

萘硝化合成一硝基萘安全工艺研究

刘祥^{1,2}, 吴绪伟^{1,2}, 薛洪来¹, 严生虎^{2,3}, 陈代祥^{2,3}, 沈介发^{2,3}, 张跃^{2,3*}

(1. 常州大学安全科学与工程学院, 江苏常州 213164; 2. 常州大学化工安全本质研究院, 江苏常州 213164; 3. 石油和化工行业连续流技术工程实验室, 江苏常州 213164)

摘要:针对萘硝化间歇式反应存在反应时间长、收率低和风险高等问题,以萘为原料、浓硝酸为硝化剂、二氯乙烷为溶剂,提出了微通道反应器内合成一硝基萘的连续流工艺。考察了硝酸与萘摩尔比、反应温度、硝酸质量分数、反应停留时间 4 个因素对微通道连续反应的影响,验证了最佳工艺条件下微通道连续反应转化率和收率的稳定性,并对比分析了间歇式反应与微通道连续流反应的反应严重度。结果表明,硝酸与萘摩尔比为 2:1、反应温度为 40℃、硝酸质量分数为 85%、停留时间为 96 s 时微通道连续流反应效果最佳;最佳工艺条件下,微通道连续反应稳定,萘的转化率达到 99.1%,一硝基萘的收率达到 96.3%;间歇反应、微通道连续反应绝热温升分别为 103.25℃ 和 1.5℃,表明微通道连续流的萘一段硝化反应风险更低。

关键词:一硝基萘;硝化反应;微通道反应器;连续流工艺;本质安全化

中图分类号:X937

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0130-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.023

Safety process for synthesizing mononitronaphthalene through nitration of naphthalene

LIU Xiang^{1,2}, WU Xu-wei^{1,2}, XUE Hong-lai¹, YAN Sheng-hu^{2,3}, CHEN Dai-xiang^{2,3}, SHEN Jie-fa^{2,3}, ZHANG Yue^{2,3*}

(1. School of Safety Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Institute of Chemical Safety Essence, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

3. Continuous Flow Engineering Laboratory of National Petroleum and Chemical Industry, Changzhou 213164, China)

Abstract: To address the problems of long reaction time, low yield, and high risk in the intermittent nitration reaction of naphthalene, a continuous flow process for the synthesis of mononitronaphthalene in a microchannel reactor is proposed with naphthalene as raw material, concentrated nitric acid as nitrating agent, and dichloroethane as solvent. The influences of four factors, including the molar ratio of nitric acid to naphthalene, reaction temperature, nitric acid concentration, and reaction residence time, on the continuous microchannel reaction are evaluated. The stability of the conversion rate and yield of microchannel continuous reaction is verified under the optimal process conditions, and the reaction severity of intermittent reaction and microchannel continuous flow reaction is compared and analyzed. The results indicate that the microchannel continuous flow reaction presents the best effect when the molar ratio of nitric acid to naphthalene is 2:1, reaction temperature is 40℃, nitric acid concentration is 85%, and residence time is 96 seconds; Under the optimal process conditions, the microchannel continuous reaction remains stable, with a naphthalene conversion rate of 99.1% and a mononitronaphthalene yield of 96.3%; The adiabatic temperature rise of intermittent reaction and microchannel continuous reaction is 103.25℃ and 1.5℃, respectively, indicating that the naphthalene one-stage nitration reaction in microchannel continuous flow has lower risk.

Key words: mononitronaphthalene; nitration; microchannel reactor; continuous flow process; intrinsically safe

萘的一段硝化产物包括 α -硝基萘 (α -NN) 与 β -硝基萘 (β -NN), 都是重要的化学中间体, 广泛应用于染料、医药工业等领域, 也可用作橡胶防老剂^[1-2]。萘的一段硝化产物是二硝基萘的重要原料, 可用于生产 1,5-二硝基萘与 1,8-二硝基萘, 在染料、有机合成中应用广泛^[3-7]。

目前, 一硝基萘生产工艺普遍以萘为原料、硝酸与硫酸的混酸为硝化剂, 在反应釜内进行间歇硝化。传统釜式反应存在反应速度慢、反应装置体积庞大、反应区物料量过大、副反应较多、反应的选择性差且反应的换热面积较低易发生冷却失效导致安全事故发生^[8]。本课题组研究了微通道反应器二硝基萘

收稿日期: 2023-10-20; 修回日期: 2024-05-06

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2021YFC3001104)

作者简介: 刘祥 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为连续流合成工艺, 599982408@qq.com; 张跃 (1964-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为连续流化工工艺开发, 通讯联系人, zyjs@cczu.edu.cn。

合成工艺,提高了二硝基萘的选择性与收率,但尚未研究微通道反应器一硝基萘合成工艺^[9]。张晓鹏等^[10]、李廷书等^[11]改进了—硝基萘间歇硝化工艺,用 65% 硝酸与少量浓硫酸分段滴加,中强酸或弱酸作为硝化剂,提高了转化率与产品纯度,但存在反应时间较长、生产效率较低的问题。此外,部分新型催化工艺应用于萘的硝化,如二氧化氮在氧气氛围下使用不同分子筛进行硝化^[12];使用固体超强酸进行硝化^[13];将磷钨杂多酸负载于分子筛中进行硝化^[14-15];用自制的催化剂进行硝化^[16];高电负性阳离子改性 HBEA 沸石为催化剂进行硝化^[17];二氧化氮和氧气代替传统的硝酸-硫酸体系进行硝化^[18]。新型催化工艺提高了反应选择性,但是反应时间较长、装置造价过高,难以实现工业化。

微通道反应器能够精确控制反应温度、进料量等条件,具有高效的传质传热能力,占地面积小且无放大效应^[19-21]。而且,微通道反应器中化学反应安全平稳,为合成工艺本质化安全提供了重要途径^[22-23]。因此,综合考虑工艺与安全,笔者研究了一硝基萘微通道反应器合成工艺。

1 实验部分

1.1 实验原理

采用浓硝酸作硝化剂,加热条件下在微通道反应器内进行萘一段硝化反应生成一硝基萘(α -NN、 β -NN)。浓硝酸与稀硝酸不同,浓硝酸自身在加热条件下就可以电离出大量的硝酰阳离子,电离出的硝酰阳离子攻击萘的 α 与 β 位,从而生成 α -NN与 β -NN,萘一段硝化反应如图 1 所示。

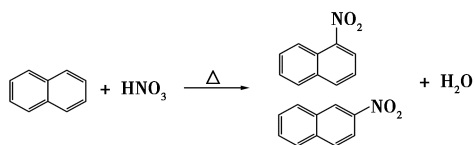


图 1 萘一段硝化反应过程

1.2 实验试剂与仪器

萘(质量分数 99%)、氢氧化钠颗粒(质量分数 96%),均为分析纯,安耐吉生产;二氯乙烷,分析纯,质量分数 99.5%,上海凌峰化学试剂有限公司生产;浓硫酸(质量分数 98%)、浓硝酸(质量分数 65%),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;发烟硝酸,工业纯,质量分数 98%,浙江万丰化工股份有限公司生产;去离子水。

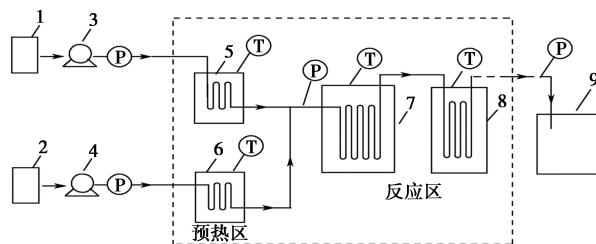
金属微通道反应器,内部结构为直径 10 mm 的

直流型通道,由导热油作为换热介质控制温度;进水泵为精睿高压四氟泵;换热器为 HR-50 型恒温换热循环器。GC-9890A 型气相色谱仪。采用全自动反应量热仪(RC1)测量萘一段硝化的放热情况,获取反应放热量、绝热温升。

1.3 实验过程

首先配制 20% 的萘-二氯乙烷溶液,放入常压玻璃反应釜中;再按照设定比例将 65% 硝酸与 98% 硫酸配置成混酸溶液,由加料泵向反应釜滴加进行反应。反应温度为 40℃,搅拌转速为 210 r/min,混酸滴加时间为 25 min。硝化反应用料量如下:萘/二氯乙烷/65% 硝酸/98% 硫酸质量分别为 150 g/600 g/136.1 g/117 g。反应结束后,得到 150 g 萘一段硝化反应的放热量(ΔH)与绝热温升(ΔT_{ad})。

反应工艺流程如图 2 所示。将萘溶于二氯乙烷中配置成 20% 的萘-二氯乙烷有机溶液,用去离子水与发烟硝酸配置浓硝酸溶液,2 种溶液分别放入原料罐 1 和 2,用原料计量泵 3 和 4 将反应液通入预热区 5 和 6,达到反应温度时通入反应区 7、8,反应结束后流入产物收集区 9。将产物用碱与水反复洗至中性,放入旋蒸仪除去二氯乙烷,再放置烘箱中去除水分,取样进行气相色谱分析。气相色谱分析条件为:SESTEK-5 型 0.25 mm×30 m 玻璃毛细管柱,氢火焰离子化检测器(FID),检测室温度为 300℃,汽化室温度为 300℃,N₂ 压力为 0.4 MPa, H₂ 压力为 0.4 MPa,进样量为 1 μ L,升温程序为以 20℃/min 升温速率从 100℃ 升温至 270℃,保温 15 min。溶剂使用二氯乙烷。



1、2—原料罐;3、4—原料计量泵;5、6—预热区;

7、8—反应区;9—产物收集区

图 2 反应工艺流程图

2 结果与分析

2.1 间歇反应分析

间歇条件下萘的一段硝化相关研究结果如表 1 所示。由表 1 可知,间歇反应虽然可以改变反应的选择性,但是反应时间较长、收率较低。

表 1 间歇反应方法与结果

序号	方法	结果
1	在 30℃ 下将萘多次少量加入 65% HNO ₃ 中,滴加结束后在 45℃ 保温 2 h	1-硝基萘产率为 86.6% ^[1]
2	硝酸铈铵与溴酸钠为硝化剂,聚乙二醇为催化剂,在 60℃ 下进行反应,反应 80 min	1-硝基萘产率为 81.5% ^[2]
3	在硝酸-沸石硝化体系下,温度-15℃ 进行硝化	1-硝基萘产率 79.6% ^[16]
4	在二氧化氮/氧气-分子筛催化剂硝化体系下于-15℃ 进行硝化	1-硝基萘产率 60.4% ^[16]

2.2 间歇反应 RC1 实验

在 RC1 间歇反应釜中进行萘合成一硝基萘的硝化反应,测量萘一段硝化间歇反应放热情况,获取相关的热力学参数。其中,反应的转化率如图 3 所示,反应的放热过程如图 4 所示,相关热力学参数如表 2 所示。

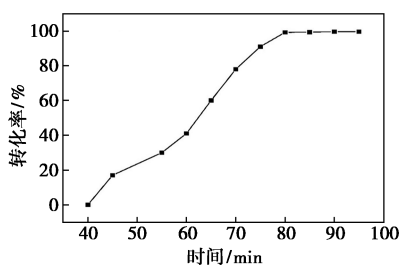


图 3 反应转化率曲线

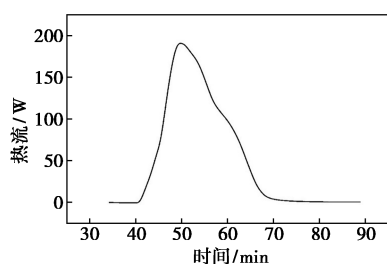


图 4 反应放热曲线

表 2 热力学参数

编号	$C_{pr1}/(J \cdot g^{-1} \cdot k^{-1})$	$C_{pr2}/(J \cdot g^{-1} \cdot k^{-1})$	$\Delta H/kJ$	$\Delta T_{ad}/^{\circ}C$
1	1.51	1.55	163.95	103.25

注: C_{pr1} 为反应前体系的比热容; C_{pr2} 为反应后体系的比热容; ΔH 为反应总的放热量; ΔT_{ad} 为反应的绝热温升。

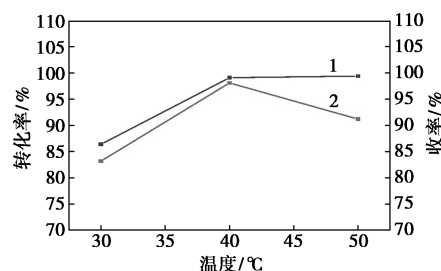
RC1 实验结束后的产品进行气相色谱分析,结果表明萘的转化率约为 99%,一硝基萘收率约为 95.6%。通过 RC1 实验获取的 150 g 萘全部转化为

一硝基萘时反应放热量约为 163.95 kJ,间歇反应的绝热温升为 103.25℃。由图 4 可知,在间歇条件下进行萘的一段硝化,150 g 萘间歇反应时间约为 40 min。

2.3 连续工艺探索

2.3.1 温度对反应的影响

在 $n(\text{硝酸}) : n(\text{萘})$ 为 2 : 1、硝酸质量分数为 85%、停留时间为 96 s 条件下,考察温度 (30、40、50℃) 对萘一段硝化反应的影响,结果如图 5 所示。



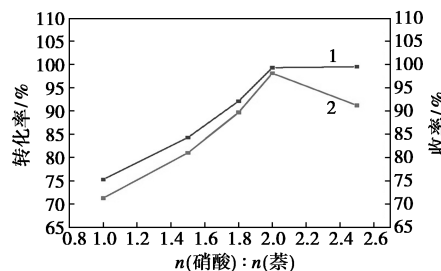
1—对转化率的影响;2—对收率的影响

图 5 温度对萘一段硝化反应的影响

由图 5 可知,随着温度的升高,萘的转化率逐渐升高。这是因为温度较低时,浓硝酸电离出的硝酰阳离子数量与硝化能力较低,只有部分萘会被硝化;随着温度的升高,浓硝酸电离出的硝酰阳离子数量与硝化能力逐渐升高,使硝酰阳离子攻击萘的能力逐渐升高。但是随着温度的升高,一硝基萘的收率先增加后降低,这是因为温度过高时会导致一些硝酰阳离子与生成的一硝基萘继续反应生成副产物二硝基萘(1,5-二硝基萘、1,8-二硝基萘),导致产物的纯度降低,收率下降。同时,反应温度过高也会增加浓硝酸的挥发量。因此,综合考虑温度对转化率和收率的影响,反应温度应选择 40℃。

2.3.2 硝酸与萘摩尔比对反应的影响

反应温度 40℃、硝酸质量分数为 85%、停留时间为 96 s 条件下,考察了硝酸与萘摩尔比 (1 : 1、1.5 : 1、1.8 : 1、2 : 1、2.5 : 1) 对萘一段硝化反应的影响,结果如图 6 所示。



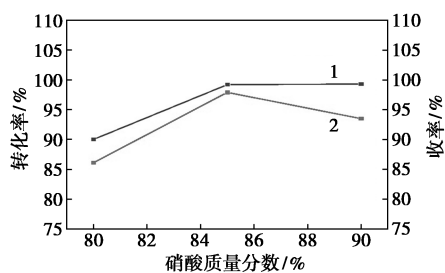
1—对转化率的影响;2—对收率的影响

图 6 硝酸与萘摩尔比对萘一段硝化反应的影响

由图6可知,随着硝酸的用量增加,硝化反应的进程逐渐加深,萘的转化率逐渐提高,最终趋于平稳。而随着硝酸的用量增加,一硝基萘的收率逐渐升高后又出现了下降,这是由于浓硝酸电离硝酰阳离子的能力达不到100%,会出现部分浓硝酸未电离硝酰阳离子,或者部分硝酰阳离子达不到硝化能力等情况。增加硝酸的用量能够为硝化体系里不断提供硝酰阳离子,使得萘的转化越来越完全,但是硝酸用量过多会促进萘的二段硝化生成二硝基萘,不仅降低产品的纯度与收率,还会造成硝酸的浪费,加大后处理的难度。综合考虑摩尔比对转化率和收率的作用,该反应中硝酸与萘最佳摩尔比为2:1。

2.3.3 硝酸质量分数对反应的影响

反应温度40℃、 $n(\text{硝酸}):n(\text{萘})$ 为2:1、停留时间96 s条件下,考察了硝酸质量分数(80%、85%、90%)对萘一段硝化反应的影响,结果如图7所示。



1—对转化率的影响;2—对收率的影响

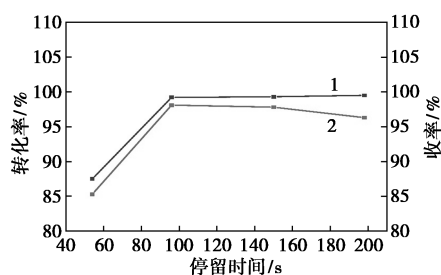
图7 硝酸质量分数对萘一段硝化反应的影响

从图7可知,随着硝酸质量分数的增加,硝化反应的转化率逐渐增加,后期趋于平稳。这是因为随着硝酸质量分数的增加,硝酸电离出的硝酰阳离子的硝化能力逐渐增强,增加了硝酰阳离子攻击萘的 α 与 β 位的能力,使萘的硝化反应更加充分。虽然萘的转化率较高,但是当硝酸质量分数过高时会导致萘的过硝化,从而生成二硝基萘,所以一硝基萘的收率明显降低。从反应的转化率与收率两方面综合考虑,该反应硝酸的质量分数选择85%最佳。

2.3.4 停留时间对反应的影响

反应温度为40℃、 $n(\text{硝酸}):n(\text{萘})$ 为2:1、硝酸质量分数为85%条件下,考察了停留时间(54、96、150、198s)对萘一段硝化反应的影响,结果如图8所示。

由图8可知,随着停留时间增加,硝化反应转化率逐渐升高,最终趋于平稳。当反应停留时间较短时,部分萘来不及与硝酸反应,导致反应的转化率较低;随着停留时间增加,萘与硝酸的反应越来越充



1—对转化率的影响;2—对收率的影响

图8 停留时间对萘一段硝化反应的影响

分,最后趋于平稳。在停留时间为96、150 s时一硝基萘的收率相差不多,但是当停留时间为198 s时反应的收率略有下降,这是因为停留时间过长会导致多余的硝酰阳离子慢慢与萘发生反应,产生少量的二硝基萘,导致产品纯度略微下降。从反应时间与产品纯度综合考虑,该反应的停留时间宜选用96 s。

2.3.5 最佳工艺条件及验证

通过上述实验分析,萘一段硝化生产一硝基萘的最佳工艺条件为反应温度为40℃、 $n(\text{硝酸}):n(\text{萘})$ 为2:1、硝酸质量分数为85%。为了验证该工艺的稳定性,在此条件下重复进行了4组实验,具体结果如表3所示。

表3 验证实验

编号	$n(\text{硝酸}):n(\text{萘})$	硝酸质量分数/%	温度/℃	停留时间/s	转化率/%	收率/%
1	2:1	85	40	96	99.2	96.5
2	2:1	85	40	96	99.4	96.3
3	2:1	85	40	96	98.9	96.6
4	2:1	85	40	96	99.1	96.1

4组实验的平均转化率为99.15%,平均收率为96.37%,表明该工艺具有稳定性。

2.4 间歇与连续硝化反应工艺安全性比较

间歇工艺与连续流工艺安全性主要通过考察修正系数(Φ)、绝热温升(ΔT_{ad})确定。修正系数又叫热惯量,对于间歇反应釜 Φ 等于1,对于微通道反应器的 Φ 需要通过计算得到,见式(1)^[24]。间歇反应的绝热温升采用RC1测量获取,微通道反应器内的绝热温升为间歇反应绝热温升除以微通道反应器的修正系数。

$$\Phi = (M_w \cdot C_{p,w} + M_c \cdot C_{p,c} + M_r \cdot C_{p,r}) / (M_r \cdot C_{p,r}) \quad (1)$$

式中: M_w 为反应器的质量; $C_{p,w}$ 为反应器的比热容; M_c 为冷却介质的质量; $C_{p,c}$ 为冷却介质的比热容;

M_r 为反应物料的质量; $C_{p,r}$ 为反应物料的比热容。

反应器、冷却介质、反应物料的相关参数取值如表 4 所示。

表 4 反应器、反应介质、反应物料的相关参数

名称	质量/kg	比热容/(kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)
反应器	50.00	0.43
冷却介质	40.00	2.20
反应物料	0.92	1.80

将表 4 中的数据代入式(1), 得到微通道反应器的修正系数 Φ 等于 67.1, 由 RC1 测得间歇反应绝热温升 ΔT_{ad} 为 103.25℃, 因而萘一段硝化连续流反应绝热温升等于 1.5℃。对照表 5 严重度评估标准, 间歇反应严重度为临界, 而微通道反应严重度为可忽略, 表明用微通道反应器进行萘的一段硝化, 可以有效降低反应的严重度, 提高反应的安全性。

表 5 严重度评估标准

分级	$\Delta T_{ad}/K$	分级	$\Delta T_{ad}/K$
灾难性	>400	临界	50~200
危险	200~400	可忽略	<50 且无压力升高

3 结论

(1) 通过测试硝酸与萘的摩尔比、温度、硝酸质量分数、停留时间对萘硝化合成一硝基萘的转化率及收率的影响, 微通道连续流硝化反应最佳工艺条件为硝酸与萘摩尔比为 2:1、温度为 40℃、硝酸质量分数为 85%、停留时间为 96 s。

(2) 最佳工艺条件下重复测试萘硝化合成一硝基萘的微通道连续流合成工艺, 结果表明萘的转化率达到 99.1%, 一硝基萘的收率达到 96.3%, 进一步证明该工艺合成稳定、可靠。

(3) 对比间歇反应和连续反应的绝热温升发现, 间歇反应绝热温升为 103.25℃, 连续反应绝热温升为 1.5℃。与反应严重度评估标准对比得出: 前者反应严重度为临界, 后者反应严重度为可忽略。证明在微通道反应器内进行一硝基萘的连续合成比间歇条件下更安全。

参考文献

- [1] 李工安, 苗江欢, 张晓鹏. 1-硝基萘的简单有效合成[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2009, 37(5): 158-159.
- [2] 朱惠琴. 合成 1-硝基萘的一种新方法[J]. 化学试剂, 2005, (4): 243-244, 253.
- [3] 宁潜济, 陈文友. α -二硝基萘的合成及应用[J]. 染料工业, 1981, (6): 35-38.
- [4] 郑冬松, 王江虹. 1,2-二氯乙烷体系下萘硝化反应工艺研究[J]. 精细与专用化学品, 2016, 24(3): 16-19.
- [5] 刘平乐, 罗和安, 王良芥, 等. 环境友好生产 1,5-二氨基萘新技术[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2013.
- [6] 胡曼. 二氨基萘的合成工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
- [7] 石文文. 二硝基萘选择性合成[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [8] Hayer, Fatemeh, Bakhtiary-Davijany, et al. Synthesis of dimethyl ether from syngas in a microchannel reactor—Simulation and experimental study[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 167(2/3): 610-615.
- [9] 倪伟, 马晓明, 陈代祥, 等. 微通道反应器中合成二硝基萘的连续流工艺[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2016, 38(3): 120-125.
- [10] 张晓鹏, 于胜姿, 苗江欢, 等. 1,5-二硝基萘的合成与分离纯化[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2017, 45(2): 35-37.
- [11] 李廷书, 戴乾圆, 仲杰. 直接硝化法制取 2-硝基萘[J]. 北京工业大学学报, 1989, (2): 24-28.
- [12] 汪浩才. 二硝基萘的催化选择性合成反应特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [13] 王栋. 固体超强酸催化萘硝化制备二硝基萘[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2017.
- [14] 王小飞. 萘液相催化硝化制备 1,5-二硝基萘的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2018.
- [15] 黄琨. 杂多酸(盐)催化硝化萘制备 1,5-二硝基萘[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [16] 石春杰. 一硝基萘的催化选择性合成反应特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [17] Tai Yanfang, Shi Chunjie, Jiao Yuhong. Improved regioselective mononitration of naphthalene over modified BEA zeolite catalysts[J]. Catalysts, 2022, 13(1): 75-79.
- [18] Shi Chunjie, Tai Yanfang, Wang Haocai, et al. Zeolite-assisted regioselective mononitration of naphthalene with nitrogen dioxide/molecular oxygen[J]. Research on Chemical Intermediates, 2013, 39: 3151-3156.
- [19] 郭冰蒙, 张跃, 严生虎, 等. 微通道反应器中 3,5-二硝基苯甲酸的连续合成工艺[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021, 46(2): 76-80.
- [20] 曹彬. 微通道反应器的传递和反应特性[D]. 大连: 中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2005.
- [21] Gokhale, Sagar V, Tayal P K, et al. Microchannel reactors: Applications and use in process development[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2005, 3(1): none.
- [22] Makarshin, Lev Lvovich, Zinaida Petrovna Pai, Valentin Nikolaevich Parmon. Microchannel systems for fine organic synthesis[J]. Russian Chemical Reviews, 2016, 85(2): 139-155.
- [23] Zhou Wei, Liu Yangxu, Liu Ruiliang, et al. Review of structural design, fabrication, and application of microchannel reactors[J]. Science Foundation in China, 2019, 27(2): 66-80.
- [24] 邹勇. 管式和釜式反应器中硝化反应 SIL 评估和比较研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020. ■