



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-2284

微管反应器中硝基氯苯的连续合成

张晓啸, 尚振华, 张向京

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 芳香族化合物的硝化是快速、强放热反应, 采用连续硝化工艺可降低间歇操作可能引起的潜在风险。本文采用可视化方法和计算流体力学 (CFD) 模拟研究微管内流动状况的基础上, 在体积为 10mL 的微管反应器中进行了氯苯连续硝化反应, 探究了停留时间、温度、混酸比 (硝酸与硫酸的摩尔比)、相比 (硝酸与氯苯的摩尔比) 对反应转化率、收率、产物邻对比和选择性的影响。结果表明, 氯苯和混酸两相在内径为 1mm 的微通道内呈现出的 Taylor 流流型可以强化传质传热的效率, 提高宏观反应速率。在停留时间为 8min、温度 80°C、混酸比=1:1.5、相比=1:1 时, 产物中邻对比在 0.7~0.8 之间, 氯苯单程转化率为 81.24%, 一硝基氯苯的选择性为 93.77%。采用连续硝化后, 反应停留时间大幅降低, 一硝基氯苯的邻对比明显提高。相比于传统釜式工艺, 微管反应器内连续硝化更加安全、高效。

关键词: 氯苯硝化; 微管反应器; 连续流动; 硝基氯苯

中图分类号: TQ246.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2022) 09-5022-07

Continuous flow synthesis of nitrochlorobenzene in microtubular reactor

ZHANG Xiaoxiao, SHANG Zhenhua, ZHANG Xiangjing

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China)

Abstract: The nitration of aromatic compounds is a rapid and strong exothermic reaction, and continuous process can reduce the potential risk caused by batch operations. The continuous nitration of chlorobenzene was carried out in a 10mL microtubular reactor on basis of the flow condition study by the visualization method and computational fluid dynamics (CFD) simulation. Some effects on the reaction conversion, yield, *o*-/*p*-nitrochlorobenzene ratio and selectivity were investigated, such as the residence time, temperature, mixed acid ratio (the molar ratio of nitric acid to sulfuric acid) and phase ratio (the molar ratio of nitric acid to chlorobenzene). The results showed that the chlorobenzene and mixed acid phases in a microchannel with an inner diameter of 1mm exhibited the Taylor flow pattern, which can enhance the efficiency of mass and heat transfer, leading to increase the macro reaction rate. When the residence time was 8min, the temperature was 80°C, the mixed acid ratio was 1:1.5 and the molar ratio of nitric acid to chlorobenzene was 1:1, the ratio of *o*-/*p*-nitrochlorobenzene was between 0.7—0.8, the single-pass conversion of chlorobenzene was 81.24% and the selectivity of mononitrochlorobenzene was 93.77%. The continuous nitrification can greatly shorten the residence time and significantly improve the

收稿日期: 2021-11-08; 修改稿日期: 2021-12-26。

基金项目: 河北省重点研发计划 (20311201D)。

第一作者: 张晓啸 (1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为制药工程。E-mail: zxx5496@163.com。

通信作者: 张向京, 教授, 博士生导师, 研究方向为反应工程。E-mail: hebustzhangxj@163.com。

引用本文: 张晓啸, 尚振华, 张向京. 微管反应器中硝基氯苯的连续合成[J]. 化工进展, 2022, 41(9): 5022-5028.

Citation: ZHANG Xiaoxiao, SHANG Zhenhua, ZHANG Xiangjing. Continuous flow synthesis of nitrochlorobenzene in microtubular reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(9): 5022-5028.

o-/*p*-nitrochlorobenzene ratio. Compared with conventional kettle process, the continuous nitration of chlorobenzene in microtubular reactor was safer and more efficient.

Keywords: chlorobenzene nitration; microtubular reactor; continuous flow; nitrochlorobenzene

芳香族化合物的硝化是强放热过程，热效应一般在73~253kJ/mol之间^[1]。硝基氯苯作为典型的硝化产物，在染料、农药、医药、橡胶助剂、工程塑料等众多领域应用广泛。传统的生产方式多为间歇釜式生产，经氯苯混酸硝化得到，产物硝基氯苯的邻对位产物含量相对固定（约为0.5）。间歇硝化为防止反应器内飞温导致的反应失控，常采用硝化剂缓慢滴加的方法，从而造成生产周期过长，耗费大量人力，操作环境差且存在爆炸风险。

近年来，氯苯硝化的研究主要集中在通过选择新型催化剂、开发新工艺来提高对位产品的收率方面^[2-4]。但随着邻位产物下游产业链的延长，两种异构体的市场价格已不相上下，人们将更多的关注点转移到如何强化反应以提高生产效率方面^[5]。Cox等^[6]的研究表明，氯苯硝化本征速率为快速反应，而在接近工业条件的硝酸浓度下，宏观速率的控制步骤主要是传递过程，在釜式反应器中通过提高搅拌速度可提高宏观反应速率，这说明两相间的传递过程影响了宏观反应速率。而Ghosh课题组^[7]通过对浓硫酸中氯苯的传质研究也表明，传质系数随搅拌速度和温度的升高而增大，这是与Cox等的结果相吻合的。除传质外，从控制体系温升的角度，大体积反应器较小的比传热面积也限制了热量移除速度，反应物料需缓慢加入，导致反应时间延长。Veretennikov等^[8]在两个串联釜式反应器中对氯苯的连续硝化进行了研究，发现在用75%~97%的硝酸硝化时硝基氯苯的收率均在97.5%以上。但为了提高转化率，他们采用的相比为2.5，反应后剩余大量废酸需要处理；为避免温升过高带来的危险，反应的停留时间控制在45min以上。Kulkarni^[1]在总结各类硝化反应特点时指出，欲在连续硝化装置中将小时级反应缩短到分钟级，其单位体积的换热面积将达到300~2540m²/m³，对应的通道尺寸不应超过1.6~13mm。

微反应器流体通道尺寸小（10~400μm），相比于釜式反应器有着更大的比传热面积，具有优良的传质传热性能，可以精准地控制反应温度和停留时间^[9]，体积传质系数比釜式反应器高出2~3个数量级^[10]。余武斌等^[11]在φ400μm的连续微通道内得出了氯苯硝化的较优工艺条件，但由于停留时间较

短，氯苯转化率只有73.8%。此外，微反应器的放大一般采用数倍放大，设备制造和控制成本均较高^[12]。若将通道尺寸扩展到毫米级，则可与传统反应器一样实现尺度放大（如列管或套管）^[13]。基于反应器放大的需求，在内径为1mm的微管式反应器内对氯苯进行了连续流动硝化，研究了温度、混酸比（硝酸与硫酸的摩尔比）、相比（硝酸与氯苯的摩尔比）对反应的影响，优化了工艺参数。

1 实验

1.1 实验原理

氯苯硝化反应是典型的芳香烃亲电取代反应，其宏观反应历程可用图1表述。

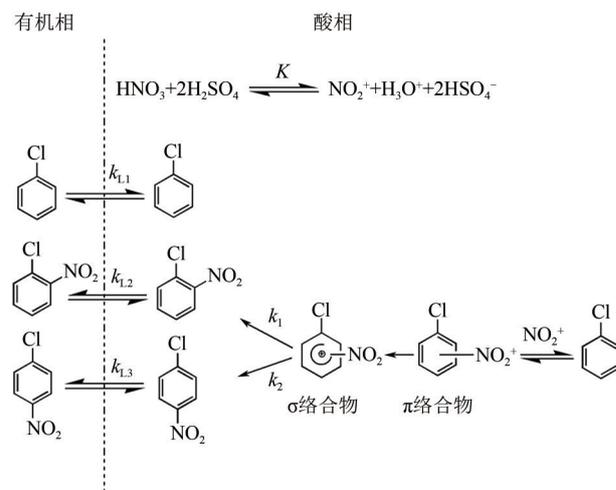


图1 氯苯硝化宏观反应历程

工业条件下的混酸硝化氯苯为非均相反应。硝酸在浓硫酸的催化下生成硝酰阳离子NO₂⁺，氯苯从有机相传递到酸相中与NO₂⁺发生亲电取代反应，硝酰阳离子NO₂⁺进攻氯苯，与离域电子发生作用，产生π络合物，然后π络合物失去两个电子，生成σ络合物，最后σ络合物去质子化生成硝基氯苯，生成的硝基氯苯从酸相再返回到有机相中。在反应过程中，两相间的传质速率严重限制着宏观反应速率。因此，可以通过增强两相间传质来强化反应的进行。另外，硝化体系内硝酸的氧化、硝酸的分解、氯苯的二硝化反应等副反应共存，因此对温度控制要求很高。釜式反应器比传热面积小，传热性

能差, 这严重限制了生产效率的提高。而微管反应器优良的传热性能刚好可以解决这一难题。因此, 从传质传热角度而言, 在微管反应器中进行氯苯硝化反应比传统釜式反应器更具有优势。

1.2 材料与方法

1.2.1 材料

氯苯 (AR, 质量分数 99%); 浓硫酸 (AR, 质量分数 98%); 硝酸 (AR, 质量分数 65%~68%); 硝基苯 (分析纯)。

气相色谱仪 (安捷伦 GC-7890); 质谱仪 (安捷伦 MC-5977B); Vapourtec 流动合成仪 (微管反应器, 反应管内径为 1mm, 体积为 10mL)

1.2.2 实验流程

实验流程如图 2 所示。

首先在连续流动合成仪控制面板上设定好混酸、氯苯的流速和反应温度, 待温度稳定后, 开启混酸与氯苯计量泵, 使两股物料在 T 形混合器中混合后进入反应管中进行硝化反应。反应稳定后将反应混合物通入二氯甲烷中开始取样并计时。到达设定的事件后停止取样, 并将样品转移到分液漏斗中进行分液、洗涤。最后取有机相进行定量分析并计算反应转化率和各产物的收率。

1.3 分析方法

萃取产物采用气相色谱仪 (安捷伦 GC-7890)-质谱仪 (安捷伦 MC-5977B) 联用进行定性分析, 色谱条件为: HP-5 毛细管柱 (30m×0.25mm); N₂ 载气 (纯度>99.999%); 柱头压 165.95kPa; H₂ 流

速度 30mL/min, 空气流速 400mL/min。分流进样, 分流比为 10:1。进样体积 0.2μL; 进样口温度 300℃。色谱柱升温程序: 80℃ (保持 2min), 以 15℃/min 的速率升温至 300℃ (保持 5min)。质谱条件为: 离子源为电子轰击电离 (EI) 源, 离子源温度 230℃, 四级杆温度 150℃, 溶剂延迟 2min。

定量分析采用安捷伦 GC-7890 气相色谱进行分析, 火焰离子化检测器 (FID), 定量方法为内标法, 选取硝基苯作为内标物。色谱条件与定性分析色谱条件相同。

2 结果与讨论

2.1 微管内两相流型

通道尺寸的减小导致流体在反应器内的流动情况发生很大的变化, Al-Azzawi 和 Etmnan 等^[14-15]的工作表明, 如果非均相体系中两相呈 Taylor 流流型, 则可极大地促进传质的进行。通过可视化实验以及在内径为 1mm 微管反应器中进行计算流体力学 (CFD) 模拟, 探究了氯苯和混酸在微管反应器内的流动和混合情况, 其结果如图 3 所示。

图 3(a) 表明, 在本实验采用的内径为 1mm 的微管反应器中, 氯苯和混酸两相呈现出 Taylor 流流动, 氯苯与混酸的交替出现, 使两相接触面积增加, 从而增强了相间传质。图 3(b) 显示两相液塞中存在着内循环, 使得两相界面连续不断地更新, 增强了两相径向传质。Sharikov 等^[16]的研究表明, 氯苯采用不同浓度硝酸硝化时的反应热为 141~154kJ/mol,

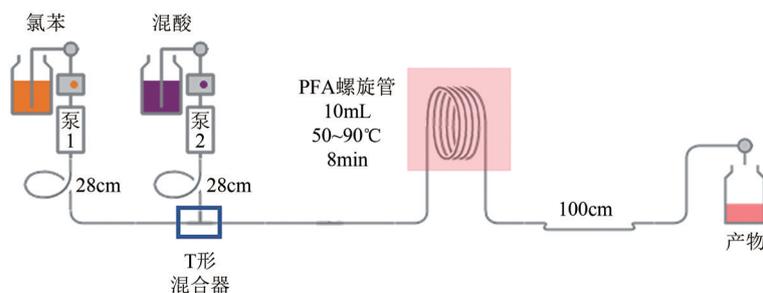


图2 实验流程

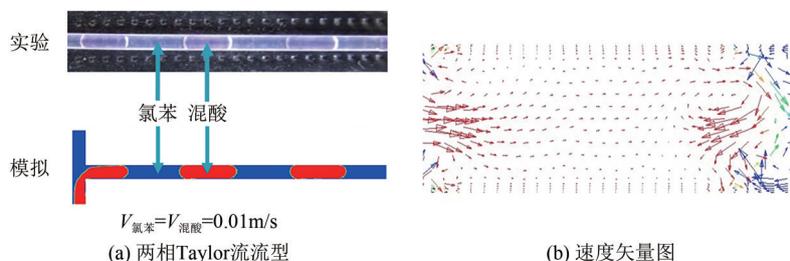


图3 微管内两相流动状况

介于73~253kJ/mol之间，选择内径为1mm的微管反应器，也满足传热面积所要求的通道尺寸不大于1.6~13mm的范围。

2.2 停留时间的确定

首先，在反应温度为80℃、相比为1.1:1、混酸比为1:2的条件下，通过改变停留时间，探究其对反应的影响，结果如图4所示。

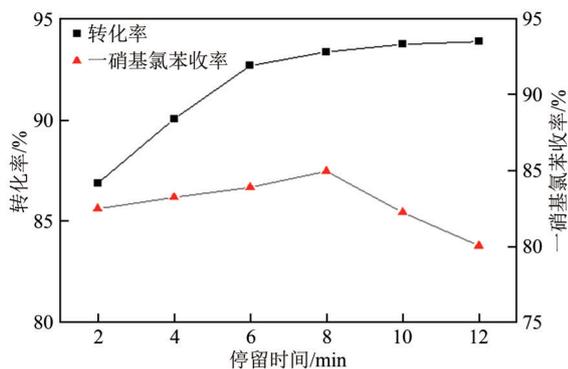


图4 停留时间对反应的影响

从图4中可以看出，随着停留时间的增加，硝化反应的转化率逐渐增加，从6min开始转化率的增长速率开始减缓，其原因在于随着反应的进行，硝酰阳离子 NO_2^+ 浓度逐渐降低，同时反应生成的水返回到酸相后也会加剧 NO_2^+ 浓度的下降；一硝基氯苯的收率随着停留时间的增加先增加再减少，在8min处达到最大值。

对停留时间10min的反应混合物物质谱定性分析(图5)表明，此时的反应混合物中除未反应的氯苯和主产物一硝基氯苯外，还存在二硝化副产物2,4-二硝基氯苯。这是由于停留时间高于8min后，一硝基氯苯进一步硝化成二硝基氯苯的速率会大于其生成速率，导致二硝化产物增多。停留时间从6~8min，虽然转化率增长缓慢，但一硝基氯苯的收率一直在增加。综合考虑，选择停留时间为8min，此值小于Veretennikov等^[8]在连续釜式反应器中采用的停留时间，也远小于工业间歇釜中的反应时间^[17]，说明微管反应器中呈现的Taylor流型极大地强化了传质传热的进行，促进了宏观反应速率。

2.3 相比、混酸比对反应的影响

实验中，固定停留时间8min，反应温度为80℃，通过改变相比、混酸比，考察其对反应的影响，结果如图6、图7所示。

图6(a)、(b)显示，随着硝酸用量的增加，氯苯

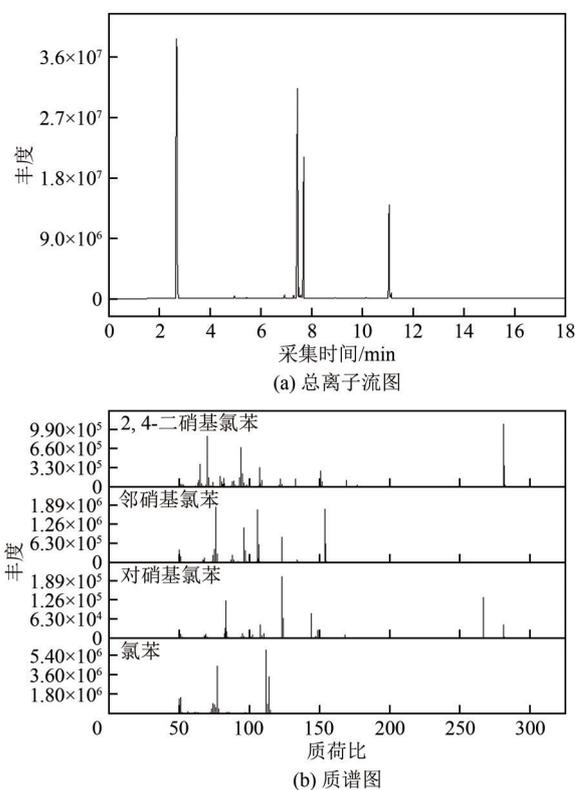


图5 反应混合的总离子流图和各物质质谱图

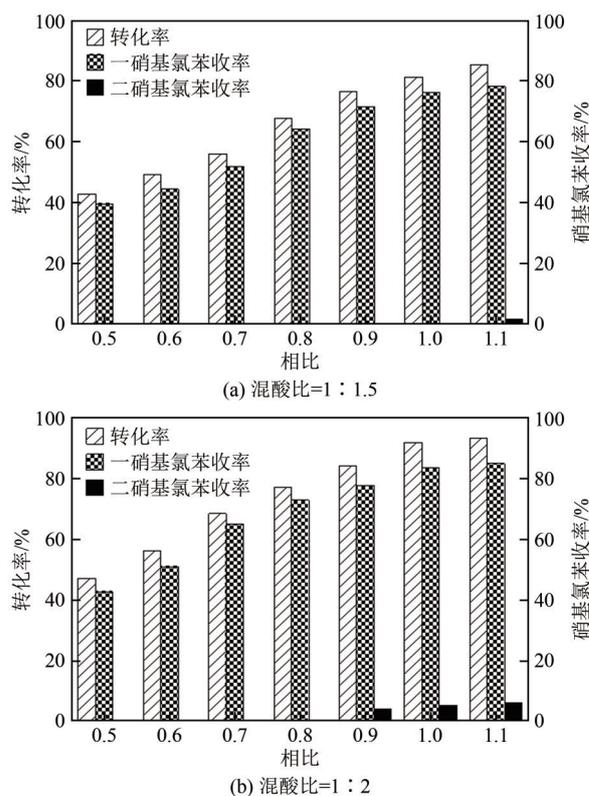


图6 相比对转化率、收率的影响

转化率、一硝化产物收率均逐渐增加，说明硝酸用量的增加有利于反应的进行；在相同的相比下，混

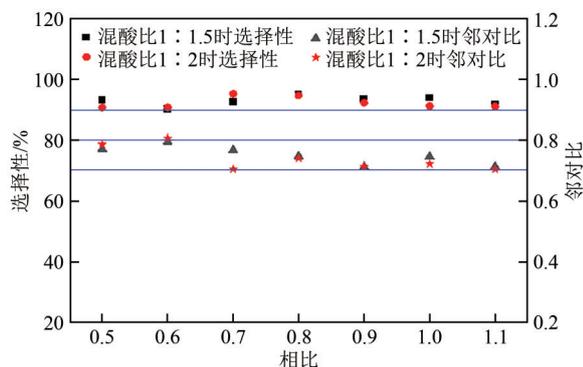


图7 相比对邻对比和选择性的影响

酸比为1:2情况下的氯苯转化率、一硝化产物收率、总收率均高于混酸比为1:1.5,说明硫酸用量的增加有利于硝酰阳离子生成,加快了反应速率。另外混酸比越高,生成二硝基氯苯所需的相比越低,在混酸比为1:1.5的情况下,相比高于1才会生成二硝基氯苯,而在混酸比为1:2的情况下,相比只需高于0.8。综合考虑,在氯苯转化率尽可能高、又没有二硝化产物生成的情况下,选择相比=1:1、混酸比=1:1.5。

图7显示随着硝酸的增加,一硝基氯苯的邻对比没有明显的变化,在0.7~0.8之间波动,而釜式反应器中一硝基氯苯的邻对比在0.5左右,所以在

微反应器中更有利于邻硝基氯苯的生成。原因在于微反应器通道尺寸减少,传递过程加强,削弱了氯苯硝化反应中的位阻效应,提高了邻硝基氯苯的选择性^[1];一硝基氯苯的选择性随硝酸和硫酸用量的增加没有明显变化,均高于90%。

2.4 温度对反应的影响

反应温度作为既影响硝化反应速率又影响产物选择性的因素,对与氯苯硝化过程尤为重要。前期探究中反应温度过高或过低都会对反应产生不利影响,当温度低于40℃时,反应器内会有固体析出,堵塞通道,使反应器内压力迅速升高;若温度高于90℃后,反应器内有气体产生,硝酸分解严重。所以本实验在50~90℃的温度范围内进行实验。固定反应器为10mL,分别在混酸比为1:1.5和1:2的条件下探究了不同温度下氯苯硝化的反应情况,结果如图8、图9所示。

如图8(a)、(b)所示,氯苯转化率、一硝基氯苯收率随温度升高而逐渐增加,表明适当升温有利于反应进行。相比为1:1时,从80℃升高到90℃,一硝基氯苯收率有所下降,原因在于温度高于80℃后,二硝化反应速率迅速增加,二硝化产物大量生成。从80~90℃氯苯转化率有所增加,但增长速率缓慢;图8(c)所示一硝基氯苯邻对比随温度增加没

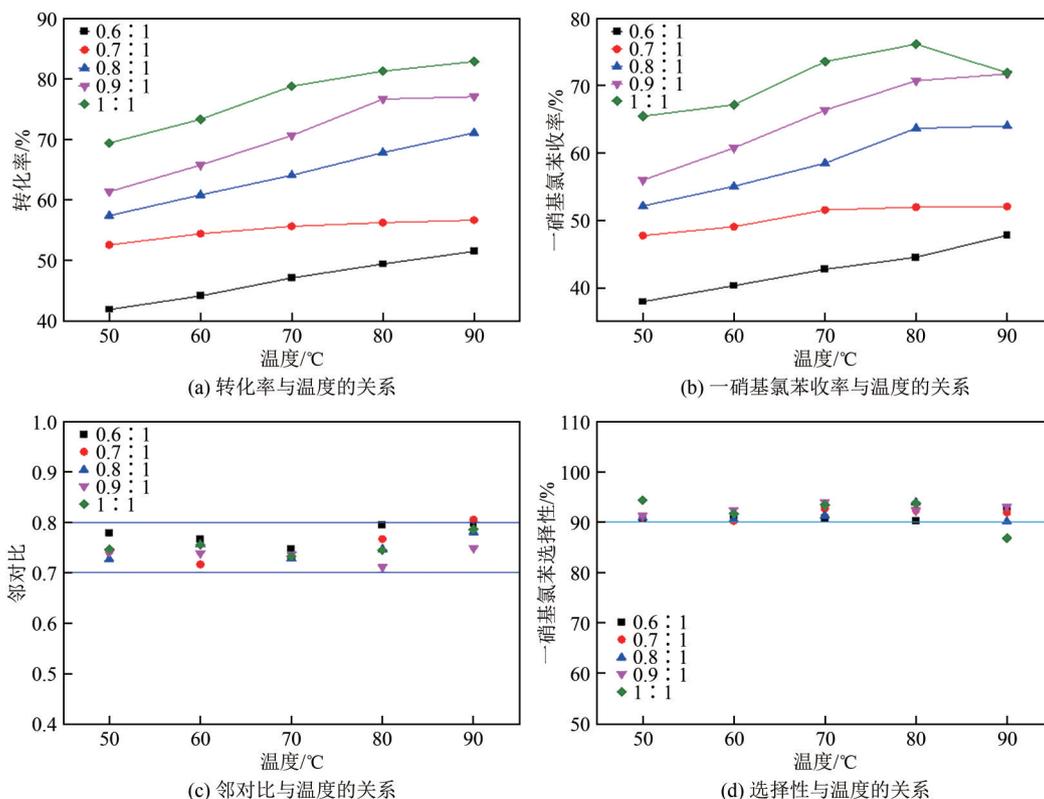


图8 混酸比1:1.5时温度对反应结果的影响

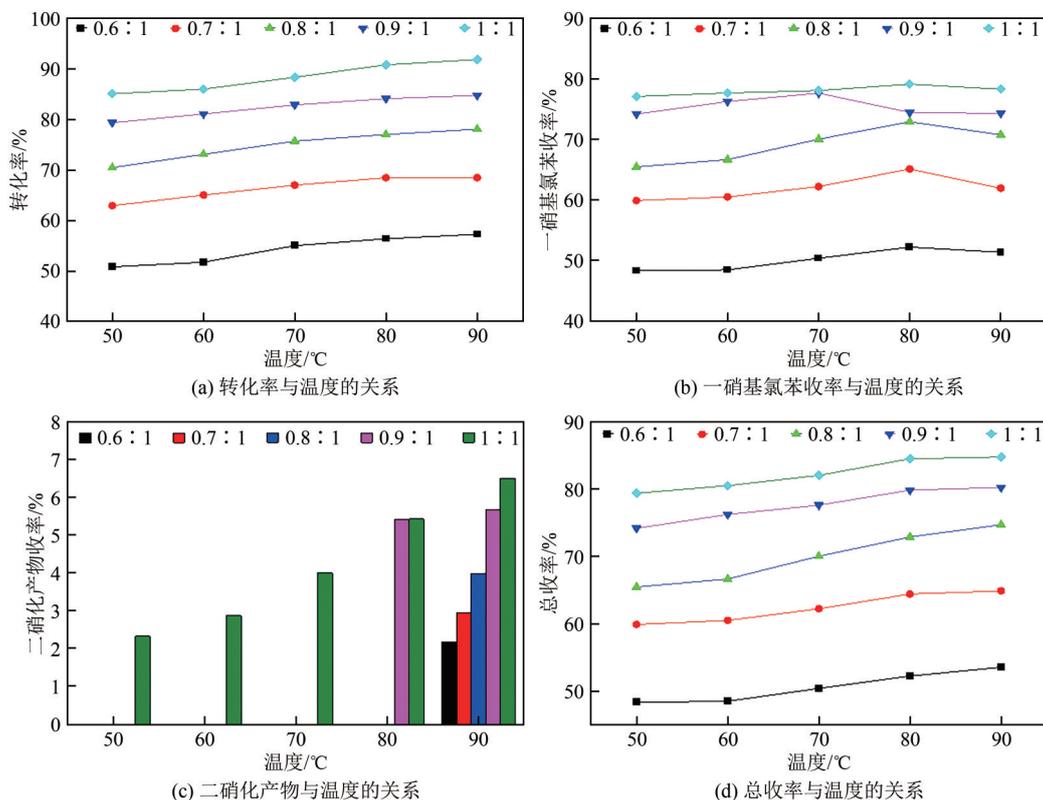


图9 混酸比1:2时温度对反应结果的影响

有明显变化,在0.7~0.8之间波动;图8(d)显示一硝基氯苯的选择性随温度升高没有明显变化,但一硝基氯苯的选择性均高于90%。综合考虑反应温度定为80°C较适宜。

如图9(a)、(d)所示,氯苯转化率、总收率随温度升高逐渐增加。图9(b)显示一硝基氯苯的收率随温度先升高后降低,原因在于在80°C后有二硝化产物生成,导致一硝基氯苯收率下降。温度对一硝基氯苯邻对比的影响依旧在0.7~0.8之间波动,与温度没有明显的相关性;如图9(c)所示,二硝基氯苯的生成与温度和相比有着紧密的联系,当温度高于80°C后,无论硝酸用量多少,都会有二硝化产物生成;若相比为1:1时,从50~90°C,一直有二硝基氯苯生成且逐渐增加,导致一硝基氯苯的选择性下降。

3 结论

(1) 探究了微管反应器中氯苯的混酸硝化反应,研究了相比、混酸比、温度对氯苯转化率、产物收率、一硝基氯苯邻对比和选择性的影响,并确定了最佳工艺参数:停留时间8min、相比=1:1、混酸比=1:1.5、温度80°C,氯苯单程转化率为81.24%,一硝基氯苯的选择性为93.77%。

(2) 微管反应器中一硝基氯苯的邻对比不受温度、相比等影响,在0.7~0.8之间,说明微反应器中邻硝基氯苯的选择性升高,原因在于微反应器的通道尺寸减少,降低了氯苯硝化过程的位阻效应。

参考文献

- [1] KULKARNI Amol A. Continuous flow nitration in miniaturized devices [J]. Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2014, 10: 405-424.
- [2] DENG Renjie, YOU Kuiyi, NI Wenjin, et al. Low-temperature and highly efficient liquid-phase catalytic nitration of chlorobenzene with NO_2 : remarkably improving the *para*-selectivity in $\text{O}_2\text{-Ac}_2\text{O-HB}$ composite system[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 594: 117468.
- [3] KUBA M G, PRINS R, PIRNGRUBER G D. Batch and continuous nitration of toluene and chlorobenzene with acetyl nitrate over zeolite beta[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 333(1): 24-29.
- [4] ZHANG Cun, YU Meijing, PAN Xiaoyu, et al. Regioselective mononitration of chlorobenzene using caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquids[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 383/384: 101-105.
- [5] WISS Jacques, FLEURY Christian, FUCHS Vincent. Modelling and optimization of semi-batch and continuous nitration of chlorobenzene from safety and technical viewpoints[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 1995, 8(4): 205-213.
- [6] COX P R, STRACHAN A N. Two phase nitration of chlorobenzene[J]. Chemical Engineering Science, 1971, 26(7): 1013-1018.
- [7] RAVIKUMAR BANDARU S V, GHOSH Pallab. Mass transfer of chlorobenzene in concentrated sulfuric acid[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2011, 54(11/12): 2245-2252.
- [8] VERETENNIKOV E A, LEBEDEV B A, TSELINSKII I V. Nitration of

- chlorobenzene with nitric acid in a continuous installation[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2001, 74(11): 1872-1876.
- [9] 姜圣坤, 韩博, 赵鑫, 等. 微通道反应器中甲苯过量连续绝热硝化制备单硝基甲苯[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 2910-2914.
- JIANG Shengkun, HAN Bo, ZHAO Xin. Preparation of mononitrotoluene by continuous adiabatic nitration of excess toluene in microreactor[J]. Chemicals Industry and Engineering Progress, 2022, 41(6): 2910-2914.
- [10] MA Daofan, ZHU Chunying, FU Taotao, et al. An effective hybrid solvent of MEA/DEEA for CO₂ absorption and its mass transfer performance in microreactor[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116795.
- [11] 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.
- YU Wubin, GAO Jianrong, LI Yujin, et al. Study on the nitration of chlorobenzene in microreactor[J]. Fine Chemicals, 2010, 27(1): 97-100.
- [12] ZHANG J S, WANG K, TEIXEIRA A R, et al. Design and scaling up of microchemical systems: a review[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2017, 8: 285-305.
- [13] WANG Xiaoda, WANG Yongming, LI Fan, et al. Scale-up of microreactor: effects of hydrodynamic diameter on liquid-liquid flow and mass transfer[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 226: 115838.
- [14] AL-AZZAWI Marwah, MJALLI Farouq S, HUSAIN Afzal, et al. A review on the hydrodynamics of the liquid-liquid two-phase flow in the microchannels[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(14): 5049-5075.
- [15] ETMINAN Amin, MUZYCHKA Yuri S, POPE Kevin. A review on the hydrodynamics of Taylor flow in microchannels: experimental and computational studies[J]. Processes, 2021, 9(5): 870.
- [16] SHARIKOV F Y, SHARIKOV Y V, BELOKHVOSTOV V M, et al. A calorimetric study of the kinetics of chlorobenzene mononitration with nitric acid[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2001, 74(11): 1877-1879.
- [17] 金范龙, 包力, 戴传波, 等. 氯苯硝化工艺条件的研究[J]. 吉林化工学院学报, 1997, 14(3): 24-26.
- JIN Fanlong, BAO Li, DAI Chuanbo, et al. On the technological conditions of nitration of chlorobenzene[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 1997, 14(3): 24-26.