



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 929

Int.Cl.³

3(51)

C 07 F 9/38

C 01 B 25/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F/ 2479 552

(22) 15.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB STICKSTOFFWERK PIESTERITZ, WITTENBERG-LUTHERSTADT PIESTERITZ, DD

(72) KURZE, ROLF, DR. DIPL.-CHEM.; HOENICKE, EVELYN; LIST, CLAUDIA;
LOEPER, MARTINA, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHANHYDROXYDIPHOSPHONSAEURE IM GEMISCH MIT
PHOSPHORSAEURE

(57) Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, die bei der Phosphor-(III)-oxidsynthese anfallenden Nebenprodukte in einer Reaktionsstufe zu technisch verwertbaren Endprodukten zu verarbeiten und dadurch eine günstige Ökonomie für den Verfahrensweg der Herstellung von P-Organika aus Elementarphosphor über die Zwischenstufe P_4O_6 zu schaffen. Es wurde gefunden, daß die bei Temperaturen $> 25^\circ\text{C}$ festen Phosphoroxide bzw. Phosphoroxidgemische mit einer mittleren Oxydationszahl zwischen 3 und 5 mit Essigsäure gegebenenfalls bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und Essigsäureanhydrid, im Gewichtsverhältnis P-Komponente:Essigsäure = 1:2 bis 1:20 bei Temperaturen $\leq 50^\circ\text{C}$ vereinigt werden und das Reaktionsgemisch unter Erwärmen bis auf Temperaturen von $\leq 150^\circ\text{C}$ 10 Minuten bis 5 Stunden zu Ethanhydroxydiphosphonsäure und Phosphorsäure umgesetzt wird. Unter Zusatz von Zn-Ionen oder anderer Inhibitoren lassen sich leicht gebrauchsfertige Lösungen für die Wasserbehandlung in Kreislaufsystemen erhalten.

Verfahren zur Herstellung von Ethanhydroxydiphosphorsäure im Gemisch mit Phosphorsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethanhydroxydiphosphorsäure im Gemisch mit Phosphorsäure.

Die Ethanhydroxydiphosphorsäure (EHDP) findet u.a. Anwendung als Härtestabilisator in wasserführenden Systemen. Unter Zusatz insbesondere von Zn- und PO_4 -Ionen ergeben sich korrosionsinhibierende Zubereitungen für Metalloberflächen (DOS 1.903.651, DOS 2.850.925, DOS 1.767.454).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind Syntheseverfahren zur Herstellung der EHDP aus dem niederwertigen Phosphoroxid P_4O_6 und weiteren Anhydriden des P(III)-oxides, die sich aus P_4O_6 und H_2O bzw. H_3PO_3 formell aufbauen lassen (US 3.400.149, GB 1.145.608, GB 1.190.399, GB 1.398.844, WP 106.654, WP 108.511, DOS 2.235.689).

Die P(III)-Komponente wird mit Essigsäure, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel wie Sulfone, Sulfolane und/oder Essigsäureanhydrid zu einem Zwischenprodukt (kondensierte EHDP) umgesetzt, welches anschließend durch eine Wasserdampfbehandlung zur EHDP hydrolysiert wird.

Die Ökonomie der Verfahren über das Phosphor(III)-oxid

P_4O_6 hängt in einem starken Maße von der Verwertung der Nebenprodukte ab. Für letztere existiert außer der Veresterungsreaktion für P_4O_x -Gemische ($x = 7 - 9$) noch kein ökonomisch und technologisch günstiges Verfahren, was aus der Zusammensetzung anfallender Feststoffe verständlich wird. Entsprechend den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung des Phosphor-(III)-oxides P_4O_6 machen die Anteile der Nebenprodukte ca. 30 % und mehr aus (US 3.532.461, WP 79.280, WP 76.007, WP 26.660, US 3.652.211, US 3.652.213, US 3.679.560). Die Nebenprodukte besitzen darüber hinaus stark sorbierende Eigenschaften, d.h. sie halten zusätzlich große Mengen an P_4O_6 fest, welches sich destillativ nur schwer entfernen läßt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, über eine technologisch einfache Verarbeitung der insbesondere bei der Phosphor-(III)-oxidsynthese anfallenden Nebenprodukte eine günstige Ökonomie für den Verfahrensweg der Herstellung von P-Organika aus Elementarphosphor über die Zwischenstufe P_4O_6 zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, diese Verarbeitung in einer Art und Weise zu erreichen, daß in einer Reaktionsstufe ein technisch verwertbares Endprodukt entsteht und eine gleichzeitige Umsetzung noch anhaftender P_4O_6 -Mengen mitgewährleistet wird. Entsprechend bisheriger Literaturangaben entstehen beim P-Oxydationsprozeß, vorzugsweise im Molverhältnis $P_4 : O_2 = 1 : 3$ (P_4O_6 -Synthese), als Nebenprodukte P(III,V)-oxid-Gemische einer mittleren Zusammensetzung zwischen $P_4O_{7,2}$ und $P_4O_{8,5}$ und im geringen Maße gleichzeitig wasserunlösliche Phosphorsuboxide neben kleinen Mengen unumgesetzten weißen Phosphors.

Bei der Herstellung von P-Oxiden durch heiße Flammreaktion (Temperatur $> 500^{\circ}\text{C}$) durch Umsetzung von P_4 mit Sauerstoff im Molverhältnis $\text{P}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 4$, vorzugsweise von $\text{P}_4 : \text{O}_2 = 1 : 3$, in Anlagen, die den Labormaßstab (100-200 g/h) übersteigen, wurde festgestellt, daß bei bestimmten Betriebsbedingungen (unzureichende Verwirbelung der Reaktionskomponenten P_4 und Sauerstoff und zu lange bzw. zu kurze Abschreckzeiten) neben den eben erwähnten Substanzen (Phosphor (III,V)-oxide, Phosphorsuboxide) weitere Feststoffnebenprodukte anderer komplizierterer Zusammensetzung entstehen.

Die anfallenden festen Reaktionsprodukte wurden auf verschiedene Art und Weise analysiert (Beispiel 1).

In Abhängigkeit der Darstellungsbedingungen variiert die Zusammensetzung dieser Nebenprodukte.

Die vorgenommene Interpretation hinsichtlich des möglichen Aufbau's der Substanzen in den einzelnen Analysenfraktionen stellt keine Einschränkung des erfindungsgemäßen Gedankens dar. Die aufgeführten Analysenergebnisse weisen aber auf den komplizierten und unübersichtlichen Aufbau hin, so daß ähnlich wie bei der Umsetzung von P_4 mit O_2 und Essigsäure nach GB 1.138.238, bei der pyrophore Nebenprodukte entstehen (B. Blaser u.a., Z. anorg. allg. Chem. 381, 247-259 (1971)), mit einer Vielzahl von Reaktionsprodukten zu rechnen war.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von P-O-haltigen, bei Zimmertemperatur oberhalb 25°C festen Verbindungen mit einer mittleren Oxydationszahl zwischen 3 und 5, die in einer heißen Flammreaktion bei Temperaturen $> 500^{\circ}\text{C}$ bei der Umsetzung von P_4 und Sauerstoff (O_2) im Molverhältnis $\text{P}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ bis $1 : 4$, vorzugsweise $1 : 3$, gegebenenfalls bei Anwesenheit von Inertgasen wie N_2 , und einer schnellen Abschreckung bis auf Temperaturen $\leq 400^{\circ}\text{C}$ in ≤ 10 sec., vorzugsweise ≤ 1 sec. als Nebenprodukte erhalten werden, mit Essigsäure gegebenenfalls bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und

Essigsäureanhydrid, im Gewichtsverhältnis P-Komponente : Essigsäure = 1 : 2 bis 1 : 20, vorzugsweise 1 : 5 bis 1 : 15, bei Temperaturen $\leq 50^{\circ}\text{C}$ und den nachfolgenden Arbeitsschritten:

- Gegebenenfalls Abtrennung der in Essigsäure unlöslichen Produkte wie Phosphorsuboxide
- Erwärmen des Reaktionsgemisches bis auf Temperaturen von 150°C , vorzugsweise bis zum Siedepunkt der Essigsäure, 10 min bis 5 h, vorzugsweise 30 min bis 2 h
- Abtrennen überschüssiger Essigsäure bei Temperaturen bis 150°C , gegebenenfalls durch Anlegen von Unterdruck
- Hydrolyse des erhaltenen Zwischenproduktes
- Gegebenenfalls Abfiltration noch in Wasser unlöslicher Bestandteile wie Phosphorsuboxide

ein Gemisch von Ethanhydroxydiphosphonsäure und Phosphorsäure in Form einer wässrigen Lösung entsteht, welches man in an sich bekannter Art und Weise verarbeiten kann. Man verfährt zweckmäßigerweise so, daß die Essigsäure in einem temperierbaren Rührwerksbehälter mit Rückflußkühler unter Inertgasatmosphäre vorgelegt und die luftempfindlichen festen Reaktionsprodukte so eingetragen werden, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 50°C nicht überschreitet. Vor dem nachfolgenden Erwärmungsprozeß kann man die nicht umgesetzten Verbindungen, die im wesentlichen aus Phosphorsuboxiden bestehen, abfiltrieren. Die weitere Temperierung nimmt man zweckmäßigerweise durch Erhitzen der essigsauren Lösung am Rückfluß vor. Je nach dem gewählten Verhältnis P-Komponente : Essigsäure scheidet sich eine flüssige Phase, die u.a. kondensierte Phosphonsäure enthält, ab. Letztere kann man gleich einer Wasserdampfbehandlung unterwerfen. Bei Vorliegen einer homogenen essigsauren Lösung trennt man vor der Wasserdampfbehandlung überschüssige Essigsäure ab.

Durch Zumischen anderer Komponenten wie z.B. Zn-Ionen,

anderer Inhibitoren, Dispergatoren usw. lassen sich leicht gebrauchsfertige Lösungen für die Wasserbehandlung in Kreislaufsystemen erhalten. Das Verfahren hat den Vorteil, daß in einer einfachen Art und Weise aus bisher nicht oder nur schlecht verwertbaren Reaktionsprodukten ein hochwertiges Endprodukt entsteht.

Ethanhydroxydiphosphonsäure und H_3PO_4 konnten praktisch als alleinige Reaktionsprodukte identifiziert werden. Erstere lag, insbesondere bei unvollständiger Hydrolyse, teilweise als kondensiertes Produkt (5-10 %) vor, d.h. andere nicht auf die EHDP und H_3PO_4 zurückzuführende Reaktionsprodukte konnten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie und papierchromatografischer Methoden nicht nachgewiesen werden. Dies ist gleichfalls wie der hohe P(V)-Gehalt (im Vergleich zum P(V)-Wert im Ausgangsprodukt) als überraschend anzusehen. Die in Beispiel 1 aufgeführten Strukturelemente wie noch weitere unbekannte gehen offensichtlich bei der Reaktion mit der Essigsäure und den gewählten Reaktionsbedingungen praktisch quantitativ in P-C gebundenen Phosphor der EHDP-Gruppierung und fünfwertigen Phosphor (Phosphate) über. Unter analogen Reaktionsbedingungen wird bekanntermaßen bei der Umsetzung von reinem P_4O_6 mit Essigsäure so gut wie kein P(V)-Anteil gebildet.

Ausführungsbeispiele

Das Verfahren wird in folgenden Beispielen erläutert:

Beispiel 1: Analytische Charakterisierung der in Beispiel 2 umgesetzten Nebenprodukte

Ein nahezu vollständig wasserlösliches Nebenprodukt der P_4O_6 -Synthese mit einem $\text{P}_{\text{ges}} = 54,8 \%$ (wasserunlöslicher Anteil 0,1 %) wurde in einzelne Fraktionen zerlegt. Nach der Extraktion der festen Nebenprodukte mittels Tetrachlorkohlenstoff verblieb ein Rückstand, der in Wasser aufgenommen wurde ("Phosphor (III,V)-oxid"-Fraktion) welcher 22 % der Gesamtphosphormenge aus-

machte. Das P(III) : P(V) - Verhältnis betrug 10,6. Aus dem CCl_4 -löslichen Anteil ließen sich bei einer dreimaligen Wasserzugabe nacheinander 20,26 und 2 % der Gesamtphosphormenge in die wässrige Phase überführen. Durch Vergleichsanalysen konnte sichergestellt werden, daß in der "P(III,V)-oxid"-Fraktion das P(III) : P(V) - Verhältnis nur unbedeutend durch noch anhaftendes P_4O_6 beeinflusst wurde, die erste Wasserextraktionsstufe näherungsweise dem P_4O_6 -Anteil entsprach und der in der CCl_4 -Phase verbliebene Phosphor nur unbedeutende Mengen an Elementarphosphor enthielt. Unter Zuhilfenahme von Analysenmethoden von E. Thilo und D. Heinz (E. Thilo u. D. Heinz, Z. anorg. allg. Chem. 281, 303 (1955); D. Heinz "Über Oxide des Phosphors mit Oxydationszahlen kleiner V", Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1964) zur Bestimmung der P^{I} -, P^{III} - und P^{V} -Anteile in P^{III} -, $\text{P}^{\text{III}}\text{P}^{\text{III}}$ -, $\text{P}^{\text{III}}\text{O-P}^{\text{III}}$ -, $\text{P}^{\text{III}}\text{O-P}^{\text{V}}$ -, $\text{P}^{\text{III}}\text{P}^{\text{V}}$ - und P^{I} -Gruppen enthaltenen Strukturelementen, die vor allem bei der CCl_4 -Fraktion versagten, ließ sich ableiten, daß in den in CCl_4 -löslichen Phosphoroxiden offensichtlich der P_4 -Tetraeder noch weitestgehend erhalten oder nur teilweise durch P-O-P-Bindungen abgebaut ist und daß in der "Phosphor (III,V)-oxid"-Fraktion neben den P_4O_x -Gemischen ($x = 7-9$) ein polymeres P_2O_3 mit P-O-P-Bindungen, in das noch statistisch P(V)- und P-P-Einheiten eingebaut sein können, enthalten ist.

Beispiel 2

100 g der in Beispiel 1 analysierten Substanz wurden langsam in ein 1000 g Essigsäure enthaltendes temperiertes Rührwerksgefäß mit Rückflußkühler bei Zimmertemperatur eingetragen. Die entstandene Lösung wurde von sehr geringen Mengen an Phosphorsuboxiden abfiltriert und anschließend erwärmt, wobei bei Temperaturen von ca. 90 °C ein exothermer Reaktionsverlauf zu verzeichnen ist. Unter

weiterer Wärmezufuhr und Rühren wurde noch eine Stunde erwärmt und anschließend überschüssige Essigsäure im Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert, wobei die Temperatur bis auf 130 °C gesteigert wurde. Nach einer vierstündigen Wasserdampfbehandlung der sauren Lösung mit 550 ml 33 %iger NaOH auf einen pH-Wert von 9 wurde ein wässriges Produktgemisch erhalten, das in der Trockensubstanz folgende Analysenwerte besaß:

$P(\text{III}) = 1,0 \%$, $P_{\text{ges.}} = 19,5 \%$ u. $P(\text{V}) = 3,1 \%$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren außer einem kleinen Anteil an $P(\text{III})$ praktisch nur zwei Resonanzsignale im protonenentkoppelten Spektrum bei -19,7 ppm (Natriumsalz der EHDP) und bei -2,4 ppm (Na_2HPO_4) zu erkennen. Ein andeutungsweise bei -15 bis -16 ppm vorhandenes sehr schwaches Signal ließ sich auch mittels papierchromatografischer Untersuchungen als kondensierte EHDP (Anteil ca. 5 % vom Gesamtphosphor) identifizieren.

Beispiel 3

265 g eines Nebenproduktes der P_4O_6 -Synthese mit $P_{\text{ges.}} = 56,7 \%$, $P(\text{V}) = 4,9 \%$, Phosphorsuboxidanteil = 1,3 % und einem $P(\text{III}) : P(\text{V})$ -Verhältnis in der "P(III,V)-oxid"-Fraktion = 6,9 : 1 wurde analog Beispiel 1 in 600 g Essigsäure bei 30-40 °C eingetragen. Anschließend wurde 4 h erwärmt, wobei die Badtemperatur 140 °C betrug. Überschüssige Essigsäure wurde bei dieser Temperatur zum Schluß durch Anlegen von Unterdruck abdestilliert. Anschließend wurde bei dieser Temperatur 4 h Wasserdampf eingeleitet und nach Zusatz von Aktivkohle die Lösung filtriert. Durch Zugabe von Natronlauge bis pH = 9 wurde näherungsweise ein Gemisch von Na_3EHDP und Na_2HPO_4 hergestellt. Erhalten wurden ca. 700 g Feststoff. Er zeigte folgende Analysenwerte: $P(\text{III}) = 1,1 \%$, $P_{\text{ges.}} = 17,5 \%$, $P(\text{V}) = 7,3 \%$. Durch ^{31}P -NMR-Spektren wie auch quantitativen papierchromatografischen Untersuchungen konnten als Hauptreaktionsprodukte die Na-Salze der EHDP bei

$\delta = -19,6$ ppm und H_3PO_4 bei $\delta = -2,3$ ppm sowie ca. 5 % des Gesamtphosphors als kondensierte EHDP nachgewiesen werden.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Ethanhydroxydiphosphonsäure im Gemisch mit Phosphorsäure, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen $> 25^{\circ}\text{C}$ feste Phosphoroxide bzw. Phosphoroxidgemische mit einer mittleren Oxydationszahl zwischen 3 und 5 mit Essigsäure, gegebenenfalls bei Anwesenheit von Feuchtigkeit und Essigsäureanhydrid, im Gewichtsverhältnis P-Komponente : Essigsäure = 1 : 2 bis 1 : 20 bei Temperaturen $\lesssim 50^{\circ}\text{C}$ vereinigt werden und das Reaktionsgemisch unter Erwärmen bis auf Temperaturen von $\lesssim 150^{\circ}\text{C}$ 10 Minuten bis 5 Stunden umgesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Ethanhydroxydiphosphonsäure im Gemisch mit Phosphorsäure nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsprodukt bei Temperaturen $> 25^{\circ}\text{C}$ feste Phosphoroxide bzw. Phosphoroxidgemische mit einer mittleren Oxydationszahl zwischen 3 und 5 eingesetzt werden, die in heißer Flammreaktion bei Temperaturen $> 500^{\circ}\text{C}$ bei der Umsetzung von P_4 mit O_2 im Molverhältnis $\text{P}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ bis 1 : 4, gegebenenfalls bei Anwesenheit von Inertgas und einer schnellen Abschreckung bis auf Temperaturen $< 400^{\circ}\text{C}$ in < 10 s als Nebenprodukte erhalten wurden.