

工艺与设备

高纯度五氯化磷清洁生产工艺研究

魏福祥¹, 任清亮²

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 石家庄市职业病防治所, 河北 石家庄 050031)

摘要:以三氯化磷和氯气为原料, 采用等摩尔雾化方式给料, 以气-气对流方式反应、阶段式控温、升华纯化的合成工艺, 生产出高纯度五氯化磷, 产品收率 $\geq 98\%$, 产品质量分数 $\geq 99.5\%$ 。与传统工艺相比, 产品收率提高了 10%; 五氯化磷质量分数提高了 1.9%。生产过程无“三废”排放, 实现了清洁生产和安全生产。

关键词:五氯化磷; 清洁生产; 氯化剂; 催化剂

中图分类号: TQ110.6; TQ124.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)05-0049-03

Study on clean production technology of highly purified phosphorus pentachloride

WEI Fu-xiang¹, REN Qing-liang²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018,

China; 2. Occupational Disease Prevention Service of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The production technology of highly purified phosphorus pentachloride (PCl_5) by the reaction of PCl_3 with Cl_2 has been improved, which under some reaction conditions includes novel equal molar spray feeding, gas-gas convection, stage temperature controlling, sublimation & purification (technique). The yield of PCl_5 was more than 98% and the purity was higher than 99.5%. Compared with the traditional production process, the mass fraction of PCl_5 increased by 1.9% and the yield improved by 10%. There were no waste water, exhausted gas and waste solid emission in the whole process, the clean and safety production of highly purified PCl_5 could be realized.

Key words: phosphorus pentachloride; clean production; chlorinating agent; catalyst

五氯化磷(PCl_5)在有机合成中被广泛用作氯化剂、催化剂、脱水剂等^[1], 高纯度五氯化磷主要用于医药中间体 7-ACA^[2]及六氟磷酸锂(生产锂电池的原材料)的合成^[3]。目前, 五氯化磷的生产大多采用传统生产工艺^[4], 即以三氯化磷(PCl_3)和氯气(Cl_2)为原料, 在搅拌式反应釜中先注入一定量的液体三氯化磷, 再通入氯气, 以气-液接触方式反应。该工艺反应物之间接触面积小, 反应不完全, 产品收率低; 随着五氯化磷固体的生成, 搅拌阻力也越来越大, 易毁坏电机; 在搅拌、合成过程中, 产物不断与反应釜摩擦, 反应体系易引入杂质。此外, 产品中还会包裹氯气。这些都严重影响到产品质量, 难以生产出高纯度五氯化磷; 生成的五氯化磷易固化、凝结在反应釜内, 形成坚硬的大块, 造成出料困难, 设备易腐蚀、损坏; 多余氯气用 CO_2 带出, 难以后处理; 生产环境差, 污染严重。针对传统五氯化磷生产工艺存在的不足, 笔者对合成工艺中的给料、反应、出料方式、反应釜及氯气回收等方面进行了改进, 探索出一

条全新的生产工艺路线, 所得产品纯度高(PCl_5 质量分数 $\geq 99.5\%$)、收率大($\geq 98\%$), 产品出料方便, 残余氯气可回收利用, 生产过程无“三废”排放。

1 生产工艺

1.1 设备与原料

立式夹套反应釜(直径 1.2 m, 高 3.6 m, 夹层厚度为 5 cm), 不锈钢内衬特制防腐材料, 厚度 3 cm; 雾化器(自制); 计量器(自制); 干燥塔(直径 60 cm, 高 1.2 m), 铁质, 内填无水硫酸镁。三氯化磷(质量分数 $\geq 99.99\%$); 氯气(质量分数 $\geq 99.99\%$); 浓硫酸、无水氯化钙、无水硫酸钠、无水硫酸镁、氢氧化钠均为分析纯; 3A 分子筛。

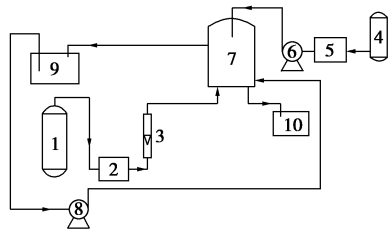
1.2 工艺流程

1.2.1 氯气的净化

将商品氯气先通过浓硫酸吸收罐, 再通过无水硫酸镁干燥塔。净化后, 氯气中水的质量分数 $\leq 0.0001\%$ 。

1.2.2 五氯化磷的合成

五氯化磷合成工艺流程如图 1 所示。



1—氯气储罐;2—氯气净化系统;3—流量计;4—三氯化磷储罐;
5—三氯化磷净化系统;6—雾化泵;7—夹套反应釜;8—水泵;
9—凉水塔;10—NaOH 水池

图 1 五氯化磷合成工艺流程

五氯化磷合成过程如下:

(1) 打开氯气控制阀,使氯气由缓冲罐进入干燥塔,经流量计从反应釜底部进入。氯气流量控制在 $20 \text{ m}^3/\text{h}$, 通入时间为 15 min , 约占反应釜体积的 $2/3$ 。

(2) 打开三氯化磷控制阀,三氯化磷由储罐经液下泵打入高位槽,进入雾化器,由反应釜顶部以雾状喷淋,流量控制为 $60 \sim 70 \text{ kg/h}$;同时开启循环水,反应初期流量控制在 $5 \sim 8 \text{ m}^3/\text{h}$, 反应中期为 $15 \sim 20 \text{ m}^3/\text{h}$, 反应后期为 $5 \sim 8 \text{ m}^3/\text{h}$, 出料前流量为 $30 \sim 40 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

以雾状喷淋的三氯化磷与氯气接触后,迅速反应生成五氯化磷,并放出反应热,使釜内温度升高,导致三氯化磷雾滴气化,反应以气-气对流方式进行,生成固态五氯化磷。合成过程中,通过调节夹套内循环水的流量,维持反应釜内温度为 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 。反应完成后,降低循环水流量,使釜内温度升至 $150 \sim 160^\circ\text{C}$ 。五氯化磷在该温度下升华,得到进一步纯化。再提高循环水流量,使釜内温度缓慢降低,使升华的五氯化磷凝结、附着在反应釜内壁上。残余氯气排入氢氧化钠吸收塔。清除釜底杂质,取样化验,合格后出料。

2 结果与讨论

2.1 原料纯化方法的选择

为保证五氯化磷质量分数 $\geq 99.5\%$, 原料三氯化磷的质量分数必须大于 99.99% , 氯气中水的质量分数要小于 0.0001% 。因此,选择原料时,除要使用精制三氯化磷 ($w \geq 99.99\%$) 外,氯气使用前也要进行纯化处理。工业级氯气的质量分数约为 99.99% , 含水质量分数约为 0.006% 。其中影响五氯化磷合成的杂质主要是水,故要对氯气进行干燥处理。常用干燥剂对氯气的干燥试验结果见表 1。

表 1 氯气干燥试验结果

干燥介质	处理后氯气中水的质量分数/%	脱水效率/%
3A 分子筛	0.0015	74.14
无水氯化钙	0.0023	60.34
无水硫酸钠	0.0042	27.59
浓硫酸 + 无水硫酸镁	0.0001	98.28

由表 1 可见,4 种干燥介质的脱水效率顺序为:浓硫酸 + 无水硫酸镁 $>$ 3A 分子筛 $>$ 无水氯化钙 $>$ 无水硫酸钠。其中浓硫酸 + 无水硫酸镁的脱水效率最高。用其进行干燥处理后,氯气中水的质量分数 $\leq 0.0001\%$, 能够满足生产要求,故确定其为最佳干燥介质。

2.2 工艺参数优化

2.2.1 加料摩尔比与加料速率

加料摩尔比与加料速率影响到原料利用率及生产周期。若加料摩尔比不当,则反应进行不完全,造成原料浪费,产率降低。由理论计算可知, PCl_3 与 Cl_2 的反应为等摩尔反应。该反应很容易进行,在 PCl_3 与 Cl_2 接触的瞬间就有 PCl_5 生成。鉴于上述情况, PCl_3 与 Cl_2 加料摩尔比控制在 $1:1$ 为宜。在确定了加料比的基础上,还要选择合适的加料速率,使反应进行得快速、完全且生产周期短。将三氯化磷与氯气加料摩尔比控制在 $1:1$, 考察不同加料速率下的反应情况,试验数据以三氯化磷加料速率为例,结果见表 2。

表 2 加料速率的影响

PCl_3 加料速率/ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	PCl_5 状态	热交换情况	生产周期/h
40	致密、坚硬,造粒困难	快,温度可控	11.5
50	致密、坚硬,造粒困难	快,温度可控	9.2
60	较松散,造粒容易	较快,温度可控	7.7
70	松散,造粒容易	较快,温度可控	6.6
80	松散,造粒容易	慢,温度升高,难以控制	5.8

注:生产周期均按每釜生产 700 kg 五氯化磷计算。

由加料速率影响试验可知,当加料速率较慢时 ($40 \sim 50 \text{ kg/h}$), 合成反应缓慢进行,单位时间内放出的热量少,热交换能够快速进行,温度容易控制,但生产周期长。此时生成的五氯化磷质地致密、坚硬,造粒困难。提高加料速率至 $60 \sim 70 \text{ kg/h}$, 反应速率加快,单位时间内放出的热量相应增多,但通过调节循环水流量,热交换仍能顺利进行,温度可以控制,生产周期缩短。生成的五氯化磷质地松散,容易造粒。进一步提高加料速率至 80 kg/h 时,由于反应快速进行,单位时间内放出大量的热,仅通过增大

循环水的流量不能将热量及时排出,导致反应釜内温度升高,难以控制。当釜内温度持续上升时,受热后迅速气化的三氯化磷不能很好地与氯气反应,而是发生膨胀,甚至溢出反应器,生成的五氯化磷也会因温度过高而升华损失,这不仅造成原料的浪费,还会产生严重的环境污染。

由此可见,三氯化磷的加料速率以 60~70 kg/h 为宜。在此条件下,不仅生产周期较短,且能使热交换顺利进行,温度可控,生成的五氯化磷容易造粒。

2.2.2 反应温度的选择

五氯化磷的合成反应为放热反应,若反应热不及时排走,将会影响反应进程及产品收率,反应进行不完全,产品收率低,故反应温度不能过高。三氯化磷沸点为 76℃,为使反应以气-气对流方式进行,釜内温度应保证足以使三氯化磷气化。此外,常温下五氯化磷为固体,在 160℃左右时升华。为提高产品纯度,应使五氯化磷在出料前升华、结晶,进一步纯化。因此,为选择适宜的反应温度,考察了不同反应温度对五氯化磷合成的影响,结果见表 3。

表 3 反应温度的影响

反应温度/℃	PCl ₃ 气化情况	PCl ₅ 性状	PCl ₅ 质量分数/%	收率/%
< 90	气化速度慢但不完全	面粉状	70.0~80.0	80.0~85.0
110~130	气化速度快且完全	块状	95.0~99.5	97.0~98.5
150~160	气化快速并膨胀	升华,块状	99.5~99.8	95.0~97.0
> 180	气化速度快,有溢出	升华,有损失	99.5~99.8	85.0~90.0

由表 3 结果可知,反应温度过低或过高对五氯化磷的合成均不利,该试验可选温度范围是 110~160℃。为使三氯化磷完全气化而不溢罐,五氯化磷能够升华而不损失,可采用分段控制反应温度的工艺。在整个合成过程中,温度分为 3 个阶段加以控制:在反应进行过程中,控制釜内温度为 110~130℃;反应完成后,提高釜内温度至 150~160℃,并维持一定时间;最后降至 40~50℃。第一个温度段主要是为了保证三氯化磷气化,反应完全,以获得高收率;第二个温度段主要是使生成的五氯化磷升华,以获得高质量分数的产品;第三个温度段是保证升华后的五氯化磷在反应釜内壁上附着完全,并为出料做准备。由上述确定的分段控温,五氯化磷产品纯度高、收率大。

2.2.3 循环水流量的选择

循环水的作用是调节反应釜内温度。为满足五氯化磷合成反应所需的特定温度条件,必须对反应釜内温度进行分段调节,这一过程通过调节夹套内循环水的流量来实现。试验结果表明:反应初始阶段,反应放出的热量相对较少,循环水选择较低流量;反应中期,有大量反应热生成,循环水流量也应随之提高;反应后期,反应物几乎消耗殆尽,为使五氯化磷能够进行升华、纯化,应减小循环水流量,使温度上升至 150~160℃,并维持一段时间;反应终止后,再增大水流量,降温。循环水流量变化情况见表 4。

表 4 循环水流量的选择

反应阶段	反应釜温度/℃	流量/m ³ ·h ⁻¹	维持时间/h
起始	110~120	5~8	0.3
中期	130~140	15~20	5.0~6.0
后期	150~160	5~8	0.5
终止	< 40	30~40	0.5

2.2.4 反应时间

反应时间主要影响反应程度、单釜产量和生产周期。当加料速率一定时,增加反应时间,会使单釜产量增加,但反应时间不能过长,因凝结在反应釜内壁上的五氯化磷层生长到一定厚度时,热交换阻力加大,传热困难,反应温度持续升高,失去控制,超过要求的温度,会导致三氯化磷的溢出和五氯化磷的损失,还会使生产周期延长;缩短反应时间,反应进行不完全,产量低,生产效率下降,成本升高。

反应时间的选择与加料速率有关,在以上选定的加料速率下,该试验确定的最佳反应时间为 6~7 h。在此条件下,反应釜内壁上五氯化磷层的厚度为 4~5 cm,热交换能顺利进行,温度可控,五氯化磷单釜产量为 640~740 kg。

2.3 清洁生产

高纯度五氯化磷生产过程中,废水主要来自反应釜冷却用水。反应釜夹套内排出的冷却水引入凉水,循环使用,不产生污染。废气主要为合成反应结束后反应釜内多余的氯气及氯气遇水蒸气形成的氯化氢酸雾(反应釜尾气),可由引风机将其送到吸收塔,以氢氧化钠碱液吸收,吸收率可达 99% 以上,并通过 25 m 高排气管排放。经检测表明,排气管氯化氢排放浓度及排放速率均符合《大气污染物综合排放标准(GB 16297—1996)》二级标准。固体废弃物主要为中和池废渣,其主要成分为出口处氯气、氯化钠。将反应后生成的氯化钠溶液调至 pH = 7 后,可作为化工生产原料。

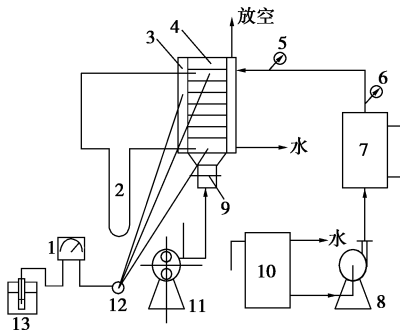
(下转第 53 页)

2 传热与流阻实验

2.1 实验流程与装置

2.1.1 实验流程

实验流程包括蒸汽发生部分、实验测试部分和数据采集部分等,如图2所示。实验的主要步骤如下:将板棒式换热器按要求装配到实验工作台上,检查实验装置的气密性,蒸汽夹套的试验压力为3 kg/cm²;启动风机和蒸汽发生器,使其工作压力达到额定正常工作状况,分别通入空气和蒸汽,开启排



1—电子毫伏计;2—压差计;3—蒸汽夹套;4—板棒传热装置;
5—精密压力计;6—压力计;7—蒸汽发生器;8—多级离心水泵;
9—笛形管测速仪;10—水箱;11—风机;12—热电偶及转换开关;
13—测温基准点

图2 板棒式换热器实验流程图

空阀,排除蒸汽夹套中的不凝性气体。调节冷空气流量,依次由高到低进行实验,在换热过程达到稳态后记录相应的实验数据,包括空气的流量、进出口温度、压降及蒸汽温度等。

2.1.2 实验装置

为了测定板棒式换热器的传热与流阻性能,在分析与计算的基础上,设计了该实验装置。肋棒侧通入冷空气,外侧夹套内通入蒸汽加热,实验装置的总体结构与板棒侧结构分别如图3和图4所示。

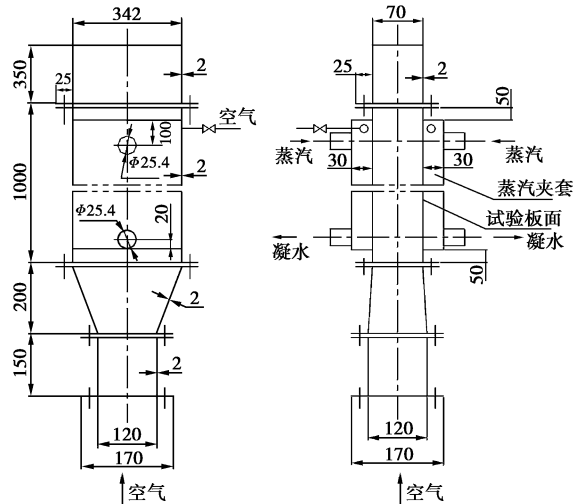


图3 板棒式换热器实验装置图

(上接第51页)

高纯五氯化磷合成工艺中,冷却水循环使用,节省了水资源;残余氯气经氢氧化钠吸收,生成的氯化钠可回收利用,无“三废”排放,可实现清洁生产。

2.4 传统工艺与新工艺技术比较

高纯度、五氯化磷生产新工艺解决了传统工艺的诸多不足,采用该工艺生产的五氯化磷纯度高、收率大、出料方便,设备寿命长,生产过程没有环境污染。其比较结果见表5。

表5 传统工艺与新工艺技术比较

生产工艺	PCl ₅ 质量分数/%	收率/%	金属残留物质量/mg·kg ⁻¹	生产周期/h	出料难易程度	设备寿命
传统工艺	≥98.0	85~90	<200	8~10	难	90天
新工艺	≥99.5	≥98	<20	6~7	易	>8年

3 结论

以三氯化磷和氯气为原料生产五氯化磷,采用

等摩尔雾化方式给料、原料以气-气对流方式反应、阶段式控温、产品在反应釜内经升华纯化的高纯五氯化磷合成工艺,增大了反应物之间的碰撞几率和接触面积,反应进行得迅速、完全,产品收率约提高10%。通过调节夹套内循环水的流量,实现了阶段式控温,通过控制三氯化磷气化、五氯化磷合成、五氯化磷升华及凝结,提高了生产效率和产品质量,PCl₅质量分数≥99.5%,产品纯度提高了1.9%,产品收率≥98%。生产过程出料方便,冷却水循环使用,残余氯气可回收利用,节省资源,运行稳定可靠,可实现清洁生产和安全生产。

参考文献

[1] 孙启新,王利生.环状六氯三聚磷腈合成[J].化工新型材料,2003(10):18-20.
[2] 周学良,项斌,高见荣.精细化工产品手册:药物[M].北京:化学工业出版社,2003:17-19.
[3] 李凌云,张志业,陈欣.六氟磷酸锂的制备新进展[J].化学工业与工程,2005(3):224-228.
[4] 天津化工研究院.无机盐工业手册[M].北京:化学工业出版社,1996:645-646. ■