

氧氣高溫氧化製備 聯苯二酐連續流合成

前言

隨著市場競爭的激烈、環保要求的提升、技術創新的迫切，連續流工藝的開發越來越得到重視。微通道連續流技術的廣泛使用，2018年中國湧現了眾多新型技術發明專利。

之前，我們已介紹了宜昌人福藥業有限責任公司王孟華博士等人，利用微反應連續流技術高選擇性氫嗎啡酮連續化合成（Oppenauer Oxidation）創新性研究，通過線上淬滅及時終止副反應，提升反應的選擇性，從而提高整體反應的收率。該研究成果成功申請了中國專利，專利號：CN 108164540。

中國石油化工股份有限公司下屬的南化集團研究院，利用微反應器對2,4-二氯-三氟甲苯二硝化反應進行了研究，取得了很好的成果，並成功申請了中國專利（CN 106316859 A）。

今天，我們將介紹另一篇，利用微通道反應器，氧氣直接氧化製備聯苯二酐的連續流合成工藝，取得了十分良好結果，並申請了中國專利（CN108610314 A）。

背景介紹

聚醯亞胺是目前最優的耐熱高分子材料之一，在航空航太、微電子、機械加工等領域具有廣泛的應用。其中聯苯二酐型聚醯亞胺具有耐熱、耐溶劑、耐輻射的特點，以聯苯二酐為核心單體的聚醯亞胺薄膜其熱膨脹係數與銅幾乎相同，能夠作為高端覆銅板的核心材料應用於微電子領域，具有巨大的產業價值。

此外，基於非對稱型聯苯二酐(3,4'-BPDA)的聚醯亞胺樹脂具有更高的玻璃化溫度和更低的熔體黏度，有利於材料的後期加工。因此聯苯二酐的合成受到產業界的廣泛關注。

目前聯苯二酐的合成主要有以下兩種方法：

- 1) 使用鹵代苯酐通過鈮或鎳等過度金屬催化偶聯製備聯苯型化合物，繼而成酐；
- 2) 使用四甲基聯苯液相氧化製備聯苯二酐。目前採用的氧化劑有高錳酸鉀，硝酸，氧氣等。

現有聯苯二酐合成技術存在著巨大的安全隱患、大量三廢產生和副產物多產品收率低，對設備要求高等缺點。

聯苯二酐的連續合成：

針對聯苯二酐現有合成技術存在的問題，山東冠森高分子材料科技股份有限公司，李曉斐、巴廣芝兩位研究人員，使用微通道反應器，探究了以四甲基聯苯為原料，鈷-錳-溴三元複合催化劑催化，氧氣參與直接氧化製備聯苯二酐的合成工藝，取得了十分良好結果，並申請了中國專（CN108610314 A）。

其反應方程式如下所示：

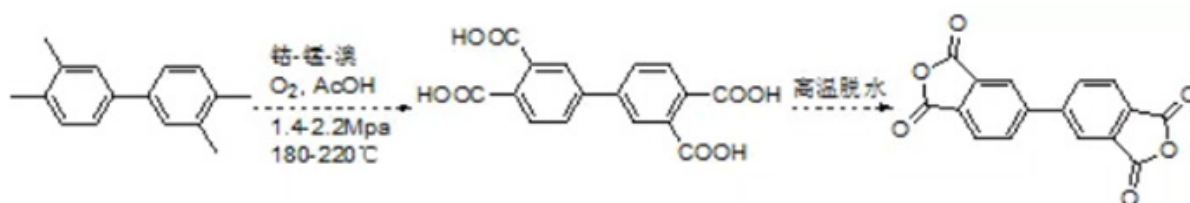


圖1. 反應方程式

專利中他們首先在攪拌釜中，將原料四甲基聯苯，鈷-錳-溴三元複合催化劑（與四甲苯聯苯重量比為1:500 ~ 1000）和溶劑冰醋酸（與四甲苯聯苯重量比為3.5~5:1）預混配置成反應液，隨後通過計量泵將反應液輸送至預熱模組，預熱之後的反應液再與氧氣（與四甲苯聯苯摩爾當量比為6.4~8.5:1）在微反應器中高溫混合反應，反應液最後經冷卻模組冷卻後，流出反應器系統，經過後處理及得到目標產物聯苯二酐（收率為72%~92%）。

其連續生產工藝流程圖和設備流程圖如圖2所示。

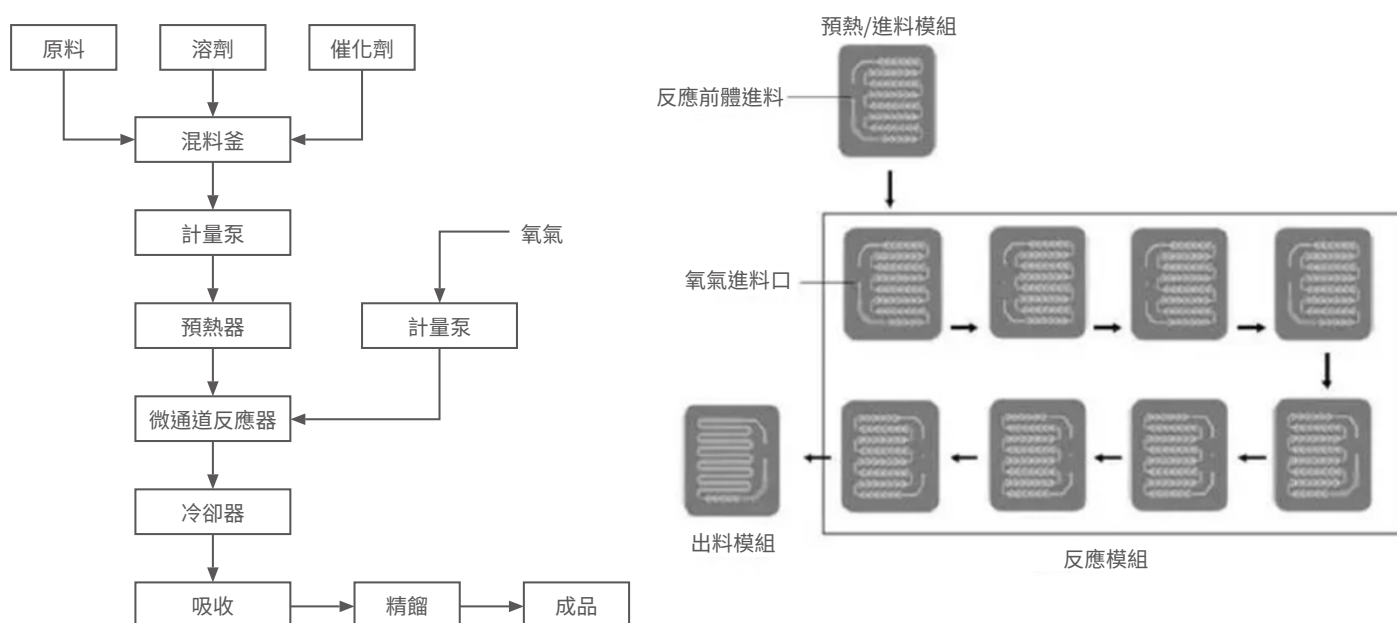


圖2. 聯苯二酐的連續生產工藝流程圖和設備流程圖

專利實例：

將100kg 2,2'、3,3'-四甲基聯苯，400kg冰醋酸加入混合釜，並向釜中加入醋酸鈷600g、醋酸錳400g、四溴乙烷500g，攪拌混合均勻並預加熱四甲基聯苯溶解。通過進料泵將混合液打入微通道反應器中，同時通入氧氣，氧氣量：四甲基聯苯摩爾比為8:1。

控制反應壓力1.5MPa，溫度200℃，反應物在微通道反應器中反應時間為45s。氧化產物經冷卻後轉移至接收釜中進行分離，冷卻後四酸析出、過濾、洗滌。經熔融加熱脫水制得3,3'-聯苯二酐，綜合產率92%。醋酸可經過精製重複使用，殘渣通過精製回收催化劑。

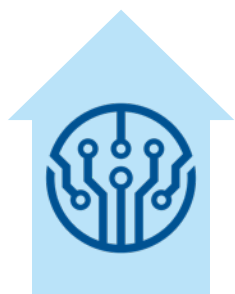
總結

山東冠森高分子材料科技股份有限公司，利用微通道反應器，成功實現了氧氣高溫氧化四甲基聯苯製備聯苯二酐的連續流合成生產工藝，其連續流合成生產工藝與傳統間歇釜式反應工藝相比具有以下優勢：

- 1) 微通道反應器百倍于傳統釜式反應器的傳質效率，極大的提升了反應速度和效率，將反應時間由幾個甚至幾十個小時的縮短到幾十秒到幾分鐘，降低了反應風險；
- 2) 微通道反應器千倍于傳統釜式反應器的傳熱效率，使控溫更加精準，有效防止了反應由於強放熱而導致的溫度失控引發的安全問題，解決了該工藝的安全問題；同時能量利用率大大提升，節約生產成本；
- 3) 微通道反應器平推流無返混，降低了產物與反應物繼續反應生成副產物的可能性，提升產品純度和收率，減少三廢的產生，降低生成成本，提升市場競爭力；
- 4) 微通道反應器體積縮小千倍，本質安全，同時核心反應部位採用耐腐蝕材質從根本解決反應對設備的腐蝕問題，減少設備資金投資與維護；
- 5) 微通道反應器連續式生產，提升了自動化程度，人員需求低，並且提升了反應的一致性，提高工藝穩定性。

Advanced-Flow® Reactors : Disrupting the Industry, Changing Lives

康寧反應器在具有天然的安全優勢，質傳與熱傳效率相較傳統反應器有百倍到千倍的提升，在許多製程上也有很好的應用案例，歡迎感興趣的客戶電話或郵件諮詢。



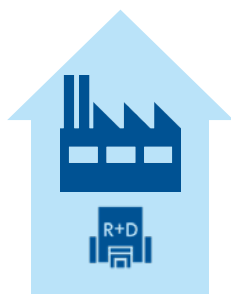
製程強化

- ✓ 質傳效率 ↑ 100X
- ✓ 熱傳效率 ↑ 1000X
- ✓ 達到反應極限而非設備限制



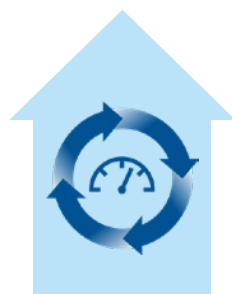
減少佔地

- ✓ 減少反應器佔地 1/1000
- ✓ 實現未來工廠的可能



無縫放大

- ✓ 減少50%時間於工業化放大製程的開發



連續生產

- ✓ 在中國與其他區域已經有整合完成年產萬噸之工廠連續生產中(>500天)



本質安全

- ✓ 各國制定的安全規範引領產業朝向使用更安全有效率的生產技術



進階生物科技股份有限公司
Level Biotechnology Inc. www.level.com.tw

台北總公司 (02) 2695-9935
免付費專線 0800-251-302