

文章编号:1674-2869(2008)03-0014-04

## 黄磷生产线上联产甲酸和磷酸钠盐

王 威,熊祥祖\*,雷 琴,曾可可,胡向峰

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**采用磷酸与甲酸钠为原料,并加入五氧化二磷作脱水剂,在高压釜内反应,制取甲酸并联产磷酸钠盐。对原料配比、五氧化二磷加入量、蒸馏温度对甲酸产品浓度、产率的影响进行了实验。实验结果表明:在一定实验体系中,甲酸钠与磷酸摩尔比为1:1.03、五氧化二磷加入量为35.73 g、蒸馏温度为115℃时,甲酸最终浓度可达到95.75%。

**关键词:**甲酸;磷酸钠盐;五氧化二磷;制备

**中图分类号:**TQ 126.3+5 **文献标识码:**A

### 0 引 言

我国具有年产约60万吨黄磷的生产能力,是世界黄磷生产大国。而每生产1吨黄磷副产约含90%左右的CO尾气近900~1 200 m<sup>3</sup>。这种尾气回收利用是一项资源,放空或燃烧则是浪费,又是污染<sup>[1]</sup>。因此围绕其如何回收利用,正在积极开发并已出现了如回收CO制碳酸二甲酯<sup>[2]</sup>,磷酸法制甲酸<sup>[3~5]</sup>、甲酸钠<sup>[6~7]</sup>等不同工艺技术和路线。其中黄磷尾气回收制甲酸的工艺中仍然存在如何提高产品甲酸的浓度,保证甲酸回收率的问题。这也是该工艺是否具有良好的技术经济价值和工业化前景的关键因素。

本研究从黄磷生产线出发,将黄磷尾气回收与黄磷生产磷酸钠盐相结合,回收CO制甲酸钠,黄磷制P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,再以此为原料,组成生产磷酸钠盐和甲酸的工艺技术路线。

在研究该工艺技术路线过程中,由于CO与NaOH合成甲酸钠,单质磷氧化制P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和用水吸收制磷酸的技术已经成熟,因此本文只针对以甲酸钠、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>为原料生产NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>等混合磷酸钠盐和甲酸的工艺路线进行探讨。为提高甲酸的浓度和产率,对操作方法、控制因素和水平进行了研究,最终获得了一条以黄磷生产线为起点,同时回收尾气CO,联产甲酸和磷酸钠盐的基本路线,并探索了制备浓度可达96%的甲酸的方法和条件。充分利用废气制得具有较高经济价值的化工产物是该工艺的独特之处。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料及设备

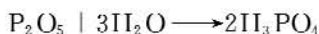
**原料:**五氧化二磷,磷酸(质量分数为0.85),甲酸钠,均为分析纯。

**设备:**高压反应釜,威海祥威化工机械厂生产,GCF-1型。

#### 1.2 实验过程与反应的基本原理

本实验用磷酸与甲酸钠作原料制备甲酸和磷酸钠盐。将甲酸钠与磷酸加入高压反应釜内,并加入计量的五氧化二磷,在55℃下,反应5小时。五氧化二磷与磷酸中的水分反应后,生成的磷酸又成为反应原料,有利于提高甲酸钠的转化率及甲酸的浓度和产率。反应完全后,控制一定温度将甲酸蒸馏出来,反应釜内所存固体为磷酸钠盐。向蒸馏出来的甲酸中加入五氧化二磷,再次蒸馏得到很高浓度的甲酸。

由于正磷酸盐随酸量不同可转化为磷酸、二氢盐或一氢盐。一氢盐与酸反应亦可转化为磷酸或二氢盐;二氢盐与强酸则有磷酸生成。磷酸酸式盐与不同量的碱可转化为正盐或含氢更少的盐,可知磷酸根只存在于碱性环境中,而HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>不能与强酸和强碱共存。磷酸与足量碱生成正盐,磷酸与碱中OH<sup>-</sup>的物质的摩尔量比为1:2时生成一氢盐,为1:1时生成二氢盐<sup>[8]</sup>,反应体系应保持弱酸性<sup>[9]</sup>,磷酸含量应稍过量。有关反应如下:

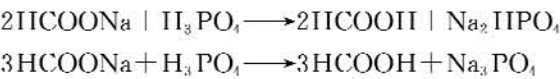


收稿日期:2007-12-10

作者简介:王 威(1983-),男,湖北天门人,硕士研究生。研究方向:湿法磷酸净化及磷化工精细产品的开发研究。

指导老师:熊祥祖,副教授,硕士生导师,研究方向:湿法磷酸净化及磷化工精细产品的开发研究。\*通信联系人

反应产物主要为磷酸二氢钠,当 pH 升高时,另有副反应发生,有关反应式如下:



1.3 实验方案

从理论分析 HCOONa 与 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 反应生成 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 HCOOH 是完全可行的,但如何使之达到具有工业价值的甲酸回收率和工业应用价值的甲酸浓度成为了该技术的关键.从初步单因素实验结果分析可知,原料配比、五氧化二磷加入量、蒸馏温度三因素对甲酸浓度和产率有较大影响,故本实验采用三因素三水平正交实验法,选用 L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>) 组织实验.因素水平表如表 1 所示.

表 1 实验方案的因素水平表  
Table 1 Factor level table of experimental program

水平 (A)	原料配比 (B)	五氧化二磷加入质量/g (C)	蒸馏温度/℃
1	1:1.05	35.73	115
2	1:1.03	38.98	120
3	1:1.01	42.25	125

注:原料配比为甲酸钠与磷酸的摩尔比.

1.4 甲酸含量的测定

甲酸的测定按 GB/T 15896-1995 进行.

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

固定磷酸加入量不变,改变其它原料物质的加入量以控制其反应物的比值.通过正交实验对甲酸的浓度和产率进行了优化实验,实验结果和分析如表 2 所示.

表 2 优化正交实验结果及分析  
Table 2 Experimental results and analysis of optimal orthogonal experiments

实验编号	因素			甲酸	
	配比(甲酸 钠:磷酸)	五氧化 二磷/g	蒸馏温 度/℃	x 浓度 /%	a 产率 /%
1	1:1.05	35.73	115	75.21	54.32
2	1:1.05	38.98	120	79.20	68.78
3	1:1.05	42.25	125	76.42	61.80
4	1:1.03	35.73	120	79.92	83.43
5	1:1.03	38.98	125	74.32	68.80
6	1:1.03	42.25	115	82.48	62.03
7	1:1.01	35.73	125	78.18	80.89
8	1:1.01	38.98	115	80.50	70.95
9	1:1.01	42.25	120	77.12	56.33
K <sub>1</sub>	230.83	233.31	238.19		
K <sub>2</sub>	236.72	234.02	236.24		
K <sub>3</sub>	235.80	236.02	228.92		
k <sub>1</sub>	76.94	77.77	79.40		
k <sub>2</sub>	78.91	78.01	78.75		
k <sub>3</sub>	78.60	78.67	76.31		
极差 R	5.89	2.71	9.27		

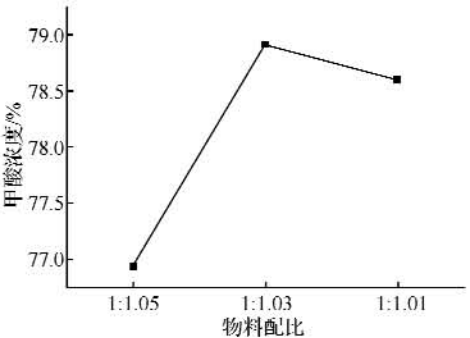
续表 2

实验编号	因素			甲酸	
	配比(甲酸 钠:磷酸)	五氧化 二磷/g	蒸馏温 度/℃	x 浓度 /%	a 产率 /%
因素主次			CAB		
优方案			C <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>		
K' <sub>1</sub>	184.90	218.64	187.30		
K' <sub>2</sub>	214.26	208.53	208.54		
K' <sub>3</sub>	208.17	180.16	211.49		
k' <sub>1</sub>	61.63	72.88	62.43		
k' <sub>2</sub>	71.42	69.51	69.51		
k' <sub>3</sub>	69.39	60.05	70.50		
极差 R'	29.36	38.48	24.19		
因素主次			BAC		
优方案			B <sub>1</sub> A <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		

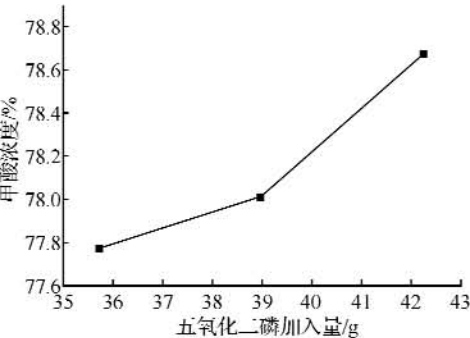
注:其中磷酸固定量为 80.96g,配比为摩尔比. K 为甲酸浓度, K' 为甲酸产率.

2.2 各因素不同水平对甲酸浓度的影响

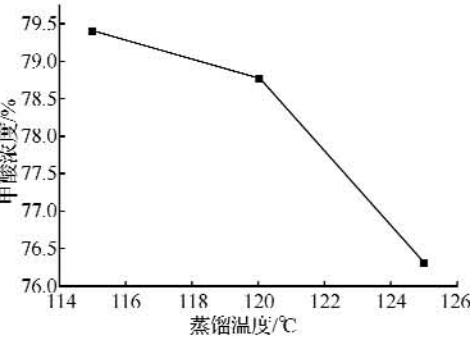
下图为各因素不同水平对甲酸浓度影响的趋势图.



a. 物料配比水平与甲酸浓度趋势图



b. 五氧化二磷加入量水平与甲酸浓度趋势图



c. 蒸馏温度水平与甲酸浓度趋势图

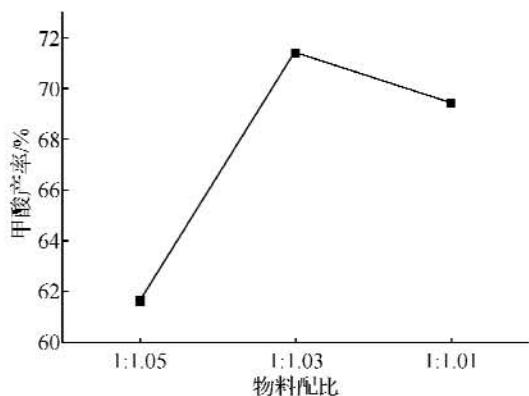
图 1 各因素水平与甲酸浓度趋势图  
Fig. 1 Trend chart of level of different factors and concentration of formic acid

由图1可知,甲酸钠与磷酸比值下降,甲酸浓度先增大,然后缓慢减少,但基本为一平线,说明其比值过高反而对甲酸浓度不一定有利,配比取1.03甲酸浓度最高;五氧化二磷加入量增加时,甲酸浓度也随之增加,五氧化二磷增加会吸收其中的水分,生成磷酸,使反应向右进行,蒸馏出的甲酸中水含量减少,甲酸浓度增加,故 $P_2O_5$ 取42.25g为宜;蒸馏温度越高,甲酸浓度越低,其原因是因为 $P_2O_5$ 是强氧化剂,使部分已生成的甲酸反而氧化成 $CO_2$ 和 $H_2O$ ,同时,温度过高时,部分磷酸盐会生成偏磷酸盐、焦磷酸盐或聚磷酸盐,使部分甲酸包裹或夹带在其固相中难以蒸出,因此温度取115℃为宜。

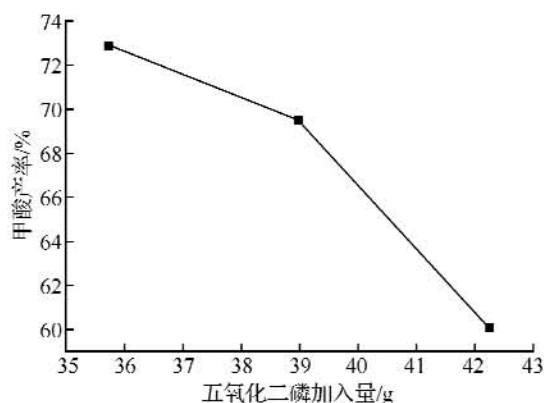
由表2及上图分析可知,影响甲酸浓度的因素次序为:蒸馏温度>物料配比>五氧化二磷加入量。最优方案为 $C_1A_2B_3$ ,即物料配比为1:1.03,五氧化二磷加入量为42.25g,蒸馏温度为115℃时,效果最佳。

### 2.3 各因素不同水平对甲酸产率的影响

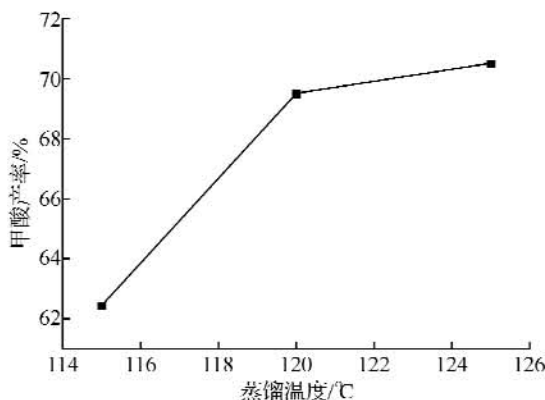
图2为各因素不同水平对甲酸产率的影响。由图2可知,甲酸钠与磷酸比值下降时,甲酸产率先上升后下降,即甲酸钠含量增大时,溶液碱性增强,反应后生成物中混合磷酸一氢钠或磷酸三钠偏多,使甲酸产率降低,当配比为1:1.03时,产率较高;五氧化二磷加入量增大时,甲酸产率下降,因为五氧化二磷会吸收水分,使甲酸钠固体不能充分溶解,反应物接触不充分,导致甲酸产率下降,所以五氧化二磷加入量取35.73g;甲酸产率随着蒸馏温度升高逐步上升,温度升高时,有利于破坏甲酸与水之间的氢键<sup>[10~11]</sup>,将甲酸蒸馏出来,故取125℃。各因素对甲酸的产率的影响次序为:五氧化二磷>配比>蒸馏温度。最优方案为 $B_1A_2C_3$ ,即配比为1:1.03,五氧化二磷加入量为35.73g,蒸馏温度为125℃。



a. 物料配比水平与甲酸产率趋势图



b. 五氧化二磷加入量水平与甲酸产率趋势图



c. 蒸馏温度水平与甲酸产率趋势图

图2 各因素水平与甲酸产率趋势图

Fig. 2 Trend chart of level of different factors and productive rate of formic acid

本实验的主要目的是制备较高产率的甲酸,同时也应考虑甲酸浓度、能量消耗和生产成本。综合上述分析,最优方案为 $B_1A_2C_1$ ,即配比为1:1.03、五氧化二磷加入量35.73g、蒸馏温度115℃时,此时效果最好,经过实验验证,此方案下甲酸产率为82.84%,甲酸浓度为81.68%。

### 2.4 甲酸浓缩

由于制备过程中甲酸浓度最高只能达到80%左右,其应用领域受限,为此对该浓度范围的甲酸进行了浓缩。在蒸馏出来的甲酸中加入 $P_2O_5$ ,吸收其水分,然后再次蒸馏,能获得高达96%浓度的甲酸。本研究在初始浓度为81.68%的甲酸中加入过量的五氧化二磷进行蒸馏浓缩,其中五氧化二磷加入量为 $\frac{10 \times (1 - 0.8168)}{3 \times 18} \times (1 + x) \times 142$  ( $x$ 为五氧化二磷过量的百分数),蒸馏温度为160℃。实验结果如表3所示。

以上结果表明:当 $P_2O_5$ 过量50%时,甲酸浓度可达到95.75%,而 $P_2O_5$ 与水生成的 $H_3PO_4$ 又可以作为反应物原料予以利用。

表3 五氧化二磷对甲酸提纯实验数据

Table 3 Experimental data of purification of formic acid by phosphorus pentoxide

五氧化二磷计量	五氧化二磷的质量/g	甲酸的 质量/g	甲酸的 浓度/%	甲酸平均 浓度/%
过量30%	6.3	10.0	94.67	93.30
	6.3	10.0	94.32	
	6.3	10.0	90.92	
	6.7	10.0	94.32	
过量40%	6.7	10.0	90.90	91.99
	6.7	10.0	90.76	
	7.2	10.0	94.36	
过量50%	7.2	10.0	96.42	95.75
	7.2	10.0	96.47	

### 3 结 语

在黄磷生产线上,回收CO制甲酸钠作原料,联合生产磷酸钠盐,具有充分利用资源的突出特点.控制原料配比、五氧化二磷加入量、蒸馏温度,可有效提高甲酸浓度和产率,通过浓缩后可获得具有较高经济价值和应用价值的浓度为95.75%的甲酸.

参考文献:

[1] 童志权.工业废气净化与利用[M].北京:化学工业

出版社,2001:372-380.

- [2] 任占冬,陈 ■,宁 平,等.净化黄磷尾气制取甲酸、碳酸二甲酯工艺研究[J].化学工程,2006,34(12):62-65.
- [3] 陈云华,宁 平.黄磷尾气净化制甲酸清洁工艺[J].云南化工,2000,27(5):14-16.
- [4] 李改英.甲酸合成工艺的现状与发展[J].煤化工,1998,3:7-10.
- [5] 崔德琪.磷酸法合成甲酸的试验研究[J].陕西化工,1991,5:22-25.
- [6] 张丰杨.甲酸市场及技术方案探讨[J].安徽化工,1999,25(1):11-15.
- [7] 韩海波.甲酸与六偏磷酸钠生产市场状况及联产新工艺[J].2001,26(1):5-9.
- [8] 陈嘉甫,谭光熏.磷酸盐的生产与应用[M].四川:成都科技大学出版社,1989.36-41.
- [9] 陈五平.无机化工工艺学[M].第三版中册.北京:化学工业出版社,2001:121-122.
- [10] Primm D, Ha T K, Bauder. Rotational spectra and structures of three hydrogen-bonded complexes between formic acid and water[J]. A J Chem Phys, 2000,113:169.
- [11] Simone A, Paul E H, Veronica V. The Hydration of Formic Acid[J]. J Phys Chem A, 2002,106:363.

## Preparation of formic acid and cogeneration of mixture of phosphate

WANG Wei, XIONG Xiang-zu, LEI Qin, ZENG Ke-ke, HU Xiang-feng

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Formic acid and mixture of phosphate was synthesized by phosphoric acid and sodium formate in high-pressure reaction kettle with phosphorus pentoxide as dehydrating agent. This article discussed the influence factors of productivity of formic acid such as the mol ratio of sodium formate and phosphoric acid, the addition of phosphorus pentoxide, vapouring temperature. The results showed that the ultimately productive rate of formic acid reached 95.75% when the mol ratio of sodium formate and phosphoric acid was 1:1.03, the quantity of phosphorus pentoxide was 35.73 g, vapouring temperature was 115℃.

**Key words:** formic acid; mixture of phosphate; phosphorus pentoxide; preparation

本文编辑:张 瑞