

引用格式: 主凯,倪泽雨,黄益平,等.连续流微反应器内蒽醌硝化反应规律研究[J].石油化工高等学校学报,2024,37(1):11-15.
ZHU Kai, NI Zeyu, HUANG Yiping, et al. Study on the Continuous-Flow Nitration Process of Anthraquinone in Microreactor[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2024, 37(1):11-15.

连续流微反应器内蒽醌硝化反应规律研究

主 凯¹, 倪泽雨¹, 黄益平¹, 黄晶晶¹, 蔡 磊², 周 峰², 胡 猛¹

(1. 中建安装集团有限公司, 江苏 南京 210023; 2. 淮阴工学院 化工学院, 江苏 淮安 223003)

摘 要: 蒽醌类染料是染料行业用量仅次于偶氮染料的第二大类染料,通过蒽醌硝化反应制备的确基蒽醌是合成各类蒽醌类染料的重要原料之一。采用热质传递性能优异的微反应器,研究了蒽醌连续硝化反应过程中反应温度、蒽醌体积流量、 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 、蒽醌浓度、停留时间及硫酸质量分数等关键工艺参数对蒽醌硝化反应的影响。结果表明,在蒽醌硝化反应过程中,一硝化和二硝化反应竞争显著;调节过程工艺参数,在促进蒽醌转化率的同时,会显著影响一硝化和二硝化产物的比例。充分利用微反应器的优势精确调控过程参数,是提高单一硝化产物选择性的有效措施。

关键词: 微反应器; 蒽醌; 1-硝基蒽醌; 硝化

中图分类号: TQ61 **文献标志码:** A **doi:**10.12422/j.issn.1006-396X.2024.01.002

Study on the Continuous-Flow Nitration Process of Anthraquinone in Microreactor

ZHU Kai¹, NI Zeyu¹, HUANG Yiping¹, HUANG Jingjing¹, CAI Lei², ZHOU Feng², HU Meng¹

(1. China Construction Industrial & Energy Engineering Group Co., Ltd., Nanjing Jiangsu 210023, China;

2. Faculty of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an Jiangsu 223003, China)

Abstract: Anthraquinone dyes are the second most significant dyes in the dye industry after azo dyes. Nitroanthraquinone prepared by the nitration of anthraquinone, is one of the important raw materials for the synthesis of various types of anthraquinone dyes. In this study, a microreactor with excellent heat and mass transfer properties was utilized to investigate the continuous-flow nitration process of anthraquinone. The effects of key process parameters such as reaction temperature, volume flow rate, molar ratio of nitric acid to anthraquinone, anthraquinone concentration, residence time, and sulfuric acid intensity on the nitration process were examined. The results showed that the competition between mono- and di-nitrification reactions during anthraquinone nitration was significant, and the adjustment of process parameters would significantly affect the ratio of mono- and di-nitrification products while promoting the conversion rate of anthraquinone. The full use of the advantages of microreactors to precisely regulate the process parameters is an effective measure to improve the selectivity of the target nitration product.

Keywords: Microreactor; Anthraquinone; 1-Nitroanthraquinone; Nitration

蒽醌类染料是用量仅次于偶氮染料的第二大类染料,通常用于需要极端性能和色牢度、特殊颜色的场合^[1]。通过蒽醌硝化反应制备的确基蒽醌是生产各类蒽醌类染料的重要原料之一,但蒽醌的硝化反应路径较多,反应过程中一硝化和二硝化反应同时发生,会生成2种一硝化异构体和6种二硝化异构体,单一硝化产物的选择性较低^[2],因此必须经过繁琐的分离纯化步骤才能获得单一的硝化产物。

硝化反应是工业中最古老的反应之一,且工业上已有蒽醌硝化反应的成熟方法。但是,由于其反应路径复杂,且传统釜式硝化反应存在固有缺陷,对蒽醌硝化反应过程规律的研究仍然有限。

硝化反应是反应速率较快且强放热的过程,釜式滴加方式是当前硝化反应的常规操作。但是,釜式反应器热质传递能力相对低效、持液量高,导致不易对硝化反应过程进行有效调控。微反应技术

收稿日期:2023-09-05 修回日期:2023-12-09

基金项目:中建股份科技研发项目(CSCEC-2021-Z-51);建设系统科技计划项目(Ks2253)。

第一作者:主凯(1989-),男,博士,高级工程师,从事微反应技术应用方面的研究;E-mail:zkhhit@163.com。

通信作者:黄益平(1985-),男,博士,高级工程师,从事精细化工应用方面的研究;E-mail:huangyp@163.com。

已经在合成化学中得到广泛的研究^[3-7],为实现安全可控的硝化反应工艺开发及反应规律的有效探索提供了良好契机。以微尺度为特征的微反应技术有效利用了反应器内比表面积高的优势,可实现良好的热质传递及过程参数的精确调控,反应过程易于放大且可实现本质安全^[8-9],因而具有解决当前化工生产过程中存在的安全风险高、能耗大、反应效率低、环境污染重等问题的潜力^[10-11]。

近年来,微反应技术已被广泛应用于硝化反应过程的开发及硝化反应行为的研究。D.RUSSO等^[12]详细研究了混酸硝化苯甲醛反应的过程,并对实验室规模间歇反应器和商业微型反应器性能进行了系统比较。结果表明,在苯甲醛硝化反应中采用具有嵌入式静态混合器的微反应器的反应结果优于按比例放大的间歇反应器,产物收率可达到在动力学控制的理论极限值。A.M.YANG等^[13]以硝硫混酸为硝化试剂,研究了甲苯在连续流微反应器中的硝化特性,为染料中间体的合成提供了一种安全有效的方法。S.F.LI等^[14]开发了一种在液滴微反应器中用混酸进行连续流芳香族硝化的方法,系统考察了关键操作参数对硝化反应的影响,并在连续流条件下建立了表观和本征反应速率常数的拟均相动力学模型。Y.J.CUI等^[15]针对硝酸在硫酸水溶液中的平衡过程,提出了一种新的估算方法;由硝鎇离子浓度和活化能参数计算了反应速率常数,利用微反应技术实验研究了氯苯混酸硝化反应的动力学行为,建立了预测硝化反应速率常数的通用模型。W.Y.ZHAO等^[16]在微反应器中将苯硝化反应和单硝基苯硝化反应串联,开发了两步连续流硝化反应过程,整个过程几乎不消耗硫酸且在最佳条件下可获得大于99.0%的二硝基苯收率和大于91.0%的间二硝基苯

选择性,连续微反应器的产率是传统间歇反应器的800倍。S.GUO等^[17]将被动式微反应器用于硝化反应,成功改善了混酸硝化反应体系的混合、传质和反应性能;讨论了三氟甲苯的硝化反应动力学过程特征并获得了相关动力学数据。

本文以蒽醌为底物、经典的硝硫混酸为硝化试剂,研究了连续流条件下硝化反应过程的反应特性,系统考察并讨论了反应温度、蒽醌体积流量、 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 、蒽醌浓度、停留时间、硫酸质量分数等参数对硝化反应的影响规律,以期为后续蒽醌在微反应器中的连续硝化反应工艺开发提供参考依据。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:蒽醌、N-甲基吡咯烷酮、 NaHCO_3 ,分析纯,上海毕得医药科技股份有限公司;浓硫酸(质量分数为95.0%~98.0%),分析纯,南京奥佳化工有限公司;浓硝酸(质量分数为65.0%~68.0%),分析纯,南京化学试剂股份有限公司;1-硝基蒽醌,分析纯,上海笛柏生物科技有限公司;1,8-二硝基蒽醌,分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司;甲醇,HPLC,上海玻尔化学试剂有限公司。

仪器:AUY220电子天平,日本岛津公司;2PB-1040Ⅸ平流泵,北京星达科技发展有限公司;DHC-3005-AW恒温水浴,杭州齐威仪器有限公司;TG16-W离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;Eclassical 3100高效液相色谱仪,大连依利特分析仪器有限公司。

1.2 实验流程

基于毛细管式微反应器构建了蒽醌硝化反应连续流反应系统,如图1所示。

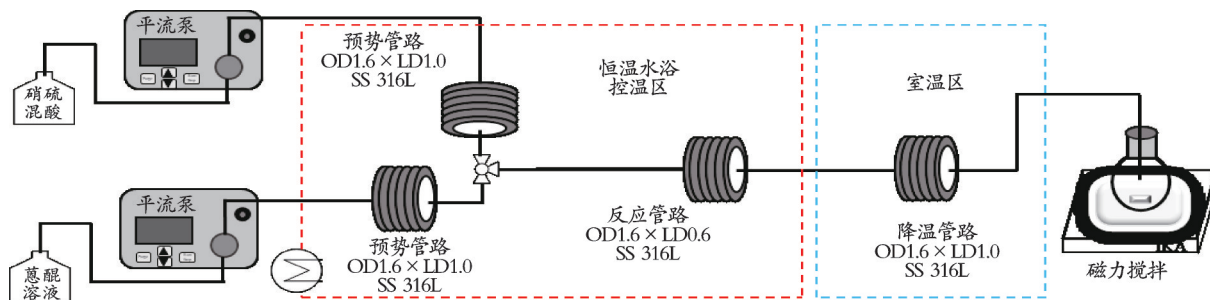


图1 实验流程图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

以浓硫酸为溶剂配制一定浓度的蒽醌溶液与硝硫混酸溶液,分别通过活塞平流泵输送至预热盘管,经预热盘管预热到设定反应温度后通过T型混合方式实现有效混合;混合后的反应液进入毛细管式微反应器进行硝化反应,用大量去离子水稀释出

口处反应液以淬灭反应,再用饱和 NaHCO_3 除酸,并调节终止液至中性;通过离心机(转速为13 000 r/min,离心时间为10 min)离心分离获得固体;以N-甲基吡咯烷酮为溶剂定容后,通过高效液相色谱仪定量分析固体中蒽醌、1-硝基蒽醌及1,8-二硝基蒽

醌的浓度。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

在停留时间为 12.0 min、 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 为 2.0、蒽醌浓度为 0.2 mol/L、硫酸质量分数(硝硫混酸中硫酸的质量分数,下同)为 95.0% 的条件下,考察了反应温度对蒽醌转化率、1-硝基蒽醌(目标产物)收率、1,8-二硝基蒽醌(重要副产物)收率、1-硝基蒽醌选择性的影响规律,结果如图 2 所示。由图 2 可知,当反应温度由 20 °C 增加到 70 °C 时,蒽醌转化率从 3.7% 升高到 79.0%,增加幅度显著,可见反应温度可有效促进硝化反应的进行;随着反应温度的升高,1-硝基蒽醌的收率呈先增加后降低的趋势,而 1,8-二硝基蒽醌收率逐渐增大。以上结果表明,在硝化反应过程中升高反应温度可以加速硝化反应的进行,但同时也容易加剧生成二硝化产物的反应。因此,反应温度需要控制在一定范围,以有效调控一硝化和二硝化反应的发生程度。

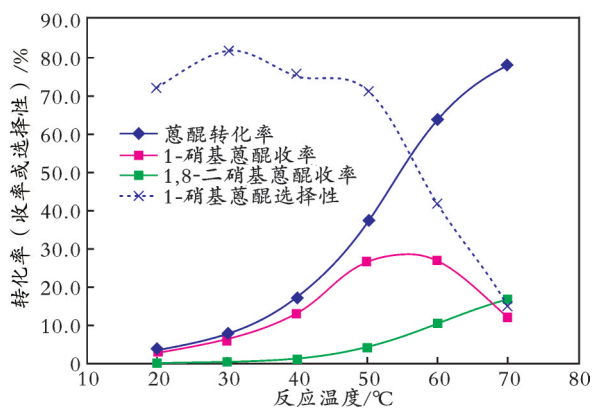


图2 反应温度对蒽醌硝化反应的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on the nitration of anthraquinone in microreactor

2.2 蒽醌体积流量的影响

在连续流硝化反应过程中,控制管长一定,蒽醌体积流量的变化会改变反应停留时间和反应体系中各反应物的混合效果。在反应温度为 60 °C、停留时间为 5.6~12.0 min、 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 为 2.0、蒽醌浓度为 0.2 mol/L、硫酸质量分数为 95.0% 的条件下,考察了蒽醌体积流量对蒽醌转化率、1-硝基蒽醌收率、1,8-二硝基蒽醌收率、1-硝基蒽醌选择性的影响规律,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着蒽醌体积流量的增加,蒽醌转化率从 65.4% 降低到 44.2%,虽然蒽醌体积流量的增加可改善硝化反应过程中各反应物的混合效果,促进蒽醌转化率,但是蒽醌体积流量变化带来的停留时间的改变对蒽醌转化率的影响更为显著;随着蒽醌体积流量的增

加,1-硝基蒽醌选择性增加,1,8-二硝基蒽醌收率减少。由此可见,硝化反应过程中需要选择合适的蒽醌流量以确保蒽醌有效转化的同时保持较高的目标产物选择性。

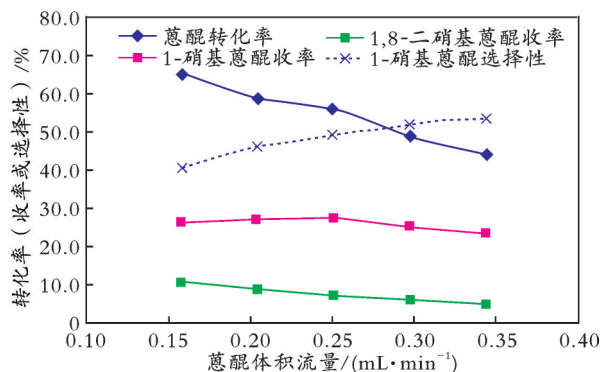


图3 蒽醌体积流量对蒽醌硝化反应的影响

Fig.3 Effect of volumetric flow rate of anthraquinone on the nitration of anthraquinone

2.3 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 的影响

$n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 直接影响硝化反应体系中硝酰阳离子的浓度,进而改变蒽醌硝化反应速率。在反应温度为 60 °C、停留时间为 12.0 min、蒽醌浓度为 0.2 mol/L、硫酸质量分数为 95.0% 的条件下,考察了 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 对蒽醌转化率、1-硝基蒽醌收率、1,8-二硝基蒽醌收率、1-硝基蒽醌选择性的影响规律,结果如图 4 所示。

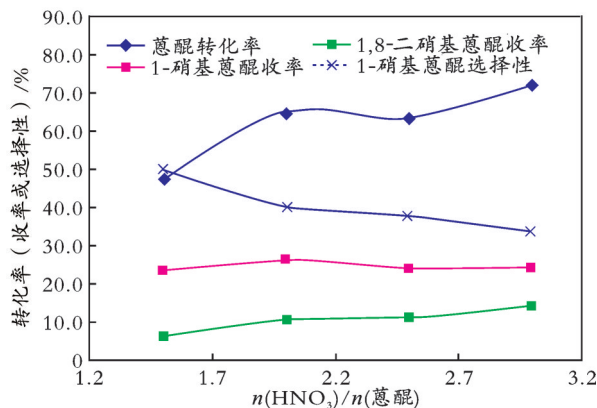


图4 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 对蒽醌硝化反应的影响

Fig.4 Effect of molar ratio of nitric acid to anthraquinone on the nitration of anthraquinone

由图 4 可知,随着 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 的增大,蒽醌转化率呈先增大后略微降低再增大的趋势。虽然 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 的增大可提供更多的硝酰阳离子,从而促进蒽醌转化,但增大 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 需改变物料流量以确保停留时间不变,随之引起混合效果的变化,导致蒽醌转化率略微降低。由图 4 还可知,随着 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 的增大,1-硝基蒽醌选择性降低,1,8-二硝基蒽醌收率增大。以上

结果表明,二硝化副反应的发生是导致1-硝基蒽醌选择性降低的主要原因。

2.4 蒽醌浓度的影响

根据反应动力学原理,反应速率除了受反应温度显著影响外,与反应原料的浓度直接相关。在反应温度为 60 ℃、停留时间为 2.4 min, $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 为 2.0、硫酸质量分数为 95.0% 的条件下,考察了蒽醌浓度对蒽醌转化率、1-硝基蒽醌收率、1,8-二硝基蒽醌收率、1-硝基蒽醌选择性的影响规律,结果如图 5 所示。

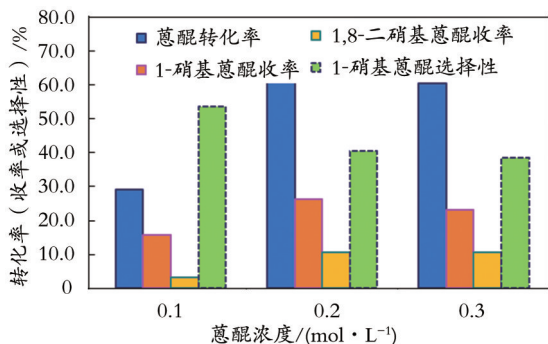


图 5 蒽醌浓度对蒽醌硝化反应的影响

Fig.5 Effect of concentration of anthraquinone on the nitration of anthraquinone

由图 5 可知,随着蒽醌浓度的增加,蒽醌转化率、1-硝基蒽醌收率及 1,8-二硝基蒽醌收率均呈先增加后降低的趋势,1-硝基蒽醌选择性则出现先降低后趋于平缓的现象。这是因为:随着蒽醌浓度的增加,一方面本征反应速率加快,另一方面反应原料的流量发生变化而引起混合效果的变化,在这两方面的共同作用下导致蒽醌转化率、1-硝基蒽醌收率、1,8-二硝基蒽醌收率呈先增加后降低的趋势。

2.5 停留时间的影响

停留时间是影响硝化反应的重要因素,为了排除混合对反应的影响,停留时间的改变通过改变管长来控制。在反应温度 60 ℃、 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 为 2.0、蒽醌浓度为 0.2 mol/L、硫酸质量分数为 95.0% 的条件下,考察了停留时间对蒽醌转化率、1-硝基蒽醌收率、1,8-二硝基蒽醌收率、1-硝基蒽醌选择性的影响规律,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,蒽醌转化率随停留时间的增加先显著升高后略有下降,1-硝基蒽醌的收率呈现先逐渐增加后略有下降的趋势,而选择性先下降后略有升高,1,8-二硝基蒽醌收率随停留时间的增加,先逐渐增加后略有下降。因此,在蒽醌硝化反应过程中选择合适的停留时间并及时终止硝化反应,有益于获得较高收率的目标产物 1-硝基蒽醌。

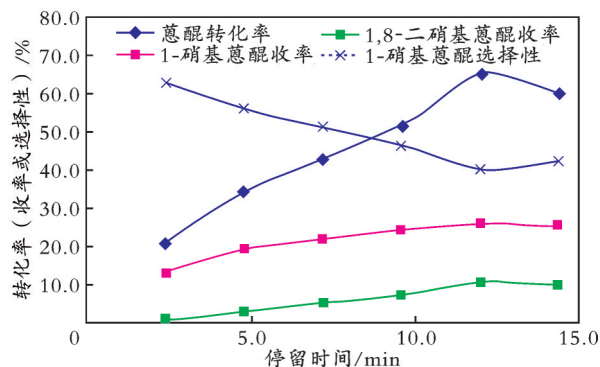


图 6 停留时间对蒽醌硝化反应的影响

Fig.6 Effect of residence time on the nitration of anthraquinone

2.6 硫酸质量分数的影响

在以硝硫混酸为硝化试剂的传统硝化反应过程中,硫酸质量分数直接影响硝酰阳离子的生成及其与反应底物相互作用的效果。在反应温度为 60 ℃、停留时间为 12.0 min、 $n(\text{HNO}_3)/n(\text{蒽醌})$ 为 2.0、蒽醌浓度为 0.2 mol/L 的条件下,考察了硫酸质量分数对蒽醌转化率、1-硝基蒽醌收率、1,8-二硝基蒽醌收率、1-硝基蒽醌选择性的影响规律,结果如图 7 所示。

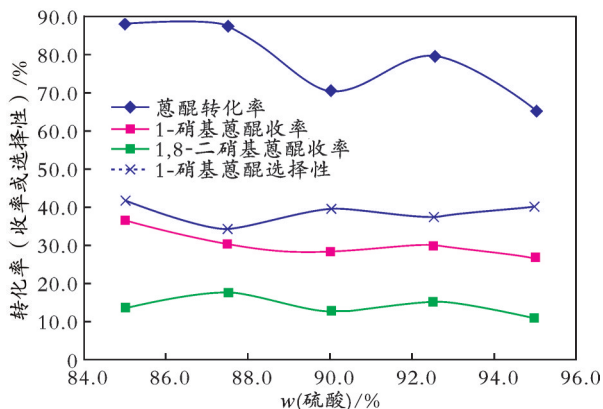


图 7 硫酸质量分数对蒽醌硝化反应的影响

Fig.7 Effect of sulfuric acid mass fraction on the nitration of anthraquinone

由图 7 可知,随着硫酸质量分数由 85.0% 增加至 95.0%,蒽醌转化率和 1-硝基蒽醌收率均呈现总体下降的趋势,而 1,8-二硝基蒽醌收率和 1-硝基蒽醌选择性则分别维持在 14.0%、39.0% 附近。硫酸质量分数的降低,一方面会导致硝酰阳离子的显著减少,从而使硝化反应速率降低;另一方面会使反应体系黏度降低,从而反过来促进硝化反应中的传质过程,加快硝化反应的进行。因此,以上两方面因素的共同作用导致硝化反应过程中蒽醌转化率和 1-硝基蒽醌收率随硫酸质量分数的增大呈现总体下降的变化趋势。

3 结 论

基于微反应器,探究了蒽醌混酸硝化反应工艺参数对硝化反应的影响规律。结果表明,在蒽醌硝化反应过程中,一硝化和二硝化反应之间竞争显著,直接影响目标产物的选择性;硝化反应时间的精确调控有利于提高目标产物1-硝基蒽醌的收率。硝化反应工艺参数直接影响物料的混合特性和表

观反应动力学。微反应器作为一种高效的新型反应平台,为精确调控硝化反应工艺参数提供了有效手段,从而在一定程度上操控目标产物的选择性并有效抑制二硝化产物的生成。本研究借助微反应器实现了对反应条件的优化,从而提高了目标产物的选择性和收率。研究结果对合成化学中硝化反应的研究和工业应用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] BIEN H S, STAWITZ J, WUNDERLICH K. Anthraquinone dyes and intermediates[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [2] 曹阳, 吕春绪, 蔡春, 等. 蒽醌混酸硝化与 O_3 - NO_2 硝化产物分布的理论研究[J]. 化学通报, 2002, 65(12): 531-535.
CAO Y, LÜ C X, CAI C, et al. A theoretical study on the product distribution of anthraquinone nitration by mixed acid and by O_3 - NO_2 system[J]. Chemistry, 2002, 65(12): 531-535.
- [3] 苏晨飞, 王进, 曹彬, 等. 微反应器内低碳醇水蒸气重整制氢研究进展[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2022, 47(1): 1-7.
SU C F, WANG J, CAO B, et al. Research progress of hydrogen production by steam reforming of low carbon alcohols in microreactor[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2022, 47(1): 1-7.
- [4] 刘冠颖, 方玉诚, 郭辉进, 等. 微反应器发展概况[J]. 当代化工, 2010, 39(3): 315-318.
LIU G Y, FANG Y C, GUO H J, et al. Development of microreactors[J]. Contemporary Chemical Industry, 2010, 39(3): 315-318.
- [5] 刘江华, 甄新平, 熊良铨, 等. 克拉玛依稠油减四线馏分微反应器脱酸中试研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(5): 29-31.
LIU J H, ZHEN X P, XIONG L Q, et al. Pilot plant test of removing naphthenic acid from 4th vacuum cut of Karamay heavy crude via microreactor[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012, 43(5): 29-31.
- [6] 杨萍, 李有喜, 蔡武锋, 等. 双金属MOF-74(Mg_xNi_{1-x})的制备及其对 CO_2/N_2 的吸附分离性能研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2022, 42(6): 1-7.
YANG P, LI Y X, CAI W F, et al. Preparation of bimetallic MOF-74 (Mg_xNi_{1-x}) and its adsorption and separation performance for CO_2/N_2 [J]. Journal of Liaoning Petrochemical University, 2022, 42(6): 1-7.
- [7] 辛靖, 朱元宝, 胡森, 等. 微化工技术的研究与应用进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2020, 33(5): 8-13.
XIN J, ZHU Y B, HU M, et al. Research and application progress of microchemical technology[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2020, 33(5): 8-13.
- [8] HARTMAN R L. Flow chemistry remains an opportunity for chemists and chemical engineers[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2020, 29: 42-50.
- [9] 陈光文, 赵玉潮, 乐军, 等. 微化工过程中的传递现象[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 63-75.
CHEN G W, ZHAO Y C, YUE J, et al. Transport phenomena in micro-chemical engineering[J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 63-75.
- [10] 李光晓, 刘塞尔, 苏远海. 微尺度内液-液传质及反应过程强化的研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(1): 452-467.
LI G X, LIU S E, SU Y H. Research progress on micro-scale internal liquid-liquid mass transfer and reaction process enhancement[J]. CIESC Journal, 2021, 72(1): 452-467.
- [11] TANIMU A, JAENICKE S, ALHOOSHANI K. Heterogeneous catalysis in continuous flow microreactors: A review of methods and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327: 792-821.
- [12] RUSSO D, TOMAIUOLO G, ANDREZZI R, et al. Heterogeneous benzaldehyde nitration in batch and continuous flow microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 377: 120346.
- [13] YANG A M, YUE J C, ZHENG S Q, et al. Experimental investigation of mononitrotoluene preparation in a continuous-flow microreactor[J]. Research on Chemical Intermediates, 2022, 48(10): 4373-4390.
- [14] LI S F, ZHANG X L, JI D S, et al. Continuous flow nitration of 3-[2-chloro-4-(trifluoromethyl) phenoxy] benzoic acid and its chemical kinetics within droplet-based microreactors[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 255: 117657.
- [15] CUI Y J, SONG J, DU C C, et al. Determination of the kinetics of chlorobenzene nitration using a homogeneously continuous microflow[J]. AIChE Journal, 2022, 68(4): e17564.
- [16] ZHAO W Y, ZHANG Q, WEI W, et al. Safe, green, and efficient synthesis of *m*-dinitrobenzene via two-step nitration in a continuous-flow microreactor[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(14): e202204997.
- [17] GUO S, CAO J Y, LIU M Q, et al. Intensification and kinetic study of trifluoromethylbenzene nitration with mixed acid in the microreactor[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2023, 183: 109239.

(编辑 闫玉玲)