

2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮的精制



WANG Guang-hui

王光辉¹, 张宗和^{1,2*}, 仲崇茂², 杜运平¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所;江苏省生物质能源与材料重点实验室;
国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏 南京 210042;
2. 南京龙源天然多酚合成厂, 江苏 南京 210032)

摘要: 对经过脱色的 2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮粗品进行色谱柱与微孔滤膜吸附分离试验,考察了滤膜孔径与操作压力对分离效果的影响,同时对吸附过的色谱柱进行脱附再生试验,考察了洗脱温度及洗脱液用量对洗脱效果的影响。实验结果表明,在色谱柱与微滤膜装置串联时,微孔滤膜孔径 0.2 μm ,操作压力 0.06 MPa 吸附分离效果最佳,得到产品指标为:质量分数 $\geq 99.5\%$,金属杂质 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Na}^+ \leq 200 \mu\text{g/L}$;此外,80 $^{\circ}\text{C}$ 下,用 300 mL 50% 的乙醇水溶液洗脱吸附后的色谱柱,再生效果理想。

关键词: 电子化学品;2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮;金属杂质;微孔膜

中图分类号:TQ351

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2010)04-0033-05

Refinement of 2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenone

WANG Guang-hui¹, ZHANG Zong-he^{1,2}, ZHONG Chong-mao², DU Yun-ping¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China;
2. Nanjing Longyuan Natural Polyphenol Synthesis Factory, Nanjing 210032, China)

Abstract: After discoloration, crude 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, was adsorbed and separated by chromatographic column and micro-porous membrane, the impacts of membrane aperture and operating pressure on separation effect were studied. Furthermore, the adsorption-desorption regenerating test of the used column was done, the impacts of temperature and the amount of eluate on elution results were investigated. The results showed that the optimum separation conditions were: membrane aperture 0.2 μm , pressure 0.06 MPa, working the column in series with micro-porous membrane. Under these conditions the indices of the product were as follows: mass fraction $\geq 99.5\%$, impurities of Ca^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Na}^+ \leq 200 \mu\text{g/L}$. Using 300 mL 50% ethanol as eluant for the regeneration of the used column, the desired results were obtained.

Key words: electronic chemicals; 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone; metallic impurities; micro-porous membrane

2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮(4HBP)是一种重要的有机中间体,可用于微电子集成电路和半导体工业的光致抗蚀剂(光刻胶)、医药中间体、紫外线吸收剂、树脂稳定剂、染料等,它在微电子工业方面主要是用作紫外正性光刻胶的感光剂中间体^[1-3]。随着现代科技的飞速发展,作为重要中间体的多羟基二苯甲酮产品的应用领域和范围正在迅速扩展,市场需求也在不断扩大。特别是在微电子工业的领域对高纯度产品的需求正在急剧增加。目前,高纯度多羟基二苯甲酮(如 4HBP)的生产和市场主要在美国、欧洲、日本及东南亚等发达国家和地区^[4],全球预计年需求达到万吨以上,而实际生产能力不到需求的 1/3,存在很大的供需矛盾。为此,我国把五倍子单宁转化为电子工业级 2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮的技术,列为国家“十一五”重点科技攻关课题。因此,研究开发多羟基二苯甲酮产品特别高纯度的电子级产品市场前景广阔。4HBP 作为集成电路用光致抗蚀剂,对产品纯度特别是金属离子杂质含量要求较

收稿日期:2009-06-12

基金项目:国家林业局 948 技术引进项目(2009-4-60)

作者简介:王光辉(1982-),男,山东诸城人,硕士,研究方向单宁化学加工工程;E-mail:ghwang2009@163.com

* 通讯作者:张宗和,男,黑龙江绥化人,博士生导师,主要从事没食子酸单宁化学研究。

为苛刻,它是经焦性没食子酸为起始原料经 Friedel-Crafts 酰化反应精细加工而得。因焦性没食子酸与该四羟基二苯甲酮均为多羟基苯类化合物,易氧化生成氧杂蒽酮等深颜色化合物^[5],同时脱色所用的活性炭,会使产品中的钙、铁等金属杂质离子明显增加同时增加不溶性的细微颗粒。本研究对脱色后的 4HBP 粗品,进行色谱柱与微孔膜吸附分离试验,最终制备出电子级水平产品,以满足微电子工业的需要。

1 实验

1.1 材料与仪器

2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮(4HBP),南京龙源天然多酚合成厂;无水乙醇、草酸、硝酸、盐酸,南京化学试剂有限公司,均为分析纯;果壳颗粒活性炭,850~425 μm 颗粒,北京光华晶科活性炭公司;去离子水,自制, Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Na}^{+} < 10 \mu\text{g/L}$ 。

1.2 主要仪器

原子吸收分光光度计,美国 Varain 公司 Zeeman 220 型;液相色谱仪,日本岛津 10A 型。

1.3 实验方法

1.3.1 颗粒活性炭的氧化-酸化 将 20 g 绝干的活性炭加入 80 mL 浓度为 1 mol/L 的稀盐酸中,在 85 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅中震荡 4 h 后,去离子水清洗,除去活性炭中的杂质灰分。滤去水分后,将湿基活性炭放入 100 mL 浓度为 7 mol/L 的硝酸中,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅中震荡 8 h 后,静置分层倾去上层硝酸溶液,然后加入 1 L 的去离子水稀释,过滤后用去离子水洗至中性。最后把洗涤后的湿基活性炭加入 80 mL 去离子水中,加入 1 g 草酸,再在 95 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴锅中震荡 8 h,趁热过滤,然后用 40 mL 25 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水洗去表面的残留物,真空抽滤,80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h,冷却,备用。

1.3.2 色谱柱制备 在规格为 $\phi 50 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 的柱的底端均匀铺一层脱脂棉,然后将氧化-酸化后的颗粒炭装入柱中,装入量为柱长的 2/3,轻微震荡柱子使颗粒炭在柱中填充均匀,然后在炭层上面覆盖一层脱脂棉,加入适量 50% 乙醇润湿整个柱层。

1.3.3 色谱柱吸附与脱附试验 取 100 g 4HBP 样品,50 $^{\circ}\text{C}$ 溶于 800 mL 40% 的乙醇水溶液,经蠕动泵(流速可调)输送流过色谱柱,收集流出液。待料液完全流入柱中后,加入 50 mL 40% 的乙醇水溶液冲洗柱子,待流出液基本无色时停止收集流出液,冷却结晶、过滤、干燥后测定含量与金属离子含量。用适量 50% 乙醇在一定温度下对吸附后的色谱柱进行洗脱、再生,通过再次对料液中金属离子进行吸附,考察水用量与洗脱温度对洗脱效果的影响。

1.3.4 微滤膜试验 取 50 g 4HBP 样品,50 $^{\circ}\text{C}$ 溶于 400 mL 40% 的乙醇水溶液,经蠕动泵输送在一定压力下流过色谱柱,收集滤液,冷却结晶、过滤、干燥后测定含量与金属离子含量。

1.4 分析方法

1.4.1 含量分析 采用液相色谱法,色谱条件:以乙腈-0.1% 磷酸水溶液(体积比 2:3)为流动相,取 4 mg 样品用流动相定容于 2 mL 容量瓶,进样量 2.5 μL ,流速 1.0 mL/min,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,检测波长 254 nm,采样时间 25 min。

1.4.2 金属离子检测 采用原子分光光度法,称取绝干样品约 1 g(准确至 0.1 mg)于铂金坩埚中,在电炉上用小火炭化,稍冷后于马福炉中 500 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 6 h,冷却后用 2% 硝酸溶解样品待检测,本研究选择具有代表性的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Na^{+} 作为产品的检测指标,检测参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱对金属离子的吸附作用

根据 1.3.3 节中色谱柱吸附实验方法,考察色谱柱对 4HBP 溶液中金属离子的吸附能力,并取未经任何处理的 4HBP 进行对照,实验结果见表 2。

表1 原子吸收光谱仪检测参数

Table 1 Analytical parameters of atomic absorption spectrometer

离子 ions	波长/nm wavelength	狭缝/nm cabined gap	最大吸光度 maximal absorbance	最大灰化温度/℃ maximal cineration temp.	原子化温度/℃ atomized temp.	进液量/μL feed volume
Ca ²⁺	422.7	0.5	2.0	1200	2600	10
Fe ³⁺	248.3	0.2	0.6	800	2300	10
Na ⁺	589.0	0.5	1.5	800	2000	10

表2 吸附试验结果

Table 2 Results of adsorption test

样品 samples	产品质量分数/% product mass fraction	金属离子含量 metal ions content		
		Ca ²⁺	Fe ³⁺	Na ⁺
未处理样 untreated sample	98.85	1.536 × 10 ⁻⁶	0.793 × 10 ⁻⁶	0.864 × 10 ⁻⁶
过柱1 after column 1	99.45	0.352 × 10 ⁻⁶	0.368 × 10 ⁻⁶	0.278 × 10 ⁻⁶
过柱2 after column 2	99.38	0.379 × 10 ⁻⁶	0.387 × 10 ⁻⁶	0.310 × 10 ⁻⁶
过柱3 after column 3	99.36	0.318 × 10 ⁻⁶	0.345 × 10 ⁻⁶	0.284 × 10 ⁻⁶
平均值 average	99.40	0.350 × 10 ⁻⁶	0.367 × 10 ⁻⁶	0.291 × 10 ⁻⁶

由表2可以看出,经过由氧化-酸化后的颗粒活性炭填充的色谱柱处理后的4HBP中,金属离子有大幅度减少,产品含量有所提高,且结果比较稳定,说明经改性后的颗粒活性炭填充的色谱柱对4HBP溶液中金属离子有很好的吸附作用。

2.2 微滤膜对金属离子的截留作用

2.2.1 不同孔径滤膜对截留效果的影响 滤膜孔径大小直接影响其对溶液中不溶性细微颗粒的截流能力,所以本实验在0.06 MPa压力下,按照1.3.4节的实验方法,考察不同孔径滤膜的截留能力对分离效果的影响,实验结果见表3。

由表3可以看出,在压力差一定时,大孔径的膜自始至终膜通量相对较大,孔径较大的膜对微粒的拦截能力下降,导致滤过液中含有较多杂质,所以微滤膜的孔径对其截留能力有决定性影响,孔径0.1、0.2 μm的滤膜滤出液中的金属杂质含量相近,说明应用0.2 μm的滤膜对本实验料液中的不溶性微粒能够实现较为全面的截留,故选择孔径为0.2 μm的微滤膜。

2.2.2 操作压力对截留效果的影响 作为以压力为推动力的分离膜,微孔滤膜两侧的压力差对料液中各组分的渗透有决定性影响,选取孔径0.2 μm的微孔滤膜,考察操作压力对分离效果的影响,实验结果亦见表3。

表3 不同滤膜孔径及操作压力对分离效果的影响

Table 3 Impact of membrane pore size and pressure on separative effect

项目 items	产品质量分数/% product mass fraction	金属离子含量 metal ions content			
		Ca ²⁺	Fe ³⁺	Na ⁺	
滤膜孔径/μm membrane pore size	0.1	99.25	0.478 × 10 ⁻⁶	0.420 × 10 ⁻⁶	0.578 × 10 ⁻⁶
	0.2	99.22	0.510 × 10 ⁻⁶	0.436 × 10 ⁻⁶	0.595 × 10 ⁻⁶
	0.3	99.20	0.776 × 10 ⁻⁶	0.478 × 10 ⁻⁶	0.645 × 10 ⁻⁶
	0.4	99.17	0.820 × 10 ⁻⁶	0.510 × 10 ⁻⁶	0.672 × 10 ⁻⁶
	0.5	99.15	0.924 × 10 ⁻⁶	0.540 × 10 ⁻⁶	0.693 × 10 ⁻⁶
压力/MPa pressure	0.04	99.25	0.435 × 10 ⁻⁶	0.390 × 10 ⁻⁶	0.523 × 10 ⁻⁶
	0.06	99.22	0.478 × 10 ⁻⁶	0.420 × 10 ⁻⁶	0.578 × 10 ⁻⁶
	0.08	99.17	0.526 × 10 ⁻⁶	0.478 × 10 ⁻⁶	0.632 × 10 ⁻⁶
	0.10	99.13	0.614 × 10 ⁻⁶	0.508 × 10 ⁻⁶	0.663 × 10 ⁻⁶
	0.12	99.09	0.676 × 10 ⁻⁶	0.510 × 10 ⁻⁶	0.691 × 10 ⁻⁶

由表可以看出,增大操作压力,金属离子含量有所上升,说明平均膜通量增大的同时,通透率也相应

增加,对细小颗粒的截留能力变差,在高压操作下,容易导致膜的不可逆污染,缩短膜的使用寿命。较低压力差下平均膜通量较小,膜通量稳定所需的时间较长,所以本实验选择微滤的操作压力差为0.06 MPa。

2.3 色谱柱与微孔滤膜的组合对分离提纯效果的影响

根据上述实验结果得到的最佳工艺参数,将色谱柱与微孔滤膜装置进行串联,对4HBP进行吸附分离实验,结果见表4。

表4 产品分析结果

Table 4 Analytical results of product

序号 No.	产品质量分数/% product mass fraction	收率/% yield	金属离子含量 metal ions content		
			Ca ²⁺	Fe ³⁺	Na ⁺
1	99.57	76.9	0.185 × 10 ⁻⁶	0.176 × 10 ⁻⁶	0.120 × 10 ⁻⁶
2	99.62	75.4	0.173 × 10 ⁻⁶	0.147 × 10 ⁻⁶	0.106 × 10 ⁻⁶
3	99.65	76.3	0.150 × 10 ⁻⁶	0.167 × 10 ⁻⁶	0.089 × 10 ⁻⁶

由表4可以看出,色谱柱吸附与微滤膜组合用于4HBP的分离提纯效果明显,其中质量分数可达99.5%以上,总收率在76%以上,金属离子杂质均在200 μg/L以内。通过平均膜通量可以看出,微滤膜组件前面增加色谱吸附柱,在吸附可溶性离子的同时,对不溶性的微粒也会起到一定的拦截作用,在一定程度上降低了料液对膜的污染,提高了膜的透过率,缩短过滤时间。

2.4 色谱柱的脱附再生

2.4.1 洗脱温度 取250 mL 50%的乙醇水溶液分别在50、60、70和80℃对吸附柱进行洗脱,洗脱完毕,用脱附后的色谱柱再次处理4HBP溶液,测定处理后溶液中代表性的钙离子含量,来考察洗脱温度对色谱柱再生的影响,见图1(a)。由图可以看出,随着洗脱温度升高,金属离子解吸程度将增大,但增加梯度越来越小,考虑50%乙醇溶液的沸点问题,温度不宜过高,所以选择洗脱温度80℃为宜。

2.4.2 洗脱液用量 分别用50%乙醇水溶液150、200、250、300、350和400 mL在80℃下对吸附后的色谱柱进行洗脱,洗脱完毕,用脱附后的色谱柱再次处理4HBP溶液,测定处理后溶液中代表性的钙离子含量,来考察洗脱液用量对色谱柱再生的影响,试验结果见图1(b)。当洗脱液用量增加时,解吸后的色谱柱的吸附能力增加,当用量超过300 mL时吸附能力的增加趋于平缓,增加到40 mL时,吸附能力无明显增加,说明吸附于色谱柱中的杂质已较完全地解吸、脱附,随洗脱液流出。所以选择洗脱液的用量为300 mL,可满足色谱柱的再生需求。

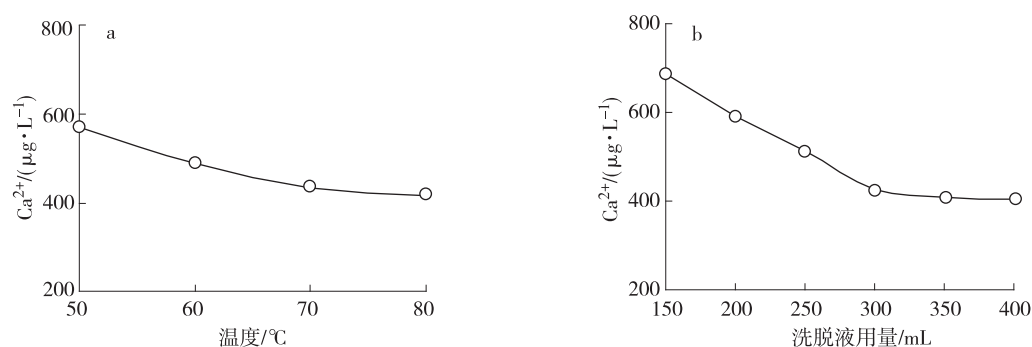


图1 洗脱温度(a)及洗脱液用量(b)对色谱柱再生的影响

Fig. 1 Effects of temperature (a) and eluant amount (b) on regeneration of the column

2.4.3 色谱柱再生后的吸附能力 将吸附后的色谱柱用300 mL 50%的乙醇水溶液在80℃下进行洗脱,再生。根据1.3.3节中色谱柱吸附试验方法,用再生后的色谱柱处理4HBP溶液,然后测定4HBP的含量与金属离子含量,试验结果如表5所示。

由表可以看出,经过再生后的色谱柱的吸附能力与新制备的色谱柱没有明显区别,依然能满足实验要求,能很好吸附4HBP溶液的金属离子。

表5 再生色谱柱的吸附性能

Table 5 Adsorbability of regenerative chromatographic column

序号 No.	产品质量分数/% product mass fraction	金属离子含量 metal ions content		
		Ca ²⁺	Fe ³⁺	Na ⁺
过柱 1 after column 1	99.35	0.378 × 10 ⁻⁶	0.366 × 10 ⁻⁶	0.383 × 10 ⁻⁶
过柱 2 after column 2	99.36	0.386 × 10 ⁻⁶	0.378 × 10 ⁻⁶	0.345 × 10 ⁻⁶
过柱 3 after column 3	99.39	0.396 × 10 ⁻⁶	0.357 × 10 ⁻⁶	0.341 × 10 ⁻⁶
平均值 average	99.4	0.387 × 10 ⁻⁶	0.367 × 10 ⁻⁶	0.356 × 10 ⁻⁶

3 结论

3.1 通过试验发现,色谱柱能较好地吸附 4HBP 溶液中可溶性的金属离子,0.2 μm 的微滤膜在压力 0.06 MPa 时能有效地截留溶液中不溶性的微粒,因此将色谱柱吸附与微滤膜分离技术组合,得到理想效果:纯度 ≥ 99.5%,金属离子杂质 ≤ 200 μg/L。因此色谱柱与微滤膜在本实验中得到有机的结合,两者起到了相互补充,相互促进的作用,提高了整个工艺的处理效果。

3.2 对吸附过的色谱柱再生处理,可以较好的恢复其吸附能力,进行循环利用,本实验中所用色谱柱的最佳再生条件为:300 mL 50% 乙醇水溶液作为洗脱液,在 80 °C 下对色谱柱进行洗脱,色谱柱能较好的再生。脱附后的色谱柱进行再次吸附,效果明显,与新制备的色谱柱吸附能力相当。

参考文献:

- [1] ANTHONY C, FICNER S A, LU P H, et al. Positive photoresist composition comprising a mixed ester of trihydroxyphenyl ethane and a mixed ester of trihydroxybenzophenone: US, 5612164 [P]. 1997-03-01.
- [2] WOHGAG Z, MERREM H J, ERDMANN F, et al. Radiation-sensitive composition containing esterification product of (1,2-naphthoquinone-2-dia-zide)-sulfonic acid with 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone and a di- or tri-hydroxybenzophenone: US, 5358823 [P]. 1994-10-25.
- [3] SETSUO I, KOUICHI K, HIROSHI M. Positive photoresist composition and method for formation of resist pattern: EP, 384481 [P]. 1990-08-29.
- [4] 谢兵, 蔡小华, 黄鹏飞. 多羟基二苯甲酮的研究进展[J]. 应用化工, 2008, 37(9): 1086-1089.
- [5] 由宏君, 姜恒, 宫红, 等. 相转移合成 2,4-二羟基二苯甲酮[J]. 抚顺石油学院学报, 2001, 21(4): 15-17.

本刊信息

