

氟化工

微通道反应器合成间三氟甲基苯酚的后处理提纯工艺

吕钟楠, 卜健鸿, 赵红英, 陈杰平

(浙江巍华新材料股份有限公司, 浙江 绍兴 312300)

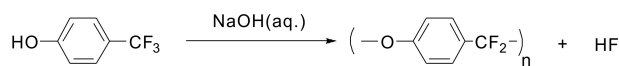
摘要:对微通道连续流工艺生产的间三氟甲基苯酚粗品,依次进行成盐反萃、酸化、萃取、脱水、脱溶和精馏等后处理,得到了不含对三氟甲基苯酚的高纯间三氟甲基苯酚产品。

关键词:间三氟甲基苯酚;对三氟甲基苯酚;高纯;微通道反应器

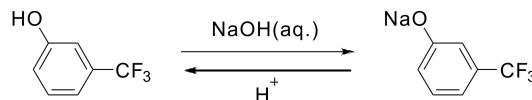
文章编号:1006-4184(2021)03-0005-02

间三氟甲基苯酚是重要的医药及农药中间体,目前对其合成研究的文献报道较多,其工业化生产方法是以间三氟甲基苯胺为原料,经重氮化、水解两步反应制备,具体工艺可分为间歇式生产和连续式生产。间歇式生产工艺能耗高,生产效率低,安全风险高,收率只有80%左右^[1]。近年来,随着微通道反应器在化工行业的应用,其对很多类型的化工反应带来了革命性的改变。浙江巍华新材料股份有限公司利用康宁G5微反应器生产间三氟甲基苯酚项目已成功投产,单套G5微反应器年通量可达万吨级。相比间歇式生产,微通道连续流生产工艺稳定、安全,生产效率高,收率可达95%以上^[2]。微通道连续流生产间三氟甲基苯酚中,因微通道反应器对反应条件的强化作用,使得原料间三氟甲基苯胺中的同分异构体杂质对三氟甲基苯胺(含量0.2%~0.4%)也完全反应生成了对三氟甲基苯酚。同分异构体间三氟甲基苯酚和对三氟甲基苯酚的沸点分别为179℃和185℃,沸点等物性相近,常规精馏不能完全分离,使得微通道连续流工艺生产的间三氟甲基苯酚产品质量很难达到下游客户的要求。经检索和查阅文献可知,间三氟甲基苯酚分子和对三氟甲基苯酚分子化学稳定性有较大区别,文献^[3]报道了在氢氧化钠水溶液中对三氟甲基苯酚分子间易失去一分子氟化氢并聚合生成高聚物,反应方

程如Scheme 1所示;而间三氟甲基苯酚分子在氢氧化钠水溶液中很稳定,并以间三氟甲基苯酚钠盐的形式溶解在水相中,加酸调节pH至4左右后又可还原为间三氟甲基苯酚,反应方程如Scheme 2所示。利用上述三氟甲基苯酚同分异构体间的不同化学性质,对微通道连续流工艺生产的间三氟甲基苯酚粗品进行成盐反萃、酸化后处理,以便将间三氟甲基苯酚粗品中的对三氟甲基苯酚杂质去除,而后再进行精馏便可得到超纯间三氟甲基苯酚产品。



Scheme 1 对三氟甲基苯酚聚合反应



Scheme 2 间三氟甲基苯酚成盐与酸化反应

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料:微通道连续流工艺生产的间三氟甲基苯酚粗品(浙江巍华新材料股份有限公司,含甲苯80%);液碱(30%)、浓硫酸、甲苯均为工业级。

仪器:岛津GC-14C高效气相色谱。

1.2 实验方法

收稿日期:2021-02-05

作者简介:吕钟楠(1982-),男,工程师,主要从事含氟中间体研发和分析。E-mail: zhongnan.lv@weihua-newmaterial.com。

1.2.1 成盐反萃

搅拌下向 1 L 微通道连续流工艺生产的间三氟甲基苯酚粗品中加入液碱 (20%), 至水相 pH 值为 10, 继续搅拌 15 min 后静置分层, 上层甲苯相可回收套用, 下层水相去酸化工序。

1.2.2 酸化

搅拌下向上步成盐反萃后的水相加入 300 mL 甲苯, 再加入 20% 硫酸水溶液, 至水相 pH 值为 4, 继续搅拌 15 min 后静置分层, 下层水相去萃取工序。

1.2.3 萃取

搅拌下向上步酸化后的水相加入 300 mL 甲苯, 搅拌 15 min 后静置分层, 合并酸化和萃取两步的甲苯有机相。

1.2.4 脱水、脱溶和精馏

将上步得到的甲苯有机相进行常压脱水, 脱

水完成后, 常压下脱除大部分甲苯溶剂, 最后减压精馏得间三氟甲基苯酚产品。

2 结果与讨论

对微通道连续流工艺生产的间三氟甲基苯酚粗品依次进行成盐反萃、酸化、萃取、脱水、脱溶和精馏等后处理得到了高纯间三氟甲基苯酚产品, 连续 5 批次的实验结果见表 1。从表 1 中可以看出, 经过上述后处理提纯工艺处理后, 所得间三氟甲基苯酚产品中对三氟甲基苯酚杂质均已检测不出, 且产品基本无损耗, 收率无降低。另外, 间三氟甲基苯酚粗品成盐反萃时由于大部分偶合等副产物都留在了甲苯有机相, 大大提高了精馏前物料的纯度, 不仅减轻了精馏工序的压力、降低了对精馏设备的要求, 也提高了精馏的收率。

表 1 连续 5 批次实验结果

序号	间三氟甲基苯酚粗品中对三氟甲基苯酚含量/%	间三氟甲基苯酚产品纯度/%	间三氟甲基苯酚产品中对三氟甲基苯酚含量/%	间三氟甲基苯酚产品收率/%
1	0.28	99.9	0	96.2
2	0.24	99.9	0	96.5
3	0.35	99.8	0	95.7
4	0.30	99.9	0	96.4
5	0.27	99.9	0	96.5

3 结论

对微通道连续流工艺生产的间三氟甲基苯酚粗品依次进行成盐反萃、酸化、萃取、脱水、脱溶和精馏等后处理, 得到高纯间三氟甲基苯酚产品。通过对后处理提纯工艺的改进, 使得最终得到的间三氟甲基苯酚产品质量达到了下游客户的要求。改进后的后处理提纯工艺简单、稳定、可靠。

参考文献:

- [1] 赵鑫平. 高纯间三氟甲基苯酚的合成[J]. 浙江化工, 2008, 39(10): 5-7.
- [2] 潘强彪, 陈静华, 张增兴, 等. 一种间三氟甲基苯酚的制备方法: 201910831538.X[P]. 2019-09-04.
- [3] JONES R G. Ortho and Para Substituted Derivatives of Benzotrifluoride[J]. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69(10): 2346-2350.

Post-treatment and Purification Process for Synthesizing 3-Trifluoromethylphenol by Microchannel Reactor

LV Zhong-nan, BU Jian-hong, ZHAO Hong-ying, CHEN Jie-ping
(Zhejiang Weihua New Materials Co., Ltd., Shaoxing, Zhejiang 312300, China)

Abstract: The crude 3-trifluoromethylphenol produced by microchannel continuous flow process is subjected to post-treatments such as salt formation, back extraction, acidification, extraction, dehydration, desolution and rectification in order to obtain high-purity 3-trifluoromethylphenol products without 4-trifluoromethylphenol.

Keywords: 3-trifluoromethylphenol; 4-trifluoromethylphenol; high purity; microchannel reactor