

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 499 394**

51 Int. Cl.:

C01B 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2009** **E 09748803 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2346781**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de P₄O₆ con rendimiento alto**

30 Prioridad:

12.11.2008 EP 08168898

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

29.09.2014

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 2 499 394 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 con rendimiento alto

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de óxido de fósforo (III) con la fórmula empírica P_4O_6 , fabricado mediante la reacción entre fósforo y oxígeno, en el que el producto de reacción se obtiene con un rendimiento elevado en forma esencialmente pura. Por tanto, forma un excelente "material básico" (término que cuando se usa en el presente documento siempre incluirá su uso como material de partida, materia prima e intermedio) en la fabricación de compuestos de fósforo orgánico (III), una clase industrialmente importante de sustancias químicas. Con el término " P_4O_6 " como se usa en el presente documento se pretende abarcar todas las fórmulas usadas convencionalmente para los óxidos de fósforo (III) como P_2O_3 (trióxido de fósforo).

10 El P_4O_6 no se ha preparado anteriormente a escala comercial y, aunque ya se ha propuesto, no se ha usado comercialmente como, por ejemplo, material básico para la fabricación de compuestos de fósforo orgánico (III). En lugar de usar P_4O_6 como materia prima, dichas sustancias químicas normalmente se fabrican a partir de tricloruro de fósforo (PCl_3). No obstante, la aplicación de PCl_3 tiene varias desventajas. Requiere el uso de una gran cantidad de cloro para reaccionar con fósforo blanco. El PCl_3 contiene únicamente 22,7 por ciento en peso de fósforo y, además, los intermedios y productos finales fabricados a partir de PCl_3 , normalmente no contienen cloruro. En consecuencia se libera cloro en forma de cantidades considerables de subproductos indeseados, incluyendo, a menudo, ácido clorhídrico, que se van a separar en etapas de procesamiento complejas y caras. Las circunstancias locales pueden permitir la venta como subproducto de bajo valor, pero en muchos casos es necesaria su eliminación.

20 Como alternativa al PCl_3 se puede usar ácido fosforoso, H_3PO_3 , como material básico en una serie de procedimientos de producción, de modo que se evita parte de los efectos adversos asociados con el PCl_3 . No obstante, el H_3PO_3 también se fabrica comercialmente a partir de PCl_3 , mediante hidrólisis, lo que implica que seguirán existiendo las desventajas asociadas con la presencia de cloro solo que en una etapa diferente en la cadena de producción. Además, el H_3PO_3 tiene el inconveniente de mostrar una reactividad marcadamente diferente en comparación con el PCl_3 .

25 El uso de su anhídrido correspondiente, P_4O_6 , no mostraría dichas desventajas, lo que permitiría su uso como dicho material básico en un espectro más amplio de la química. Adicionalmente, su contenido en fósforo es marcadamente mayor que el del PCl_3 o H_3PO_3 , lo que lo convierte en una fuente más concentrada de fósforo trivalente y, por tanto, sería el material básico más valioso y adecuado en la síntesis química.

30 Los procedimientos divulgados para fabricar P_4O_6 se llevan a cabo habitualmente mediante reacción directa entre fósforo blanco y oxígeno en cantidades estequiométricas. La mezcla de reacción se genera en una llama que, sin enfriar, puede alcanzar temperaturas de hasta 5.727 °C. Se sabe que el P_4O_6 es inestable y se descompone a temperaturas superiores a 427 °C, formando óxidos de fósforo indeseados (en particular, óxidos de P(III/V) mixtos y subóxidos de fósforo) y fósforo elemental. Por tanto, se han realizado muchas propuestas sobre cómo inactivar y enfriar la mezcla de reacción obtenida inmediatamente y de forma eficaz para evitar la descomposición y obtener un producto de alto rendimiento y pureza adecuado como material básico en la fabricación de compuestos de fósforo (III) comercialmente importantes.

35 El procedimiento para fabricar P_4O_6 como se describe en el documento DD 216516 A 1 comprende las etapas de combinar los reactantes, fósforo evaporado y una mezcla de gas inerte-oxígeno, en una boquilla de mezclado. La reacción se produce en un reactor que genera una mezcla de óxidos de fósforo a una temperatura de entre 1.727 y 5.727° C dependiendo de la cantidad de gas inerte usado. La mezcla de reacción atraviesa el reactor después de un tiempo de residencia muy corto no superior a 0,005 segundos. Dado que P_4O_6 es inestable en el intervalo de temperaturas entre 1.227 y 427 °C, la mezcla de reacción se mantiene en el reactor a una temperatura de 1.327 a 927 °C únicamente durante un tiempo muy corto y después se enfría rápidamente a por debajo de 427 °C y, por último, hasta 27 °C, lo que se traduce en tres etapas que evitan la descomposición de la mezcla de reacción. En una primera etapa de refrigeración, el producto de la reacción se enfría rápidamente en el reactor y sale del reactor con una temperatura entre 1327 y 927 °C añadiendo una cantidad adecuada de gas inerte en el reactor y enfriando adicionalmente la pared del reactor con, por ejemplo, agua. Dicha primera etapa de refrigeración se lleva a cabo en un reactor a una velocidad de $0,1 \cdot 10^6$ a $10 \cdot 10^6$ °Cs⁻¹. Después de dejar el reactor, la mezcla de reacción se enfría rápidamente en una segunda etapa de refrigeración inmediatamente después de la primera etapa de refrigeración. Por la presente se usa la misma velocidad de refrigeración alta que la usada en la primera etapa de refrigeración, preferentemente añadiendo grandes cantidades de gas inerte a la mezcla de reacción, enfriando hasta una temperatura de aproximadamente 427 °C. Por último, en una tercera etapa de refrigeración, la mezcla de reacción se enfría indirectamente y se condensa a menos de 27 °C. Opcionalmente, durante la última etapa de refrigeración se añade P_4O_6 líquido o la mezcla de reacción líquida para formar una película líquida en la parte interior de la pared del medio de refrigeración para evitar la condensación de los subproductos y, tiene como resultado, la formación de escamas y la obstrucción de la superficie interna del medio de refrigeración. A continuación, la mezcla de reacción se purifica mediante, por ejemplo, destilación. Como se indica en los ejemplos 2 y 3 de esta publicación, de acuerdo con la cual se añade P_4O_6 líquido o mezcla de reacción líquida a la mezcla de reacción en la tercera etapa de

refrigeración, el rendimiento es únicamente del 80,8% y 75,9 %, respectivamente, de P_4O_6 en base al peso del fósforo usado. Por tanto, este procedimiento generalmente no es adecuado para fabricar P_4O_6 con rendimientos de interés comercial.

5 El procedimiento de fabricación de P_4O_6 propuesto en el documento DD 292213 A5 usa el mismo principio que se ha mencionado en el documento DD 216516 A1, haciendo reaccionar el fósforo gaseoso y el oxígeno en un reactor, pero usa etapas de refrigeración modificadas. En primer lugar, la refrigeración directa disminuye la temperatura de la mezcla de reacción gaseosa hasta 727 - 477 °C. En la siguiente etapa de refrigeración, el producto de reacción se condensa mediante refrigeración externa con agua y, adicionalmente, añadiendo P_4O_6 líquido o la mezcla de reacción líquida como refrigerante y se forma una película líquida sobre la superficie interna del medio de refrigeración, de modo que se evita la condensación de los subproductos, la formación de escamas y la obstrucción de dicha superficie interna del medio de refrigeración. El rendimiento de P_4O_6 en base al fósforo usado es de aproximadamente 85%, lo que significa que no ha mejorado esencialmente en comparación con el procedimiento del documento DD 216516 A1.

15 Asimismo, el documento DD 292637 A5 divulga un procedimiento para la fabricación de P_4O_6 haciendo reaccionar el fósforo y el oxígeno en una mezcla con nitrógeno en una cámara de reacción tubular con el objeto de que el producto de reacción obtenido mediante este procedimiento tenga un contenido menor de óxidos de fósforo indeseados. Para este fin se usa un segmento tubular específicamente diseñado dirigido a la mezcla de la corriente de gas. Este segmento se coloca entre la cámara de reacción tubular y una unidad de inactivación. La sección transversal interna del segmento tubular es menor que la sección transversal interna de la cámara de reacción tubular. La cámara de reacción se enfría externamente con agua y el producto de reacción que sale de la cámara de reacción con una temperatura entre 1.927 y 1.327 °C se introduce en el segmento tubular que se enfría externamente con aire. Debido a dicho diseño específico del segmento tubular, la temperatura del producto de reacción distribuido por la sección transversal del segmento tubular se hará más homogénea antes de que entre en la unidad de inactivación. Después de enfriar la mezcla de reacción hasta una temperatura de 727 a 477 °C, en la siguiente etapa de refrigeración la mezcla de reacción se enfría adicionalmente externamente con agua y también internamente añadiendo P_4O_6 líquido y/o la mezcla de reacción líquida, preferentemente sobre la superficie interna del medio de refrigeración, de modo que el refrigeración de la mezcla de reacción hasta una temperatura de, preferentemente, menos de 327 °C. Después, se aplica refrigeración adicional en la siguiente etapa de inactivación. Dicha etapa de inactivación usa de nuevo P_4O_6 líquido o mezcla de reacción líquida y se reduce la formación de escamas de los subproductos en la pared interna del medio de refrigeración e inactivación, pero, de nuevo, obviamente no conduce a un mejor rendimiento de P_4O_6 en base al fósforo usado. Es aproximadamente un 85%, lo que significa que no es esencialmente más alto que los obtenidos con el procedimiento descrito en los documentos DD 216516 A1 y DD 292213 A5.

35 Los rendimientos de aproximadamente el 85% o menos significan que el producto de reacción contiene una cantidad alta de subproductos indeseados de diferentes óxidos de fósforo y una cantidad significativa de fósforo elemental, lo que supone un reto en lo referente a la separación y eliminación. Es posible separar los subproductos de la corriente de productos mediante técnicas conocidas habitualmente, pero el valor comercial de estos sólidos es limitado. Aplicándolos en la química de derivados, tal como sometiendo el material a hidrólisis o alcoholisis, conducirá a una mezcla de derivados basados en P(III) y P(V) que tiene varias desventajas comerciales en comparación con los derivados análogos formados por óxido de P (III) u óxido de P (V) puros.

40 Asimismo, se ve que la fracción formada por subóxidos de fósforo que no es reactivo en condiciones de reacción normales para dicha química de derivados. Por ejemplo, en la hidrólisis y alcoholisis solo se ve que reaccionan los óxidos de P (III/V) mixtos. Los subóxidos son inertes en las condiciones aplicadas y permanecen como una suspensión en el producto final. Esto supone un reto de separación, un problema de eliminación y una disminución del rendimiento (en base a fósforo). Por tanto, se ve que la aparición de una cantidad significativa de estos subproductos indeseados tiene una influencia negativa sobre la economía de los procedimientos de P_4O_6 conocidos, hasta un 20% del fósforo se pierde en una corriente de poco o nulo valor comercial.

45 Adicionalmente, los procedimientos para fabricar P_4O_6 de la técnica anterior no conducen a un producto adecuado como material básico para fabricar comercialmente compuestos de fósforo orgánico (III), dado que no se obtiene P_4O_6 con suficiente calidad, en vista de su elevado contenido en fósforo elemental (P_4) disuelto en P_4O_6 . El P_4O_6 es líquido a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura ambiente y cuando se fabrica de acuerdo con los procedimientos conocidos contiene fósforo elemental hasta su solubilidad máxima en P_4O_6 . Dicho contenido de fósforo elemental puede ser de hasta un 10 por ciento, como se menciona en los documentos DD 116457 A1 y DD 216465 A1. El documento DE 1172 241 B divulga un procedimiento para fabricar P_4O_6 con un contenido en fósforo de entre 1 y 10%, pero el rendimiento de P_4O_6 es muy bajo. Especialmente, el fósforo es una impureza difícil de eliminar mediante destilación porque su punto de ebullición y la presión de vapor son relativamente cercanos a las del P_4O_6 . Aunque los procesos para fabricar el P_4O_6 de la técnica anterior proponen varios procedimientos para obtener óxido de fósforo del estado de oxidación +3 con una formación limitada de óxidos con diferentes estados de

oxidación, no se ha divulgado un procedimiento para reducir el contenido en fósforo elemental en el producto de reacción.

De acuerdo con lo anterior, el fósforo elemental necesariamente permanece en el P_4O_6 cuando se usa como material básico en la química de derivados. Esto es una gran desventaja, especialmente cuando las reacciones se llevan a cabo en medios acuosos o, de otro modo, polares. Esto conduce a la formación de una emulsión o suspensión de fósforo, porque el P_4 tiene una solubilidad mala en medios polares. La aparición de dicha emulsión o suspensión implica un importante reto de separación, ya que el P_4 es tóxico y pirofórico y, por tanto, requiere extensas inversiones para garantizar su retirada y eliminación segura y fiable. La presencia de fósforo elemental reduce seriamente el potencial de las aplicaciones económicas de P_4O_6 .

Por consiguiente, es un objeto de la invención hallar un procedimiento de fabricación de P_4O_6 que evite estas desventajas de los procedimientos descritos en la técnica anterior, lo que significa que permite la síntesis de P_4O_6 con rendimientos más elevados y reduce o elimina la cantidad de subproductos que aparecen en los procedimientos conocidos.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar el P_4O_6 obtenido mediante la reacción de fósforo y oxígeno con una pureza elevada y esencialmente libre de subproductos tales como óxidos de P(III/V) mixtos, subóxidos de fósforo y fósforo elemental, de modo que muestra excelentes propiedades cuando se usa como material básico en reacciones químicas adicionales, especialmente cuando se usa para la fabricación de compuestos de fósforo (III) orgánicos y para crear un procedimiento de producción para la fabricación de P_4O_6 de dicha elevada calidad.

Estos objetos se consiguen sorprendentemente mediante un procedimiento para la producción de un producto de reacción que consiste esencialmente en P_4O_6 haciendo reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno en un gas inerte, con fósforo gaseoso o líquido en una reacción exotérmica en una unidad de reacción que mantiene una temperatura promedio en el intervalo de 1.227 a 1.927 °C en dicha unidad de reacción adecuada para generar el producto de reacción, eliminando el calor creado mediante la reacción exotérmica introduciendo P_4O_6 y/o subproductos obtenidos en las reacciones anteriores o del procedimiento en marcha en la unidad de reacción, inactivando después el producto de reacción generado en una o más unidades de inactivación hasta una temperatura menor inferior a 427 °C, donde no se produce una descomposición esencial del producto de reacción, y separando al menos parte del P_4O_6 del producto de reacción obtenido después de la inactivación.

El procedimiento para la producción de un producto de reacción que consiste esencialmente en P_4O_6 se realiza del siguiente modo. En primer lugar, se hace reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno con un gas inerte tal como nitrógeno, con fósforo gaseoso o líquido en cantidades esencialmente estequiométricas para formar P_4O_6 en una unidad de reacción que genera el producto de reacción en dicha unidad de reacción. El calor creado por la reacción exotérmica de fósforo y oxígeno en la unidad de reacción se elimina para mantener la reacción en dicha unidad de reacción a una temperatura promedio inferior a 1.927 °C y por encima de 1.227 °C que generalmente es adecuada para generar el producto de reacción. La eliminación del calor se consigue añadiendo P_4O_6 o subproductos, tales como los obtenidos en las reacciones anteriores al producir el producto de reacción o como un reciclado del procedimiento actual, y/o añadiendo una mezcla de P_4O_6 y dichos subproductos en la unidad de reacción. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente las cantidades adecuadas de P_4O_6 y para los subproductos que deben introducirse en la unidad de reacción para controlar el refrigeración del producto de reacción en la unidad de reacción y dependen de, por ejemplo, los parámetros del procedimiento y la unidad de reacción. Dichos subproductos consisten en general en óxidos mixtos de P^+ and P^{5+} , así como en estados de oxidación del fósforo inferiores a +3. La adición de estos productos se puede realizar, preferentemente, reciclando estos materiales obtenidos mediante el procedimiento en ejecución; y/o en un procedimiento llevado a cabo anteriormente, después de la inactivación, por ejemplo añadiendo P_4O_6 por separado de los subproductos y/o el residuo resultante consistente en subproductos después de la separación de P_4O_6 .

A esto le sigue la inactivación del producto de reacción en una o más unidades de inactivación hasta una temperatura inferior, en las que no se produce una descomposición esencial de los productos de reacción.

Las cantidades de los reactantes fósforo y oxígeno se ajustan para que estén próximos o correspondan esencialmente a las cantidades estequiométricas teóricas de P_4O_6 , lo que significa que la proporción molar entre fósforo (P_4) y oxígeno (O_2) debería estar, generalmente, en el intervalo de 1:2,7 y 1:3,3. El P_4O_6 y los subproductos que consisten principalmente en óxidos de P(III/V) superiores mixtos y subóxidos de fósforo, o una mezcla de P_4O_6 y dichos subproductos, a añadir como refrigerante a la unidad de reacción, normalmente se obtienen de ejecuciones previas del procedimiento y/o del procedimiento en ejecución, de modo que se reciclan subproductos indeseados, y se ve que tienen una proporción molar entre P_4 y O_2 similar.

Preferentemente, la unidad de reacción se enfría para mantener una temperatura promedio del producto de reacción dentro de la unidad de reacción entre 1.327 y 1.727 °C, en particular entre 1.377 y 1.577 °C.

Después, el producto de reacción se pasa de la unidad de reacción a una o más unidades de inactivación cuando se enfría rápidamente, preferentemente en una etapa, a temperaturas a las que no se produce una descomposición esencial del P_4O_6 . Generalmente, dicha temperatura es inferior a 427 °C. Dicha inactivación se puede llevar a cabo realizando el producto de reacción por medios de refrigeración de modo que se crea una refrigeración interna y/o externa. Preferentemente se lleva a cabo añadiendo el producto de reacción, preferentemente en forma líquida ya inactivada, producida preferentemente mediante el mismo procedimiento, y/o añadiendo al producto de reacción final de P_4O_6 líquido más o menos purificado como refrigerante. Opcionalmente, el producto se enfría en dicha etapa de inactivación, o en una etapa de refrigeración separada tras la inactivación, hasta temperaturas que permitan una fácil manipulación y/o procesamiento del producto de reacción condensado, lo que significa por debajo del punto de ebullición del P_4O_6 , preferentemente por debajo de 77 °C.

En una realización concreta se proporciona un procedimiento para la producción de un producto de reacción que consiste en, esencialmente, P_4O_6 haciendo reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, con fósforo gaseoso o líquido en una proporción molar entre el fósforo (P_4) y el oxígeno (O_2) en el intervalo de 1:2,7 a 1:3,3 en una reacción exotérmica en una unidad de reacción manteniendo una temperatura promedio en el intervalo de 1.227 a 1.927 °C en dicha unidad de reacción adecuada para generar el producto de reacción, eliminando el calor creado mediante la reacción exotérmica introduciendo P_4O_6 y/o los subproductos obtenidos en las reacciones anteriores o en el procedimiento en ejecución en la unidad de reacción, en la que el tiempo de residencia del producto de reacción en la unidad de reacción es de al menos 0,5 segundos, inactivando después el producto de reacción generado en una o más unidades de inactivación hasta una temperatura inferior a 427 °C, en las que no se produce una descomposición esencial del producto de reacción, y separando al menos parte del P_4O_6 del producto de reacción obtenido tras la inactivación.

Para el uso posterior del producto de reacción como material básico para producir sustancias químicas de fósforo (III) orgánico y permitir la reutilización de los subproductos en la unidad de reacción, es aconsejable purificar el producto de reacción enfriado y condensado mediante, por ejemplo, destilación, separando P_4O_6 de los subproductos sólidos y de mayor punto de ebullición. El producto purificado, preferentemente destilado, contiene al menos 96, preferentemente al menos 97, especialmente 99 o más, por ciento en peso de P_4O_6 .

Después de la inactivación, al menos parte de P_4O_6 se separa del producto de reacción obtenido después de la inactivación mediante cualquier procedimiento conocido en la técnica para separar líquidos de una mezcla con productos sólidos, preferentemente mediante destilación. El residuo restante de los subproductos, que es parcialmente sólido a temperatura ambiente, por lo que dicho residuo también se denomina "sólidos" y consiste principalmente en óxidos sólidos de P(III/IV) y subóxidos de fósforo obtenidos mediante dicha etapa de separación, o una fracción de los mismos que contiene dichos subproductos sólidos y también una fracción más o menos significativa de P_4O_6 , se introduce en la unidad de reacción en la que se evaporan y descomponen bajo la influencia de calor generado en la unidad de reacción mediante la reacción de reactantes dosificados recientes, y participan de nuevo en la reacción, de modo que se mejora el rendimiento del procedimiento.

Como un efecto ventajoso adicional, los subproductos introducidos en la zona de reacción eliminan al menos parte del calor creado por la reacción exotérmica del fósforo y el oxígeno. La evaporación o sublimación y la descomposición de los subproductos debido al calor generado por la unidad de reacción proporcionan un efecto refrigerante considerable de los contenidos de la unidad reactor. Debido a la naturaleza exotérmica del procedimiento que origina de la reacción de oxígeno y fósforo dosificados recientemente, los requisitos de refrigeración del procedimiento para mantenerlo a la temperatura de funcionamiento deseada son considerables. La dosis de la corriente de subproductos se puede ajustar y generalmente basta para aliviar la necesidad de cualquier refrigeración externa y/o interna adicional, lo que convierte al aparato en menos complicado y costoso.

Dicha corriente de sólidos introducida en la unidad de reacción consiste completamente en subproductos sólidos no deseados obtenidos después corriente abajo en el procedimiento o en una mezcla, por ejemplo en forma de una suspensión espesa, de los sólidos indeseados y una determinada cantidad de P_4O_6 . Al formar dicha suspensión espesa, generalmente el P_4O_6 no se separa completamente de los sólidos contenidos en la mezcla de reacción después de la inactivación y el residuo se vuelve a introducir en el reactor como una mezcla/suspensión espesa de los subproductos sólidos distribuidos en el producto líquido P_4O_6 . Esta realización preferida también elimina la necesidad de separar completamente los sólidos como una corriente secundaria seca del producto inactivado. En su lugar, basta con un espesante, que se puede conseguir mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica.

Usando una cantidad de P_4O_6 junto con los subproductos sólidos en una mezcla tiene la ventaja adicional de que los constituyentes de los sólidos de los subproductos se hacen disponibles para la reacción con más facilidad, lo que permite una dosificación más fácil de los sólidos en el reactor en comparación con la dosificación de únicamente sólidos, pero el objeto más importante es realizar una acción de refrigeración sobre los contenidos de la unidad de reacción, preferentemente en cantidades que mantienen estos en la unidad de reacción a la temperatura de

funcionamiento deseada, preferentemente sin ninguna refrigeración externa y/o interna adicional. No obstante, en caso necesario se puede enfriar o calentar por otros medios.

5 Con el fin de cumplir los requisitos de refrigeración de la unidad de reacción más o menos completamente y de alcanzar y mantener la temperatura de funcionamiento, preferentemente sin ninguna refrigeración externa y/o interna adicional, en una realización alternativa preferida del procedimiento, la masa de la corriente del residuo de los subproductos reciclados a la unidad de reacción, por ejemplo en forma de dicha suspensión espesa, se ajusta después, preferentemente mediante la adición a dicha mezcla de una cantidad controlada de P_4O_6 puro o impuro (que contiene, por ejemplo, impurezas de punto de ebullición más alto del procedimiento). Como alternativa, o
10 adicionalmente, se puede introducir en la unidad de reacción una corriente separada, por ejemplo de P_4O_6 puro o impuro adicional, para crear un efecto de refrigeración adicional.

En dichas alternativas preferidas del procedimiento, los subproductos sólidos, o la mezcla que contiene subproductos sólidos y P_4O_6 formando una suspensión espesa, se introducen de nuevo en la unidad reactiva en una corriente de producto P_4O_6 líquido, en la que la corriente proporciona el requisito de refrigeración completo de la unidad reactiva controlando la cantidad, la temperatura y la composición de dicha corriente, eliminando de este modo completamente la necesidad de cualquier refrigeración interna y/o externa activa por otros medios. La masa de la corriente, su temperatura de alimentación y el contenido de P_4O_6 en la corriente se pueden ajustar para cumplir los requisitos de refrigeración exactos de la unidad reactiva. Se prefiere ajustar el efecto refrigerador introduciendo dosis de P_4O_6 adicionales en dicha corriente, lo que se puede realizar mediante dosis directas en la unidad reactiva y/o añadiéndolo a la suspensión espesa de subproductos sólidos.

20 Aunque se prefiere que el residuo de subproductos (en particular en forma de dicha suspensión espesa) y opcionalmente junto con P_4O_6 puro o impuro adicional, se añade a la unidad de reacción junto con la corriente introducida recientemente de los reactantes fósforo y oxígeno, opcionalmente con un gas inerte, dicho residuo también se puede introducir en la unidad de reacción a través de una entrada distinta. El oxígeno, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, como nitrógeno, fósforo gaseoso o líquido, y una corriente que contiene dicho residuo de subproductos del procedimiento y opcionalmente P_4O_6 adicional se introducen en la unidad de reacción, en la que se combinan y en la que el fósforo y el oxígeno reaccionan inmediatamente entre sí en una reacción fuertemente exotérmica que genera el producto de la reacción.

El P_4O_6 resultante separado del producto de reacción después de la inactivación se obtiene con un rendimiento elevado en base a la cantidad de fósforo usado y muestra una pureza excelente, lo que lo convierte en valioso como material básico en la formación de compuestos de fósforo orgánico (III).
30

Sorprendentemente, aunque el residuo de subproductos separado de los componentes líquidos del producto de reacción después de la inactivación consiste en una mezcla de compuestos diferentes, la estequiometría global de dicha mezcla está en la proporción O:P requerida, o cerca de ella, para la producción de P_4O_6 . Por tanto, sorprendentemente se descubrió que los compuestos constituyentes, principalmente subóxidos de fósforo y óxidos de P(III) mixtos, cuando se añaden a la unidad de reacción se descomponen hasta una mezcla que es esencialmente idéntica a la mezcla de reacción obtenida cuando solo se usa una alimentación de fósforo y oxígeno (u, opcionalmente, una mezcla de oxígeno y nitrógeno), en la proporción estequiométrica requerida para formar P_4O_6 .
35

Otro objeto más de la invención es proporcionar el P_4O_6 obtenido mediante la reacción de fósforo y oxígeno en una pureza elevada estando esencialmente libre de fósforo elemental y de óxidos de fósforo indeseados, lo que muestra propiedades excelentes cuando se usan como material básico en reacciones químicas adicionales, especialmente cuando se usan para la fabricación de compuestos de fósforo orgánico (III).
40

Este objeto adicional se consigue, sorprendentemente, mediante una realización preferida del procedimiento, en el que la mezcla de reacción se mantiene durante un tiempo de residencia determinado de al menos 0,5 segundos dentro de la unidad de reacción y, preferentemente, cuando la temperatura de la unidad de reacción se mantiene dentro del intervalo preferido de 1.327 y 1.727 °C. Como efecto adicional, estas condiciones preferidas garantizar una evaporación completa, sublimación y disociación completas de la mezcla sólidos- P_4O_6 devuelta a la unidad de reacción. Un tiempo de residencia de aproximadamente 1 segundo ya conduciría al efecto de la consecución del efecto de que un contenido reducido de fósforo elemental dentro del producto final inferior a 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 contenido de fósforo elemental en la mezcla de reacción disminuye mucho y el rendimiento de P_4O_6 alcanzará un valor óptimo. El fósforo elemental restante está presente en el producto final en una cantidad entre 1 y 0,5 por ciento en peso. Además, dicho tiempo de residencia muestra el efecto ventajoso de que todo el material reciclado dosificado introducido en la unidad de reacción se transfiere en forma gaseosa o vaporosa y de que se descomponía completamente. Seleccionando un tiempo de residencia de más de 8 segundos, preferentemente de hasta 30 segundos, en el producto final habrá un contenido de 0,5 o menos, preferentemente menos de 0,25 por ciento en peso de fósforo elemental y el rendimiento de P_4O_6 es también muy alto. Un tiempo de residencia de más de aproximadamente 40, especialmente más de 60 segundos, no conduce a ninguna mejora adicional esencial con
55

respecto a la composición de los contenidos del reactor, que influye sobre el rendimiento y el contenido del fósforo elemental en el producto final. En el procedimiento se usa al mismo tiempo un tiempo de residencia como se divulga en el presente documento en combinación con la temperatura promedio específica de 1.327 y 1.727 °C.

5 El tiempo de residencia expresa lo rápido que se mueve el producto de reacción a través del volumen de la unidad reactiva y expresa el tiempo promedio que el producto de reacción pasa en la unidad reactiva. Como generalmente se conoce, el tiempo de residencia se define como el cociente del volumen del reactor dividido por el caudal volumétrico. Esto significa que el tiempo de residencia se podría ajustar afinando el caudal volumétrico 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 atraviesa la unidad reactiva por unidad de tiempo.

10 Al usar una temperatura promedio dentro del intervalo de 1.377 a 1.577 °C en combinación con un tiempo de residencia como se ha mencionado anteriormente y la separación y reciclado del fósforo indeseado que contiene subproductos de vuelta al reactor, el producto de reacción resultante se obtiene con un rendimiento y una pureza especialmente altos.

15 Después de dicha etapa de purificación, el producto de reacción contiene, preferentemente, más de 97, preferentemente más de 99, particularmente al menos 99,5 por ciento en peso de P_4O_6 en base al peso total, y muestra, generalmente, un contenido máximo de fósforo elemental inferior a 3,0, preferentemente inferior a 1,0, particularmente 0,5 o menos por ciento en peso. En condiciones óptimas del procedimiento como se ha descrito en el presente documento, el contenido de fósforo elemental es incluso de aproximadamente 0,25 por ciento en peso o menos. El contenido en fósforo elemental se mide mediante RMN de ^{31}P . El producto final muestra una pureza excelente, lo que lo hace valioso como material básico excelente en la síntesis de compuestos de fósforo (III) orgánico.

25 Una disposición adecuada para llevar a cabo el procedimiento de la invención de fabricar P_4O_6 mediante la reacción de fósforo y oxígeno comprende una unidad de reacción en la que los reactantes y la corriente o corrientes de reciclado se combinan y reaccionan entre sí en una zona de reacción. Además comprende una unidad de inactivación conectada a una o más salidas de dicha unidad de reacción, medios para separar al menos parte del P_4O_6 en forma pura del residuo de subproductos sólidos y medios para introducir el residuo y/o el P_4O_6 en la unidad de reacción. Corriente abajo se pueden disponer una o más unidades de refrigeración para completar la refrigeración del producto de reacción. En una realización preferida de la invención, el volumen de la unidad de reacción está diseñado para fijar el tiempo de residencia adecuado en relación con el caudal volumétrico previsto del producto de reacción. Aunque generalmente no es necesario, la unidad de reacción puede comprender además medios para refrigerar 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 cualquier forma adecuada, tal como una cámara o vaso cilíndrico o cualquier otra forma adecuada. La unidad de reacción comprende además medios para pasar los reactantes implicados en el procedimiento y la corriente de reciclado de los subproductos por separado o juntos en la zona de reacción dentro de la unidad de reacción, estos medios pueden tener la forma de conductos o tubos, lo que permite la dosificación dirigida o no dirigida de los reactantes y/o la corriente de subproductos a través de salidas dispuestas respectivamente. Cuando los reactantes fósforo y oxígeno se combinan o entran en contacto entre sí en la zona de reacción, espontáneamente reaccionan entre sí. La reacción se puede llevar a cabo mediante, por ejemplo, combinación de los pasos de ambos reactantes en el orificio de una boquilla. La dosificación de la corriente de reciclado y de una corriente de control de la temperatura opcional del P_4O_6 , purificado o no purificado se puede realizar junto con los reactantes frescos, o por separado. La unidad de reacción comprende además al menos una salida a través de la cual el producto de reacción vaporoso se transfiere a la unidad de inactivación. Todos los elementos y unidades están hechos de material adecuado para efectuar el procedimiento.

45 El ejemplo siguiente demuestra, sin limitar el alcance de la invención reivindicada, una realización preferida del procedimiento.

Ejemplo

50 Una corriente de 3,99 moles de fósforo (P_4) blanco por hora se introdujo de forma continua en un evaporador y se evapora a 497 °C a presión atmosférica. La corriente resultante se introdujo en la cámara de un reactor de un volumen de 7.800 ml. Una corriente continua de gas oxígeno, 12,0 moles por hora (como O_2) se introdujo en el mismo reactor. A través de una abertura separada en la parte superior del reactor, una corriente de 1.105 g/h de una suspensión espesa, obtenida en un experimento anterior, se dosificó en el reactor. La suspensión espesa consistía en 24 % en peso de óxidos y subóxidos de P sólidos superiores, 1% de P_4 y 75 % de P_4O_6 . La suspensión espesa se mantuvo a 30 °C antes de dosificar. Estos parámetros de reacción correspondían a un tiempo de residencia de 11 segundos en el reactor. Se observó que la cámara del reactor alcanzaba una temperatura de 1.507 °C sin refrigeración externa. El producto de reacción que sale de la cámara de reacción en su salida se puso en contacto después con una corriente de 50 l/h del producto de reacción líquido anterior condensado, obtenido de los experimentos anteriores realizados con los mismos parámetros, circulando a 44 °C. El producto de reacción se

condensó y se enfrió hasta las temperaturas del líquido recirculante, que se mantuvieron esencialmente a temperatura constante mediante refrigeración externa.

El experimento se detuvo después de 60 minutos.

- 5 El producto de reacción se sometió a una simple destilación para separarlo de las impurezas de alto punto de ebullición. Después de la condensación, se encontraron 875 g del producto de reacción recién formado, lo que significaba que esta cantidad no incluía el material añadido como refrigerante en el reactor o la inactivación. La RMN de ^{31}P demostró que el material estaba compuesto por 99,6 % en peso de P_4O_6 , 0,1 % en peso de P_4 y 0,3 % en peso de los óxidos superiores mixtos $\text{P}_4\text{O}_{7,8,9}$, así como P_4O_{10} . El rendimiento en P_4O_6 fue del 99,2 % en base a la cantidad de P_4 usado, que es un valor excelente, y el contenido de fósforo elemental fue extremadamente bajo.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un producto de reacción que consiste esencialmente en P_4O_6 haciendo reaccionar oxígeno, o una mezcla de oxígeno y un gas inerte, con fósforo gaseoso o líquido en una reacción exotérmica en una unidad de reacción que mantiene una temperatura promedio en el intervalo de 1.227 a 1.927 °C en dicha unidad de reacción adecuada para generar el producto de reacción, eliminando el calor creado por la reacción exotérmica introduciendo P_4O_6 y/o subproductos obtenidos de las reacciones anteriores o del procedimiento en ejecución en la unidad de reacción, inactivando después el producto de reacción generado en una o más unidades de inactivación hasta una temperatura menor inferior a 427 °C, en el que no se produce una descomposición esencial del producto de reacción, y separando al menos parte del P_4O_6 del producto de reacción obtenido después de la inactivación.
5
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una corriente de subproductos consistente en el residuo restante obtenido separando al menos parte de P_4O_6 del producto de reacción después de la inactivación, o una fracción del mismo, se introduce en la unidad de reacción de modo que se elimina el calor creado por la reacción exotérmica.
10
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la refrigeración del producto de reacción en la unidad de reacción se efectúa controlando la introducción de una corriente de P_4O_6 en la corriente de subproductos e introduciendo la corriente resultante en la unidad de reacción.
15
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la refrigeración del producto de reacción en la unidad de reacción se efectúa única o adicionalmente controlando la introducción de una corriente de P_4O_6 en la unidad de reacción.
20
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura del producto de reacción en la unidad de reacción se mantiene en una temperatura promedio en el intervalo de 1.327 a 1.727 °C.
25
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el producto de reacción se mantiene en la unidad de reacción durante un tiempo de residencia de al menos 0,5 segundos.
30
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el tiempo de residencia es de entre 1 y 60 segundos.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la proporción molar entre el fósforo (P_4) y el oxígeno (O_2) está en el intervalo de 1:2,7 a 1:3,3.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el producto de reacción es inactivado, o enfriado después de la inactivación, hasta una temperatura que permite una fácil manipulación y/o procesamiento del producto de reacción, que está por debajo del punto de ebullición de P_4O_6 .
10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el producto de reacción líquido y/o el P_4O_6 líquido se añade como refrigerante al producto de reacción a inactivar.
35