

苯酐合成微通道反应工艺研究

陈祥,李新,张雷亮,李晟,宗彦革,闫培良

(滕州市悟通香料有限责任公司,山东滕州 277521)

摘要:对以苯酐为起始原料在微通道反应器上加氢合成苯酐进行研究,探讨苯酐合成的最佳反应条件。

关键词:合成;苯酐;微通道反应器;最佳反应条件

中图分类号:TQ245.2+4

文献标识码:A

文章编号:1008-021X(2017)03-0045-01

苯酐全名是邻羟基甲基苯甲酸内酯,在化工生产中是重要的化学品中间体,主要用于医药中间体,特别是在农药,染料方面都具有广泛的应用。

苯酐的合成方法有邻苯二甲酰亚胺法和苯酐法。邻苯二甲酰亚胺法是邻苯二甲酰亚胺和 NaOH 碱液反应制得苯酐,苯酐法分为化学还原法和催化加氢法。化学还原法是以锌-盐酸等为还原剂将苯酐还原成苯酐,相对于苯酐的其他合成方法苯酐催化加氢法产品收率最高。

微通道反应近年来以反应速度快,温度易控,空间要求性不高等优点备受人们喜爱,微通道反应也可以叫管式反应,或者是流动合成,只是管道的内径大小的区别。因为反应快,可控,也可以在线分离加鉴定,目前研究较多。

微通道反应技术由于其在化学工业中的成功应用而引起越来越广泛地关注。它包括化工单元所需要的混合器、换热器、反应器、控制器等,微反应器有极大的比表面积,由此带来的根本优势是极大的换热效率和混合效率。换句话说,可以精确控制反应温度和反应物料按精确配比瞬时混合,这些都是提高收率、选择性、安全性,以及提高产品质量的关键因素。

微通道反应设备由于其内部的微结构使得微反应器设备具有极大的比表面积,可达搅拌釜比表面积的几百倍甚至上千倍。微反应器有着极好的传热和传质能力,可以实现物料的瞬间均匀混合和高效的传热,因此许多在常规反应器中无法实现的反应都可以微反应器中实现。

本论文讨论以自制加氢催化剂和苯酐等在微通道反应设备上加氢合成苯酐来研究该反应的最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 实验前准备

自制加氢催化剂,无水乙醇,苯酐,盐酸。

1.2 实验步骤

(1)将微通道反应器及配套设备连接好并清洗微通道及配套设备。

(2)将苯酐,无水乙醇,自制加氢催化剂混合搅拌均匀。

(3)将物料体系 pH 值调整成 6。

(4)开启程序设定反应温度为 140℃,体系循环升温至 140℃,微通道物料流量设置 12mL/min。

(5) $T = 120^{\circ}\text{C}$ 开启物料泵开始进料。

(6)打开氢气减压阀通过气体流量计然后进入微通道。

(7)各压阀备压 0.1MPa 物料经过微通道反应体系。

(8)微通道反应器出口接受物料。

(9)反应完毕使用无水乙醇清洗微通道三次。

(10)微通道体系降温至 20℃ 以下。

(11)关闭微通道反应体系。

(12)有机相混合抽滤加入 2000 mL 三口瓶。

(13)搭建蒸馏装置,搅拌升温开始脱溶剂。

(14) $T = 80^{\circ}\text{C}$ 时减压

(15)降温至 5℃ 以下抽滤即可得到粗品。

(16)重结晶得到白色结晶苯酐。

2 结果和讨论

2.1 苯酐合成反应的影响因素

2.1.1 催化剂比对加氢反应的收率影响

催化剂配比越低即催化剂含量越高,反应收率越高。反应收率和催化剂配比的关系曲线如图 1 所示。

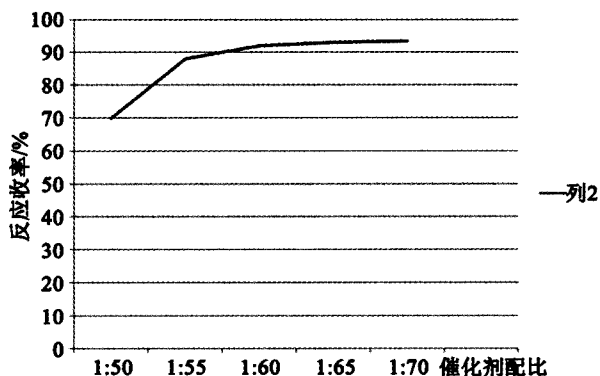


图 1 催化剂比对加氢反应的收率影响

通过反应收率和催化剂配比的关系曲线图所示,催化剂配比选取 1:60 最为合适。

2.1.2 反应温度对加氢反应收率影响

反应温度越高,反应活性越高,但反应温度越高,选择性越不好,经过大量实验数据筛选得出温度在 140℃ 时,反应收率越高。

2.1.3 反应过程中的酸碱度对加氢反应收率影响

多次实验对比说明反应 pH 值 = 6 时催化活性最高。

2.2 正交实验设计

正交试验设计是研究多因素多水平的又一种设计方法,它是根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验,这些有代表性的点具备了“均匀分散,齐整可比”的特点,正交试验设计是分析因式设计的主要方法。是一种高效率、快速、经济的实验设计方法。为了更好的摸索反应条件,采用正

(下转第 97 页)

收稿日期:2016-12-15

作者简介:陈祥(1977—),男,山东滕州人,本科,企业管理专业,工程师,现从事化工及行政管理工作。

“我要创业”。校园文化与创业文化之间具有互补性,它们都是高校使命的内在要求^[4]。在大学生活中的方方面面把创新创业文化融入其中,起到潜移默化的作用,植于心植于脑,变成创新创业的原动力和加油器。“创业文化作为创业实践活动的产物,是高校校园文化建设发展的必要补充,两者兼具文化的本质属性!”^[7]

参考文献

- [1]钱虹.基于文化层面的高职创业教育思考[J].聊城大学学报,2010(2):44.
- [2]李克强:培育崇尚创造的创新文化 激发青年创业热情[EB/OL]. <http://www.chinanews.com/gn/2015/05-16/7280787.shtml>,2015-05-16.
- [3]上海举行科技创新大会[EB/OL]. <http://politics.people.com.cn/n/2012/0815/c99014-18752333.html>,2012-08-15.

- [4]陈航.人文视野下工科大学生创新创业教育培养路径探索教育评论[J].教育评论,2015(9):72-75.
- [5]陈桂香.高校创新创业文化培育探究[J].淮阴工学院学报,2015,24(2):69-71.
- [6]王江曼.以文化建设引领高校构建创新创业教育长效机制—以南京工业大学为例[J].价值工程,2014,33(25):275-276.
- [7]陈潜,杨江帆,于学领,等.论与创业文化对接的高校校园文化建设[J].福建农林大学学报(哲学社会科学版),2014,17(5):104-108.

(本文文献格式:郭红.以文化引领高校创新创业教育探索—以贵州理工学院制药工程学院为例[J].山东化工,2017,46(3):95-97.)

(上接第45页)

$L_9(3^3)$ 正交表,选用3水平3因素,见表1。

交实验设计安排反应实验从而摸索出最佳反应条件,采用

表1 正交实验表

试验号	催化剂配比	温度/℃	pH值	转化率/%	选择性/%	转化率% * 选择性
1	1:65	100	6	85.3	94.2	80.35
2	1:60	120	7	88.7	93.1	82.58
3	1:55	140	8	94.7	89.9	85.14
4	1:65	120	8	86.8	87.2	75.69
5	1:60	140	6	99.5	99.0	98.51
6	1:55	100	7	95.6	96.8	92.54
7	1:55	140	7	96.2	95.9	92.26
8	1:60	100	8	96.5	89.8	86.66
9	1:55	120	6	97.1	96.6	93.80

从上表实验数据可以得出:

$K_1 = 248.3/267.75/271.48$ (催化剂配比)

$K_2 = 259.55/252.07/275.91$ (反应温度)

$K_3 = 272.66/267.38/247.49$ (反应体系酸碱度)

$k_1 = 82.767/89.25/90.493$

$k_2 = 86.517/84.023/91.97$

$k_3 = 90.887/89.127/82.497$

极差: $R_1 = 7.726$ (催化剂配比); $R_2 = 7.947$ (反应温度);

$R_3 = 8.39$ (反应体系酸碱度)。

有实验数据可以得出:

(1) 反应过程中的酸碱度对加氢反应收率影响最大,是影响反应主要因素。

(2) 最优组合排列是催化剂配比 1:55, 温度选取为 140℃, 反应过程中酸碱度选取为 pH 值 = 6。

3 结论

经过对镍基催化剂和苯酚等在微通道反应设备上加氢来合成苯酐的实验分析,得出最佳反应条件为催化剂配比 1:55, 温度选取为 140℃, 反应过程中酸碱度选取为 pH 值 = 6。

参考文献

- [1] 戚蕴石, 王培, 李明时. 苯酚选择性加氢制苯酐催化剂的研究[J]. 催化学报, 1994, 15(6): 409-413.

- [2] 刘迎新, 魏作君, 程向炜, 等. 载体及镍源对镍催化剂催化苯酚选择性加氢反应的影响[J]. 高等化学工程报, 2008, 22(3): 430-434.

- [3] Henkelmann J, Ruehl. Preparation of phthalides; US, 5296614 [P]. 1994-03-22.

- [4] Hara Y, Wada K. Hydrogenation reaction of carboxylic anhydrides catalyzed by a new and highly active cationic ruthenium complex[J]. Chem Lett, 1991, 20(4): 553-554.

- [5] 杨翠芬, 朱佳玲. 邻羟甲基苯甲酸内酯的一步合成[J]. 化学世界, 2000, 41(8): 426-427.

- [6] 刘迎新, 魏作君, 陈吉祥, 等. 溶胶-凝胶法制备 Ni-SiO₂ 催化剂的表征与性能[J]. 物理化学学报, 2004, 20(7): 780-784.

- [7] 江一帆. 世界新药手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1994: 330.

- [8] 唐培堃, 冯亚青. 精细有机合成化学与工艺学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2006.

(本文文献格式: 陈祥, 李新, 张雷亮, 等. 苯酐合成微通道反应工艺研究[J]. 山东化工, 2017, 46(3): 45, 97.)