

微反应器合成磷酸三丁酯工艺研究

王燕, 马航*, 何俊杰, 万邦隆, 曾波
(云南云天化以化磷业研究技术有限公司, 云南昆明 650228)

摘要:利用微反应器反应特性来改善磷酸三丁酯传统合成中的一些问题,例如反应时间长、反应温度低、反应操作烦琐等。通过试验发现,利用微反应器合成磷酸三丁酯,反应时间大大缩短,物料配比精确控制,提高了反应灵活性、操作简便性及反应安全性。通过2种不同的进料方式,产率分别达到48%和73.1%。未来还需通过优化反应工艺来脱除副反应产生的氯化氢气体来提高收率。

关键词:微反应器;合成;磷酸三丁酯;化学过程;优化

中图分类号:O621.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0185-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.039

Synthesis process of tributyl phosphate in micro-reactor

WANG Yan, MA Hang*, HE Jun-jie, WAN Bang-long, ZENG Bo

(Yunnan ICL YTH Phosphate Research and Technology Center Company Limited, Kunming 650228, China)

Abstract: In this study, micro-reactor is used for synthesis of tributyl phosphate to bypass the disadvantages of the conventional route, such as long reaction time, low reaction temperature, tedious reaction operation and so on. It is found through tests that the synthesis of tributyl phosphate by microreactor can greatly shorten the reaction time, accurately control the ratio of materials and exhibits a higher reaction flexibility, a simpler operation and a safer reaction. The yield of tributyl phosphate reaches 48% and 73.1%, respectively through two different feeding ways. It is still necessary to improve the yield via optimizing the reaction process by removing byproduct hydrogen chloride gas in the future.

Key words: micro-reactor; synthesis; tributyl phosphate; chemical process; optimization

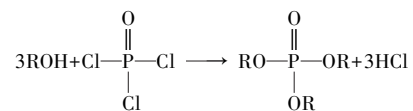
磷酸三丁酯是无色、略带刺激性气味液体, CAS号 126-73-8, 相对密度为 0.976 6, 相对分子质量 266.32, 常压下熔点为-80℃, 沸点 289℃, 是典型的高沸点有机溶剂, 含有 3 个疏水烷基链, 具有中等极性, 并难溶于水, 较其他羧酸酯类更难水解, 能与多种有机溶剂混溶。

磷酸三丁酯是重要的化工产品, 具有非常广泛的用途, 在湿法冶金当中利用其磷酰基上面的孤对电子可与金属离子形成配位键的特性而被用作金属离子的萃取剂, 在分子材料当中, 可用作硝酸纤维素、乙酸纤维素、氯化橡胶和聚氯乙烯的主增塑剂。也可用于烯类单体的阻聚剂, 对丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、丙烯酸、丙烯腈、苯乙烯、丁二烯有较好的阻聚效果, 阻聚性能优于酚类。在有机合成和分子合成中可用作高温反应溶剂, 由于具有较低的表面张力(27.79 mN/m)还可作为乳液聚合反应的消泡剂, 另外磷酸三丁酯还具有高达 146℃ 闪点, 适合用于中等温度夹套反应器的导热介质等; 也用作

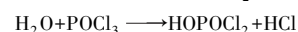
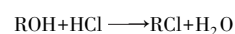
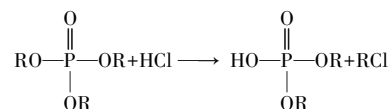
涂料、黏合剂和油墨的固化溶剂, 以保证固化质量。近年来, 湿法磷酸净化工艺采取磷酸三丁酯作为萃取剂, 以除去磷酸中的有害金属离子, 随着磷酸的萃取净化工艺的完善与推广, 市场需求量也日渐增大, 前景看好^[1-5]。

1 试验研究采用的工艺原理及方法

通过文献调研, 磷酸三丁酯在如上合成过程中的主反应如下:



同时还有如下副反应发生:



式中, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

收稿日期:2018-10-23;修回日期:2019-05-13

作者简介:王燕(1985-),女,硕士,工程师,研究方向为有机化学,yan.wang@yprtec.com;马航(1981-),男,博士,高级工程师,研究方向为化工系统工程,通讯联系人,hang.ma@yprtec.com。

微反应技术的核心设备是微反应器,是由一些功能模块组成的,核心部件是微通道反应模块,由传热层-反应层-传热层一层一层交替布置组成,具有以下特点:①由于反应器中微通道尺寸仅为微米级别,大大强化混合、传质、反应速率,缩短反应时间,提高反应效率,提高选择性。②微通道的比表面积很大($5\ 000\sim 50\ 000\ \text{m}^2/\text{m}^3$),比常规反应容器高十倍百倍,甚至千倍,热交换效率极高,能迅速移走瞬间释放的大量反应热,维持反应温度,减少传统工艺循环量,提高反应安全性。③微通道反应器可实现精确控制,精确反应,减少原料消耗,特别是减少昂贵、有毒、有害反应物的用量,抑制副反应发生,提高产物的纯度和收率。④微通道反应器设计工艺参数边界较宽,可满足很多化工反应工艺要求,特别是液-液、气-液反应。⑤采用微通道反应器技术开发的项目无需进行小试-模式-中试-工业化这一传统工程放大路径,可直接进行工程放大,而且可靠性、可行性均有保障,能大大缩短研发时间和产业化进程。磷酸三丁酯通过三氯氧磷和丁醇反应是个放热反应,且存在产物磷酸三丁酯会与反应中生成的氯化氢进一步反应而降低产率,而微反应器具有传热面积大、无返混的特点,有望能解决上述磷酸三丁酯合成中所存在的问题。所以本研究尝试利用微反应器来解决一些传统生产中无法或难以解决的技术问题,优化和改善化工过程及控制,提高反应效率,提高产品质量^[6-10]。

2 实验部分与分析检测

2.1 实验原料

实验所用试剂如表 1 所示。

表 1 研究所用到的主要试剂

名称	含量/型号	供应商
三氯氧磷	分析纯, $\geq 99.0\%$	西亚试剂
丁醇	分析纯, $\geq 99.5\%$	天津市风船化学试剂有限公司
乙酸丁酯	分析纯, $\geq 99.0\%$	天津市风船化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯, $\geq 96.0\%$	上海试四赫维化工有限公司
金属钠	分析纯, $\geq 99.7\%$	阿拉丁
分子筛	3A	阿拉丁
甲基红	分析纯	天津市风船化学试剂有限公司

所用丁醇、乙酸乙酯和乙酸丁酯均通过 3A 分子筛进行干燥处理,并通过卡尔费休法测定水质量分数达到 0.01% 以下才能使用。

2.2 实验用设备及仪器

控温循环水浴 $-30\sim -80^\circ\text{C}$, 旋片式真空泵, 真空表 $-0.1\sim 0\ \text{MPa}$, 玻璃仪器为三口烧瓶(24# 磨口, 0.5~2.0 L)、磨口抽气阀门、低温冷阱、球形冷凝管、玻璃洗气瓶和气体干燥塔。微反应器为贵州微化科技公司产品, 主要技术参数如表 2、表 3。

表 2 微反应器主要技术参数

微反应器/微换热器	设计技术参数
设计压力/MPa	5
设计温度/ $^\circ\text{C}$	150
反应流道横截面积/ mm^2	0.2×0.2
比换热面积(微换热器)/($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$)	4000
反应器规格尺寸(长×宽×高)/mm	160×100×41
设备材质	哈氏合金
配套管线材质	哈氏合金
成套装置	1套

(上接第 184 页)

得出以下结论。

(1) 氯硅烷中主要碳来源为硅粉中含碳物质, 根据产品质量要求控制硅粉中碳质量分数是提升多晶硅产品质量的重要环节。

(2) 提纯过程中碳元素的去除效果与工艺运行参数有关, 严格控制各塔负荷处理量、回流比及重组分釜液采出量可有效控制氯硅烷质量分数。

(3) 氢气在甲烷质量分数大于 15×10^{-6} 时, 产品中碳质量分数与氢气中甲烷质量分数呈正比例增长关系, 当氢气中甲烷质量分数小于 10×10^{-6} 时, 氢气中甲烷质量分数对产品中碳质量分数影响很小。

参考文献

- [1] Reimann C, Trempa M, Friedrich J, et al. About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feedstock [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(9): 1510-1516.
- [2] Reimann C, Trempa M, Jung T, et al. Modeling of incorporation of O, N, C and formation of related precipitates during directional solidification of silicon under consideration of variable processing parameters [J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(7): 878-885.
- [3] 蔡延国, 魏东亮, 祝永强, 等. 多晶硅碳含量对产品质量的影响及处理工艺 [J]. 化学反应工程与工艺, 2016, (4): 373-377.
- [4] 许红霞. 多晶硅生产中废气处理工艺设计 [J]. 轻金属, 2013, (4): 71-73. ■

表3 平流泵技术参数表

型号	2PB-205	型号	2PB-205
流量范围/(mL·min ⁻¹)	1~200	功率消耗/W	160
工作压力/MPa	0~5	工作电压/V	220
重复精度/%	<1.5	外形尺寸/mm	450×314×175
流量精度/%	<3	重量/kg	24
介质黏度/cp	0.3~5		

注:与介质接触材料为聚四氟乙烯、宝石、316、氟橡胶。

2.3 分析方法

2.3.1 分析方法与条件

分析方法:气相色谱法;仪器型号:Agilent 7890A;柱子:HP-5, 0.25 μm×0.32 mm×30 m;进样口:200℃,进样量 2 μL,分流比 20;升温条件:30℃(保持 3 min),升温速度 10℃/min;检测器:FID,温度 240℃。

2.3.2 样品制备(称取样品应该不高于 20℃)

(1)标样:准确称取磷酸三丁酯标样 150.6 mg,甲醇定容为 25 mL,依次取 5.0 mL 稀释定容为 25 mL,标准溶液质量浓度依次为 48、240、1 200、6 000 mg/L。

(2)待测样:分别准确称取待测样,0104B 50.1 mg;0104C 54.7 mg;0104D 55.5 mg;0106 50.1 mg;0107A 52.0 mg;0107B 52.1 mg;分别用甲醇定容为 25 mL,待测。

2.4 微反应设备图及工艺流程示意图

微反应设备工艺流程示意图见图 1。

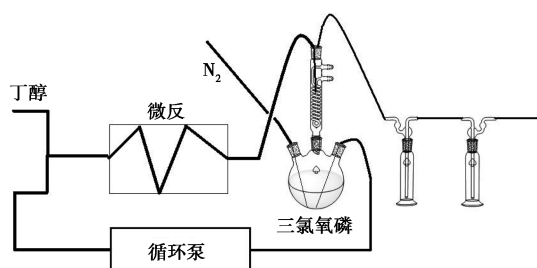


图1 微反应合成磷酸三丁酯的工艺流程

如图 2 所示,微反应器和延时管的温度由恒温

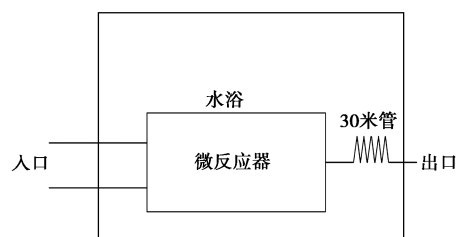


图2 微反应器工艺流程放大图

水浴控制,物料由柱塞泵泵入微反应器,在微反应器内混合/反应后,物料流入 1.4 mL/min×30 m 的金属管道,增加反应物停留时间,以保证反应的放热过程进行完全。

3 实验步骤

3.1 直接进料

(1)微反应器先用乙醇和正丁醇进料清洗,洗至流出来的正丁醇透明无色,用 N₂ 吹扫干净。

(2)在常压下,三氯氧磷与正丁醇使用 2 台平流泵同时进料。

(3)三氯氧磷和丁醇的进料流量分别为 1、6 mL/min,通过 30 m 延时管,进料 20 min,停留时间为 8 min,通过三氯氧磷进料瓶质量变化计算原料进料量为 M₁。

(4)流出的混合物的温度为室温,且温度不再自发上升,说明第一步在微反应器中已经顺利反应彻底。

(5)进料结束时三氯氧磷进料管用于继续打入丁醇,确保所有三氯氧磷原料及其反应产物收集到产品收集瓶中,收集所得的微反产物 M₂。

(6)搅拌 1 h 后,取 M₃ 混合物加入提前制备好的丁醇钠中和反应。

(7)充分反应后的混合物加入饱和食盐水萃取,上下分层,分别收集水相和有机相。

(8)水相用乙酸丁酯萃取 3 次后,合并三次有机相。

(9)把三次有机相加入步骤(7)中的有机相,用饱和食盐水洗直至水相为中性,收集有机相,加入无水硫酸钠干燥过夜,倒出溶液,用乙酸丁酯洗涤硫酸钠,称量所得样品溶液总质量为 M₄。

(10)取样,标注,通过 GC 分析含量并计算出产率。

3.2 混合后再进料

(1)微反应器先用乙醇和正丁醇进料清洗,洗至流出的正丁醇透明无色,用 N₂ 吹扫干净。

(2)在 250 mL 三口烧瓶中加入 166.8 g 正丁醇,放入 0℃ 低温浴冷却,0.5 h 后滴加 M₁ 或 M₁ 的三氯氧磷,磁力搅拌,常压下混合 2 h。

(3)混合物以 1 mL/min 左右的流速向微反应器进料。

(4)微反应器水浴温度控制在 25℃,进料 60 min 后,再继续泵入空白的丁醇以保证所有三氯氧磷及其生成的产物都流入收集瓶,质量为 M₂,记

为样品 1。

(5) 升高微反应器的温度到 40℃, 泵入相同方法制备的混合物料, 60 min 后, 收集样品 2, M2'。

(6) 分别取 M3 样品 1 和 M3' 样品 2, 加入甲基红指示剂, 用丁醇钠加至溶液变为黄色为止。

(7) 充分反应后的混合物加入饱和食盐水萃取, 上下分层, 分别收集水相和有机相。

(8) 水相用乙酸丁酯萃取 3 次后, 合并三次有机相。

(9) 把三次有机相加入步骤(7)的有机相, 用饱和食盐水洗, 直至水相为中性, 收集有机相, 加入无水硫酸钠干燥过夜, 倒出溶液, 用乙酸丁酯洗涤硫酸钠, 得到产品的乙酸丁酯溶液样品, 称量所得样品 1 和样品 2 溶液, 总质量为 M4 和 M4'。

(10) 取样, 标注, 通过 GC 分析含量并计算出产率。

4 实验结果与讨论

收率如公式(1)计算:

$$\text{收率} = (M_2 \times M_4 \times C) / \{M_3 \times [(M_1 \times m_2) / m_1]\} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为三氯氧磷的摩尔质量; m_2 为磷酸三丁酯的摩尔质量。

从表 4 中的计算结果可见, 上述微反应尝试的 2 种方法中, 第一种是整个混合与反应过程都在微反应器当中进行, 如果加料流速太快(总流量 15 mL/min), 物料在微反应器中反应不完全, 流出的反应液在收集瓶当中还在激烈反应, 温度升高, 通过将三氯氧磷进料流量降至 1 mL/min, 丁醇进料流量 6 mL/min, 才能保证流出反应液温度不再持续升高, 说明整个反应在微反应器中已经进行完全, 但是该体系即使采用了大过量的丁醇, 最终产率却仅有

表 4 实验记录与产率

	M_1/g	M_2/g	M_3/g	M_4/g	C 质量 分数/%	收率/ %
分开进料	54.57	201.76	10.53	60.15	4.0	48.55
混合进料 1	57.55	350.13	10.11	91.75	2.3	73.12
混合进料 2	57.53	283.07	12.37	64.51	2.5	36.91

48%, 这说明这种反应条件并不适合。改为先在低温下将 2 种原料混合之后再泵入微反应器, 为了使反应能在微反应器中进行彻底, 都采取 1 mL/min 的进料流量, 产率有明显提高, 达到 73.1%。

5 结论

通过实验结果发现, 通过 2 种进料方式开展实验, 方式一分开 2 种原料, 直接向微反应器进料的最终产率是 48%, 而优化后的进料方式二, 先在低温条件下将原料混合, 再泵入微反应器, 所得产率明显提高, 达到了 73.1% 的收率。虽然相比于传统方法产率略低, 主要原因可能是因为微反应器的整个管路都为密闭体系, 会导致副反应发生的氯化氢气体在反应进行过程中不能尽快被脱除, 而最终影响了收率。但是采用微反应器合成磷酸三丁酯工艺有它自己明显的优势, 比如更快速、更便捷、更安全、更节能等, 未来还会用更多的方法来优化微反应器合成磷酸三丁酯的新工艺。

参考文献

- [1] 王传化. 气相色谱校正曲线法快速测定磷酸三丁酯含量[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(6): 69.
- [2] GB/T 9722—2006. 化学试剂—气相色谱法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [3] 陆静忠, 姚国良. 高纯度磷酸三丁酯的生产方法: CN, 1544439A [P]. 2007-10-17.
- [4] 高清伟, 李效军. 金属氯化物催化磷酸三丁酯的合成研究[J]. 精细石油化工, 2015, 32(1): 23-25.
- [5] 王晓季. 甲酸钠缚酸法合成磷酸三丁酯的方法: CN, 101993454A [P]. 2011-03-30.
- [6] 张建国, 吕鸿雁. 一种磷酸三丁酯的合成方法: CN, 102040622A [P]. 2012-09-06.
- [7] 殷日祥, 梁文新, 汪成军, 等. 磷酸三丁酯的生产方法: CN, 104230983A [P]. 2014-12-24.
- [8] 杨英杰, 丁丽颖, 成乐琴, 等. 磷酸三异丁酯合成工艺的改进[J]. 工艺试验, 2002, (6): 40-42.
- [9] 杨晓亮, 王亚涛, 李亮亮, 等. 一种磷酸三丁酯的合成方法: CN, 104211727A [P]. 2014-12-17.
- [10] Wallace W Schulz, James D Navratil. Science & technology of tributyl phosphate [M]. Synthesis, Properties, Reactions and Analysis Eds, Florida, 1984: 335. ■