

doi: 10.3969/j.issn.1671-7627.2016.03.020

## 微通道反应器中合成二硝基萘的连续流工艺

倪伟<sup>1</sup>, 马晓明<sup>2</sup>, 陈代祥<sup>2</sup>, 辜顺林<sup>2</sup>, 刘建武<sup>2</sup>, 沈介发<sup>2</sup>, 严生虎<sup>2</sup>, 张跃<sup>2</sup>, 王利群<sup>2</sup>

(1.南通龙翔化工有限公司技术部, 江苏 南通 226133;  
2.常州大学 制药与生命科学学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 在微通道反应器中,以萘和硝酸为原料,设计连续合成二硝基萘(DNN)的新工艺。考察硝酸浓度、反应温度、反应物料摩尔比以及原料进料流速对反应的影响,并进一步优化工艺条件。结果表明:最佳工艺条件为 95% HNO<sub>3</sub> 作硝化剂、 $n(\text{萘}):n(\text{硝酸})=1:6$ 、反应温度 70 °C、反应系统总通量为 42.4 mL/min。在最佳工艺条件下,产物二硝基萘的粗品收率为 95%,1,5-DNN 和 1,8-DNN 的总选择性为 90%左右。与传统生产工艺相比,微通道反应器实现了连续化操作,提高了生产效率以及安全性。

**关键词:** 硝化反应;二硝基萘;连续流工艺

中图分类号: TQ612.3

文章编号: 1671-7627(2016)03-0120-06

## Continuous synthesis process of dinitronaphthalene in micro-channel reactor

NI Wei<sup>1</sup>, MA Xiaoming<sup>2</sup>, CHEN Daixiang<sup>2</sup>, GU Shunlin<sup>2</sup>,  
LIU Jianwu<sup>2</sup>, SHEN Jiefa<sup>2</sup>, YAN Shenghu<sup>2</sup>, ZHANG Yue<sup>2</sup>, WANG Liqun<sup>2</sup>

(1. Technology Department of Nantong Longxiang Chemical Co. Ltd., Nantong 226133, China;  
2. School of Pharmaceutical Engineering & Life Science, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A novel continuous synthetic process of dinitronaphthalene (DNN) from naphthalene and nitric acid in a micro-channel reactor was developed. The effects of concentration of nitric acid, temperature, molar ratio and velocity of flow were investigated, and the process parameters were optimized. Results showed that under the optimal condition of 95% HNO<sub>3</sub> as nitrating agent  $n(\text{naphthalene}):n(\text{HNO}_3)$  of 1:6, temperature of 70 °C and the total flux of 42.4 mL/min, about 95% yield of raw products was obtained, and the total selectivity of 1,5-DNN and 1,8-DNN was about 90%. Compared with the traditional batch reaction process, the novel process realized continuous production with better efficiency and safety.

**Key words:** nitration; dinitronaphthalene; continuous flow process

萘的硝基化合物主要包括  $\alpha$ -硝基萘( $\alpha$ -NN)、 $\beta$ -硝基萘( $\beta$ -NN)、1,5-二硝基萘(1,5-DNN)及1,8-二硝基萘(1,8-DNN)等。它们都是重要的化学中间体,被广泛应用于染料、颜料及高能材料等的制备。

其中,1,5-DNN 可制备 1,5-萘二异氰酸酯(1,5-NDI),进而用作合成高性能聚氨酯材料的主要原料;1,8-DNN 可制备 1,8-萘二氨(1,8-NDA),1,8-NDA 为一种重要的染料中间体,主要用于生产溶剂

收稿日期: 2015-11-26

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2015027-04)

作者简介: 倪伟(1981—),男,江苏南通人,工程师,硕士,主要研究方向为精细有机合成;马晓明(联系人),讲师,E-mail: mxm.wuxi@cczu.edu.cn.

引用本文: 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.

型染料 C.I.溶剂橙 60 和 C. I.溶剂红 135<sup>[1-2]</sup>。

目前,国内外工业化生产二硝基萘的工艺仍是以萘或硝基萘为原料,采用传统的硝磺混酸硝化法在间歇反应釜中进行硝化反应<sup>[3]</sup>。硝化反应是一种液-液非均相的快速强放热反应过程,温度越高硝化反应速度越快,反应产生的大量气体以及热量则会在短时间内释放,极易造成因温度失控而导致爆炸事故的发生<sup>[4-5]</sup>。间歇操作的液-液非均相的快速强放热反应过程在精确控制反应温度以及高效快速混合等方面都较难实现。萘是一种比苯更加容易被硝化的芳香族化合物,硝化过程中放热剧烈,因此在实际的间歇式生产中一般是先投入反应底物,再逐渐滴加硝化剂,同时辅以冷冻盐水降温以防止剧烈放热,但是物料接触的瞬间也会因反应放热而产生一定的副产物;同时,这种加料方式使先加入的物料的停留时间过长而生成副产物,导致收率和选择性下降。硝化反应工艺的连续化一直是该领域技术革新的努力方向。

近十几年来,随着微化工技术的飞速发展,微通道反应器技术在全球的化学合成研究和应用中引起了广泛的关注<sup>[6-9]</sup>。相对常规反应器,微通道反应器具有微型化的通道尺寸,能够提供快速混合而缩短反应时间,倍增的换热比表面积可以实现快速传热并保持恒温,反应温度的精确控制可以很好地消除局部过热现象<sup>[10]</sup>,所以微通道反应器在强放热反应中的应用,可以很好地解决常规反应器中强放热反应的瓶颈问题——传热传质,从而可以降低生产危险性,提高生产效率。此外,微通道反应器具有的“数增放大”特性使得装备的量产化能力非常可观<sup>[11]</sup>。

文献[7]报道研究人员采用3种微混合器连接管式反应器对萘的硝化进行研究,采用 $N_2O_5$ 或者 $HNO_3$ 为硝化剂,以1 mL/min的流速在-10~50℃下停留15~45 s,结果显示硝化产物主要为 $\alpha$ -NN,但研究人员对微反应器中萘的二硝化工艺未深入探索。

为了对传统工艺进行连续化改造,结合前期研究工作的基础<sup>[12-15]</sup>,笔者采用G1型脉冲混合结构的微通道反应器为实验装备,以萘和硝酸为原料硝化制备二硝基萘,研究其连续化新工艺。考察硝酸浓度、反应温度、物料的摩尔比、进料流速等因素对二硝基萘收率及选择性的影响,优化工艺参数,以获得最佳的合成条件,为其后续的实际生产应用奠定基础。

## 1 实验

### 1.1 原料和仪器

萘、95%硝酸、1,2-二氯乙烷,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;80%、85%、90%硝酸,工业品配制。

反应器采用美国康宁公司的G1型脉冲混合式微通道反应器;进料装置使用日本富士工业公司的HYM-PO-B2-NS-08型计量泵,流速范围1~200 mL/min;反应控温使用无锡晟泽理化学公司的HR-50型恒温换热循环器;产物分析采用上海灵华仪器公司的GC-9890A型气相色谱仪。

G1型微通道反应器由特种玻璃模块经过连接件串联组成。玻璃模块由4层玻璃经过特殊加工,内含3层结构通道,中间层作为物料反应通道被外侧2层换热通道所包夹(图1)。反应通道由若干心形结构单元串联组成,微通道特征尺寸为 $a=1$  mm,  $b=10$  mm(图2),单位换热面积( $S/V$ )高达2500  $m^2/m^3$ 。该反应器独特的多层结构以及特殊的心形结构单元设计使得其总换热效率和流体混合的传质性能均比传统搅拌釜反应器高出很多倍。

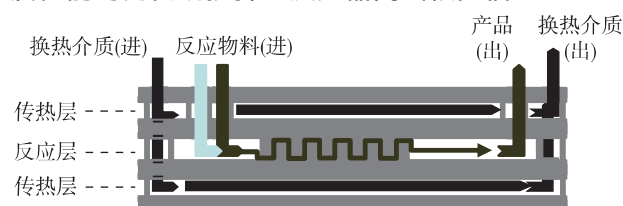


图1 G1微通道反应模块结构示意图

Fig.1 Structure of G1 micro-channel reactor module

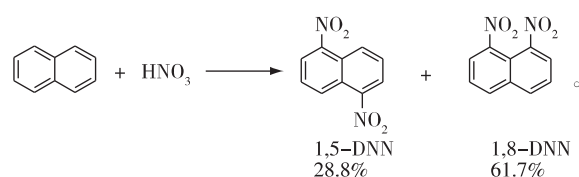


图2 微通道混合结构单元示意图

Fig.2 Micro-channel mixing unit

### 1.2 反应过程及分析方法

以萘为原料经二硝化反应合成二硝基萘的反应方程式为



按图3流程将微通道模块串、并联连接,与计量泵一起构成实验所需的微通道反应器系统。配制2种质量分数的萘-二氯乙烷溶液(反应温度60℃时质量分数12.7%的溶液,反应温度70℃时质量分数20.2%的溶液)。萘-二氯乙烷溶液和硝酸分别经计量泵A和B输入G1微通道反应器的1和2号模块

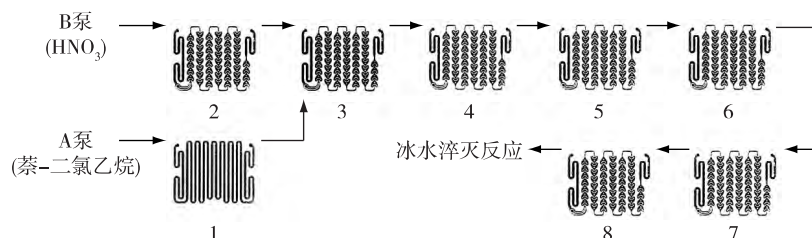


图3 G1微通道反应器实验流程

Fig.3 Process of G1 micro-channel reactor

气相色谱分析条件: RESTEK-5型0.25 mm×30 m玻璃毛细管柱,氢火焰离子化检测器(FID)柱温250℃,检测室温度300℃,汽化室温度300℃,N<sub>2</sub>压力0.4 MPa, H<sub>2</sub>压力0.4 MPa,进样量0.2 μL。

## 2 结果与讨论

在G1型脉冲混合式微通道反应器中由萘经二硝化连续合成二硝基萘,分别考察HNO<sub>3</sub>浓度、反应温度、物料摩尔比、进料流速(停留时间)等因素对硝化反应的影响。

### 2.1 HNO<sub>3</sub>浓度对反应的影响

在反应温度60℃、 $n(\text{萘}) : n(\text{HNO}_3) = 1 : 6$ 的条件下,考察HNO<sub>3</sub>质量分数(80%、85%、90%、95%)对反应的影响,结果见表1。

与苯及其硝基化合物相比,萘及其对应的硝基化合物的硝化更容易,萘的一硝化反应采用浓硝酸(68%左右)作为硝化剂即可快速完成<sup>[3]</sup>。反应产

中进行预热,在3号模块混合并开始进行反应,直至8号模块反应结束。通过调节计量泵的流速可调整物料反应的摩尔比。待系统运行稳定后,取样分析。取样时将反应液直接流入冰水中淬灭反应,加入适量二氯乙烷将析出固体完全溶解,取下层有机相分析。

物中未检测出原料萘的残留,产物组成主要为α-NN、1,5-DNN以及1,8-DNN,说明萘的一硝化反应是极其快速的反应。本文以产物中一硝基萘及二硝基萘含量变化来评价整个工艺过程。由表1可见:HNO<sub>3</sub>浓度的增加,有利于α-NN的深度硝化,促进二硝基萘的生成。当采用95% HNO<sub>3</sub>作为硝化剂时,体系中α-NN的质量分数为23.7%,1,5-DNN和1,8-DNN的总质量分数为65.7%;而采用80% HNO<sub>3</sub>作为硝化剂时,硝化进程基本停留在单硝化阶段,产物组成以α-NN(79.8%)为主。这主要是因为HNO<sub>3</sub>作为硝化剂时,浓度越高,硝化能力越强。随着硝化反应的进行,体系中HNO<sub>3</sub>的消耗以及水的生成都在不断地降低HNO<sub>3</sub>的浓度,使得HNO<sub>3</sub>的硝化能力降低;此外由于惰性基团硝基的引入,降低了萘环的硝化活性;因而上述硝化能力已经降低的硝化剂体系较难将活性较低的α-NN进一步硝化生成二硝基萘。由于本文采用了连续流

表1 HNO<sub>3</sub>质量分数对反应的影响

Table 1 Effects of HNO<sub>3</sub> concentration on reaction

$w(\text{HNO}_3) / \%$	进料流量/(mL·min <sup>-1</sup> )		停留时间/ s	产物质量分数/%		
	A泵	B泵		α-NN	1,5-DNN	1,8-DNN
80	30	12.0	68	79.8	4.8	8.6
85	30	11.1	70	76.4	4.0	13.7
90	30	10.5	71	55.3	12.2	23.0
95	30	9.8	72	23.7	25.2	40.5

微通道反应工艺,反应速率较快,采用较低浓度  $\text{HNO}_3$  作为硝化剂,在反应停留时间 140 s 时,也能达到较高的转化率,与间歇低浓度硝酸硝化工艺<sup>[16]</sup>相比,硝化反应速率大幅度提升。为了获得较高的二硝基萘生成速率,综合考虑,取 95%  $\text{HNO}_3$  作为优选硝化剂。

## 2.2 温度对反应的影响

萘的硝化反应为强放热快速反应,在常规釜式反应器中通常采用较低的反应温度以避免失控而“飞温”。微通道反应器具备较大的比传热面积,能够有效克服常规反应器散热差的缺陷,避免“热点”现象,在较高反应温度下使反应可控地进行。

采用 95%  $\text{HNO}_3$  作为硝化剂,在  $n(\text{萘})$  :

$n(\text{HNO}_3) = 1:6$  的条件下,考察反应温度的影响,结果见表 2。

由表 2 可见:随着反应温度的升高, $\alpha$ -NN 的转化率提高,产物 1,5-DNN 和 1,8-DNN 的质量分数增加,总选择性约 80%。60 °C 时萘-二氯乙烷溶液质量分数为 12.7%,体系中溶剂量较多,稀释了硝酸,降低了硝酸的硝化能力,因而  $\alpha$ -NN 的质量分数较高;70 °C 时萘-二氯乙烷溶液质量分数为 20.2%,溶剂量相对减少,对硝酸的稀释作用降低,硝化能力相对较强,因而产物中  $\alpha$ -NN 的质量分数较低。考虑到反应温度越高,硝酸分解越严重;反应温度较低时需要增加溶剂的用量,且硝化产物可能析出,增加了微通道反应器堵塞的风险。综合考虑选择反应温度为 70 °C。

表 2 反应温度对反应的影响

Table 2 Effects of temperature on reaction

反应温度 / °C	$w(\text{萘-二氯乙烷}) /$ %	进料流量 / ( mL · min <sup>-1</sup> )		停留时间 / s	产物质量分数 / %		
		A 泵	B 泵		$\alpha$ -NN	1,5-DNN	1,8-DNN
60	12.7	30	9.8	72	23.7	25.2	40.5
70	20.2	30	15.3	63	5.0	25.9	53.9

## 2.3 摩尔比对反应的影响

采用 95%  $\text{HNO}_3$  作为硝化剂,在反应温度 70 °C 的条件下,考察萘与  $\text{HNO}_3$  的摩尔比 (1:3、1:4、1:5、1:6) 对反应的影响,结果如表 3 所示。

由表 3 可知:随着  $\text{HNO}_3$  用量的增加,硝化反应进程逐渐加深, $\alpha$ -NN 进一步被硝化生成产物二硝

基萘,当  $n(\text{萘}) : n(\text{HNO}_3) = 1:6$  时,二硝基萘产物总选择性近 80%。提高原料中硝酸的摩尔比可以促进剩余  $\alpha$ -NN 的转化,但过高的硝酸摩尔比将降低其利用率,并增加废酸量。通过对物料流速(停留时间)、反应温度及原料摩尔比的组合调节,以达到将  $\alpha$ -NN 完全转化的目的。本文最优的物料摩尔比选为  $n(\text{萘}) : n(\text{HNO}_3) = 1:6$ 。

表 3 物料摩尔比对反应的影响

Table 3 Effects of mol ratio on reaction

$n(\text{萘}) : n(\text{HNO}_3)$	进料流量 / ( mL · min <sup>-1</sup> )		停留时间 / s	产物质量分数 / %		
	A 泵	B 泵		$\alpha$ -NN	1,5-DNN	1,8-DNN
1:3	30	7.7	76	42.7	15.7	30.8
1:4	30	10.2	71	32.0	22.8	36.3
1:5	30	12.8	67	18.0	25.0	45.3
1:6	30	15.3	63	5.0	25.9	53.9

## 2.4 进料流速对反应的影响

反应原料的流速直接关系到反应的停留时间以及整个系统装置的生产能力。采用 95%  $\text{HNO}_3$  作

为硝化剂,在反应温度 70 °C,  $n(\text{萘}) : n(\text{HNO}_3) = 1:6$  的反应条件下,考察原料进料流速(停留时间)对反应的影响,结果如表 4 所示。

由表4可知:当A泵流速为25 mL/min、B泵流速12.8 mL/min(对应的停留时间为76 s)时, $\alpha$ -NN几乎可以完全被转化成二硝基萘,1,5-DNN和1,8-DNN总选择性约90%。进一步按比例增加总流速时,反应会因物料停留时间不足而转化不完全;过

分降低流速时,则由于物料进料通量不在G1反应器的最佳通量范围内,因而影响了非均相反应的混合效果。因而确定最佳流速为A泵流速为25 mL/min、B泵流速12.8 mL/min。

表4 原料进料流速对反应的影响  
Table 4 Effects of fluid ratio on reaction

进料流量/(mL·min <sup>-1</sup> )		停留时间/ s	产物质量分数/%		
A泵	B泵		$\alpha$ -NN	1,5-DNN	1,8-DNN
20	10.2	95	12.4	25.9	48.4
25	12.8	76	0.1	28.8	61.7
30	15.3	63	5.0	25.9	53.9
35	17.9	54	8.3	25.6	52.5

## 2.5 连续流工艺与混酸工艺对比

传统混酸工艺中,二段法生产1 t二硝基萘需消耗H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 684 kg,硝化结束后二硝基萘产物溶解于酸相比比例较高,需加水稀释使得产物完全析出;稀释后的废酸浓度较低且组分复杂,加大了浓缩的难度,基本失去回收的价值<sup>[3]</sup>。连续流工艺采用单一硝酸作为硝化剂,废酸组成简单,经过简单的浓缩即可回收利用;且连续化生产效率高,亦解决了间歇生产工艺反应局部“热点”的问题。

## 2.6 进一步工艺优化

通过对流速的进一步优化,确定最终优化条件为:反应温度70℃,反应器系统最佳通量42.4 mL/min(其中A泵流速为28 mL/min、B泵流速14.4 mL/min); $n(\text{萘}):n(\text{HNO}_3) = 1:6$ ;硝化剂为95% HNO<sub>3</sub>。

采用上述优化的反应条件进行连续10 min合成取样,产物中一硝化产物 $\alpha$ -NN未检出,产物二硝基萘的粗品收率为95%,1,5-DNN和1,8-DNN的总选择性为90%左右。

## 3 结论

1) 以萘和95% HNO<sub>3</sub>为原料,在微通道反应器中研究了二硝基萘的连续化合成工艺,为该技术的生产应用奠定了基础。

2) 研究和优化了微通道反应器中连续合成二硝基萘的工艺条件,采用95% HNO<sub>3</sub>为硝化剂,反应温度70℃,反应器系统最佳通量42.4 mL/min(其中A

泵流速为28 mL/min、B泵流速14.4 mL/min), $n(\text{萘}):n(\text{HNO}_3) = 1:6$ 时,产物二硝基萘的粗品收率为95%,1,5-DNN和1,8-DNN的总选择性为90%左右。

## 参考文献:

- [1] 胡曼.二氨基萘的合成工艺研究[D].南京:南京理工大学,2013.
- [2] 段长强,孟庆芳.现代化学试剂手册[M].北京:化学工业出版社,2009:324.
- [3] 孙荣康,任特生,高怀琳.猛炸药的化学与工艺学[M].北京:国防工业出版社,1983:381.
- [4] 陈光文,袁权.微化工技术[J].化工学报,2003,54(4):427.
- [5] 关婷婷,郝成,苏育志.微型化工过程的研究现状与展望[J].广东化工,2005(12):8.
- [6] 钟平,黄南平.微反应器技术在有机合成中的应用[J].化学试剂,2007,29(6):339.
- [7] PENNEMANN H, WATTS P, HASWELL S J, et al. Benchmarking of microreactor applications[J].Organic process research and development, 2004, 8(3):422.
- [8] 宋红燕,王鹏,孟文君,等.微反应器在强放热反应中的应用[J].含能材料,2008,16(6):762.
- [9] 牛柏林,贾少明,李亚芳,等.微通道反应器中快速合成巯基乙酸甲酯[J].南京工业大学学报(自然科学版),2013,35(2):36.
- [10] ROBERGGE D M, DUCRY L, BIELER N. Micro-reactor technology: a revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries[J].Chemical engineering and technology, 2005, 28(3):318.
- [11] AVON E D L, CESSON P W. Process intensified microfluidic devices: US7939033 B2[P].2011-05-10.

- [12] 严生虎,陈代祥,沈卫,等.微通道反应器中苯亚甲基二氯水解制苯甲醛连续流工艺[J].化工进展,2013,32(2):299.
- [13] 严生虎,张稳,沈卫,等.微通道中由二氯丙醇连续合成环氧氯丙烷的工艺研究[J].高校化学工程学报,2014,28(2):352.
- [14] 严生虎,韩玲玲,沈卫,等.微通道中环己酮氧化合成 $\epsilon$ -己内酯的连续流工艺[J].化工进展,2014,33(11):3061.
- [15] 张跃,李津石,严生虎,等.微通道反应器中二氯丙醇环化反应[J].化工进展,2012,31(1):189.
- [16] SCHAL H P,POPKOVA V Y,LASKIN B M,et al.Process for the production of 1,5-dinitronaphalene: US6992230 B2[P].2006-01-31.

(责任编辑 刘俊英)

(上接第119页)

说明 NJ 菌株在沼液和 CO<sub>2</sub> 同时存在的条件下,首先利用沼液中的有机物进行光照异养生长,然后利用 CO<sub>2</sub> 进行光照自养生长。

3) 初始沼液 COD 质量浓度为 3 g/L 时,NJ 菌株利用沼液处理沼液固定 CO<sub>2</sub> 的最佳条件是:沼液稀释 10 倍、添加蔗糖 0.15 g/L、MgCl<sub>2</sub> 0.06 g/L。此时,NJ 菌株固定 CO<sub>2</sub> 的速率最大,达到了 218 mL/h,OD 值由 0.24 增大到 0.48,沼液 COD 去除率达到 93%。

## 参考文献:

- [1] DAI J,CHEN B,HAYAT T,et al. Sustainability-based economic and ecological evaluation of a rural biogas-linked agro-ecosystem [J]. Renewable and sustainable energy reviews,2015,41:347.
- [2] PÉREZ-CAMACHO M N,ABU-DAHRIEH J,ROONEY D,et al. Biogas reforming using renewable wind energy and induction heating[J].Catalysis today,2015,242:129.
- [3] YAN S P,HE Q Y,ZHAO S F,et al. CO<sub>2</sub> removal from biogas by using green amino acid salts: performance evaluation [J]. Fuel processing technology,2015,129:203.
- [4] KUMAR K,DASGUPTA C N,NAYAK B,et al. Development of suitable photobioreactors for CO<sub>2</sub> sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria [J]. Bioresource technology,2011,102(8):4945.
- [5] JACOB-LOPES E,LACERDA L M C F,FRANCO T T.Biomass production and carbon dioxide fixation by *Aphanothece microscopica niageli* in a bubble column photobioreactor [J]. Biochemical engineering journal,2008,40(1):27.
- [6] RENDÓN S M. Design of an experimental bioreactor for measurements of microbial photosynthetic carbon dioxide fixation [D].Guelph: University of Guelph,2006.
- [7] 常会庆,王世华,寇太记.固定化光合细菌对水体富营养化的去除效果[J].水资源保护,2010,26(3):64.
- [8] YAN C,ZHANG L,LUO X Z,et al. Influence of influent methane concentration on biogas upgrading and biogas slurry purification under various LED (light-emitting diode) light wavelengths using *Chlorella sp.* [J].Energy,2014,69:419.
- [9] SURENDRA K C,TAKARA D,HASHIMOTO A G,et al. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: opportunities and challenges [J]. Renewable and sustainable energy reviews,2014,31:846.
- [10] 任丽滨,杨晓瑞,陈晓晔,等.光合细菌利用沼液废水制氢的影响因素[J].环境工程学报,2013,7(3):869.
- [11] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境出版社,2002.
- [12] 杨素萍,赵春贵,刘瑞田,等.沼泽红假单胞菌乙酸光合放氢研究[J].生物工程学报,2002,18(4):486.
- [13] 周集体,王竞,杨凤林.微生物固定 CO<sub>2</sub> 的研究进展[J].环境科学进展,1999,7(1):1.

(责任编辑 陈怡)