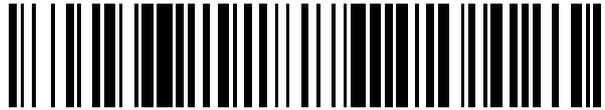


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 105**

51 Int. Cl.:

C01B 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2008 E 08854237 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2217529**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de P₄O₆**

30 Prioridad:

28.11.2007 EP 07121760

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.06.2013

73 Titular/es:

**STRAITMARK HOLDING AG (100.0%)
BUNDESPLATZ 1
6300 ZUG, CH**

72 Inventor/es:

SCHIPPER, WILLEM J.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 409 105 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de P_4O_6

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de óxido de fósforo (III) con la fórmula empírica P_4O_6 , realizada por la reacción de fósforo y oxígeno en la que el producto de reacción obtenida está en forma esencialmente pura y adicionalmente, a un producto que contiene P_4O_6 de pureza alta que puede elaborarse por este procedimiento por este procedimiento y es adecuado como un material básico, término que incluye su uso como un material de partida, materia prima e intermedio, en la elaboración de compuestos de fósforo (III), una clase de productos químicos industrialmente importantes. El término " P_4O_6 " como se usa en el presente documento se desea para abarcar todas las fórmulas usadas convencionalmente para óxidos de fósforo (III) como P_2O_3 (trióxido de fósforo).

P_4O_6 no se ha preparado anteriormente en una escala comercial y aunque ya se ha propuesto no se ha usado comercialmente, por ejemplo como un material básico para la elaboración de compuestos de fósforo (III) orgánicos. En lugar de usar P_4O_6 como una materia prima, tales productos químicos se han elaborado usualmente empezando a partir de tricloruro de fósforo (PCl_3). Sin embargo, la aplicación de PCl_3 tiene diversas desventajas. Ello requiere el uso de una gran cantidad de cloro para reaccionar con el fósforo blanco. PCl_3 contiene solamente el 22,7 por ciento en peso de fósforo y además, los intermedios y productos finales a elaborarse a partir de PCl_3 , usualmente no contienen cloro. Consecuentemente el cloro se libera en forma de cantidades considerables de subproductos no deseados, incluyendo a menudo ácido clorhídrico, para separarse en etapas de procedimientos complejas y caras. Las circunstancias locales pueden permitir venta como subproducto de valor bajo, pero el desecho es necesario en muchos casos.

Alternativamente a PCl_3 , ácido fosforoso, H_3PO_3 , se puede usar como el material básico en un número de procedimientos de producción, permitiendo así parte de los efectos adversos asociados con PCl_3 . Sin embargo, H_3PO_3 se elabora también comercialmente a partir de PCl_3 , por hidrólisis, lo que implica que aparecerán las desventajas asociadas con la presencia de cloro, solamente en una fase diferente en la cadena de producción. Además, H_3PO_3 tiene el inconveniente de mostrar una reactividad marcadamente diferente comparada con PCl_3 .

El uso de su anhídrido correspondiente, P_4O_6 , no mostraría dichas desventajas que permitirían usarlo como tal material básico en un intervalo más amplio de química. Adicionalmente, su contenido en fósforo es marcadamente más alto que aquel de PCl_3 o H_3PO_3 , elaborándolos en la fuente más concentrada de fósforo trivalente y así sería el material básico más valioso y adecuado en síntesis química.

El procedimiento para fabricar P_4O_6 se lleva a cabo comúnmente por reacción directa de fósforo blanco y oxígeno en cantidades estequiométricas. La mezcla de reacción se generó en una llama que sin enfriamiento puede alcanzar temperaturas de hasta 6000 °K. Se sabe que P_4O_6 es inestable y se descompone a temperaturas por encima de 700 °K, formando óxidos indeseados de fósforo (óxidos de P(III/IV) mezclados y subóxidos de fósforo) y fósforos elementales. Por lo tanto, muchas propuestas se elaboran como para desactivar y enfriar la mezcla de reacción obtenida inmediata y efectivamente, para evitar descomposición y para obtener un producto de alto rendimiento y pureza.

El procedimiento para fabricar P_4O_6 como se describe en el documento DD 216516 A1 comprende etapas de combinar los reactivos, fósforos evaporados y una mezcla de oxígeno-gas inerte, en una boquilla de mezcla. La reacción tiene lugar en un reactor que genera una mezcla de óxidos de fósforo a una temperatura entre 2000 y 6000 °K dependiendo de la cantidad de gas inerte usado. La mezcla de reacción atraviesa el reactor después de un tiempo de residencia muy corto que no excede de 0,005 segundos. La mezcla de reacción se enfría rápidamente a partir de ese intervalo de temperatura por debajo de 300 °K en tres etapas evitando la descomposición de la mezcla de reacción. En una primera etapa de enfriamiento el producto de reacción se enfría rápidamente desde ese intervalo de temperaturas hasta una temperatura entre 1600-1200 °K aplicando enfriamiento indirecto. Esa primera etapa de enfriamiento se lleva a cabo en un reactor a una velocidad de $0,1 * 10^6$ a $10 * 10^6$ °Ks⁻¹. Después de abandonar el reactor la mezcla de reacción se enfría rápidamente adicionalmente en una segunda etapa de reacción inmediatamente después de la primera etapa de reacción. Por la presente se emplea la misma velocidad de enfriamiento alta según se usa en la primera etapa de enfriamiento, pero esta vez añadiendo grandes cantidades de gas inerte a la mezcla de reacción, a una temperatura de aproximadamente 700 °K. Finalmente en una tercera etapa de enfriamiento la mezcla de reacción se enfría y condensa a por debajo de 300 °K, por ejemplo añadiendo P_4O_6 líquido o mezcla de reacción líquida. La mezcla de reacción se purifica después, por ejemplo por destilación.

El procedimiento para fabricar P_4O_6 según se propone por el documento DD 292213 A5 usa el mismo principio que se menciona en el documento DD 216516 A1, haciendo reaccionar fósforo gaseoso y oxígeno en un reactor, pero usa etapas de enfriamiento modificadas. Primero, el enfriamiento indirecto disminuye la temperatura de la mezcla de reacción gaseosa a 1000-750 °K. En la segunda etapa de enfriamiento el producto de reacción se condensa añadiendo líquido P_4O_6 o mezcla de reacción líquida como refrigerante.

Además el documento DD 292637 A5 revela un procedimiento para fabricar P_4O_6 haciendo reaccionar fósforo y oxígeno en una mezcla con nitrógeno en una cámara de reacción tubular. El producto de reacción obtenido por este

procedimiento tiene un contenido inferior de óxidos de fósforo indeseados. Esto se logra usando un segmento tubular específicamente diseñado que tiene por objetivo mezclar la corriente gaseosa. Este segmento se sitúa entre la cámara de reacción tubular y una unidad desactivadora. La sección transversal interna del segmento tubular es más pequeña que la sección transversal interna de la cámara de reacción tubular. El producto de reacción que deja la cámara de reacción con una temperatura entre 2200 y 1600 °K se suministra dentro del segmento tubular. Debido a ese diseño específico del segmento tubular la temperatura del producto de reacción distribuida sobre la sección transversal del segmento tubular llega a ser más homogénea antes de que ello entre en la unidad de desactivación.

El procedimiento para fabricar P_4O_6 de la técnica anterior no conduce a un producto adecuado como un material básico para fabricar comercialmente compuestos de fósforo (III) orgánico, debido a que P_4O_6 no se obtiene en calidad suficiente, en vista de su contenido alto de fósforo elemental (P_4) disuelto en P_4O_6 . P_4O_6 es un líquido a temperatura ambiente y cuando se elabora de acuerdo con los procedimientos conocidos ello contiene fósforo elemental hasta la solubilidad máxima de ese subproducto. Tal contenido de fósforo elemental corresponde generalmente a su máximo grado de saturación y puede ser hasta el 10 por ciento (documento DD 116457 A1; documento DD 216465 A1). El documento DE 1172 241 B revela un procedimiento para fabricar P_4O_6 con un contenido en fósforo entre el 1 y el 10 % con un rendimiento muy bajo, inadecuado. Especialmente fósforo es una impureza muy difícil de eliminar por destilación debido a que su punto de ebullición y su presión de vapor están relativamente cerca de aquellos de P_4O_6 . Mientras que los procedimientos para fabricar P_4O_6 de la técnica anterior proponen diversos procedimientos para obtener óxido de fósforo del estado de oxidación +3 deseado con formación limitada de óxidos con diferentes estados de oxidación, no se ha revelado un procedimiento para reducir el contenido de fósforo elemental en el producto de reacción.

De acuerdo con lo anterior, el fósforo elemental permanece necesariamente en el P_4O_6 cuando se usa como un material básico en química derivada. Esto es de gran desventaja especialmente cuando se llevan a cabo las reacciones en medios acuosos o en medios polares diferentes. Esto conduce a la formación de una emulsión o suspensión de fósforo, debido a que P_4 no es soluble en medios polares. La aparición de una emulsión o suspensión tal plantea un reto de separación importante, ya que P_4 es tóxico y fitotóxico y así requiere inversiones amplias para asegurar su retirada y eliminación segura y fiable. La presencia de fósforo elemental reduce seriamente el potencial de aplicaciones económicas de P_4O_6 cuando se usan como el material básico.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención crear un procedimiento de producción para la elaboración de P_4O_6 que evite esas desventajas. Ello permitirá la síntesis de P_4O_6 en alto rendimiento y pureza excelente que quiere decir que P_4O_6 obtenido por el procedimiento de acuerdo con la invención estará esencialmente libre de fósforo elemental y adicionalmente, en una realización preferida, estará esencialmente libre de productos de oxidación no deseados de fósforo en los que los átomos de fósforo tienen un estado de oxidación más bajo o más alto de +3, proporcionando un producto que muestra propiedades cuando se usa como un material básico en reacciones químicas adicionales, especialmente cuando se usa para la elaboración de compuestos de fósforo (III) orgánicos.

Este objeto se logra por un procedimiento para la producción de un producto de reacción constituido esencialmente por P_4O_6 haciendo reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, con fósforo gaseoso o líquido en una relación molar de fósforo (P_4) a oxígeno (O_2) de 1:2,7 a 1:3,3 para generar el producto de reacción en una unidad de reacción, manteniendo el producto de reacción obtenido en dicha unidad de reacción a una temperatura promedio en el intervalo de 1600 y 2000 °K eliminando el calor creado por la reacción exotérmica de fósforo y oxígeno y manteniendo un tiempo de residencia de al menos 1 segundo del producto de reacción que atraviesa la unidad de reacción, dirigiendo después el producto de reacción a una o más unidades de desactivación donde se desactiva a una temperatura por debajo de 700 °K donde no tiene lugar ninguna descomposición esencial del producto de reacción. Las realizaciones preferidas del procedimiento se describen a continuación.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar P_4O_6 obtenido por reacción de fósforo y oxígeno en pureza alta y que esté esencialmente libre de óxidos fosforosos indeseados, distintos, mostrando así excelentes propiedades cuando se usa como un material básico en reacciones químicas adicionales, especialmente cuando se usa para la elaboración de compuestos de fósforo orgánico (III).

Este objeto se logra por P_4O_6 obtenible por el procedimiento de la invención y sus realizaciones preferidas y que comprende menos de 1,0 por ciento en peso de fósforo elemental. El producto consiste en P_4O_6 y comprende menos del 1,0 por ciento en peso, preferentemente el 0,5 por ciento en peso o menos de fósforo elemental. Se elabora preferentemente usando el procedimiento de la invención, especialmente por las realizaciones preferidas de este procedimiento según se describen anteriormente y muestra excelente pureza que lo hace valioso como el material básico en la formación de compuestos de fósforo (III). Después de la desactivación el producto de reacción contiene ya un contenido muy bajo de fósforo elemental y contiene 85 al 95 por ciento en peso, preferentemente 89 al 92 por ciento en peso de P_4O_6 . Otros subproductos distintos de fósforo que son esencialmente dichos óxidos de fósforo indeseados pueden retirarse fácilmente por procedimientos apropiados tales como destilación. Después de esa etapa de purificación el producto de reacción contiene preferentemente más del 99 por ciento en peso, en particular más del 99,5 por ciento en peso de P_4O_6 en base al peso total y muestra generalmente un contenido máximo de fósforo elemental de menos del 1,0 por ciento en peso, preferentemente del 0,5 por ciento en peso o menos. En condiciones óptimas del procedimiento según se describe en el presente documento, el contenido de fósforo elemental es incluso aproximadamente el 0,25 por ciento en peso o menos. El contenido de fósforo elemental se

mide por RMN de ^{31}P .

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se hacen pasar oxígeno o una mezcla de oxígeno y un gas inerte como nitrógeno y fósforo líquido o gaseoso dentro de una unidad de reacción donde se combinan y reaccionan inmediatamente entre sí en una reacción exotérmica fuerte que genera el producto de reacción. Las cantidades de ambos reactivos se ajustan para estar cerca o para corresponder esencialmente a las cantidades estequiométricas teóricas de P_4O_6 , lo que quiere decir la relación molar de fósforo (P_4) a oxígeno (O_2) en el intervalo de 1:2,7 y 1:3,3. La unidad de reacción se enfría por procedimientos adecuados, preferentemente por extracción externa de calor, para mantener una temperatura promedio del producto de reacción dentro de la unidad de reacción entre 1600 y 2000 °K, preferentemente entre 1650 y 1850 °K.

Es una característica esencial del procedimiento de la invención que el producto de reacción se mantiene en dicho intervalo de temperaturas durante un cierto tiempo en la unidad de reacción. Sorprendentemente este procedimiento parece ser responsable del hecho de que el producto final no contenga esencialmente nada o contenga cantidades muy bajas de fósforos elementales. Un tiempo de residencia de aproximadamente 1 segundo conduciría ya al efecto de que se logre un contenido reducido de fósforo elemental dentro del producto final de menos del 1 por ciento en peso. Cuando se usa un tiempo de residencia de 1 segundo o más, por ejemplo entre 1 y 8 segundos, el rendimiento de P_4O_6 alcanzará un valor óptimo mientras que al mismo tiempo el fósforo elemental que queda está presente en una cantidad entre el 1 y el 0,5 por ciento en peso o menos. Eligiendo un tiempo de residencia de más de 8 segundos, preferentemente hasta 30 segundos estará presente un contenido del 0,5 por ciento en peso o menos, preferentemente menos del 0,25 por ciento en peso de fósforo elemental en el producto final y el rendimiento de P_4O_6 es también muy alto. Los valores de porcentaje en peso de fósforo elemental están relacionados con el peso total del producto de reacción final después de retirar subproductos no deseados principalmente en forma de otros óxidos de fósforo. Un tiempo de residencia de más de aproximadamente 40, especialmente de más de aproximadamente 60 segundos no conduce a mejora esencial adicional alguna con respecto al contenido del fósforo elemental en el producto final. En el procedimiento se emplea un tiempo de residencia como se revela en el presente documento en combinación con la temperatura promedio específica de 1600 a 2000 °K al mismo tiempo. Cuando se usa una temperatura promedio dentro del intervalo de 1650 a 1850 °K en combinación con un tiempo de residencia como se menciona anteriormente, el producto de reacción resultante muestra un contenido bajo específico de fósforo elemental y se obtiene con alto rendimiento y pureza.

El tiempo de residencia expresa como de rápido se mueve el producto de reacción a través del volumen de la unidad de reactor y expresa el tiempo promedio que el producto de reacción gasta en la unidad de reactor. Como se sabe generalmente el tiempo de residencia se define como que es el cociente del volumen de reactor dividido por el caudal volumétrico. Esto quiere decir que el tiempo de residencia se puede ajustar poniendo la velocidad de flujo volumétrica del producto de reacción en relación con el volumen usado de la unidad de reacción. El caudal volumétrico se define como el volumen del producto de reacción que pasa a través de la unidad de reactor por unidad de tiempo.

El producto de reacción se hace pasar después desde la unidad de reacción a una unidad de desactivación donde se enfría rápidamente, preferentemente en una etapa, a temperaturas donde no tiene lugar ninguna descomposición esencial de P_4O_6 por debajo de 700 °K. Tal desactivación se lleva a cabo preferentemente añadiendo producto de reacción líquido ya desactivado, producido preferentemente por el mismo procedimiento, y/o añadiendo P_4O_6 líquido final obtenido como refrigerante para el producto de reacción. Opcionalmente el producto se enfría en dicha etapa de desactivación o en un etapa de desactivación separada tras desactivar a temperaturas que permiten manejo y/o procesamiento fácil, que pueden estar generalmente por debajo de 350 °K.

Para uso adicional del producto de reacción como un material básico para producir productos de fósforo (III) orgánicos, es aconsejable purificar el producto de reacción refrigerado y condensado por ejemplo por destilación para retirar subproductos indeseados que comprenden principalmente óxidos de fósforo de un estado de oxidación más bajo o más alto de +3. El producto de reacción destilado contiene más del 99 por ciento en peso de P_4O_6 .

La disposición adecuada para llevar a cabo el procedimiento de la invención de fabricar P_4O_6 por la reacción de fósforo y oxígeno comprende una unidad de reacción donde los reaccionantes se combinan y se hacen reaccionar entre sí en una zona de reacción y ello comprende adicionalmente una unidad de desactivación conectada con una o más salidas de dicha unidad de reacción. Corriente abajo se pueden disponer una o más unidades de desactivación para completar enfriamiento del producto de reacción. El volumen de la unidad de reacción se diseña para asegurar el tiempo de residencia apropiado en relación al flujo volumétrico deseado del producto de reacción. La unidad de reacción comprende adicionalmente medios para enfriar la unidad de reacción externa y/o internamente para eliminar la energía generada por el procedimiento de reacción y mantener la temperatura requerida. La unidad de reacción puede tener una forma apropiada tal como una cámara cilíndrica o un recipiente cilíndrico o cualquier otra forma apropiada. La unidad de reacción comprende adicionalmente medios para hacer pasar los reactivos implicados en el procedimiento por separado o conjuntamente dentro de la zona de reacción dentro de la unidad de reacción, medios que pueden tener la forma de tuberías o tubos. Cuando ambos reactivos se combinan o entran en contacto unos con otros en la zona de reacción, reaccionan espontáneamente entre sí. La reacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, combinando los pasos de ambos reactivos en el agujero de una boquilla. La unidad de reacción comprende adicionalmente al menos una salida por la que el producto de reacción

vaporoso se transfiere a la unidad de desactivación. Todos los elementos y unidades están hechos de material adecuado para llevar a cabo el procedimiento.

El siguiente Ejemplo demuestra, sin limitación el alcance de la invención reivindicada, una realización preferida del procedimiento.

5 **Ejemplo**

- Una corriente de 4,05 moles de fósforo blanco (P_4) por hora se suministra continuamente en un evaporador y se evapora a 770 °K a una presión atmosférica. La corriente resultante se suministra a la cámara de un reactor de volumen de 7800 ml. Se introduce una corriente continua de gas oxígeno, 12,3 moles por hora (como O_2) en el mismo reactor. Estos parámetros de reacción corresponden a un tiempo de residencia de 24 segundos en el reactor.
- 10 La cámara del reactor se mantiene a una temperatura de 1750 °K extrayendo el exceso de calor de la reacción por las paredes de la cámara de reacción por medio de enfriamiento externo, indirecto. El producto de reacción que deja la cámara de reactor en su salida se pone en contacto después con una corriente de 20 l/h de producto de reacción líquido, condensado anteriormente, obtenido a partir de experimentos anteriores llevados a cabo sometidos a los mismos parámetros, circulando a 317 °K. El producto de reacción se enfría a temperaturas del líquido recirculante.
- 15 El experimento se detiene después de 60 minutos. El producto de reacción se somete a una destilación simple separándolo de impurezas de alto punto de ebullición. Después de condensación, se encuentran 812 g de producto de reacción recién formado, lo que quiere decir que esta cantidad no incluye el material añadido como refrigerante. RMN de ^{31}P demuestra que el material está compuesto de 98,9 % en peso de P_4O_6 , 0,1 % en peso de P_4 y 1,0 % en peso de óxidos más altos mezclados $P_4O_{7,8,9}$, así como de P_4O_{10} . El rendimiento de P_4O_6 es del 90 % en base a la
- 20 cantidad de P_4 usado que es un valor excelente y el contenido de fósforo elemental es extremadamente bajo.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un procedimiento de producción de P_4O_6 haciendo reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, con fósforo gaseoso o líquido en una relación molar de fósforo (P_4) a oxígeno (O_2) de 1:2,7 a 1:3,3 para generar el producto de reacción en una unidad de reacción, manteniendo el producto de reacción obtenido en dicha unidad de reacción a una temperatura promedio en el intervalo de 1600 y 2000 °K eliminando el calor creado por la reacción exotérmica de fósforo y oxígeno y manteniendo un tiempo de residencia de al menos 1 segundo del producto de reacción que atraviesa la unidad de reacción, dirigiendo después el producto de reacción a una o más unidades de desactivación donde se desactiva a una temperatura por debajo de 700 °K.
- 10 **2.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto de reacción comprende del 85 al 95 % en peso de P_4O_6 .
- 3.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el tiempo de residencia es entre 1 y 60 segundos.
- 4.** El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tiempo de residencia es al menos 8 segundos.
- 15 **5.** El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tiempo de residencia se mantiene ajustando el caudal volumétrico del producto de reacción que atraviesa la unidad de reacción al volumen de la unidad de reacción.
- 6.** El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura del producto de reacción en esta unidad se mantiene a una temperatura entre 1650 a 1850 °K.
- 20 **7.** El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción se desactiva a temperatura por debajo de 350 °K.
- 8.** El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la desactivación se lleva a cabo añadiendo producto de reacción líquido o P_4O_6 líquido como un refrigerante para el producto de reacción a ser desactivado.
- 25 **9.** El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción se purifica de subproductos.
- 10.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los subproductos son óxidos de fósforo no deseados.
- 30 **11.** El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 en el que el producto de reacción purificado comprende más del 99 % en peso de P_4O_6 .
- 12.** P_4O_6 , obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y que comprende menos del 1,0 por ciento en peso de fósforo elemental.