



(21) 申请号 202111313731.8

(22) 申请日 2021.11.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114163473 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(73) 专利权人 湖北兴发化工集团股份有限公司

地址 443799 湖北省宜昌市兴山县古夫镇

高阳大道58号

(72) 发明人 范佳利 屈云 路明清 周勇

姜海峰 郑国伟 吕杨 黄胜超

曹清章 李红波

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

专利代理师 成钢

(51) Int.Cl.

C07F 9/50 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 112142782 A, 2020.12.29

US 2803597 A, 1957.08.20

CN 103772429 A, 2014.05.07

审查员 张勇

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种液态磷化氢制备二异丁基膦的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种液态磷化氢制备二异丁基膦的方法,包括以下步骤:将低温液态磷化氢、液态异丁烯先后加入反应釜,混合均匀后升至目标反应温度,再通过隔膜计量泵向反应釜内缓慢滴加引发剂溶液,引发自由基加成反应;反应结束后所得反应产物经过精馏分离得到目标产物二异丁基膦。本发明不仅提高了次磷酸钠副产物磷化氢作为原料的纯度,同时为液态磷化氢、异丁烯的低压进料创造了条件;以纯化后的液态磷化氢为原料,实现了磷化氢和异丁烯的液相均匀混合反应,避免了甲苯等有机反应溶剂的大量使用,提升了反应效率;同时与磷化氢气体压缩法相比降低了体系反应压力,提高了反应安全性。此外,引发剂溶剂选用加成反应副产物,体系不引入新的溶剂物质,避免了引发剂溶剂的分离回收。

1. 一种液态磷化氢制备二异丁基膦的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 低温液态磷化氢经泵输送至经预冷处理的加成反应釜,加成反应釜在进料前通过低温导热油系统预冷,使反应釜釜内温度达到 $-30 \sim -40^{\circ}\text{C}$,液态磷化氢进料结束后,开启搅拌并将液态异丁烯输送至加成反应釜,磷化氢和异丁烯进料结束后,反应釜釜内温度为 $-30 \sim -40^{\circ}\text{C}$,升温继续搅拌,在目标反应温度条件下加入引发剂溶液进行加成反应,低温液态磷化氢的温度为 $-60 \sim -80^{\circ}\text{C}$,进料压力为 $0.1 \sim 0.8\text{MPa}$;液态异丁烯进料压力为 $0.5 \sim 1.0\text{MPa}$;引发剂溶液中作为引发剂的溶剂为三异丁基膦、二异丁基膦、单异丁基膦中的一种或者几种的混合物,磷化氢和异丁烯进料结束后控制反应釜内温度为 $82 \sim 87^{\circ}\text{C}$,反应釜内压力为 $4.0 \sim 5.0\text{MPa}$,并在此条件下反应 $2 \sim 4\text{h}$;

(2) 加成反应结束后,将未完全反应的气态磷化氢和异丁烯进行泄放,将含有二异丁基膦的反应完成混合物出料至精馏系统;

(3) 精馏系统先通过常压蒸馏,收集轻组分单异丁基膦,剩余物料再进行减压蒸馏,收集产物二异丁基膦。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈、偶氮二异庚腈中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中引发剂溶液浓度为3-5%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中液态磷化氢、异丁烯的质量比为 $1:1.6 \sim 1:1.7$,引发剂溶液的加入量为磷化氢和异丁烯加入总质量10 ~ 12%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(3)中常压蒸馏的塔顶压力为 $0 \sim 2\text{KPa}$ 、温度为 $70 \sim 75^{\circ}\text{C}$;减压蒸馏真空度为 $-95 \sim -97\text{KPa}$ 、温度为 $80 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 。

一种液态磷化氢制备二异丁基磷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及次磷酸钠生产过程中副产物的液态磷化氢制备二异丁基磷的方法。

背景技术

[0002] 次磷酸钠是无机磷化工产品中的重要品种,在其生产过程中不可避免地产生大量磷化氢尾气,生产原料黄磷消耗中约有20-25%转化为磷化氢。副产物磷化氢的主要成分为(V/V%): $\text{PH}_3=35-45\%$, $\text{H}_2=50-60\%$, $\text{N}_2=5-10\%$, $\text{CO}_2=0.01-0.1\%$ 。目前,次磷酸钠副产物磷化氢的处理方式主要有:

[0003] 1、以磷化氢尾气为原料合成季磷盐系列阻燃剂、杀菌剂。如直接以磷化氢尾气为原料,经水洗或碱洗处理后,与甲醛和硫酸反应得到四羟甲基硫酸磷(THPS)或与甲醛和盐酸反应得到四羟甲基氯化磷(THPC)。这种处理方法工艺简单、投资较低,可以直接利用磷化氢尾气为原料,只需通过水洗和碱洗除去尾气夹带黄磷,可以得到附加值较高的季磷盐系列产品,因而得到绝大多数次磷酸钠生产厂家的采用。

[0004] 2、将磷化氢燃烧氧化为磷酸。这种方法降低了黄磷的附加值,但是可以作为方法1的有益补充,因为方法1季磷盐系列产品的磷化氢吸收利用率大约在75-85%,未完全反应的磷化氢尾气采用焚烧的处理方式,工艺简单、投资低。

[0005] 这些方法对次磷酸钠生产过程产生的磷化氢尾气处理效果良好,实现了剧毒气体副产物的回收利用,但是产生的附加值较低。

[0006] 另一方面磷化氢是工业合成烷基磷的重要原料,烷基磷在工业上有广泛的用途,如三烷基磷用于合成季磷盐,用作杀菌剂、表面活性剂;二烷基磷用于合成二烷基二硫代次磷酸盐,用作硫化矿浮选捕收剂、阻燃剂等。

[0007] 二异丁基磷是制备二异丁基二硫代次磷酸钠的重要原料,二异丁基二硫代次磷酸钠作为硫化矿浮选捕收剂,具有优异的浮选效果,应用于浮选铜、铅硫化矿以及伴生有稀贵金属的铜、铅硫化矿。二异丁基磷的制备方法主要有磷化氢法、亚磷酸二乙酯法或三氯化磷法。

[0008] 在这些合成路线中,最有工业化前景的是磷化氢和烯烃反应得到烷基磷,磷化氢与烯烃在引发剂作用下进行加成反应制备烷基磷的工艺路线最短、成本最低、收率最高、副产物最少。如周跃辉等(CN201410019641.1)利用磷化氢和二异丁烯和磷化氢合成双(2,4,4-三甲基戊基)磷,余伟发等(CN200810117469.8)和彼得·黑斯汀等(CN201110057830.4)利用磷化氢和 α -烯烃合成三烷基磷,叶志松.二异丁基二硫代次磷酸钠的合成[J].科学与财富.2016,(7).利用磷化氢和异丁烯制备二异丁基磷。

[0009] 磷化氢与烯烃反应合成有机磷产品的工艺早在上世纪50年代即已开发,但磷化氢的来源一直是该工艺的关键,其中主要以黄磷法工艺和亚磷酸热解法工艺为主,此外次磷酸钠工艺副产磷化氢是另一个重要来源,但副产磷化氢尾气中含有体积比高达60%的氢气和少量氮气,此等纯度的磷化氢只能低收率和不经济地合成有机磷产品,同时反应压力高达9~10MPa。因此如何提高次磷酸钠副产磷化氢的纯度,降低反应压力,提高反应安全

性,实现高效经济地合成有机磷产品是本发明要解决的问题。

发明内容

[0010] 本发明的目的是针对上述问题,提供一种利用提纯后的次磷酸钠副产物磷化氢制备二异丁基磷的方法。

[0011] 本发明提供一种液态磷化氢为原料制备二异丁基磷的方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 纯化后低温液态磷化氢经泵输送至经预冷处理的加成反应釜,液态磷化氢进料结束后,开启搅拌并将液态异丁烯输送至加成反应釜,磷化氢和异丁烯进料结束后,升温继续搅拌,在目标反应温度条件下加入引发剂溶液进行加成反应;

[0013] (2) 加成反应结束后,将未完全反应的气态磷化氢和异丁烯进行泄放,将含有二异丁基磷的反应完成混合物出料至精馏系统;

[0014] 加成反应结束后,通过泄压缓冲罐将未反应的气态磷化氢和异丁烯进行泄放,加成反应釜压力泄放至0.1 ~ 0.2MPa后出料;此外,泄压缓冲罐还可以作为加成反应异常时,反应压力或温度超过设定值时,紧急泄放反应釜内磷化氢和异丁烯的应急泄压缓冲罐,通过泄压缓冲罐排放至尾气焚烧系统。

[0015] (3) 精馏系统先通过常压蒸馏,收集轻组分单异丁基磷,剩余物料再进行减压蒸馏,收集产物二异丁基磷。

[0016] 步骤(1)中加成反应釜在进料前通过低温导热油系统预冷,使反应釜釜内温度达到-30 ~ -40℃;

[0017] 低温液态磷化氢的温度为-60 ~ -80℃,进料压力为0.1~ 0.8MPa;液态磷化氢进料结束后,反应釜釜内温度为-30 ~ -40℃。

[0018] 异丁烯进料压力为0.5 ~ 1.0MPa,异丁烯进料结束后,反应釜釜内温度为-30 ~ -40℃。

[0019] 磷化氢和异丁烯进料结束后,升温继续搅拌,在目标反应温度条件下加入引发剂溶液进行加成反应;在上述条件下,磷化氢和异丁烯主要存在于液相,使反应更容易进行,反应效率更高。

[0020] 引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈、偶氮二异庚腈中的任意一种。

[0021] 引发剂溶液中作为引发剂的溶剂为三异丁基磷、二异丁基磷、单异丁基磷中的一种或者几种的混合物,引发剂溶液浓度为3-5%;溶剂三异丁基磷、二异丁基磷或单异丁基磷来自精馏系统分离产物。

[0022] 常压蒸馏压力0 ~ 2KPa、温度为70 ~ 75℃;减压蒸馏真空度为-95 ~ -97KPa、温度为80 ~ 85℃。

[0023] 步骤(1)中液态磷化氢和液态异丁烯进料结束后,反应釜内主要反应原料磷化氢和异丁烯属于液相均匀混合,气相物料占比极小,主要为反应体系提供反应所需压力条件,反应体系压力为液态磷化氢和液态异丁烯的混合液体在反应温度下的饱和蒸气压。

[0024] 步骤(1)中磷化氢和异丁烯进料结束后,根据引发剂的半衰期控制反应釜内温度,具体为使用偶氮二异丁腈或偶氮二异戊腈作引发剂时,反应釜内温度为82 ~ 87℃,反应釜内压力为液态磷化氢和液态异丁烯混合液体在该温度下的饱和蒸气压,具体为4.0~ 5.0MPa;使用偶氮二异庚腈作引发剂时,反应釜内温度为63 ~ 68℃,反应釜内压力为液态

磷化氢和液态异丁烯混合液体在该温度下的饱和蒸气压,具体为3.0~4.0MPa。达到上述反应温度后,通过滴加引发剂溶液引发加成反应,在上述条件下反应2~4h。

[0025] 本发明的技术方案具有如下有益效果:通过低温液化法不仅提高了次磷酸钠副产物磷化氢的纯度,而且磷化氢采用低温液态进料方式,降低了磷化氢和异丁烯进料压力,实现了磷化氢和异丁烯的液相混合反应,避免了反应溶剂的大量使用,提升了反应效率;同时与磷化氢压缩法相比降低了体系反应压力,提高了反应安全性。此外,引发剂溶剂选用加成反应副产物,体系不引入新的溶剂物质,避免了引发剂溶剂的分离回收。

具体实施方式

[0026] 实施例1

[0027] 二异丁基膦的合成包括如下步骤

[0028] (1) 加成反应

[0029] 在50L 的加成反应釜中,使用隔膜计量泵加入9.2kg磷化氢,进料温度控制在-70~-80°C,进料压力控制在0.2~0.5MPa;开启搅拌,再使用隔膜计量泵加入15.6kg异丁烯,进料压力控制在0.5~0.8MPa;进料结束后,反应釜釜内温度为-30~-35°C;磷化氢和异丁烯进料结束后通过导热油系统控制反应釜温度在82~85°C、压力在4.4~4.6MPa;待温度和压力稳定后,通过隔膜计量泵加入3.0kg偶氮二异丁腈的三异丁基膦溶液,引发剂溶液浓度4%,滴加时间为3h,引发剂溶液加完后继续保温反应1h,保温反应结束后将反应釜内温度降低至20~25°C,再将压力通过泄压缓冲罐泄放至0.1~0.2MPa后出料,得到含有单异丁基膦、二异丁基膦、三异丁基膦的加成反应完成料22.5kg;通过气相色谱分析其组成如下:单异丁基膦30.3%,二异丁基膦38.2%,三异丁基膦31.5%。

[0030] 由于加成反应过程中,当磷化氢和异丁烯完成进料并通过导热油系统升温至目标反应温度后,反应釜内压力高达3~5MPa,同时该加成反应为放热反应,若反应释放热量无法及时通过循环冷却系统及时移出,或引发剂溶液滴加速度过快,均有可能导致反应体系温度失控,从而加速引发加成反应,造成反应体系失控,温度、压力异常升高。在本发明专利中若出现上述情况,将采取以下紧急联锁措施:(1)立即停止引发剂溶液进料;(2)启动紧急冷却系统;(3)启动安全泄放系统,通过自动安全泄放阀,将反应釜内压力逐步泄放至安全可控范围,安全泄放系统配套设置5000L泄压缓冲罐和尾气焚烧系统,泄压缓冲罐可将泄放压力缓冲至20KPa以内,然后缓慢释放至尾气焚烧系统。

[0031] (2) 精馏

[0032] 步骤(1)所得液体物料转入精馏釜后,先进行常压精馏,塔顶压力0~2KPa、缓慢升温至73~75°C,收集轻组分单异丁基膦;剩余物料再进行减压精馏,控制真空度-95~-97KPa,温度升至80~82°C,先收集部分前馏分,待目标产物含量合格后开始收集目标产物二异丁基膦,产物含量下降到不合格后停止收集。

[0033] 步骤(2)收集二异丁基膦8.6kg,通过气相色谱分析其组成如下:二异丁基膦97.5%,单异丁基膦1.7%,三异丁基膦0.8%。

[0034] 实施例2 二异丁基膦的合成

[0035] (1) 加成反应

[0036] 在50L 的加成反应釜中,使用隔膜计量泵加入9.5kg磷化氢,进料温度控制在-70

~ -80°C, 进料压力控制在0.2~ 0.5MPa; 开启搅拌, 再使用隔膜计量泵加入15.2kg异丁烯, 进料压力控制在0.5 ~ 0.8MPa; 进料结束后, 反应釜釜内温度为-35 ~ -40°C; 磷化氢和异丁烯进料结束后通过导热油系统控制反应釜温度在64~ 67°C、压力在3.5 ~ 3.8MPa; 待温度和压力温度后, 通过隔膜计量泵加入2.8kg引发剂溶液, 引发剂偶氮二异庚腈浓度3%, 溶剂为单异丁基膦和二异丁基膦混合溶液(比例为8:2), 引发剂溶液滴加时间为2h, 引发剂溶液加完后继续保温反应1h, 保温反应结束后将反应釜内温度降低至20~25°C, 再将压力通过泄压缓冲罐泄放至0.1~0.2MPa后出料, 得到含有单异丁基膦、二异丁基膦、三异丁基膦的加成反应完成料22.3kg; 通过气相色谱分析其组成如下: 单异丁基膦35.3%, 二异丁基膦46.2%, 三异丁基膦18.5%。

[0037] 由于加成反应过程中, 当磷化氢和异丁烯完成进料并通过导热油系统升温至目标反应温度后, 反应釜内压力高达3-5MPa, 同时该加成反应为放热反应, 若反应释放热量无法及时通过循环冷却系统及时移出, 或引发剂溶液滴加速度过快, 均有可能导致反应体系温度失控, 从而加速引发加成反应, 造成反应体系失控, 温度、压力异常升高。在本发明专利中若出现上述情况, 将采取以下紧急联锁措施: (1) 立即停止引发剂溶液进料; (2) 启动紧急冷却系统; (3) 启动安全泄放系统, 通过自动安全泄放阀, 将反应釜内压力逐步泄放至安全可控范围, 安全泄放系统配套设置5000L泄压缓冲罐和尾气焚烧系统, 泄压缓冲罐可将泄放压力缓冲至20KPa以内, 然后缓慢释放至尾气焚烧系统。

[0038] (2) 精馏

[0039] 步骤(1)所得液体物料转入精馏釜后, 先进行常压精馏, 塔顶压力0 ~ 2KPa、缓慢升温至73 ~ 75°C, 收集轻组分单异丁基膦; 剩余物料再进行减压精馏, 控制真空度-95 ~ -97KPa, 温度升至80~82°C, 先收集部分前馏分, 待目标产物含量合格后开始收集目标产物二异丁基膦, 产物含量下降到不合格后停止收集。

[0040] 步骤(2)收集二异丁基膦10.3kg, 通过气相色谱分析其组成如下: 二异丁基膦98.1%, 单异丁基膦1.4%, 三异丁基膦0.5%。

[0041] 实施例3 二异丁基膦的合成

[0042] (1) 加成反应

[0043] 在50L 的加成反应釜中, 使用隔膜计量泵加入9.5kg磷化氢, 进料温度控制在-60 ~ -70°C, 进料压力控制在0.3~ 0.6MPa; 开启搅拌, 再使用隔膜计量泵加入15.2kg异丁烯, 进料压力控制在0.6 ~ 1.0MPa, 进料结束后, 反应釜釜内温度为-30 ~ -32°C; 磷化氢和异丁烯进料结束后通过导热油系统控制反应釜温度在83~ 86°C、压力在4.5 ~ 4.8MPa; 待温度和压力温度后, 通过隔膜计量泵加入2.5kg偶氮二异戊腈的单异丁基膦溶液, 引发剂溶液浓度3.5%, 滴加时间为2h, 引发剂溶液加完后继续保温反应1h, 保温反应结束后将反应釜内温度降低至20~25°C, 再将压力通过泄压缓冲罐泄放至0.1~0.2MPa后出料, 得到含有单异丁基膦、二异丁基膦、三异丁基膦的加成反应完成料22.1kg; 通过气相色谱分析其组成如下: 单异丁基膦36.8%, 二异丁基膦47.1%, 三异丁基膦16.1%。

[0044] 由于加成反应过程中, 当磷化氢和异丁烯完成进料并通过导热油系统升温至目标反应温度后, 反应釜内压力高达3-5MPa, 同时该

[0045] 加成反应为放热反应, 若反应释放热量无法及时通过循环冷却系统及时移出, 或引发剂溶液滴加速度过快, 均有可能导致反应体系温度失控, 从而加速引发加成反应, 造成

反应体系失控,温度、压力异常升高。在本发明专利中若出现上述情况,将采取以下紧急联锁措施:(1)立即停止引发剂溶液进料;(2)启动紧急冷却系统;(3)启动安全泄放系统,通过自动安全泄放阀,将反应釜内压力逐步泄放至安全可控范围,安全泄放系统配套设置5000L泄压缓冲罐和尾气焚烧系统,泄压缓冲罐可将泄放压力缓冲至20KPa以内,然后缓慢释放至尾气焚烧系统。

[0046] (2)精馏

[0047] 步骤(1)所得液体物料转入精馏釜后,先进行常压精馏,塔顶压力0 ~ 2KPa、缓慢升温至73 ~ 75°C,收集轻组分单异丁基膦;剩余物料再进行减压精馏,控制真空度-95 ~ -97KPa,温度升至80~82°C,先收集部分前馏分,待目标产物含量合格后开始收集目标产物二异丁基膦,产物含量下降到不合格后停止收集。

[0048] 步骤(2)收集二异丁基膦10.4kg,通过气相色谱分析其组成如下:二异丁基膦98.2%,单异丁基膦1.2%,三异丁基膦0.6%。

[0049] 实施例4

[0050] 方法步骤同实施例3,仅引发剂溶液浓度为2.5%,则加成反应结束后得到反应完成料20.5kg;通过气相色谱分析其组成如下:单异丁基膦41.1%,二异丁基膦44.6%,三异丁基膦14.3%;引发剂溶液浓度<3%,则加成反应单批产量和目标产物二异丁基膦产率均会明显低于实施例3。

[0051] 实施例5

[0052] 方法步骤同实施例3,仅引发剂溶液浓度为4.5%,则加成反应结束后得到反应完成料22.1kg;通过气相色谱分析其组成如下:单异丁基膦36.7%,二异丁基膦47.3%,三异丁基膦16.0%。加成反应单批产量和目标产物二异丁基膦产率与实施例3处于同一水平。

[0053] 实施例6

[0054] 方法步骤同实施例3,仅引发剂溶液浓度为5.5%,则加成反应结束后得到反应完成料22.2kg;通过气相色谱分析其组成如下:单异丁基膦36.9%,二异丁基膦47.2%,三异丁基膦15.9%。引发剂溶液浓度>5%,加成反应单批产量和目标产物二异丁基膦产率与实施例3处于同一水平,但是随着引发剂浓度的增加,加成反应速度加剧,反应控制难度加大,且引发剂消耗增加也会带来生产成本增加。

[0055] 以上所述仅为本发明的较佳实施方案,并不用以限制本发明,在不超出权利要求所记载的技术方案的前提下所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。