

氢化双酚 A 合成技术及应用

司晓郡 王开林 张 磊 宁小娟 (中石化天津分公司研究院, 天津 300271)

摘 要: 介绍了氢化双酚 A 的合成技术和应用现状; 双酚 A 加氢用催化剂主要有金属骨架、贵金属负载型以及碱土金属三类类型的催化剂, 加氢工艺采用间歇式或连续式加氢工艺, 氢化双酚 A 可制造特种环氧树脂、聚丙烯酸树脂、聚碳酸酯等高分子材料, 目前国内已有氢化双酚 A 型环氧树脂生产的报道。

关键词: 氢化双酚 A; 催化加氢; 加氢催化剂

0 引言

氢化双酚 A 由于分子中不含有芳环等不饱和结构, 分子结构稳定, 因此它用于替代双酚 A 制造耐光、耐热的高分子材料, 氢化双酚 A 合成工艺中加氢催化剂的开发和工艺过程的选择尤为重要, 本文就双酚 A 加氢催化剂、加氢工艺研究以及氢化双酚 A 的应用进行评述。

1 双酚 A 加氢催化剂

氢化双酚 A 的合成, 是以双酚 A (BPA) 为原料, 溶液的状态下、在催化剂的作用下进行催化加氢反应, 合成氢化双酚 A 的核心技术是加氢催化剂的开发, 目前氢化双酚 A 加氢催化剂主要包括金属骨架型催化剂、贵金属负载型催化剂以及碱土金属催化剂三类类型。

1.1 负载型催化剂

负载型催化剂是应用最多的一类加氢催化剂, 具有载体多样和活性组分选择范围大, 制备容易, 易于改性等优点。贵金属负载型催化剂活性组分主要以 Pd、Ru、Rh 和 Pt 为主, 载体最常使用的是氧化铝、氧化锆、活性碳, 对于双酚 A 分子来讲, 一般要选择大孔径的载体, 贵金属负载型催化剂是氢化双酚 A 制备中研究报道最多的。德国巴斯夫公司关于生产氢化双酚 A 有很多研究, 包括制备以二氧化硅为载体, 负载钨、铈、钼、铂及其混合物的活性金属的催化剂, 该催化剂可应用于氢化双酚 A 的合成, 载体材料的孔体积为 0.6~1.0 mL/g, BET 表面积为 280~500 m²/g。南京工业大学研究了纳米钨催化剂并进行应用: 钨盐与功能化助剂的配位反应, 助剂与载体的接枝反应, 还原钨盐成金属钨纳米颗粒, 然后加入包埋剂, 进行孤立包覆, 最终得到稳定的功能化固载型纳米钨金属催化剂。制备的纳米钨催化剂较稳定、催化活性高、氢化双酚 A 收率较高、易于分离, 适合应用于工业化。日本岐阜药科大学进行了多相催化剂芳烃加氢的研究, 采用的是非均相铂基催化剂, 该催化剂可在普通至中等 H₂ 压力下异丙醇中进行芳烃加氢反应, 双酚 A 的芳环被氢化成环己基, 产量优良。活性碳负载活性组分也是双酚 A 加氢催化剂的一个研究方向, 王骏鹏等提出当选用氢气作还原剂、活性碳作载体时, 液相还原法制备的 Ru 基催化剂具有很好的双酚 A 催化加氢性能, 催化剂活性明显高于商用 Ru/C 催化剂。

催化剂载体扩孔改性、降低催化剂表面酸性等措施

可提高加氢催化剂的活性。长治市霍家工业有限公司发明的加氢催化剂载体为碱金属和扩孔剂改性的活性氧化铝, 该催化剂用于双酚 A 加氢反应中, 提高了催化剂活性组分负载量, 并提高产物中反 / 反式异构体比例。梁胜彪等将氧化铝载体浸渍在碳酸氢钠溶液中, 干燥、研磨后用等体积浸渍法将载体加入到 RuCl₃ 水溶液中, 经烘干、焙烧、研磨、还原后, 该催化剂加氢反应在高压反应釜中进行, 双酚 A 转化率达到 100%, 选择性大于 97%。

1.2 金属骨架催化剂

金属骨架型催化剂主要是雷尼型金属催化剂, 尤其是雷尼镍催化剂种类众多, 在催化领域已应用多年。株式会社大赛璐申请了氢化双酚的制造方法的中国专利, 报道双酚 A 氢化的反应工序及反应产物精制工序, 该发明优选使用雷尼镍等镍催化剂、碳负载钯催化剂等。日本昭和电工株式会社也有贵金属雷尼催化剂的研究。该催化剂和加氢工艺可以在比常规催化剂更温和的氢气压力和温度条件下进行芳环的氢化。

1.3 碱土金属催化剂

碱土金属也可以应用于双酚 A 的加氢反应中, 日本专利中有将 Raney Ni 捏合于碱金属氢氧化物如 Ca(OH)₂、Mg(OH)₂ 中形成的催化剂, 在高压釜中间歇式制备 HBPA, 用于氢化双酚 A 的碱土金属催化剂近些年报道较少。

2 双酚 A 加氢工艺

双酚 A 工艺过程可以采用间歇式或连续式加氢反应, 一般反应条件温度 50~250℃、氢压 1~30 MPa, 反应过程应用溶剂, 反应产物应用减压精馏或重结晶进行分离提纯。

固定床连续加氢工艺有利于生产, 便于产物的分离的优点。中石化天津分公司报道了制备氢化双酚 A 的研究, 采用固定床连续加氢工艺流程, Ru、Rh/Al₂O₃ 为催化剂, 得到最佳条件: 反应温度 165~170℃、压力 7.8 MPa、进料 20% 双酚 A / 异丙醇溶液, 转化率达到 100%, 氢化双酚 A 选择性大于 94%。荣成市科盛化工有限公司发明了一种在贵金属负载型加氢催化剂作用下、固定床连续加氢制备氢化双酚 A 的方法, 该工艺的主要特点为加氢产物按一定比例返回反应器中循环加氢, 以控制加氢产

物中反 / 反式结构的比例, 采出部分的加氢产物经脱溶剂、精制、结片理等工序, 得到氢化双酚 A 产品反 / 反式异构体比例达到 60%。

釜式间歇工艺制备氢化双酚 A 也多有报道并应用于生产, 濮阳惠成化工公司已有生产氢化双酚 A 的报道。日本专利报道在高压釜中, 在仲丁醇中于 120℃ 和 6MPa 下用钌 / 铝双酚 A 加氢, 得到高反式比例产物, 其在涂料溶剂中具有良好的溶解度。德国 Bayer 公司也报道了在高压釜中间歇制备氢化双酚 A 的方法, 使用的催化剂为活性 Pd、Ni 胶体型催化剂, 反应混合物易于分离, 但催化剂制备复杂。

3 氢化双酚 A 的应用研究

氢化双酚 A 由于其分子结构稳定, 可用于制造特种环氧树脂、聚碳酸酯、聚丙烯酸树脂等高分子合成材料, 能够有效提高合成树脂的耐候性及光、热稳定性, 扩展树脂产品的应用领域。在国内氢化双酚 A 主要用于生产氢化双酚 A 型环氧树脂, 国内有一些关于氢化双酚 A 型环氧树脂的合成和生产的报道。刘守贵等研究了氢化双酚 A 型环氧树脂的合成工艺, 由氢化双酚 A 和环氧氯丙烷在催化剂作用下开环反应生成了氯醇醚, 而后加碱进行闭环反应制备了低分子质量氢化双酚 A 型环氧树脂, 所得树脂质量稳定, 可代替进口产品。李洪春等以按照醚化路线合成氢化双酚 A 型环氧树脂, 优化了合成配方和工艺条件, 通过对合成的环氧树脂紫外吸收检测, 证明合成的环氧树脂具备优异的耐光老化性能。我国在 2005 年有生产氢化双酚 A 型环氧树脂的报道, 由烟台奥利弗化工有限公司研制生产了多种牌号型氢化双酚 A 型环氧树脂, 品质与进口同类产品相当。

氢化双酚 A 除了用于制造特种环氧树脂之外, 还可用于聚碳酸酯改性。鲁文芳等进行了氢化双酚 A 型聚碳酸酯的研究, 以氢化双酚 A 为反应单体, 通过与碳酸二苯酯熔融酯交换合成氢化双酚 A 型聚碳酸酯, 研究表明 LiCl 具有较高的催化活性, 当催化剂摩尔分数为 0.01%, 碳酸二苯酯和氢化双酚 A 的物质的量之比为 1.01:1, 缩聚温度为 250℃ 时合成的氢化双酚 A 型聚碳酸酯数均分子量 (M_n) 可达 1.12×10^4 , 玻璃化转变温度为 160℃, 且色泽优异。由于受市场和供应的影响, 国内尚无氢化双酚 A 型聚碳酸酯的生产报道。

4 结语

氢化双酚 A 是制造耐热性、耐光性高分子材料的一种重要单体, 其合成工艺和应用前景会越来越受到重视, 贵金属负载型催化剂由于载体多样性和活性组分选择范围大, 制备容易, 易于改性等特点目前研究报道最多的。固定床连续加氢工艺因其产品质量稳定, 催化剂寿命长等特点, 在工业化应用中具有良好的前景。目前国内氢化双酚 A 主要用于生产氢化双酚 A 型特种环氧树脂, 氢化双酚 A 在聚碳酸酯等其他高分子材料的应用方面进行了一些研究, 未实现工业化生产。

参考文献:

- [1] BASF SE (DE). Catalyst and method for hydrogenating aromatic compounds to saturated compounds and aldehydes to alcohols: WO2011082991[P]. 2011-07-14.
- [2] 南京工业大学. 一种纳米钌催化剂及应用: 中国, CN103706395A[P]. 2014-04-09.
- [3] Maegawa Tomohiro (Gifu Pharmaceutical University). Efficient and Practical Arene Hydrogenation by Heterogeneous Catalysts under Mild Conditions[J]. Chemistry - A European Journal, 2009, 15(28): 6953-6963.
- [4] 王骏鹏. 液相还原法制备 Ru 基催化剂及其对双酚 A 加氢性能的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- [5] 长治市霍家工业有限公司. 一种加氢反应催化剂及其制备方法与用途: 中国, CN109876806A[P]. 2019-06-14.
- [6] 梁胜彪, 吴中, 谢京燕. 负载型 Ru/Al₂O₃ 催化剂催化加氢制备氢化双酚 A 研究 [J]. 能源化工, 2020, 41(3): 9-14.
- [7] 大野充, 等 (株式会社大赛璐). 氢化双酚的制造方法: 中国, 104220404A[P]. 2014-12-17.
- [8] SHOWA DENKO KK (JP). Noble metal rancy catalysts and preparation of hydrogenated compounds using such catalysts: EP0724908[P]. 1996-08-07.
- [9] 王开林, 张英杰、张磊. 双酚 A 催化加氢制备氢化双酚 A [J]. 精细石油化工, 2007, 24(5): 39-44.
- [10] 荣成市科盛化工有限公司. 一种氢化双酚 A 的连续制备方法: 中国, CN106866365A[P]. 2017-06-20.
- [11] Omori, Hideki 等. 与涂料溶剂和其他涂料混溶性好的氢化双酚 A 异构混合物及其制备 [J]. 涂料技术与文摘, 2003, 24(4): 79-80.
- [12] 李洪春, 章君义, 施蕾. 氢化双酚 A 型环氧树脂合成工艺研究 [J]. 粘接, 2012(12): 38-41.
- [13] 刘守贵, 宋尚林, 钟新平等. 特种氢化双酚 A 型环氧树脂合成研究 [J]. 热固性树脂, 2009, 24(1): 5-9.
- [14] 李洪春, 张广成, 陈挺等. 氢化双酚 A 型环氧树脂的合成与表征 [J]. 西安石油大学学报, 2008(1): 97-100.
- [15] 鲁文芳, 张明, 吴国章. 熔融酯交换法合成氢化双酚 A 型聚碳酸酯 [J]. 华东理工大学学报, 2019, 45(6): 868-872.
- [16] 单美娟. 氢化双酚 A 型环氧树脂的合成及粘土改性氢化双酚 A 型环氧树脂固化性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2014.
- [17] 王新伟, 李菲菲, 任妮, 等. 氢化双酚 A 型环氧树脂及其复合材料光固化研究 [J]. 兰州交通大学学报, 2012(03): 171-176.

作者简介:

司晓郡 (1975-), 女, 汉族, 山东人, 工作单位: 中石化天津分公司研究院, 本科学历, 高级工程师, 研究方向: 加氢工艺。