

3,5-二硝基-4-氯三氟甲苯合成工艺改进

庞楠¹ 陈会存¹ 李树柏¹ 王晓萍² 吴本林¹

1. 青岛瀚生生物科技股份有限公司, 山东青岛 266000; 2. 青岛莱西市农业农村局, 山东青岛 266600

摘要: 本文涉及二硝基苯胺类原药氟乐灵中间体合成工艺改进; 通过分步反应制备 3,5-二硝基-4-氯三氟甲苯, 废酸合理分配至两步反应中, 最大限度降低发烟硫酸、浓硝酸消耗; 解决现有生产工艺原料消耗大、工业废酸产出量多、成本高, 三废处理难度大等技术问题; 易于工业化生产。

关键词: 氟乐灵; 3,5-二硝基-4-氯三氟甲苯; 废酸; 合成

二硝基苯胺类除草剂, 对发芽时的一年生禾本科杂草和阔叶杂草有防除效果, 除草效果稳定。在土壤中挥发的气体起着重要的杀草作用, 干旱条件下也能发挥较好的除草效应, 这是其他除草剂所不具备的特性。同时所有品种都是土壤处理剂, 具有在杂草细胞减数分裂阶段产生影响的特殊作用机理。应用范围广, 是大豆与棉花的主要除草剂, 同时也能用于其他豆科、十字花科作物以及果园、森林苗圃等, 还是稻田的良好除草剂。

氟乐灵, 是一种重要的二硝基苯胺类除草剂, 虽然最终发现和开发了几种其他二硝基苯胺类除草剂, 但在咪唑啉酮类除草剂商品化之前, 没有一个品种取得的商业成功超过氟乐灵 [1], 合世界年消费量达万吨级水平, 全球市场销售额过亿美元。

3,5-二硝基-4-氯三氟甲苯是氟乐灵原药生产中的关键中间体, 其传统工艺生产过程中用到大量的发烟硫酸、浓硝酸, 从而产生大量的硝化废酸 [2]。此类废酸液、酸渣及酸泥均属于危险废物, 必须交由具有相应资质的危险废物处置单位处理。国内外对废酸的主要处理方法有吸附法、萃取法、氧化法和热聚合法等, 这些方法处理困难、成本高且反应条件苛刻, 虽然近几年开发出硫酸脲处理此类废酸的方式, 简化了操作 [3], 但全国各行业废酸产量很大, 其再利用及有效处理途径有限, 目前主要用于金属矿石洗炼, 且消耗量远低于废酸产出量, 给环安全带来很大隐患, 仍是制约企业生产的重要因素。

李志凌等, 曾提出一种废酸循环使用工艺在硝化工段的应用方式, 有效减少废酸的产出量 [4]。本文在上述废酸循环使用工艺基础上, 进行优化改进, 使每一批半废酸合理分配循环套用, 循环套用次数更持续, 进一步减少了废酸量排放, 并保证目标产物的质量和收率。

1 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪 (9790 型, 浙江福立分析仪器股份有限公司); 磁力搅拌器 (DF-101s 型, 郑州科泰实验设备有限公司); 电动搅拌器 (JJ-1 型, 常州普天仪器制造有限公司);

电热套 (KDM 型, 山东鄄城华鲁电热仪器有限公司)

1.2 试剂

105% 硫酸, 98% 硝酸, 对氯三氟甲苯均为工业品, 硝化废酸为山东滨海瀚生生物科技股份有限公司生产。

1.3 实验步骤

1) 首次反应: 将 128.8ml、105% 硫酸投入反应瓶, 控制温度 50-70 , 搅拌下滴加 42.6ml、98% 硝酸配制混酸, 然后控制温度 70-80 , 搅拌下滴加 3-硝基-4-氯三氟甲苯 58.5ml, 滴加时间 1h, 80-115 分段保温 6h, 取样分析, 转化完成后, 静置分层, 得到中间体 3,5-二硝基-4-氯三氟甲苯以及半废酸。

2) 将 1) 所述半废酸的 2/3 量投入反应瓶, 控制温度 50-70 , 滴加 11ml、98% 硝酸配制混酸, 然后控制温度 60-80 , 搅拌下滴加对氯三氟甲苯 51.3ml, 滴加时间 0.5h, 60-80 保温 1h, 取样分析, 对氯三氟甲苯剩余 5% 以下, 静置分层, 得到 3-硝基-4-氯三氟甲苯中间体, 以及废酸。

3) 将 1) 所述半废酸的 1/3 量投入反应瓶, 控制温度 50-70 , 滴加 88ml、105% 硫酸, 28.2ml、98% 硝酸配制混酸, 然后控制温度 70-80 , 搅拌下滴加 3-硝基-4-氯三氟甲苯 58.5ml, 滴加时间 1h, 80-115 分段保温 6h, 取样分析, 反应完成后, 静置分层, 得到中间体 3,5-二硝基-4-氯三氟甲苯以及半废酸。

每次生产周期仅第一批次投料按照 1) 配比方式进行, 此后均采用 3) 产生的半废酸按照 2)、3) 配比方式持续循环套用。

2 结果与讨论

2.1 半废酸分配比例对两步硝化反应的影响

半废酸分配比例是影响两步硝化反应的主要因素, 直接关系废酸产出量、半废酸套用次数、新酸消耗及原料成本、产品质量。主要考察了半废酸分配比例对两步硝化反应的影响, 通过不同配对比废酸产出量、硫酸硝酸加入量和一硝化、二硝化产物情况 (见表 1、表 2)。

表 1 不同半废酸分配比例对一硝化反应的影响

半废酸量 /%	硝酸量 /ml	对氯转化率 /%	一硝化物含量 /%	二硝化物含量 /%	废酸量 /ml
100.0	0	99.5	95.0	4.0	140.0
66.7	11	99.5	93.5	5.5	99.0
50.0	25	84.0	83.0	0.5	90.5
33.3	50	80.0	80.0	0	88.8

由表 1 可知：一硝化反应，全部半废酸参加反应，可完成对氯三氟甲苯全部转化，随着半废酸用量的减少，需要补加浓硝酸且补加量比例增加，对氯三氟甲苯转化率降低，废酸量减少。在一硝化反应过程中，硫酸起催化作用，但相较于对二硝化反应过程影响要小很多，故单纯补加浓硝酸，反应仍然能够有效进行，未转化的对氯三氟甲苯原料可在二硝化过程中转化完全。综上，单就一硝化单步反应来看，可选定套用 1/3 半废酸，废酸量产出最少。

表 2 不同半废酸分配比例对二硝化反应的影响

半废酸量 /%	硫酸量 /ml	硝酸量 /ml	一硝转化率 /%	二硝含量 /%
0	128	42.6	99.5	98.0
33.3	88	28.2	99.2	97.5
50.0	70	20.0	98.0	95.0
66.7	60	16.1	97.0	93.0
66.7	80	16.1	97.1	93.0

由表 2 可知：二硝化过程中，随着半废酸用量的增加，发烟硫酸补加量比例增加，一硝化物转化率降低，二硝化物含量降低。在二硝化反应过程中，发烟硫酸的脱水催化作用为决定性因素，半废酸用量增加，发烟硫酸补加比例需随之增加，但 SO₃ 吸水性仍会减弱，催化反应效果稍有减弱。当半废酸套用 2/3 时，大量补加发烟硫酸，一硝化物转化仍不完全，二硝化物含量降低，有氧化和磺化副产物产出，不利于后续氟乐灵产物品质。综上，单就二硝化单步反应来看，考虑原料成本、原料转化率、产物纯度等方面，可选定套用 1/3 半废酸，效果最佳。

综上，综合考虑原料成本、废酸产出量、产物品质，优选半废酸分配比例为一硝化反应过程中套用 2/3，二硝化反应过程中套用 1/3。

3 结论

含硝化反应类农药技术领域，废酸产出量相对较大，且其中含有的硝酸及各类氮氧化物对环境污染更强，有效处理及再利用途径更少，处理成本占原药生产成本比重不断加大，严重制约二硝基苯胺类农药产品的发展和生产规模。

本文在国内现有工艺基础上，优化了氟乐灵原药中间体 3,5-二硝基-4-氯三氟甲苯硝化混酸配比，在综合考虑成本、产品品质等各方面因素下合理分配半废酸套用比例，将每批次半废酸全部再利用，最大效率的发挥了混酸的硝化能力，最大限度的控制硝化废酸产出量，较现有工艺减少废酸排放超过 30%，从源头上降低了企业原药生产成本及废酸处理成本，有利于氟乐灵原药规模化生产和发展。

参考文献

- [1] 筱禾. 从氟乐灵和氟氯吡啶酯的发现纵观 50 年除草剂研究史[J]. 世界农药, 2018, 40(1):1-17.
- [2] 黄建华, 张世相, 陈德化, 等. 除草剂氟乐灵的合成研究[J]. 农药, 1987(5):5-7.
- [3] 王晋阳, 车晋英, 孙旭峰, 等. 氟乐灵硝化废酸处理工艺研究[J]. 2018,57(10):720-721.
- [4] 李志凌, 殷凤山, 殷平, 等. 一种氟乐灵硝化工段废酸循环使用工艺 [P].CN: ZL201410007728.7,2014.

作者简介：

庞楠 (1996-), 女, 山东青岛人, 实验员, 主要从事农药及化工中间体有机合成研究。E-mail: 1357263477@qq.com。

通讯作者: 陈会存, 男, 汉族, 1986 年 1 月, 吉林临江人, 青岛瀚生生物科技股份有限公司, 合成主任, 工程师, 本科, 研究方向: 农药及化工中间体有机合成, 邮箱: chen1986hc@163.com