

我国精细磷化工的发展和对策

贡长生

(武汉化工学院化工与制药学院, 湖北 武汉 430073)

摘要:根据国内外磷化工的发展态势,概述了精细磷酸盐的重要品种,重点论述了精细磷化工研究的热点领域,例如,含磷药物、磷系阻燃剂、磷系水处理剂、亚磷酸酯类抗氧化剂、磷系催化剂等,介绍了黄磷催化合成技术和湿法磷酸(WPA)净化技术的最新进展。为促进我国磷化工的发展提出了几点建议。

关键词:磷化工;精细化学品;技术创新;建议

中图分类号:TQ126.31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)06-0006-08

Development of China's fine phoschemical industry and strategies for it

GONG Chang-sheng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Based on the current situation of the phoschemical industry at home and abroad, major fine phosphates are briefly introduced, and hotspots of the fine phoschemicals such as phosphorus-containing pharmaceuticals, catalysts, flame retardants, water treatment chemicals and antioxidants, etc., are discussed in details. The progress in white phosphorus catalytic technology and WPA purification technology are reviewed. Some suggestions on accelerating development of China's phoschemical industry are also proposed.

Key words: phoschemical industry; fine chemicals; technology innovation; suggestion

近年来,由于资源、能源和环境问题的影响,世界磷酸盐工业的主要产品趋于市场饱和,因此磷化工产品的市场竞争更趋激烈。如何应对加入 WTO 后国内外市场经济的挑战,抢抓机遇,快速发展我国的磷化学工业尤其是精细磷化工,是我国磷化工战线上的同仁必须认真思考和面对的问题。

1 国内外磷化工发展概况

目前全世界生产的无机磷化合物有 200 多种(不包括磷肥),加上同一品种的不同规格,总数达 300 种以上。例如,美国无机磷化合物达 114 种,独联体国家有 100 多种,我国有 60 多种。全世界磷酸盐的生产能力超过 2 700 万 t/a(以 P_2O_5 计),以年均近 2% 的速率增长,主要生产国为美国、中国、独联体和西欧国家等。全球生产的有机磷化合物有 10 000 多种,主要是磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸酯、硫代磷酸酯、卤代磷酸酯等,它们被广泛用作阻燃剂、抗氧化剂、表面活性剂、水处理剂、农用化学品、医药中间体和药物等,是功能性强、用途专一的精细磷化工产品。

近 10 年来世界磷化工格局发生了很大的变化,一些大公司大企业兼并重组,对产品结构和布局进

行调整,注重精细磷化工的研究开发,提升技术水平,扩大产品的应用面,增强企业核心竞争能力,向着国际化、大型化、精细化和专用化的方向发展。最典型的例证就是 Rhodia 和 Albright & Wilson 的兼并重组,使 Rhodia 公司成为全球生产精细磷化学品的领导者,在全球精细磷化工市场份额中比前些年增加了 34%,其中水处理剂达到 23 亿美元,阻燃剂达到 17 亿美元;在磷系催化剂、含磷药物及其中间体、农用化学品、表面活性剂和增塑剂等领域加强研究和开发,品种不断创新^[1]。

经过 50 多年的建设和发展,我国已形成了一批磷化工骨干企业,这些企业大部分集中在云、贵、川、鄂等磷资源比较丰富和上海、天津、江苏、浙江等靠近外贸出口市场而技术力量又相对较强的地区。我国磷化工企业有 500 多家,年生产能力在 700 万 t/a 以上,年产量超过 400 万 t(以实物计)。

目前,世界各国都把精细化工作为化学工业优先发展的战略重点之一^[2-3],这也是衡量一个国家化学工业发展水平的重要依据。磷化工发展的出路在于,应大力发展磷系精细化学品和专用化学品,即高技术含量、高市场需求、高附加值的精细磷化工产品。精细磷化工的品种很多,涉及的行业和专业领

域很广,概括起来主要有含磷药物、磷酸盐食品添加剂、磷酸盐饲料添加剂、磷系水处理剂、磷系阻燃剂、磷酸酯类表面活性剂、磷系抗氧化剂、磷系农用化学品、磷系催化剂、磷系油品添加剂、含磷萃取剂、磷盐离子液体、磷系新型功能材料等^[4]。

2 精细无机磷酸盐

根据磷的含氧酸组成和结构,磷的含氧酸及其盐可分为P(V)、P(III)和P(I)等3种类型,其中P(V)含氧酸及其盐是工业生产品种最多、应用最广的一类磷酸盐,除了磷酸盐肥料外,许多正磷酸盐、聚磷酸和取代磷酸盐都是精细磷化工的重要品种。人们对P(III)和P(I)含氧酸及其盐的研究相对较少一些,但是随着合成材料和高新技术的快速发展,P(III)和P(I)含氧酸盐的许多品种将会大有用途^[5]。

2.1 P(V)含氧酸及其盐

(1) 磷酸及其盐

高纯 H_3PO_4 用于燃料电池,以及医药和食品添加剂; $CaHPO_4$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 等是良好的饲料添加剂; $Mg(H_2PO_4)_2$ 、 $MgNH_4PO_4$ 等可作为木材、纤维类阻燃剂; $Zn_3(PO_4)_2$ 、 $Co_3(PO_4)_2$ 、 $Ni_3(PO_4)_2$ 等均是很好的颜料; $Cu_3(PO_4)_2$ 、 Li_3PO_4 、 $BiPO_4$ 、 $FePO_4$ 等可用作医用药物。

(2) 聚磷酸及其盐

$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 用作石油化工催化剂; $(NaPO_3)_6$ 广泛用作水处理剂; $(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 为优良的无机阻燃剂; $(NaPO_3)_3$ 用于改性淀粉的生产; $K_4P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 为优良的洗涤助剂; $Na_8Fe_4(P_2O_7)_5$ 为食品营养强化剂。

(3) 复合和取代磷酸盐

(上接第5页)

境影响状况,在此基础上进一步对目前存在的相关问题及其相互关联进行剖析,得到以下结论。

(1) 我国磷矿资源真正可利用量并不丰富。

(2) 中低品位磷矿比重大、资源分布不均等特点给我国磷矿的开采和利用带来了不利。

(3) 我国磷矿石的表观消费量大,几种主要初级产品加工过程均伴随有大量副产物产生。

(4) 各种含磷消费品在消费以后,大部分磷元素通过各种途径进入环境中,造成严重污染。

$Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$ 为优良的洗涤消毒剂; $H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ 作为饲料添加剂; Na_2PO_3F 用于含氟牙膏; $LiPF_6$ 为电子化学品。

2.2 P(III)含氧酸及其盐

H_3PO_3 用作聚合物稳定剂,以及医药、农药和水处理剂的生产; $ZnHPO_3$ 用于医药生产; KH_2PO_3 用于农药杀菌剂和杀虫剂的中间体; $(NH_4)_2HPO_3 \cdot H_2O$ 用作还原剂、增塑剂; $CaHPO_3$ 、 $Al_2(HPO_3)_3$ 等用作防锈颜料。

2.3 P(I)含氧酸及其盐

NaH_2PO_2 用于塑料化学镀的还原剂,食品保鲜剂; $Ca(H_2PO_2)_2$ 、 $Mn(H_2PO_4)_2$ 等用于药物; $Zn(H_2PO_2)_2$ 用作防腐剂; $NH_4H_2PO_2$ 、 $Mg(H_2PO_2)_2$ 等为良好的阻燃剂。

3 精细有机磷化工

3.1 含磷药物

在精细磷化工中,含磷药物的开发是人们研究的热门课题。许多含磷化合物在抗菌抗病毒、消炎镇痛、抗肿瘤以及预防心血管类疾病等方面具有重要的应用^[6-7]。表1列举了一些含磷药物的重要品种。

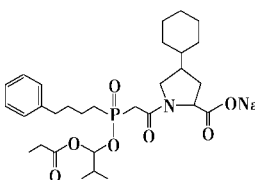
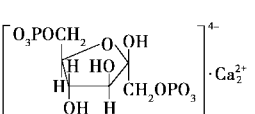
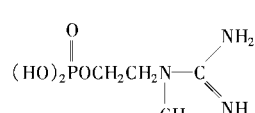
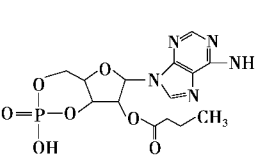
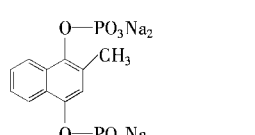
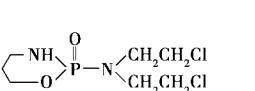
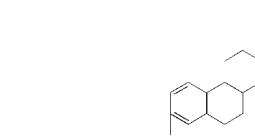
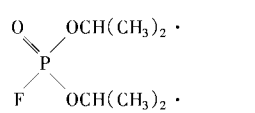
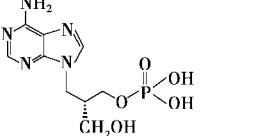
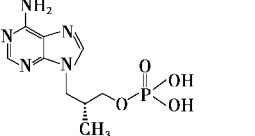
艾滋病(AIDS)是严重危害人类健康的传染病之一。据世界卫生组织(WHO)2002年底的最新统计,全球范围内的艾滋病毒(HIV)携带者和艾滋病患者的总数达到4200万人;仅在2002年新感染艾滋病毒的人数就有500万人,其中95%来自发展中国家,死于艾滋病的人数为310万人。卫生部最新公布的数据表明,我国有近100万人感染了艾滋病毒^[8]。因此,加强抗艾滋病毒药物的研究开发,对于艾滋病的预防和治疗具有极为重要的意义。实验表明,磷

(5) 我国磷资源产业目前存在的一些问题是相互关联的,从系统和整体的角度出发,在认清各问题间相互关系的基础上,可以找到合理、有效的解决方法。

参考文献

- [1] 徐明,张天柱.[J].清华大学学报(自然科学版),2004,44(9):1166.
- [2] 袁信.[J].化工矿物与加工,2002,9:39.
- [3] 许秀成.[J].云南化工,2003,3(3):7. ■

表 1 含磷药物的典型品种及其应用

名称	化学结构	用途
福辛普利钠		抗高血压 新药
果糖二磷酸钙		治疗心血管 疾病药物
肉醇磷酯		新型强心 药, 抗心绞 痛药
布拉地新		抗休克药
二磷酸钠甲 萘氩甙		止血药
环磷酰胺		广谱性抗 肿瘤药物
磷酸雌莫司 汀		治疗前列 腺癌、胰腺 癌药物
异氟磷		胆碱酯酶 抑制药, 缩 瞳药
(S)-HPMPA		新型广谱 抗病毒药
Tenofovir (PMPA)		抗艾滋病 药物

酸酯核苷具有广谱的抗 DNA 病毒活性, 其中一些还具有抗肿瘤作用, 作为抗病毒药物, 有的已被用于抗艾滋病的临床治疗, 这要归功于 De Clercq 等人的工作^[9]。1989 年, De Clercq 和 Holy 报道了 (S)-9-(3-

羟基-2-磷酸基甲氧丙基)腺嘌呤; (S)-HPMPA] 具有高效广谱抗 DNA 病毒活性, 包括单纯疱疹 I 型和 II 型病毒 (HSV-I 和 HSV-II)、水痘带状疱疹病毒 (VZV)、HSV 和 VZV 的变体, 乙型肝炎病毒 (HBV), 以及巨细胞病毒 (CMV) 等, 选择性强、副作用小。后来人们对 (S)-HPMPA 的分子构型、抗病毒活性、作用模式等进行了大量的研究, 合成了一系列高效抗病毒药物 (见图 1)^[7,10]。

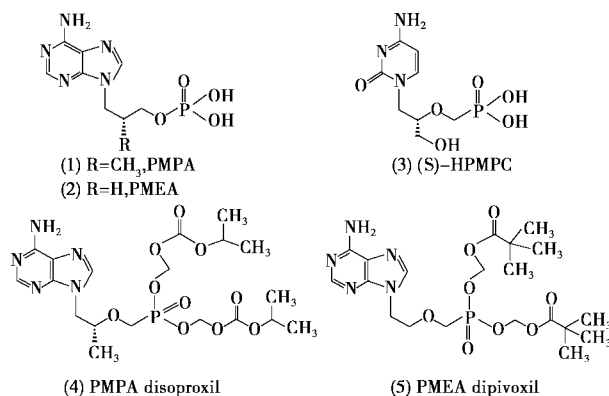
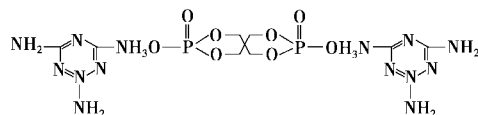


图 1 重要的磷酸酯核苷类抗病毒药物

3.2 磷系阻燃剂

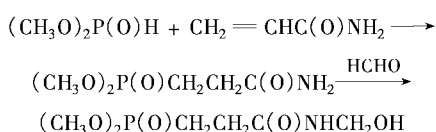
据估计, 全球阻燃剂化学品年销售额超过 60 亿美元, 每年以 6% ~ 8% 的速率增长, 使阻燃剂成为仅次于增塑剂的重要工业助剂。随着全球绿色产业的迅速兴起, 阻燃剂和阻燃材料技术进入了一个新的发展阶段。要求阻燃剂具有高效、低毒或无毒、低烟及合理的性价比, 对材料的机械性能和使用性能影响小。卤素阻燃剂虽然阻燃性能优良, 与合成材料的相容性也较好, 但燃烧发烟量大, 并产生有毒气体, 不仅对人体健康造成严重危害, 也对电路系统和设备造成腐蚀。尤其是在封闭条件下, 如高层建筑、商场购物中心、煤矿、学校、医院、飞机、轮船等场所强烈要求使用无毒、无烟或低烟的安全阻燃材料。因此, 阻燃剂和阻燃材料技术的绿色化是当今阻燃材料技术发展的必然趋势, 而磷系阻燃剂及其复合系列具有良好的阻燃性能又对环境的污染小, 发展很快。在磷系阻燃剂中最有发展前途的是磷-氮系阻燃剂、高分子量的磷酸酯类阻燃剂和复合型磷系阻燃剂^[11-12]。

例如, 季戊四醇三聚氰胺磷酸酯是一种优良的大分子膨胀型阻燃剂, 其结构式为:



它可由 P_2O_5 (或 $POCl_3$)、季戊四醇、三聚氰胺缩合而成,目前国外已经工业化,其商品名为 SpinflamMF82。广泛用于聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等聚烯烃的阻燃。

酰胺类磷酸酯由于 P-N 阻燃作用及其协同效应,阻燃效果好,热稳定性高,无烟低毒,是一类新的反应型阻燃剂。例如 Ciba-Geigy 公司研制的 PyrovatexCP 为 N-羟甲基丙酰胺类甲基磷酸酯。其合成路线为:



它主要用于纺织品的阻燃,该阻燃剂阻燃效果好,耐洗性强。这种阻燃纺织品可加工成婴幼儿的睡衣睡裤、风衣、沙发的外套和地毯等。

加强复配型磷系阻燃剂的研究,对于发展绿色阻燃材料具有重要的意义。采用复配技术,可以充分发挥各相关阻燃材料的特性,达到优势互补,协同增效,从而获得比较理想的阻燃效果,实现安全高效,低毒低烟和无环境污染。

例如,将三聚氰胺磷酸盐与己二胺磷酸酯按一定比例复配用于聚烯烃阻燃,限氧指数为 29.4,阻燃性能达到 UL-94V-0 级。将磷酸铵盐与硼酸锌等复配用于木材的浸渍阻燃处理,可得到不易燃性木材,对木材还有一定的防腐作用。聚磷酸铵 (APP) 是近 20 年来发展起来的一种高效无机阻燃剂, P-N 阻燃元素含量高,热稳定性好,产品近于中性,能与其他任何物质配伍,阻燃性能持久。将聚磷酸铵 (APP) 与季戊四醇和硼酸锌等进行混合复配,已广泛用于电线电缆、塑料制品、橡胶制品、涂料等的阻燃处理。

红磷的微胶囊化技术近 10 年来得到了较大的发展,经包覆处理的红磷具有物理化学性能优良、相容性好,低烟低毒,应用广泛^[13]。例如用蜜胺甲醛缩聚反应所得的树脂微胶囊化处理的红磷,或用三聚氰胺甲醛树脂、聚乙烯醇、氢氧化铝包覆的红磷等,其阻燃性能均比未包覆时有大幅度的提高。采用无机物氢氧化铝包覆红磷,再将包覆红磷用酚醛树脂进行微胶囊化处理,得到的氢氧化铝和酚醛树脂双层包覆的微胶囊化红磷阻燃剂,可用于聚四氟乙烯、聚酰胺等工程塑料,是一种阻燃效果好而价格较低的阻燃剂。

3.3 磷系水处理剂

目前全球水处理化学品(包括絮凝剂、缓蚀剂、

阻垢剂、杀菌剂等)市场销售额约 50 亿美元。美国是水处理化学品生产和消费最多的国家,约有 50 多家从事水处理剂制造和服务的公司,其中最具有代表性的是 Nalco 和 Betz 公司。我国水处理化学品生产厂家约 200 家,生产的水处理剂有 100 多种,年产值为 6 亿 ~ 8 亿元^[14]。在水处理化学品中,磷系化合物作为水质稳定剂,广泛用于石油化工、化肥、冶金、火力发电等工业的循环冷却水处理,能有效地防止设备腐蚀和结垢,延长设备的使用寿命,保证设备的安全运转,以及节省淡水资源。

我国的工业循环冷却水处理技术是以磷系配方发展起来的,从一般磷系(无机磷/有机磷/聚合物)、扩展磷系(无机磷/有机磷/共聚物),到全有机磷系(有机磷/共聚物),形成了具有我国特色的冷却水处理技术体系。表 2 列出了磷系水处理剂的主要品种和应用。

表 2 磷系水处理剂的主要品种

名称	英文缩写名	用途
氨基三亚甲基三磷酸	ATMP	缓蚀阻垢
氨基二磷酸	AEDP	缓蚀阻垢
羟乙基二磷酸	HEDP	缓蚀阻垢
羟丙基二磷酸	HPDP	缓蚀阻垢
乙二胺四亚甲基四磷酸	EDTMP	缓蚀阻垢
丁二胺四亚甲基四磷酸	BDTMD	缓蚀阻垢
三元醇磷酸酯	POE	缓蚀阻垢
2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸	PBTC	缓蚀阻垢
羟基膦酰基乙酸	HPA	缓蚀阻垢
膦酰基羧酸共聚物	POCA	缓蚀阻垢
聚异丙烯磷酸	PIPPA	缓蚀阻垢
四羟甲基 ■ 硫酸酯	THPS	杀菌灭藻

在有机磷酸中, PBTC、HPA 是继续重点发展的品种,分子中同时含有磷酸基和羧基,缓蚀和阻垢性能均佳,能在高硬度、高碱度、高 Cl^- 含量和较高温度下使用,用药量少。多氨基多醚基甲叉膦酸 (PAPEMP) 作为新型阻垢剂,适合于高碱度、高硬度以及高 pH 值的水质。美国 Albright & Wilson 公司开发的四羟甲基 ■ 硫酸酯 (THPS),作为一种全新的安全低毒的杀菌剂,并能在环境中快速降解,广泛应用于工业冷却水、造纸和油田等领域,为此获得 1997 年度美国总统绿色化学挑战奖设计安全化学品奖^[15]。

3.4 磷类抗氧剂

在磷类抗氧剂中,亚磷酸酯类抗氧剂作为氢过氧化物分解剂和自由基捕捉剂广泛应用于聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS) 等合成高分子材

料中,防止其氧化并改善色泽,特别是与酚类抗氧化剂并用具有极好的协同效应,受到国内外的普遍重视。在各类辅助抗氧化剂中,亚磷酸酯类抗氧化剂的发展近年来一直处于领先地位。例如,美国亚磷酸酯类抗氧化剂的产量以每年 7% 的速度增长,占抗氧化剂总产量的 30%,其增长速度远远高于酚类抗氧化剂年均 5.3% 的增长速率和硫酯类抗氧化剂年均 2.6% 的增长率。表 3^[16]列出了亚磷酸酯类抗氧化剂的重要品种。

表 3 磷类抗氧化剂的重要品种

商品名称	化学结构	制造公司
Irgafos 168		Ciba-Geigy
Ultranox 626		Borg-Warner
Mark PEP-36		Adeka Argus
XR-633		GE
Mark HP-10		Adeka Argus
Sandstab P-EPQ		Sandoz

注:表中“+”表示叔丁基。

季戊四醇双亚磷酸酯由于季戊四醇酯类结构的耐热稳定性及其衍生的双亚磷酸酯的有效磷含量高,赋予此类抗氧化剂较高的热、光稳定性,耐候性,以及它对防止氧化,改善色泽等具有的突出作用,是聚烯烃、ABS 等聚合物材料加工的理想抗氧稳定剂。这类抗氧化剂的合成方法不太复杂,通常采用两步酯化法,即由季戊四醇和三氯化磷催化合成季戊四醇氯代双亚磷酸酯,后者和取代苯酚反应制得相应的季戊四醇双亚磷酸酯。目前广泛应用的产品有 Ultranox626 和 MarkPEP-36,加上 20 世纪 60 年代已经工业化的 Weston600 和 Weston618,以及新近开发的 XR-633,已经形成了一系列引人注目的亚磷酸酯抗氧化剂。

磷类抗氧化剂的发展趋势之一是使分子内具有尽可能多的功能性结构和高分子质量,使其达到高抗氧化性和高耐水性,例如,瑞士 Sandoz 公司开发的 Sandstab P-EPQ 是一个磷系抗氧化剂新品种,相对分子量高达 1 034,而且分子中存在 P—C 键,使其具有良好的热稳定性和耐水解稳定性,其特点是高温抗氧

性能突出,不污染,不着色,水解稳定性优良,在 350℃ 左右仍然稳定,在聚丙烯中应用,可提高稳定性 30%,美国 FDA 已批准该材料用作食品包装材料的抗氧化剂。

3.5 磷系催化剂

催化剂是使许多化学反应实现工业应用的关键,是现代化学工业的重要支柱,化学工业的进步和发展与各种新催化剂的应用密不可分。

在催化剂的研究开发中,手性膦配体络合物作为不对称催化合成的催化剂是极富于挑战性的研究领域^[17-19]。1968 年, W. S. Knowles 第一个将手性膦铑络合物 (CAMP-Rh) 应用于功能化烯烃的不对称氢化反应。不久,他发现 DIPAMP 是比 CAMP 更为优良的手性膦配体。1973 年, Knowles 第一个成功地将这种手性膦配体络合物催化剂应用治疗 Parkinson 病的特效药物 L-Dopa 的工业制备中^[20]。1988 年, R. Noyori 等发现“超手性膦配体”(R)和(S)-2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘 (BINAP),合成了一系列新型手性膦铑络合物,并成功地应用于包括脱氢氨基酸在内的多种前手性 C=C、C=O、C=N 双键的不对称氢化,其优异的对映选择性使手性铑络合物成为合成光学活性或生物活性产物的有效催化剂^[21]。为此, Knowles、Noyori 和 Sharpless 共同分享了 2001 年度诺贝尔化学奖。迄今人们设计并合成了 1 000 多种手性膦配体,从单膦配体到双膦配体,基本上可分为 3 种类型:① 轴向 (C₂) 手性,如 (R)-BINAP, (R)-MOP 等;② P-手性,如 (R,R)-DIPAMP, (S,S)-BisP 等;③ C-手性骨架,如 (R,R)-DIOP, DuPHOS 等。图 2 列出了部分重要的手性膦配体。对于中心金属主要是 Rh 和 Ru,近年来发现 Ir、Pd、Cu、Ag、Zr、Ti 与手性膦配体形成的络合物也是有效的催化剂。这些手性膦配体络合物不对称催化将成为制取手性醇、手性胺、手性酸、手性氨基酸等手性药物或药物中间体的绿色合成关键技术。例如,手性膦铑络合物 [Ph-BPE-Rh(I)] 用于不对称催化氢化反应 (见图 3),显示出极高的催化活性和立体选择性,对映体过量 (e, e), 达 97% 以上,转化率达 100%^[22]。

在磷系催化剂中,水溶性膦配体络合物应用于水/有机两相催化体系也具有重要的意义。水溶性膦配体能将均相催化剂动态“负载”在与产物互不相溶的水相,既保留了均相催化活性高、选择性好和反应条件温和的特点,又使催化反应产物和催化剂易于分离,实现均相反应的多相化^[23]。1984 年,以水

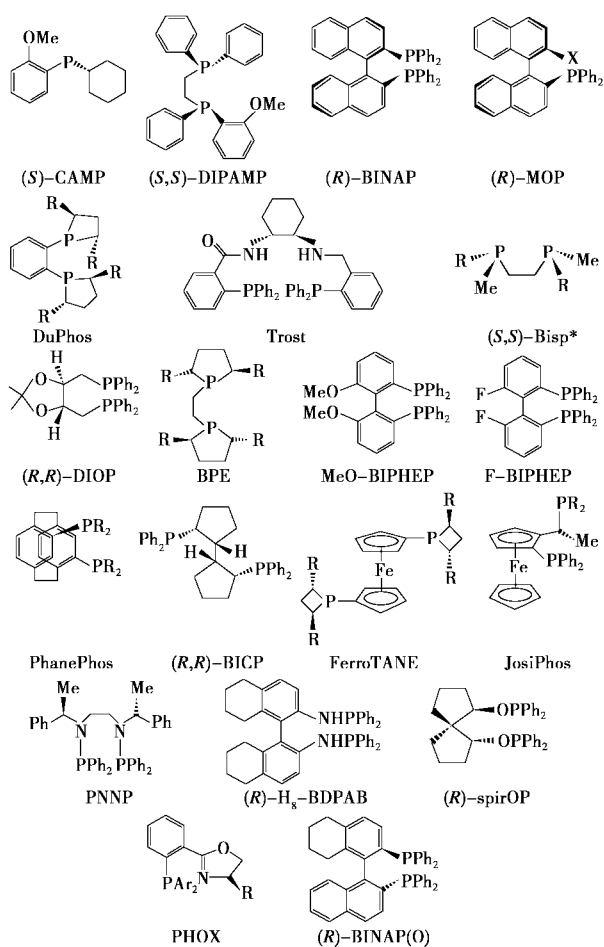
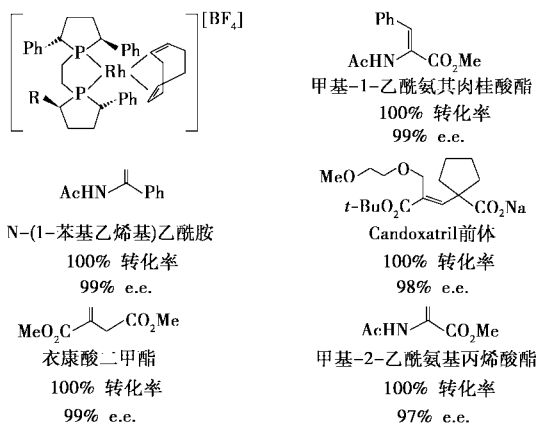


图2 部分手性膦配体

图3 Ph-BPE-Rh 络合物催化
碳碳双键类化合物氢化反应结果

溶性膦配体三间磺基三苯基膦酸钠 (TPPTS) 和铑的 Wilkinson 型络合物 $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$ 为催化剂的丙烯水/有机两相氢甲酰化制正丁醛技术(即 RCH/RP 工艺),在德国鲁尔化学公司获得成功应用,已建成两套 30 万 t/a 正丁醛工业装置^[24]。此后这一领域的研究开发异常活跃,水溶性膦配体催化剂不仅

用于氢甲酰化反应,也用于碳-碳双键和碳氧双键的不饱和化合物的加氢反应、碳-碳偶联反应,以及精细化学品(如维生素 E 的前驱体——香叶基丙酮等)的催化合成^[25]。

实现水/有机两相催化的重要问题是水溶性膦配体的制备,通过向有机磷化合物分子引入亲水的强极性功能团,如磺酸基、羟基、羧基、聚氧乙烯醚链基、季铵盐等,可合成各种类型的水溶性膦配体。例如,磺化膦配体是水/有机两相催化体系中重要的一类水溶性金属络合物配体,有磺酸基单取代膦配体 (TPPMS)、双取代膦配体 (TPPDS) 和三取代膦配体 (TPPTS) (见图 4),其合成方法可以采用三苯基膦直接磺化,也可以间接合成。相比手性膦配体而言,其合成技术要简单容易些。

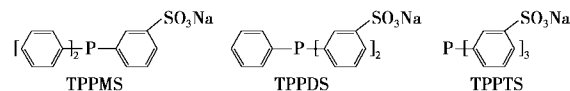


图4 3个重要的磺化膦配体

此外,季盐化合物例如四丁基氯化铵 (TBPC)、四苯基氯化铵 (TPPC)、四苯基溴化铵 (TPPB)、十六烷基三乙基溴化铵 (CTEPB)、三辛基乙基溴化铵 (TOEPB) 等作为相转移催化剂在精细化学品的合成中亦具有重要的应用^[26]。

4 发展精细磷化工的关键技术

4.1 黄磷催化合成技术

有机磷化合物作为精细化学品和专用化学品,是现代精细化工最重要的组成部分,其结构的多样性和应用的广泛性完全可以和有机碳化合物相媲美。通常工业制备有机磷化合物是将黄磷和氯气反应生成中间体 PCl_3 或 POCl_3 , 然后 PCl_3 或 POCl_3 和脂肪醇、烷基酚、聚氧乙烯醚等有机化合物进行酯化反应生成亚磷酸酯、磷酸酯等有机磷化合物,如图 5 中路线①,该法工艺技术成熟,反应条件比较温和,但是 PCl_3 、 POCl_3 挥发性强,毒性较大,而且副产 HCl 的处理及其对设备的腐蚀给工业生产带来一定的困难。

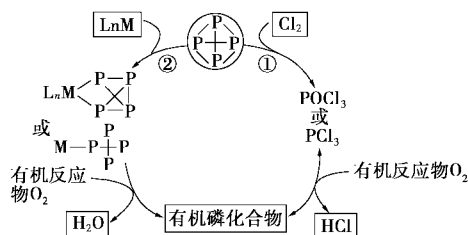


图5 黄磷催化合成和传统合成方法的比较

近来, Florence 有机金属化研究所 M. Peruzzini 博士^[27]提出了黄磷催化合成有机磷化合物的新方法, 见图 5 中路线②。即黄磷(P_4)和过渡金属络合物(ML_n)反应生成磷配体过渡金属络合物, 后者和有机反应物作用生成相应的有机磷化合物, 不产生有害的气体和废弃物, 这是一条环境友好的绿色合成路线。

目前, 已合成出各种类型的磷配体络合物^[27-28], 例如, $[CpM(L_2)(\eta^1-P_4)]Y$ ($M = Fe, Ru, Y = BPh_4, PF_6, Cp = cyclopentadienyl$); $[(triphos)Re(CO)_2(\eta^1-P_4)]BPh_4$, $[triphos = MeC(CH_2PPh_2)_3]$; $[Ag(\eta^2-P_4)_2][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ 等。应用过渡金属络合物作为催化剂, O_2 作为氧化剂, 由 P_4 和不同类型的醇反应, 人们已经制得三烷基磷酸酯 $[PO(OR)_3]$ 、二烷基亚磷酸酯 $[P(O)H(OR)_2]$ 、二烷基磷酸酯 $[P(O)(OH)(OR)_2]$ 和三烷基亚磷酸酯 $[P(OR)_3]$ 。由于催化剂和醇类性质的不同, 以及反应条件的影响, $PO(OR)_3$ 和 $P(O)H(OR)_2$ 是磷酸化过程的主要产物, 而 $P(OR)_3$ 和 $P(O)(OH)(OR)_2$ 则为次要产物。尽管这些研究成果目前还只是在实验室或中试装置研究阶段, 从经济观点考虑还未达到令人满意的程度, 但作为全新的绿色化学合成技术显示出广阔的发展前景。大量研究报道表明, 通过黄磷直接催化, 可以合成含 P—C、P—O、P—N 或 P—S 键的有机磷化合物。

4.2 湿法磷酸净化技术

磷酸是生产精细磷酸盐和专用磷化学制品的重要中间体。目前工业生产磷酸的方法有热法和湿法。热法磷酸系用黄磷氧化水合制得, 纯度高, 但是能耗大, 生产成本低。湿法磷酸是用无机酸分解磷矿制取的, 纯度和浓度较低, 生产成本也低, 即使是净化的湿法磷酸成本也比热法磷酸低 20% ~ 30%。随着国际能源价格的上涨, 各国都积极进行湿法磷酸净化技术的研究和净化装置的建设。目前全世界净化湿法磷酸年产量超过 180 万 t (以 100% P_2O_5 计), 约占工业级磷酸生产能力的 30%, 而西欧净化湿法磷酸占其工业磷酸生产能力 80% 以上。

湿法磷酸净化方法按照原理可分为物理净化、化学沉淀净化和物理化学净化 3 种类型, 具体净化方法包括化学沉淀法、溶剂萃取法、溶剂沉淀法、结晶法、离子交换法、电渗析法等。从目前国外研究开发和应用的情况看, 溶剂萃取法是工业上应用最多, 也是最为成熟的制备高质量净化磷酸的方法 (见表 4)。溶剂萃取法是利用一种溶剂或多种溶剂混合处理湿法磷酸, 根据磷酸和杂质在互不相溶的两

相中分配上的差异来提取或分离杂质, 从而达到净化精制的目的。所用溶剂主要有正丁醇、异丁醇、异丙醇、二异丙醚、磷酸三丁酯、甲基异丁基酮、二异丙醚/异丁醇、二异丙醚/磷酸三丁酯等。

表 4 国外已建的湿法磷酸净化工业装置

公司	净化方式	溶剂	生产能力/ 万 $t \cdot a^{-1}$ (以 P_2O_5 计)	备注
以色列 IMI	溶剂 萃取	二异丙醚和 异丁醇	23.5	
比利时 Prayon	溶剂 萃取	二异丙醚和 磷酸三丁酯	3.3	
法国 Rhone-Poulenc	溶剂 萃取	磷酸三丁酯	17	
法国 A. P. C	溶剂 萃取	异丁醇	4	
英国 A&W	溶剂 萃取	甲基异丁基酮	22	
美国 Rhone-Poulenc	溶剂 萃取	磷酸三丁酯	8	法国罗纳-普朗克技术
日本东洋	溶剂 萃取	丁醇	7.3	
日本 Mitsuiotsu	溶剂 萃取	磷酸三丁酯	8.4	
巴西 Fosbrasil	溶剂 萃取	二异丙醚和 磷酸三丁酯	9	比利时 Prayon 技术
德国 Budenheim	溶剂 沉淀	异丙醇	3	

在湿法磷酸溶剂萃取工艺中, 比利时 Prayon 公司溶剂萃取技术更具特色: ①采用复合溶剂——二异丙醚(50% ~ 95%)和磷酸三丁酯(5% ~ 50%)的混合物, 改善了溶剂对磷酸的分离系数, 增加了杂质的选择性, 拓展了溶剂的使用范围, 减少了分相的时间, 从而提高了溶剂的萃取能力和选择性; 同时低黏度、低汽化热有利于溶剂的回收, 降低回收成本。②采用新型反应工程技术, 优先生产工艺, 能适应不同原料矿磷酸的净化。③根据市场和用户的需要, 及时调整工艺操作, 可生产饲料级、技术级、食品级、药典级和电子级磷酸。Fosbasi 已成为南美洲最大的净化湿法磷酸生产厂, 其生产能力由最初设计的 25 000 t/a P_2O_5 扩大到 50 000 t/a, 现在已达到 90 000 t/a P_2O_5 的纯净磷酸生产能力。所生产的各种级别的精制磷酸, 除了满足南美洲市场需求外, 还销往北美洲、欧洲和非洲。

5 发展对策

5.1 搞好重组,做大做强

在经济全球一体化的大潮中,国际上的一些知名企业 and 公司进行兼并重组和产业结构的调整,以提高整体的技术水平和核心竞争力,国际化、大型化、精细化和专用化已成为世界磷化工发展的新格局。我国磷化工企业多为中小企业,产品规格单一,技术水平低,往往难以应对今后国内外市场的挑战。应根据具体情况,因势利导组成一些在国际上具有竞争力的磷化工集团,发挥整体的经济和技术优势,实行“精品”“名牌”战略,强化质量意识,以技术促进发展,实现做大做强。

5.2 更新观念,优化结构

长期以来,我国的磷化工企业生产模式比较简单,大多数企业基本上是黄磷-热法磷酸-三聚磷酸钠和/或六偏磷酸钠,生产品种单一,产品规格少,多为普通工业品,缺少精细和专用磷化工产品。因此,更新观念,优化产业结构极为重要。要正确处理好基础产品(黄磷)、中间产品(磷酸、磷化物)和下游产品如亚磷酸盐(酯)、磷酸盐(酯)等的发展关系,兼顾眼前和长远利益,适当控制黄磷的生产,积极发展中间产品,大力发展下游产品。要改变单一的生产模式,坚持无机磷化工和有机磷化工的结合和统一,发展多功能、多规格的系列产品,尤其是应大力发展精细有机磷化工产品。

5.3 科技进步,注重创新

科学技术是第一生产力。在知识经济快速发展的21世纪,既要适应国情,又要跟上时代,注重技术创新,大力推进磷化工行业的科技进步。例如,湿法磷酸的精制净化技术、精细磷化学品的绿色合成技术、大宗磷化工产品的清洁生产技术和中低品位磷矿的综合利用技术、精细磷化工制品的应用研究技术等,以技术谋发展,以创新促进步。瞄准当今国际上涌现出来的磷化工新技术,特别是制约磷化工发展的关键技术,采用自主开发和积极引进相结合,为我所用。

5.4 节约资源,保护环境

磷矿是一种不可再生资源。我国磷矿资源丰富,储量居世界第2位,但人均占有量在全世界排名并不高,而且贫矿居多,富矿较少。全国磷矿石 P_2O_5 平均含量约为17%, P_2O_5 大于30%的富矿只占

6.4%,国土资源部已将磷矿列为2010年后不能满足国民经济发展需求的20个矿种之一。因此,一方面应大力宣传保护和节约磷矿资源,禁止滥采乱挖,采富弃贫,造成人为贫矿化;注意加强中低品位磷矿资源的综合利用。另一方面大力提高磷资源的利用率,变初级产品的粗放型加工为精细产品的深度开发,提高经济效益。在加快磷化工发展的同时,应注重保护环境,搞好“三废”治理和综合利用,实现社会—经济—资源—环境的协调与和谐。

参考文献

- [1] Imrie C. [J]. *Speciality Chemicals Magazine*, 2001, 21(6): 22 - 23.
- [2] Pollak P. [J]. *Speciality Chemicals Magazine*, 2003, 23(3): 14 - 16.
- [3] Rouhi A M. [J]. *C&EN*, 2004, 82(36): 49 - 58.
- [4] 贡长生. [J]. *现代化工*, 2000, 20(9): 11 - 17.
- [5] 熊家林, 刘剑杰, 贡长生. *磷化工概论* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [6] Shirokova E A, Jasko M V, Khandazhinskaya A L, *et al.* [J]. *J Med Chem*, 2004, 47(14): 3606 - 3614.
- [7] Hwang Jae-Taeg, Choi Jong-Ryoo. [J]. *Drug of the Future*, 2004, 29(2): 163 - 177.
- [8] 彭司勋. *药物化学进展* (3) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [9] De Clercq E, Holy A, *et al.* [J]. *Nature*, 1986, 323: 464 - 467.
- [10] De Clercq E. [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2002, 1587: 258 - 275.
- [11] 贡长生. [J]. *现代化工*, 1996, 16(2): 14 - 17.
- [12] Walz R. [J]. *Speciality Chemicals Magazine*, 2002, 22(8): 23 - 25.
- [13] Gatti N. [J]. *Speciality Chemicals Magazine*, 2003, 23(8): 22 - 23.
- [14] 郑书忠. [J]. *精细与专用化学品*, 2001, (24): 3 - 6.
- [15] Raber L. [J]. *C&EN*, 1997, 75(26): 7 - 8.
- [16] 潘江庆. [J]. *高分子通报*, 2002, (1): 57 - 66.
- [17] Bruwel J M, Buono G. [J]. *Top Curr Chem*, 2002, 220: 79 - 105.
- [18] Tang Wenjun, Zhang Xumu. [J]. *Chem Rev*, 2003, 103(8): 3029 - 3069.
- [19] Grushin V V. [J]. *Chem Rev*, 2004, 104(3): 1629 - 1662.
- [20] Knowles W S. [J]. *Adv Synth Catal*, 2003, 45: 3 - 8.
- [21] Ohkuma T, Kitamura M, Noyori R. *Catalytic Asymmetric Synthesis* [M]. 2nd ed. New York: VCH, 2000.
- [22] Moran P. [J]. *Chemicals Magazine*, 2003, 23(6): 16 - 18.
- [23] 孔凡志, 田建华, 金子林. [J]. *石油化工*, 2002, 31(5): 387 - 392.
- [24] Kuntz E G. [J]. *Chem Tech*, 1987, 18: 570 - 575.
- [25] 钟邦克. *精细化工过程催化作用* [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- [26] Naik S D, Doraiswamy I. K. [J]. *AIChE Journal*, 1998, 44(3): 612 - 646.
- [27] Peruzzini M. [J]. *Speciality Chemicals Magazine*, 2003, 23(1): 32 - 35.
- [28] Ehses M, Romerosa A, Peruzzini M. [J]. *Top Curr Chem*, 2002, 220: 107 - 140. ■