

乙酰苯胺选择性硝化及影响因素的分析

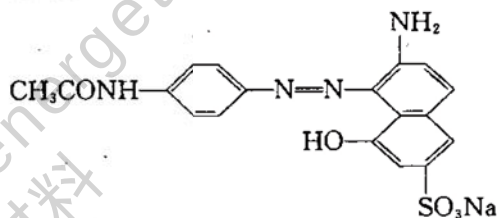
金铁柱 吕春绪 国振双 顾建良
(南京理工大学化工学院)

摘要 通过正交设计实验研究了乙酰苯胺的选择性硝化,并用灰色关联分析对影响选择性硝化的因素作了分析。

关键词 正交设计 乙酰苯胺 灰色关联分析 芳烃硝化

1 前言

乙酰苯胺选择性硝化生成的对硝基乙酰苯胺经还原得到对氨基乙酰苯胺。它是合成酸性红染料(BG200)的中间体^[1]。酸性红 BG200 主要用于毛、丝、锦纶的染色和丝毛的直接印花及阳极铝、纸、肥皂的着色。



酸性红 BG200

目前工业上乙酰苯胺的硝化是用硝酸和硫酸的混酸作为硝化剂。现有工艺存在低温($<7^{\circ}\text{C}$)硝化、反应时间长(20~40h)、生产效率低等缺点。因此提高硝化得高率和位置选择性,找出反应主要影响因素,降低生产成本,便成了乙酰苯胺的硝化反应中必需解决的问题。

2 实验部分

2.1 乙酰苯胺的硝化单因素影响试验

由表1看出,最高产率85%所对应的最好结果是:硝酸用量15ml,硫酸用量45ml,反应温度 15°C ,反应时间2h。这为下一步做正交试验设计水平的选择提供了依据,也可作为因素灰色关联分析的原始数据。

表1 单因素影响实验

Table 1 Experiments of monofactor effect

序号	$V_{NA}/(\text{ml})$ X_1	$V_{SA}/(\text{ml})$ X_2	$T/(\text{℃})$ X_3	$t/(\text{h})$ X_4	$y/(\%)$ X_5	$1/2(\text{o/p})$ X_6	$m_p/(\text{℃})$ X_7
1	14.4	30	25	3	60.6	0.167	205~215
2	15.0	30	25	3	69.7	0.167	200~209
3	15.7	30	25	3	68.9	0.190	201~209
4	15.0	45	25	3	73.9	0.125	209~213
5	15.0	45	15	3	77.2	0.125	207~211
6	15.0	45	5	3	76.1	0.145	209~210
7	15.0	45	15	2	85.0	0.056	209~213
8	15.0	45	15	5	81.7	0.056	206~209

注: V_{NA} , 65%(质量)硝酸的体积; V_{SA} , 98%(质量)硫酸的体积; T , 反应温度; $1/2(\text{o/p})$, 邻/对比为 $1/2$; t , 反应时间; y , 对硝基乙酰苯胺得率; m_p , 用对硝基乙酰苯胺-乙醇饱和溶液洗过的硝化产物的熔点。

2.2 正交试验及极差分析

表2 乙酰苯胺硝化反应正交试验及极差分析

Table 2 Orthogonal experiments and range analysis of nitration reaction for acetanilide

序号	$V_{NA}/(\text{ml})$ A	$V_{SA}/(\text{ml})$ B	$T/(\text{℃})$ C	$t/(\text{h})$ D	$y/(\%)$	$m_p/(\text{℃})$
1	14.4	35	10	1.5	75.0	209~213
2	14.4	45	15	2.0	80.3	210~214
3	14.4	55	20	2.5	85.8	209~213
4	15.0	35	15	2.5	73.6	213~216
5	15.0	45	20	1.5	77.2	208~213
6	15.0	55	10	2.0	83.9	208~212
7	15.7	35	20	2.0	76.9	209~212
8	15.7	45	10	2.5	76.7	209~214
9	15.7	55	15	1.5	84.7	209~213
R_1	80.4	75.2	78.5	79.0		
R_2	78.2	78.1	79.5	80.4		
R_3	79.4	84.8	80.0	78.7		
R	2.2	9.6	1.5	1.7		

从表2可以看出 $B_3A_1D_3C_3$ 为最优化试验, 对硝基乙酰苯胺的得率为 85.8%, 这些试验条件可作为制备产品的依据。利用极差分析可以看出 R 值为 $9.6 > 2.2 > 1.7 > 1.5$ 即硫酸用量和硝酸用量为反应的主要影响因素, 其次是反应时间和反应温度。

3 灰色关联度分析

3.1 灰色系统分析原理^[2]

- (1) 确定参考数列(母因素), 记为 $X_0(k)$;
- (2) 确定比较数列(子因素), 记为 $X_i(k)$;
- (3) 求关联系数

$$\epsilon_i(k) = \frac{\min_i \min_k |X_0(k) - X_i(k)| + \theta \max_i \max_k |X_0(k) - X_i(k)|}{|X_0(k) - X_i(k)| + \theta \max_i \max_k |X_0(k) - X_i(k)|} \quad (1)$$

式中: $\epsilon_i(k)$ 是比较数列 X_i 的第 k 个因素与参考数列 X_0 的第 k 个元素 $X_0(k)$ 之间的关联系数; θ 为分辨系数, $\theta \in [0, 1]$, 本文取 $\theta = 0.5$;

- (4) 求关联度

$$r_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \epsilon_i(k) \quad (2)$$

式中: r_i 为 X_i 与 X_0 的关联度, r_i 越大则 X_i 与 X_0 越密切。

3.2 影响乙酰苯胺硝化反应因素的灰色关联分析

如前所述, 硫酸用量、硝酸用量、反应时间、反应温度均为影响乙酰苯胺硝化反应的因素, 这些因素可作为因素灰色关联分析的子序列, 记为 $\{X_i\}$ $i=1, 2, 3, 4$; 而用对硝基乙酰苯胺的产率和 1/2(邻/对) 比来衡量反应的效率, 并作为因素关联分析的母序列, 分别记为 $\{X_0\}$ 、 $\{X'_0\}$ 。将表 1 中单因素影响的条件和结果作为因素灰色关联分析的原始数据。

现以 X_0 指标进行关联分析。关联计算前需首先对表 1 所示的数据进行初值化(即无量纲化)得到表 3。

由表 3 计算 $\Delta_i(k) = |X_0(k) - X_i(k)|$, 得到表 4, 由表 4 和式(1)、(2)得到表 5。

表 3 原始数据初值化结果

Table 3 Non-dimensional results of original data

序号	X_1	X_2	X_3	X_4	X_0
1	1	1	1	1	1
2	1.0417	1	1	1	1.0502
3	1.0903	1	1	1	1.1370
4	1.0417	1	1	1	1.2195
5	1.0417	1.5	0.6	1	1.2558
6	1.0417	1.5	0.2	1	1.2558
7	1.0417	1.5	0.6	0.6667	1.4026
8	1.0417	1.5	0.6	1.6667	1.3482

表4 $\Delta i(k)$ 表
Table 4 Calculated $\Delta i(k)$

k	1	2	3	4			
1	0	0	0	0			
2	0.1085	0.1502	0.1502	0.1502			
3	0.0467	0.1370	0.1370	0.1370			
4	0.1778	0.2805	0.2195	0.2195			
5	0.2322	0.2261	0.6739	0.2739			
6	0.2142	0.2442	1.0558	0.2558			
7	0.3069	0.0974	0.8026	0.7359			
8	0.3609	0.1518	0.7482	0.3185			
min k	0	0	0	0	min i	min k	0
max k	0.3609	0.2805	1.0558	0.7359	max i	max k	1.0558

表5 关联系数和关联度
Table 5 Related coefficient and related degree

k	1	2	3	4
1	1.0	1.0	1.0	1.0
2	0.8295	0.7785	0.7785	0.7785
3	0.9187	0.7940	0.7940	0.7940
4	0.7480	0.6530	0.7063	0.7063
5	0.6945	0.7001	1.4393	0.6584
6	0.7115	0.6837	0.3333	0.6736
7	0.5940	0.8442	0.3968	0.4177
8	0.6327	0.7667	0.4137	0.6237
r_i	0.7661	0.7788	0.6077	0.7065

从表5可以看出关联度为 $X_2 > X_1 > X_4 > X_3$, 即影响硝化反应的主要因素为硫酸用量、硝酸用量, 其它因素依次是反应温度、反应时间。

4 结论

通过正交设计试验法优化了乙酰苯胺的硝化反应, 其反应条件为硫酸用量 55ml, 硝酸用量 14.4ml, 反应温度 20℃, 反应时间 2h。此条件与现工艺相比, 提高了反应温度, 缩短了保温时间, 硝化得率和产物的熔点较高。通过正交设计因素极差分析与因素灰色关联分析得出了硫酸用量和硝酸用量是影响乙酰苯胺硝化的主要因素。灰色关联分析作为乙酰苯胺硝化反应因素分析, 验证了极差分析的可靠性。

参 考 文 献

- 1 禹茂章等. 世界精细化工手册. 北京: 化工部科技情报所, 1988.
- 2 邓聚龙. 灰色系统基本方法. 武汉: 华中理工大学出版社, 1987.

SELECTIVE NITRATION OF ACETANILIDE AND THE INFLUENCE FACTOR ANALYSIS THEREON

Jin Tiezhu Lü Chunxu Guo Zhenshuang Gu Jianliang

(*Nanjing University of Science and Technology*)

ABSTRACT The selective nitration of acetanilide was studied by orthogonally designed experiments. The influence factors on the selective nitration were evaluated by means of grey relation analysis.

KEY WORDS orthogonal design, acetanilide, grey relation analysis, aromatic nitration.