

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146628 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 1200/79

(51) Int.Cl.⁸: C 07 F 9/142

(22) Indleveringsdag: 23 mar 1979

(41) Alm. tilgængelig: 25 sep 1979

(44) Fremlagt: 21 nov 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 24 mar 1978 FR 7809965

(71) Ansøger: *PHILAGRO; 69009 Lyon, FR.

(72) Opfinder: Andre *Bernard; FR, Andre *Disdier; FR, Michel *Royer; FR.

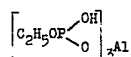
(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af aluminium-
monoethylphosphit

(57) Sammendrag:

1200-79

Fremstilling af aluminiummonoethylphosphit med formlen



ved en kontinuerlig proces, ved hvilken man går ud fra en sur, phosphitholdig blanding indeholdende mindst 70 mol-% diethylphosphit, forsæber og neutraliserer denne blanding ved hjælp af en uorganisk base ved en temperatur på 20 - 85°C og en pH-værdi på 4,0 - 8,5 kontinuerligt fjerner den dannede vandige opløsning af alkalimetallmonoethylphosphit, omsætter denne opløsning med en tilnærmelsesvis støkiometrisk mængde af et vandopløseligt aluminiumsalt ved en temperatur på 70 - 95°C og en pH-værdi på omkring 3,5 - 4,5, og kontinuerligt fjerner bundfaldet af aluminiummonoethylphosphit.

Denne proces kan udføres i stor målestok under anvendelse af relativt billige udgangsmaterialer.

DK 146628 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde af den i krav 1's indeldning angivne art til fremstilling af aluminiummonoethylphosphit, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

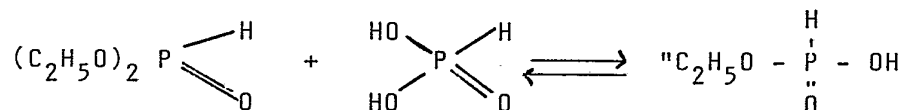
I fransk patentskrift nr. 2 288 463 beskrives aluminiummonoethylphosphit som tilhørende en gruppe af forbindelser, som i kraft af deres gode fungicide egenskaber er nyttige til beskyttelse af planter over for svampesygdomme. Det anføres i fransk patentskrift nr. 2 288 463, at forbindelsen kan fremstilles i tre adskilte trin: Det første trin består i en forsæbning af diethylphosphit med natriumhydroxid i en vand-alkohol-opløsning. I det andet trin fraskilles natriummonoethylphosphit ved destillation af alkohol og vand under reduceret tryk, og i det tredje trin omsættes natrium-derivatet med hydratiseret aluminiumnitrat, og det resulterende aluminiumderivat udfældes.

Den ovenfor beskrevne metode er behæftet med den ulempe, at de tre procestrin gennemføres diskontinuerligt, og selv om de relative udbytter er gode, er de opnåede mængder små (af størrelsesordenen nogle få gram), idet de beskrevne metoder er laboratorieeksperimenter. Endvidere er udgangsmaterialet diethylphosphit en relativt dyr forbindelse set fra et industrielt synspunkt, idet der kræves adskillige procestrin for at fraskille og rense forbindelsen. Imidlertid har aluminiummonoethylphosphit udvist en bemærkelsesværdig kombination af fysiske, kemiske og biologiske egenskaber, hvilket tillader forbindelsen at blive anvendt og markedsført i stor målestok som fungicid til beskyttelse af planter. Under disse betingelser er den ovenfor beskrevne fremstillingsmetode ikke længere egnet, hverken fra et teknisk eller et økonomisk synspunkt. Det har derfor været nødvendigt at udvikle en fremgangsmåde, som kan gen-

nemføres i stor målestok under anvendelse af mere økonomiske udgangsmaterialer. Med den foreliggende opfindelse tilvejebringes en sådan fremgangsmåde.

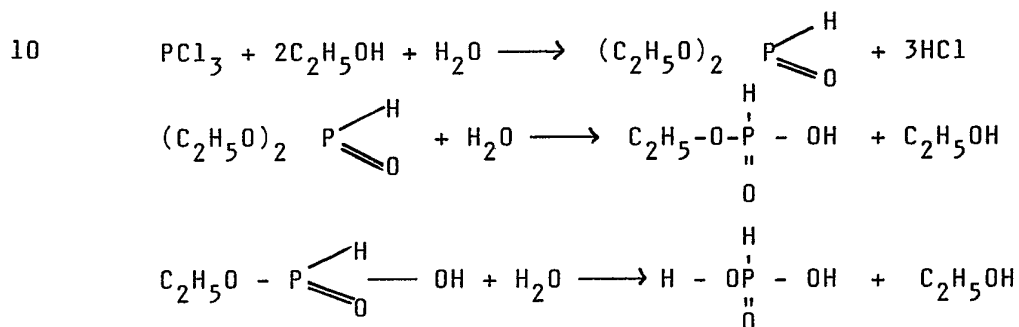
Som udgangsmateriale ved fremgangsmåden anvendes en blanding af phosphitter indeholdende mindst 70 mol-% diethylphosphit. Denne blanding af phosphitter kan foruden diethylphosphit indeholde monoethylphosphit og phosphorsyrning. Det indbyrdes forhold imellem disse forbindelser i blandingen er i det væsentlige en funktion af det maksimalt ønskede indhold af phosphorsyrning. Dette indhold betinger nemlig dannelsen af aluminiumphosphit, som er en uønsket urenhed, fordi det forringer udbyttet af det ønskede produkt og har en lav biologisk aktivitet sammenlignet med det tilsvarende monoethylphosphit. Af denne grund vil man normalt anvende blandinger af phosphitter, som har et så lavt indhold af phosphorsyrning som muligt. I praksis foretrækker man blandinger, der maksimalt indeholder 2 mol-% phosphorsyrning. I særdeleshed foretrækker man blandinger, der indeholder mindst 70 mol-% diethylphosphit, fra 1 - 25 mol-% monoethylphosphit og fra 0 - 2 mol-% phosphorsyrning.

Blandingen af phosphitter er et mere økonomisk udgangsmateriale end ren diethylphosphit, fordi den opnås samtidig med fremstillingen af sidstnævnte forbindelse. I praksis kan blandingen af phosphitter opnås på to måder: Den første metode består i at opvarme en blanding af diethylphosphit og phosphorsyrning, hvorved der sker en reaktion ifølge skemaet:

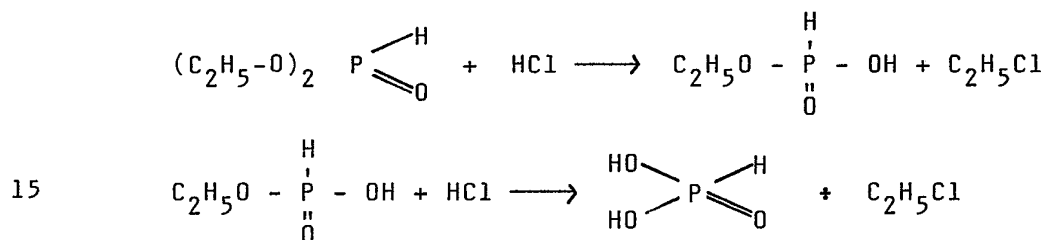


For at opnå den ønskede blanding er det nødvendigt at gå ud fra en binær blanding, der mindst indeholder 85 mol-% diethylphosphit og højst 15 mol-% phosphorsyrling, og at opvarme denne blanding til en temperatur på omkring 150°C.

- 5 Den anden metode, som er den mest fordelagtige, består i at omsætte phosphortrichlorid med ethanol og vand, idet den tilsatte vandmængde afhænger af renheden af den anvendte alkohol. Reaktionen er komplicerede og kan bedst forklares ved de følgende teoretiske reaktionsligninger:



På grund af dannelsen af saltsyre optræder følgende side-reaktioner:



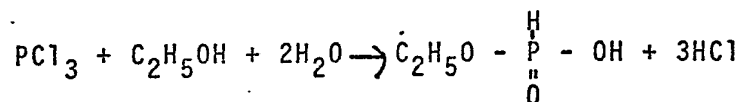
I praksis gennemføres reaktionen ved en temperatur på mellem 30 og 80°C, og reaktionstiden kan variere imellem nogle få minutter og en time.

- 20 Det fremgår klart af disse reaktionsskemaer, at saltsyre på afgørende måde ændrer blandingen af phosphitter. Blandingen i sig selv er imidlertid særdeles stabil. Som en

logisk konsekvens heraf har det derfor været foreslået at fjerne den dannede hydrogenchloridgas, men en fuldstændig fjernelse heraf kræver en speciel operation, som ikke kan integreres i en kontinuerlig procedure, hvilket
 5 skyldes det store gasvolumen, der hurtigt skal kunne fjernes. Det fordelagtige ved den foreliggende opfindelse er netop, at den tilvejebringer en kontinuerlig procedure, selv om der i proceduren, f.eks. i forbindelse med udgangsmaterialets fremstilling, indgår procestrin, der ikke umiddelbart egner sig til denne procedure.
 10

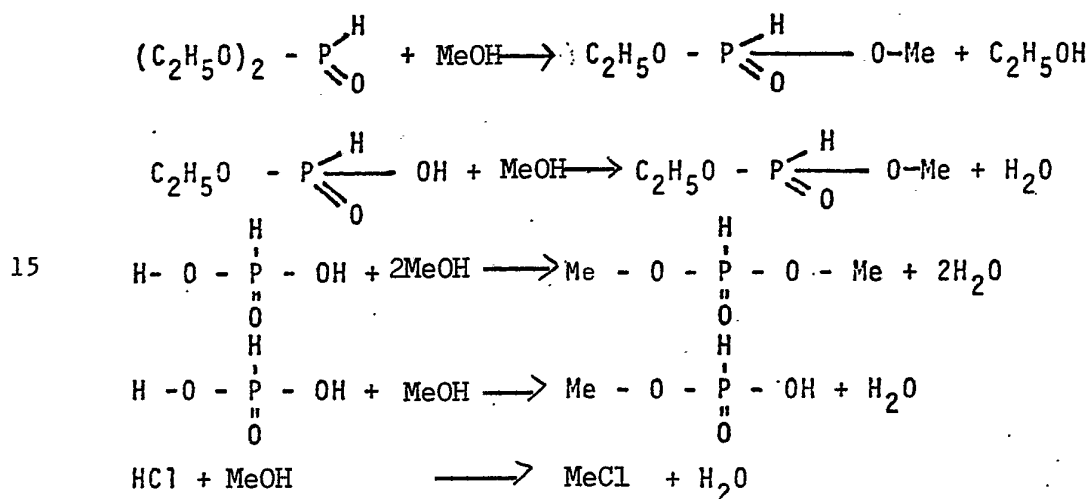
Saltsyren og ethylchloridet kan nemlig i det mindste delvis fjernes ved afgangning (specielt stripning) og/eller neutralisation. Hvis saltsyren fjernes på dette
 15 sted, kræver den følgende operation mindre mængder base. Når man ønsker at sikre et kontinuerligt procesforløb, er det i praksis en fordel, at fjernelsen kun er delvis og kan gennemføres på normal vis under de givne reaktionsbetingelser (temperatur). På det første procestrin indeholder mediet således stadigvæk saltsyre.

20 Anvendelsen af vand ved fremstillingen af fosphitblandingen indebærer visse fordele. For det første opnås en besparelse af udgangsmaterialerne (der kan anvendes mindre ren alkohol), for det andet nedsætter vandet dannelsen af ethylchlorid til fordel for dannelsen af saltsyre,
 25 som lettere kan fjernes, og for det tredje medvirker vandet til dannelsen af monoethylphosphit. Et overskud af vand kan imidlertid bevirke et overskud af monoethylphosphit, der overstiger det maksimalt ønskede indhold i udgangsmaterialet, ifølge reaktionsskemaet:



30 Af denne grund anvender man i praksis vand-alkoholblandinger, der højst indeholder 15 vægt-% vand og fortrinsvis omkring 10 vægt-%.

Det første trin i fremgangsmåden ifølge opfindelsen består i en kontinuerlig forsæbning og neutralisation af blandingen af phosphitter, som tillige kan indeholde saltsyre, således som denne blanding foreligger efter dens fremstilling. Forsæbningen og neutralisationen foretages med en uorganisk stærk base, fortrinsvis i vandig opløsning. Man kan anvende et alkalimetallhydroxid, f.eks. natriumhydroxid eller kaliumhydroxid, ammoniak eller en jordalkalimetallbase såsom calciumhydroxid eller magnesiumhydroxid. Reaktionen kan illustreres ved følgende reaktionsskemaer, hvor der som base anvendes et alkalimetallhydroxid:



i hvilke reaktionsskemaer Me betegner en alkalimetalkation.

Mængden af basisk opløsning indstilles i overensstemmelse med støkiometrien af den ovenfor beskrevne reaktion, således at man kan sikre såvel forsæbningen af diethylphosphit som neutralisationen af monoethylphosphit, phosphorsyring og saltsyre. I praksis anvendes opløsninger, der har en koncentration på mellem 20 og 50%.

25 Reaktionen er exoterm, og i praksis er det derfor nødvendigt at holde reaktorens temperatur på mellem 20 og 85°C og omrøre blandingen for at undgå, at der optræder for

store lokale koncentrationer af basen. For at sikre dannelsen af alkalimetal-monoethylphosphit er det nødvendigt at holde pH-værdien på mellem 4,0 og 8,5. Reaktionen gennemføres fortrinsvis kontinuerligt i en enkelt reaktor ved

5 en temperatur på mellem 65 og 85°C og en pH-værdi på omkring 7 til 8. Det er imidlertid også muligt at anvende to reaktorer. I den første reaktor, som holdes ved en moderat temperatur (30-60°C), indstilles basens strømningshastighed således, at pH-værdien i reaktionsmediet højst er 4,5.

10 Opholdstiden i reaktoren er mellem 3 og 6 timer i afhængighed af reaktantmængderne og dermed af strømningshastighederne. Reaktionsmediet, som på dette sted allerede er rigt på natriummonoethylphosphit, overføres kontinuerligt til en anden reaktor, hvori reaktionen føres til ende ved

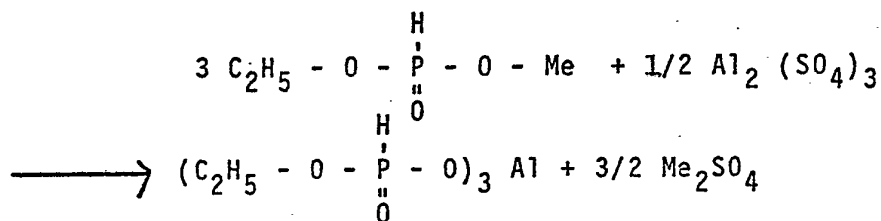
15 tilsætning af en yderligere mængde uorganisk base ved en pH-værdi på mellem 8 og 8,5 og en højere temperatur end i den første reaktor, nærmere bestemt 60 til 85°C. Ved for sæbning frigøres ethanol, som under de betingelser, der optræder i den enkelte reaktor eller i den anden af de to

20 reaktorer, bedst fjernes ved kontinuerlig destillation i form af en vand-alkoholblanding. Reaktionsmediet er derfor ved pH ca. 7 i praksis en vandig opløsning af alkalimetal-monoethylphosphit og alkalimetalchlorid med et lille indhold af alkalimetalphosphitter.

25 Opholdstiden i hele dette kontinuerlige trin er i praksis omkring 1 til 6 timer. Vand-alkoholblandingen, som er rig på alkohol, kan med fordel recirkuleres og genanvendes ved fremstilling af phosphitblandingen.

30 Den koncentrerede vandige opløsning (med en styrke på omkring 20 til 70%) af alkalimetal-monoethylphosphit, som kan indeholde alkalimetalchlorid, bortledes kontinuerligt i varm tilstand og overføres ved en temperatur på mellem 70 og ca. 95°C til en ny reaktor, i hvilken det andet pro-

cestrin, der består af en ionombytning, finder sted. Denne reaktor modtager kontinuerligt, samtidig med alkalimetallmonoethylphosphit-opløsningen, et vandopløseligt, eventuelt hydratiseret aluminiumsalt. Dette salt kan enten tilsættes på fast form, hvorved man undgår at tilføre vand til reaktoren, eller det kan tilsættes i form af en vandig opløsning. Reaktionstemperaturen holdes mellem 70 og 95°C og reaktionen foregår ved en lav pH-værdi på omkring 3,5 til 4,5. Under disse reaktionsbetingelser og med en opholdstid på mindst 30 minutter dannes aluminium-monoethylphosphit i overensstemmelse med følgende reaktionsligning (illustreret med aluminiumsulfat):



Foruden aluminiumsulfat, som er det hyppigst anvendte aluminiumsalt, er det muligt at anvende andre vandopløselige aluminiumsalte såsom aluminiumnitrat, der er lettere opløseligt i vand, hvilket letter udfældningen af aluminiumethylphosphit. Et alkalimetallaluminat kan ligeledes anvendes, omend der i så fald kræves tilsætning af en syre til en pH-værdi på omkring 4, f.eks. saltsyre. Udbyttet er i dette tilfælde lavere end de udbytter, der kan opnås med de ovenfor nævnte salte.

Dannelsen af aluminiumethylphosphit foregår forholdsvis hurtigt, og forbindelsen udfælder let på grund af den ringe opløselighed i vand. Denne opløselighed kan imidlertid ikke uden videre negligeres, og den må derfor begrænses så meget som muligt, idet forbindelsen i opløsning i et surt medium vil dekomponere ved hydrolyse, hvorved der dannes uønsket aluminiumphosphit. Denne tendens stiger med stigende temperatur i reaktionsmediet.

For at overvinde denne ulempe er det nødvendigt at for-
øge mængden af opløselige salte i reaktionsmediet. Da
der er tale om en kontinuerlig proces, kan reaktions-
mediet, foruden aluminiummethylphosphit, allerede inde-
5 holde en væsentlig mængde af et alkalimetallchlorid, der
hydrerer fra det foregående reaktionstrin. I det andet re-
aktionstrin kan tilsættes et andet vandopløseligt salt,
som ikke giver nogen bivirkninger, f.eks. natriumsul-
fat eller et hermed ligestillet salt, hvis mængden af
10 alkalimetallchlorid fra det foregående trin ikke er til-
strækkelig.

Endelig kan tabet af aluminiummethylphosphit ved hydro-
lyse begrænses ved, at man reducerer den anvendte vand-
mængde, hvorved den vandige opløsning koncentrerer. I
15 denne forbindelse er det mere favorabelt at tilføre det
vandopløselige aluminiumsalt på fast form end at tilføre
det i vandig opløsning. Man kan desuden, med samme formål
for øje, foretage en fjernelse af vand under dette reak-
tionstrin.

20 Det udfældede produkt frafiltreres og vaskes varmt med
henblik på at fjerne opløselige salte. Efter tørring op-
nås et hvidt produkt i godt udbytte (over 85%) og med en
fremragende renhed (over 95%).

Med henblik på at forbedre udbyttet af reaktionen er det
25 også muligt at anvende et lille overskud af en af reak-
tanterne, men overskuddet må ikke være større end 20
mol-%. Reaktanten, som findes i overskud, er fortrinsvis
det vandopløselige aluminiumsalt, i hvilket tilfælde re-
aktionen med fordel gennemføres i en enkelt reaktor til
30 opnåelse af en forbindelse, som kan isoleres under meget
økonomiske omstændigheder. Anvender man ikke et overskud
af reaktanten, kan man forøge udbyttet ved at anvende fle-
re reaktorer.

Produktet opnået ved den kontinuerlige fremgangsmåde ifølge opfindelsen kan eksistere som et ensartet pulver med en gennemsnitlig partikelstørrelse på mellem 100 og 350 μm og en massefylde på mellem ca. 0,7 og ca. 0,9. Dette pulver har et lavt fugtighedsindhold (mindre end 20%), specielt i det tilfælde, hvor man gennemfører reaktionen med et overskud af aluminiumsalt. Dette er særligt bemærkelsesværdigt, fordi denne produktform er helt ny. Produktet, der opnås ved den diskontinuerte fremgangsmåde i laboratorieskala eller endog i halvstor målestok, er et fint pulver med en massefylde på mellem 0,4 og 0,6 og et fugtighedsindhold af størrelsesordenen 25%. Som en konsekvens heraf er dette produkt mindre bekvemt at filtrere, ligesom det kræver en længere tørringstid. Det er desuden mere vanskeligt at håndtere (det støver), ligesom det er vanskeligere at formulere til befugteligt eller opløseligt pulver i fungicide midler beregnet til påsprøjtning.

Opfindelsen illustreres nærmere ved de følgende eksempler. De anførte procenter er vægtprocenter med mindre andet er anført.

EKSEMPEL 1

A. Phosphortrichlorid (550 g/time, 4 mol/time) og 90 volumen-% vandig ethanol (520 g/time, ca. 10% overskud) indføres ved hjælp af neddypningsrør i en reaktor I, i det indføringen sker kontinuerligt under omrøring. Reaktoren, der benyttes til fremstilling af fosphitblandingen, holdes ved 60 °C ved hjælp af en extern strøm af koldt vand. Reaktorens volumen er valgt således, at opholdstiden er 5 minutter. De dannede gasser (hydrogenchlorid og ethylchlorid) fjernes partielt og destrueres ved hjælp af basisk udvaskning og opløsningsmiddel-ekstraktion.

B. Reaktionsproduktet, der består af en blanding af phosphitter (80 mol-% diethylphosphit, 18 mol-% monoethylphosphit og 2 mol-% phosphorsyriling) samt saltsyre, overføres til en reaktor II, hvori der foretages en
5 forsøbning og neutralisation. Denne reaktor II holdes ved 75 °C ved hjælp af en cirkulation af varmt vand. Det tilførte reaktionsprodukt behandles med en 50% vandig opløsning af natriumhydroxid med en strømningshastighed på 200 g/time, ved hvilken strømningshastighed reaktionsmediets pH-værdi indstiller sig til 7,5. Under disse betingelser er opholdstiden i reaktor II omkring 1 time. En blanding indeholdende natriumethylphosphit, ethanol, vand, natriumchlorid og en lille mængde natriumphosphit udtages fra reaktoren II. Denne blanding destilleres derefter
15 kontinuerligt med henblik på at fjerne den ethanol, der er opstået ved forsøbningen af diethylphosphit, i form af en vandig alkoholorpløsning, der indeholder 80 vægt-% alkohol. Destillationen efterlader en vandig opløsning, der indeholder 29 vægt-% natriumethylphosphit og 11 vægt-%
20 natriumchlorid (strømningshastighed: 1,96 g/time). Under disse reaktionsbetingelser er udbyttet af natriumethylphosphit 97% beregnet på basis af den anvendte mængde phosphor-trichlorid.

C. Den vandige opløsning af natriumethylphosphit føres derefter kontinuerligt (under omrøring ved en temperatur på
25 85°C) over i en reaktor III, hvori der gennemføres en ionombytning. Samtidig tilledes en 28% vandig opløsning af aluminiumsulfat med en strømningshastighed på 864 g/time, svarende til et overskud på 10 mol-% i forhold til natriumethylphosphit. Denne vandige opløsning har samme temperatur som natriumethylphosphit-opløsningen. Reaktionsmediets pH-værdi er 3,8. Aluminiumethylphosphit udfælder, og reaktionsmediet tilbageholdes i udfældningsreaktoren i 1 time, hvorefter opslæmningen udtages og filtreres. Det fugtige
30

produkt (resterende fugtighedsindhold 8%) vaskes med varmt vand og tørres ved 90 °C. Det tørre produkt opnås i en mængde på 400 g/time. Udbyttet af isoleret produkt er 88% i forhold til mængden af natriumethylphosphit (de resterende 12% befinder sig i moderluden og vaskevandet, som eventuelt kan recirkuleres) og 85% i forhold til den anvendte mængde phosphortrichlorid. Indholdet af aluminiumphosphit i det isolerede produkt er mindre end 2%. Det isolerede produkt foreligger i form af et pulver med en massefylde på 0,9 og en sådan fordeling af partikelstørrelser, at 88% af partiklerne er mindre end 500 μm og 98,5% af partiklerne er større end 63 μm .

EKSEMPEL 2

Samme resultater med hensyn til udbytte og renhed af produktet (aluminiumethylphosphit) opnås ved at følge den i eksempel 1 beskrevne procedure med den undtagelse, at trin B gennemføres i to reaktorer. Den første reaktor (reaktor IIa) holdes ved 30 °C ved hjælp af en kold vandstrøm. Blandingen behandles kontinuerligt i reaktoren med en 30 vægt-% vandig opløsning af natriumhydroxid ved en sådan strømningshastighed (1900 g/time), at pH-værdien forbliver mellem 4 og 4,5. Under disse betingelser er opholdstiden i reaktoren omkring 5 timer. Derefter udtages reaktionsproduktet fra reaktorens bund og føres ind i den anden reaktor (reaktor IIb), hvori forsæbningen afsluttes. Temperaturen i reaktor IIb holdes på 80 °C ved hjælp af en extern cirkulation af varmt vand, og der tilledes en 30 vægt-% vandig natriumhydroxidopløsning med en sådan strømningshastighed (1000 g/time), at pH-værdien i reaktionsmediet forbliver mellem 8 og 8,5.

Blandingen af natriumethylphosphit, ethanol, vand og natriumchlorid udtages fra reaktor IIb og behandles som beskrevet i eksempel 1.

EKSEMPEL 3

Den i eksempel 1 beskrevne procedure gentages med den undtagelse, at natriumhydroxid erstattes med ammoniak, og at sidstnævnte forbindelse anvendes i et støkiometrisk overskud på 15%. Der opnås en koncentreret opløsning af ammoniummethylphosphit på grund af den større opløselighed af ammoniummethylphosphit i vand (65%). Der opnås lignende resultater, uanset om reaktor II består af 1 reaktor (temperatur mindre end eller 80°C og pH mindre end eller lig 8,5) eller 2 reaktorer.

En opløsning indeholdende 44% ammoniummethylphosphit og 18,5% ammoniumchlorid omsættes ved 90 °C og en opholdstid i reaktor III på en time med en opløsning indeholdende 40% aluminiumsulfat. Udbyttet af aluminiummethylphosphit er 84% beregnet på mængden af ammoniummethylphosphit og omkring 86% beregnet på mængden af anvendt phosphortrichlorid.

EKSEMPEL 4

Den i eksempel 1 beskrevne procedure gentages med den undtagelse, at aluminiumsulfat indføres i reaktoren III i form af krystaller af $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ med en hastighed på 433 g/time. Temperaturen i reaktoren III er 80 °C, og opholdstiden i reaktoren er 1 time og 30 minutter. Der er her tale om en længere opholdstid end i det tilfælde, hvor der anvendes en opløsning af aluminiumsulfat, idet det er nødvendigt at sikre opløsning af det faste sulfat. Efter filtrering, vask og tørring under samme betingelser som beskrevet i eksempel 1 opnås tørt aluminiummethylphosphit (425 g/time) i et udbytte på 93,5% beregnet på natriummethylphosphit og 90% beregnet på den anvendte mængde phosphortrichlorid.

EKSEMPEL 5

Den i eksempel 1 beskrevne procedure gentages med den undtagelse, at aluminiumsulfatet i ionombytningsreaktionen udskiftes med hydratiseret aluminiumnitrat indeholdende 9
5 molekyler vand. Denne forbindelse er lettere opløselig i vand (55% ved 80°C). Da forbindelsen desuden er mere opløselig end natriumsulfat, vil det natriumnitrat, der dannes ved reaktionen, medvirke ved dannelse af aluminiummethylphosphit gennem en forøgelse af salteffekten. Under disse
10 betingelser opnås aluminiummethylphosphit i et udbytte på 91% i forhold til natriummethylphosphit og 87% i forhold til den anvendte mængde phosphortrichlorid.

EKSEMPEL 6

Den i det foregående eksempel beskrevne procedure gentages med den undtagelse, at man ikke fjerner alkoholen i trin B.
15 Ionombytningen gennemføres derfor ud fra en vand-ethanolopløsning indeholdende 25,5% natriummethylphosphit, 9,5% natriumchlorid og aluminiumnitrat (800 g/time). Efter filtrering opnås aluminiummethylphosphit, som har en fordeling
20 af partikelstørrelser, der nøje svarer til det i eksempel 1 opnåede, samt et fugtighedsindhold, der er en smule højere end i eksempel 1, nærmere bestemt 9%.

EKSEMPEL 7

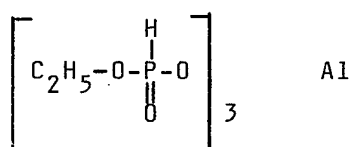
Den i eksempel 1 beskrevne procedure gentages med den undtagelse, at aluminiumsulfat erstattes af natriumaluminat, Al_2O_3 , $2\text{Na}_2\text{O}$, hvortil der er sat en tilstrækkelig mængde
25 saltsyre til opnåelse af den ønskede pH-værdi. Under disse betingelser opnås aluminiummethylphosphit i et udbytte på 60%.

EKSEMPEL 8

Den i eksempel 1 beskrevne procedure gentages med den undtagelse, at der i ionombytningsstrinnet C sættes natriumsulfat (120 g/time) til reaktionsmediet. Under disse betingelser opnås aluminiummethylphosphit i et udbytte på 90% (mod 88% i eksempel 1) i forhold til mængden af natriumphosphit.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af aluminiummonoethylphosphit med formlen



5 ved forsæbning og neutralisation af diethylphosphit med en uorganisk base ved en temperatur på 20-85 °C, medens pH-værdien holdes på mellem 4,0 og 8,5, og omsætning af det dannede ammonium-, jordalkalimetal- eller alkalimetalmonoethylphosphit med et vandopløseligt aluminiumsalt ved en pH-værdi på omkring 3,5 - 4,5, k e n d e t e g n e t
10 ved, at man

- a) som udgangsmateriale anvender en blanding af phosphitter indeholdende mindst 70 mol-% diethylphosphit,
- b) kontinuerligt fjerner den i første trin dannede vandige opløsning af ammonium-, jordalkalimetal- eller alkalimetalmonoethylphosphit fra reaktionsblandingen,
15
- c) foretager omsætningen med det vandopløselige aluminiumsalt, der kan være til stede i en mængde på op til 20 mol-% overskud, ved en temperatur på 70-95°C, og
- d) kontinuerligt fjerner det i andet trin dannede bundfald af aluminiummonoethylphosphit fra reaktionsblandingen.
20

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som udgangsmateriale anvender en blanding af phosphitter, der indeholder mindst 70 mol-% diethylphosphit, mellem 1 og 25 mol-% monoethylphosphit og mellem 0 og 2 mol-% phosphorsyrling.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen af phosphitter er opnået ved at omsætte phosphortrichlorid med ethanol og vand ved en temperatur på 30-80 °C.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte blanding af ethanol og vand maksimalt indeholder 15 vægt-% vand.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at saltsyren, som bliver dannet i den reaktion, ved hvilken blandingen af phosphitter er fremstillet, fjernes delvis fra denne blanding.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen af phosphitter er fremstillet ved omsætning af en binær blanding, der indeholdt mindst 85 mol-% diethylphosphit og højst 15 mol-% phosphorsyrling, ved en temperatur på omkring 150 °C.
7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at forsæbningen og neutralisationen gennemføres kontinuerligt i en enkelt reaktor ved en pH-værdi på omkring 7 - 8 og en temperatur på 65-85 °C.

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at forsæbningen og neutralisationen gennemføres kontinuerligt i to trin, af hvilke det første finder sted ved en temperatur på 30-60 °C og en pH-værdi på maksimalt 4,5, medens reaktionen forløber til ende i det andet trin ved en temperatur på 60-85 °C og en pH-værdi på mellem 8 og 8,5.
9. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-8, k e n d e t e g n e t ved, at den ved forsæbningen og neutralisationen dannede ethanol fjernes kontinuerligt ved destillation i form af en blanding af vand og ethanol.
10. Fremgangsmåde ifølge krav 3 og 9, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen af vand og ethanol, som er skilt fra ved destillation, recirkuleres til brug ved fremstilling af phosphitblandingen.
11. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-10, k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumsaltet er aluminiumsulfat.
12. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-10, k e n d e t e g n e t ved, at aluminiumsaltet er et alkalimetalluminat, og at man tilsætter en stærk syre til en pH-værdi på omkring 4.
13. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-12, k e n d e t e g n e t ved, at man sætter et vandopløseligt uorganisk salt til reaktionsmediet under omsætningen ifølge krav 1 (c).
14. Fremgangsmåde ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at det vandopløselige uorganiske salt er natriumsulfat.

Fremdragne publikationer:

GB patent nr. 1449394.