

硝酸环己酯在微通道反应器中的连续流合成

乔奇伟^{1,2}, 王晓东^{1,2*}, 宋智谦^{1,2}, 李艳秋^{1,2}

(1. 常州工程职业技术学院, 江苏 常州 213164;

2. 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,以环己醇为原料、硝酸为硝化剂、浓硫酸为溶剂,合成硝酸环己酯。考察了反应物料摩尔比、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。结果表明,优化的工艺条件为: $n(\text{环己醇}):n(\text{硝酸}):n(\text{硫酸})=1:1.2:2.4$ 、反应温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、停留时间为 30 s 。在此条件下,产物收率可达 97.2% ,纯度 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,有利于对反应的精确控制和降低能耗,并增加硝化工艺的安全性。

关键词:环己醇 硝化反应 微通道反应器 连续流工艺 尺度效应

中图分类号:TQ203.9 文献标识码:A

硝酸环己酯为硝酸酯类化合物,是一种有效的柴油十六烷改进剂^[1-4],可明显改善柴油的十六烷值,提升燃油品质。

目前,硝酸环己酯的合成方法主要是环己醇和混酸直接硝化法^[5-7],如环己醇与硝酸-浓硫酸构成的混酸硝化法、环己醇与硝酸-醋酐硝化法、环己醇与硝酸-浓硫酸混酸在四氯化碳溶剂中硝化法。因为硝化反应是快速强放热反应,所以需要将反应温度控制在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至更低。为了提高硝化操作的稳定性,文献^[8]采用在反应工艺中加入添加剂方法,但增加了生产工艺的复杂性和成本。传统方法耗能大、成本高、对生态环境不友

好,所以对于环己醇硝化反应,需要一种具有过程强化且能将热量快速移走的反应器来控制反应条件。

微通道反应器可以通过调节反应通道的尺度效应来强化传质、传热,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,

收稿日期:2020-12-25;修改稿收到日期:2021-04-15。

作者简介:乔奇伟(1987-),博士,讲师,主要从事微反应器研究, qiaoqw87@126.com。

基金项目:江苏省高等学校自然科学基金项目(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)。

*通信联系人, E-mail: wangxd_2014@126.com。

are added during the preparation process, and physical or chemical methods were used to treat paraffin wax. The prepared emulsion has insufficient stability and poor dispersion. This study proposes a new preparation method to solve the above problems. Span 80 and Tween 80 are mixed as the composite surfactant in the emulsification process. Paraffin emulsion was prepared using 58[#] fully refined paraffin, water, and the composite surfactants as raw materials. The effects of emulsifier content, paraffin content, emulsifying water content, hydrophilic-lipophilic balance (HLB value), emulsification temperature, emulsification time and stirring speed on the stability and dispersibility of paraffin emulsions were all studied. The optimal dosage of each component were determined by mixing experiment: the emulsifier content is 9.24%, the water content is 65.76%, and the paraffin wax content is 25%. The best emulsification conditions were determined use single factor experiment: the HLB value is 10, the temperature is $80\text{ }^\circ\text{C}$, the emulsification time is 40 min, and the stirring speed is 1 000 r/min.

Key words: 58[#] fully refined paraffin wax; compound surfactant; oil-in-water emulsion; coemulsifier-free; mixing experiment

从而有利于对反应条件做到精确调控,降低工艺能耗,抑制副反应的产生^[9-13]。目前在微反应器中进行硝化合成的工艺已见较多报道^[14-16]。马凯旋等^[17]在微反应器中合成3,4-二氯硝基苯,反应时间由2~3 h缩短到135 s,收率提高至96.4%。郭冰蒙等^[18]在微反应器中合成3,5-二硝基苯甲酸,在温度75℃,停留时间4 min条件下,目标物收率为91.0%,提升了苯甲酸硝化过程的本质安全性。张跃等^[19]研究了微通道中硝基胍连续流合成,实现了硝基胍的连续、稳定合成。可见,微反应器可以显著改善硝化反应在传统反应釜中易飞温、难控制等问题。

本工作以环己醇为原料、硝酸为硝化剂、浓硫酸为溶剂,研究了环己醇在微通道反应器中连续硝化反应工艺。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

环己醇,质量分数99%,GC级,北京伊诺凯科技有限公司;97%浓硝酸,98%浓硫酸,碳酸钠、无水硫酸钠均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

HR-50N型恒温换热循环器,无锡冠亚恒温制冷技术有限公司;MP1010C型液相计量泵,上海三为科学仪器有限公司。

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、冷却器组合。微通道管径尺寸1 mm,反应片总持液量10 mL。

1.2 实验流程和装置操作

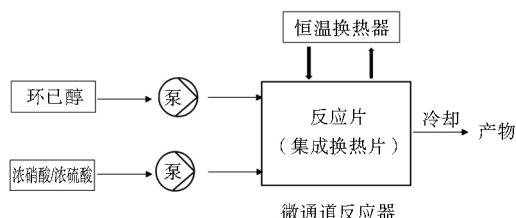


图1 硝酸环己酯连续流反应装置流程

本实验在常压下进行。室温下,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,将反应物料按设定摩尔比同时流入反应器,在微通道模块中混合、反应、停留一段时间后,最后

在出口处经冰浴分出有机相,碳酸钠水溶液水洗中和后用无水硫酸钠干燥得粗品,称重、检测含量。

收率计算^[20]:连续收集2 min的反应液,经1.2实验操作步骤对其后处理得粗品并称量,同时计算2 min该产物的理论产量,由两者比值计算收率。

1.3 反应过程及分析方法

气相色谱分析条件:色谱柱 HP-5 毛细管柱(30 m×320 μm×0.5 μm);色谱柱初始温度50℃保持2 min,10℃/min升温到120℃保持1 min,20℃/min升温到220℃保持3 min。进样口温度260℃;检测器温度280℃;进样量0.2 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20 s时,考察反应物环己醇、硝酸摩尔比对硝化反应的影响,结果如图2所示。

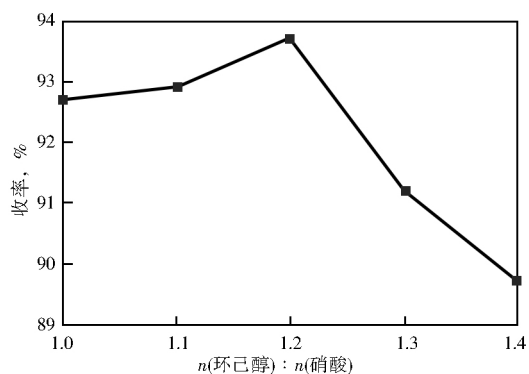


图2 物料摩尔比对反应的影响

由图2可以看出,反应物 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸}) = 1 : 1.2$ 时效果最佳。当 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸})$ 大于1 : 1.2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 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸})$ 小于1 : 1.2时,硝酸过量会氧化环己醇,影响纯度,降低产率。因此,反应物料 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸}) = 1 : 1.2$ 较为合适。

2.2 硝酸与硫酸的摩尔比对反应的影响

在 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸}) = 1 : 1.2$ 、反应体系温度为20℃、反应停留时间20 s时,考察硝酸与硫酸摩尔比对反应的影响,结果如图3所示。

由图3可以看出,当 $n(\text{硝酸}) : n(\text{硫酸})$ 为0.5时效果最佳,当摩尔比小于0.5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

子 NO_2^+ 不足, 反应速率慢; 当摩尔比小于 0.5 时, 收率趋于平缓, 但是会给后续混酸的回收增加能耗。因此, 混酸体系中 $n(\text{硝酸}) : n(\text{硫酸}) = 0.5$ 较为合适。传统环己醇硝化采用滴加环己醇的方式, 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。

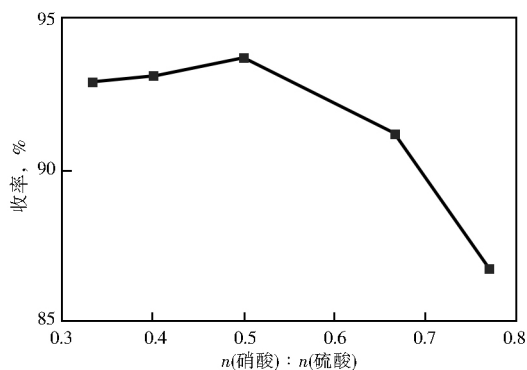


图 3 硝酸与硫酸摩尔比对反应的影响

2.3 温度对反应的影响

在 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸}) : n(\text{硫酸}) = 1 : 1.2 : 2.4$ 、停留时间为 20 s 时, 考察温度对反应的影响, 结果如图 4 所示。

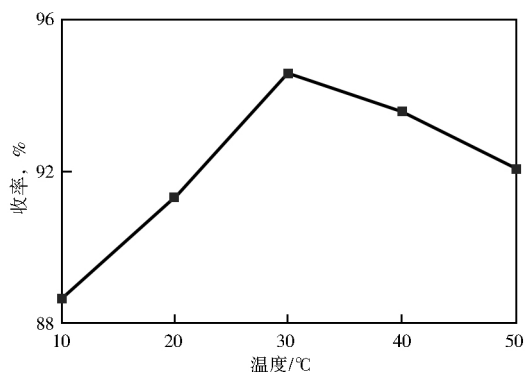


图 4 温度对反应的影响

由图 4 可以看出, 温度低于 30 °C 时反应速率缓慢, 收率较低; 温度超过 30 °C 后, 高温会造成硝酸分解, 环己醇也更易发生氧化反应, 降低了目标产物产率和纯度, 增加了反应的危险性, 所以反应温度为 30 °C 较为合适, 此时的收率为 94.6%。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, 同时能耗也得到了降低。

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料流速来控制整个反应的时间。在 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸}) : n(\text{硫酸}) = 1 : 1.2 : 2.4$ 、反应温度为 30 °C 时, 考察不同停留时间的反应收率, 结果见图 5。由图 5 可见, 适宜的停留时间为 30 s。

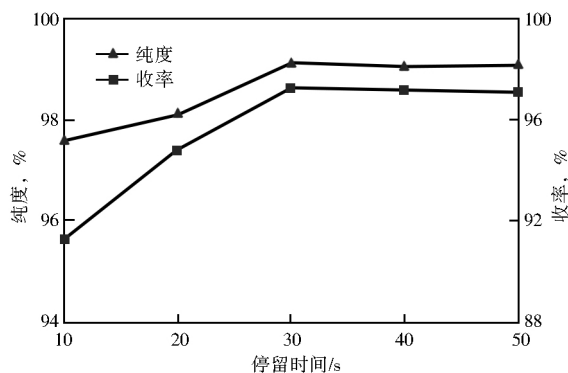


图 5 停留时间对反应的影响

2.5 与传统间歇釜工艺对比

传统硝化工艺是在搅拌釜中, 采用滴加反应物料的方式生产硝酸环己酯, 与本研究采用的微通道连续流方式对比如表 1 所示。

表 1 间歇反应与连续反应对比

工艺参数	间歇反应 ^[8]	连续反应
设备	搅拌釜	微通道反应器
加料方式	滴加	计量泵
稳定剂	尿素/硫酸铵	—
反应温度/°C	0~5	30
反应时间	40~50 min	约 30 s
收率, %	96.8	97.2
纯度, %	98.6	99.1

由表 1 可以看出, 间歇反应为控制硝化反应稳定性, 添加了尿素/硫酸铵作为温度稳定剂, 反应时间长; 连续流工艺强化了传质传热, 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, 在产品收率提高同时反应时间极大缩短, 节省了工艺的研发周期和成本。

3 结论

a. 在微通道反应器中, 环己醇为原料, 浓硝酸为硝化剂, 浓硫酸为溶剂合成了硝酸环己酯。优化反应条件为 $n(\text{环己醇}) : n(\text{硝酸}) : n(\text{硫酸}) = 1 : 1.2 : 2.4$ 、反应体系温度为 30 °C、停留时间为 30 s, 此时收率可达 97.2%, 纯度 99.1%。

b. 与传统间歇方法相比, 该工艺通过微通道强化传质传热, 保证反应温度的稳定; 低持液量保障了工艺开发的安全性, 在提高产品收率同时极

大缩短反应时间,节省了工艺的研发周期和成本。

参 考 文 献

- [1] 白云波. 柴油十六烷值改进剂的评价与应用[J]. 精细石油化工, 2011, 28(4): 49-51.
- [2] 严文勋, 项玉芝, 夏道宏. 柴油十六烷值改进剂研究新进展[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(4): 276-280.
- [3] 曾秀琳, 李敏, 居学海. 柴油十六烷值改进剂的理论研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(4): 556-560.
- [4] 张爱霞. 柴油十六烷值改进剂硝酸环己酯的合成[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2014.
- [5] Charles S P. Production of alkyl nitrates; US, 2768964 [P]. 1956-10-30.
- [6] Filbey A H. Diesel fuel composition; US, 4406665 [P]. 1983-09-27.
- [7] Knapp G G, Baylerian M S, Seemuth P D. Nitration of aliphatic compounds; US, 4479905 [P]. 1984-08-22.
- [8] 胡应喜, 陈赤阳, 刘霞. 柴油十六烷值改进剂(II)——硝酸环己酯的合成[J]. 石油化工高等学校学报, 2002(1): 18-20.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 余武斌, 高建荣, 李郁锦, 等. 微通道反应器内氯苯硝化反应研究[J]. 精细化工, 2010, 27(1): 97-100.
- [15] Russo D, Di Somma I, Marotta R, et al. Intensification of nitrobenzaldehydes synthesis from benzyl alcohol in a microreactor[J]. Organic Process Research & Development, 2017, 21(3): 357-364.
- [16] Russo D, Tomaiuolo G, Andreozzi R, et al. Heterogeneous benzaldehyde nitration in batch and continuous flow microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 377: 120346.
- [17] 马凯旋, 张跃, 严生虎, 等. 邻二氯苯合成 3,4-二氯硝基苯的连续流工艺研究[J]. 现代化工, 2020, 40(8): 154-157.
- [18] 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/OL]. 天然气化工(C1 化学与化工), 1-5 [2021-04-13].
- [19] 张跃, 张菁, 辜顺林, 等. 微通道中硝基苯的连续流合成[J]. 精细化工, 2016, 33(8): 946-950.
- [20] 张子恕, 赵玉龙, 耿会玲. 乙酰苯胺在双温区碳化硅微通道反应器中的氯磺化反应及柳氮磺胺吡啶的合成[J]. 有机化学, 2020, 40(8): 2387-2393.

CONTINUOUS SYNTHESIS OF CYCLOHEXYL NITRATE IN A MICROCHANNEL REACTOR

Qiao Qiwei^{1,2}, Wang Xiaodong^{1,2}, Song Zhiqian^{1,2}, Li Yanqiu^{1,2}

(1. Changzhou Institute of Engineering Technology, Changzhou 213164, Jiangsu, China;

2. Changzhou Key Laboratory of Microfluidic Chip Technology and Device, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Taking cyclohexanol as raw material, nitric acid as nitrating agent, and concentrated sulfuric acid as solvent, the continuous flow process for synthesis of m-nitroacetophenone was studied in a SiC micro-reactor. The effects of molar ratio of reactants, molar ratio of mixed acids, reaction temperature, and residence time on the reaction were investigated, and the process conditions were accordingly optimized. The results show that when $n(\text{cyclohexanol}) : n(\text{nitric acid}) : n(\text{sulfuric acid}) = 1 : 1.2 : 2.4$, reaction temperature is 30 °C, and the residence time is 30 s, the cyclohexyl nitrate with 99.1% purity was obtained in 97.2% yield. The process makes full use of the excellent mass and heat transfer characteristics of the microchannel reactor, which is conducive to precise control of the reaction, reduces energy consumption, and increases the safety of the nitrification process.

Key words: cyclohexanol; nitrification reaction; microchannel reactor; continuous flow process; scale effect