

市场研究

氯化亚砷的生产、应用及市场

石顺存¹ 李好管²

(1. 湘潭工学院, 湘潭 411201; 2. 化学工业第二设计院, 太原 030001)

摘要:介绍了无机精细化工产品氯化亚砷在医药、农药等工业领域的应用及其在有机合成反应、成环(或闭环)反应中的应用开发现状;评述了氯磺酸法、三氧化硫法、二氧化硫法、联产法等氯化亚砷合成方法及其采用这些合成方法的生产企业情况;分析了氯化亚砷国内生产、需求、进出口情况。建议尽快淘汰落后的氯磺酸法工艺,新建装置应考虑原料来源、规模效益等因素并采用先进工艺技术。

关键词:氯化亚砷;生产;应用;市场

中图分类号:TQ125.156

文献标识码:A

Production, application and market of thionyl chloride

SHI Shun-cun¹, LI Hao-guan²

(1. Xiangtan Polytechnic University, Xiangtan 411201, China;

2. No. 2 Design Institute of Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Applications of thionyl chloride in pharmaceutical and pesticide sectors and application developments in organic synthesis reaction and ring formation reaction are introduced. Synthesis methods of thionyl chloride such as HSO₃Cl method, SO₂ method, SO₃ method, co-production method and enterprises adopting above methods are evaluated. The domestic production, demand, import and export of thionyl chloride are analyzed. It is suggested that backward HSO₃Cl method should be eliminated and new plants should adopt advanced technologies. Factors such as feedstock source and scale effect should be considered when new plants are being built.

Key words: thionyl chloride; production; application; market

氯化亚砷又名亚硫酸二氯、氯氧化硫,是一种重要的无机精细化工产品,在医药、农药、染料、化工等行业及有机合成反应中具有广泛的应用。近年来由于国内一些生产企业的产品在纯度等质量指标方面达不到某些下游产品生产要求等原因,我国每年都进口相当数量的氯化亚砷。鉴于国内一些科研单位开发的工艺技术日趋成熟,加之该产品原料价廉易得,因此有必要提高我国氯化亚砷生产装置的整体科技水平。采用成熟可靠的先进工艺技术建设具有一定规模的生产装置,一方面可以满足国内市场需求;另一方面还可以作为我国加入 WTO 后的一种积极的应对措施,争取出口创汇,打入国际市场。

1 应用开发

1.1 在医药、农药等领域的实际应用

氯化亚砷分子中含有两个氯原子,是一种较强的酰氯化剂。由于氯化亚砷酰氯化反应后分解为 SO₂ 和 HCl,不用分离而自动从物料中溢出,故氯化亚砷作为酰氯化剂或催化剂在医药、农药等工业领域得到了广泛应用。

氯化亚砷作为氯化剂可合成抗肿瘤药物泼尼齐(Prednimustine)、萘氧啉(Nafoxidine);抗寄生虫药四咪唑盐酸盐;降血压、血脂药物降压嗪(Diazoxide)、疏甲丙脯酸(Captopril);祛痰镇咳平喘药物福尔可定(Pholcodine)、吗啉吡咯酮(Doxapram Hydrochloride);抗抑郁药物三甲氧喹(Trimetozine);抗精神病药物氟

奋乃静庚酸酯(Fluphenazine Enanthas)、氟痛新(Fluozosine)及诸多镇痛药、麻醉药、消炎药等^[1]。

氯化亚砷作为氯化剂可合成水胺硫磷、氰戊菊酯、溴氰菊酯、二氯呋戊菊酯、生物吡啶菊酯、右旋胺菊酯、环戊烯丙菊酯、胡椒碱、吡螨胺、克螨特、苯噻草胺、好安威等农药。目前在国内主要用于氰戊菊酯、溴氰菊酯等农药的生产。

1.2 在有机合成反应中的应用开发

氯化亚砷具有较强的酰氯化能力,其在有机合成反应中的应用开发方兴未艾。

1.2.1 使羧酸酰氯化

脂肪一酸、芳香酸、有机磺酸和氨基酸、卤代酸等取代酸在催化剂(一般采用 *N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基苯胺和吡啶等)存在下与氯化亚砷反应可生成酰氯;酰氯与酯进一步反应可生成其他的酯;酰氯与氨(胺)反应可生成酰胺^[2]。例如:氯代苯氧乙酸与工业氯化亚砷生成的酰氯与 $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 酯化可生成 *P*-氯代苯氧乙酸- β -二甲胺乙酯;4-(2-苯并噻唑)芪甲酸与氯化亚砷生成的酰氯与 NH_3 反应可生成 86% 的酰胺,进一步脱水可生成 95% 的腈。

1.2.2 去羟基使有机物氯化

含有羟基的有机物(除芳环羟基物外)与氯化亚砷反应,均可去羟基而使其氯化。醇被氯化亚砷去羟基可生成氯代烃,如以 PhNMe_2 为催化剂烷氧丙醇在己烷中与氯化亚砷反应可生成 97% 的 $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$;羟基羧酸与氯化亚砷反应可生成酰氯,同时去羟基氯化生成氯代酰氯;氯化亚砷与羟基酯、羟基胺、羟基腈反应去羟基可分别生成氯代酯、氯代胺、氯代腈等^[2,3]。

1.2.3 加成有机物分子中羰基氯化

羰基化合物(包括酮、醛、酯和酰胺等)与氯化亚砷反应发生 *O*-亚磺酰化。如在 Ph_3P 存在下, Ph_2CO 与 SOCl_2 反应可生成 99% 的 Ph_2CCl 。若化合物羰基旁有胺基或甲基等活性基团存在, *O*-亚磺酰化后经过脱氯化氢、键转移成一氯化物;若分子上同时存在羟基和活性甲基,则既可发生 *O*-亚磺酰化,也可发生 *C*-亚磺酰化,反应途径取决于底物性质、反应剂浓度、加料顺序、溶剂和反应温度等因素。

1.3 在成环(或闭环)反应中的应用

氯化亚砷与二元醇发生酯化反应,可生成环亚硫酸二酯;与醇胺反应可生成环亚硫酸酯酰胺;与多元胺反应可生成噻多唑(或噻多嗪)化物;分子中含

有 2 个以上羰基(包括酮、醛、酸、酯和酰基)或杂原子(O、S、N、P 等)的化合物与氯化亚砷反应,则生成噻吩化合物^[3,4]。

此外,氯化亚砷还可使有机酸胺(分子中既含胺基又含羧基化物)成环,生成噻唑烷酮硫氧化物或噻嗪烷酮硫氧化物;使有机物二酸成环生成酸酐;与含 α -甲基酰胺有机物反应生成噻唑(或异噻唑)化物。

2 生产工艺

氯化亚砷的合成方法有氯磺酸法、三氧化硫法、二氧化硫法、联产法(五氯化磷法)等,目前国内主要采用氯磺酸法、二氧化硫法、联产法 3 种工艺。

2.1 氯磺酸法

氯磺酸法分催化工艺和非催化工艺两种,其中催化工艺以三氯化锑作催化剂,使氯化硫和氯气、氯磺酸反应,经蒸馏精制得产品。该法技术落后,副产物多,“三废”污染严重,产品质量差,已属淘汰型工艺。

国内不少中小型企业如山东双风化工厂、上海彭浦化工厂、四川金路股份有限公司等曾经采用此工艺,有些企业目前还在采用此工艺,但许多采用此工艺的企业生产经常处于不正常状态^[5]。如山东双风化工厂、河南开封东大化工集团公司等企业,因设备、厂房腐蚀严重,因产品质量达不到要求等原因,已改用其他工艺。

2.2 联产法(五氯化磷法)

20 世纪 90 年代,日本改进了 SO_2 法生产氯化亚砷技术,用 PCl_3 代替 S_2Cl_2 ,同时采用新型催化剂和活化剂形成联产法工艺^[5]。我国江苏涟水化工总厂也开发成功该工艺。

该法可直接用五氯化磷为原料,也可用三氯化磷替代五氯化磷加上等摩尔的氯气。由于该工艺可同时获得氯化亚砷和三氯氧磷两种产品,且具有投资少、收率高(约 85%)、产品质量好、污染轻、装置运行稳定等特点,因而技术经济指标较好。但由于联产的三氯氧磷比氯化亚砷的产量还大(每生产 1 t 氯化亚砷可联产 1.2 t 三氯氧磷),因而采用该工艺建新装置需考虑三氯氧磷的市场、需求等因素^[2,6]。江苏涟水化工总厂是该工艺在国内的主要生产厂家,另外南京化学工业(集团)公司研究院等单位也对该工艺技术进行了开发。该工艺技术比较适于中小企业,对改变国内氯化亚砷生产技术状况,替代进口产品具有一定意义。

2.3 二氧化硫气相法

利用 SO_2 生产氯化亚砷是国外生产氯化亚砷的主要方法。

20 世纪 50 年代到 80 年代,美、英等国都发明了 SO_2 生产氯化亚砷的专利技术及氯化亚砷提纯技术,实现了合成、蒸馏、精馏一体化生产^[5];前苏联也对 SO_2 法进行了深入研究,并获重要成果;20 世纪 90 年代,我国湖北省化学研究所对该法中催化剂选择性和进料速率与转化率关系进行了研究;巨化公司研究所、浙江嘉兴溶剂厂、江西电化有限责任公司、河北省化工研究院等也进行了 SO_2 生产氯化亚砷的工艺开发并实现了工业化^[1,5]。

该工艺以活性炭作催化剂,在 200℃ 或更高的温度下反应,生成的粗品经蒸馏精制得氯化亚砷产品。由于该工艺实现了气相连续合成,其中反应不完全的 SO_2 经分离后可循环使用,精馏釜底物一氯化硫可返回维持系统平衡,因此具有原料廉价易得、工艺收率高、可获得高纯度产品等特点,但投资大,有污染,需要规模效益。

2.4 三氧化硫法

20 世纪后半叶, SO_3 法生产氯化亚砷也在美国、法国、前西德及印度等国得到较为广泛的研究与发展,工业化生产也较为成熟。

将二氧化硫投入搪瓷反应罐内,然后通入等摩尔的三氧化硫,反应温度控制在 40~60℃,反应后的物料经精馏得氯化亚砷。该生产工艺较为先进,可通过适当催化剂,产生快速反应并获得较高转化率;反应不需在高温下进行,通常反应温度在 110℃ 以下,降低了热消耗和产品在蒸气相中的分解;没有大幅度热胀冷缩变化,减轻了设备及密封部件发生冷脆、开裂和爆瓷等问题。不足之处在于原料价格高^[5];另外 SO_3 有 3 种异构体(γ 型、 β 型、 α 型),因此 SO_3 气体混合物或液体混合物贮运有危险,其反应活性也不相同。

该方法适合于大型硫酸厂,三氧化硫纯净气体采用保温输送。国外许多企业采用该工艺生产氯化亚砷,其中以德国 Bayer 公司为代表。

3 市场分析

3.1 国内生产状况

国内目前氯化亚砷生产企业有 14 家左右,所有装置年总生产能力约 1.5 万 t/a。但因采用氯磺酸法技术的装置所占比例较高,有些企业产品质量差,生产成本低,不能满负荷运行,故实际年产量在 1 万

t 左右,详见表 1。

表 1 我国氯化亚砷生产企业及其生产能力 t/a

企业名称	生产能力	生产工艺
开封东大化工集团氯化亚砷分厂	3000	SO_2 气相法
山东淄川双风化工有限公司	2000	SO_2 气相法
浙江绍兴化工助剂厂	1000	SO_2 气相法
浙江嘉兴溶剂厂	1000	SO_2 气相法
江西电化厂	1000	SO_2 气相法
四川通达化工厂	1000	SO_2 气相法
江苏涟水化工总厂	1000	联产法
石家庄亚风化工有限公司	500	联产法
徐州建平化工厂	1000	联产法
四川广林化工有限公司	1500	氯磺酸法
四川金路股份有限公司	700	氯磺酸法
江苏太仓第九化工厂	500	氯磺酸法
陕西秦岭化肥总厂	500	氯磺酸法
江西婺源精细化工厂	500	氯磺酸法

2000 年前后,由于对氯化亚砷市场前景看好,几套千吨级氯化亚砷装置相继在国内投产,如山东双风化工有限公司引进国外 SO_2 气相法技术,建成 2 000 t/a 装置;绍兴化工助剂厂采用国内开发的技术建成 1 000 t/a 氯化亚砷装置并开车成功;徐州建平化工厂采用国内联产法工艺建成 1 000 t/a 装置。另据资料介绍^[6],河北省化工研究院开发的气相连续法合成工艺日渐成熟,500 t/a 和 1 000 t/a 生产装置已投入生产;江西电化有限责任公司增产 5 000 t/a 高纯氯化亚砷农药中间体的生产装置改造,已被列入江西省 30 个重点技改项目之中。

3.2 国内需求现状及预测

氯化亚砷主要用作农药、医药、染料的中间体。据笔者了解,目前国内已有生产装置的氯化亚砷的下游产品有:对氯苯甲酰氯、3,5-二硝基苯甲酰氯、4-氯代丁酰氯、丁酰氯、十六碳酰氯、己二酰氯、邻氯苯甲酰氯、间硝基苯甲酰氯、杀菌剂、造纸施胶剂等。

目前国内市场对氯化亚砷的年需求在 1.3 万 t 左右(其中农药行业 0.7 万 t、医药行业 0.3 万 t、染料及其他行业 0.3 万 t)^[6],而实际产量只有 1 万 t 左右。尽管最近几年一些新建装置陆续投产,并且还有一些拟建的新装置,但考虑到以下两方面的因素,国内氯化亚砷市场仍存在一定的空间:①由于氯化亚砷较强的酰氯化能力可显著提高一些原料的利用率,其应用范围和需求量将进一步扩大;②由于氯磺

酸法生产能力占国内总能力的30%左右,随着该工艺逐步被淘汰,导致国内实际产量的下降将抵消一些新建装置带来的产量增加。

潜在的需求分析:① PCl_5 也是一种常用的酰氯化剂,但 PCl_5 作酰氯化剂的生产中废水量很大,其中含磷、含氯的复杂有机化合物很难治理,对环境造成污染;而采用氯化亚砷作酰氯化剂时的副产物为 HCl 和 SO_2 ,均为易于吸收治理的气相物,可回收再利用。随着近年来国家对环保的要求越来越高,污染环境的酰氯化剂将越来越无市场,因此若将尚使用的对环境造成污染的酰氯化剂(如 PCl_5)以氯化亚砷代替,则市场缺口将更大。②中国是一个农业大国,又是一个人口大国,故农药及用于保健医药的市场是巨大的,而氯化亚砷作为许多农药和医药的氯化剂,其市场潜力不可低估。如天津艾格福农药有限公司单生产溴氧菊酯每年氯化亚砷的用量就达30 t之多^[2]。

3.3 进出口分析

由于产不足需,更主要的是由于国内产品的质量、纯度等指标在某些领域达不到要求,因此我国每年均需进口相当数量的氯化亚砷来弥补国内缺口。据海关不完全统计,1995年进口1 520 t,出口仅45.3 t,出口量仅为进口量的3%;1996年和1997年的年进口量均在2 500 t以上;1998年到2000年全年累计进口量分别为3 156、3 043、3 555 t,而出口统计数据均为空白;2001年1~11月出口统计数据仍为空白,同期累积进口2 050 t(与前几年进口数量相比,有比较明显的下降,部分原因是国内新装置的投产,应引起有关厂家注意)。

4 发展建议

(1)氯化亚砷作为一种重要的精细化工中间体,从长远看具有永久的市场潜力,目前国内仍存在一定的市场空间。尽管如此,由于近几年新建装置较多,且2001年进口数量有比较明显的下降,因此新建装置应慎重,除采用成熟、先进的工艺技术外,还应具备一定的规模。

(2)在氯化亚砷的3种生产工艺中,从环保、产品质量和成本等方面综合考虑,氯磺酸法最终将被淘汰,而联产法和二氧化硫全循环法各具特色。我国已经加入WTO,只有尽快淘汰落后的氯磺酸法工艺,采用先进技术新建或对旧装置进行技改,提高氯化亚砷生产装置的整体水平,才能在今后的竞争中立于不败之地。建议国内欲新建氯化亚砷装置的企业,综合考虑原料价格、取得原料的难易程度及生产环境等因素,在联产法和二氧化硫全循环法两种工艺中选择适合本企业的工艺路线。

(3)近几年来,国内研究开发联产法和二氧化硫气相法的科研单位不止一家,其技术的成熟与可靠程度也不同。因此,欲新建装置的企业一定要对技术开发单位进行全面的考察,选择技术可靠的单位进行合作。另外,尽管氯化亚砷的生产工艺流程比较简单,新建装置仍应依托设计单位的精心设计、安装、开车,做好工程放大工作,以确保生产出高质量的产品,去占领市场并争取出口创汇。可以说,谁赢得了产品质量,谁将最终赢得市场。

(4)我国氯化亚砷的出口量极小(从1998年到目前为止,出口统计数据为空白),因此建议那些工艺技术先进、产品质量好、成本低的骨干企业积极参与国际竞争,开拓国际市场。只有这样,才能争取主动,应对我国加入WTO后国外公司的挑战。

参考文献

- [1] 放聪聪.氯化亚砷的生产及应用现状[J].湖南化工,1999,29(6):25~27
- [2] 奚强,唐社陵.氯化亚砷在有机氯化合成中的应用[J].湖北化工,1997(4):36~37
- [3] 吕丰,范微.氯化亚砷的生产及应用[J].化工进展,2001(7):50~53
- [4] 奚强,唐社陵.氯化亚砷的成环反应[J].湖北化工,1998(1):38~39
- [5] 雷连中,戴恒文.氯化亚砷生产技术进展[J].氯碱工业,2001(8):24~27
- [6] 毛成坤,黄俊艳.国内氯化亚砷生产概况及发展建议[J].中国氯碱,2000(10):24~25
- [7] 刘华.氯化亚砷的开发与进展[J].中国氯碱,2001(5):22~25

欢迎订阅《现代化工》2001年合订本

《现代化工》2001年合订本已装订完毕,尚有少量存书,欢迎订阅。定价:100元(含邮资),联系电话:010-64444095;联系人:胡世明。