◆研究开发与生态设计◆

亚磷酸制备新工艺研究

肖　勇[1]，马　航[2]，舒艺周[1]，匡家灵[1]

（1. 云南云天化以化磷业研究技术有限公司，云南 昆明　650228；2. 云南云天化股份有限公司研究院，云南 昆明　650228）

［摘　要］针对目前黄磷两步法制备亚磷酸工艺存在的问题，提出黄磷一步法制备亚磷酸新工艺并进行研究。结果表明，以水为溶剂，过氧化氢为氧化剂，单质碘为催化剂，反应加载超声波，黄磷一步非均相催化氧化可高选择性无氯水合制备亚磷酸，并获得合适的工艺条件。得到的亚磷酸水溶液经磷谱^{31}P NMR检测，含磷产物只有亚磷酸和磷酸两种，二者摩尔比不低于9，黄磷反应完全。获得的工艺条件：m(水)/m(黄磷) 8.5，m(30%过氧化氢)/m(黄磷) 5.5，m(单质碘)/m(黄磷) 0.002，反应温度60～70 ℃，反应时间1.5～2.0 h，搅拌转速350～400 r/min。黄磷一步法制备亚磷酸新工艺，流程简短，绿色环保，比目前黄磷两步法制备亚磷酸工艺具有技术创新性。

［关键词］亚磷酸；黄磷；一步法；超声波；过氧化氢

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）10-0029-08

Study on new process of phosphorous acid preparation

XIAO Yong[1], MA Hang[2], SHU Yizhou[1], KUANG Jialing[1]

（1. *Yunnan ICL-YTH Phosphate Research and Technology Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*;
2. *Research Institute, Yunnan YTH Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*）

Abstract: Aiming at the existing problems in the two-step method for preparing phosphorous acid using yellow phosphorus, a new process for preparing phosphorous acid using yellow phosphorus one-step method is proposed, and experimental research is performed. The results show that using water as solvent, hydrogen peroxide as oxidant, elemental iodine as catalyst and ultrasound loading in the reaction, one-step heterogeneous catalytic oxidation of yellow phosphorus can highly selectively prepare phosphorous acid and obtain appropriate process conditions. The obtained aqueous solution of phosphorous acid is detected by ^{31}P NMR with phosphorus spectrum, and the only phosphorus containing products are phosphorous acid and phosphoric acid. The molar ratio of the two is not less than 9, and no remaining yellow phosphorus. The process conditions obtained include a ratio of 8.5 by weight of water to yellow phosphorus, 5.5 by weight of 30% hydrogen peroxide to yellow phosphorus, 0.002 by weight of elemental iodine to yellow phosphorus, reaction temperature of 60 - 70 ℃, reaction time of 1.5 - 2.0 h, and stirring rate of 350 - 400 r/min. The new process for preparing phosphorous acid from yellow phosphorus by one-step method has short process, green and environmentally friendly. It has technological innovation over the existing two-step method for preparing phosphorous acid using yellow phosphorus.

Key words: phosphorous acid; yellow phosphorus; one-step method; ultrasound; hydrogen peroxide

0　引言

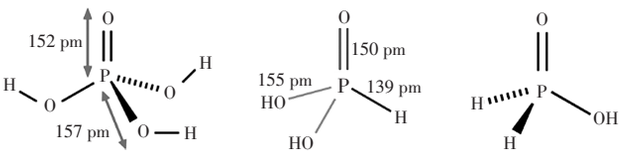
常见磷的含氧酸有磷酸（H_3PO_4）、亚磷酸（H_3PO_3）及次磷酸（H_3PO_2）3种，从磷酸到次磷酸依次少一个氧原子，对应磷元素价态依次从+5→+3→+1逐渐降低。亚磷酸是1816年Pulong发现的一种磷的含氧酸，其中磷元素呈+3中间价态，处在+5最高价态磷酸与+1最低价态次磷酸之间。3种磷的含氧酸分子结构如图1所示，从分子结构上不难看出，磷酸分子中P原子处在正四面体中心，3个OH及1个O分处4个顶点，结构十分对称，因此磷酸通常状况下性质非常稳定，磷元素呈最高+5价，几乎没有氧化性及还原性。亚磷酸分子比磷酸分子少一个O原子，结构上只有2个OH与P原子

［收稿日期］2025-07-08

［作者简介］肖　勇（1973-），男，湖南邵阳人，高级工程师，主要从事精细磷化工技术开发工作。

［通信作者］马　航（1981-），男，正高级工程师，博士，研究院首席科学家。

［基金项目］云南省科技厅项目（202004AR040009）



a. 磷酸　b. 亚磷酸　c. 次磷酸

图 1　3 种磷的含氧酸分子结构

Fig. 1　Molecular structures of three phosphorus oxyacid

相连，另一个为 H 原子。因此，亚磷酸分子为四面体结构，没有磷酸正四面体结构稳定。由于磷元素呈+3 中间价态，亚磷酸既有氧化性又有还原性，但主要表现出强还原性。次磷酸分子比磷酸分子少 2 个 O 原子，结构上只有 1 个 OH 与 P 原子相连，另 2 个为 H 原子。因此，次磷酸分子为更不稳定的四面体结构。由于磷元素呈+1 最低价态，因此次磷酸表现出极强还原性。

1　亚磷酸

1.1　基本性质

亚磷酸，分子式为 H_3PO_3，相对分子质量为 82，CAS 号 13598-36-2，英文名 phosphorous acid，白色易潮解黏状晶体，熔点 73 ℃，有腐蚀性，密度 1.651 g/cm^3。亚磷酸分子中有 1 个氢原子直接与磷原子相连，不能电离（结构式见图 1），因此它是二元酸，酸性比磷酸略强。亚磷酸及其水溶液是强还原剂，容易将银离子还原成金属银，能将硫酸还原成二氧化硫，久置会缓慢氧化成磷酸，加热到 180 ℃发生歧化反应生成磷酸和磷化氢：

$$4H_3PO_3 \xlongequal{} 3H_3PO_4 + PH_3。 \quad (1)$$

1.2　主要用途

亚磷酸是一个极具市场前景的精细磷化工产品，主要用于制备亚磷酸盐[1-3]、亚磷酸酯[4-6]及有机合成还原剂[7]等，还用于工业水处理剂以及聚合物稳定剂的中间体原料，也用于阻燃剂、医药、缓蚀阻垢剂等化工产品的生产，用途十分广泛。可以预见，随着亚磷酸盐新功能不断得到开发及亚磷酸直接酯化催化剂技术取得突破性进展，亚磷酸必将迎来快速发展期。

1.3　质量标准

现行工业亚磷酸固体产品行业标准 HG/T 2520—2023[8]将产品分为优等品、一等品及合格品 3 个等级，每个等级都相应规定了亚磷酸质量分数、氯化物质量分数、铁质量分数、磷酸盐质量分数及硫酸盐质量分数 5 项指标要求。与 HG/T 2520—2006[9]比较，现行标准适当提高了亚磷酸质量分数的指标要求，说明亚磷酸生产技术水平不断取得进步。

表 1　工业亚磷酸固体产品行业标准（HG/T 2520—2023）

Table 1　Industry standard for solid products of industrial phosphorous acid（HG/T 2520—2023）

项 目	$w(H_3PO_3)$/%	氯化物 $w(Cl)$/%	$w(Fe)$/%	磷酸盐 $w(PO_4^{3-})$/%	硫酸盐 $w(SO_4^{2-})$/%
优等品	≥99.0	≤0.005	≤0.001	≤0.1	≤0.000 5
一等品	≥98.5	≤0.010	≤0.002	≤0.2	≤0.008
合格品	≥98.0	≤0.020	≤0.005	≤0.6	≤0.010

由于亚磷酸极易溶于水且溶解度大，需要在高浓度甚至晶种诱导下才会结晶析出获得亚磷酸晶体。目前有些生产企业直接出售一定浓度的亚磷酸水溶液，并制定企业标准（见表 2），以满足不必使用固体亚磷酸且运输半径不大的下游厂家的实际需求。比如生产亚磷酸盐，直接使用亚磷酸水溶液省去了溶解过程，更方便经济。

表 2　利尔化学（广安）股份有限公司亚磷酸液体产品指标要求及检测结果

Table 2　Requirements and testing results for liquid products of phosphorous acid for Lier-Chemical（Guang'an）Co., Ltd.

项目	亚磷酸 $w(H_3PO_3)$/%	$w(Cl^-)$/%	外观
技术要求	≥70.0	≤4.0	无色或淡黄色液体
检测结果	72.70	1.72	无色液体

1.4　制备方法

1.4.1　三氯化磷水解法[10]

目前国内外工业亚磷酸主流生产工艺是三氯化磷水解法，即以三氯化磷为原料，通过水解制备亚磷酸。该方法工艺简单易行，具体工艺流程如图 2。由于三氯化磷原料只能来自黄磷氯化，故从黄磷出发生产亚磷酸实际上是两步法工艺流程，即黄磷→三氯化磷→亚磷酸，发生的化学反应为：

$$2P + 3Cl_2 \xlongequal{} 2PCl_3; \quad (2)$$

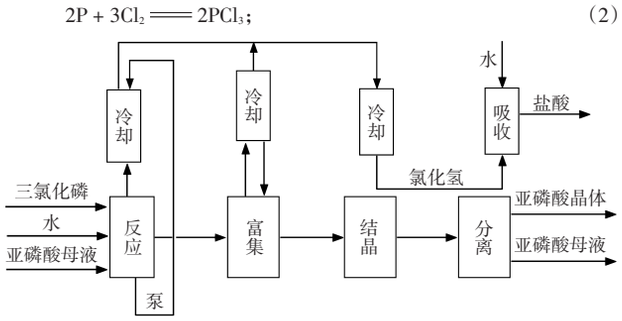


图 2　三氯化磷水解生产亚磷酸工艺流程

Fig. 2　Process flow for hydrolysis of phosphorus trichloride to produce phosphorous acid

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl。 \quad (3)$$

在反应釜中按比例加入一定量水和少量亚磷酸饱和溶液（质量分数88.7%）。缓慢加入三氯化磷溶液，严格控制三氯化磷加入速度和反应釜内反应温度。反应所产生的氯化氢废气经冷凝器冷却后送至吸收塔。三氯化磷加完，反应一段时间后，将反应混合物用泵送至富集釜。

在富集釜内对反应后的产品进行负压富集，当浓缩的亚磷酸温度达到恒定时，维持此温度，多次喷水并反复蒸发，直至无氯化氢气味为止，蒸出的水和氯化氢经冷却送至吸收塔。

将富集后的产品送至结晶釜中冷却结晶，经离心分离后，可得到合格产品。反应釜、富集釜和结晶釜所产生的氯化氢气体，经冷却后送至填料吸收塔，用水吸收制成w(HCl）约25%的盐酸。

此流程的特点是：（1）在强搅拌下，用泵将反应混合物循环，使反应温度均匀并容易控制，提高三氯化磷转化为亚磷酸的转化率；（2）将反应和富集阶段产生的氯化氢气体经冷却后送至净化罐，可除去氯化氢气体中含有的微量三氯化磷等杂质，以提高副产品盐酸的纯度。

此工艺生产的工业亚磷酸合格品含有一定量的氯离子、硫酸根和铁离子，需要进一步除杂纯化制备优等品亚磷酸，工艺流程如图3所示。

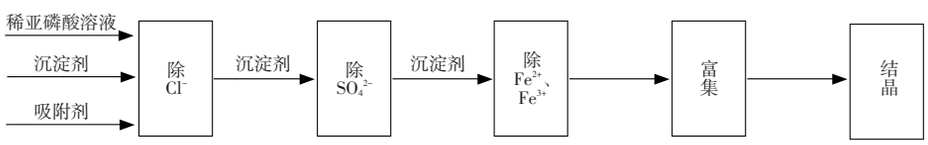


图3　制备优等品亚磷酸工艺流程

Fig. 3　Process flow for preparing superior product phosphorous acid

不难看出，三氯化磷水解法生产亚磷酸工艺流程比较烦琐，特别是反应条件需要严格控制，对设备的要求很高，对环境的污染也比较严重。

1.4.2　亚磷酸二甲酯残液水解或酸解法[11]

亚磷酸二甲酯残液是甘氨酸法草甘膦合成工艺副产的深棕色废液，主要组成为：w(亚磷酸一甲酯）5%～20%，w(亚磷酸二甲酯）8%～15%，w(亚磷酸）45%～60%，其他为含P—O—P键的高沸聚合物。

根据回收方法的不同，亚磷酸二甲酯残液回收制备亚磷酸主要有水解和酸解两种方法。水解法除了回收亚磷酸外，还可以回收一部分甲醇；而酸解法则另外回收到了氯甲烷。根据各生产厂家的需要和实际情况，有氯甲烷回收装置和下游产品用途的厂家基本都采用酸解法，而后续配套不好的厂家则采用水解法。

从实际操作和产品质量、回收量来看，两种处理方法没有明显的优劣，采用何种方案要根据各个企业的实际情况和需要来决定。

从经济角度来说，水解法回收的甲醇水溶液还需要经过精馏操作才能继续使用，回收成本相对较高；而酸解法能够回收氯甲烷气体，相对比较经济。

通过对亚磷酸二甲酯残液的回收利用，减少了“三废”排放，达到了清洁生产、循环利用的目的。可由于精馏残液成分比较复杂，后续处理流程烦琐，需要依靠技术升级以增强经济竞争力。

1.4.3　次磷酸钠副产废渣转化法[12]

次磷酸钠生产过程会产生相当数量的废渣，此废渣主要成分是亚磷酸钙。利用次磷酸钠副产废渣制备亚磷酸工艺流程主要分为3步：第一步，加入碳酸钠与亚磷酸钙复分解得到亚磷酸钠；第二步，加入硫酸与亚磷酸钠反应得到硫酸钠和粗亚磷酸；第三步，加入无水乙酸萃取粗亚磷酸并进行减压蒸馏得到合格亚磷酸产品。一、二步反应方程分别见式（4）（5）。

$$CaHPO_3 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_3 + CaCO_3; \quad (4)$$

$$Na_2HPO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_3PO_3。 \quad (5)$$

此工艺流程长，副产硫酸钠需要处理，生产成本较高。同时，受次磷酸钠副产废渣成分波动较大的影响，得到的亚磷酸产品质量难以稳定达到指标要求。曾经有两家企业以此工艺建成了8 000 t/a生产装置并进行亚磷酸生产，由于生产成本过高及亚磷酸产品质量不稳定，目前均已转产。

1.4.4　小结

表3为国内排名前10的亚磷酸生产企业，均使用三氯化磷水解工艺。

截至目前，工业生产亚磷酸的主流工艺仍然是三氯化磷水解法。为了克服现有三氯化磷水解法生产亚磷酸的弊端及推动行业技术进步，人们一直致

表3　国内亚磷酸主要生产企业

Table 3　Major domestic producers of phosphorous acid

序号	生产厂家	生产能力/(t·a^{-1})	生产工艺
1	河北珈奥甘油化工有限公司	40 000	三氯化磷水解
2	山东郯城众一科环化工有限公司	20 000	三氯化磷水解
3	安徽省萧县三氯化磷有限公司	20 000	三氯化磷水解
4	如东振丰奕洋化工有限公司	10 000	三氯化磷水解
5	如东华云化工有限公司	10 000	三氯化磷水解
6	杭州大明化工有限公司	10 000	三氯化磷水解
7	泰州市永鑫化工有限公司	10 000	三氯化磷水解
8	如东县丰利助剂化工厂	10 000	三氯化磷水解
9	山东科煜化工科技有限公司	10 000	三氯化磷水解
10	广安利尔化学有限公司	10 000	三氯化磷水解

力于开发黄磷一步法无氯制备亚磷酸的工艺，特别在黄磷催化氧化制备亚磷酸方面取得了积极进展[13-15]。

2　黄磷一步法制备亚磷酸可行性分析

2.1　技术可行性分析

1）　黄磷一步法制备亚磷酸反应原理

如上所述，目前从黄磷出发制备亚磷酸必须分两步：第一步，黄磷与氯气反应得到三氯化磷；第二步，三氯化磷水解得到亚磷酸和盐酸。

设想如果不用氯气，改用与氯同族活泼性较差的单质碘，那么第一步，黄磷与单质碘的反应将会变得十分缓和，而且产物只有三碘化磷，没有五碘化磷。黄磷与氯气反应，必须严格控制氯气用量，否则会有五氯化磷生成。第二步，三碘化磷水解反应得到亚磷酸和氢碘酸，也不会像三氯化磷水解那样剧烈、难以控制。由于单质碘价格昂贵，必须将三碘化磷水解得到的氢碘酸氧化为单质碘，继续与黄磷反应，实现单质碘作为催化剂循环使用。氧化剂选用过氧化氢，因其还原产物只有水，环境友好，绿色环保。

以上反应原理可用如下方程式描述：

$$2P + 3I_2 = 2PI_3; \quad (6)$$

$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI; \quad (7)$$

$$2HI + H_2O_2 = I_2 + 2H_2O。 \quad (8)$$

（6）+（7）+（8），得到如下总反应方程式：

$$2P + 3H_2O_2 = 2H_3PO_3。 \quad (9)$$

由于反应处于过氧化氢强氧化体系环境，理论上不可避免会有少量亚磷酸被进一步氧化成磷酸副产物：

$$H_3PO_3 + H_2O_2 = H_3PO_4 + H_2O。 \quad (10)$$

这样，就得到黄磷一步法无氯水合制备亚磷酸（黄磷→亚磷酸）反应原理。

2）　亚磷酸制备一步法与两步法优劣比较

黄磷一步法和两步法制备亚磷酸对比如图4所示。

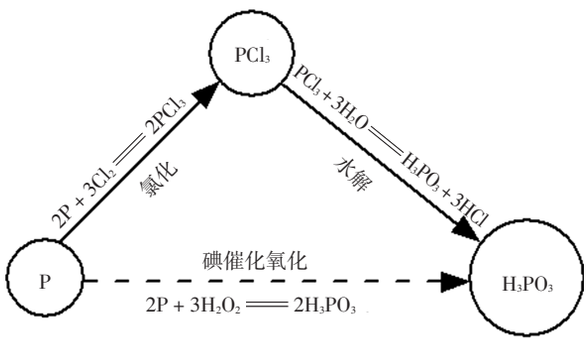


图4　一步法和两步法制备亚磷酸比较

Fig. 4　Comparison of one-step and two-step methods for the preparation of phosphorous acid

目前两步法制备亚磷酸主要存在问题：①两步反应都属于强放热反应，过程比较危险，需要严格遵守工艺规程，小心谨慎操作；②两步反应都有氯参与，第一步需要的原料氯气及第二步副产的盐酸，导致现场环境恶劣、设备腐蚀严重；③原子经济性差，氯在两步反应中的一进一出仅是满足合成上的需要，并未进入产品，而是与氢结合形成3倍量盐酸副产物，且其利用难以平衡。

新工艺一步法制备亚磷酸：①流程简短，比目前两步法省去了一步反应；②无氯工艺，氧化剂为过氧化氢，环境友好、绿色环保；③原子经济性好，所有原子都进入产品，理论上没有副产物。

综上，黄磷一步法制备亚磷酸符合化学反应原理，技术上可行且具有创新性。

2.2　经济可行性分析

黄磷一步法制备亚磷酸需要的主要原料有黄磷、过氧化氢及单质碘（催化量）3种，目前黄磷价格在21 000元/t左右，质量分数27.5%过氧化氢价格在700元/t左右。单质碘虽然价格昂贵，但加入量只占投磷量的0.2%，基本不影响原料成本。

经粗略计算，生产亚磷酸1 t原料成本在9 500元左右，目前三氯化磷工艺亚磷酸价格在12 000元/t以上。因此，黄磷一步法制备亚磷酸经济上是可行的。

2.3　原料来源

目前云天化集团有限责任公司（简称云天化集团）拥有黄磷生产装置和过氧化氢生产装置，3种主要原料有2种可实现自给，能充分保障原料来源稳定。

2.4 安全环保

根据2.1节技术可行性分析，黄磷一步法制备亚磷酸新工艺比目前黄磷两步法具有突出的安全性且绿色环保。

综上所述，黄磷一步法制备亚磷酸新工艺技术可行、经济合理、原料来源稳定及安全环保，值得研究开发。

3 实验部分

3.1 主要实验原料

（1）黄磷，取自云天化集团下属云南天耀化工有限公司，规格达到工业黄磷国家标准GB/T 7816—2018中一等品指标要求。

（2）过氧化氢，化学纯试剂，国药集团化学试剂有限公司，规格达到化学试剂30%过氧化氢国家标准GB/T 6684—2002中化学纯指标要求。

（3）单质碘，化学纯试剂，国药集团化学试剂有限公司，规格达到国家标准GB/T 675—2011中化学纯指标要求。

（4）亚磷酸，分析纯试剂，国药集团化学试剂有限公司，规格达到工业亚磷酸化工行业标准HG/T 2520—2023中优等品指标要求。

（5）磷酸，分析纯试剂，国药集团化学试剂有限公司，规格达到化学试剂磷酸国家标准GB/T 1282—2013中分析纯指标要求。

（6）氢氧化钾，分析纯试剂，国药集团化学试剂有限公司，规格达到化学试剂氢氧化钾国家标准GB/T 2306—2008中分析纯指标要求。

3.2 主要仪器设备

（1）1 kW调压电子万用炉，型号DL-1，北京市永光明医疗仪器有限公司。

（2）欧洲之星IKA-WERKE搅拌机，转速50～2 000 r/min，德国IKA公司。

（3）JJ-1000型精密电子天平，最大量程1 000 g，常熟市双杰测试仪器厂。

（4）10 L超声波清洗器，型号AS10200BT，功率300 W，频率40 kHz，天津奥特塞恩斯仪器有限公司。

（5）高精度低温恒温槽，型号GDH-3020，宁波新芝生物科技股份有限公司。

（6）SHZ-D循环水式真空泵，最大真空度0.1 MPa，河南巩义市英峪豫华仪器厂。

（7）超导傅里叶变换核磁共振仪，AVANCE 800 MHz，瑞士Bruker公司。

（8）其他，四氟搅拌桨、烧杯、烧瓶、恒压滴液漏斗、铁架台、温度计、移液枪、核磁管等。

3.3 分析方法

根据实验原理推断，黄磷一步法制备亚磷酸得到的反应产物主要是亚磷酸H_3PO_3（+3价磷），少量磷酸H_3PO_4（+5价磷）。由于存在不同价态磷的化合物，经检索相关文献[16-17]，选用磷谱^{31}P NMR检测不同价态磷的化合物种类及其比例关系是相对可靠的分析方法。

仪器条件：磷谱^{31}P NMR在中国科学院昆明植物研究所800 MHz超导核磁共振仪（瑞士Bruker公司）上进行，样品加入重水D_2O匀场及锁场，磷酸H_3PO_4为化学位移δ零点并规定其积分值为1。

采用分析纯试剂亚磷酸和磷酸，依次按摩尔比9∶1及亚磷酸质量分数15%配制水溶液，先后经磷谱^{31}P NMR检测多次，亚磷酸和磷酸摩尔比偏低约10%且偏差几乎一致，符合磷谱^{31}P NMR半定量仪器分析误差要求，从而验证了选用磷谱^{31}P NMR检测黄磷一步法制备亚磷酸得到的反应产物是相对可靠的分析方法。同时，从谱图上获得亚磷酸和磷酸的峰形、出峰位置（化学位移10^{-6}）及偶合裂分等波谱数据，为后续试验样品谱图解析提供归属依据。

亚磷酸H_3PO_3，二重尖峰，出峰位置（化学位移）：5.88×10^{-6}、3.81×10^{-6}，偶合常数670 Hz。

磷酸H_3PO_4，单尖峰，出峰位置（化学位移）：0。

3.4 实验装置

黄磷一步法制备亚磷酸实验装置如图5所示。

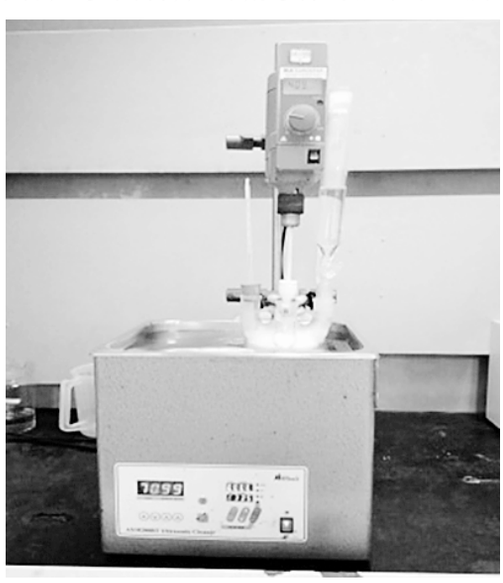


图5　黄磷一步法制备亚磷酸实验装置

Fig. 5　Experimental device for one-step preparation of phosphorous acid from yellow phosphorus

实验装置主要由 500 mL 四口圆底烧瓶、搅拌器及搅拌桨、恒压滴液漏斗、温度计、10 L超声波清洗器及铁架台组成。四口圆底烧瓶中间颈口插入四氟搅拌桨与搅拌器相连，左边颈口插入温度计监测反应过程温度变化，右边颈口插入恒压滴液漏斗用于滴入过氧化氢，前面颈口敞开与大气相通以逸出黄磷烟气。四口圆底烧瓶浸入50 ℃左右水浴的超声波清洗器中，浸入深度与烧瓶内物料液面齐平。

反应初期需要向超声波清洗器中加入50 ℃左右的热水，以确保烧瓶中的黄磷处于液态。待黄磷在超声波作用下被分散成极细液滴而活化发生放热反应，温度会上升。此时需要密切观察温度变化情况，可通过控制过氧化氢滴加速度来稳定反应温度，避免因温度快速升高致使反应液外溢。

若发生反应液外溢，迅速停滴过氧化氢及关闭超声波，直接向烧瓶中加入适量冷水快速降温。之后，需要妥善处理从烧瓶中溢出进入超声波清洗器中含被分散成极细液滴黄磷的反应液。

3.5 实验条件

根据黄磷一步法制备亚磷酸反应原理，过氧化氢宜以理论量加入，过量会造成亚磷酸进一步被氧化成磷酸，从而降低亚磷酸的选择性；不足会造成黄磷反应不完。因此，选取30%过氧化氢与黄磷质量比为5.5。

黄磷密度比水大且不溶于水，加热至45 ℃左右变成液态黄磷，与水形成互不相溶的磷相和水相。在充分搅拌下持续加载超声波，利用其分散乳化功能使磷相和水相融为一体形成相对稳定的均相体系，从而大大提高反应效率且使黄磷反应完全成为可能。

水磷比基本不影响亚磷酸的选择性。但水磷比过低容易使黄磷液滴露出水面着火燃烧，过高使得到的亚磷酸溶液浓度偏稀。经实验，水磷质量比选择8.5合适。

搅拌转速一般不会影响亚磷酸的选择性。对于易聚拢收缩的膏状液态黄磷，经实验，搅拌转速选择350 ~ 400 r/min合适。

这样，影响亚磷酸选择性的因素主要是单质碘加入量、反应温度及反应时间，以这3个因素进行条件实验，结果如表4所示。

表4 亚磷酸制备条件实验结果

Table 4 Experimental results of preparation conditions for phosphorous acid

实验	m(黄磷)/g	m(单质碘)/g	反应温度/℃	反应时间/h	是否超声	结果
1	20	0.04	80	2.0	不超声	黄磷转化率约17%,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比2.53
2	20	0.04	80	2.0	超声	黄磷反应完全,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比5.68
3	20	0	60	2.0	超声	不加碘,黄磷几乎不反应
4	20	0.02	60	2.0	超声	黄磷反应不完,转化率约42%
5	20	0.04	60	2.0	超声	黄磷反应完全,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比9.14
6	20	0.08	60	2.0	超声	黄磷反应完全,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比8.57
7	20	0.04	60	1.5	超声	黄磷反应完全,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比10.75
8	20	0.04	70	1.5	超声	黄磷反应完全,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比9.06
9	20	0.04	80	1.5	超声	黄磷反应完全,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比7.39
10	20	0.04	60	3.0	超声	黄磷反应完全,反应液中亚磷酸与磷酸摩尔比6.11

3.6 结果与讨论

实验1、2的结果显示，在单质碘添加量、反应温度、反应时间等条件相同的情况下，若不加载超声波，黄磷转化率很低（不到20%），而加入超声波诱导黄磷氧化反应，则反应完全。这是因为超声波具有极强的空穴极化作用，该作用强化了微观局部的传质和传热，较好地促进了黄磷催化氧化反应。因此，对于黄磷催化氧化制备亚磷酸的反应，要在较短时间获得较好的转化率，应该加载超声波进行诱导。

实验3至6的结果显示，在反应温度、反应时间、超声等条件相同的情况下，反应过程不加单质碘时，过氧化氢难以直接氧化黄磷，反应程度很小。逐步增加单质碘添加量，黄磷转化率明显提高。当单质碘添加量达到0.2%（以与黄磷质量比计）时，黄磷转化率100%，亚磷酸选择性达到90%；继续增加单质碘添加量，亚磷酸选择性反而略有下降。这是因为在一定的反应条件下，单质碘对磷的卤化反应、三碘化磷水解反应及碘化氢（氢碘酸）的氧化反应速度较快，在给定的反应时间

内，已经能够满足反应速度的微观需要，单质碘添加量在一定范围内（如0.1%～1.0%）并不线性影响宏观的转化率和选择性，所以亚磷酸选择性难以进一步提高。因此，对于过氧化氢体系单质碘催化剂而言，应该尽可能选择较少的添加量，并经实验确定合适添加量为0.2%。

实验7、8、9的结果显示，在单质碘添加量、反应时间、超声等条件相同情况下，随着反应温度升高，亚磷酸的选择性出现明显下降。这是因为随着反应温度升高，产物中亚磷酸更易于氧化成磷酸，所以选择性下降。因此，对于亚磷酸选择性而言，应该尽可能选择较低的反应温度，并经实验确定合适的反应温度为60～70 ℃。

实验7、10的结果显示，在单质碘添加量、反应温度、超声等条件相同情况下，随着反应时间延长，亚磷酸选择性出现明显下降。这是因为随着反应时间延长，产物中亚磷酸逐渐被氧化成磷酸的机会增大，所以选择性下降。因此，对于亚磷酸选择性而言，应该尽可能选择较短的反应时间，并经实验确定合适的反应时间为1.5～2.0 h。

通过条件实验，得到黄磷一步法制备亚磷酸合适的工艺条件：m(水)/m(黄磷)=8.5，m(30%过氧化氢)/m(黄磷)=5.5，m(单质碘)/m(黄磷)=0.002，反应温度60～70 ℃，反应时间1.5～2.0 h，搅拌转速350～400 r/min。

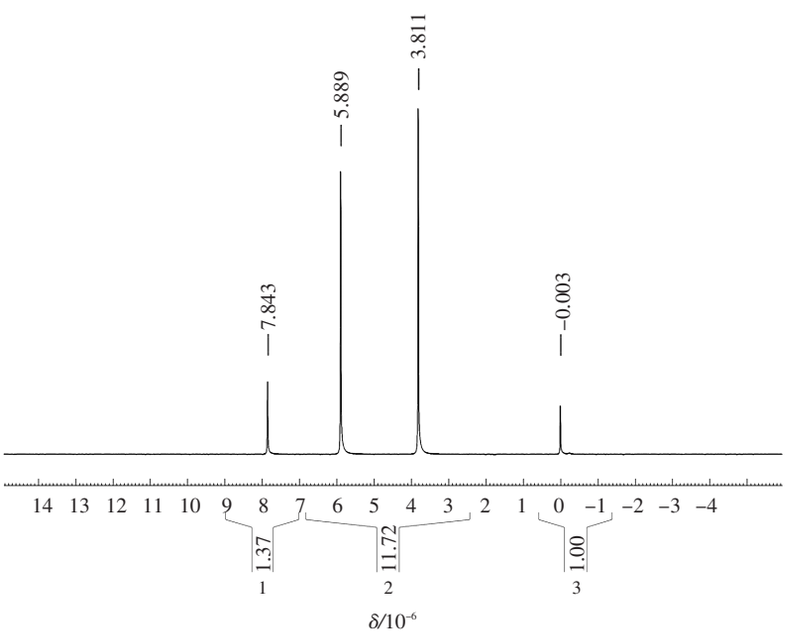


图6　实验样品磷谱^{31}P NMR谱图

Fig. 6　Experimental sample phosphorus spectrum ^{31}P NMR

在上述工艺条件下进行制备实验，反应结束得到黄褐色清亮透明强酸性水溶液，黄磷反应完全，取样经磷谱^{31}P NMR检测得到如图6所示谱图。

由图6可知，从左至右（低场至高场）存在3组峰，分别标记为1、2、3。与亚磷酸及磷酸波谱数据对照，可知峰2对应的化合物是亚磷酸，峰3对应的化合物是磷酸。根据过氧化物氧化黄磷反应机制[18-19]、亚磷酸互变异构现象[20]及有机波谱学理论分析，可确定峰1对应的化合物是另一种三角锥结构（活泼型）的亚磷酸P(OH)$_3$。至此，3组峰都一一得到归属。同时，从谱图上得到亚磷酸与磷酸积分比为11.72，即亚磷酸与磷酸摩尔比为11.72。

4　结论

黄磷一步法制备亚磷酸为云南云天化股份有限公司首创的专有技术，拥有完全自主知识产权（ZL 202110453239.4）。比目前黄磷两步法制备亚磷酸工艺具有技术创新性，对推动亚磷酸制备技术进步具有积极意义。

（1）获得黄磷一步法制备亚磷酸工艺条件：m(水)/m(黄磷)=8.5，m(30%过氧化氢)/m(黄磷)=5.5，m(单质碘)/m(黄磷)=0.002，反应温度60～70 ℃，反应时间1.5～2.0 h，搅拌转速350～400 r/min。

（2）黄磷一步法制备亚磷酸得到的亚磷酸水溶液w(H_3PO_3)在15%左右，其中亚磷酸与磷酸摩尔比不低于9，亚磷酸选择性高，黄磷反应完全。

（3）确立采用磷谱^{31}P NMR快速检测黄磷一步

法制备亚磷酸得到的反应产物，结果稳定可靠。

（4）可以直接在得到的亚磷酸水溶液中加入固体氢氧化钾中和、浓缩形成亚磷酸钾药肥产品。与现有市面上亚磷酸钾药肥产品（+3价磷）相比，该产品含+3及+5两种价态磷，即同时具有速效磷和长效磷的特色，体现出产品的差异化。

（5）通过浓缩、冷却结晶等手段从得到的亚磷酸水溶液中可成功分离出合格亚磷酸晶体，从而获得黄磷一步法制备亚磷酸完整技术。

致谢：该研究工作得到云南省创新引导与科技型企业培育计划专项经费支持，在此表示感谢！

[参考文献]

[1] 马丽娜.亚磷酸盐颜料的研究与开发[J].化工腐蚀与防护,1997(1):31-33.

[2] 冉清连,周骏宏,王玉林.亚磷酸盐防锈剂的研究进展[J].广州化工,2020,48(18):6-8.
RAN Q L, ZHOU J H, WANG Y L. Research progress of phosphite antirust agent[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(18):6-8.

[3] 赵占诗.亚磷酸二氢钾在农业中的应用及生产工艺[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(8):39-41,51.
ZHAO Z S. Agricultural application and production technology of potassium dihydrogen phosphite[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024,39(8):39-41,51.

[4] 李蕾,陈文利,吴莉,等.固体超强酸催化合成亚磷酸二甲酯[J].华中师范大学学报(自然科学版),2009,43(4):598-600.
LI L, CHEN W L, WU L, et al. Synthesis of dimethyl phosphite catalyzed by solid super acid[J]. Journal of Central China Normal University (Natural Science Edition), 2009,43(4):598-600.

[5] 胡艳芳,聂兆广,李志国,等.亚磷酸二丁酯合成工艺研究[J].科技信息,2011(31):28-29.
HU Y F, NIE Z G, LI Z G, et al. Study on synthesis technology of dibutyl phosphite[J]. Science & Technology Information, 2011(31): 28-29.

[6] 程时波,芮斌,向启联,等.亚磷酸法直接合成亚磷酸二辛酯的研究[J].当代化工,2011,40(8):789-791.
CHEN S B, RUI B, XIANG Q L, et al. Direct synthesis of dioctyl phosphite by using phosphorous acid[J]. Contemporary Chemical Industry, 2011,40(8):789-791.

[7] 肖晶,谢毓翔,韩立彪.亚磷酸作为还原剂参与的有机反应研究进展[J].有机化学,2024,44(12):3702-3712.
XIAO J, XIE Y X, HAN L B. Advances in organic reactions using phosphorous acid as reducing agent[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2024,44(12):3702-3712.

[8] 中华人民共和国工业和信息化部.工业亚磷酸:HG/T 2520—2023[S].北京:中国标准出版社,2023.

[9] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.工业亚磷酸:HG/T 2520—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

[10] 郭爱红,毕成良,梁培玉,等.亚磷酸工业生产方法的研究[J].天津化工,2005,19(5):36-37.
GUO A H, BI C L, LIANG P Y, et al. Study on the technical method of synthesizing phosphorous acid[J]. Tianjin Chemical Industry, 2005,19(5):36-37.

[11] 张海滨,沈书群,华鹏.利用亚磷酸二甲酯蒸馏残液副产亚磷酸生产工艺述评[J].化工中间体,2006(6):10-11.
ZHANG H B, SHEN S Q, HUA P. The production method of recover phosphorous acid from the residue of dimethyl phosphite[J]. Chemical Intermediate, 2006(6):10-11.

[12] 周逸潇,韩长秀,杨丽,等.亚磷酸钙工业废渣制取亚磷酸[J].化工环保,2011,31(3):256-259.
ZHOU Y X, HAN C X, YANG L, et al. Preparation of phosphorous acid from calcium phosphite industrial residue[J]. Environmental Protection of Chemical Industrial, 2011,31(3): 256-259.

[13] Monsanto Company. Process and apparatus for preparation of phosphorus oxyacids from elemental phosphorus: US6476256[P]. 2002-11-05.

[14] PLATOVA E V, BATYEVA E S, KURSHEVA L I, et al. Synthesis of phosphorous acid and its derivatives based on the reaction of elemental phosphorus (P_4) and aqueous solution of choline in the presence of the hydroxides of earth alkali metal[J]. Heteroatom Chemistry, 2008,19(5):517-519.

[15] KAGIROV R M, VOLOSHIN A V, RIZVANOV I K, et al. Activation and transformation of white phosphorus by palladium (Ⅱ) complexes[J]. Russian Chemical Bulletin, 2010,59(6): 1116-1118.

[16] 叶汝汉.含磷化合物核磁共振谱图的研究与应用[D].广州:广东工业大学,2011.
YE R H. Research and application of nuclear magnetic resonance spectroscopy of phosphorus containing compounds[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2011.

[17] 陈泳,潘文龙,叶汝汉,等.核磁共振磷谱技术简述及应用[J].广东化工,2018,45(20):93,83.
CHEN Y, PAN W L, YE R H, et al. The introduction and application of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance technology[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(20): 93,83.

[18] ABDREIMOVA R R, AKBAEVA D N, POLIMBETOVA G S. Oxidation of white phosphorus by peroxides in water[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017,91(10):1873-1876.

[19] AKBAYEVA D N, FAISOVA F K, ABDREIMOVA R R, et al. Oxidation of white phosphorus by peroxides in aqueous and alcoholic solutions: mechanistic aspects and catalytic studies[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 267(1): 181-193.

[20] 冉隆文.精细磷化工技术[M].2版.北京:化学工业出版社,2014,99-113.