

Study on Strengthening Mass Transfer and Selectivity Optimization of Nitrification in Microreactors

Kui Tong

Jiangsu Yabang Wal Dye Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu, 222000, China

Abstract

As an indispensable key unit reaction in the field of fine chemical engineering, the mass transfer efficiency and product selectivity of nitration reactions directly determine the economic benefits and production safety of the entire process. Traditional batch reactors, limited by their macroscopic scale, commonly suffer from inherent defects such as large mass transfer resistance, uneven mixing, and significant temperature distribution gradients. These issues easily induce side reactions such as over-nitration, oxidation, and positional isomerism, leading to a decrease in the yield of the target product and the accumulation of hazardous by-products. Microreactor technology, with its enormous specific surface area and excellent heat and mass transfer performance brought about by its micrometer-scale characteristic dimensions, provides a revolutionary solution for achieving orders-of-magnitude improvement in mass transfer coefficients and precise dynamic control of reaction parameters. This paper aims to systematically analyze the intrinsic mechanisms of mass transfer enhancement in nitration reactions within microreactors. From three dimensions—flow pattern evolution, dynamic behavior of phase interfaces, and microchannel structural parameters—the leap path of mass transfer performance is deeply revealed. Meanwhile, closely integrated with the intrinsic kinetic characteristics of nitration reactions, this study elaborately explores the synergistic optimization effects of multiple strategies such as precise temperature field control, instantaneous adjustment of reactant ratios, strict residence time distribution, and extreme intensification of micromixing on product selectivity. This research not only clarifies the scientific principles of microreactor-enhanced nitration processes at the theoretical level but also provides a solid theoretical basis and practical guidance for the efficient design, optimization, and industrial scaling-up of nitration processes in fine chemical engineering.

Keywords

Microreactor; Nitration reaction; Mass transfer enhancement; Selectivity regulation; Micromixing; Process intensification

微反应器内硝化反应强化传质与选择性优化研究

童魁

江苏亚邦华染料有限公司, 中国·江苏·连云港 222000

摘要

硝化反应作为精细化工领域不可或缺的关键单元反应, 其传质效率与产物选择性直接决定了整个过程的经济效益与生产安全。传统釜式反应器受限于其宏观尺度, 普遍存在传质阻力大、混合不均、温度分布梯度显著等固有缺陷, 极易诱发过度硝化、氧化及位置异构等副反应, 导致目标产物收率下降和危险副产物累积。微反应器技术, 凭借其微米级特征尺度所带来的巨大比表面积与卓越的传热传质性能, 为实现传质系数的数量级提升及反应参数的精准动态调控提供了革命性的解决方案。本文旨在系统性地剖析微反应器内硝化反应的传质强化内在机制, 从流动模式演变、相界面动态行为及微通道结构参数三个维度, 深入揭示其传质性能的跃迁路径; 同时, 紧密结合硝化反应的本征动力学特性, 详尽探讨了温度场精准控制、反应物配比瞬时调节、停留时间严格分布以及微观混合极致强化等多重策略对产物选择性的协同优化作用。本研究不仅从理论层面阐明了微反应器强化硝化过程的科学原理, 更为其在精细化工硝化工艺中的高效设计、优化与工业化放大提供了坚实的理论依据与实践指导。

关键词

微反应器; 硝化反应; 传质强化; 选择性调控; 微观混合; 过程强化

1 引言

硝化反应, 即通过化学手段将硝基 ($-\text{NO}_2$) 引入有机分子骨架的过程, 是构建众多高附加值化学品的关键步骤,

其产物广泛应用于医药中间体、染料与颜料、农药、含能材料及香料等精细化工领域。典型的硝化反应, 如混酸 (硝酸与硫酸的混合物) 对芳香烃化合物的取代反应, 通常表现出剧烈的放热效应和极高的初始反应速率, 同时, 目标硝化产物 (如单硝基化合物) 往往对温度极为敏感。在传统的间歇式或半间歇式搅拌釜反应器中, 受限于宏观混合效率, 反应体系内难以避免地存在显著的浓度梯度与温度梯度。这种不

【作者简介】童魁 (1988—), 男, 中国安徽铜陵人, 本科, 工程师, 从事化工安全生产相关研究。

均匀性会引发一系列问题：局部过热成为多硝化、氧化分解等副反应的温床；局部硝化剂浓度过高则导致反应选择性失控，生成非预期的位置异构体或过度硝化产物。这不仅严重降低了目标产物的收率和纯度，更因不稳定、高能副产物的积累（如多硝基酚、多硝基芳烃），埋下了巨大的安全隐患，甚至可能引发爆燃事故。

深入探究其本质，传质限制是制约传统硝化反应效率与选择性的核心瓶颈。在液-液非均相硝化体系中，反应物（有机相）与硝化剂（酸相）必须跨越相界面进行质量传递，方能发生化学反应。当反应本征速率极快时，反应物在界面处的扩散速率往往成为整个过程的控制步骤，形成“反应-扩散”失衡。换言之，化学反应潜力的发挥被缓慢的物理传质过程所扼制。

微反应器的出现，为突破这一长期存在的技术瓶颈开辟了新纪元。微反应器是一类特征尺寸在微米级（通常为10-1000 μm ）的连续流动反应设备，其内部由精密加工的微通道网络构成。这种微尺度结构赋予了它无与伦比的优势：极高的比表面积（可达1000-10000 m^2/m^3 ）极大促进了相间接触；极短的传质距离使分子扩散效率显著提升；层流主导的流动状态消除了宏观返混；巨大的比表面积同样带来了极高的传热效率，可实现反应的等温操作。因此，微反应器能够创造一个近乎理想的传质与传热环境，实现对反应参数的精确操控，从而为硝化反应的高效、安全、高选择性进行提供了可能。

2 微反应器内硝化反应的传质强化机制

2.1 传质过程的核心影响因素及其在微反应器中的变革

硝化反应，尤其是混酸硝化体系，是典型的液-液两相反应。有机相底物（如甲苯、苯）与无机酸相硝化剂（如混酸）之间的反应发生在相界面处或界面附近的扩散层内。根据双膜理论，其总传质速率（ N ）主要取决于三大核心要素：相间接触面积（ A ）、传质系数（ kL ）以及界面两侧的浓度驱动力（ ΔC ）。在传统搅拌釜反应器中，搅拌桨通过剪切作用将一相分散到另一相中，形成的液滴粒径通常在数百微米至毫米级别，这导致单位体积内的相界面面积有限，一般不超过100 m^2/m^3 。同时，釜内流场与能量耗散率分布极度不均，导致不同空间位置的局部传质系数差异巨大，且界面更新频率低，总体传质效率低下。

微反应器技术则从根源上对这三大要素进行了革命性的优化。首先，通过微通道的精密设计，将两相流体分割、重构，能够稳定地产生微米甚至纳米尺度的分散相单元（液滴、液丝或薄层），使比表面积轻松达到1000-10000 m^2/m^3 ，较传统反应器提升了1-2个数量级。其次，微通道内高度可控的流动形态和持续的界面剪切作用，使得传质边界层厚度显著减薄，传质系数 kL 得以大幅提高。最后，通过精

确控制流体流速与配比，可以维持一个稳定且最优的界面浓度梯度 ΔC ，避免了传统釜式中因混合不均导致的局部浓度过高或过低现象。

2.2 微通道结构的传质强化效应与多尺度模拟

微反应器的传质性能与其内部微通道的结构设计息息相关。不同类型的微反应器展现了多样化的传质强化路径：

T型/Y型对冲式微混合器：依赖于两股或多股流体在高流速下的垂直或斜向撞击，通过强烈的惯性力实现流体的快速分割与破碎，能在毫秒级时间内形成亚10微米的精细液滴或条纹，从而实现初始阶段的快速、均匀混合。

静态混合式微反应器：在微通道内部集成了一系列交错排列的锯齿、翼片或螺旋单元。流体在流经这些扰流单元时，被反复进行分割、位移、旋转和重组，这一过程不断刷新相界面，还引入了强烈的横向二次流（Dean涡等），极大地强化了相间及相内的传质，尤其适用于中高粘度流体的处理。

膜分散式微反应器：利用特制的微孔膜（如不锈钢烧结膜、陶瓷膜）作为分散介质。一相流体在压力驱动下被迫通过微孔，在另一连续相中形成尺寸均一、单分散性好的微液滴。这种方式的优势在于传质界面稳定、可控，液滴尺寸分布窄，非常适合对传质稳定性要求极高的敏感反应。

从流体力学角度分析，微通道内的流动雷诺数（ Re ）通常较低（ <2000 ），多处于层流状态。然而，这并不意味着传质缓慢。恰恰相反，由于通道尺寸微小，分子从通道中心扩散至壁面的时间（ $\tau \propto L^2/D$ ）被急剧缩短。根据爱因斯坦扩散方程，扩散时间与扩散距离的平方成正比。当特征尺寸从毫米级降至百微米级，分子扩散时间将缩短至原来的万分之一，这意味着分子尺度上的混合（即微观混合）效率得到质的飞跃。计算流体力学（CFD）数值模拟结果清晰地显示，在微通道中，即使是在层流下，分子扩散也能在极短的距离和时间内完成，使得传质过程由传统反应器中的对流-扩散共同控制，转变为微反应器中扩散主导的快速过程。此外，层流的有序性有效抑制了宏观返混，确保了反应物浓度沿流动方向呈现稳定且可控的梯度分布，为实现串联反应的中间产物选择性最大化创造了理想条件。

2.3 流动模式的可控演化及其对传质的精细调控

在微反应器中，通过精确调节两相的体积流量比、流速以及界面张力，可以实现对流动模式的主动设计与精准控制，而不同的流动模式直接决定了传质机理和效率。

滴状流/弹状流：当一相流量远小于另一相时，分散相会以离散的液滴或液弹形式存在于连续相中。在这种模式下，传质主要通过三个途径进行：液滴/液弹内部的内部环流；液滴/液弹与通道壁面之间薄液膜内的扩散；以及液滴/液弹前后端部的对流。这种模式界面更新频繁，传质系数较高。

平行流/层状流：当两相流速和流量比匹配适当时，两

相会以平行的薄层形式共同流经微通道。此模式下，相界面面积固定且巨大，传质距离均一且极短，整个体系接近于理想的平推流反应器，温度和浓度分布高度均匀，非常有利于获得高选择性的产物。

段塞流：是滴状流的一种特例，液弹长度与通道直径相比较。它兼具了内部环流和界面面积大的优点。

乳化流：在极高的流速或强烈的剪切作用下，两相被高度分散，形成亚微米尺度的乳液，此时相界面面积达到极致，传质阻力近乎为零。

针对硝化反应的特点，平行流和滴状/弹状流通常被视为最优选择。平行流因其无与伦比的均匀性，能最大限度地抑制局部过热和浓度波动，是实现高区域选择性和避免多硝化的首选模式。而滴状/弹状流则通过液滴/液弹内部的强循环，特别适合于处理粘度较高的有机相体系，能有效打破相内传质阻力，确保反应物在相内也能快速输送至界面。

3 微反应器内硝化反应的选择性优化策略

3.1 温度场的精准构建及其对反应路径的导向作用

温度是影响硝化反应选择性的最关键外部变量。不同硝化位置（邻、间、对位）的活化能存在差异，且多硝化、氧化等副反应的活化能通常低于或接近单硝化反应。因此，温度升高会显著加速副反应速率，导致选择性恶化。传统反应器传热能力有限，硝化反应瞬间释放的巨额热量无法及时移除，形成难以控制的“热点”，其温度可能远超体系平均温度数十摄氏度，成为副反应的“引爆点”。

微反应器凭借其高达 $10,000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 以上的传热系数，能够近乎瞬时地移走反应热，将整个反应通道维持在设定温度的 $\pm 1^\circ\text{C}$ 范围内，实现了真正的等温反应环境。这种精准的温度控制能力，使得操作人员能够在一个狭窄且最优的温度窗口内进行反应，从而精确引导反应路径朝向目标产物。

3.2 反应物配比与停留时间的协同精准调控

在硝化反应中，硝化剂（如硝酸）与底物的摩尔比是决定反应深度的直接因素。传统反应器中，由于宏观混合速度慢于反应速度，在加料点附近会形成硝化剂严重过量的局部区域，极易引发过度硝化。微反应器通过高精度的计量泵和高效的在线混合器，可以实现反应物流量的瞬时精确控制与近乎完美的初始混合，确保整个反应体系内硝化剂浓度始终处于一个预设的、最优的狭窄范围内。

以苯酚硝化为例，这是一个对选择性要求极高且副反

应危险的反应。研究表明，当硝酸与苯酚的摩尔比从 1.0 逐渐增加至 1.2 时，目标产物单硝基苯酚的选择性会从 92% 急剧下降至 78%，同时生成更多二硝基及三硝基苯酚等极具爆炸风险的副产物。而在微反应器系统中，通过将摩尔比精确设定在 1.05，并结合毫秒级的快速混合，可以成功将单硝基苯酚的选择性稳定在 90% 以上的高水平，同时从根本上杜绝了危险副产物的生成。

3.3 微观混合与界面化学行为的极致优化

微观混合，指反应物在分子尺度上达到均匀分布的过程，它决定了反应初始瞬间的浓度场，对于快反应的选择性具有决定性影响。当反应速率极快时（如混酸硝化），反应发生在进料流体尚未完全混合的区域内，即“涡团”中，其选择性强烈依赖于微观混合效率。微反应器能将微观混合时间缩短至毫秒级别，比传统反应器快 1-2 个数量级。这种极致的微观混合确保了硝化剂与有机底物在分子水平上瞬时均匀接触，避免了因局部浓度过高而引发的副反应，从而在反应起始点就锁定了高选择性。

4 结语

微反应器技术通过其固有的微尺度结构优势，从本质上强化了硝化反应的传质过程，实现了界面面积、传质系数和浓度梯度的同步优化，使其体积传质系数相较传统反应器提升了 1-3 个数量级，从而彻底解决了长期困扰工业硝化过程的“传质限制”难题。在选择性调控方面，通过温度场的精准构建、反应物配比与停留时间的协同控制、微观混合的极致强化以及界面行为的主动调控等一系列组合策略，微反应器能够有效引导反应路径朝向目标产物，通常可实现目标产物收率提升 10-25%，并显著抑制乃至消除危险副产物的生成，极大地提升了工艺的安全性与经济性。

尽管微反应器在硝化反应中展现出巨大潜力，其工业化推广应用仍面临一些挑战，主要包括：微通道的堵塞风险对流体纯净度和固体产物生成的耐受性差；从实验室尺度到工业生产尺度的放大策略（通常采用数量放大）及其经济性；以及强腐蚀性硝化介质对微反应器材料的长期兼容性要求。

参考文献

- [1] 薛旭升.微反应器内邻二甲苯硝化过程传质和反应特性[D].西安石油大学, 2024.
- [2] 苏晨飞.微反应器内硝基苯硝化过程传质和反应特性[D].西安石油大学, 2023.
- [3] 孙宝民.微反应器内氯苯硝化的传质和反应特性[D].西安石油大学, 2022.