

微反应器在染料化工中的应用

荆钰¹ 陈晓晓²

(浙江龙盛集团股份有限公司 浙江 绍兴 212300)

摘要:近年来微通道反应器技术已成为精细化工技术领域的研究热点。本文对微反应及微反应器在有机合成中应用进行了相关介绍。

关键词:微反应器 应用 有机合成

[中图分类号]:X791 [文献标识码]A

【DOI】10.12293/j.issn.1671-2226.2022.15.041

引言

微反应器也被称为微通道反应器,其主要包括微反应器、微混合器、微换热器、微控制器等微通道化工设备。20世纪90年代初,随着芯片反应器及芯片实验室首次面世,微化工技术的概念就迅速引起相关领域专家的浓厚兴趣和关注^[1-4]。2003年4月召开首届“微通道和微小型通道”国际会议,限定了微通道的特征尺寸在10 μ m~3.0mm范围内,在这种反应器中,由于其较大的比表面积(可达50000m²/m³)^[5-9],较高的传热系数(可达25KW/m².K)^[7]使得体系的传质和传热过程大大加快,从而可以从工程强化角度实现化学工业的安全、清洁、高效、节能和可持续性的目标,尽可能的将原材料转化为符合要求的产品,并实现生产过程的零排放。

本文主要结合龙盛集团染料及中间体生产过程,对微反应器在相关合成反应中其他公司在此方面的应用作相关介绍。

1微反应器反应特点

1.1 小试工艺直接放大

精细化工生产小试工艺在放大时还需进一步考虑设备间的放大效应,一般需要通过中试经过一段时间的摸索才能放大生产,不能根据市场需求立即作出相应的反应;而利用微反应器进行生产时,工艺放大只需并行增加通道数量,即所谓的“数增放大”效应,它可以是微反应器单个芯片通道数目的增加和优化,也可以是微反应器多个芯片间的排列和叠加。因此小试最佳工艺条件不需任何改动,可直接用于生产,不存在间歇反应器的放大问题,从而大幅缩减了产品由研发到生产的周期^[8]。

1.2 反应温度精确可控

在精细化工生产中,对于强放热反应,常规反应器由于混合及传质效率不够,常会出现局部过热现象,生成副产物,导致收率和选择性下降,而微反应器因其极大的比表面积使其具有较高的传热系数,即便是应用于瞬间放出大量热量的化学反应时,微反应器也能及时移走热量,控制反应温度在设定值范围,从而避免“热点”现象^[9-10]。

1.3 反应时间精确可控

对于常规间歇反应釜,如果生产过程反应过于剧烈,则一般采用逐滴滴加方式进料,这就造成先加入的一部分反应物停留时间过长,很多反应若反应物、中间态产物、产品在反应条件下停留时间过长往往会产生副产物。微反应器采用的是在微管道中进行的连续流反应,可精确控制反应物在反应条件下的停留时间,一旦达到最佳反应时间就立即传递到下一步或立即终止反应,因此可以有效避免因反应时间长而导致副产物的生成。

1.4 反应物料瞬间混合

对于一些对反应物料配比要求很精确的快速反应,若搅拌均匀,就会出现局部配比过量,导致副产物生产,这在常规反应釜中几乎无法避免;微反应器中管内流动多层层流流动,传质系数与管径成反比,管径越小,传质系数越大,而反应通道尺寸为微米级,因此可以实现按配比精确进料,避免副产物生成。

1.5 结构保证安全性

由于极高的传热效率,即使反应瞬间放出大量热量也能及时被移走,保证温度在设定范围内,从而最大限度减少发生安全事故的可能性,且由于微反应器采用连续流反应,在反应器中停留的化学药品量很少,且单个反应器体积较小,万一失控,危害程度也有限^[11]。

1.6 良好的可操作性

微反应器为密闭的微通道反应器,在高效换热器的帮助下,可轻松实现对温度的精确控制,且可根据材料及反应类型制作各种高强度耐腐蚀的反应器,另外由于微反应器采用连续流动反应,虽然单个反应器体积较小,但产量却完全能达到常规反应器的水平。

2微反应器适用反应类型

根据以上关于微反应器特点的分析,在染料及中间体生产过程中,适于在微反应器进行的反应可以包括下面三类^[12]:

2.1 瞬间反应

这类反应其反应半衰期通常小于1s,主要受微观混合效果控制,即受传质控制,如:氯化、硝化、溴化、磺化、氟化等,在常规反应器内进行反应时,由于传质效果较差,反应进程很难

控制,且产物收率及选择性并不理想。

2.2 快速反应

这类反应其反应半衰期在 1s~10min 之间,受传质过程和本征动力学共同控制,但混合效果对反应影响较小,通常当该类型反应具有较高的生成焓,即反应会放出大量的热时,常规反应器通常不能及时移走热量,会在局部造成超温,从而生成副产物等;而利用微反应器,则可以利用其较高的比表面积和传热效率,确保反应在目标温度范围内进行。

2.3 慢反应

这类反应通常其半衰期在 10min 以上,受本征动力学控制,该类反应适合间歇或半间歇釜式反应器,但当反应中涉及高温、高压或反应物存在剧毒物质时,从安全角度出发,利用微反应器,则可以更好的提升生产过程的安全性。

3 染料、中间体生产过程应用示例

本文主要结合龙盛在染料及中间体生产,对相关课题组及企业对其所涉及的反应在微反应器上的应用进行介绍。

3.1 磺化反应

南京工业大学的张立雄^[13]课题组考察了一种在微结构反应器内快速、安全、连续制备多种萘系磺酸的方法。先将溶解在壬烷中的萘与浓硫酸在填充有 θ 环的微结构反应器中反应得到单萘磺酸和萘二磺酸,产物在微结构降膜反应器中与气体 SO_3 反应得到萘三磺酸。结果表明: H_2SO_4 与萘摩尔比为 3:1、反应温度为 160℃、停留时间为 10min 时,萘的转化率为 99%,2-萘磺酸和 1,6-萘二磺酸的质量分数分别为 38.5%和 33.6%,这两种产物与气体 SO_3 在 90℃下反应 8min 后,得到的萘三磺酸总量大于 99%,其中 1,3,6-萘三磺酸的质量分数为 71%。

康宁公司注册了一篇关于一种磺化 1,2-苯二胺的连续流方法的专利^[14],该专利主要涉及在一个连续流微型反应器中将 1,2-苯二胺(DBA)转化至 3,4-二氨基苯磺酸(DBSA)的磺化工艺。通过不同的微流体反应器配置可以消除 DAB 的大规模磺化工艺中产率不足,产生不纯的磺化产物如 DBSA 的双倍磺化类似物,在如盐酸和硫酸的存在下需要具有极端抗压性和耐腐蚀性能的昂贵设备,以及需要低能效蒸馏步骤的缺点。依次连接的流体模块的连续流反应器的工艺可以产生定量产率且无杂质的纯 DBSA。

3.2 硝化反应

余武斌等^[15]采用特征尺寸为 $16 \times \Phi 400 \mu\text{m}$ 的并流式微反应器,以传统硝磺混酸为硝化剂,研究了微通道反应器内氯苯硝化反应,考察了氯苯与硝酸摩尔比、体积流速、反应温度等对转化率及选择性的影响。在最佳工艺条件下,得到微通道反应器中单硝化产物 $n(\text{邻硝基氯苯}):n(\text{对硝基氯苯})=0.156:1$,邻/对比有明显提高,且副产物相对较少,微通道反应器的时

空转化率比常规反应器高约 4 个数量级。

国内专利 CN101544568B^[16]和 CN200810010797^[17]率先采用微反应器技术进行了甲苯和氯苯的连续硝化反应,停留时间为数十毫秒,反应物转化率及二硝化产物选择性均达到 98%以上,随后 CN102786423^[18]报道了 2,6-二硝基苯胺类物质的微反应合成,可用于合成二甲戊乐灵,优化条件下,在几秒停留时间内,反应物单程转化率 100%,主副产物比例可由原双釜串联工艺的 3:7 提升至 8:2。最近 CN104844461^[19]报道了微反应器用于氨基芳烃化合物的合成,包括了:苯胺、2-氨基-4-乙酰氨基苯甲醚(还原物)、对氨基苯磺酸、邻氨基苯甲醚等氨基芳烃的硝化加氢反应。其中还原物合成硝化过程,硝酸与苯比例为 1.01:1,反应在 50℃摄氏度下进行,收率为 96.28%。

3.3 氧化反应

李鹏飞等人^[20]将新型套管式微反应器应用于苯酚溶液的臭氧氧化处理体系,考察了套管式微反应器微孔孔径、内外管环隙、苯酚溶液初始质量浓度、温度、pH 值和气液比等因素对苯酚去除率的影响。结果表明,苯酚去除率随着套管微孔孔径、内外管环隙和苯酚溶液初始质量浓度的增大而减小;随着气液比和温度的增大而增大;而随着溶液 pH 值的增大,苯酚去除率则先增大后减小。最佳条件下苯酚的去除率可达 99%以上。

专利 CN103130246A^[21]报道了一种微流体氧化亚硫酸铵溶液的方法,将含氧气流与亚硫酸铵溶液在微反应器内于 40~80℃下进行氧化反应生成硫酸铵溶液,该方法可在数分钟内完成对高浓度亚硫酸铵溶液的氧化,可以避免传统反应中由于硫酸铵浓度变高而导致氧化率迅速下降及需随时调节溶液 pH 值的现象等问题,且氧化所得产品纯度较高。在不加催化剂的最优工艺条件下,其氧化率在 80%以上,最高可达 95%。

3.4 加氢反应

胡婧婧等人^[22]考察了催化剂壁载方式、涂层载体和负载量对微通道内的硝基苯气/液/固三相催化加氢反应的影响以及其并行放大效应。结果表明:与溶胶-凝胶法相比,浸渍法制备的催化剂涂层性能较好,其转化率、选择性分别达到 89.2%和 93.8%。由于多通道微反应器内汽/液两相流体分布不均,造成其反应性能降低,故在并行放大过程中,单通道微反应器内硝基苯加氢反应过程的转化率和选择性均高于多通道微反应器。

专利 CN103664642A^[23]报道了一种利用心型通道连续催化加氢制备邻氯苯胺的方法,不同于常规的间歇式生产,在反应温度为 110℃,压力为 0.75MPa 下,用仅为邻硝基氯苯质量百分含量 1%~2%的催化剂量,经 1.6s 反应,邻硝基氯苯的选择

性即可达 82%。

3.5 重氮偶合反应

杨玉宇等人^[9]用正交试验方法分析了苯胺浓度、进料温度和停留时间等对螺旋管式苯胺重氮化反应工艺的影响。试验结果表明,在苯胺浓度为 1 mol/L,进料温度为 25℃,停留时间为 11s 时反应转化率达 92.4%。

专利 CN101284950A^[25]报道了一种利用微反应器制备活性染料活性深红 C-D 方法,由 J 酸与含磺酸基或甲基、甲氧基、乙基、乙氧基的乙基砷硫酸酯苯胺化合物的重氮盐进行偶合制得活性深红 C-D 偶氮染料,反应重氮及偶合步骤均在微反应器中进行,合成后染料与间歇釜产品相比在纯度、固色率、鲜艳度、耐碱盐稳定性、提升力和摩擦牢度方面均有较大提升。

结语及展望

尽管十几年来,微化工技术发展十分迅速,很多国家和公司都对其倾注了大量人力和物力,但作为一种新技术,想要取代传统反应器应用于实际生产,仍然有很多问题需要解决,比如:微通道易堵塞,需要有合适的催化剂设计等等,虽然通过增加微反应器数量可以扩大生产,但微反应器的检测和控制难度也会相应的加大。

对于很多常规反应器很难操作的反应,微反应器提供了崭新的解决方案,微反应器的几何尺寸、传递特性和宏观流动特性使其在化学和化工领域有着常规反应器无法比拟的精确控温、停留时间短、安全性高和易于放大的优势。微化工技术的成功开发与应用,将会极大的拓展其应用面,将会成为现有化工技术和设备制造的一项重大突破,也将会对整个化学化工领域产生重大影响。

参考文献:

- [1] 金杰,董玲等.微流控合成研究进展[J].有机化学.2012,32,201~209.
- [2] 陈光文,赵玉潮,乐军,董正亚,曹海山,袁权.微化工过程中的传递现象[J].化工学报.2013.64(1):63-75.
- [3] 骆广生,王凯,王佩坚,吕阳成.微反应器内聚合物合成研究进展[J].化工学报.2014.65(7):2563-2573.
- [4] 何伟,方正,陈克涛,王志东,郭凯.微反应器在合成化学中的应用[J].应用化学.2013.30(12):1375-1385.
- [5] 穆金霞,殷学锋.微通道反应器在合成反应中的应用[J].化学进展,2008,20(1):20-75.
- [6] 杨三可,李白玉,汤仁恒.微反应器在化工行业中的应用[J].化工技术与开发,2012.41(12):24-26.
- [7] 陈桂子.金属套管式反应器气液传质性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.
- [8] 钟平,黄南平.微反应器技术在精细化工中的应用[J].化

学试剂,2007,29(6),339-344.

- [9] 李斌.微反应器技术在精细化工中的应用[J].精细化工.2006.23(1):1-7.
- [10] 周明宇,褚良银,陈文梅,程昌敬.微型化工设备的研究与应用进展[J].化工装备技术.2006.27(3):1-5.
- [11] 曹寅,杨晖.微反应器制备无机材料的研究进展[J].无机盐工业.2011.43(5):7-10.
- [12] 赵玉潮,张好翠,沈佳妮等.微化工技术在化学反应中的应用进展[J].中国科技论文在线.2008.3(3):157-169.
- [13] 卜槽轩,谢天明,邓秋林,张利雄.微结构反应器中连续快速制备多种萘系磺酸[J].南京工业大学学报,2012.34(3):61-65.
- [14] M. 温特,张飞霞.连续流微反应器中的磺化[P].CN103328440A.2013.9.
- [15] 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.
- [16] 陈光文等.一种二硝基氯苯的合成方法及微反应器[P].CN101544568B.2012.11.
- [17] 陈光文等.一种硝基苯合成方法及专用装备[P].CN101613285B.2012.12.
- [18] 陈文光等.一步硝化合成 2,6-二硝基苯胺类除草剂的微反应方法[P].2012.11.
- [19] 韩君等.氨基芳烃化合物的合成工艺[P].2015.8.
- [20] 李鹏飞,李文军,王洁欣等.采用套管式微反应器臭氧氧化降解苯酚水溶液的研究[J].北京化工大学学报,2011.38(2):12-16.
- [21] 彭金辉,林带晴等.一种微流体氧化亚硫酸铵溶液的方法[P].CN103130246A.2013.6.
- [22] 胡婧婧等.微反应器内硝基苯气-液-固三相催化加氢反应[J].化学反应工程与工艺,2011,27(2):103-108.
- [23] 张帆,黄伟,管庆宝.一种采用微通道反应装置制备邻氯苯胺的方法[P].CN103664642A.2014.3.
- [24] 杨玉宇,陈冰冰,等.无冷却螺旋管式苯胺重氮化反应工艺试验研究[J].浙江工业大学学报,2009,37(2):213-216.
- [25] 赵卫国等.一种利用微反应器制备活性染料活性深红 C-D 方法[P].CN101284950A.2008.10.