

微反应技术在提升精细化工安全中的应用

晏金平

杭州安全生产科学技术有限公司 浙江 杭州 310007

DOI: 10.18686/xdhg.v1i3.1174

【摘要】最近几年微反应技术逐渐成为国际精细化工技术领域的研究。本文对微反应器的结构特征决定了其特殊优势进行了分析,提出了微反应技术对精细化工安全性的提升策略,将微型反应器技术与传统反应器技术进行比较,可以看到微型反应器技术在精细化工领域的高附加值和吸引力。

【关键词】微反应技术;精细化工安全;应用

精细化工行业成为化工安全事故的重灾区。究其原因如下:首先,精细化工相关的典型反应(例如硝化、氧化、过氧化等)相对危险性较高。其次,因为精细化工与大化工不同。而主要的化工为少数产品,但非常重要,具有灵活的生产方法和功能,企业的生产数量少。另一方面,现有的大型化工企业,管理不规范,管理无关紧要,而且在保护环境和安全方面投入不多的技术专业知识相对不搭。各种现象都表明,化学工业的安全状况,特别是精细化工不容乐观,对其的技术研究应该毫不犹豫的进行。

1 微反应器的结构特征决定了其特殊优势

郑亚峰等人已就微反应器的设计特点做了说明,获得了极好的评价,本文只做简单描述。微反应器基本上是连续流动的管式反应器,包括混合器、热交换器、反应器等必需的化学设备,但管的尺寸远小于传统管式反应器的尺寸。在微反应器内部,它由几个直径为 10 到 500 μm 的微管组成,这增加了表面积。有混合效率和高传热效率的优点。因此,可以实现反应温度的精细控制,是提高产量、选择性、安全性和产品质量的关键。由于这与现有反应器的结构特征完全不同,因此突出了微反应器的一些优点。

1.1 小试工艺不需中试可以直接放大

在精细化工中,主要使用间歇式反应器,小试工艺被大型反应堆取代。由于效率和传热质量的差

异,加工条件通常在实验中改变以适合大规模反应器。整个过程是:小试 \rightarrow 中试 \rightarrow 大规模生产。当使用微反应技术进行生产时,可以通过增加微通道的数量而不增加其功能的大小来获得该过程的好处。因此,小试的最佳反应条件不会改变,可以直接进入生产。因此,在常规反应器中没有放大问题,使得上市时间显著缩短,这在纯化工中尤为重要,特别是在制药行业。

1.2 对反应温度的精确控制

极大的比表面积决定了微反应器的非常高的传热效率。即使在反应过程中立即释放大量热量,也可以快速除去,使反应温度不超过规定值。在高放热反应的情况下,由于常规反应器中的高混合比和热交换效率,局部过热经常伴随副产物的形成和产率选择性的降低而发生。如果精细化工品制造过程中的强烈反应不会产生大量的热量,那么可能不会破碎或爆炸。

1.3 对反应时间的精确控制

逐渐滴加反应物,可以防止反应过于剧烈。在许多反应中,过渡期的反应产物或中间体化合物保持在与副产物形成的长期反应的条件下。微反应技术在微通道中进行连续流动反应,以精确控制物质在反应条件下的停留时间。一旦达到最佳反应时间,立即进行下一步骤或中断,有效地除去长反应时间的副产物。

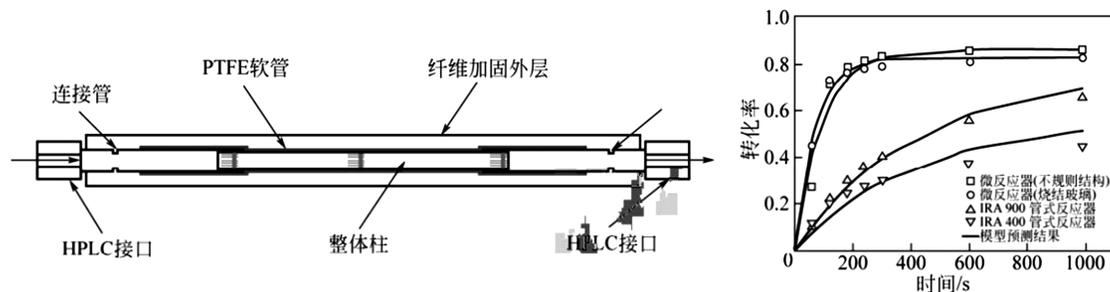


图1 对反应时间精确控制

2 微反应技术对精细化工安全性的提升

微反应方法的优点,特别是在精细化工领域,可以显著提高精细化工过程的本质安全性。即高传热系数,其允许反应在等温条件下进行而不会积聚热量。高温下的快速化学反应对于退出控制过程非常重要,通过将通道尺寸控制在可燃性和爆炸物的临界直径以下,可以有效地阻止与自由基的链式反应,并有效控制爆炸的可能性。由于这些组合,即使在有毒或有害物质泄漏的情况下,泄漏量也非常低,对环境和人类健康没有太大的影响,并且可以连续生产其他装置。据研究统计,微反应技术可与目前精细化工反应的20—30%一起使用,从而提高了反应的安全性。由于精细化工面宽量大,它的使用已经相当可观。此外,在基础研究和设备设计的发展中,应用率将进一步提高。

2.1 硝化反应

南京工业大学刘建华使用三角形圆柱形单通道

反应器将异辛烷转化为硝酸盐,在室温(25℃)下作为稳定剂反应,不添加任何惰性溶剂或含氮物质。反应时间范围为45.9至65.8秒,仅为常规反应器的1/210,硝酸异辛酯的产率达到99.5%,质量分数达到99.6%。传热可以降低能耗,提高反应效率和产品质量,并确保反应安全。Raghnath等人在T型微反应器中研究了甲苯氯化反应,反应速率主要取决于其自身的动力学。没有检测到副产物,并且发现硝化程度得到很好的调节。根据氯化的反应温度、反应时间、产物纯度。多年来有关微反应器中连续硝化反应的研究,如表1所示。从中可以看出,微反应器中氯化反应的温度范围随着微型反应器中连续氯化反应随时间的演变而持续增加。大多数可以在室温或更高温度下反应,反应时间减少并最小化,最小能达到0.8s,这表明目前使用的是精细化工技术。以前,传统间歇性反应的风险很高,国内只有2或3家制造厂,全国总产能不到5000吨/年,这是迄今为止硝化反应微反应技术安全性的最佳实例。

表1 微反应器中研究过的一些硝化反应

发表时间	硝化底物	反应温度/℃	反应时间/min
2006	氯苯	65	10
2006	2-氨基-6-氯-4-羟基-1,3-二噻	45	2.5
2008	吡啶-5-羧酸	90	35
2008	甲苯	-10	3s
2010	苯酚	25	15
2014	苯	75	72s
2014	异辛醇	35	7.2s
2017	丙烷	385~455	1s
2018	p-二氟苯	30~70	0.3~1s
2018	N-(1-乙基丙基)-3,4-二甲基苯胺	60~90	0.8~9s

2.2 氧化及过氧化反应

过氧化氢工业生产的主流工艺为蒽醌法,人们一直想用氢和氧来合成绿色的过氧化氢。然而,由于氢气和氧气的直接混合极易发生燃爆,因此在工业上没有发展。通道特性小于爆炸临界直径的原理允许自由基被湮灭并保证反应在爆炸极限内的稳定反应能量。在过去的十年中,外国科学家已经开始直接从微反应器合成过氧化氢。霍尼韦尔 UOP 正在接受测试,并已制定批量生产计划。吴昊和其他研究人员使用毛细管石英微反应器在 60 到 80°C (60%重量)的温度下研究高浓度的过氧化氢。使用醋酸快速地合成是安全有效的,并且提供低浓度的过氧化氢,以及生产乙酸能量的一些基本思想和原则。郑亚峰使用 α -Al₂O₃ 支持涂层和银催化剂,生成环氧乙烷试验成功,环氧乙烷选择性为 82%,产率为 57%,空速为 5000h,反应在混合原料气体的鼓风区安全地进行。在微反应器中研究了一些有机物质(例如甲苯、环己烷和环己酮)在液相中的氧化反应,以利用可在爆炸极限下进行的反应特征。反应加工条件的影晌是某些物质的工业生产的指导原则。麻省理工学院 Srinivasan 开发了一种 T 型微反应器,带有集成的加热、流量和温度传感器,用于生成氧化氨。尽管许多研究报告都致力于此,但德国和国外的工业应用很少。原因是含氧反应可能增加膨胀的风险并且可能增加控制平衡反应的需要。许多氧化反应需要金属催化剂,例如负载的微反应器,具有一定的尺寸,因此也考虑了有效的催化剂去除。

【参考文献】

- [1]. 微反应技术硝化合成硝酸异辛酯[J]. 当代化工, 2019, 48(06): 1173.
- [2] 罗琴, 李颖, 吴冰, 童捷. 微反应技术在提升精细化工安全中的应用[J]. 现代化工, 2019, 39(04): 63-66.
- [3] 孙冰, 朱红伟, 姜杰, 石宁. 微混合与微反应技术在提升化工安全中的应用[J]. 化工进展, 2017, 36(08): 2756-2763.
- [4] 吴霞, 李雨霖, 杨舒雅. 通过微反应技术实现化工过程的强化[J]. 化工设计, 2014, 24(03): 8-11+50+1.

比较可燃气体和爆炸性气体的临界直径以及微反应器的尺寸,并列于表 2 中。

表 2 一些气体的临界直径与微反应器的特征尺寸

气体	临界直径/mm	微反应器	特征尺寸
甲烷	0.4~0.5	纳米型	1 nm~1 μm
氢气	0.1~0.2	微型	1 μm~1 mm
乙炔	0.1~0.2	微小型	1 mm~10 mm

2.3 其他危险反应

在微反应器中,偶氮耦合反应和科莱恩的协调反应提供了工艺参数(温度、混合比)的最佳控制,以获得高纯度、高质量的偶氮着色剂,主要是安全地简化改进产品的过程。在微反应器中完成氯化氨基酸、三光气,停留时间为 0.5 秒,以减少反应器中的有害物质,停留时间可降低有害物质泄漏的风险。杜邦使用含有多晶颗粒的微反应器来研究甲基甲酰胺与氧气反应形成异氰酸甲酯。在反应器中高温催化生成有害物质,微反应器中的氟化反应可以降低氟化过程的潜在风险,并且已经开发出一系列氟化设备。大量研究表明,在精细化工领域中使用微反应技术可以改善本质安全性和环境性能。

3 结语

精细化工的微反应技术仍处于起步阶段,还面临许多困难。然而,精细化工的安全性在鼓励许多科学家和工程师不断努力方面具有相当大的意义,工业应用的进一步前景不容否认。