



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101993051 B

(45) 授权公告日 2012.10.10

(21) 申请号 200910091431.2

(22) 申请日 2009.08.21

(73) 专利权人 北京紫光英力化工技术有限公司  
地址 100085 北京市海淀区安宁庄东路 18 号

(72) 发明人 郭钰来 李建虹 尹政清 陈斌  
尹应武

(51) Int. Cl.

C01B 25/163(2006.01)

C01B 7/03(2006.01)

(56) 对比文件

郭爱红等. 亚磷酸工业生产方法的研究.《天津化工》.2005,第19卷(第5期),第36-37页.

张利修. 亚磷酸扩大试验中关键反应设备的开发.《云南化工》.2002,第29卷(第6期),第14-16页,第33页.

审查员 杨坤

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种制备亚磷酸和氯化氢的方法

(57) 摘要

本发明提出了一种使用三氯化磷在内环流塔中制备亚磷酸和氯化氢的方法。间歇或者连续向内环流塔中加入三氯化磷,三氯化磷与塔内的水溶液反应,可以大规模、高效率、高收率制备亚磷酸水溶液和氯化氢气体,并顺利导出氯化氢气体和热量。此方法具有反应转化率高、收率高,可连续生产,反应平稳,安全性高等优点。

1. 一种制备亚磷酸和氯化氢的方法,其特征在于是三氯化磷与水溶液一定温度和压力下在内环流塔(1)反应器内反应,该反应器安装有导流桶(2),三氯化磷由进料口(7)进入塔内,反应液体跟随产生的氯化氢由导流桶内上升,水解生成的含亚磷酸的水溶液在导流桶上方与氯化氢气体分离后,由导流桶外侧向下流动,液体由此循环往复,水解生成的氯化氢由放空口(8)溢出塔体;所述水溶液为盐酸、含氯化氢的双甘磷母液、含氯化氢的硫酸水溶液、含氯化氢的亚磷酸水溶液。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征是压力为 $-0.5 \sim 0.3\text{Mpa}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征是反应温度为 $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征是反应物质摩尔比三氯化磷:氯化氢:水= $1 : 0.05 \sim 100 : 3 \sim 340$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征是水溶液是含氯化氢的水溶液, $0 < \text{氯化氢的质量百分比浓度} \leq 37.5\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征是间歇反应或连续反应。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征是反应传动设备为内置搅拌桨或者外置循环泵。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征是可以外置或者内置换热器。

## 一种制备亚磷酸和氯化氢的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种制备亚磷酸和氯化氢的方法。

### 背景技术

[0002] 有很多关于制备亚磷酸的方法,如:三氯化磷水解法:以三氯化磷和水直接水解,副产氯化氢气体;亚磷酸二甲酯残液水解法(CN1187459):以亚磷酸二甲酯的残液高温水解制备亚磷酸,同时回收甲醇。王正岩在中国《氯碱工业》1989年第11期中报道了“三氯化磷水解法合成亚磷酸”,但是文中使用间歇釜式反应,三氯化磷与水发生水解反应剧烈,温度难以控制,加料时间长,需要对三氯化磷实施缓慢控制,即使这样生产安全性也较低,并且对搪瓷设备腐蚀严重;氯化氢气体容易夹带三氯化磷;同时间歇操作增加了过程中的损耗,产能低。如果不能快速将产生的氯化氢和热量转移出反应体系,这个体系温度和压力会急剧升高,生产安全性下降,危险性增加,容易造成安全事故并且造成环境污染,同时对设备造成损坏,较少了设备的使用寿命。

[0003] 在生产双甘膦的过程中也需要制备亚磷酸,通常使用亚氨基二乙酸二钠盐在pH4~14或者碱性更强的条件下与三氯化磷反应,生成亚磷酸、盐酸、亚氨基二乙酸盐和氯化钠。尤其是在碱性条件下三氯化磷与水反应最剧烈,放热量大,经常产生爆炸,对搪瓷设备的损坏尤其严重,设备使用寿命很短,生产成本低,并且生产安全性差。

[0004] 针对现有技术的不足,本发明者进行了深入的研究,在研究中发现在内环流塔设备中,以水溶液为反应物和溶剂,加入三氯化磷,可以解决常规条件下反应放热剧、气体夹带三氯化磷等问题。在内环流塔设备中三氯化磷与水溶液接触后放出氯化氢,同时生成亚磷酸,反应产生的热量可随着循环和有效的气液混合在环流式反应器内迅速传导,同时另一部分热量转化为氯化氢的蒸发热,随着氯化氢的溢出热量被带出体系。此外,由于在内环流塔设备中较高的液柱能使未及时反应的三氯化磷逐渐水解,而不会随氯化氢溢出。

[0005] 尤其是我们发现在内环流塔设备中使用浓度大于30%的盐酸与三氯化磷发生水解反应时,生成的氯化氢因为溶液内氯化氢已经饱和,不能溶解的氯化氢溢出,同时可以带走大量热量,几乎不需要外部冷却和加热,既保证了体系安全平稳,又保证了反应的快速进行和大幅度提升产能。本发明中含氯化氢的水溶液可以为盐酸、含氯化氢的双甘膦母液、含氯化氢的硫酸水溶液、含氯化氢的亚磷酸水溶液等。产生的氯化氢可以用于制备盐酸,亚磷酸水溶液可以用于制备固体亚磷酸或者直接用于双甘膦合成。

[0006] 此外,本发明中的水溶液也可以为含亚氨基二乙酸的水溶液,含亚氨基二乙酸的水溶液可以为亚氨基二乙酸二钠盐、亚氨基二乙酸一钠盐、亚氨基二乙酸、亚氨基二乙酸盐、亚氨基二乙酸硫酸盐、亚氨基二乙酸亚磷酸盐。

[0007] 本发明的另一个特征是在内环流塔设备中连续注入反应物料和采出含亚磷酸的水溶液;同时由于氯化氢的溢出带走大量热量,加热或冷却的负荷小,安全性高;并且母液可循环套用,能耗低,安全性高。

[0008] 综上所述,该发明具有反应快速,成本低,安全性高等优点。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种制备亚磷酸和氯化氢的方法,其特点是在反应器中可以高收率的将三氯化磷水解生成亚磷酸水溶液和氯化氢气体,氯化氢同时将反应体系的大量热量及时移走。尤其是含氯化氢的水溶液或含亚氨基二乙酸的水溶液作为反应物和溶剂。可以解决常规条件下反应放热剧、气体夹带三氯化磷等问题。

[0010] 在内环流塔设备中三氯化磷与水溶液接触后放出氯化氢,同时生成亚磷酸,反应产生的热量一部分转化为液体上升的动能,使液体在环流式反应器内循环,同时另一部分热量转化为氯化氢的蒸发热,随着氯化氢的溢出,反应放出的热量被带出体系。

[0011] 此外,在内环流塔设备中有较高的液柱,有“洗气”的作用,能使未及时反应的三氯化磷与水溶液充分接触和逐渐被水解,而不会随氯化氢溢出。产生的氯化氢可以用于制备盐酸,亚磷酸水溶液可以用于制备固体亚磷酸或者直接用于双甘膦合成。

[0012] 本发明中水解反应时,反应器内压力为  $-0.5 \sim 0.3\text{Mpa}$ ,最佳范围为  $-0.1 \sim 0.1\text{Mpa}$ 。水解反应的反应温度为  $0 \sim 120^\circ\text{C}$ ,最佳温度为  $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 。

[0013] 本发明中反应物的投料比例按照摩尔比计,摩尔比为三氯化磷:氯化氢:水 =  $1 : 0 \sim 100 : 3 \sim 340$ 。

[0014] 本发明中当水溶液是含氯化氢的水溶液时,氯化氢的质量百分比浓度为  $0 \sim 37.5\%$ ,较优的浓度为  $10 \sim 37.5\%$ 。

[0015] 本发明中当水溶液是含亚氨基二乙酸的水溶液时,亚氨基二乙酸的质量百分比浓度为  $0 \sim 50\%$ ,较优的浓度为  $10 \sim 40\%$ 。

[0016] 本发明中当水溶液是含亚氨基二乙酸的水溶液时,水溶液为酸性、中性、碱性,较优的为酸性、中性。含亚氨基二乙酸的水溶液可以为亚氨基二乙酸二钠盐、亚氨基二乙酸一钠盐、亚氨基二乙酸、亚氨基二乙酸盐酸盐、亚氨基二乙酸硫酸盐、亚氨基二乙酸亚磷酸盐。

[0017] 当反应器配备有传动设备时,传动设备可以为内置搅拌桨或者为外置循环泵,用于增加传质和传热速度。当反应器配备有换热装置时,换热器可以为外置或者内置换热器。

[0018] 本发明中三氯化磷水解在反应器内可以为间歇反应或连续反应,较优的为连续反应。

[0019] 具体的说,本发明的制备方法其主要步骤是:

[0020] 1. 含氯化氢的水溶液作为反应物和溶剂,间歇操作。

[0021] 1) 将含氯化氢的水溶液作为底料注入内环流塔,含氯化氢的水溶液的氯化氢质量百分比浓度为  $0 \sim 37.5\%$ 。此水溶液可以为盐酸、含氯化氢的双甘膦母液、含氯化氢的硫酸水溶液、含氯化氢的亚磷酸水溶液等,较优的氯化氢浓度为  $10 \sim 37.5\%$ 。

[0022] 2) 当内环流塔系统配备有传动设备时,传动设备为内置搅拌桨或者为外置循环泵。反应时通过三氯化磷的进料速度可以控制反应温度,或者使用换热器进行换热。

[0023] 3) 在  $0 \sim 120^\circ\text{C}$  之间、 $-0.5 \sim 0.3\text{Mpa}$  将三氯化磷以一定速率加入内环流塔中部或底部,三氯化磷与含氯化氢的水溶液在内环流塔内反应,水解生成亚磷酸水溶液和氯化氢,反应物摩尔比三氯化磷:氯化氢:水 =  $1 : 0.05 \sim 100 : 3 \sim 340$ 。当含氯化氢的水溶液为  $30\%$  盐酸时,较优的反应物摩尔比三氯化磷:盐酸 =  $1 : 0.3 \sim 5$ 。

[0024] 4) 从内环流塔顶部溢出氯化氢,三氯化磷加入反应完毕后,反应液可以直接作为

合成双甘膦的原料,或者经后处理得到亚磷酸。

[0025] 2. 含氯化氢的水溶液作为反应物和溶剂,连续操作。

[0026] 1) 将一部分含氯化氢的水溶液作为底料注入内环流塔,这部分溶液占内环流塔体积的 20 ~ 80%,含氯化氢的水溶液的氯化氢质量百分比浓度为 1 ~ 37.5%。此水溶液可以为盐酸、含氯化氢的双甘膦母液、含硫酸的氯化氢水溶液等,较优的氯化氢浓度为 10 ~ 37.5%。

[0027] 2) 当内环流塔系统配备有传动设备时,传动设备为内置搅拌桨或者为外置循环泵。反应时通过三氯化磷的进料速度可以控制反应温度,或者使用换热器进行换热。

[0028] 3) 在 0 ~ 120℃之间、-0.5 ~ 0.3Mpa 条件下将三氯化磷和另一部分氯化氢的水溶液同时以(摩尔比三氯化磷:氯化氢:水=1:0.05~100:3~340)以一定速率连续加入内环流塔中(三氯化磷出口在液面以下),三氯化磷与含氯化氢的水溶液在内环流塔内反应,水解生成亚磷酸水溶液和氯化氢,反应物摩尔比三氯化磷:氯化氢:水=1:0.05~100:3~340。当含氯化氢的水溶液为 30% 盐酸时,较优的反应物摩尔比三氯化磷:盐酸=1:0.3~5。

[0029] 4) 连续从内环流塔顶部采出氯化氢和从内环流塔连续采出含亚磷酸、盐酸的水溶液。三氯化磷加入反应完毕后,反应液可以直接作为合成双甘膦的原料,或者经后处理得到亚磷酸。

[0030] 3. 含亚氨基二乙酸的水溶液作为反应物和溶剂,间歇操作。

[0031] 1) 将含亚氨基二乙酸的水溶液作为底料注入内环流塔,水溶液的亚氨基二乙酸质量百分比浓度为 0 ~ 50%。此水溶液可以为酸性、中性、碱性下的含亚氨基二乙酸的水溶液等,中性和碱性下的溶液可以是亚氨基二乙酸的钠盐或钾盐;酸性下的可以为亚氨基二乙酸的盐酸盐、硫酸盐或亚磷酸盐。较优的亚氨基二乙酸质量百分比浓度为 15 ~ 40%,水溶液较优的酸碱度为酸性和中性。

[0032] 2) 当内环流塔系统配备有传动设备时,传动设备为内置搅拌桨或者为外置循环泵。反应时通过三氯化磷的进料速度可以控制反应温度,或者使用换热器进行换热。

[0033] 3) 在 0 ~ 120℃之间、-0.5 ~ 0.3Mpa 将三氯化磷以一定速率加入内环流塔中(三氯化磷出口在液面以下),三氯化磷与含亚氨基二乙酸的水溶液在内环流塔内反应,水解生成亚磷酸水溶液和氯化氢,反应物摩尔比三氯化磷:亚氨基二乙酸:水=1:0.01~100:3~740。

[0034] 4) 氯化氢从内环流塔顶部溢出。三氯化磷加入反应完毕后,反应液可以直接作为合成双甘膦的原料。

[0035] 4. 含亚氨基二乙酸的水溶液作为反应物和溶剂,连续操作。

[0036] 1) 将一部分含亚氨基二乙酸的水溶液作为底料注入内环流塔,这部分溶液占内环流塔体积的 20 ~ 80%。水溶液的亚氨基二乙酸质量百分比浓度为 0 ~ 50%。此水溶液可以为酸性、中性、碱性下的含亚氨基二乙酸的水溶液等,中性和碱性下的溶液可以是亚氨基二乙酸的钠盐或钾盐;酸性下的可以为亚氨基二乙酸的盐酸盐、硫酸盐或亚磷酸盐。较优的亚氨基二乙酸质量百分比浓度为 15 ~ 40%,水溶液较优的酸碱度为酸性和中性。

[0037] 2) 当内环流塔系统配备有传动设备时,传动设备可以为内置搅拌桨或者为外置循环泵。反应时通过三氯化磷的进料速度可以控制反应温度,或者使用换热器进行换热。

[0038] 3) 在  $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$  之间、 $-0.5 \sim 0.3\text{Mpa}$  条件下将三氯化磷和另一部分含亚氨基二乙酸的水溶液同时以 (摩尔比三氯化磷:亚氨基二乙酸:水 =  $1 : 0.01 \sim 100 : 3 \sim 740$ ) 以一定速率连续加入内环流塔中 (三氯化磷出口在液面以下), 三氯化磷与水溶液在内环流塔内反应, 水解生成亚磷酸水溶液和氯化氢。

[0039] 4) 连续从内环流塔顶部采出氯化氢和从内环流塔连续采出含亚磷酸、亚氨基二乙酸的酸性或中性水溶液。三氯化磷加入反应完毕后, 反应液可以直接作为合成双甘膦的原料。

#### 附图说明

[0040] 图 1 是气液两相内环流式反应器。

[0041] 如图 1 所示, 图 1 是本发明的正视图。

[0042] 如图 1 所示, 该装置包括包括塔体、导流桶、分布器等, 其中, 1 是塔体; 2 是导流桶; 3 是液体出 / 进口; 4 是液体分布器; 5 是液体出 / 进口; 6 是出料口; 7 是三氯化磷进料口; 8 是氯化氢放空口。

[0043] 该装置的结构主要是在塔器内安装有导流桶, 三氯化磷由 7 进入塔内, 反应液体跟随产生的氯化氢由导流桶内上升, 反应液在导流桶上方与氯化氢分离后, 由导流桶外侧向下流动, 液体由此循环往复。氯化氢由 8 溢出塔体。反应液体如果需要换热可以由 3 和 5 进入外置换热器交换热量, 可以对物料进行加热和冷却。

[0044] 在物料内, 三氯化磷进入塔内的方向与氯化氢溢出的方向一致, 可以将气液两相混合更加均匀。

#### 具体实施方式

[0045] 以下的描述是对本发明的具体说明, 不应看作是对本发明的限制。

[0046] 实施例 1:

[0047] 根据图 1 所示为中心气升式内环流反应器。反应器体积为 5L, 首先注入反应器 2.5L 含 30% 氯化氢的水溶液, 10mol 的 98% 三氯化磷从反应器底部 7 以 10mol/h 的流量经过泵进入系统轴向中心, 控制反应器内温度  $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ , 系统压力  $-0.02 \sim 0.10\text{MPa}$ , 反应料液从反应器的内套筒外侧环流, 氯化氢气体从反应器顶部 8 溢出后进入水体系吸收。三氯化磷加入完毕后, 继续保温 0.5 小时, 最终氯化氢收率 99.4% (以三氯化磷计), 亚磷酸浓度为 26.51%, 亚磷酸总收率  $> 99\%$  (以三氯化磷计)。

[0048] 实施例 2:

[0049] 与实施例 1 中使用相同的反应器, 反应器体积为 5L, 首先注入反应器 2.0L 含 30% 氯化氢的水溶液, 加热水溶液至  $70 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 。将 98% 三氯化磷从反应器底部以 10mol/h 的流量经过泵进入系统轴向中心, 同时将含 30% 氯化氢的水溶液以 6.5mol/h 经过泵从反应器顶部 5 以喷洒的方式进入系统, 控制反应器内温度  $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ , 系统压力  $-0.02 \sim 0.15\text{MPa}$ , 反应料液从反应器的内套筒外侧环流, 在反应器下部 6 连续流出; 氯化氢气体从反应器顶部 8 溢出后进入水体系吸收。最终氯化氢收率 99.7% (以三氯化磷计), 流出液亚磷酸浓度为 26.82%, 亚磷酸总收率  $> 99\%$  (以三氯化磷计)。

[0050] 实施例 3:

[0051] 根据图 1 所示为中心气升式内环流反应器。反应器体积为 5L, 首先注入反应器 2.5L 含 10% 氯化氢的双甘膦缩合母液, 然后将 10mol 的 98% 三氯化磷从反应器底部 7 以 2mol/h 的流量经过泵进入系统轴向中心, 料液由 3 和 5 进出换热器冷却反应液, 控制反应器内温度 30 ~ 50°C, 系统压力 -0.05-0.1MPa。反应料液从反应器的内套筒外侧环流, 氯化氢气体从反应器顶部 8 溢出后进入水体系吸收。当反应温度开始下降后, 关闭冷却水, 调节三氯化磷的流量为 10mol/h, 经过泵进入系统轴向中心, 此时反应温度变化不大。三氯化磷加入完毕后, 继续保温 0.5 小时, 最终氯化氢收率 99% (以三氯化磷计), 亚磷酸浓度为 26.47%, 亚磷酸总收率 > 99% (以三氯化磷计)。

[0052] 实施例 4:

[0053] 根据图 1 所示为中心气升式内环流反应器。反应器体积为 5L, 首先注入反应器 2.5L 含 20% 亚氨基二乙酸的水溶液 (pH = 3 ~ 8), 然后将 10mol 的 98% 三氯化磷从反应器底部 7 以 1.5mol/h 的流量经过泵进入系统轴向中心, 料液由 3 和 5 进出换热器冷却反应液, 控制反应器内温度 70 ~ 85°C, 系统压力 -0.05-0.1MPa。反应料液从反应器的内套筒外侧环流, 氯化氢气体从反应器顶部 8 溢出后进入水体系吸收。当反应温度开始下降后, 关闭冷却水, 调节三氯化磷的流量为 17mol/h, 经过泵进入系统轴向中心, 此时反应温度变化不大。三氯化磷加入完毕后, 最终氯化氢气体收率 25% (以三氯化磷计), 亚磷酸浓度为 26.47%, 亚磷酸总收率 > 99% (以三氯化磷计)。

[0054] 对比实施例 1:

[0055] 在 0.5L 的玻璃三口瓶内加入 200ml 水, 加热至 50°C, 在 60 分钟内滴加 200g 三氯化磷 (99%), 反应过程很难控制, 反应剧烈, 瞬间产生大量气体和热量, 气体经常将瓶塞冲开, 温度最高上升至 102°C, 溶液变成黄色, 并且含有黄色不溶物。最终得到液体 235.4g, 含亚磷酸 28.15%, 亚磷酸收率 56.12% (以三氯化磷计)。

[0056] 对比实施例 2:

[0057] 在 0.5L 的玻璃三口瓶内加入 240g 浓度为 20% 的盐酸, 加热至 50°C, 在 60 分钟内滴加 200g 三氯化磷 (99%), 反应过程剧烈, 温度最高上升至 80°C, 溶液变成淡黄色透明状态。最终得到液体 235.4g, 含亚磷酸 31.53%, 亚磷酸收率 78.43% (以三氯化磷计), 检查尾气吸收液含亚磷酸 5%, 收率 21.06% (以三氯化磷计)。

[0058] 本发明所作的详细说明对本领域的技术人员已经足够详细, 并能够利用本专利提供的方法。另外, 从上面所公开的内容可以明显看出各种替换的、修正的、以及改进的方法并未脱离本专利的精神和范围。

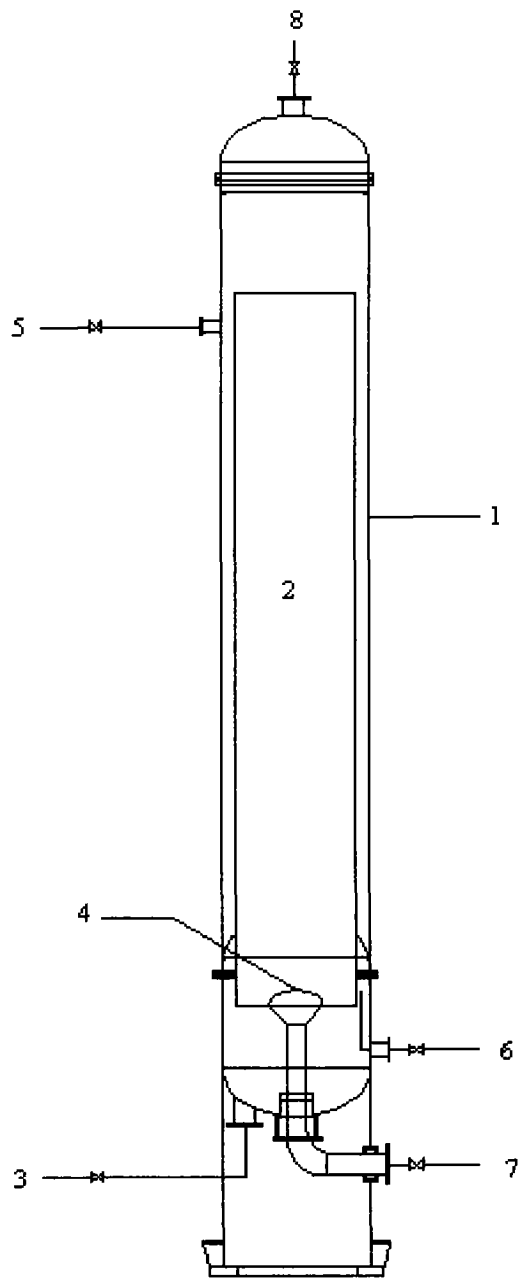


图 1