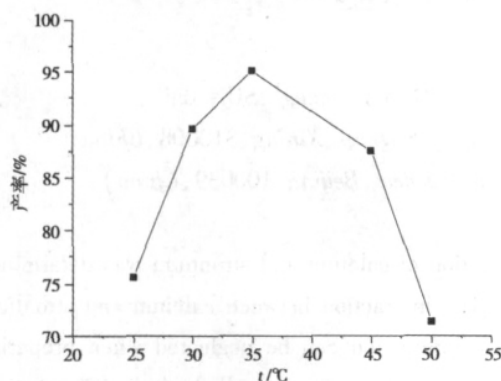


图2 反应温度对产率的影响

Fig. 2 Recovery ratios at different react temperatures

2.6 氧化剂滴加速度对反应的影响

溴的滴加速度影响四溴双酚 A 的产品质量,当反应过程中溴的滴加速度过快时,反应较

剧烈,放出热量较多,且容易造成溴的局部浓度过大,使滴加的溴素未能及时地反应掉,所得到的四溴双酚 A 颜色较深,黏度较大,给后处理造成很大的麻烦。因此,要严格控制溴素的滴加速度,防止而不包埋在产品中。但滴加速度太慢,会导致反应物浓度过低,以致反应不能进行或进行不完全,影响生产效率。较适宜的滴加速度是在 1 h 内滴加完。

3 结 论

以乙腈为溶剂,采用溴素/双氧水为氧化剂,用反加法制备四溴双酚 A,是一种环保、经济、无污染的新工艺,适宜的工艺条件如下。

1) 以乙腈为溶剂,反应过程中对获得质量优异的产品具有重要作用,搅拌速率控制在 $150 \sim 250 \text{ r/min}$ 。

2) 当 $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA}) = 4.75$ 时,即可达到最大的反应收率;反应温度 35°C ;反应滴加时间为 1 h 为宜,在选定的实验条件下制取四溴双酚 A 的产率可达 95.2%。

参考文献:

- [1] Lalit K, Vivek S, Tanu M, *et al.* Instantaneous, facile and selective synthesis of Tetrabromobisphenol A using potassium tribromide: an efficient and renewable brominating agent [J]. *Organic Process Research & Development*, 2010, 14 (1): 174 - 179.
- [2] 周莹,孙汉洲,谢斌,等. 四溴双酚 A 的合成及其复合阻燃效应 [J]. *化学与生物工程*, 2005, 22(2): 24 - 26.
- [3] 李效军,李春英,王凯. 以正辛醇为溶剂合成四溴双酚 A [J]. *精细石油化工*, 2007, 24(6): 63 - 66.
- [4] 张国富,刘仁华,徐青. 亚硝酸钠催化氧气氧化溴化双酚 A 制备四溴双酚 A [J]. *精细化工*, 2007, 24(6): 608 - 611.
- [5] 王新胜,李春英,李效军. 连续法合成四溴双酚 A [J]. *化学试剂*, 2010, 32(6): 567 - 569.

Improvement of the Synthetic Process of Tetrabromobisphenol A

CHEN Jian-fu

(Zhangzhou Institute of Technology, Department of Food and Biology Engineering,
Zhangzhou, 363000, China)

Abstract: The tetrabromobisphenol A was synthesized with acetonitrile as organic solvent from bisphenol-A, bromine and hydrogen peroxide. The influence on the production of bisphenol A was discussed by the way of feeding, stirring speed, the ratio of $n(\text{Br}_2)/n(\text{BPA})$, temperature, the rate of oxidant. The production rate of bisphenol A can be up to 95.2% under given laboratory conditions.

Key words: Bisphenol-A; Acetonitrile; Tetrabromobisphenol A; Bromine

(上接第 37 页)

Determination of Calcium and Strontium at High Concentration by ICP-AES

BI Yu-jing^{1,2}, LI Hai-jun¹, ZHAO Jing^{1,2}, SONG Peng-sheng¹, SUN Bai¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The mixed solution that contained high concentration of calcium and strontium was determined by ICP-AES. The applicable analytical lines were chosen. The interaction between calcium and strontium is not serious in mixed solution at high concentration. The interaction can be neglected when preparing standard and samples. The acid effect is obvious. The relative error can be controlled within 1% when acidity of determined sample corresponds with standard sample and the salt concentration is less than 0.65%.

Key words: ICP-AES; Calcium; Strontium