

三氟甲磺酸酐纯化工艺研究

吴飞超,王少波,宋富财,杨献奎

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所,河北 邯郸 056027)

摘要:对三氟甲磺酸酐的纯化工艺进行了研究。通过向三氟甲磺酸酐粗品中加入适量的五氧化二磷,反应除去粗品中大部分三氟甲磺酸;接着进行间歇减压精馏,进一步除去三氟甲磺酸酐中的杂质。试验结果表明,反应法可将酸酐中的三氟甲磺酸质量分数降至0.5%以下,间歇减压精馏提纯三氟甲磺酸酐的效果较好,得到的三氟甲磺酸酐的质量分数可达到99.5%以上,收率可达70%。

关键词:三氟甲磺酸酐;三氟甲磺酸;间歇减压精馏

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)06-0112-04

Purification process of trifluoromethanesulfonic acid anhydride

WU Fei-chao, WANG Shao-bo, SONG Fu-cai, YANG Xian-kui

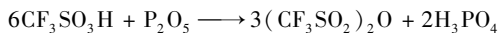
(The 718 Research Institute of CSIC, Handan 056027, China)

Abstract: The purification process for trifluoromethanesulfonic anhydride is studied. Most of trifluoromethanesulfonic acid ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) can be removed by adding a suitable amount of phosphorus pentoxide. Subsequently, batch vacuum distillation is used to further remove the impurities. The results show that the content of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ can be reduced to less than 0.5% via the reaction of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ and P_2O_5 . After vacuum batch distillation, the purity of trifluoromethanesulfonic anhydride can reach 99.5%. And the yield of trifluoromethanesulfonic anhydride is 70%.

Key words: trifluoromethanesulfonic acid anhydride; trifluoromethanesulfonic acid; batch vacuum distillation

三氟甲磺酸酐是三氟甲磺酸的衍生物,是一种无色透明液体,是化学工业中常用的中间体和催化剂,特别是在制药工业中应用广泛,可以用来合成核苷、抗生素、蛋白质、维生素等,如合成依维莫司等雷帕霉素衍生物^[1]、合成醋酸阿比特龙^[2]等。此外,三氟甲磺酸酐还可应用在塑料工业、电子化学工业、制糖业等领域。

三氟甲磺酸酐有多种制备方法^[3]:三氟甲磺酸与五氧化二磷反应法;三氟甲磺酸与磷的氯化物反应法;三氟甲磺酰氯与三氟甲磺酸的锂、钠、钾盐反应法等。工业上制备三氟甲磺酸酐的方法是三氟甲磺酸与五氧化二磷反应法,反应方程式如下:



1 纯化方案的确定

本实验所用的三氟甲磺酸酐粗品是由三氟甲磺酸与五氧化二磷反应制得,质量分数为93.2%,其中三氟甲磺酸的质量分数为5%。所含主要杂质及其物性数据如表1所示。

从表1可以看出,三氟甲磺酸酐与其杂质沸点差异巨大,可以采用精馏的办法纯化。为了降低温度、抑制副反应,精馏宜在减压条件下进行。此外,本实验处理量较小,故采取间歇精馏。需注意的是,

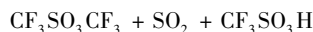
表1 三氟甲磺酸酐及其主要杂质物性表

组分	摩尔质量/($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$	282.13	-80	84
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	150.08	-40	162
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$	218.08	-108.2	21
HF	20.01	-83	19
SO_4^{2-}	—	—	—

注:除表中列出的杂质外,粗品中还含有少量的 SO_2 、 H_3PO_4 、焦磷酸等杂质。

粗品中三氟甲磺酸的含量较高,进行精馏操作之前,需降低其中三氟甲磺酸的含量,原因如下:

(1)三氟甲磺酸蒸汽压较低,难以通过回流精馏除去^[4]。反应进行到一定程度,必须停止精馏,抑制副反应(如下所示),降低了收率。



(2)精馏过程中容易生成三氟甲磺酸的水合物— $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在三氟甲磺酸酐中是一种白色絮状沉淀,熔点是 34°C 。一旦生成,一般通过加入一定量的五氧化二磷反应除去。为了降低生产成本,应避免三氟甲磺酸水合物的生成。

1.1 纯化方案

根据大量的研究和生产实际,决定采用反应法-间歇减压精馏的工艺对三氟甲磺酸酐进行纯化,纯化流程见图1。

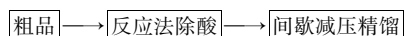


图1 纯化流程示意图

反应法就是向三氟甲磺酸酐粗品中加入一定量的五氧化二磷,使其与三氟甲磺酸反应,然后蒸馏回收三氟甲磺酸酐。这种方法已有多种文献[4-5]报道。但是实际中发现,这种方法得到的酸酐纯度较低或者高纯度酸酐的产率较低。因此在反应脱酸后,通过减压蒸馏全部回收产品,然后再进行减压精馏,提高产品的纯度和产率。

1.2 分析方法

目前,市场上三氟甲磺酸酐产品的质量分数为99%,本文中拟将其提高到99.5%,预期达到的质量指标如表2所示。

表2 三氟甲磺酸酐精品质量指标

组分	$(CF_3SO_2)_2O$	CF_3SO_3H	F^-	SO_4^{2-}
质量分数	$\geq 99.5\%$	$\leq 0.2\%$	$\leq 30 \times 10^{-6}$	30×10^{-6}

利用氟谱共振法($^{19}F-NMR$)确定三氟甲磺酸酐和三氟甲磺酸的质量分数,采用相对含量法进行定量,其理论基础是峰面积与对应的原子核数目呈正比^[6]。将三氟甲磺酸面积标为“1”,标注三氟甲磺酸酐及其他含氟物质,求出其相对摩尔含量。然后,根据它们的摩尔质量换算成质量分数。

对于含有三氟甲磺酸三氟甲基酯的情况,也可以用相同的办法求出各个组分的质量分数。此外,谱图中有时会出现微量的其他杂质,通常忽略不计。

氟离子和硫酸根离子的含量则分别采用氟离子

选择电极法和氯化钡沉淀法进行测定。

2 实验部分

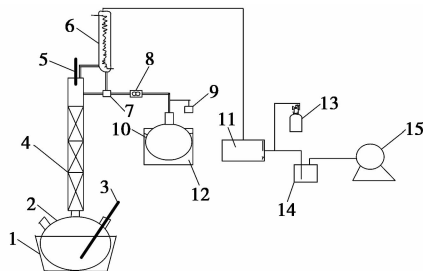
2.1 反应法脱酸实验

实验装置为集热式恒温磁力搅拌装置。向圆底烧瓶中充入氮气,接着在氮气保护下先后加入定量的五氧化二磷和三氟甲磺酸酐粗品。然后,将圆底烧瓶置于反应装置中开始反应。为了得到最佳的工艺参数,在不同的五氧化二磷加入量、反应温度、反应时间下进行实验,反应结束后在 $-0.07 MPa$ 下蒸馏回收产品^[7]。反应结束后,取样分析其中的三氟甲磺酸含量,得出去除三氟甲磺酸的效率。实验结束后,利用方差分析法对不同实验条件下的实验结果进行分析。

2.2 间歇减压精馏实验

2.2.1 实验装置

填料精馏塔:玻璃材质,内径为25 mm,内装 $\Phi 2.5 mm \times 2.5 mm$ 不锈钢 θ 网环填料,填料高度1.5 m,相当于塔板数15块;塔头:带有磁性导流部



1—电加热套;2—塔釜;3—塔釜测温;4—精馏塔(有保温层);
5—塔顶测温;6—冷凝管;7—回流比控制器;8—流量计;
9—采样器;10—产品收集瓶;11—压力表;12—冷媒;
13—高纯氮;14—缓冲瓶;15—真空泵

图2 间歇减压精馏实验装置图

(上接第111页)

(4)大庆石化公司采用惠生公司开发的用(乙烷+丙烷)裂解炉的裂解气作汽提介质,设置1台减黏塔为2套急冷油系统减黏的工艺技术,在大庆急冷油减黏改造中取得了良好的效果。总计新、老装置减少中压蒸汽14 t/h以上,停开汽油回流泵和重燃料油产品泵共节省功率32 kW,减少工艺污水12 t/h左右。节省购买调质油费1.024亿元/a。

(5)急冷油减黏改造主要新增设备为减黏塔、泵、过滤器、换热器等,设备简单,数量少,投资省,见效明显,值得推广。

参考文献

- [1] 李吉辉. 乙烯装置急冷油系统存在的问题及解决措施[J]. 化学工程与装备, 2010, (4): 57-59.
- [2] 李兵. 急冷油减粘技术在燕化乙烯装置中的应用[J]. 乙烯工业, 2007, 19(1): 49-54.
- [3] 齐泮伦. 乙烯装置急冷油减粘剂的研制[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(7): 9-11.
- [4] 侯青山. 乙烯装置急冷油粘度增长机理的研究[J]. 乙烯工业, 2013, 15(2): 32-34.
- [5] 许岩峰. 减黏塔技术在乙烯急冷技术改造中的应用[J]. 乙烯工业, 2009, 21(2): 12-19. ■

件,内设蛇形盘装全冷凝器,冷凝介质走管程,物料走壳程;所用冷凝介质为 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的冷媒,由循环泵使其循环流动;塔釜为 3 000 mL 三口烧瓶;塔釜加热:ZNHW 型智能恒温电加热套 3 000 mL,上海互佳仪器设备有限公司。产品瓶置于 $-20 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 的冷媒中,防止产品损失。实验装置见图 2。

2.2.2 理论塔板数的确定

三氟甲磺酸酐粗品为多组分物系,经反应脱酸处理后,其中的三氟甲磺酸质量分数已大大降低,而三氟甲磺酸三氟甲基酯的质量分数最大(约 8%),且其沸点与三氟甲磺酸酐沸点最为接近,两者间的相对挥发度也最小,分离所需的理论塔板数也最多,所以可将多组分系统简化为 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}-\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCF}_3$ 二组分系统,计算理论板数。利用间歇精馏的 FUG 法计算理论板数^[8]:用 Fenske 方程计算出最小理论板数 $N_{\min}=6$;通过 Underwood 公式求出最小回流比 $R_{\min}=4$,取 $R=1.5R_{\min}=6$;用 Gilliland 关联图得到理论塔板数为 $N_T=8$,可见该实验的装置满足要求。

2.2.3 实验操作策略

三氟甲磺酸酐为中间组分,采取的操作策略是:首先全回流一段时间,使轻组分杂质在塔顶富集;然后,以较大回流比将轻组分杂质切除,同时尽量减少酸酐的蒸出量;当塔顶样品符合要求时,以一定回流比收集产品;样品不符合要求时,停止收集;后馏分则留在釜内,集中处理。

3 实验结果和讨论

3.1 除酸实验

通过对实验结果进行分析,得出如下结论:

(1)加入五氧化二磷反应法对三氟甲磺酸的去除效果显著。在最佳工艺条件下,酸酐中三氟甲磺酸质量分数能够降至 0.5% 以下,蒸馏回收的效率在 90% 以上(以加入酸酐粗品为基准)。

(2)适宜的五氧化二磷加入量是反应当量的 3 倍。

(3)反应时间对除酸效果有一定的影响,最适宜的反应时间是 12 h。

(4)反应温度在 $20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 对实验结果影响不明显。

3.2 间歇减压精馏实验

通过前期实验,得到三氟甲磺酸酐精馏的最适宜的压力为 -0.06 MPa (如图 3 所示),而适宜的全回流时间为 5 h ^[4]。

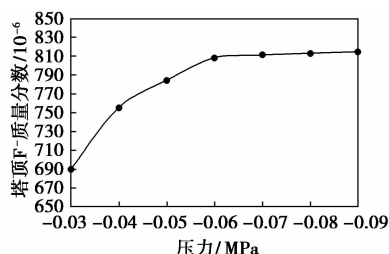


图 3 不同压力下全回流 5 h 后塔顶氟离子质量分数

3.2.1 回流比对产品收率的影响

本实验的过渡馏分段是前馏分,直接影响产品收率和操作周期,应尽量减少前馏分,提高产品的收率。适当增大回流比,可以减少前馏分的量^[9],但是这以延长生产周期和增加能耗为代价,应寻找合适的回流比。

本实验是在 -0.06 MPa 下进行的,全回流 5 h 后分别以不同的回流比收集前馏分,开始收集前馏分后每隔一段时间取样分析,直至达到质量要求,开始收集精品,产品段回流比均为 6。样品含量低于要求时,停止收集精品。得到的回流比与产品收率的关系如图 4 所示。

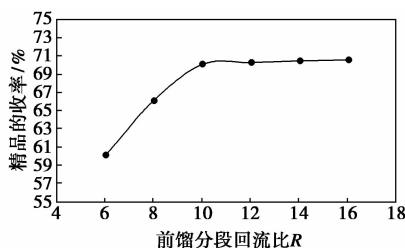


图 4 前馏分段回流比与产品收率的关系

从图 4 可知,当回流比为 10 时,继续增大回流比对产品的收率影响不大,此时,前馏分采集量为 20% (以精馏的原料为基准,收率同),产品收率为 70% 左右。因此,前馏分段适宜回流比 $R=10$ 。而中馏分段回流比对产品的收率影响不大(如图 5 所示),因此选择产品段回流比 $R=6$ 。

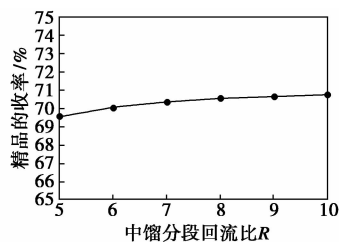
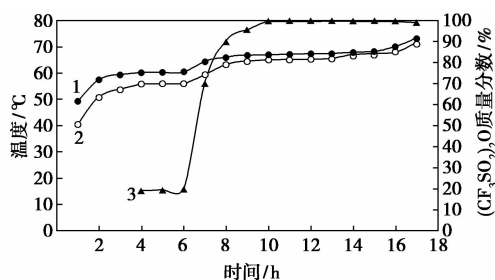


图 5 中馏分段回流比与产品收率的关系

3.2.2 釜温和塔温的变化及对酸酐纯度的影响

从图 6 可以看出,全回流 3 h 后釜温和顶温都

趋于稳定,塔顶 $(CF_3SO_2)_2O$ 质量分数也趋于稳定;随着前馏分的采出,塔釜及塔顶温度均上升,然后逐渐平稳, $(CF_3SO_2)_2O$ 质量分数在前馏分段末期逐渐平稳;中馏分段釜温及顶温皆保持缓慢上升,釜温为 $67\sim 70^\circ C$ 、顶温为 $65\sim 68^\circ C$ 的馏分均符合质量要求;当釜温超过 $70^\circ C$ 、顶温超过 $68^\circ C$ 时,釜温和顶温逐渐快速升高,这是因为塔顶 CF_3SO_3H 质量分数开始增高。

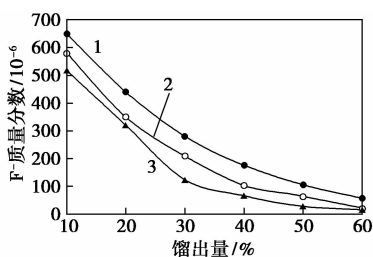


1—釜温;2—顶温;3— $(CF_3SO_2)_2O$ 质量分数

图6 釜温和顶温的变化对塔顶酸酐质量分数的影响

3.2.3 前馏分处理实验

前馏分中 $(CF_3SO_2)_2O$ 质量分数约为60%,而 $CF_3SO_3CF_3$ 质量分数约为35%。常温下 $CF_3SO_3CF_3$ 沸点为 $21^\circ C$,在 -0.03 MPa 、 $30\sim 40^\circ C$ 下蒸馏浓缩前馏分,并回收 $CF_3SO_3CF_3$ 。最终使得釜液中 $(CF_3SO_2)_2O$ 质量分数为80%左右,然后进行精馏提纯,回收其中的 $(CF_3SO_2)_2O$ 。而蒸馏回收的 $CF_3SO_3CF_3$ 可加入到石灰水中水解处理。



1— $R=12$;2— $R=16$;3— $R=20$

图7 不同回流比下样品 F^- 质量分数与前馏分采集量的关系

从图7可知,当回流比 $R=20$ 时,前馏分采出量控制在加入原料的50%,样品中氟离子质量分数即满足要求(其他组分质量分数也符合要求),便可采集产品,酸酐产品的收率约为45%。继续增大回流比对收率的影响不大,故前馏分段适宜回流比为 $R=20$,中馏分段回流比仍然为 $R=6$ 。

3.2.4 其他相关实验

进行了对比实验,对比实验包括未经过反应法

处理的三氟甲磺酸酐(CF_3SO_3H 质量分数为5%)的直接精馏实验和经反应脱酸处理后的蒸馏纯化实验。实验结果表明,对比精馏过程中发生了副反应,合格产品的收率只有45%~50%,且部分产品出现了絮状白色沉淀;蒸馏纯化的效率较低,合格产品的收率仅有40%左右,且往往需要多次处理才能达到质量要求。

取少量酸酐置于样品瓶中,在空气中敞口放置,放置时间越长,白色沉淀越多。取样分析发现,白色沉淀越多,其中的 CF_3SO_3H 质量分数越低, $(CF_3SO_2)_2O$ 质量分数越高。这可能是由于少量的 H_2O 接触到酸酐时,优先与其中的 CF_3SO_3H 结合生成水合物,使得其中的 CF_3SO_3H 质量分数降低。

4 结语

首先,向 $(CF_3SO_2)_2O$ 粗品中加入适量的 P_2O_5 ,常温下反应12 h后,可将其中的 CF_3SO_3H 质量分数降到0.5%以下。然后,进行间歇减压精馏,进一步提纯 $(CF_3SO_2)_2O$ 。通过上述纯化工艺,可以得到质量分数高于99.5%的 $(CF_3SO_2)_2O$,收率在70%左右(以精馏的原料为基准)。得到的前馏分经过处理后,也可达到质量要求,大大提高了经济效益。该纯化工艺分离效果较好,操作简单,适合工业化生产。

参考文献

- [1] 杨智亮,王国平,侯建.一种依维莫司的制备方法:CN,102786534A[P].2012-11-21.
- [2] 郭猛,王华,张喜全.一种高纯度醋酸阿特比龙的制备方法:CN,103193849A[P].2013-07-10.
- [3] 吴飞超,王少波,冯海波,等.三氟甲磺酸酐的制备及应用研究进展[J].现代化工,2013,33(7):17-21.
- [4] Hiromi K, Tadashi T, Hiroshi O, et al. Method for producing trifluoromethanesulfonic anhydride:JP,2002088050A[P].2002-03-27.
- [5] Varfolomeev L I, Grodetiskij S A, Dudkin V V, et al. Method for preparing trifluoromethanesulfoacid anhydride:RU,2282620C1[P].2006-06-20.
- [6] 黄挺,张伟,全灿,等.定量核磁共振法研究进展[J].化学试剂,2012,34(4):327-332.
- [7] 八博柳之,腰山博史,本田常俊.三氟甲磺酸酐的制备方法:CN,101291906[P].2008-10-22.
- [8] 大连理工大学.化工原理(下)[M].2版.北京:高等教育出版社,2009:66-72.
- [9] 张建光,杨树华.复杂系间歇精馏的设计[J].石油化工设计,2001,18(1):28-29. ■