



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694169 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201210366839. 8

(22) 申请日 2012. 09. 28

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司  
地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路  
699 号

申请人 南化集团研究院

(72) 发明人 刘建 刘伊文 李秀清

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任  
公司 32112

代理人 汤志武

(51) Int. Cl.

C07D 215/06(2006. 01)

C08G 12/00(2006. 01)

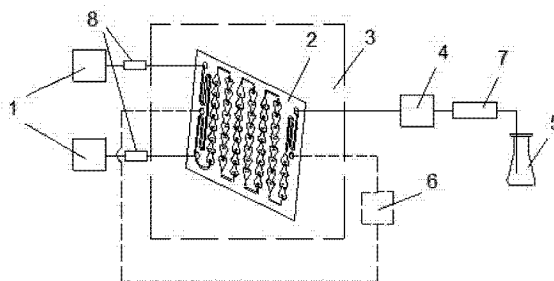
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

利用微通道反应器合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉及其聚合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及利用一种高通量微通道反应器合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉及其聚合物的方法。以丙酮与苯胺盐酸盐混合物为起始反应原料, 注入微通道反应器系统中进行反应, 微通道反应器系统由串联在一起的可连续流动的 1~10 片微通道反应器组成, 单片反应器由类似心形状的微通道串联在一起, 持液量 8~10ml, 进行连续流动反应。通过热载体循环系统设定反应温度 90~120℃, 压力 0~10bar, 反应停留时间 20~200s 下, 所得溶液经冷凝器冷却后收集并经蒸馏除去未反应的丙酮, 得到目标产物。本发明提供的制备方法具有反应连续进行、所需反应时间短、反应过程中无需除去生成的水、无放大效应等优点, 通用性强, 可应用于多种液-液、气-液等化学反应。



1. 一种利用微通道反应器合成 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉及其聚合物的方法, 是以苯胺盐酸盐溶液与丙酮为原料合成 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉及其聚合物的方法, 其特征是采用微通道反应器系统, 由流体输送设备将反应原料输送入微通道反应器系统中来合成目标产物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述微通道反应器系统包括串联在一起的可连续流动的至少 1~10 片单片微通道反应器。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于单片微通道反应器包括三层空间, 第一、三层为传热层, 中间层为反应层; 反应层由类似心形状的多个微通道串联在一起。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述反应温度为 90~120℃, 所述反应压力为 0~10bar, 所述反应物料在所述微通道反应器系统中的反应停留时间为 20~200s。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于所述反应所需温度由载热体通过单片微反应器的传热层提供。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于所述的载热体包括水、饱和蒸汽、矿物油或联苯混合物中的一种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述反应原料为丙酮和苯胺盐酸盐混合溶液, 所述苯胺盐酸盐溶液中盐酸与苯胺摩尔比为 1 : 4~6, 所述混合溶液中丙酮与苯胺摩尔比为 4~7 : 1。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述流体输送设备为计量泵, 并在计量泵后设有安全阀, 所述微通道反应器出口处后、目标产物出口处前设有备压阀, 通过计量泵向微通道反应器系统中输入液体, 以提供反应所需的不超过安全阀设定的安全工作压力, 使反应得以进行, 计量泵的压力范围为 0~2.0Mpa, 输出流量为 1~200ml/min。

## 利用微通道反应器合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉及其聚合物的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域, 涉及一种利用高通量微通道反应器进行酮胺缩聚反应的方法, 尤其是应用于苯胺盐酸盐与丙酮合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉类化合物的合成中。

### 背景技术

[0002] 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉及其聚合物主要用于制备喹啉类橡胶防老剂, 品种包括橡胶防老剂 RD、防老剂 FR, 其合成方法是在酸性催化剂存在下, 苯胺和丙酮进行缩聚反应制得, 反应一般采用间隙釜式反应器, 一些反应过程中还必须通过溶剂等带出反应中生成的水, 以保证反应能持续正向进行。

[0003] 目前国内外二氢化喹啉类化合物的生产方法, 主要是苯胺和丙酮在催化剂盐酸的存在下, 进行缩聚反应, 其主要特点是采用夹套加热的间隙釜式搅拌反应器, 合成方法简单, 流程短, 工艺成熟。缺点是反应时间过长, 反应过程中需随时除去生成的水, 对设备腐蚀严重。

[0004] CN1344753 用盐酸作为催化剂以工业苯胺和丙酮为原料一步法无溶剂缩聚反应合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。

[0005] CN86100665、CN1046535 用盐酸作为催化剂, 用甲苯类有机溶剂带走苯胺和丙酮缩合反应产生的水合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。甲苯带水毒性大, 工艺复杂。

[0006] JP56014516 以对甲苯磺酸、盐酸和氯化锌为催化剂, 甲苯为溶剂, 苯胺和丙酮为原料合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。该方法的不足之处在于使用的催化剂对甲苯磺酸、盐酸和氯化锌消耗以后, 不能再生和循环使用、废液多、腐蚀严重、甲苯毒性大。

[0007] JP58088363 以氯化铜为催化剂, 在正己烷、甲苯存在下, 苯胺和丙酮为反应原料合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。

[0008] JP58136625 用对甲苯磺酸作为催化剂缩合苯胺和丙酮合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。

[0009] US4897482 先用对甲苯磺酸或盐酸作催化剂, 将苯胺和丙酮在甲苯溶剂中, 加热回流反应合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。该法催化剂不能回收和套用。

[0010] CN1730511 用盐酸或溴化氢作为反应催化剂缩合苯胺和丙酮合成 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉混合液, 并加碱和甲苯进行净化得到较高纯度的 2, 2, 4- 三甲基 -1, 2- 二氢喹啉。

[0011] CN201543417 和 CN102010369 介绍了采用固体酸为催化剂, 在一种连续进、出的管式反应器中进行缩合反应, 合成出了二氢化喹啉, 反应时间 12 个时。该方法避免了液体酸性催化剂对设备的腐蚀, 且可连接进行反应, 缺点是所需反应设备体积很大, 反应时间长。

[0012] 近十几年来, 在微通道反应器中进行合成反应的研究, 成为合成化学领域研究的

热点。相比于在常规反应容器进行的化学合成反应,本发明所述微通道反应器具有的比表面积大、传质传热效率高、反应时间短、反应条件易控制、易扩大化且无放大效应等优势,使促进了其在有机合成中的发展,对研究单相或多相参与的合成反应,特别是微通道反应器可以在温和的反应条件下,实现在常规反应容器中需严格条件下才能完成的合成反应,具有很大的应用价值。

### 发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供一种利用微通道反应器合成 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉及其聚合物的方法。与传统的间隙釜式合成反应相比,该合成方法中苯胺一次性转化率比较接近,最高可达 60% 左右,但具有合成过程中无需添加有机溶剂、反应可连续进行无需除去生成的水、反应时间由传统的 10 小时以上缩短至 20~200s,可极大地缩短反应时间等优点;同时,通过并联增加微通道反应器,即可实现工业化、扩大化生产,无放大效应,且装置体积小、占地少。

[0014] 本发明的主要技术方案:利用微通道反应器合成 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉及其聚合物的方法,是以苯胺盐酸盐溶液与丙酮为原料合成 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉及其聚合物,其特征是采用微通道反应器系统,由流体输送设备将反应原料输送入微通道反应器系统中来合成目标产物。

[0015] 一般地,本发明所述微通道反应器系统包括串联在一起的可连续流动的至少 1~10 片单片微通道反应器;单片微通道反应器包括三层空间,第一、三层为传热层,中间层为反应层;反应层由类似心形状的多个微通道串联在一起。

[0016] 所述流体输送设备,为一种柱塞式计量泵,并在计量泵后设有安全阀,所述微通道反应器出口处后、目标产物出口处前设有备压阀,通过计量泵向微通道反应器系统中输入液体,以提供反应所需的不超过安全阀设定的安全工作压力,使反应得以进行,计量泵的压力范围为 0~2.0Mpa,输出流量为 1~200ml/min。

[0017] 所述反应所需温度由载热体通过热载体循环控制系统通过单片微反应器的传热层提供;载热体包括但不限于水、饱和蒸汽、矿物油、联苯混合物等其中的一种。

[0018] 所述反应原料为丙酮和苯胺盐酸盐混合溶液,所述苯胺盐酸盐溶液中盐酸与苯胺摩尔比为 1 : 4~6,所述混合溶液中丙酮与苯胺摩尔比为 4~7 : 1。

[0019] 所述反应温度为 90~120℃,所述反应压力为 0~10bar,所述反应物料在所述微通道反应器系统中的反应停留时间为 20~200s。

[0020] 本发明利用高通量微通道反应器合成 2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉及其聚合物,该方法具有使反应连续进行、所需反应时间短、反应过程中无需除去生成的水、易于进行工业放大生产、危险性极小等优点,可应用于包括酮胺缩聚反应在内的多种化学反应。

### 附图说明

[0021] 图 1 为本发明方法实施例采用的微通道反应器系统的示意图。

[0022] 图中:1 为原料输送柱塞计量泵,2 为单片微通道反应器,3 为由 1~10 片如 2 所示的反应器串联在一起的微通道反应器系统,4 为备压阀,5 为接受瓶,6 为热载体循环控制系统,7 为冷凝器,8 为安全阀。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明进行详细描述,但本专利的保护范围并不受实施例的限制。

[0024] 本发明实施例采用的反应器为玻璃或陶瓷材质的微通道反应器系统,如附图 1 所示。单片微通道反应器 2 由三层空间组成,第一、三层为传热层,中间层为反应层。传热层由水、饱和蒸汽、矿物油或联苯混合物中的一种载热体构成,通过热载体循环控制系统提供反应所需温度,反应层由类似心形状的多个微通道串联在一起。单片微通道反应器 2 持液量 8~10ml,整个微通道反应器系统 3 由串联在一起的可连续持液流动的不少于 1~10 片的单片微通道反应器 2 组成。

[0025] 实施例中,热载体循环系统为可以精确控制反应温度的热载体循环控制系统,如 LNEYA 的 SST-B 型制冷加热循环控制系统。所述原料输送设备为柱塞式计量泵,如 TBP2H02T 钛型中压柱塞泵,压力范围为 0~2Mpa,流量控制精度为 1~200ml/min。安全阀设定安全压力为 18bar。

[0026] 实施例的具体操作步骤如下:

1 摩尔盐酸与 4~6 摩尔苯胺混合反应制得苯胺盐酸盐溶液,按丙酮与苯胺摩尔比为 4~7:1 将上述苯胺盐酸盐溶液与丙酮进行充分混合。用计量泵 1 注入微通道反应器系统 3 中进行反应,并通过在微通道反应器出口处后、产物出口处前添加备压阀 4,控制反应在一定的压力下进行连续流动反应。通过热载体循环控制系统 6 设定反应温度 90~120℃,在反应压力 0~10bar,反应停留时间 20~200s 下,所得溶液经冷凝器 7 冷却后收集至接受瓶 5 中,并经蒸馏除去未反应的丙酮,得到目标产物。未反应完的苯胺溶液经减压蒸馏收集,作为下一批次反应原料。

[0027] 实施例 1

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、24mol 丙酮,苯胺与盐酸首先反应制得苯胺盐酸盐,并与丙酮进行充分混合。开启热载体循环控制系统,设定反应温度为 110℃,用所述计量泵以 30ml/min 流速注入 6 片串联的微通道反应器中进行反应,通过备压阀调节系统压力为 8~10bar,反应液在微通道反应器中停留 120s,所得反应液经常压蒸馏除去未反应完的多余丙酮,取反应液样,经高效液相色谱分析,其中单体相对含量为 21.39%,其聚合物相对含量为 4.69%,苯胺相对含量为 60.25%。

[0028] 实施例 2

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 33.69%,其聚合物相对含量为 13.33%,苯胺相对含量为 36.57%。

[0029] 实施例 3

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、42mol 丙酮,反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 33.81%,其聚合物相对含量为 10.26%,苯胺相对含量为 40.13%。

[0030] 实施例 4

取 1mol 盐酸、4mol 苯胺、24mol 丙酮,反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 40.62%,其聚合物相对含量为 5.08%,苯胺相对含量为 43.73%。

[0031] 实施例 5

取 1mol 盐酸、5mol 苯胺、30mol 丙酮,反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 33.56%,其聚合物相对含量为 3.55%,苯胺相对含量为 42.25%。

[0032] 实施例 6

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,调节反应系统压力为 4~6bar,其他反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 25.61%,其聚合物相对含量为 3.48%,苯胺相对含量为 45.04%。

[0033] 实施例 7

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,调节反应系统压力为 0bar,其他反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 10.31%,其聚合物相对含量为 4.37%,苯胺相对含量为 64.95%。

[0034] 实施例 8

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,设定反应温度为 90℃,调节反应系统压力为 0bar,其他反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 6.28%,其聚合物相对含量为 1.75%,苯胺相对含量为 73.8%。

[0035] 实施例 9

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,设定反应温度为 120℃,其他反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 31.84%,其聚合物相对含量为 14.82%,苯胺相对含量为 33.06%。

[0036] 实施例 10

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,混合反应液用计量泵以 30ml/min 流速注入单片微通道反应器中进行反应,反应液在微通道反应器中停留 20s,其他反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 0.28%,苯胺相对含量为 88.73%。

[0037] 实施例 11

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,反应原料注入 4 片串联的微通道反应器中进行反应,反应液在微通道反应器中停留 80s,其他反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 22.37%,其聚合物相对含量为 1.20%,苯胺相对含量为 59.63%。

[0038] 实施例 12

取 1mol 盐酸、6mol 苯胺、36mol 丙酮,反应原料注入 10 片串联的微通道反应器中进行反应,反应液在微通道反应器中停留 200s,其他反应操作条件同实施例 1,经高效液相色谱分析反应液,其中单体相对含量为 33.07%,其聚合物相对含量为 8.13%,苯胺相对含量为 41.79%。

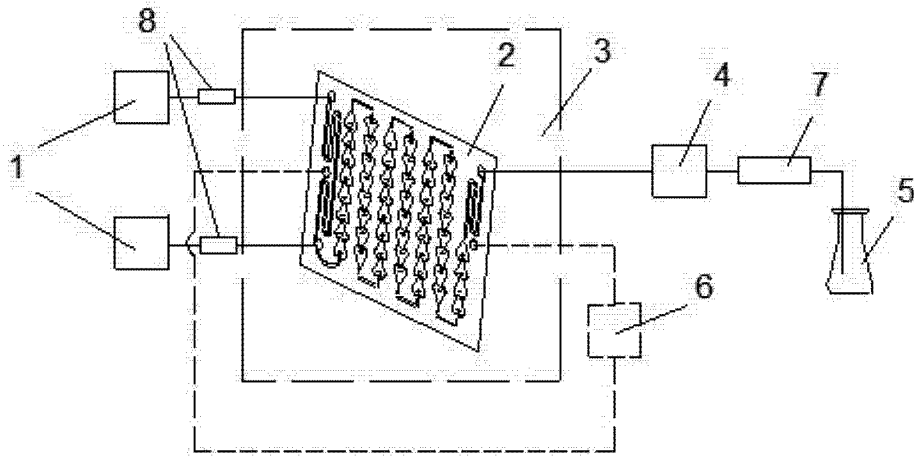


图 1