



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104496848 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201510018973. 2

(22) 申请日 2015. 01. 15

(71) 申请人 河北诚信有限责任公司
地址 051130 河北省石家庄市元氏县元赵路

(72) 发明人 刘少华 董璞 张辰亮 陈银霞
程丽华 彭艳丽 杨雪伟 王金金

(74) 专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务
所有限公司 13100

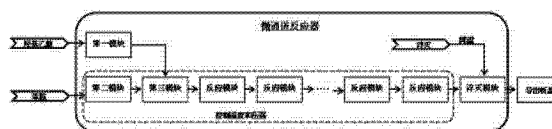
代理人 陈建民 李志民

(51) Int. Cl.
C07C 255/42(2006. 01)
C07C 253/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称
一种制备苯胺基乙腈的方法

(57) 摘要
本发明涉及一种制备苯胺基乙腈的方法, 其以苯胺和羟基乙腈连续通过微通道反应器进行缩合反应生成苯胺基乙腈, 所述羟基乙腈用碱性催化剂预调 pH 至 1.5~7, 所述苯胺和羟基乙腈的摩尔比为 1.00 : 1.00~1.30。本发明工艺路线简洁, 反应速度快, 不但能够保证工作效率和生产能力, 还保证了工艺的生产操作安全性, 通过本发明的工艺方法, 苯胺基乙腈产品纯度均在 98.0% 以上, 其收率在 99.9% 以上。



1. 一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于其以苯胺和羟基乙腈连续通过微通道反应器进行缩合反应生成苯胺基乙腈,

所述羟基乙腈用碱性催化剂预调 pH 至 1.5~7,

所述苯胺和羟基乙腈的摩尔比为 1.00 : 1.00~1.30。

2. 根据权利要求 1 所述的一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述羟基乙腈的质量百分含量为 10.0%~60.0%,所述苯胺的质量百分含量为 99.0%~99.9%。

3. 根据权利要求 2 所述一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述碱性催化剂为氢氧化钠或三乙胺。

4. 根据权利要求 3 所述的一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述微通道反应器中羟基乙腈的体积流量为 20~35mL/min,苯胺的体积流量为 5~20 mL/min。

5. 根据权利要求 4 所述的一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述缩合反应的条件为:温度为 130~165℃,压强为 0.3~0.7MPa。

6. 根据权利要求 5 所述的一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于其包括以下步骤:

1)用碱性催化剂将质量百分含量为 10.0%~60.0%的羟基乙腈溶液调 pH 至 1.5~7,然后经计量泵通入第一模块;

2)将质量百分含量为 99.0%~99.9%的苯胺经计量泵通入第二模块进行预热;

3)以 20~35mL/min 的体积流量将步骤 1)处理过的羟基乙腈和以 5~20 mL/min 的体积流量将经步骤 2)预热后的苯胺同步泵入第三模块内进行混合,混合时,所述苯胺和羟基乙腈的摩尔比为 1.00 : 1.00~1.30;

4)经步骤 3)得到的混合料液继续通过若干个串联的反应模块,所述反应模块的温度为 130~165℃,压强为 0.3~0.7MPa;

5)将经步骤 4)后的料液导入淬灭模块降温,淬灭反应;

6)将步骤 5)得到的料液导出,在反应瓶内控温 30~35℃,搅拌析晶,得到苯胺基乙腈产品。

7. 根据权利要求 6 所述一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述步骤 1)中所述的碱性催化剂为氢氧化钠、三乙胺。

8. 根据权利要求 7 所述一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述步骤 2)中的第二模块预热温度为 130~165℃。

9. 根据权利要求 8 所述一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述步骤 4)所述的反应模块的数量为 7~12。

10. 根据权利要求 9 所述一种制备苯胺基乙腈的方法,其特征在于所述步骤 5)所述的淬灭模块温度为 60~80℃。

一种制备苯胺基乙腈的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种苯胺基乙腈的制备方法,具体涉及一种利用微通道反应器制备苯胺基乙腈的方法。

背景技术

[0002] 苯胺基乙腈不仅是靛蓝的主要原料,还可以用在合成其它精细化学品。目前国内外生产苯胺基乙腈的方法很多,其中“羟基乙腈”法,即苯胺和质量浓度为 10~60% 的羟基乙腈为原料制备苯胺基乙腈,在国内使用较为广泛,如中国专利 CN102627581A,该法主要采用釜式间歇式生产工艺,在 pH 为 7~9,温度为 70~110°C 下通过反应釜混合并缩合反应合成苯胺基乙腈。其弊端主要是反应时间周期较长、工艺控制难度大、产品收率不高以及设备投资大,操作繁琐。且苯胺基乙腈在合成中,原料羟基乙腈的在 pH 值呈弱酸性、中性或碱性条件下在高温下会发生聚合而爆炸,这就对苯胺基乙腈合成及提纯带来了许多苛刻的条件,导致产品纯度低、收率差。

[0003] 中国专利 CN101514170A 公开了一种采用管道式反应器和反应釜结合的方式进行缩合反应生成苯胺基乙腈的连续生产方法。该方法采用了管道式反应器,可以在提高温度和压强的情况下,加快反应的发生;但是由于在管道式反应器中无法完全反应,因此后期仍然需要导入反应釜在 70~150°C 下进一步反应 3~5 小时,最后再进行结晶分离等操作得到苯胺基乙腈产品;操作繁复,反应耗时长。并且该反应中使用的羟基乙腈为 60~99.5% 的高浓度羟基乙腈,而高浓度的羟基乙腈容易爆炸,因此一般市售羟基乙腈的浓度一般为 50%,因此在该专利的反应条件下需要先对市售羟基乙腈进行浓缩处理,进一步增加了反应步骤。

[0004] 近年来,微通道反应器由于在传热、传质、尺寸控制及不存在“放大效应”等方面的优异特性,越来越受到关注。Corning 微通道反应器是微反应器中应用较为广泛的一种。中国专利 CN102432471B 公开了一种利用微反应器进行氯苯硝基反应的方法。中国专利 CN102875322B 公开了一种在 Corning 微通道反应器内合成溴代叔丁烷的工艺方法。

[0005] 在传统工艺下利用质量浓度 10~60% 的羟基乙腈制备苯胺基乙腈的方法需在碱性条件下进行,而微通道反应器一般为陶瓷或玻璃装置,碱性条件在高温下对设备的腐蚀较大,限制了微通道反应器在制备苯胺基乙腈中的使用。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种可以使苯胺和羟基乙腈在微通道反应器中完全反应,减少操作工序,大幅缩短反应时间,并能进一步提高目标产物苯胺基乙腈的纯度和收率的制备苯胺基乙腈方法,该方法无明显“放大效应”,适合工业大生产使用。

[0007] 本发明采用的技术方案为:

一种制备苯胺基乙腈的方法,以苯胺和羟基乙腈连续通过微通道反应器进行缩合反应生成苯胺基乙腈,所述羟基乙腈用碱性催化剂预调 pH 至 1.5~7,所述苯胺和羟基乙腈的摩尔比为 1.00 : 1.00~1.30。

[0008] 进一步的,所述羟基乙腈的质量百分含量为 10.0%~60.0%,所述苯胺的质量百分含量为 99.0%~99.9%。

[0009] 进一步的,所述碱性催化剂为氢氧化钠或三乙胺。

[0010] 进一步的,所述微通道反应器中羟基乙腈的体积流量为 20~35mL/min,苯胺的体积流量为 5~20 mL/min。

[0011] 进一步的,所述缩合反应的条件为:温度为 130~165℃,压强为 0.3~0.7MPa。

[0012] 进一步的,其包括以下步骤:

1)用碱性催化剂将质量百分含量为 10.0%~60.0%的羟基乙腈溶液调 pH 至 1.5~7,然后经计量泵通入第一模块;

2)将质量百分含量为 99.0%~99.9%的苯胺经计量泵通入第二模块进行预热;

3)以 20~35mL/min 的体积流量将步骤 1)处理过的羟基乙腈和以 5~20 mL/min 的体积流量将经步骤 2)预热后的苯胺同步泵入第三模块内进行混合,混合时,所述苯胺和羟基乙腈的摩尔比为 1.00 : 1.00~1.30;

4)经步骤 3)得到的混合料液继续通过若干个串联的反应模块,所述反应模块的温度为 130~165℃,压强为 0.3~0.7MPa;

5)将经步骤 4)后的料液导入淬灭模块降温,淬灭反应;

6)将步骤 5)得到的料液导出,在反应瓶内控温 30~35℃,搅拌析晶,得到苯胺基乙腈产品。

[0013] 优选的,所述步骤 1)中所述的碱性催化剂为氢氧化钠、三乙胺。

[0014] 优选的,所述步骤 2)中的第二模块预热温度为 130~165℃。

[0015] 优选的,所述步骤 4)所述的反应模块的数量为 7~12。

[0016] 优选的,所述步骤 5)所述的淬灭模块温度为 60~80℃。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

本发明使用微通道反应器进行反应,通过控制反应原料苯胺和羟基乙腈的配比和流量等技术条件,使在微通道反应器中的原料完全反应,无需后续的反应釜反应过程,反应液可以直接导入反应瓶搅拌析晶处理,后处理操作省时省力。因此节约了工序,大幅缩短了反应时间,几十秒内即可反应完全,提高了生产能力。

[0018] 本发明使用微通道反应器进行反应,微通道反应器相对于管道式反应器来说,其混合机理不同,管式反应器内流体近似于平推流主要依赖于层流混合和湍流混合;微反应器靠内部静态混合元件,能形成特殊的流型。混合效果远好于管式反应器。另外,其传质和传热效果不同。微反应器的微型通道构造,使其具有更大传质接触面积,更大的换热比表面积,换热时有更大的温度梯度。因此其传热传质效率比管式反应器更高。返混发生的几率也比管式反应器更小。

[0019] 本发明使用质量浓度为 10~60%的羟基乙腈进行缩合反应,市售羟基乙腈一般可以直接或简单稀释后使用,减少了操作工序;预调羟基乙腈的 pH 至 1.5~7,减少对微通道反应器的腐蚀效应,延长其使用寿命。

[0020] 本发明进一步提高了反应温度和压强值,加快反应速度,几十秒内即可反应完全。由于反应时间大幅缩短,避免了两种物料因传统工艺中长时间高温混合停留而出现的分解或者聚合现象,提高了原料转化率,反应更彻底。

[0021] 本发明的方法不存在放大效应,极大提高了操作的安全性能。

[0022] 总之,本发明工艺路线简洁,反应速度快,不但能够保证工作效率和生产能力,还保证了工艺的生产操作安全性,通过本发明的工艺方法,苯胺基乙腈产品纯度均在 98.0% 以上,其收率在 99.9% 以上。

附图说明

[0023] 图 1 本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 下面结合图 1 和实施例对本发明进行详细说明。本发明保护范围不限于实施例,本领域技术人员在权利要求限定的范围内做出任何改动也属于本发明保护的范畴。

[0025] 以下实施例采用 Corning 微通道反应器(G1 型号)进行,模块型号包括 G1R*F、G1R*H、G1SHH 和 G1SHF 四种。

[0026] G1R*F:模块带有一个进口、一个出口;主要用于预热、预冷。

[0027] G1R*H:模块带有一个进口、一个出口;主要用于反应。

[0028] G1SHH:模块带有两个进口、一个出口;主要用于预热、预冷、混合;可用于反应。

[0029] G1SHF:模块带有两个进口、一个出口;常用于淬灭,可用于反应。

[0030] 其中,G1SHH 和 G1SHF 虽然有两个进口,一个出口,可以用堵头更改成一进一出。

[0031] 其中,第一模块和第二模块可以是 G1R*F 或 G1SHH。反应模块可以是 G1R*H、G1SHH 或 G1SHF。淬灭模块可以是 G1SHF。

[0032] 收率 = 接料时间内实际生成苯胺基乙腈的质量 ÷ 接料时间内理论生成苯胺基乙腈的质量。

[0033] 纯度,即苯胺基乙腈的纯度,通过高效液相色谱面积归一法确定。

[0034] 实施例 1

1) 用浓度为 30% 的氢氧化钠溶液将质量百分含量为 10.0% 的羟基乙腈溶液的 pH 调至 2.5,然后经计量泵通入 G1R*F 模块;

2) 将质量百分含量为 99.0% 的苯胺通入 G1SHH 模块预热,预热温度为 130℃;

3) 以 35mL/min 的体积流量将步骤 1) 处理过的羟基乙腈和以 5mL/min 的体积流量将经步骤 2) 预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合,模块温度为 130℃;

4) 经步骤 3) 得到的混合料液继续通过 8 个串联的 G1SHH 模块,模块温度为 130℃,压强为 0.3MPa;

5) 将经步骤 4) 后的料液导入 G1SHF 模块 70℃ 淬灭反应;

6) 将步骤 5) 得到的料液导出,接料时间为 35min,在反应瓶内控温 30℃,搅拌析晶,得到苯胺基乙腈 1.48 kg,收率为 99.94%,纯度为 98.7%。

[0035] 实施例 2

1) 取质量百分含量为 10.0% 的羟基乙腈溶液,其 pH 为 1.5,经计量泵通入 G1SHH 模块;

2) 将质量百分含量为 99.14% 的苯胺通入 G1R*F 模块预热,预热温度为 130℃;

3) 以 35mL/min 的体积流量将步骤 1) 处理过的羟基乙腈和以 5mL/min 的体积流量将经步骤 2) 预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合,模块温度为 130℃;

4) 经步骤 3) 得到的混合料液继续通过 12 个串联的 G1R*H 模块, 模块温度为 130℃, 压强为 0.35MPa;

5) 将经步骤 4) 后的料液导入 G1SHF 模块 60℃淬灭反应;

6) 将步骤 5) 得到的料液导出, 接料时间为 45min, 在反应瓶内控温 33℃, 搅拌析晶, 得到苯胺基乙腈 1.91 kg, 收率为 99.91%, 纯度为 98.6%。

[0036] 实施例 3

1) 用浓度为 10% 的氢氧化钠溶液将质量百分含量为 20.0% 的羟基乙腈溶液的 pH 调至 3.0, 然后经计量泵通入 G1R*F 模块;

2) 将质量百分含量为 99.25% 的苯胺通入 G1R*F 模块预热, 预热温度为 135℃;

3) 以 30mL/min 的体积流量将步骤 1) 处理过的羟基乙腈和以 10mL/min 的体积流量将经步骤 2) 预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合, 模块温度为 135℃;

4) 经步骤 3) 得到的混合料液继续通过 5 个串联的 G1SHH 模块和 5 个串联的 G1R*H 模块, 模块温度为 135℃, 压强为 0.44MPa;

5) 将经步骤 4) 后的料液导入 G1SHF 模块 65℃淬灭反应;

6) 将步骤 5) 得到的料液导出, 接料时间为 46min, 在反应瓶内控温 35℃, 搅拌析晶, 得到苯胺基乙腈 3.20 kg, 收率为 99.94%, 纯度为 98.9%。

[0037] 实施例 4

1) 用浓度为 20% 的氢氧化钠溶液将质量百分含量为 30.0% 的羟基乙腈溶液的 pH 调至 4.0, 然后经计量泵通入 G1SHH 模块;

2) 将质量百分含量为 99.50% 的苯胺通入 G1SHH 模块预热, 预热温度为 140℃;

3) 以 25mL/min 的体积流量将步骤 1) 处理过的羟基乙腈和以 15mL/min 的体积流量将经步骤 2) 预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合, 模块温度为 140℃;

4) 经步骤 3) 得到的混合料液继续通过 9 个串联的 G1SHH 模块, 模块温度为 140℃, 压强为 0.48MPa;

5) 将经步骤 4) 后的料液导入 G1SHF 模块 70℃淬灭反应;

6) 将步骤 5) 得到的料液导出, 接料时间为 42min, 在反应瓶内控温 30℃, 搅拌析晶, 得到苯胺基乙腈 4.17 kg, 收率为 99.92%, 纯度为 98.4%。

[0038] 实施例 5

1) 用三乙胺将质量百分含量为 40.0% 的羟基乙腈溶液的 pH 调至 5.0, 然后经计量泵通入 G1R*F 模块;

2) 将质量百分含量为 99.67% 的苯胺通入 G1R*F 模块预热, 预热温度为 150℃;

3) 以 29mL/min 的体积流量将步骤 1) 处理过的羟基乙腈和以 20mL/min 的体积流量将经步骤 2) 预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合, 模块温度为 150℃;

4) 经步骤 3) 得到的混合料液继续通过 8 个串联的 G1SHF 模块, 模块温度为 150℃, 压强为 0.61MPa;

5) 将经步骤 4) 后的料液导入 G1SHF 模块 75℃淬灭反应;

6) 将步骤 5) 得到的料液导出, 接料时间为 50min, 在反应瓶内控温 30℃, 搅拌析晶, 得到苯胺基乙腈 7.09 kg, 收率为 99.90%, 纯度为 98.9%。

[0039] 实施例 6

1)用三乙胺将质量百分含量为 50.0% 的羟基乙腈溶液的 pH 调至 6.0,然后经计量泵通入 G1R*F 模块;

2)将质量百分含量为 99.50% 的苯胺通入 G1R*F 模块预热,预热温度为 160℃;

3)以 20mL/min 的体积流量将步骤 1)处理过的羟基乙腈和以 20mL/min 的体积流量将经步骤 2)预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合,模块温度为 160℃;

4)经步骤 3)得到的混合料液继续通过 4 个串联的 G1SHH 模块和 3 个串联的 G1R*H 模块,模块温度为 160℃,压强为 0.55MPa;

5)将经步骤 4)后的料液导入 G1SHF 模块 80℃淬灭反应;

6)将步骤 5)得到的料液导出,接料时间为 78min,在反应瓶内控温 30℃,搅拌析晶,得到苯胺基乙腈 13.27kg,收率为 99.94%,纯度为 98.2%。

[0040] 实施例 7

1)用质量浓度为 40% 的氢氧化钠溶液将质量百分含量为 60.0% 的羟基乙腈溶液的 pH 调至 7.0,然后经计量泵通入 G1R*F 模块;

2)将质量百分含量为 99.34% 的苯胺通入 G1R*F 模块预热,预热温度为 165℃;

3)以 20mL/min 的体积流量将步骤 1)处理过的羟基乙腈和以 20mL/min 的体积流量将经步骤 2)预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合,模块温度为 165℃;

4)经步骤 3)得到的混合料液继续通过 7 个串联的 G1SHH 模块,模块温度为 165℃,压强为 0.68MPa;

5)将经步骤 4)后的料液导入 G1SHF 模块 80℃淬灭反应;

6)将步骤 5)得到的料液导出,接料时间为 60min,在反应瓶内控温 30℃,搅拌析晶,得到苯胺基乙腈 12.57kg,收率为 99.93%,纯度为 98.4%。

[0041] 实施例 1~7 表明,本发明的工艺方法,苯胺基乙腈产品纯度均在 98.0% 以上,其收率在 99.9% 以上。

[0042] 下面结合对比例,采用本领域技术人员无需创造性的劳动,将传统苯胺基乙腈的合成工艺条件直接应用到微反应器中后取得的技术效果。

[0043] 对比例 1

1)用质量浓度为 30% 的氢氧化钠溶液将质量百分含量为 10.0% 的羟基乙腈溶液的 pH 调至 2.5,然后经计量泵通入 G1R*F 模块;

2)将质量百分含量为 99.51% 的苯胺通入 G1R*F 模块预热,预热温度为 80℃;

3)以 35mL/min 的体积流量将步骤 1)处理过的羟基乙腈和以 5mL/min 的体积流量将经步骤 2)预热后的苯胺同步泵入 G1SHH 模块内进行混合,模块温度为 80℃;

4)经步骤 3)得到的混合料液继续通过 11 个串联的 G1SHH 模块,模块温度为 80℃,压强为 0.3MPa;

5)将经步骤 4)后的料液导入 G1SHF 模块 60℃淬灭反应;

6)将步骤 5)得到的料液导出,在反应瓶内控温 30℃,搅拌析晶,得到苯胺基乙腈的纯度为 54.1%。

[0044] 对比例 2~5。

[0045] 反应步骤和条件同对比例 1,仅改变步骤 4)中的模块温度,结果如下表 1 所示。

对比例	步骤 4) 中的模块温度/°C	得到苯胺基乙腈的纯度/%
2	90	62.7
3	100	78.2
4	110	84.8
5	120	92.7

[0046] 对比例 1~5 表明,将传统的工艺条件直接应用于微反应器中,其纯度最高为 92.7%,效果不佳,甚至还不及现有技术所公开的传统工艺 CN102627581A 得到的苯胺基乙腈大于 97% 的纯度。

[0047] 根据上述的实施例对本发明作了详细描述。需说明的是,以上的实施例仅仅为了举例说明发明而已。在不偏离本发明的精神和实质的前提下,本领域技术人员可以设计出本发明的多种替换方案和改进方案,其均应被理解为再本发明的保护范围之内。

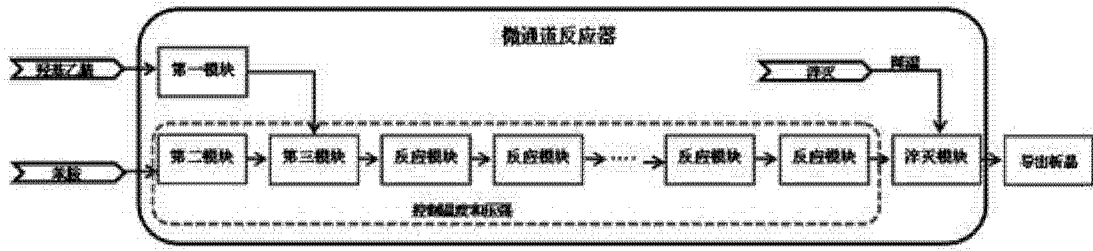


图 1