

微通道反应器中合成对硝基乙酰苯胺的连续流工艺研究

乔奇伟, 王晓东*, 宋智谦, 李艳秋

(常州工程职业技术学院, 常州市微流控芯片技术及装备重点实验室, 江苏常州 213164)

摘要:在碳化硅材质微通道反应器中,以乙酰苯胺为原料、硝酸为硝化剂、硫酸为溶剂,合成对硝基乙酰苯胺。考察反应物料摩尔比、混酸摩尔比、反应温度、反应停留时间等工艺参数对反应的影响并对其进行优化。结果表明,当 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})=1:1.15:2.8$ 、反应体系温度为 25°C 、停留时间为 50 s 时,反应效果最佳,此时产物收率为 98.6% 、纯度为 99.1% 。该工艺充分利用了微通道反应器优良的传质传热特点,有利于对反应进行精确控制和降低能耗,并减少副反应的发生。

关键词:乙酰苯胺;硝化反应;微通道反应器;连续流工艺;尺度效应;对硝基乙酰苯胺

中图分类号:TQ203.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0199-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.040

Continuous synthesis of p-nitroacetanilide in a microchannel reactor

QIAO Qi-wei, WANG Xiao-dong*, SONG Zhi-qian, LI Yan-qiu

(Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou Key Laboratory of Microfluidic Chip Technology and Device, Changzhou 213164, China)

Abstract: p-Nitroacetanilide is synthesized through continuous flow process in a silicon carbide microchannel reactor, by using acetanilide as raw material, nitric acid as nitrating agent, and concentrated sulfuric acid as solvent. The influences of process conditions such as the molar ratio of reactants, the molar ratio of mixed acids, reaction temperature and residence time on the reaction are investigated, and the reaction conditions are optimized. Results show that the reaction effect achieves the best when $n(\text{acetanilide}):n(\text{nitric acid}):n(\text{sulfuric acid})=1:1.15:2.8$, the temperature of reaction system is at 25°C , and the residence time is 50 s . Under the best conditions, the yield of p-nitroacetanilide reaches 99.1% , with a purity of 98.6% . This process makes full use of the excellent mass and heat transfer characteristics of microchannel reactor, which is conducive to the precise control of the reaction, reducing energy consumption, and minimizing the occurrence of side reactions.

Key words: acetanilide; nitrification reaction; microchannel reactor; continuous flow process; scale effect; p-nitroacetanilide

对硝基乙酰苯胺是一种重要的反应中间体,在染料领域具有广泛的用途^[1-3]。目前它的合成方法主要有对硝基苯胺乙酰化法^[4-5]和乙酰苯胺混酸硝化法^[6-7]。乙酰化法反应条件温和,但存在常用酰化试剂酸酐具有强刺激性和腐蚀性、催化剂价格昂贵且使用条件苛刻等诸多缺点。工业生产多采用间歇混酸硝化法,但极易发生飞温失控^[8-9],合理的温度和物料滴加速度操作难度高,生产安全隐患大。为克服传统硝化法的缺点,本文采用微通道反应器制备对硝基乙酰苯胺。

微通道反应器是一类利用精密加工技术制造的可在其中进行化学反应的装备,通过调节反应通道的尺度效应来强化传质、传热过程,可有效提高产品

转化率和产率,同时热传导系数和换热效果得到显著提升,从而有利于对反应条件做到精确调控,降低工艺能耗,抑制副反应的发生^[10-14]。

与传统间歇方法相比,微通道连续流工艺具有反应效率高、时间短、混合效果佳等特点,反应过程中温度和原料可精确配比,从进料、混合、加热到反应全程为连续化操作。如果采用碳化硅、玻璃等耐腐蚀材质的微反应器,还可以避免常规反应器中设备严重腐蚀的问题,过程清洁。微通道反应器持液量少,过程连续可控,自动化程度高,是一项本质安全的化工生产技术^[15-19]。

本文研究了对硝基乙酰苯胺连续硝化工艺中物料摩尔比、混酸摩尔比、反应温度和停留时间等条件

收稿日期:2021-02-27;修回日期:2021-04-26

基金项目:江苏省高等学校自然科学研究项目(20KJB430029);常州市微流控芯片技术及装备重点实验室(CM20183001);常州市科技项目合同应用基础研究计划(CJ20200009)

作者简介:乔奇伟(1987-),男,博士,讲师,研究方向为化工工艺,qiaoqw87@126.com;王晓东(1978-),男,博士,副研究员,研究方向为微流控芯片及微反应器,通讯联系人,wangxd_2014@126.com。

对产品收率和纯度的影响,得到最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂与器材

乙酰苯胺 (>98%), GC 级, 北京伊诺凯科技有限公司; 浓硝酸 (98%)、浓硫酸 (96%) 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

GL124 型分析天平, 德国赛多利斯生产; HR-50N 型恒温换热循环器, 无锡冠亚恒温制冷技术有限公司生产; MP1010C 型液相计量泵, 上海三为科学仪器生产; DZF-6020 真空干燥箱, 上海捷呈实验仪器有限公司生产; Waters e2695 型高效液相色谱仪, 美国沃特世公司生产。

微通道反应器系统由豪迈 CS1010 型碳化硅微通道反应器及相关连接件组成, 主要由原料罐、微通道反应器、物料输送泵、恒温换热器、冷却器组成。微通道管径尺寸 1 mm, 反应片总持液量 10 mL。

1.2 实验方法

在低温下 (5℃), 将反应物料乙酰苯胺溶于计量的浓硫酸溶剂中, 和浓硝酸分别储存于低温原料罐 A 和 B; 将微通道反应器内与反应片集成在一起的换热片与外部的恒温换热器连接, 换热片内的换热介质为导热油, 通过恒温换热器设定微通道反应器的反应温度。待反应器达到预期温度后, 启动计量泵调至设定流速, 将原料罐 A、B 中的反应物料按设定摩尔比同时流入反应器, 沿管路混合、反应、停留一段时间后, 最后在出口处经冰浴猝灭反应, 抽滤、干燥得粗品, 称重、检测含量。本实验在常压下进行, 反应流程见图 1。

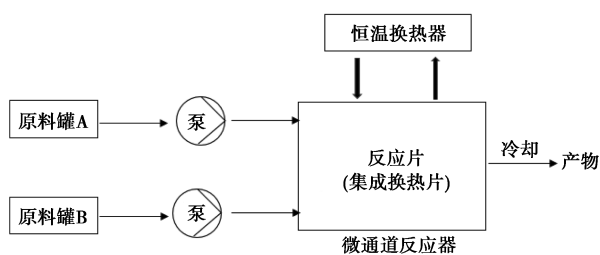
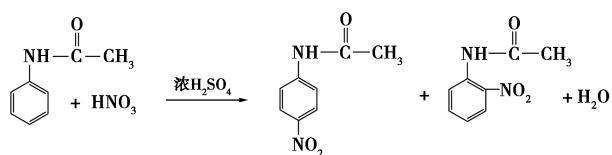


图 1 连续流制备对硝基乙酰苯胺流程图

1.3 反应过程与分析方法

稀硝酸硝化乙酰苯胺制备对硝基乙酰苯胺反应机理如下所示:



邻硝基乙酰苯胺是热力学副产物, 在合适的温度条件下, 对硝基乙酰苯胺是主要产物^[20]。

液相色谱分析条件: 4.6 mm×250 mm C18 柱; 检测波长 210 nm; 流动相 V(乙醇):V(水)=70:30; 柱温 30℃; 流速 1 mL/min; 进样量 5 μL。

2 结果与讨论

2.1 反应物摩尔比对反应的影响

在 $n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})=1:2$ 、反应温度为 20℃、反应停留时间 30 s 时, 研究反应物乙酰苯胺、硝酸摩尔比对硝化反应的影响, 结果如图 2 所示。

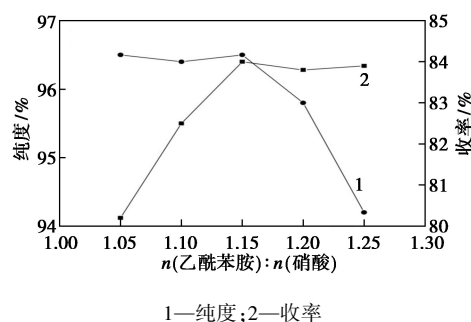


图 2 物料摩尔比对反应的影响

由图 2 可以看出, 反应物 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸})=1:1.15$ 时效果最佳, 此时收率为 84%、纯度为 96.5%。当 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸})$ 小于 1:1.15 时, 硝酸分解产生的硝酰阳离子 NO_2^+ 相对较少, 反应速率低, 反应不完全; 当 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸})$ 大于 1:1.15 时, 硝酸过量会产生多硝基副产物, 影响纯度。因此, 反应物料 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸})=1:1.15$ 较为合适。

2.2 硝酸与硫酸摩尔比对反应的影响

在 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸})=1:1.15$ 、反应体系温度为 20℃、反应停留时间 30 s 时, 考察硝酸与硫酸摩尔比在 0.2~0.8 区间对反应的影响, 结果如图 3 所示。

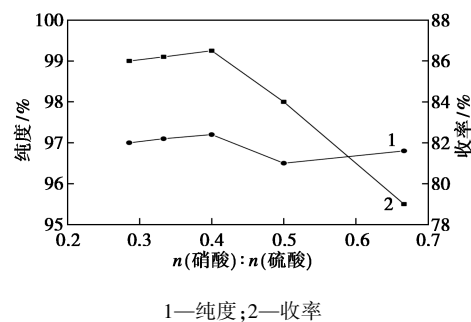


图 3 硝酸与硫酸摩尔比对反应的影响

由图 3 可以看出, 当 $n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})$ 为 1:

2.5时效果最佳,此时收率为86.5%、纯度为97.2%。摩尔比小于0.4时,因硫酸量过少,硝酸在硫酸催化作用下分解出的活性阳离子 NO_2^+ 不足,反应速率慢,尽管收率较平缓,但是后续混酸回收的能耗增加。因此,混酸体系中 $n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})=0.4$ 较为合适。工业乙酰苯胺硝化采用滴加乙酰苯胺的方式,导致局部酸浓度较高,放热严重,反应速率不稳定,反应不易控制。而采用的微通道反应器通过高比表面积强化传质,反应物料混合效率高,返混小,可始终维持混酸体系的稳定,同时降低了硫酸的使用量,可节省后期废酸的回收成本。

2.3 温度对反应的影响

在 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})=1:1.15:2.8$ 、停留时间为30 s时,将温度范围设定在15~35℃,考察温度对反应的影响,结果如图4所示。

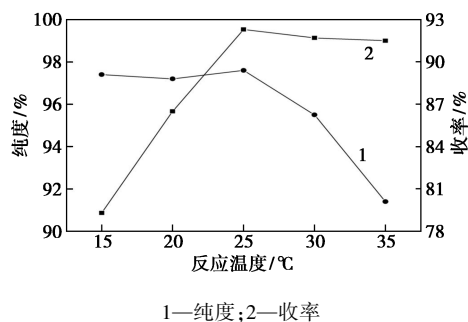


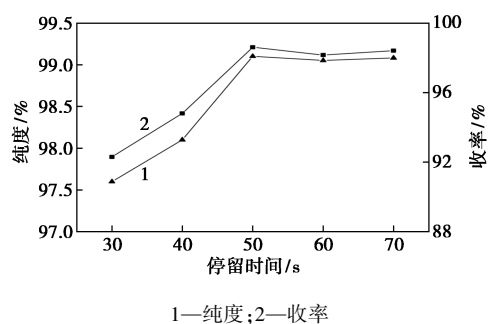
图4 温度对反应的影响

由图4可以看出,温度低于25℃时反应速率缓慢,产率较低;温度超过25℃后,高温会导致生成副产物邻硝基乙酰苯胺,降低了目标产物纯度。所以反应温度25℃较为合适,此时的收率为92.3%、纯度为97.6%。传统硝化反应采取机械搅拌混合原料,局部温度不均匀甚至发生飞温,而微通道反应器通过强化传质传热过程可以快速转移体系热量,防止飞温失控带来的安全隐患,反应条件更加温和,同时能耗也得以降低。

2.4 停留时间对反应的影响

该反应使用持液量为10 mL的碳化硅微通道,确定了反应器的体积后,可以通过调节物料进样流速来控制整个反应的时间。在 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})=1:1.15:2.8$ 、反应温度为25℃时,考察停留时间为30、40、50、60和70 s的反应收率,结果见图5。

由图5可知,对硝基乙酰苯胺收率、纯度随停留时间的增长逐渐增加,50 s后分别达到峰值98.6%、99.1%,之后保持平稳。因此,选择50 s为反应的停



1—纯度;2—收率

图5 停留时间对反应的影响

留时间。传统间歇反应器完全反应所需时间2~20 h,而微通道反应器只需要50 s,新工艺的生产效率得到显著提升。

2.5 与传统间歇釜工艺对比

现有硝化工艺是在搅拌釜中采用滴加方式生产对硝基乙酰苯胺,本研究采用微通道连续流方式,两种工艺的对比如表1所示。

表1 间歇反应与连续反应对比

工艺参数	间歇反应	连续反应
设备	搅拌釜	微通道反应器
加料方式	滴加	计量泵
混合方式	高速搅拌	微通道强化传质传热
反应温度/℃	5~20	25
反应时间	2~20 h	50 s
收率/%	93	98.6
纯度/%	90	99.1

由表1可以看出,间歇反应为控制硝化反应稳定性,采取滴加进料方式,反应时间长、生产效率低,且存在安全隐患;连续流工艺强化了传质传热过程,保证了反应温度的稳定,反应器的低持液量保障了工艺开发的安全性,在产品收率提高的同时反应时间极大缩短,节省了工艺的研发周期和成本,为进一步规模化生产提供了数据支持。

3 结论

(1)在微通道反应器中,以乙酰苯胺为原料、浓硝酸为硝化剂、浓硫酸为溶剂,研究了硝酸硝化乙酰苯胺制备对硝基乙酰苯胺的连续反应工艺。

(2)对该连续流工艺各个影响因素进行了考察,获得该合成工艺的最优反应条件,在 $n(\text{乙酰苯胺}):n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})=1:1.15:2.8$ 、反应体系温度为25℃、停留时间为50 s时,粗品收率为98.6%,目标产物含量为99.1%。

(下转第207页)

- [5] 高志贤,程昌瑞,谭长瑜,等.拟薄水铝石酸分散性能的研究[J].石油炼制与化工,1999,(2):18-21.
- [6] 王栋斌,郑峰伟,周正,等.碳化法制备拟薄水铝石的研究进展[J].广州化工,2020,48(21):1-4.
- [7] 申明乐,陈海玲.拟薄水铝石的生产与应用[J].南阳理工学院学报,2009,1(4):67-70.
- [8] 唐国旗,张春富,孙长山,等.碳化法制备拟薄水铝石技术的研究进展[J].工业催化,2011,19(4):21-25.
- [9] 张哲,李殿卿,白立光,等.双铝法制拟薄水铝石的制备条件对其胶溶性能的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2021,19(1):48-51.
- [10] 王程民.醇铝法特种拟薄水铝石的开发与应用[J].石化技术,2020,27(11):189-190,33.
- [11] 王玉.铝酸钠溶液中和法制取拟薄水铝石[J].轻金属,2010,(4):19-20,23.
- [12] 曾丰,杨清河,曾双亲.采用 $\text{NaAlO}_2\text{-CO}_2$ 连续中和法制备拟薄水铝石[J].石油学报(石油加工),2015,31(5):1069-1074.
- [13] 胡立舜,王兴军,李小明,等.对撞流反应器甲醇合成实验研究[J].化学工程,2008,36(3):38-42.
- [14] 周才金.非受限空间内对撞流微反应器制备高性能纳米颗粒的研究[D].北京:北京化工大学,2018.
- [15] 伍沅,周玉新,郭嘉,等.液体连续相撞流强化过程特性及相关技术装备的研发和应用[J].化工进展,2011,30(3):463-472.
- [16] 王娉.二氧化锰的反应强化制备与电化学性质研究[D].北京:北京化工大学,2014.
- [17] Elperin I T. Transport processes in impinging jets (in Russian) [M]. Elsevier Besloten Vennootschap, 1994.
- [18] Tamir A. 撞击流反应器:原理和应用[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [19] 段续,朱文学.对撞流干燥的传热传质特性[J].洛阳理工学院学报,2001,22(4):80-83.
- [20] 王红涛,张进疆,苏建,等.对撞流传热特性的研究[J].现代农业装备,2004,(10):37-41.
- [21] 张建伟,闫宇航,沙新力,等.撞击流强化混合特性及用于制备超细粉体研究进展[J].化工进展,2020,39(3):824-833.
- [22] 李振华,张孔远,刘静怡,等.成胶条件对硫酸铝法制备拟薄水铝石性能的影响[J].工业催化,2010,18(4):27-30.
- [23] 王秋萍,黄青则,黄媚,等.双铝法合成拟薄水铝石的优化研究[J].化工技术与开发,2017,46(7):1-4.
- [24] 张明海,叶岗,李光辉,等.薄水铝石与拟薄水铝石差异的研究[J].石油学报(石油加工),1999,20(2):3-5.
- [25] 隋宝宽,刘文洁,杨刚,等.温度对拟薄水铝石性能的影响[J].工业催化,2012,20(7):46-48.
- [26] 张伟春.碱法制备典型 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体材料的工艺研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [27] 樊慧芳,周薛霞,宋科鹏,等.高纯大孔拟薄水铝石生产工艺及影响因素[J].世界有色金属,2020,(10):228-229.
- [28] 刘占强.大孔容拟薄水铝石制备工艺研究[J].轻金属,2017,(5):8-12. ■

(上接第201页)

(3) 该工艺在产品收率提高的同时极大缩短了反应时间,节省了工艺的研发周期和成本,为进一步规模化生产提供了数据支持。

参考文献

- [1] 吕荣文,张竹霞,张珂可,等.水合肼还原对硝基乙酰苯胺的研究[J].染料与染色,2003,40(4):227-228.
- [2] 柴多里,孙晋秋,杨保俊,等.染料中间体2-氨基-5-硝基苯甲酸的合成[J].化工中间体,2009,39(3):49-52.
- [3] 汪雪松,冯国仁,孙岩峰.对硝基苯胺一步法合成分散红2GH新工艺[J].染料与染色,2015,52(5):17-20.
- [4] Ahmad S, Iqbal J. A new acylation catalyst [J]. J Am Chem Soc, Chem Comm, 1987, (2): 114-115.
- [5] 苏军义,都林林,刘孟丽.对硝基乙酰苯胺的合成研究[J].化学推进剂与高分子材料,2009,7(3):37-39.
- [6] 吕春绪,顾建良.乙酰苯胺选择性硝化最佳工艺条件研究[J].南京理工大学学报,1996,20(2):21-24.
- [7] Jin K H, Hae K Y. Novel desulfurization of thiocarbonyl compounds into their carbonyl compounds with tertiary butyl thionitrate [J]. Tetrahedron Letters, 1987, 28(15): 1669-1670.
- [8] Hartshorn M P. Reactions of substituted phenols with nitrogen dioxide: Rearrangements and addition reactions [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1998, 52: 2-10.
- [9] Bergman J, Brimert T. Synthesis and reactions of some dinitro-diazo-quinones [J]. Tetrahedron, 1999, 55(17): 5581-5592.
- [10] 殷国强,龚党生,鄢冬茂.微通道反应器在危险工艺中的应用研究[J].染料与染色,2020,57(1):55-61.
- [11] 孙宏伟,陈建峰.我国化工过程强化技术理论与应用研究进展[J].化工进展,2011,30(1):1-15.
- [12] 陈光文.微化工技术研究进展[J].现代化工,2007,27(10):8-13.
- [13] 陈光文,袁权.微化工技术[J].化工学报,2003,54(4):427-439.
- [14] 陈光文,赵玉潮,袁权.微尺度下液-液流动与传质特性的研究进展[J].化工学报,2010,61(7):1627-1635.
- [15] 杨林涛,刘东,王永华.微通道反应器在重氮化偶合反应中的应用研究[J].染料与染色,2017,54(2):57-62.
- [16] 唐杰,魏应东,齐秀芳.微化工技术在炸药制备中的应用研究进展[J].爆破器材,2020,49(3):1-9,15.
- [17] 孙冰,朱红伟,姜杰,等.微混合与微反应技术在提升化工安全中的应用[J].化工进展,2017,36(8):2756-2763.
- [18] 杨宏辉.安全环保形势严峻,助剂生产迫切推广微化工[J].中国橡胶,2019,35(4):20-21.
- [19] 刘兆利,张鹏飞.微反应器在化学化工领域中的应用[J].化工进展,2016,35(1):10-17.
- [20] Bart E H. Production of para nitroacetanilide: US2406578 [P]. 1946-08-27. ■