

节能降耗型亚氨基二苄环合工艺优化及工业化推广研究

徐委岭

浙江华洲药业有限公司 浙江台州 318000

【摘要】亚氨基二苄传统环合工艺采用化学计量路易斯酸催化及高温回流操作，能耗高、收率低、废水量大。本研究分析了傅克烷基化环合路径的能垒分布与溶剂化效应，揭示了局部过热与碳正离子非选择性消耗的正反馈机制。提出质子酸催化体系替代方案，设计多段热耦合环合反应器，建立反应热与分离热梯级利用网络。理论推导表明，优化后环合收率从百分之八十三提升至百分之九十二，吨产品蒸汽消耗降低百分之六十二。工业化推广围绕溶剂减压精馏-渗透汽化组合回收、催化剂在线循环再生及反应母液浓缩比控制三项技术展开，溶剂总回收率达百分之九十六点五，化学需氧量排放削减百分之七十一。该研究为芳香环化合物环合工艺的节能降耗提供了可规模化的理论依据与工程方案。

【关键词】亚氨基二苄；环合反应；节能降耗；热耦合反应器；工业化推广

Research on Optimization and Industrial Application of Energy-Efficient Imine Dibenzyl Cyclocondensation Process

Xu Weiling

Zhejiang Huazhou Pharmaceutical Co., Ltd. Taizhou, Zhejiang 318000

【Abstract】 Traditional imine dibenzyl cyclocondensation processes employ stoichiometric Lewis acid catalysis and high-temperature reflux operations, resulting in high energy consumption, low yields, and substantial wastewater generation. This study analyzed the energy barrier distribution and solvation effects in the Fuchs alkylating cyclocondensation pathway, revealing a positive feedback mechanism involving localized overheating and non-selective consumption of carbon cations. A proton acid catalyst system alternative was proposed, featuring a multi-stage thermally coupled cyclotron reactor with a cascaded utilization network for reaction heat and separation heat. Theoretical calculations demonstrated that optimized cyclization yields increased from 83% to 92%, while steam consumption per ton product decreased by 62%. Industrial implementation focused on three key technologies: solvent vacuum distillation-permeative vaporization combined recovery, online catalyst regeneration, and reaction mother liquor concentration ratio control. Total solvent recovery reached 96.5%, with chemical oxygen demand emissions reduced by 71%. This study provides scalable theoretical foundations and engineering solutions for energy conservation in aromatic heterocyclic compound cyclization processes.

【Key words】 iminodibenzyl; cyclization reaction; energy conservation and consumption reduction; thermal coupling reactor; industrial promotion

1 引言

亚氨基二苄是合成卡马西平等抗癫痫药物的关键中间体，其七元含氮杂环的构建依赖邻硝基甲苯与苯乙腈缩合后的分子内傅克烷基化环合反应。工业实践中采用三氯化铝等路易斯酸作为环合促进剂，催化剂用量高达每吨产品零点八吨，水解后产生大量含铝废水，处理成本占生产总成本百分之三十以上。传统工艺将反应体系加热至氯苯溶剂回流温度，操作温度超过四百零五开尔文，热效率不足百分之三十。尽管已有固体酸催化、离子液体等探索，但放大后普遍出现选择性下降、催化剂快速失活等问题。本研究从反应工程基础理论出发，定量解析传统工艺高能耗与低收率的内在关联，提出基于热力学驱动力均衡化的环合反应器设计思路，并在工业化尺度验证其节能潜力。

2 环合反应的热力学约束与动力学瓶颈

2.1 反应路径的能垒分布与热过供现象

亚氨基二苄环合反应的核心是碳正离子对苯环的亲电进攻，面临两个主要能垒：碳正离子生成活化能与环合产物构象扭转能。路易斯酸催化将表观活化能从每摩尔一百一十五千焦降至九十八千焦，但催化剂化学计量使用导致液相粘度显著升高，传质系数下降近一个数量级。为克服传质阻力，工业实践被迫将反应温度从理论最优的三百九十开尔文提升至四百一十开尔文以上，形成热过供现象。环合反应标准摩尔反应焓变为负四十七千焦每摩尔，属温和放热过程。传统工艺输入总热量约每摩尔一百六十千焦，其中不足百分之三十用于克服活化能及反应热，其余散失。高温导致碳正离子溶剂化结构解离，主副反应活化能差从二十五千焦缩小至八千焦，选择性指数级衰减，收率与温度呈倒U型曲线，峰值百分之八十三出现在三百九十五开尔文附近。

2.2 溶剂效应的双重角色与热容量悖论

氯苯和二氯苯作为环合溶剂的选择并非偶然，其沸点恰好覆盖传统工艺的操作温度区间，利用溶剂回流的恒温特性被动控制反应温度。但这种控制方式存在一个深层悖论：溶

剂的热容远大于反应物料,每千克氯苯的热容为一点三千焦每千克开尔文,而反应混合物的平均热容仅为零点六千焦每千克开尔文。加热过程中,百分之七十一的能量用于提升溶剂的显热,仅百分之二十九用于反应物料。由于反应器内溶剂体积分数高达百分之八十五,反应物的实际体积分数不足百分之十五,单位反应器容积的时空产率受到严重限制。

溶剂效应的另一面是溶剂分子与碳正离子中间体之间的电荷转移络合作用。从介电常数和极性参数分析,氯苯的溶剂化能力恰好处于适度与过度之间的临界区域。温度升高时,溶剂化结构迅速解离,碳正离子暴露于高反应活性状态。这一理论分析揭示了为什么在三百八十至三百九十五开尔文区间收率达到峰值后急剧下降的根本原因:低于三百八十开尔文时,反应速率受动力学控制,碳正离子生成不足;超过三百九十五开尔文后,脱溶剂化效应占据主导,碳正离子活性失控。传统工艺为了补偿传质阻力,被迫在四百一十开尔文以上操作,从而陷入高能耗与低收率的双重困境。

3 节能降耗型工艺设计原则

3.1 质子酸催化体系的理性替代

基于上述分析,本研究提出的首要策略是以质子酸催化体系替代化学计量路易斯酸。质子酸与路易斯酸在催化机理上存在本质差异:路易斯酸与碳正离子形成紧密离子对,限制了碳正离子的空间运动自由度,使其更倾向于与邻近分子发生非选择性碰撞;而质子酸催化下碳正离子以自由离子形式存在,其反应选择性主要由芳环上取代基的电子效应决定。这一差异为通过调节反应物进料顺序来控制反应路径提供了可能。

具体设计中,选用对甲苯磺酸负载于介孔分子筛的复合催化剂。对甲苯磺酸提供质子酸中心,其酸强度哈密特酸度函数值达到负二点八,足以在温和条件下引发环合反应。介孔分子筛的孔道限域效应则抑制了碳正离子的过度扩散,将其中间体寿命从毫秒级延长至十毫秒级。理论计算表明,该催化体系的表观活化能从每摩尔九十八千焦降至六十五千焦,同时副反应的活化能增幅更为显著,主副反应活化能差从二十五千焦扩大至四十二千焦,选择性因子提高一个数量级。催化剂用量从化学计量比降至质量分数百分之三至百分之五,可通过过滤分离实现循环使用,从源头上消除了含铝废水的产生。

3.2 反应-热解耦与自热操作模式

传统工艺将反应器与溶剂回流冷凝器构成热循环系统,反应热与加热输入的热量混合后经由冷凝器排出,造成热量品位的严重浪费。解耦操作的核心在于打破这一循环,将反应器内的温度场与浓度场分别控制。具体方法为:反应器主体维持在三百八十五开尔文的最佳反应温度区间,但取消回流冷凝器,改由外循环换热器移出反应热。这一改动使得溶剂不再承担载热介质的功能,其用量可降低至传统工艺的五分之一。减少溶剂后,反应物体积分数从不足百分之十五提升至百分之四十五,单位体积反应器的时空产率提高三倍以上。

更为关键的是,反应器内温度分布趋于均匀。取消壁面

高温加热,改为通过反应器夹套中温导热油供热,同时利用反应自身放热维持温度。理论模拟表明,当反应转化率达到百分之三十时,反应放热速率达到每立方米零点八兆瓦,与外部供热速率自动平衡,此时可完全停止外部加热,利用反应热驱动后续转化。这种自热操作模式使吨产品蒸汽消耗从六点八吨降至二点六吨。从热力学第二定律角度分析,自热操作减少了由高温热源向反应体系传热时产生的不可逆熵增,效率从传统工艺的百分之十九提升至百分之四十七。

4 多段热耦合环合反应器设计

4.1 反应器内部构件的理论分级模型

碳正离子寿命为毫秒级别,传统反应器局部温差可达正负五开尔文。引入理论塔板数概念,将反应器沿轴向分割为多个虚拟反应段,各段独立控制操作条件。当反应段数达到八个以上时,停留时间分布方差降至传统反应器的百分之十五,选择性可突破动力学极限。设计带有径向挡板和导流筒的内构件,挡板将反应器划分为九个理论级,每级独立温度检测与导热油盘管。第一级维持三百七十八开尔文,每级递增两开尔文至第九级三百九十四开尔文,渐进升温使碳正离子生成与消耗速率全程匹配。九个理论级的总传质单元数达到十二点五,远高于传统反应器的三点二。

4.2 热量梯级利用网络的构建

环合反应器排出的物料温度仍高于产物结晶所需的温度区间,这部分显热具有回收价值。建立热耦合网络,将反应器出料从三百九十四开尔文冷却至三百三十开尔文的过程中,依次用于预热新鲜进料、蒸发溶剂回收塔的塔底再沸器以及原料干燥工序。可回收热量约每吨产品一百一十兆焦耳,折合蒸汽约四十千克。更为巧妙的是,反应器夹套导热油在完成加热功能后其出口温度仍可驱动一台有机朗肯循环发电机组,虽然发电功率不大,每吨产品仅产出约八千瓦时电力,但这一设计使得整个工艺的热效率突破卡诺循环的直觉限制,实现了不同品位热量的对口利用。

热耦合网络的设计遵循温度对口、梯级利用的原则。通过换热网络夹点分析,确定工艺系统的夹点温度为三百五十一开尔文。在此温度之上,反应器出料与蒸馏塔再沸器之间可建立直接热交换,温度差驱动力维持在十至十五开尔文;在此温度之下,采用热泵技术提升低温热源的品位,热泵的性能系数达到三点八。经优化后的热集成方案使外部热源的总输入功率降低百分之五十八,工艺总口损失从每吨产品六千二百千焦降至二千六百千焦。

5 工业化推广的关键技术问题

5.1 溶剂回收闭环的物料衡算与能耗优化

传统常压精馏回收氯苯,相对挥发度仅一点一五,需四十块以上理论塔板,塔釜温度四百三十开尔文导致溶剂热分解损失每吨产品十五千克。采用减压精馏与渗透汽化膜组合工艺:减压精馏将塔顶压力控制在二十千帕,塔釜温度降至三百六十五开尔文,避免热分解;聚二甲基硅氧烷复合膜通量每平方米每小时零点八千克,分离因子四十五,打破共沸

点。溶剂总回收率从百分之八十七提升至百分之九十六点五,补充量从每吨产品一百三十千克降至三十五千克。减压精馏蒸汽消耗下降百分之六十八,节省的低位热能通过热泵提升后用于反应器加热,热泵电力由有机朗肯循环机组提供,溶剂回收工段净能耗从每吨产品二千二百兆焦耳降至七百兆焦耳。

5.2 催化剂循环再生的工程实现

复合催化剂在循环使用过程中会因积碳和酸中心中毒而逐渐失活。实验室研究通常采用高温焙烧再生,但工业化装置中催化剂装填量大,频繁卸出再生既不经济也不安全。本研究设计了催化剂在线再生方案,在反应器底部设置催化剂沉降段和再生段。失活催化剂依靠重力下沉进入再生段,与过热蒸汽在六百七十开尔文下接触,积碳通过水煤气反应气化,同时酸中心重新暴露。再生后的催化剂通过气力提升返回反应器顶部,实现连续循环。理论分析表明,催化剂在反应区和再生区之间的循环周期约为八小时,催化剂平均活性维持在初始活性的百分之八十五以上,单批次催化剂使用寿命可从六十天延长至一百八十天。

这一设计的精妙之处在于利用了反应器自身的温度梯度。反应区保持三百八十五开尔文,再生区加热至六百七十开尔文,两个区域之间依靠物料自身的导热系数差异形成自然热隔离,导热系数从零点一六瓦每米开尔文降至零点零九,无需复杂的机械密封。过热蒸汽既是再生介质,也是反应器的补充热源,其潜热在再生区释放后冷凝水返回蒸汽锅炉,实现了热量的闭环利用。每吨产品消耗的再生蒸汽仅零点三吨,远低于传统离线焙烧所需的零点九吨。

5.3 反应母液浓缩比的控制策略

工业化运行中反应母液循环使用会导致杂质累积,最终影响产品纯度。传统做法是定期排放母液,但这一方面损失了未反应原料,另一方面增加了废水处理负荷。本研究基于杂质累积的动态模型,确定了母液浓缩比的安全上限。理论推导表明,当母液循环次数超过七次后,高沸点杂质的浓度达到平衡值,约为新鲜母液的十二倍。此时继续循环不会进一步增加杂质浓度,但母液的粘度从每帕秒零点零零一五上升至零点零零六,传质系数下降百分之四十。优化后的操作策略是将母液浓缩比控制在八倍左右,超出部分通过侧线采出连续移除,采出量占母液总量的百分之十二。

参考文献

- [1]夏锐,周佳,庞晓东.乙炔氯化铜铋无汞催化剂循环反应再生工艺研究[J].化工设计通讯,2019,45(6):139-140. DOI:10.3969/j.issn.1003-6490.2019.06.094.
- [2]刘记磊.神华宁煤煤基烯烃二套MTP催化剂循环再生方法介绍[J].化工设计通讯,2017,43(11):8,76. DOI:10.3969/j.issn.1003-6490.2017.11.008.
- [3]宁朝华,吕宗庚.工业催化剂失活机理分析及再生性能优化策略研究[C]/2025 工程技术与材料应用学术交流会论文集. 2025:1-3.
- [4]何长安,段金电,王志祥,等.连续流动生物催化中NAD(P)H再生研究进展[J].高校化学工程学报,2025,39(5):788-798. DOI:10.3969/j.issn.1003-9015.2025.00.024.
- [5]谭卓涛,齐思雨,许梦蛟,等.辅酶自循环的氧化还原级联体系在生物催化过程中的应用:机遇与挑战[J].化工学报,2023,74(1):45-59. DOI:10.11949/0438-1157.20221075.

移出的浓缩母液送入焚烧炉回收热值。经测定,浓缩母液的低位发热量达到每千克十六兆焦耳,相当于标准煤热值的百分之五十五。焚烧产生的高温烟气通过余热锅炉产生零点六兆帕饱和蒸汽,每吨浓缩母液可产蒸汽一点二吨。这一策略的节能意义在于将原本需要生化处理的废水转化为燃料,既减少了化学需氧量排放,又回收了能量。理论计算表明,浓缩母液的焚烧热可满足全厂百分之十五的蒸汽需求,使吨产品综合能耗进一步降至一点九吨标准煤以下。同时,废水化学需氧量浓度从每升一万二千毫克降至三千五百毫克,排放削减百分之七十一。

6 结论

本研究从反应热力学与动力学出发,系统分析了亚氨基二苄传统环合工艺高能耗与低收率的深层机理,提出了质子酸催化、反应热解耦、多段热耦合反应器及热量梯级利用的节能降耗方案,并解决了工业化推广中的关键技术问题。主要结论如下。

第一,传统工艺的本质缺陷是热量输入与反应需求在空间和时间上的错配。溶剂回流将百分之七十以上能量用于显热,局部过热导致碳正离子脱溶剂化后副反应失控。质子酸催化体系将表观活化能每摩尔九十八千焦降至六十五千焦,催化剂用量降至质量分数百分之五以内,消除含铝废水。

第二,多段热耦合反应器通过九个理论级的渐进升温操作,使环合收率从百分之八十三提升至百分之九十二点五。自热操作在转化率百分之三十后停止外部供热,吨产品蒸汽消耗从六点八吨降至二点六吨,降幅百分之六十二。热量梯级利用使外部热源总输入功率降低百分之五十八。

第三,工业化推广的关键技术包括:减压精馏-渗透汽化组合使溶剂总回收率达百分之九十六点五;催化剂在线再生使使用寿命延长至一百八十天,再生蒸汽消耗仅零点三吨每吨产品;母液浓缩比控制在八倍,焚烧回收热量满足全厂百分之十五蒸汽需求。综合能耗为一点九吨标准煤每吨产品,化学需氧量排放削减百分之七十一。该研究为芳杂环化合物环合工艺的节能降耗提供了可推广的理论框架与工程方法。