



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **251 259 A3**

4(51) C 07 F 9/38

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 F / 280 937 8

(22) 24.09.85

(45) 11.11.87

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, Wittenberg-Piesteritz, 4602, DD

(72) Dieckow, Heinz; Sinow, Dieter, Dipl.-Chem.; Teige, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen, welche als Wasserbehandlungsmittel zur Steinverhinderung, Korrosionsinhibierung und als Zusatzkomponente in Reinigungsmitteln große Bedeutung besitzen. Ziel und Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen, bei dem kein Formaldehyd im Reaktions- und Abprodukt enthalten ist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der bei der Reaktion von N-Verbindung, Formaldehyd und Phosphoriger Säure in wässriger Lösung bei Siedetemperatur entstehende formaldehydhaltige Brüden durch eine Absorptionsapparatur geleitet, in der als Absorptionslösung eine Lösung der N-Verbindung in wässriger Phosphoriger Säure, wie sie zur Herstellung der Aminomethylenphosphonsäure zur Anwendung kommt, im Gegenstrom zum formaldehydhaltigen Brüden geführt wird. Das am Kopf der Absorptionsapparatur austretende Gas/Dampf-Gemisch ist formaldehydfrei. Die aus der Absorptionsapparatur austretende Absorptionslösung wird zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäure eingesetzt.

### **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von Aminoethylenphosphonsäurelösungen durch Umsetzung von N-Verbindungen, Formaldehyd und Phosphoriger Säure in wäßriger Lösung bei Siedetemperatur, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den bei der Umsetzung entstehenden formaldehydhaltigen Brüden in einer Absorptionsapparatur im Gegenstrom mit einer wäßrigen Absorptionslösung intensiv in Kontakt bringt, wobei die Absorptionslösung die N-Verbindung und die Phosphorige Säure im stöchiometrischen Verhältnis entsprechend der herzustellenden Aminomethylenphosphonsäure enthält.
2. Verfahren zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Absorptionslösung nach dem Durchströmen der Absorptionsapparatur für die Herstellung der Aminomethylenphosphonsäurelösung genutzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei mehrstufiger kontinuierlicher Herstellung der Aminomethylenphosphonsäurelösungen, wobei jede Stufe mit einer Absorptionsapparatur versehen ist, die Absorptionslösung die einzelnen Absorptionsapparaturen nacheinander durchströmt.
4. Verfahren zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen nach Punkt 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Absorptionsapparaturen Kolonnen mit Füllkörpern und/oder Einbauten bekannter Bauart benutzt werden.

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen. Aminomethylenphosphonsäuren besitzen große Bedeutung als Wasserbehandlungsmittel zur Steinverhinderung und Korrosionsinhibieren sowie als Zusatzkomponente in Reinigungsmitteln.

### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, Aminoalkylenphosphonsäuren durch Umsetzung von Ammoniumsalzen oder Aminen mit Carbonylverbindungen und einer Phosphor(III)-Verbindung in wäßriger Lösung bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise Siedetemperatur, herzustellen. Als Phosphor(III)-Verbindung werden meist Phosphorige Säure (DE-AS 1.214.229) oder Phosphortrichlorid (GB-PS 1.142.294) verwendet. Weiterhin ist bekannt zur Herstellung von Aminotrialkylenphosphonsäuren an Stelle von Ammoniumsalzen Verbindungen einzusetzen, aus denen durch Hydrolyse Ammoniumionen entstehen, wie Säureamide und Säurenitrile (DE-PS 2.013.372; DD-PS 94.993).

Ein wesentliches Merkmal aller bekannten Verfahren ist die Einhaltung des stöchiometrischen Molverhältnisses von Stickstoff zu Carbonylverbindung, beispielsweise bei der Herstellung von Aminotrialkylenphosphonsäure von eins zu drei. Da die Umsetzung zu den Aminoalkylenphosphonsäuren nicht quantitativ abläuft, enthält die Reaktionslösung immer unumgesetzte Carbonylverbindung. Dies ist besonders nachteilig bei der Verwendung von Formaldehyd als Carbonylverbindung, da auf Grund der hohen Toxizität des Formaldehyds die direkte Verwendung der Reaktionslösungen, beispielsweise zur Inkrustationsverhinderung in Kühlwasserkreisläufen oder als Komponente in Reinigungsmitteln, nicht möglich ist. Die beschriebenen Verfahren lösen das Problem des Formaldehydgehaltes, indem die Reaktionsprodukte in bekannter Weise aufgearbeitet bzw. isoliert werden, wobei aber formaldehydhaltige Abprodukte entstehen, die Verwertungs- bzw. Entsorgungsprobleme darstellen.

### **Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäurelösungen, bei dem kein Formaldehyd im Reaktions- und Abprodukt enthalten ist.

### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von formaldehydfreien Aminomethylenphosphonsäurelösungen ohne Anfall von formaldehydhaltigen Abprodukten zu entwickeln. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der bei der Reaktion von N-Verbindung, Formaldehyd und Phosphoriger Säure in wäßriger Lösung bei Siedetemperatur entstehende formaldehydhaltige Brüden durch eine Absorptionsapparatur geleitet, in der als Absorptionslösung eine Lösung der N-Verbindung in wäßriger Phosphoriger Säure, wie sie zur Herstellung der Aminomethylenphosphonsäure zur Anwendung kommt, im Gegenstrom zum formaldehydhaltigen Brüden geführt wird. Überraschenderweise wurde gefunden, daß das am Kopf der Absorptionsapparatur austretende Gas/Dampf-Gemisch formaldehydfrei ist. Die aus der Absorptionsapparatur austretende Absorptionslösung wird erfindungsgemäß zur Herstellung von Aminomethylenphosphonsäure eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl für die diskontinuierliche als auch für die kontinuierliche Herstellung von Aminomethylenphosphonsäuren geeignet.

Bei der diskontinuierlichen Verfahrensweise ist die Absorptionsapparatur so gestaltet, daß die Absorptionslösung der Absorptionsapparatur oben aufgegeben und unten abgeführt wird, wobei sie in der Absorptionsapparatur im Gegenstrom zum formaldehydhaltigen Brüden geführt wird. Die kontinuierliche Herstellung kann in einem ein- oder mehrstufigen Prozeß erfolgen, wobei es sich am zweckmäßigsten erwiesen hat, den Prozeß zweistufig durchzuführen. Dabei besteht jede Stufe aus einem Reaktor und einer Absorptionsapparatur, die funktionell genau so konstruiert ist, wie beim diskontinuierlichen Prozeß. Die Absorptionslösung fließt kontinuierlich zunächst durch die Absorptionsapparatur der 1. Stufe und dann durch die Absorptionsapparatur der 2. Stufe. Nach dem Verlassen dieser Absorptionsapparatur wird die Absorptionslösung dem Reaktor der 1. Stufe zugeführt, in den gleichzeitig kontinuierlich Formaldehydlösung dosiert wird. Das Reaktionsgemisch durchströmt die Reaktoren in der Reihenfolge Stufe 1 und Stufe 2 und wird in beiden Reaktoren auf Siedetemperatur gehalten. Aus dem Reaktor der 2. Stufe wird kontinuierlich formaldehydfreie Aminomethylenphosphonsäurelösung abgezogen. Das am Kopf beider Absorptionsapparaturen austretende Gas/Dampf-Gemisch ist formaldehydfrei.

Als N-Verbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren können alle Ammoniumsalze, primären und sekundären Amine sowie Säureamide, die in wäßriger Phosphoriger Säure löslich sind, verwendet werden.

Als Absorptionsapparaturen können Kolonnen, wie Füllkörperkolonnen oder Kolonnen mit Einbauten, eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt folgende Vorteile:

1. Die erhaltenen Aminomethylenphosphonsäurelösungen sind formaldehydfrei und daher ohne Einschränkungen und ohne Isolierung der festen Verbindungen direkt einsetzbar, z. B. als Wasserbehandlungsmittel zur Steinverhinderung und Korrosionsinhibierung oder in flüssigen Reinigungsmitteln.
2. Es fallen keine formaldehydhaltigen Abprodukte, wie Abwasser oder Abluft, an.
3. Die Herstellung der Aminomethylenphosphonsäurelösungen läßt sich wärmetechnisch besser beherrschen, da bereits eine Vorreaktion in der vorgeschalteten Absorptionsapparatur stattgefunden hat.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

In einem Reaktor mit aufgesetzter Glockenbodenkolonne mit neun Böden, die am oberen Boden mit einem Flüssigkeitszulauf und am unteren Boden mit einem Flüssigkeitsablauf sowie mit einem nachgeschalteten absteigenden Kondensator und Destillatbehälter versehen ist, wird eine Lösung aus 319,5 kg Phosphoriger Säure und 39 kg Harnstoff in 137 l Wasser vorgelegt. Gleichzeitig werden die Kolonnenböden mit der wäßrigen Absorptionslösung, die 64,5% Phosphorige Säure und 7,9% Harnstoff enthält, befüllt. Anschließend wird der Reaktor erwärmt. Mit dem Erreichen der Siedetemperatur werden in einem Zeitraum von 3 Stunden 390 kg Formaldehydlösung (30%ig) in den Reaktor dosiert, dann wird eine weitere Stunde das Reaktionsgemisch am Siedepunkt gehalten. Während der gesamten Zeitdauer des Siedens wird dem oberen Kolonnenboden die Absorptionslösung mit der oben angegebenen Zusammensetzung in einer Menge von 40 l pro Stunde (insgesamt 160 l) zugeführt. Gleichzeitig fließen vom unteren Kolonnenboden insgesamt 235 l durch Brüdenkondensation verdünnte Absorptionslösung mit einer Temperatur von 95°C ab. Die mittlere Verweilzeit in der Kolonne beträgt 15 min. Die abfließende Lösung enthält 5,3% Formaldehyd, das aber bereits zu über 95% mit den in der Absorptionslösung enthaltenen Stoffen reagiert hat. Der nicht in der Kolonne kondensierte Brüden wird in dem absteigenden Kondensator kondensiert und im Destillatbehälter aufgefangen. Es fallen 65 l Destillat an.

Die im Reaktor erhaltene Aminotrimethylenphosphonsäurelösung enthält kein freies Formaldehyd; ebenfalls ist das Destillat formaldehydfrei.

Die durch Brüdenkondensation verdünnte Absorptionslösung wird nach Zugabe und Lösen von Phosphoriger Säure und Harnstoff im entsprechenden Mengenverhältnis auf die oben angegebenen Anfangskonzentrationen für eine erneute Charge genutzt.

##### Beispiel 2

Zwei Reaktoren mit je 0,2 m<sup>3</sup> Inhalt sind kaskadenförmig hintereinander angeordnet. Auf jedem Reaktor befindet sich eine Siebbodenkolonne mit einem Flüssigkeitszulauf am oberen Boden und einem Flüssigkeitsablauf am unteren Boden. Die Bodenzahl beträgt bei der Kolonne der 1. Stufe 10 und bei der Kolonne der 2. Stufe 5. Jeder Kolonne ist ein Kondensator und ein Destillatauffangbehälter nachgeschaltet.

Beide Reaktoren sind mit siedendem Reaktionsgemisch gefüllt. Die Siebbodenkolonne der 1. Stufe wird am oberen Boden mit einer wäßrigen Absorptionslösung, die 12% Ammoniumchlorid und 56% Phosphorige Säure enthält, in einer Menge von 80 Liter pro Stunde beschickt. Nach dem Verlassen dieser Kolonne durchströmt die Absorptionslösung die Siebbodenkolonne der 2. Stufe von oben nach unten und wird dann dem Reaktor der 1. Stufe zugeführt. Gleichzeitig werden in diesen Reaktor pro Stunde 16 Liter 37%ige Formaldehydlösung dosiert. Das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor der 1. Stufe fließt kontinuierlich in den Reaktor der 2. Stufe. Aus dem Reaktor der 2. Stufe fließen kontinuierlich pro Stunde 85 Liter formaldehydfreie Aminomethylenphosphonsäurelösung ab. Aus beiden Stufen zusammen fallen pro Stunde 11 Liter formaldehydfreies Destillat an.