



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110407872 A

(43)申请公布日 2019.11.05

(21)申请号 201910676467.0

(22)申请日 2019.07.25

(71)申请人 江苏好收成韦恩农化股份有限公司

地址 226221 江苏省南通市启东市老启东港

(72)发明人 江连 刘卫伟 高学萍

(74)专利代理机构 南通市永通专利事务所(普通合伙) 32100

代理人 葛雷

(51) Int. Cl.

C07F 9/42(2006.01)

C01B 25/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法

(57)摘要

本发明公开了一种烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,包括以下步骤:(1)将五氯化磷和烷基磷酸二烷酯在溶剂中进行反应,得到含有溶剂的烷基氯化磷酸单烷酯和三氯氧磷的混合物;反应过程中生成气相一氯甲烷或一氯乙烷;(2)对反应中产生的气相一氯甲烷或一氯乙烷、溶剂、烷基氯化磷酸单烷酯及三氯氧磷分别分离回收。本发明是用五氯化磷和烷基磷酸二烷酯反应制备烷基氯化磷酸单烷酯同时,产生了大量的三氯氧磷和溶剂的混合物,找到了合适的回收方法,联产高纯度的三氯氧磷,可获得较好的经济效益,同时减少了三废的排放。

1. 一种烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,其特征是:包括以下步骤:

(1) 将五氯化磷和烷基磷酸二烷酯在溶剂中进行反应,得到含有溶剂的烷基氯化磷酸单烷酯和三氯氧磷的混合物;反应过程中生成气相一氯甲烷或一氯乙烷;

(2) 对反应中产生的气相一氯甲烷或一氯乙烷,采用冷凝、洗涤、干燥后压缩回收;

(3) 对反应生成的含有溶剂的烷基氯化磷酸单烷酯和三氯氧磷的混合物,进行减压蒸馏,蒸出物为溶剂和三氯氧磷的混合物,剩余物为烷基氯化磷酸单烷酯;

(4) 对步骤(3)得到的溶剂和三氯氧磷的混合物进行常压精馏,先蒸出低沸点的溶剂,可回用于下一次反应,剩余的为三氯氧磷和少量高沸点杂质,再进行减压蒸馏,接收馏份得高纯度三氯氧磷。

2. 根据权利要求1所述的烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,其特征是:步骤(1)的反应温度为 $-30\sim 30^{\circ}\text{C}$;五氯化磷是在氮气保护下分批加入或用溶剂溶解后滴加。

3. 根据权利要求1所述的烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,其特征是:步骤(1)中所述溶剂是包括二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳的卤代烷烃、二硫化碳、环己烷、苯或甲苯。

4. 根据权利要求1所述的烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,其特征是:

步骤(1)中所述烷基磷酸二烷酯是指
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OR}_1 \\ | \\ \text{OR}_1 \end{array},$$
 $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$ 等烷基或取代烷基, $\text{R}_1 = -$

$\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$; R, R_1 可以相同或不同。

5. 根据权利要求1所述的烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,其特征是:步骤(1)中烷基磷酸二烷酯和三氯氧磷的摩尔质量比为 $1:0.99\sim 1.05$ 。

6. 根据权利要求1所述的烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,其特征是:步骤(4)用精馏的方法将溶剂和三氯氧磷分离,再进行减压蒸馏,接收馏份,得到高纯度的三氯氧磷。

烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法。

背景技术

[0002] 三氯氧磷是制造有机磷农药杀虫脒的原料,也可用于生产磷酸二苯异辛酯、磷酸三乙酯等磷酸酯及生产塑料增塑剂,还可作为有机合成的氯化剂、催化剂和铀矿提取剂,在化工生产中有重要的应用。

[0003] 五氯化磷是一种重要的氯化试剂,它可以和羟基化合物、羧酸、羰基化合物、烯烃、含孤对电子的化合物、磺酸及其盐、硅化合物等进行氯化反应,五氯化磷的活性很大,它的置换反应比较激烈,反应生成三氯氧磷。

发明内容

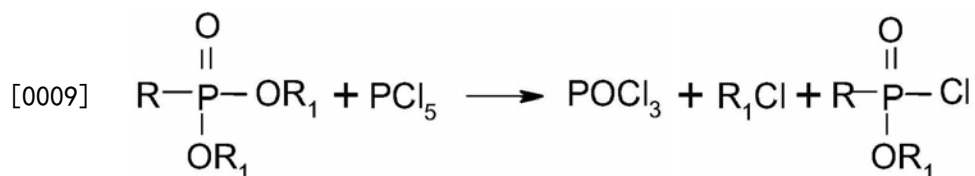
[0004] 本发明的目的在于提供一种在制备烷基氯化磷酸单烷酯过程中对三氯氧磷充分回收的烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法。

[0005] 本发明的技术解决方案是:

[0006] 一种烷基氯化磷酸单烷酯联产高纯度三氯氧磷的方法,其特征是:包括以下步骤:

[0007] (1) 将五氯化磷和烷基磷酸二烷酯在溶剂中进行反应,得到含有溶剂的烷基氯化磷酸单烷酯和三氯氧磷的混合物;反应过程中生成气相一氯甲烷或一氯乙烷;

[0008] 反应方程式:



[0010] (2) 对反应中产生的气相一氯甲烷或一氯乙烷,采用冷凝、洗涤、干燥后压缩回收;

[0011] (3) 对反应生成的含有溶剂的烷基氯化磷酸单烷酯和三氯氧磷的混合物,进行减压蒸馏,蒸出物为溶剂和三氯氧磷的混合物,剩余物为烷基氯化磷酸单烷酯;

[0012] (4) 对步骤(3)得到的溶剂和三氯氧磷的混合物进行常压精馏,先蒸出低沸点的溶剂,可回用于下一次反应,剩余的为三氯氧磷和少量高沸点杂质,再进行减压蒸馏,接收馏份得高纯度三氯氧磷。

[0013] 步骤(1)的反应温度为-30~30℃;五氯化磷是在氮气保护下分批加入或用溶剂溶解后滴加或溶解后滴加。

[0014] 步骤(1)中所述溶剂是二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳等卤代烷烃、二硫化碳、环己烷、苯、甲苯等。

[0015] 步骤(1)中所述烷基磷酸二烷酯是指 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{P}-\text{OR}_1 \\ | \\ \text{OR}_1 \end{array}$, R=-CH₃、-C₂H₅等烷基或取代烷

基, R1 = -CH₃、-C₂H₅; R、R1 可以相同或不同。

[0016] 步骤(1)中烷基膦酸二烷酯和三氯氧磷的摩尔质量比为1:0.99~1.05;

[0017] 步骤(4)用精馏的方法将溶剂和三氯氧磷分离,再进行减压蒸馏,接收馏份,得到高纯度的三氯氧磷。

[0018] 本发明是用五氯化磷和烷基膦酸二烷酯反应制备烷基氯化膦酸单烷酯的同时,产生了大量的三氯氧磷和溶剂的混合物,找到了合适的回收方法,联产高纯度的三氯氧磷,可获得较好的经济效益,同时减少了三废的排放。本发明利用五氯化磷和烷基膦酸二烷酯生成烷基氯化膦酸单烷酯和三氯氧磷的混合物,再根据混合物中物料不同的物理特性,技术性地分步处理,从而在制得相应膦酰氯的同时,联产出高含量的三氯氧磷。

[0019] 下面结合实施例对本发明作进一步说明。

具体实施方式

[0020] 实施例1:

[0021] 将150ml二氯乙烷和40g甲基膦酸二甲酯投入500ml四口反应瓶中,启动搅拌,同时冷却料液至0℃左右,在氮气保护下,分三次加入五氯化磷68g,控制料液温度0-5℃,加毕,进行保温反应0.5小时,然后进行减压蒸馏,蒸出物为二氯乙烷和三氯氧磷的混合物225g,剩余物为47g甲基氯化膦酸甲酯;对反应中产生的气相一氯甲烷,采用冷凝、洗涤、干燥后压缩回收;常压精馏溶剂225g二氯乙烷和三氯氧磷的混合物,先蒸出低沸点二氯乙烷170g,可回用于下一次反应;剩余的为三氯氧磷和少量高沸点杂质,再进行减压蒸馏,接收馏份得三氯氧磷43g,检测含量98.1%,剩余高沸物8g。

[0022] 实施例2:

[0023] 将150ml二氯乙烷和44.5g乙基膦酸二甲酯投入500ml四口反应瓶中,启动搅拌,同时冷却料液至0℃左右,在氮气保护下,分三次加入五氯化磷68g,控制料液温度0-5℃,加毕,进行保温反应0.5小时,然后进行减压蒸馏,蒸出物为二氯乙烷和三氯氧磷的混合物226g,剩余物为50g乙基氯化膦酸甲酯;对反应中产生的气相一氯甲烷,采用冷凝、洗涤、干燥后压缩回收;常压精馏溶剂226g二氯乙烷和三氯氧磷的混合物,先蒸出低沸点二氯乙烷171g,可回用于下一次反应;剩余的为三氯氧磷和少量高沸点杂质,再进行减压蒸馏,接收馏份得三氯氧磷42g,检测含量98.3%,剩余高沸物8.2g。