

基于烧结微纤多孔结构材料的微反应器中的苯硝化反应

李剑锋, 杨九龙, 王苗苗, 路 勇, 何鸣元

(华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062)

摘要: 基于烧结微纤结构材料发展了一种集微混合、反应和换热于一体的微反应器, 以苯硝化为模型反应考察了该微反应器用于快速、强放热的液-液两相混合反应的效果。烧结微纤材料具有大的空隙率、三维开放孔结构和大的面积与体积比, 有利于传质和传热, 同时微纤三维网络具有微搅拌器的作用, 有利于流体的微米尺度分割和快速混合。因此, 苯硝化反应得以在很短的时间内高选择性地完成。在一定的操作条件下, 苯转化率可以达到 91.7%, 硝基苯选择性高达 99.4%。

关键词: 微纤; 微反应器; 苯; 硝化

中图分类号: O643 文献标识码: A

微反应技术具有强化传质/传热、无放大效应、易于操作/控制、安全可靠以及小型化等优点, 经过近 20 年的快速发展, 已在能源、化工、有机合成和制药等方面表现出广阔的应用前景^[1-4]。以浓硫酸为催化剂, 浓硝酸为硝化剂的液相苯硝化反应由于试剂活性高和低成本等优点, 仍然是工业上广泛采用的硝化方法^[5]。苯的硝化反应速度非常快, 同时释放大量的反应热, 若不能及时移除反应热, 反应温度将迅速上升, 引起副产物生成及硝酸大量分解, 导致严重后果, 甚至爆炸^[6]。毛细管微反应器中的硝化反应结果表明, 与已有的工业过程相比, 毛细管微反应器显示出明显的竞争力^[7,8]。但毛细管微反应器内径(127~250 μm)小, 混酸和有机相混合后, 需要很长管路(45~135 cm)才使硝化反应进行完全, 床层压力降大, 放大困难。

本文将新型薄层烧结微纤结构材料作为静态混合和强化传热微构件, 发展了一种结构简单的集微混合、反应和换热于一体的微反应器, 以苯硝化反应考察了微反应器在进行快速、强放热和液-液两相混合反应时的性能。烧结微纤材料可通过湿法造纸技术和烧结过程快速低成本地制备。微反应器床层空隙率大, 压降小, 结构简单, 加工方便, 容易放大。

将 5 g 直径 8 μm 、长 2~3 mm 的不锈钢纤维(SS-316L)和 1.67 g 纤维素加入到 1 L 水中打浆,

在纸页成型器上制成薄层滤饼, 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 450 $^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中氧化烧除纤维素后, 于 H_2 气氛中 1100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h, 形成具有三维微米孔结构的烧结不锈钢纤维纸。其微区结构如图 1 所示。

微反应器结构(图 2)由反应通道板、中间换热片、换热通道板和两个盖板组成。在反应和换热通道板的流道(宽 10.0 mm, 高 53.7 mm, 深 1.0 mm)内装填不锈钢纤维纸, 床层空隙率为 94.5%。混合-反应区体积为 0.412 ml, 中间换热片为厚度 0.1 mm 的不锈钢片。微反应器单元数可以通过增加叠加的通道板数量以及在通道板内增加反应和换热流道的数量来控制, 结构简单, 容易放大。

将浓硝酸(65%~68%)和浓硫酸(95%~98%)组成的混酸与苯按比例分别泵入微反应器的反应腔体, 进行混合和反应, 出口处用冷水稀释以终止反应。收集的反应产物经碱洗、水洗、干燥后称重, 产物组成用 HP 6850 型气相色谱仪以内标(甲苯)法分析, 使用 FID 检测器和 VF-5ms 毛细管色谱柱。换热通道底部泵入热水与反应通道进行错流换热, 通过调节热水的温度和流量将反应床层温度(T_7 测温点)控制在 45~75 $^{\circ}\text{C}$ 。 T_1 ~ T_9 为 K 型热电偶测温点, 连接多路温度巡检仪和计算机, 在线检测和记录换热通道和混合-反应通道内的温度分布。

表 1 是反应床层温度(T_7)和液相停留时间对

收稿日期: 2007-06-24。第一作者: 李剑锋, 男, 1978 年生, 博士研究生。

联系人: 路 勇。Tel: (021)62233424; E-mail: ylu@chem.ecnu.edu.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20590366, 20573036); 上海市委重大基础项目(05DJ14002); 上海市重点学科建设(B409); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0423); 上海市“曙光计划”(06SG028); 华东师范大学 2007 年优秀博士研究生培养基金。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

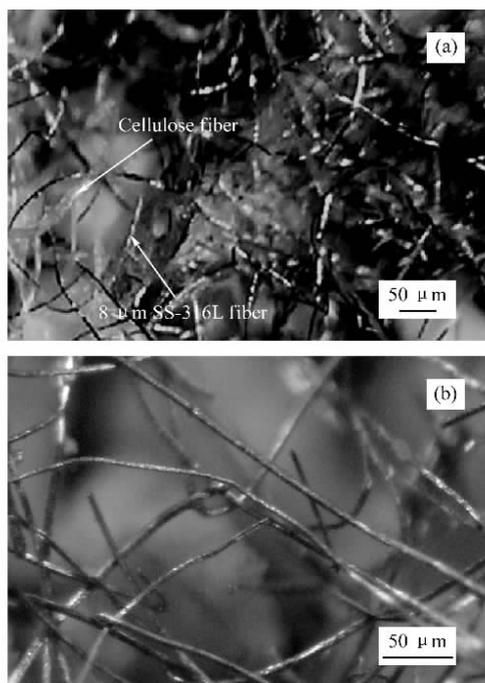


图 1 烧结 SS-316L 微纤结构的光学显微镜照片

Fig 1 Optical photographs of the sintered microfiber structure using SS-316L fibers

(a) Preformed paper, (b) After sintering

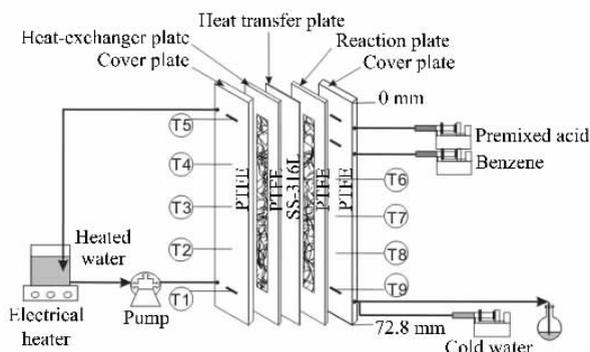


图 2 微反应器结构及反应流程

Fig 2 Microreactor structure and reaction flow chart

(PTFE: polytetrafluoroethylene;

T1 - T9: temperature measurement points.)

苯硝化反应的影响。由表 1 可见,在相同停留时间下,随温度(T_7)从 45 °C 升高到 60 °C,苯转化率显著提高(停留时间 15 s 时,转化率提高了 3 倍多);继续升高温度(T_7)到 75 °C,苯转化率基本不变。在相同的床层温度(T_7)下,随停留时间的延长苯的转化率也迅速提高。这说明快速强放热的苯硝化反应需要一定温度的诱导,反应床层温度(T_7)超过诱导温度后,硝化速率迅速提高,此时硝化反应主要受液-液两相间反应物扩散的影响,停留时间越长,混合扩散越充分,苯转化率越高。在实验条件范围内,

反应温度(T_7)和停留时间对硝基苯选择性的影响很小(在 1% 范围内变化),这是因为酸相和有机相在床层内均匀混合,并且微换热器能快速导出局部过多热量,反应没有产生过高温度的局部热点,抑制了苯的二次硝化。当床层温度(T_7)为 60 °C、停留时间为 30 s 时,苯转化率为 91.7%,硝基苯选择性高达 99.4%。

表 1 反应床层温度(T_7)和停留时间对苯硝化反应性能的影响

Table 1 Effects of reaction bed temperature (T_7) and residence time on the performance of benzene nitration

Flow rate of benzene (ml/min)	Flow rate of premixed acid (ml/min)	Reaction bed temperature (T_7) (°C)	Residence time (s)	Benzene conversion (%)	Nitrobenzene selectivity (%)
0.2	0.64	45	30	77.8	99.6
0.2	0.64	60	30	91.7	99.4
0.2	0.64	75	30	95.8	98.7
0.3	0.96	45	20	39.5	99.6
0.3	0.96	60	20	87.8	99.3
0.3	0.96	75	20	86.9	99.3
0.4	1.28	45	15	20.7	99.5
0.4	1.28	60	15	87.1	99.0
0.4	1.28	75	15	87.8	99.0

Reaction conditions: n (nitric acid): n (sulfuric acid) = 0.48; n (nitric acid): n (benzene) = 1.94.

表 2 是混酸中硝硫比对苯硝化反应的影响。可以看出,苯转化率随混酸中硫酸量的增加而升高,硝基苯选择性却随之降低。在硝硫比 0.36,硝苯比 1.94 的条件下,苯转化率高达 97.1%,而硝基苯选择性却只有 95.1%。这是由于硫酸量增加使硝酰阳离子(NO_2^+)的浓度增大,在加快了苯一次硝化的同时,也促进了硝基苯的进一步硝化,导致硝基苯选择性降低。

在苯流量 0.4 ml/min,混酸流量 1.28 ml/min,停留时间 15 s,硝硫比 0.48 和硝苯比 1.94 条件下,考察了微反应器中换热床层和混合反应床层的

表 2 混酸中硝硫比对苯硝化反应性能的影响

Table 2 Effects of molar ratio of nitric acid to sulfuric acid in premixed acid on performance of benzene nitration

n (nitric acid) / n (sulfuric acid)	Benzene conversion (%)	Nitrobenzene selectivity (%)
0.27	97.5	89.1
0.36	97.1	95.1
0.48	91.7	99.4
0.81	81.9	99.9
1.08	51.5	99.9

Reaction conditions: flow rate of benzene = 0.2 ml/min; flow rate of premixed acid = 0.64 ml/min; n (nitric acid): n (benzene) = 1.94; residence time = 30 s; reaction bed temperature (T_7) = 60 °C.

温度分布。对于换热床层,循环热水的流量(43 ml/min)大,床层温度(T1~T4)变化小,在4℃以内;而由于换热床层的供热和混合反应的放热,反应床层温度从T6到T9逐渐升高。当苯转化率较高时,剧烈反应区在T8到T9之间,温度迅速上升(图3)。

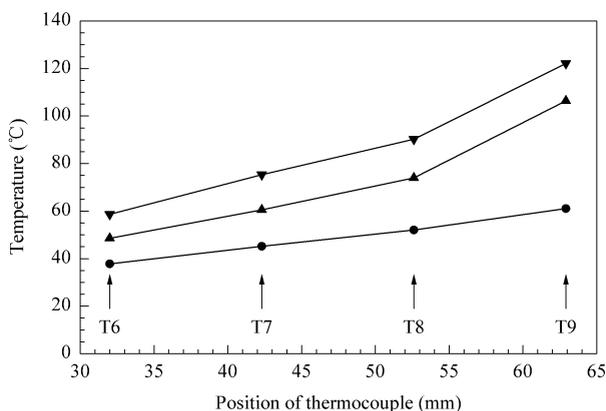


图3 不同反应温度下微反应器反应床层内的温度分布

Fig 3 Temperature distribution in the reaction bed of the microreactor at different reaction temperature (T7)

(Reaction conditions: flow rate of benzene = 0.4 ml/min; flow rate of premixed acid = 1.28 ml/min; residence time = 15 s;

$n(\text{nitric acid}) : n(\text{sulfuric acid}) = 0.48$;

$n(\text{nitric acid}) : n(\text{benzene}) = 1.94$.)

综上所述,基于烧结微纤结构化材料的微反应器用于快速、强放热的苯硝化反应取得了高活性和高选择性。微反应器结构单元中反应通道尺寸及通道中微纤材料的空隙率需要进一步优化,以取得最佳的反应性能。

参 考 文 献

- Holladay J D, Wang Y, Jones E. *Chem Rev*, 2004, **104** (10): 4767
- Pennemann H, Watts P, Haswell S J, Hessel V, Loewe H. *Org Process Res Dev*, 2004, **8** (3): 422
- Jähnisch K, Hessel V, Löwe H, Baerns M. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43** (4): 406
- Dittrich P S, Manz A. *Nature Rev Drug Discov*, 2006, **5** (3): 210
- 姚蒙正. 染料工业(Yao M Zh. *Dyes Ind*), 1999, **36** (2): 15
- 倪菊美. 石油化工设计(Ni J M. *Petrochem Des*), 2002, **19** (1): 20
- Burns J R, Ramshaw C. *Chem Eng Res Des*, 1999, **77** (A3): 206
- Dummann G, Quittmann U, Gröschel L, Agar D W, Wörz O, Morgenschweis K. *Catal Today*, 2003, **79-80**: 433

A Microreactor Based on Sinter-Locked Microfibrous Media with Open Porous Structure for Nitration of Benzene

LI Jianfeng, YANG Jiulong, WANG Miaomiao, LU Yong*, HE Mingyuan

(Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: A microreactor with an integrated heat-exchanger has been developed for strongly exothermic liquid-liquid reactions on the basis of novel metallic microfibrous structure. The microreactor was made from simply inserting quadrate pieces of the microfibrous media in the reaction and heat-exchange chambers. This microreactor was examined in the use with the nitration of benzene. This new approach facilitates mass and heat transfer by taking the beneficial properties in terms of large void volume, three-dimensional micron-grade pore structure, and large surface area to volume ratio. Note that three-dimensional network structure acts as a micromixer thereby leading to micronic segmentation and fast mixing of fluids. The results showed that nitration of benzene could proceed completely in this novel microreactor with high selectivity at a short residence time. The selectivity of 99.4% to nitrobenzene was achieved with a benzene conversion of 91.7% at a residence time of 30 s and 60 °C.

Key words: microfiber; microreactor; benzene; nitration

(Ed LYX)