

甲基二氯化磷的合成方法概述

谭锦

(苏州科技学院 化学生物与材料工程学院, 江苏 苏州 215000)

[摘 要] 甲基二氯化磷是应用广泛的化学中间体, 但是由于甲基二氯化磷化学性质不稳定, 合成工艺复杂, 成本高, 目前还未形成产业化。文章探讨了目前合成甲基二氯化磷的主要方法, 包括卤代烷烃法、 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 氧化还原法, $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 做氯甲基源法及甲烷直接合成法。对比分析, 甲烷法合成甲基二氯化磷的工业技术尽管还不够成熟, 但是前景最好, 因为该方法具有原料来源广泛, 目标产物固定, 容易进行有效分离及合成过程简单的优点。

[关键词] 甲基二氯化磷; 氧化还原法; 甲烷法

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2015)11-0115-01

Review on Synthesis Methods of Methylphosphorus Dichloride

Tan Jin

(School of Chemistry, Biology and Material Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Methylphosphorus Dichloride has been widely applied as a key chemical intermediate, but the industrial production of methylphosphorus dichloride has not been formed in large scale until present because of its unstable chemical characteristics, complicated synthesized techniques and high cost. In the paper, main synthesis methods of methylphosphorus dichloride are reviewed, including method of halohydrocarbon, oxidation-reduction process of $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ and $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, method of $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ providing methyl chloride and CH_4 direct synthesis process. In comparison to other methods, the industrial technique of CH_4 process is not matured but show a tremendous prospect due to the following ventures: wide source of raw materials, stable goal products, effective collection and separation of products and simple reaction process.

Keywords: methylphosphorus dichloride; redox process; CH_4 method

磷是工业上一种重要元素, 但受制于其稳定化学性质, 在合成含磷元素化学品, 尤其是含磷有机物时, 很难将其有效引入。化学中间体概念的提出^[1,2], 使得合成含磷材料变得相对容易。利用含磷化学中间体, 可以将磷元素引入到诸如含磷农药、含磷阻燃剂中等。甲基二氯化磷即作为一种高效合成含磷化合物的中间体。基于其弱的化学键, 甲基二氯化磷能够比较容易发生化学反应, 是当下合成含磷农药、含磷阻燃剂的理想原材料。传统上, 根据合成原料的不同, 甲基二氯化磷包括液相法和气相法, 它们各有优劣。液相法合成条件相对温和, 但过程复杂, 原料消耗多, 副产物多, 不易提纯。而气相法合成路线短, 副产物相对较少, 但反应条件严格, 合成过程能耗高, 反应不充分, 产物产率低, 安全系数低, 操作难度大。目前, 成熟的甲基二氯化磷合成方法被德国拜耳公司垄断^[3]。国内虽然对其进行研究较多, 但由于技术还不够成熟, 合成过程复杂, 产率低, 使得甲基二氯化磷的价格昂贵, 限制了其使用范围。因此, 实现甲基二氯化磷合成工艺的简化, 降低合成成本, 改进合成甲基二氯化磷的合成工艺显得十分必要。关于甲基二氯化磷的合成方法及进展, 现作如下综述, 为近一步研究提供参考。

1 CH_3PCl_2 的合成方法

目前, 合成甲基二氯化磷的方法主要有四大类。第一类方法是通过卤代甲烷与有机磷的配位过程形成甲基二氯化磷。该类提供 CH_3 -的供体主要包括 $\text{CH}_3\text{-I}$, $\text{CH}_3\text{-Cl}$ 。第二类方法通过 LiH 、 Hg 、 PhPCl_2 等还原剂, 将 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 或者 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 中的硫氧元素进行还原反应, 直接生成 CH_3PCl_2 。第三类方法采用 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 做氯甲基源, 使用红磷在高温催化剂作用下生成甲基二氯化磷。第四类方法采用甲烷与三氯化磷直接反应合成甲基二氯化磷。

1.1 卤代配位法

1.1.1 $\text{CH}_3\text{-I}$ 法

碘甲烷合成方法中, 碘甲烷中碘取代基团负电性弱, 易于被其它基团取代, 这为本实验引入含磷基团提供了可能。具体实验过程如下: 使用 PCl_3 和无水氯化铝与碘甲烷反应^[4], 在一定条件下合成离子配合物 $[\text{CH}_3\text{PCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ ^[5], 在催化剂氯化钾和铁粉作用下, 离子化合物发生分解反应, 脱铝后得到甲基二氯化磷样品。该方法易于操作, 甲基二氯化磷产量高, 纯度高, 是理想的合成途径。但另一方面, 该方法反应历程长, 使用原料碘甲烷为液体, 化学性质不稳定, 并具有强挥发性, 生产工艺复杂, 成本高, 因而未被大范围推广。

1.1.2 $\text{CH}_3\text{-Cl}$ 法

氯甲烷合成方法与上述碘甲烷合成过程基本一致^[6], 不同之

处在于, 由于氯甲烷具有强吸电子能力, 化学性质更稳定, 反应更难发生。合成 $[\text{CH}_3\text{PCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 过程中, 导入二氯甲烷作为溶剂, 对 $[\text{CH}_3\text{PCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ 进行脱铝反应即得到目标产物。不同于碘甲烷合成法, 本方法使用原料氯甲烷为气体, 化学性质较稳定, 反应为气固相反应。由于气固相反应很难充分进行, 操作困难, 反应过程复杂, 产物不易收集, 因此本方法目前应用范围有限。

1.2 氧化还原法

1.2.1 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 法

本法以 Hg 或者 LiH 为催化还原剂, 分解 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 即得到甲基二氯化磷^[7]。一方面, 该反应过程由于不需要引入磷元素, 所以合成甲基二氯化磷过程简单, 产物效率高。但另一方面, 初始原料 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 的合成过程复杂, 需要引入磷硫元素, 导致合成过程中会产生大量副产物, 产物分离困难, 原料产率低, 推高了 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 的使用成本。本方法由于缺乏直接初始原料, 因此很难在工业化生产中大规模采用。

1.2.2 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 法

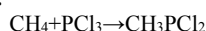
$\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 具有和 $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 相似的化学结构, 所以合成甲基二氯化磷过程大体相似。本方法中, 氧原子具有更强氧化性, 因此 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 所需反应条件更为剧烈, 该反应需要高温加热, PhPCl_2 和 R_3P 作为其还原剂^[8,9]。此外, 同样由于副产物多样, 分离困难, 而 $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 无法直接获得, 导致原料成本太高, 该方法无法进行大规模推广。

1.3 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 法

本法初始原料中未有磷元素, 需要在合成原料中先引入, 才能合成甲基二氯化磷样品。具体合成方法如下: 高温条件下, 单质红磷与 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 反应^[10] 生成 CH_3PCl_2 和副产物 $(\text{CH}_3)_2\text{POCl}$, 经过产物分离, 得到目标产物。该反应过程需在氯化铜催化剂作用下高温反应 12 小时, 操作过程较复杂, 并且初始原料 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ 需要间接合成, 成本高, 安全系数低, 所以本方法未被广泛采纳。

1.4 CH_4 直接合成法

CH_4 直接合成甲基二氯化磷的方法, 主要基于以下反应方程^[11]:



具体合成过程: 密闭反应器中, 通过热电偶, 激发甲烷分子发生电离, 引发反应的进行, 生成甲基二氯化磷。目前, 该方法虽然研究较多, 但进展缓慢, 反应产物转化率较低。主要原因在于该反应原材料为甲烷气体, 需要在密闭容器中, 同时辅以高温高压反应条件才可发生, 操作比较困难。并且, 由于高碳烷烃的存

(下转第 122 页)

[收稿日期] 2015-03-20

[作者简介] 谭锦(1987-), 男, 荆州人, 硕士研究生, 主要从事有机物合成和环境方面的研究。

维修指挥人员对现场的监控提供有力的支持。

在茂名调控中心,充分利用 GIS、GPS 技术建立集应急管理、知识库管理、备品备件管理、应急流程启动管理、抢维修调度管理、事故分析与总结的辅助决策支持系统,实现廉江茂名管线及廉江茂名管线和相应的站场的抢维修管理,最大限度的保障抢维修工作的顺利进行。

3 应用效果分析及预测

自 2012 年开始,管道数字化在廉江至茂名原油管道项目上已经进行了应用,在项目可研、勘察、设计、施工上取得了良好的应用效果。主要体现在:在可研与勘察设计方面,通过利用卫星遥感影像配合 1:50000 地图并与政府部门相互协调,大大提高了线路规划的效率。图纸设计上采用平面图与纵断面图同步交互设

计,相比以前的设计方式提高了一倍效率,减少了百分之五十的出图量。另外通过工程设计软件相关功能,可使管道沿线的土方量、石方量、弯头规格及数量统计、套管材料统计、管道定向钻穿越设计、扫线面积计算等自动完成。不但提高了初步设计深度,也使详细工程设计周期大大缩短,大大减少了设计成本,体现出了良好的经济效益。

在运营管理方面,根据茂名石化现有一体化平台,未来通过对不同系统对廉江至茂名原油管道进行应用集成和数据集成,可实现表 1 中的所有功能。创建分布式数据管理与网络协同办公的新模式,将成为未来生产与管理人员的日常工作方式。通过一体化平台可以对各类应用及数据进行统一管理,可对高后果区进行识别及管理,为管理人员对管道风险的动态监控与应急响应决策支持提供实时的数据支持与共享服务。

表 1 系统列表
Tab.1 System list

序号	对接系统	功能
1	三维地理信息系统	实现现有三维地理信息系统模型和属性的集成
2	EM 管理系统	实现对管线相关设备数据的集成
3	HSE	实现对管线隐患管理、应急资源数据的集成
4	应急指挥系统	实现对应急预案、应急指挥和环保预警数据及应用的集成
5	视频监控	实现对工业视频和移动视频的应用集成
6	LIMS 系统	实现对管道介质分析数据的集成
7	实时数据库	实现对管道运行中的工艺操作数据的集成
8	智能化巡线系统	实现对巡线系统的应用集成

4 结束语

中国石化第一条智能化管道—输油管道项目已于 2015 年 4 月 3 日投产一次成功,同属中国石化的廉江至茂名原油管道通过智能化及数字化手段,建成后彻底解决已服役 30 年的湛江至茂名原油管道的隐患问题,完成“新老交替”的光荣任务,对解决茂名石化的原油供应,稳定华南、西南乃至国内成品油市场价格,提高经济效益、增强市场竞争力具有及其重要的战略意义。

参考文献

- [1]王瑞萍.数字管道技术应用现状与前景展望[J].油气地面工程,2008,27(2):1-6.
- [2]王瑞萍,向涛.3 维 GIS 在管道完整性管理中的应用[J].测绘与地理信息,2007,30(6):1-3.
- (本文文献格式:徐善丹.关于智能化与数字化长输管道的探讨[J].广东化工,2015,42(11):121-122)

(上接第 115 页)

在会严重影响本反应的进行^[12],本反应对甲烷纯度要求非常高。但另一方面,该过程反应历程简单,副产物较少,产物单一,原料来源广泛,成本低廉,若能够开发出高效催化剂,改进合成工艺,本方法的应用潜力将非常巨大。

此外,CH₃P(S)Cl₂和(C₄H₉)₃P 通过氧化还原反应^[13],CH₃PCl₄在氯化铝和电石作用下同样可以制备 CH₃PCl₂^[14]。但由于这些反应使用原料需要合成,工艺复杂,反应安全性低,副产物多,原料利用率低,分离困难,因此未被广泛使用。

2 结论

本文主要简述了四类合成甲基二氯化膦的方法,包括:卤代配位法,含磷有机物的氧化还原分离法、ClCH₂OCH₃法和甲烷直接合成法。分析可知,尽管目前合成甲基二氯化膦的方法众多,但由于甲基二氯化膦本身化学性质不稳定、引入磷过程复杂、反应操作困难、合成过程中副产物多、合成原料无法直接获得、反应安全系数低、目标产物分离困难,造成当下甲基二氯化膦合成工艺并不成熟。甲烷法直接合成甲基二氯化膦被认为是未来发展方向,因为该方法具有原料简单,来源广泛,价格低廉,合成过程简单,合成产物易分离,目标产物单一的优点。

参考文献

- [1]章杰.近年欧亚精细化学品用中间体市场形势[J].化工中间体,2003,23:1-6.
- [2]陆鑫珠.我国有机化工中间体现状及发展趋势[J].化工中间体,2003,1:1-5.
- [3]崔学军.草铵膦中间体甲基二氯化膦的催化合成研究[D].河北师范大学硕士论文,2008:3-10.

- [4]Soroka M. A simple preparation of methylphosphonous dichloride[J]. Synthesis, 1977, 1977(07):450-450.
- [5]Friedrich W. Hoffmann, Thomas C. Simmons, Louis J. Glunz. Organic Phosphorus Compounds. I. The Conversion of the Chloroaluminate Complexes, [R₃PCl₃][AlCl₄], to Alkyl Alkylphosphonochloridates and Dialkyl Alkylphosphonates[J]. Journal of the American chemical society, 1957, 79(13):3570-3575.
- [6]李以名,杜晓华,杨洪武,等.甲基二氯化膦的合成[J].农药,2011,50(2):97-99.
- [7]US 3,024,278[P]. 1959.
- [8]USSR 221,697[P]. 1967.
- [9]USSR 362,026[P]. 1970.
- [10]朱凤香,吴永刚,沈德隆.甲基二氯化膦的合成方法[J].农药,2002,41(5):45-47.
- [11]崔学军,朱翠肖,马志红,等.钙钛矿型催化剂 La_{0.7}K_{0.3}CoO₃催化合成甲基二氯化膦[J].河北师范大学学报,2009,33(2):210-213.
- [12]Pianfetti J A, Quin L D. Formation of phosphonous dichlorides by alkylation of phosphorus trichloride with methane or ethane[J]. Journal of American Chemical Society, 1962, 84:851-854.
- [13]Ulmer H E, Drogenwe L C, Maier L. A preparative method for alkylhalo-phosphines[J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1961, 20:82-84.
- [14]USSR 279,617[P]. 1964.

(本文文献格式:谭锦.甲基二氯化膦的合成方法概述[J].广东化工,2015,42(11):115)