

微通道反应器内合成 N,N-二甲基乙酰胺工艺研究*

钟心燕, 吴 斌, 池华春, 杨 超

(重庆建峰工业集团有限公司工程技术研究院, 重庆 406801)

摘 要: 研究了在 Corning® 高通量微通道反应器内, 以聚四氢呋喃装置副产物乙酸甲酯, 二甲胺为原料, 甲醇钠为催化剂, 液-液均相反应合成 N,N-二甲基乙酰胺。考察了反应温度、停留时间、催化剂的含量, 原料摩尔比对单程转化率及选择性的影响。优化筛选出了较优的工艺参数: 反应温度 140 °C, 停留时间 72 s, $n(\text{乙酸甲酯}) : n(\text{二甲胺}) = 1 : 1.1$, $n(\text{甲醇钠}) : n(\text{乙酸甲酯}) = 0.02 : 1$, 乙酸甲酯单程转化率达到 97.5%, N,N-二甲基乙酰胺选择性达到 100%。

关键词: 高通量微通道反应器; 乙酸甲酯; 液-液均相; N,N-二甲基乙酰胺

中图分类号: O622.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2019)20-0047-04

Study on the Synthesis of N,N-dimethylacetamide in Advanced-flow™ Reactor*

ZHONG Xin-yan, WU Bin, CHI Hua-chun, YANG Chao

(Engineering & Technical Institute of Chongqing Jianfeng Industrial Group Co., Ltd., Chongqing 406801, China)

Abstract: A new process for the liquid-liquid homogeneous synthesis of N,N-dimethylacetamide was investigated in a Corning® advanced-flow™ G1 reactor with by-product menthyl acetate of polytetrahydrofuran plant and dimethylamine as raw materials and sodium methoxide as catalyst. The effects of reaction temperature, resident time, catalyst content and the mole ratio of raw material on the single conversion of menthyl acetate and the selectivity of N,N-dimethylacetamide were investigated. The results showed that when the reaction temperature was 140 °C, resident time was 72 s, $n(\text{menthyl acetate}) : n(\text{dimethylamine}) = 1 : 1.1$ and $n(\text{sodium methoxide}) : n(\text{menthyl acetate}) = 0.02 : 1$, the single conversion of menthyl acetate rate and the selectivity of N,N-dimethylacetamide reached 97.5%, 100%, respectively.

Key words: advanced-flow™ reactor; menthyl acetate; liquid-liquid homogeneous; N,N-dimethylacetamide

N,N-二甲基乙酰胺(缩写为 DMAC)^[1], 无色透明液体, 可与水、醇、醚等溶剂混合, 是一种重要的精细化工产品。DMAC 因其高沸点、高极性且不易质子化, 热稳定性高、不易水解、腐蚀性低、毒性小等优点, 可用于合成医药促进剂^[2], 而更普遍用法是被用于高分子合成和其他有机合成的溶剂^[3-5]。

目前合成 DMAC 的路线较多: 如乙酸法^[6-7]、三甲胺与一氧化碳羰基化法^[8-9]、醋酐法^[10]、乙酸甲酯法等^[11-13], 根据合成 DMAC 工艺路线比较, 乙酸甲酯法对设备要求相对较低, 原料毒性较小, 原子经济性好, 被认为是一种可供选择的工艺路线。目前乙酸甲酯法合成 DMAC 的方法中, 有选择以纯乙酸甲酯为原料, 也有以聚四氢呋喃装置副产物乙酸甲酯甲醇溶液为原料, 而本文选择以聚四氢呋喃装置副产物乙酸甲酯甲醇溶液为原料与二甲胺合成 DMAC, 能有效利用装置的副产物。目前乙酸甲酯法合成 DMAC 方法主要是以传统间歇釜式反应器的工艺研究^[11-12,14], 反应温度较高, 反应时间较长, 约几个小时, 反应压力较高, 而这些因素可能将增加生产操作过程中的安全风险。

基于传统间歇釜式反应器乙酸甲酯法合成 DMAC 的存在问题, 本文选择以 Corning® Advanced-Flow™ G1 反应器。该反应

器内部是由特征尺寸约 200 μm 微通道和若干具有特征的微型“心型”结构单元组成^[15], 能有效加强传质, 传热效果^[16], 可精准控制反应物料的流速, 动态监控反应过程温度、压力等变化, 且反应器内持有体积较少, 能有效降低安全风险^[17-19]。结合微通道反应器的优点, 以 G1 反应器为载体合成 DMAC 的工艺研究, 考察了反应温度, 停留时间, 催化剂含量等对反应结果的影响, 优化工艺条件, 形成一种以微通道反应器合成 DMAC 的合成工艺技术。

1 实 验

1.1 仪器及试剂

乙酸甲酯甲醇溶液(其中乙酸甲酯质量分数为 78.0%, 甲醇质量分数 20.0%, 四氢呋喃质量分数 2.0%), 重庆弛源化工有限公司; 无水二甲胺(质量分数 ≥ 99.0%), 常州市聚丰化工有限公司; 甲醇钠粉末(AR), 成都艾科达化学试剂有限公司。

玻璃 Advanced-Flow™ G1 反应器, 美国 Corning Inc; KP-22-33DC 型四氟泵, 日本 Flom Teflon 公司; NP7010-Ti 型钛合金泵, 江苏汉邦科技有限公司; HC-G1-A 型制冷加热控温系

* 基金项目: 涪陵区科技计划项目(FLKW, 2017AAA1021)。

第一作者: 钟心燕(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为连续流精细化工新产品技术开发。

统,无锡冠亚恒温制冷技术有限公司;HX-4008型低温恒温循环器,上海皓正仪器有限公司;GC SP3420A型气相色谱仪,北京北分瑞利分析仪器有限公司;GSH-5型高压釜,威海汇鑫化工机械有限公司;FA2204B型电子天平,上海超平科学仪器有限公司生产;常规玻璃仪器。

Corning® Advanced-Flow™ G1反应器的结构如图1所示,反应器是由玻璃模块和相关连接件组成。玻璃模块是由4层玻璃经过加工组装形成,内有三层空腔,分别是传热层,反应层(图1中放大部分),传热层,物质可通过进料口进入反应层,传热层是通过反应器配套的恒温换热循环器改变换热介质温度,对整个反应器内模块进行传热,热电偶监测反应器内的实际温度,两者配合从而精准高效控制体系反应温度。本反应器可选择模块化数量,设计反应停留时间,模块内部传质通道为独特的“心型”结构单元串联组成,具有高效传质、传热效果。

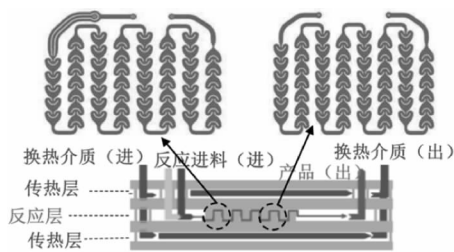


图1 微通道反应器装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of advanced-flow™ G1 reactor

1.2 配制样品

配制样品1: 取一定量乙酸甲酯甲醇溶液(其中乙酸甲酯质量分数为78.0%,甲醇质量分数20.0%,四氢呋喃质量分数为2.0%),可根据不同的甲醇钠与乙酸甲酯摩尔比例,将一定量的甲醇钠加入乙酸甲酯甲醇溶液里,搅拌溶解,配置不同的样品1。

样品2: 将液化无水二甲胺转移至储罐内,充氮气密封保存。

1.3 实验方法

1.3.1 分析方法

反应原料、产物等有机物采用气相色谱法分析。色谱法分析条件:KB-1(0.53 μm×50 m×0.5 μm)毛细管色谱柱,FID检测器;检测器、汽化室温度均为250℃,柱温程序升温控制从50℃(1 min)~10℃/min~260℃(3 min),进样量0.5 μL。采用校正面积归一法定量。

1.3.2 微通道反应器实验操作方法

结合微通道反应器的特点,可模块化设计,对反应器进行设计及改装如图2所示,选择9个模块组建成反应区,乙酸甲酯甲醇溶液与甲醇钠混合形成样品1,无水二甲胺液体储存于密封容器(压力使无水二甲胺保持液相)为样品2,样品1用钛合金泵打入微通道反应器,样品2用四氟泵打入微通道反应器,然后在反应器进行液-液均相反应。调节仪器温度和压力,待反应温度和压力稳定后,以及物料流速都达到测试要求时开始计时,当运行时间达到为3~5倍停留时间时,进行取样用于气相色谱分析。

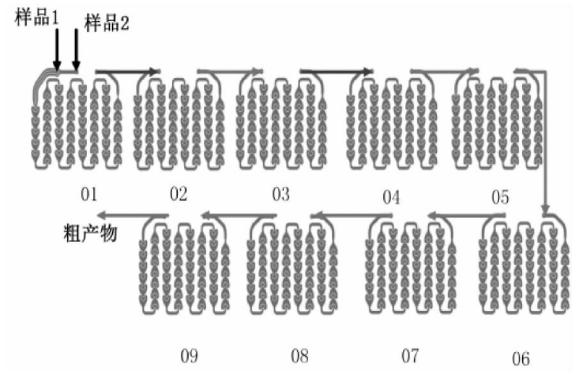


图2 微通道反应器反应流程示意图

Fig. 2 Reaction flow diagram of advanced-flow™ G1 reactor

1.3.3 间歇搅拌高压釜操作方法

按比例称取一定量的乙酸甲酯甲醇溶液和甲醇钠加入至5 L高压釜,持续搅拌溶解后,加入一定量的无水二甲胺,程序升温至反应温度,升温过程自然升压,当达到反应温度后,若压力未达到设定的压力,充少量N₂平衡压力至1.5 MPa,设定反应时间,反应结束冷却后取一定量的粗产物进行气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 微通道反应器的实验结果

微通道反应器具有能强化反应过程的传热、传质效果,且能精准的控制反应器内温度,动态监控反应过程的变化,可观察反应器内部实验现象等优点,能有效解决反应过程吸热或放热导致反应温度局部不均匀的问题,可能会减少副产物的产生,提高目标产物选择性。所以,以微通道反应器为载体,研究了反应温度、催化剂量、原料配比、停留时间等主要因素对乙酸甲酯转化率、DMAC选择性的影响,其实验结果及分析如下。

2.1.1 反应温度对实验结果的影响

按照图1和图2搭建实验装置,按照上文1.2中描述配置样品1: $n(\text{甲醇钠}) : n(\text{乙酸甲酯}) = 0.02 : 1$,然后以36.44 mL/min的速度将样品1打入微通道反应器,以25.24 mL/min的速度将无水二甲胺打入反应器内,停留时间为72 s, $n(\text{乙酸甲酯}) : n(\text{二甲胺}) = 1 : 1.1$,反应体系压力控制为1.5 MPa,通过改变反应温度,观察不同反应温度(100℃、120℃、140℃、160℃)对实验结果的影响,按照2.2中的描述的方法取样进行气相分析,实验结果见图3。

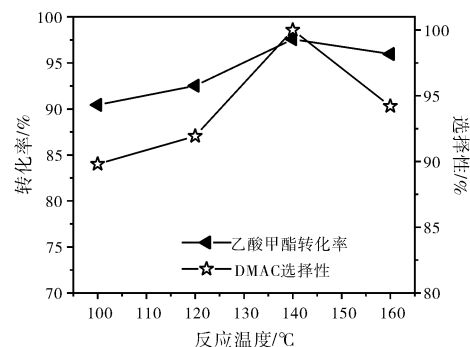


图3 不同反应温度下的实验结果

Fig. 3 Experimental results with different reaction temperatures

从图 3 可看出, 随着反应温度的升高, 乙酸甲酯转化率和 DMAC 选择性均表现出先增加后下降的趋势, 当反应温度为 140 °C 时, 乙酸甲酯转化率和 DMAC 选择性均为最高。在微通道反应器中, 因其无反混的特点, 能有效将反应内的甲醇和 DMAC 移走, 促使反应正向移动, 所以 DMAC 选择性较高。反应温度较低时, 如 100~120 °C, 转化率和选择性较低, 原因可能是供给热能未达到反应正向转化的活化能, 而随着反应温度的升高, 促进反应正向进行, 所以随着温度升高, 转化率和选择性也随之升高。随着反应温度进一步升高, 如 160 °C 时, 转化率和选择性下降, 可能的原因是在反应压力 1.5 MPa 的条件下, 观察到气泡增多的现象, 可能该温度和压力下, 部分二甲胺是以气态形成存在, 部分反应物以多相反应进行, 从而减少了乙酸甲酯与二甲胺的接触机会, 不利于反应的进行。因此, 根据不同的反应温度对实验结果的影响, 反应温度在 140 °C 是较合适。

2.1.2 停留时间对实验结果的影响

按照类似的方法配置物料和设定反应条件: $n(\text{乙酸甲酯}) : n(\text{二甲胺}) = 1 : 1.1$, $n(\text{甲醇钠}) : n(\text{乙酸甲酯}) = 0.02 : 1$, 控制反应压力为 1.5 MPa, 反应温度 140 °C, 通过调整样品 1 和样品 2 的流速, 从而改变停留时间 (18 s、36 s、54 s、72 s、90 s), 考察其对实验结果的影响, 取样进行气相分析, 实验结果见图 4。

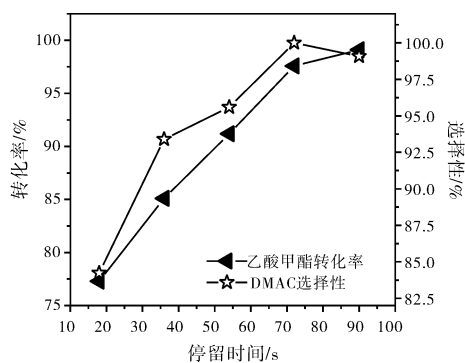


图 4 不同停留时间下的实验结果

Fig. 4 Experimental results at different reaction time

从图 4 可看出, 乙酸甲酯转化率随着停留时间增加而升高, 而 DMAC 选择性随着停留时间先增加后下降, 停留时间为 72 s 时, DMAC 选择性最高。停留时间较短时, 如停留时间 18 s 时, 转化率和选择性都较低, 此时乙酸甲酯与二甲胺的接触时间较短, 反应不完全; 当延长停留时间后, 增加了乙酸甲酯和二甲胺及催化剂的接触时间, 乙酸甲酯转化率和 DMAC 选择性均明显增加。当继续增加停留时间, 如停留时间 90 s 时, 转化率仍上升, 选择性稍微下降, 原因可能是停留时间延长, 副反应比例增加, 因此 72 s 是最佳的停留时间。

2.1.3 催化剂含量对实验结果的影响

按照类似方法配置物料和设定反应条件: $n(\text{乙酸甲酯}) : n(\text{二甲胺}) = 1 : 1.1$, 反应压力为 1.5 MPa, 反应温度 140 °C, 停留时间 72 s, 改变催化剂含量, 通过调节不同甲醇钠与乙酸甲酯的摩尔比例 (0.00、0.005、0.01、0.02、0.04), 考察其对实验结果的影响, 取样进行气相分析, 实验结果见图 5。

从图 5 可看出, 当不添加催化剂甲醇钠时, 乙酸甲酯转化率极低, 仅 2.5%, 说明催化剂对于该反应进行具有重要作用。当催化剂含量较少时, 甲醇钠与乙酸甲酯的摩尔比小于或等于 0.005 时, 乙酸甲酯转化率和 DMAC 选择性较低, 此时催化

剂的含量较少, 反应体系里活性中心较少, 与原料的接触较小, 诱导激发产生的自由基较少, 所以反应速度慢, 导致转化率和选择性较低。随着催化剂含量增加, 转化率和选择性增长较明显。而进一步增加催化剂含量, 转化率和选择性先上升后趋于稳定不变, 当甲醇钠与乙酸甲酯的摩尔比例在 0.02 时, 乙酸甲酯转化率达到 97.5%, DMAC 选择性达到 100%, 而后继续增加催化剂的含量, 摩尔比例在 0.04 时, 乙酸甲酯转化率升至 98.2%, DMAC 选择性仍为 100%, 与摩尔比例为 0.02 相比, 变化很小。根据不同催化剂量对实验结果影响可知, 当甲醇钠与乙酸甲酯的摩尔比例为 0.02 时较适宜, 超过 0.02 后对转化率和选择性的变化较小, 而过多增加催化剂量将影响成本和后续分离难度。

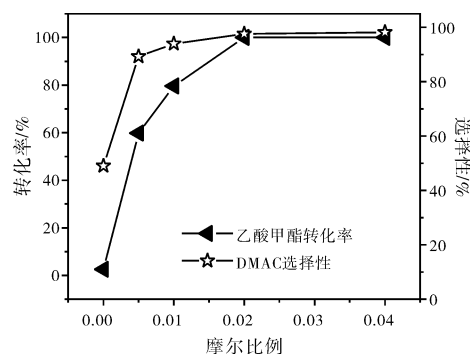


图 5 不同催化剂含量下的实验结果

Fig. 5 Experimental results with different catalyst contents

2.1.4 原料配比对实验结果的影响

按照类似方法配置物料和设定反应条件: 反应温度 140 °C, 停留时间 72 s, 反应压力为 1.5 MPa, $n(\text{甲醇钠}) : n(\text{乙酸甲酯}) = 0.02 : 1$, 通过改变样品 1, 样品 2 的流速, 改变二甲胺与乙酸甲酯的摩尔比例 (0.9 : 1, 1 : 1, 1.1 : 1, 1.2 : 1), 考察其对实验结果的影响, 取样进行气相分析, 结果见图 6。

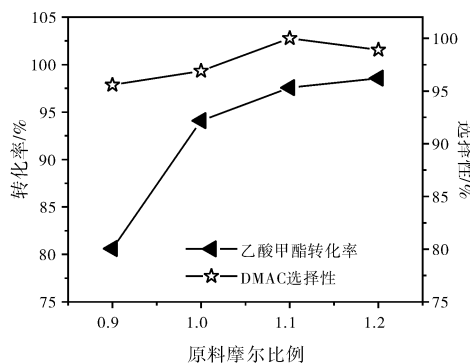


图 6 不同原料摩尔比例下的实验结果

Fig. 6 Experimental results with different material molar ratios

从图 6 可看出, 随着二甲胺与乙酸甲酯摩尔比例的增加, 乙酸甲酯转化率一直在上升, 增长速度先快后稳定不变, 从 80.61% 增加至 98.58%, 而 DMAC 选择性则是随着摩尔比例先增加, 后降低, 当摩尔比例在小于 1.1 时, DMAC 选择性最大 100%, 后再增加二甲胺量, 选择性稍微下降至 98.90%。从所得实验结果可以看见, 适当的增加二甲胺的含量有助于提高反应向正向进行, 过量增加二甲胺, 反而抑制反应进行, DMAC 选择性下降, 所以较佳原料配比为乙酸甲酯与二甲胺摩尔比例为 1 : 1.1。

2.2 间歇搅拌高压釜实验结果

根据微通道反应器模拟得出较佳的实验条件,在5 L高压釜进行乙酸甲酯甲醇溶液与无水二甲胺合成DMAC的实验。以乙酸甲酯甲醇为原料(其中乙酸甲酯质量分数为78.0%,甲醇质量分数为20.0%,四氢呋喃质量分数为2.0%),加入乙酸甲酯甲醇溶液1.967 kg,按照 $n(\text{甲醇钠}) : n(\text{乙酸甲酯}) = 0.02 : 1$ 加入甲醇钠粉末,搅拌溶解, $n(\text{乙酸甲酯}) : n(\text{二甲胺}) = 1 : 1.1$,将一定量的无水二甲胺打入高压釜,设定反应温度140℃,自然升压后若压力不够充入氮气平衡压力至1.5 MPa,对比不同反应时间取样气相分析,结果如表1所示。

表1 间歇反应釜不同反应时间下的实验结果

Table 1 Experimental results of batch reactor with different reaction time

| $n(\text{乙酸甲酯}) : n(\text{二甲胺})$ | 反应温度/℃ | 反应时间/h | 转化率/% | 选择性/% |
|----------------------------------|--------|--------|-------|-------|
| 1 : 1.1 | 140 | 1 | 60.3 | 76.5 |
| 1 : 1.1 | 140 | 2 | 69.6 | 85.9 |
| 1 : 1.1 | 140 | 3 | 80.8 | 90.2 |
| 1 : 1.1 | 140 | 4 | 95.6 | 96.2 |
| 1 : 1.1 | 140 | 5 | 97.1 | 94.4 |

从表1实验结果表明,以间歇高压釜为反应器,乙酸甲酯转化率与反应时间关系较大,反应时间越长,乙酸甲酯转化率越大,最高可达97.1%,而DMAC选择性随着反应时间的增加,先增加后下降,反应时间4 h时选择性最高是96.2%,而反应时间延长至5 h时,DMAC选择性下降至94.4%。通过对比间歇釜式反应器与微通道反应器内合成DMAC的实验结果,在工艺条件相似的情况下,若要达到相近的乙酸甲酯转化率和DMAC选择性,间歇反应器内反应时间是几小时,而微通道反应器内是几十秒,说明微通道反应器合成DMAC明显缩短反应时间。

3 结论

(1) 以聚四氢呋喃装置副产物乙酸甲酯甲醇溶液,无水二甲胺为原料,甲醇钠为催化剂,在微通道反应器内液-液均相合成DMAC。通过实验筛选获得较优的工艺条件和较佳实验结果,乙酸甲酯单程转化率97.5%,DMAC选择性达到100%。

(2) 与传统间歇高压釜工艺相比,微通道反应器内乙酸甲酯转化率和DMAC选择性更高,且明显缩短反应时间,可能与微通道反应器独特的传质、传热效果、无返混特点有关,也可能是与原料与催化剂在反应器内进行液-液均相反应有关。

参考文献

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [2] 祝显虹, 周安西, 罗年华, 等. N,N-二甲基乙酰胺促进的羧酸肉桂酯的合成及其促进机理[J]. 合成化学, 2017, 25(2): 112-120.
- [3] 王振刚, 沈立强, 王建琴, 等. 内凝固浴组成对聚醚酰亚胺中空纤维膜结构和性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2): 190-193.
- [4] 胡晓阳, 房玉庆, 栗彦娜, 等. 新型可溶性聚醚酰亚胺液晶垂直取向剂的合成[J]. 液晶与显示, 2010, 25(2): 192-195.
- [5] 王元瑞, 李亚丰, 贺岩峰, 等. 固载Pd配合物的二元Smectite介孔材料的合成及催化Heck反应的性能研究[J]. 分子催化, 2009, 23(6): 517-522.
- [6] 张晓阳. 乙酸与二甲胺合成N,N-二甲基乙酰胺的研究[J]. 化肥设计, 2006, 44(2): 15-17.
- [7] 谷杰, 王名贤, 陈文霆, 等. 微通道连续流反应器用于传统搅拌釜的工艺改造[J]. 现代化工, 2012, 32(3): 71-73, 75.
- [8] 上海试剂研究所. N,N-二甲基乙酰胺的连续化生产方法[P]. CN: 101328132B, 2013-12-25.
- [9] 梅惠. 钨氮配合物及其固载化催化剂在羰化反应中催化性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [10] 夏平. 二甲基乙酰胺合成技术与应用市场[J]. 当代化工研究, 2004(4): 23-28.
- [11] 刘婷, 张晓阳, 孙党莉. 乙酸甲酯胺化制N,N-二甲基乙酰胺的研究[J]. 甘肃石油和化工, 2004(4): 31-33.
- [12] 西南化工研究设计院有限公司. 一种液相制备N,N-二甲基乙酰胺的方法[P]. CN: 102807500B, 2014-04-23.
- [13] 巴斯福股份公司. 生产N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)的方法[P]. CN: 200580041700.4, 2005-12-03.
- [14] 西南化工研究设计院. 乙酸甲酯和二甲胺合成二甲基乙酰胺的工艺方法[P]. CN: 200410040535.8, 2004.8.26.
- [15] 严生虎, 沈卫, 张跃, 等. 微通道反应器内乙苯连续氧化反应工艺研究[J]. 现代化工, 2012, 32(4): 94-97.
- [16] Zhang F, Cerato-Noyerie C, Woehl P. Intensified Liquid Liquid Mass Transfer in Corning® Advanced-Flow™ Reactors[J]. CHEMICAL ENGINEERING TRANSCITION, 2011, 24: 1374-1396.
- [17] Nievesremacha, José M, Kulkami, et al. Hydrodynamics of Liquid-Liquid Dispersion in an Advanced-Flow Reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(50): 16251-16262.
- [18] Suranani S, Maralla Y, Gaikwad S M, et al. Process intensification using coming® advanced-flow™ reactor for continuous flow synthesis of biodiesel from fresh oil and used cooking oil[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 126(4): 62-73.
- [19] 严生虎, 韩玲玲, 沈卫, 等. 微通道中环己酮氧化合成ε-己内酯的连续流工艺[J]. 化工进展, 2014(11): 3061-3066.