

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2006.09.15	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2005.11.08 DE 102005053540	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2008.07.30	(72) Inventor(es): OLIVER HUTTENLOCH PATRICK DECK HOLGER GANZ MICHAEL MAUSS WOLFGANG KÖRNIG	DE DE DE DE DE
(45) Data e BPI da concessão: 2010.11.24 246/2010	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **REACÇÃO QUÍMICAS COM A AJUDA DE AMINAS APOLARES**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO COMPREENDE UM PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS A PARTIR DE MISTURAS DE REACÇÃO, CONTENDO PELO MENOS UM PRODUTO POLAR DE INTERESSE, COM O RECURSO A PELO MENOS UMA BASE ADJUVANTE, NO QUAL A BASE ADJUVANTE USADA É UMA AMINA APOLAR E A) A BASE ADJUVANTE FORMA UM SAL COM O ÁCIDO, B) O ÁCIDO PODE SER FAZER NOVO SAL COM UMA OUTRA BASE ADICIONAL, LIBERTANDO A BASE ADJUVANTE, C) O SAL DA BASE ADICIONAL É DISSOLVIDO EM ÁGUA OU NUM MEIO AQUOSO E ASSIM É CONSEGUIDA A SEPARAÇÃO DO PRODUTO DE INTERESSE OU DA SOLUÇÃO COM O PRODUTO DE INTERESSE DA BASE ADJUVANTE E D) A BASE ADJUVANTE LIBERTADA COM O PRODUTO DE INTERESSE OU COM A SOLUÇÃO DO PRODUTO DE INTERESSE SÃO ADICIONADOS A UM SOLVENTE POLAR ADEQUADO, NO QUAL FORMAM DUAS FASES LÍQUIDAS NÃO MISCÍVEIS.

RESUMO

"PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS DE MISTURAS DE REACÇÃO QUÍMICAS COM A AJUDA DE AMINAS APOLARES"

A presente invenção compreende um procedimento para a separação de ácidos a partir de misturas de reacção, contendo pelo menos um produto polar de interesse, com o recurso a pelo menos uma base adjuvante, no qual a base adjuvante usada é uma amina apolar e

- a) a base adjuvante forma um sal com o ácido,
- b) o ácido pode ser fazer novo sal com uma outra base adicional, libertando a base adjuvante,
- c) o sal da base adicional é dissolvido em água ou num meio aquoso e assim é conseguida a separação do produto de interesse ou da solução com o produto de interesse da base adjuvante e
- d) a base adjuvante libertada com o produto de interesse ou com a solução do produto de interesse são adicionados a um solvente polar adequado, no qual formam duas fases líquidas não miscíveis.

Objecto da presente invenção é adicionalmente um procedimento para o fabrico de triamidas de ácido tiofosfórico bem como a utilização desta triamida de ácido fosfórico como aditivo usado em estrumes minerais contendo ureia e/ou a estrumes orgânico-minerais.

DESCRIÇÃO

"PROCEDIMENTO PARA A SEPARAÇÃO DE ÁCIDOS DE MISTURAS DE REACÇÃO QUÍMICAS COM A AJUDA DE AMINAS APOLARES"

A presente invenção compreende um procedimento para a separação mais fácil de ácidos a partir da mistura de reacção através de amins terciárias apolares.

O especialista tem frequentemente problemas, durante uma reacção química, na intercepção dos ácidos libertados ou na separação dos mesmos ácidos a partir da mistura de reacção. Exemplos de reacções no decurso das quais são libertados ácidos são silação de álcoois ou amins com silanos de halogeneto, fosforilação de amins ou álcoois com halogenetos fosfóricos, a formação de ésteres ou amidas de ácido sulfónico a partir de álcoois ou amidas e cloretos ou anidridas de ácido sulfónico bem como a formação de compostos acilados a partir de ácidos halogenados ou anidridas e álcoois ou amins.

É necessário, que estes ácidos libertados se liguem a uma base e se dê a formação de um sal, de forma a que reacções paralelas e reacções seguintes do produto de interesse sejam evitadas ou simplesmente obter o ácido na forma de um produto de reacção desejado.

Procedimentos para a separação de ácidos a partir de misturas de reacção químicas são descritos em WO 03/062171 e WO 2005/061416. Através destes procedimentos é tipicamente possível a separação dos ácidos sob a forma de produtos de interesse apolares na mistura de reacção química, com ajuda de líquidos iónicos. Para isso é usada uma separação de fase, entre a fase que contém o produto de

interesse apolar e um líquido polar iónico, resultante do ácido e da base adicionada. No caso de o produto de interesse ter, no entanto, um carácter polar, a separação de fase entre o produto de interesse e o líquido iónico é afectada ou tornada impossível. Produtos de interesse polares não são isoláveis, de acordo com os conceitos descritos em WO 03/062171 e WO 2005/061416.

Em WO 98/31693 é descrito um procedimento para o fabrico de triamidas de ácido tiofosfórico, no qual o cloreto de amónio produzido no decurso da reacção é dissolvido com um grande excesso em amoníaco líquido e assim separado do produto de interesse, o qual se encontrará na fase orgânica.

Na WO 91/01294 é apresentado um procedimento para o fabrico de complexos de trióxido de enxofre com aminas terciárias através da reacção de ácido cloro-sulfónico com aminas terciárias e subsequente adição de amoníaco e água. O produto insolúvel é isolado por filtração.

A patente GB 1 398 545 descreve um procedimento de separação para o isolamento de ácido bis(dimetilo-amino)-cloro-fosfórico ou ácido tris(dimetilo-amida)-fosfórico. O subproduto cloreto de dimetilo-amónio é extraído em água e o produto de interesse é subsequentemente destilado. Não é usada uma base adjuvante.

Um objectivo da presente invenção consiste num procedimento para a separação de ácidos de misturas de reacção químicas com diésteres de amida de ácido fosfórico, ésteres de diamida de ácido fosfórico, triamidas de ácido fosforoso, diésteres de amidas de ácido fosforoso, ésteres de diamida de ácido fosforoso, triamidas de ácido fosforoso, diésteres

de amidas de ácido tiofosfórico, ésteres de diamidas de ácido tiofosforoso ou triamidas de ácido tiofosforoso como produtos de interesse com uma reduzida solubilidade em água, o qual é conseguido com o recurso a um procedimento técnico simples separação de fase líquido-líquido.

O objectivo é atingido através da presente invenção, com a separação dos ácidos de interesse pela adição de uma base adjuvante, a qual é uma amina terciária apolar.

Igualmente objecto da presente invenção é um procedimento para a separação de ácidos a partir de misturas de reacção, as quais contêm pelo menos um diéster de amida de ácido fosfórico, éster de diamida de ácido fosfórico, triamida de ácido fosforoso, diéster de amidas de ácido fosforoso, éster de diamida de ácido fosforoso, triamida de ácido fosforoso, diéster de amidas de ácido tiofosfórico, éster de diamidas de ácido tiofosforoso ou triamida de ácido tiofosforoso como produto de interesse com uma reduzida solubilidade em água, através de pelo menos uma amina terciária apolar como base adjuvante, contendo os passos:

- a) reacção da base adjuvante com o ácido para a formação de um sal;
- b) reacção do sal formado no passo a) com uma base adicional, a qual reage com o ácido e liberta a base adjuvante, formando com o ácido libertado um sal, o qual tem uma muito elevada solubilidade em água;
- c) extracção da mistura obtida no passo b) com água ou com um meio aquoso, pela qual o sal da base adicional é solubilizado na fase aquosa e o produto de interesse ou a solução do produto de interesse

num solvente adequado e a base adjuvante formam pelo menos uma fase separada não aquosa; e

- d) destilação de pelo menos uma parte do solvente adequado usado a partir de pelo menos uma das fases não aquosas obtidas no passo c), na qual são obtidas duas fases líquidas não miscíveis.

Uma separação de fase ocorre sempre numa mistura de líquidos, quando é possível distinguir componentes da mistura pela sua polaridade, ou seja, quando um componente é relativamente polar e um outro componente é relativamente apolar. A avaliação de uma medida quantitativa, para definir quais os sistemas que cumprem estas condições, é fornecida pela avaliação dos coeficientes de actividade respectivos de um componente no outro respectivo, por diluição infinita γ^∞ . Como o descrito na literatura (H. R. Null, "Phase Equilibrium in Process Design), Wiley Interscience, 1970), uma separação de fase apenas pode ser realizada se $\gamma^\infty > 7,39$. De acordo com esta medida, todos os sistemas, os quais preencham a característica acima definida, devem permitir uma separação de fase e serem apropriados para o procedimento referido.

Através de uma reacção preferencialmente isenta de água dos reagentes hidroliticamente instáveis na presença de uma base adjuvante (base 1) e igualmente de um solvente, é obtida de acordo com a presente invenção uma mistura homogénea ou heterogénea do produto de interesse e um sal da base 1 e o ácido formado ou apresentado (base 1•ácido). A base adjuvante pode estar contida na mistura de reacção ou ser adicionada em seguida. A própria base adjuvante é preferencialmente solúvel às temperaturas às quais o produto de interesse não sofra uma decomposição significativa.

Para a separação desta mistura é adicionada uma base adicional (base 2), a qual se liga ao ácido. Assim é libertada novamente a base apolar 1. Neste processo, a base 2 adicionada pode intervir na formação ou transformação do produto de interesse, por exemplo no caso de a base sofrer uma reacção nucleofílica (p. e. com formação de amoníaco a partir de amidas fosfóricas geradas de halogenetos fosfóricos).

Como base 2 são, neste caso, especialmente adequadas bases que sejam mais fortes que a base adjuvante, base 1, usada. Também são adequadas como bases 2 bases tais, que tenham um valor de pK que signifique que sejam bases mais fracas que as bases adjuvantes adicionadas, quando a transferência de protões através de efeitos secundários fôr influenciada, como no caso da precipitação de um sal em sistemas não aquosos. Neste caso, a transferência de protões é conduzida através da conversão completa da energia da malha livre do sal em força motriz. Este procedimento é conseguido por exemplo no caso da adição de amoníaco como base 2 na formação de cloreto de amónio sólido, em que o amoníaco tem um valor de pK_B de 4,77 e uma base mais fraca seria p. e. trietilo-amina ($pK_B = 3,25$). Em todo o caso, a base 2 deve ser formada com o ácido libertado da base 1, um sal com uma muito elevada solubilidade em água.

Numa das formulações preferenciais é formado no passo c) do procedimento de acordo com a presente invenção uma mistura não aquosa do produto de interesse e a base adjuvante (base 1) em conjunto com o solvente adequado usado, numa fase homogénea. Este é por exemplo o caso, quando o produto de interesse e a base adjuvante são miscíveis entre si (caso 1). O isolamento do produto de interesse é, neste caso

conseguido com sucesso através da destilação do solvente adequado usado.

Também quando o produto de interesse a base adjuvante não são miscíveis, pode ser formada no passo c) do procedimento de acordo com a presente invenção, em presença de um solvente adequado, uma fase homogénea não aquosa (caso 2). O isolamento do produto de interesse pode neste caso ser conseguido através da destilação parcial ou total do solvente, através da qual é obtida a formação de duas fases líquidas, as quais são separáveis e contendo uma delas o produto de interesse e a outra a base adjuvante. Em alternativa, a base adjuvante pode ser destilada em conjunto com o solvente, obtendo-se assim o produto de interesse como depósito.

Numa adicional formulação preferencial, a mistura não aquosa de produto de interesse e base adjuvante (base 1) obtida no passo c) no método de acordo com a presente invenção permanece em conjunto com o solvente usado, num sistema de duas fases (caso 3). Este ocorre por exemplo, quando tanto o produto de interesse como o solvente usado são relativamente polares, o que implica que não sejam miscíveis com a base adjuvante usada de acordo com método objecto da presente invenção, uma amina apolar. O produto de interesse e a base adjuvante podem ser neste caso imediatamente separadas, através de separação de fase, e subsequentemente pode ainda o solvente usado ser separado do produto de interesse por destilação. Em alternativa, a base adjuvante pode também ser destilada com o solvente, ficando o produto de interesse como depósito.

Durante o passo c) do procedimento de acordo com a presente invenção, a mistura de reacção é extraída com água ou com

um meio aquoso, de forma a que o sal com elevada hidrossolubilidade da base adicional (base 2•ácido) fique em solução. A base adjuvante é de acordo com a presente invenção apolar e o produto de interesse exhibe também uma reduzida solubilidade em água, pelo que a solução aquosa do sal da base adicional (base 2•ácido) forma uma fase separada, a qual pode ser facilmente separada. No caso de ser necessário, pode ser melhorada a separação de fase obtida pelo método de extracção usando água ou um meio aquoso, pela adição de um sal inerte, por exemplo um halogeneto de metal alcalino ou um sulfato de metal alcalino, preferencialmente cloreto de sódio. O produto de interesse é hidroliticamente estável nestas condições.

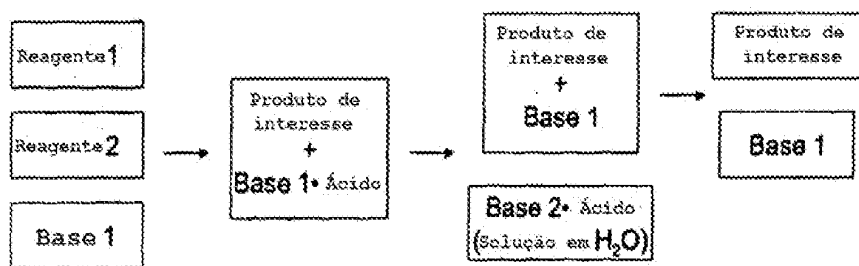
A solubilidade do produto de interesse numa solução aquosa de base 2 • ácido traduz-se vantajosamente por ser inferior a 10 % massa/peso, preferencialmente inferior a 2 % massa/peso e especialmente preferível que seja inferior a 0,5 % massa/peso.

O produto de interesse, que no acima descrito caso 3 forma uma fase separada, pode ser separado também por métodos de separação de fase, a partir da solução salina aquosa como também da fase adicional separada contendo a base 1. O produto de interesse permanece no caso 2 acima descrito em presença de um solvente, e é sujeito a uma separação de fase entre o produto de interesse e a base 1 apenas após a remoção de pelo menos uma parte do solvente líquido usado.

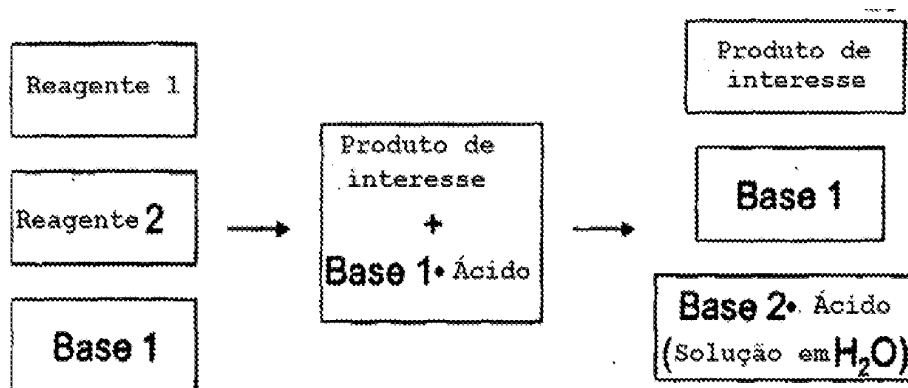
A base 1 é separada e é vantajosamente readicionada ao processo.

Os esquemas seguintes exemplificam a principal diferença na execução do procedimento entre os casos 1 e 2 em comparação com o caso 3, acima descritos:

Casos 1) e 2)



Caso 3)



Elucidações

reagente 1 ou 2: hidroliticamente instáveis;

base 1: amina terciária apolar (base adjuvante), insolúvel em água, é readicionada ao processo;

base 1·ácido: sal;

base 2: polar (p. e. NaOH ou NH₃);

base 2·ácido: sal, com uma muito elevada solubilidade em água, é solubilizado.

O produto de interesse é manipulado por norma com compostos polares orgânicos ou inorgânicos com reduzida solubilidade em água, os quais possam ser sujeitos aos exemplos das reacções seguintes.

O produto de interesse pode estar em solução num solvente apropriado. Os solventes apropriados não reagem eles

próprios com os reagentes, têm um bom poder solvente para os reagentes e para o produto de interesse e são preferencialmente polares tendo simultaneamente uma má solubilidade em água. Um solvente adequado é por exemplo éster etílico de ácido acético. Este caracteriza-se, como aliás todos os outros solventes do mesmo género conhecidos, preferencialmente por serem solventes polares com reduzida solubilidade em água, como éster ou cetona. A solubilidade em água de um solvente é benéficamente inferior a 20 % massa/peso, preferencialmente inferior a 10 % massa/peso e sendo especialmente preferível que seja inferior a 5 % massa/peso.

Para a eventual execução da separação por destilação do solvente do produto de interesse é importante que o ponto de ebulição do solvente e do produto de interesse sejam suficientemente diferentes. Por norma deve existir entre o ponto de ebulição do produto de interesse e do solvente pelo menos 5 °C de diferença, sendo melhor ainda que a diferença seja pelo menos 10 °C. O solvente tem preferencialmente um ponto de ebulição mais reduzido que o produto de interesse.

Como reacções químicas, as quais possam ser executadas com o recurso ao procedimento de acordo com a presente invenção, incluem-se todas as reacções, nas quais sejam libertados ácidos.

As reacções, nas quais possam ser usados procedimentos análogos aos do procedimento de acordo com a presente invenção, são por exemplo

- alquilação com halogenetos de alquilo ou halogenetos de arilo-alquilo, como p. e. cloreto de metilo, iodeto

de metilo, cloreto de benzilo, 1,2-dicloro-etano ou 2-cloro-etanol,

- acilação, ou seja, reacções de ácidos de halogenetos e anidridas de ácidos carboxílicos com substratos definidos, por exemplo álcoois ou aminas,
- silação, ou reacções de compostos, os quais contêm pelo menos uma ligação silício-halogeneto, como p. e. tetracloro-silano (SiCl_4), dimetilodicloro-silano ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCl}_2$) ou trimetilocloro-silano ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$),
- fosforilação e tiofosforilação, ou reacções com compostos, os quais contenham pelo menos uma ligação halogeneto-fósforo, como p. e. tricloreto de fósforo (PCl_3), pentacloroeto de fósforo (PCl_5), cloreto de fosforilo (POCl_3), cloreto de tiofosforilo (PSCl_3), brometo de fosforilo (POBr_3), diclorofenilofosfina ou difeniloclorofosfina,
- sulfuração, ou seja sulfuretação, sulfitação, sulfonação e sulfatação, com por exemplo cloreto sulfuroso (SO_2Cl_2), tionilocloreto (SOCl_2), ácido cloro-sulfónico (ClSO_3H), halogenetos de ácidos sulfónicos como cloreto de ácido p-toluol-sulfónico, cloreto de ácido metano-sulfónico ou cloreto de ácido trifluorometano-sulfónico ou anidridas de ácido sulfónico,
- eliminação, na qual uma ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ é formada pela eliminação de um ácido, como por exemplo cloreto de hidrogénio (HCl), brometo de hidrogénio (HBr), ácido acético ou ácido p-toluol-sulfónico ou
- deprotonação, na qual um átomo de hidrogénio ácido é extraído da base adjuvante.

Dos tipos de reacção referidos, os preferenciais incluem fosforilação, tiofosforilação, sulfuração e silação, sendo especialmente preferíveis fosforilação e tiofosforilação.

Os ácidos separados, no âmbito da presente invenção, são por exemplo ácidos de Brönsted. Os ácidos que se incluem na descrição de ácidos de Brönsted são descritos em Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, edição 91-100^a, Walter de Gruyter, Berlim, Nova Iorque, 1985, pág. 235 ou pág. 239.

As reacções de silação, fosforilação, tiofosforilação ou sulfuração envolvem por norma compostos que exibam pelo menos uma ligação livre O-H-, S-H- ou N-H-, igualmente após a deprotonação através da base adjuvante.

Os ácidos com os quais as bases podem formar sais são por exemplo iodeto de hidrogénio (HI), fluoreto de hidrogénio (HF), cloreto de hidrogénio (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido nitroso (HNO₂), brometo de hidrogénio, ácido carbónico (H₂CO₃), hidrogenocarbonato (HCO₃⁻), ácido metilcarbónico (HO(CO)OCH₃), ácido etilcarbónico (HO(CO)OC₂H₅), ácido n-butilo-carbónico, ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidrogenossulfato (HSO₄⁻), ácido metilo-sulfúrico (HO(SO₂)OCH₃), ácido etilo-sulfúrico (HO(SO₂)OC₂H₅), ácido fosfórico (H₃PO₄), dihidrogenofosfato (H₂PO₄⁻), ácido fórmico (HCOOH), ácido acético (CH₃COOH), ácido propiónico, ácido n- e iso-butírico, ácido pivalico, ácido para-toluolo-sulfónico, ácido benzolo-sulfónico, ácido benzóico, ácido 2,4,6-trimetilobenzóico, ácido mandélico, ácido metano-sulfónico, ácido etano-sulfónico ou ácido trifluoro-metano-sulfónico, sendo preferencialmente usados cloreto de hidrogénio, ácido acético, ácido p-toluolo-sulfónico, ácido metano-sulfónico, ácido 2,4,6-trimetilobenzóico e ácido trifluorometano-sulfónico sendo especialmente preferível cloreto de hidrogénio.

As bases adjuvantes adicionadas são de acordo com a presente invenção aminas terciárias apolares, especialmente aquelas que não exibam qualquer ligação O-H-, S-H- ou N-H-livre. São preferíveis bases adjuvantes tais, que não se comportem como reagentes na reacção.

Bases adjuvantes adequadas são por exemplo aminas terciárias de fórmula (I),



nas quais

R^{a} , R^{b} e R^{c} são cada um e independentemente uns dos outros, um radical alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, possivelmente radicais alquilo- $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, arilo- $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ou ciclo-alquilo- $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ interrompidos por um mais átomos de oxigénio e/ou enxofre e/ou um ou mais grupos imino, substituídos ou não substituídos, ou um radical de um heterociclo de 5 a 6 membros, exibindo átomos de oxigénio, azoto e/ou enxofre ou dois destes em conjunto com um radical, ligado pelo seu átomo de azoto, de um anel de 5 a 7 membros de cadeia insaturada, saturada ou aromática, interrompidos por um ou mais átomos de carbono e/ou átomos de enxofre e/ou um ou mais grupos imino, substituídos ou não substituídos, nos quais os referidos radicais podem cada um ainda ser adicionalmente substituídos por grupos arilo-, alquilo-, óxidos de arilo-, óxidos de alquilo-, átomos de halogeneto e/ou radicais de heterocíclicos substituídos e conterem ainda hetero-átomos e/ou grupos funcionais adicionais. Assim inclui-se na descrição de grupo arilo, um radical de hidrocarboneto aromático com 6 a 12 átomos de carbono, de grupo alquilo, um radical de hidrocarboneto ramificado ou não ramificado saturado com 1 a 18 átomos de carbono, de grupo de óxido de arilo, um radical o qual deriva de um fenol aromático com 6

a 12 átomos de carbono, de grupo óxido de alquilo, um radical o qual deriva de um mono-álcool alifático com 1 a 18 átomos de carbono e de halogeneto, os elementos flúor, cloro, bromo e iodo. Os heterocíclicos incluem pirrolidina, piperidina, morfolina, furano, tiofeno, pirrol, imidazol, pirazol, oxazol, isoxazol, tiazol, iso-tiazol, oxadiazol, tiódiazol, triazol, quinolina, isoquinolina, piridina, pirimidina, piridazina ou 1-triazina. Heteroátomos adicionais são azoto, oxigénio, enxofre ou fósforo e os grupos funcionais são carbonilo-, carboxilo-, éster-, ciano- ou nitro-.

Os radicais R^a , R^b e R^c são cada um deles e independentemente uns dos outros, alquilo- C_1 - C_{18} , arilo- C_8 - C_{12} ou cicloalquilo- C_5 - C_{12} , sendo especialmente preferível alquilo- C_1 - C_{18} , pelo que os radicais referidos podem ainda ser adicionalmente substituídos por grupos arilo-, alquilo-, óxidos de alquilo-, átomos de halogenetos e/ou radicais de heterocíclicos e ainda podem conter heteroátomos e/ou grupos funcionais adicionais.

Os significados preferenciais para os radicais R^a , R^b e R^c são metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, n-pentilo (n-amilo), 2-pentilo (sek-amilo), 3-pentilo, 2,2-dimetilo-prop-1-ilo (neo-pentilo), n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, iso-octilo, 2-etilo-hexilo, 1,1-dimetilopropilo, 1,1-dimetilobutilo, benzilo, 1-fenilo-etilo, 2-fenilo-etilo, alfa-alfa-dimetilobenzilo, fenilo, tolilo, xililo, alfa-naftilo, beta-naftilo, ciclopentilo ou ciclo-hexilo.

Dois dos radicais R^a , R^b e R^c podem formar uma cadeia, podendo estes então ser por exemplo 1,4-butileno ou 1,5-pentileno, os quais em conjunto com o átomo de azoto que os

liga, dão origem a um radical de pirrolidina ou de piperidina.

Exemplos de aminas terciárias incluem trimetilo-amina, trietilo-amina, dietilo-metilo-amina, dietilo-n-propilo-amina, dietilo-n-butiloamina, dietilo-tert-butilo-amina, dietilo-n-pentilo-amina, dietilo-hexilo-amina, dietilo-octilo-amina, dietilo-(2-etilo-hexilo)-amina, tri-n-propilo-amina, di-n-propilo-metilo-amina, di-n-propilo-etilo-amina, di-n-propilo-butilo-amina, di-n-propilo-n-pentilo-amina, di-n-propilo-hexilo-amina, di-n-propilo-octilo-amina, di-iso-propilo-(2-etilohexilo)-amina, tri-n-butilo-amina, di-n-butilo-metilo-amina, di-n-butilo-etilo-amina, di-n-butilo-n-propilo-amina, di-n-butilo-n-pentilo-amina, di-n-butilo-hexilo-amina, di-n-butilo-octilo-amina, di-n-butilo-(2-etilo-hexilo)-amina, N-metilo-pirrolidina, N-etilo-pirrolidina, N-n-propilo-pirrolidina, N-iso-propilo-pirrolidina, N-n-butilo-pirrolidina, N-sek-butilo-pirrolidina, N-tert-butilo-pirrolidina, N-n-pentilo-pirrolidina, N,N-dimetilo-ciclohexilo-amina, N,N-dietilo-ciclohexilo-amina, N,N-di-n-butilociclohexilo-amina, N-metilo-piperidina, N-etilo-piperidina, N-n-propilo-piperidina, N-metilomorfolina, N-etilomorfolina, N-n-propilomorfolina, N-iso-propilomorfolina, N-n-butilomorfolina, N-sek-butilomorfolina, N-tert-butilomorfolina, N-n-pentilomorfolina, N-benzilo-N-metilo-anilina, N-benzilo-N-etilo-anilina, N-benzilo-N-n-propilo-anilina, N-benzilo-N-iso-propilo-anilina, N-benzilo-N-n-butilo-anilina, N,N-dimetilo-p-toluidina, N,N-dietilo-p-toluidina, N,N-di-n-butilo-p-toluidina, dimetilobenzilo-amina, dietilobenzilo-amina, di-n-propilobenzilo-amina, di-n-butilobenzilo-amina, dimetilofenilo-amina, dietilofenilo-amina, di-n-propilofenilo-amina e di-n-butilofenilo-amina.

A base adjuvante é preferencialmente triálquilo-amina.

Preferencialmente são usadas trimetilo-amina, trietilo-amina, dietilo-metilo-amina, dietilo-n-propilo-amina, dietilo-n-butilo-amina, tri-n-propilo-amina, di-n-propilo-metilo-amina, di-n-propilo-etilo-amina, tri-n-butilo-amina, di-n-butilo-metilo-amina, di-n-butilo-amina.

As aminas terciárias especialmente preferíveis são trietilo-amina, tri-n-propiloamina e tri-n-butiloamina.

As bases adjuvantes referidas podem ser adicionadas isoladamente ou sob a forma de misturas destas, de forma o cumprir o objectivo de acordo com a presente invenção.

A base adjuvante é preferencialmente líquida a temperaturas, às quais o produto de interesse não se decompõe significativamente.

No âmbito da presente invenção, uma decomposição não significativa do produto de interesse significa que a degradação do produto de interesse é inferior a 10 % mol por hora, preferencialmente inferior a 5 % mol/hora, especialmente preferido que seja inferior a 2 % mol/hora e extraordinariamente preferível que seja inferior a 1 % mol/h.

O ponto de fusão das bases adjuvantes preferencialmente usadas é por norma inferior a 50 °C, sendo especialmente preferível que seja inferior a 25 °C e extraordinariamente preferível que seja inferior a 10 °C.

Para a eventual execução da destilação separativa da base adjuvante do produto de interesse é importante, que os

pontos de ebulição da base adjuvante e do produto de interesse sejam suficientemente diferentes. Por norma devem o ponto de ebulição do produto de interesse e da base adjuvante diferir em pelo menos 5 °C, sendo melhor ainda que difiram pelo menos 10 °C. O ponto de ebulição da base adjuvante é preferencialmente inferior ao do produto de interesse.

De acordo com a presente invenção, as bases adjuvantes adicionadas são apolares e têm à temperatura ambiente uma solubilidade aquosa reduzida, inferior a 10 % massa/peso, preferencialmente inferior a 2 % massa/peso e sendo especialmente preferível inferior a 0,5 % massa/peso.

A base adjuvante deve ser escolhida de forma que a partir da sua forma de sal com o produto de interessa, possa ser decomposta de novo em base livre (após a adição da base 2).

Para a transferência do ácido a partir do sal base 1•ácido é adicionada uma base adicional (base 2).

Tais bases podem conter quaisquer grupos, como p. e. OH-, NH₂- ou grupos alcoolato. Como o descrito anteriormente, estas bases podem ser bases fortes como a base 1. No caso de as bases adicionadas como base 1 serem fracas, como amoníaco em relação a amins terciárias, a reacção da base 2 com o sal da base 1 convertendo-se em sal da base 2 e libertação da base 1 tem de exibir uma entalpia de reacção claramente negativa.

As bases adicionais adicionadas (base 2) são por exemplo amoníaco, hidróxido inorgânico, alcoolato, amida inorgânica, carbonato inorgânico, como 1,8-diazobiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) e 1,5-diazo-

biciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), ou aminas polares com uma boa solubilidade em água, como p. e. oligoetilenoimina (polimina[®], BASF sociedade por acções).

É preferencialmente adicionado hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), cal, carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3), amoníaco (NH_3) e metilo-etanolato de sódio. É especialmente preferível a adição de hidróxido de sódio e amoníaco.

Não é possível de acordo com a presente invenção, adicionar uma base 2 à mistura de reacção a qual reaja com os reagentes.

Para a recuperação do sal base 2•ácido numa solução aquosa é adicionada água ou um meio aquoso. O meio aquoso pode qualquer tipo de mistura aquosa, a qual seja constituída por uma quantidade de água superior pelo menos a 1 % massa/peso, preferencialmente superior a 50 % massa/peso, sendo especialmente preferível superior a 90 % massa/peso.

Numa das formulações adicionais da presente invenção, a base 2 é adicionada no passo b), de acordo com o procedimento de acordo com a presente invenção, já em uma solução aquosa.

Os compostos adicionados de acordo com o procedimento descrito na presente invenção são vantajosamente adicionados nas seguintes quantidades:

A base adjuvante (base 1) é usada p. e. numa quantidade de 0,5 a 3 equivalentes molares, preferencialmente entre 0,8 e 1,5 equivalentes molares, tendo como referência a

quantidade de cada reagente, nomeadamente o qual tenha a mais reduzida quantidade molar.

A base adicional (base 2) é usada p. e. numa quantidade de 0,5 a 10 equivalentes molares, preferencialmente entre 1,0 a 3 equivalentes molares, tendo como referência a quantidade de cada reagente, nomeadamente o qual tenha a mais reduzida quantidade molar.

A água deve ser adicionada a uma quantidade de 50 a 5000 % massa/peso, preferencialmente entre 100 e 1000 % massa/peso, tendo como referência o sal da base adicional.

A execução da reacção não se encontra limitada e de acordo com a presente invenção, os ácidos podem ser libertados ou adicionados, descontínua ou continuamente, e pode ser executada à atmosfera normal ou sob uma atmosfera de gases controlada.

É possível executar a reacção entre os reagentes em presença da base adjuvante a temperaturas entre -70 °C e +150 °C, sendo preferencialmente entre -30 °C e +50 °C. É possível executar a reacção com a base adicional (base 2) a temperaturas entre -70 °C e +150 °C, sendo preferencialmente entre -30 °C e +50 °C. A extracção do sal base 2•ácido com água ou com um meio aquoso é conseguida pela solubilização do sal a temperaturas entre -10 °C e +100 °C, decorrendo preferencialmente a temperaturas entre -5 °C e +50 °C. As duas fases líquidas não aquosas separadas obtidas no casos 2 e 3 acima descritos, uma contendo a base adjuvante e a outra o produto de interesse, são formadas a temperaturas acima do ponto de fusão do produto de interesse. O intervalo de temperaturas

preferível para a separação de fase é entre 0 °C e 150 °C, sendo especialmente preferível entre 15 °C e 100 °C.

Todos os passos do procedimento podem ser executados sem pressão, sob pressão ou também a pressão reduzida. A pressão é, na presença de reagentes formadores de gás ou de bases formadoras de gás, de preferência inferior a 50 bar.

A base adjuvante, obtida no processo de separação de fase, pode ser readicionada ao procedimento, de forma conhecida do especialista.

Caso seja necessário, a base adjuvante pode ser lavada com água ou com uma solução aquosa de cloreto de sódio ou sulfato de sódio e em seguida seca, p. e. pela remoção da água contida remanescente, com o recurso a uma destilação azeotrópica com benzol, toluol, xilol, butanol ou ciclohexano.

Caso seja necessário, a base adjuvante pode ser destilada, antes de nova reutilização.

O procedimento de acordo com a presente invenção permite a execução com sucesso de uma separação de ácidos a partir de misturas de reacção com produtos de interesse com uma reduzida solubilidade em água. O sal da base adjuvante apolar (base 1) é através da reacção com uma base adicional (base 2) libertado da base adjuvante e é formado um sal da base 2, o qual exhibe essencialmente uma melhor solubilidade em água que o sal da base adjuvante apolar. Como o produto de interesse também exhibe uma solubilidade reduzida em água, o sal de base 2 pode ser extraído com água ou com um meio aquoso e separado, através de um procedimento técnico simples de separação de fase líquido-líquido. Esta, está

incluída nos procedimentos técnicos usados envolvendo substâncias sólidas. A manipulação do material adjuvante pode ser executada, na ausência do produto de interesse, o que reduz a preocupação com este último, durante a manipulação.

O procedimento, de acordo com a presente invenção, pode ser usado com sucesso em todas as reacções descritas acima, especialmente na produção de derivados de ácido (tio)-fosfórico, como amidas-, ésteres- e espécies mistas.

Triamidas de ácido tio-fosfórico são relativamente facilmente hidrolisadas, de forma conhecida, nas triamidas de ácido fosfórico correspondentes. Na presença de humidade, as triamidas de ácido tiofosfórico e as suas correspondentes triamidas de ácido fosfórico permanecem por norma ambas em mistura, uma com a outra. A designação triamida de ácido tiofosfórico descreve assim, no âmbito da presente invenção, tanto as triamidas de ácido tiofosfórico puras, como também misturas das mesmas com as suas respectivas triamidas de ácido fosfórico.

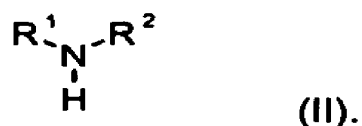
O fabrico de triamidas de ácido tio-fosfórico é conseguido, de acordo com a presente invenção, através da reacção de cloreto tiofosforilo com pelo menos uma amina primária ou secundária, num solvente inerte, com o auxílio de pelo menos uma amina terciária apolar como base adjuvante, c contendo os passos:

- a) reacção da base adjuvante com o hidrocloreto produzido no decorrer da reacção, produzindo um sal de cloreto;

- b) reacção do sal de cloreto produzido no passo a) com amoníaco, o qual se liga ao cloreto de hidrogénio libertando a base adjuvante:
- c) extracção da mistura obtida no passo b) com água ou um meio aquoso, na qual o cloreto de amónio produzido é solubilizado na fase aquosa e a solução do produto de interesse, no solvente inerte e a base adjuvante formam pelo menos uma fase separada não aquosa; e
- d) destilação de pelo menos uma parte do solvente inerte de pelo menos uma das fases não aquosas obtidas no passo c), pela qual são obtidas duas fases líquidas não miscíveis.

Para a reacção do cloreto de tiofosforilo é adicionada pelo menos uma amina primária ou secundária.

É vantajoso que estes compostos obedeçam à fórmula geral (II)



na qual R^1 e R^2 significam, independentemente um do outro hidrogénio, alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo ou hetero-arilo.

Os radicais alquilo exibem preferencialmente entre 1 a 20 átomos de carbono, sendo especialmente preferível entre 3 a 5 átomos de carbono, os radicais alquenilo preferencialmente entre 2 a 20 átomos de carbono, sendo especialmente preferível entre 3 a 6 átomos de carbono, os radicais ciclo-alquilo exibem preferencialmente entre 3 a 30 átomos de carbono, sendo especialmente preferível entre

5 a 7 átomos de carbono e os radicais arilo exibem preferencialmente entre 6 a 10 átomos de carbono. Neste caso, arilo significa vantajosamente fenilo ou naftilo.

Hetero-arilo significa um radical o qual seja por exemplo derivado de furano, tiofeno, pirrolo, imizadolo, pirazolo, oxazolo, isoxazolo, tiazolo, isotiazolo, oxadiazolo, tiodiazolo, triazolo, quinolina, isoquinolina, piridina, pirimidina, pirazina, piridazina ou l-tirazina. São especialmente preferíveis radicais hetero-arilo derivados de furano, tiofeno e imidazol.

Numa formulação vantajosa, ambos os radicais do grupo amina formam uma cadeia alquilenos ou alquênilos, os quais, ligados pelo átomo de azoto, formam um sistema aromático com 3 a 6 membros, preferencialmente 5 membros, o qual pode conter ainda um ou mais heteroátomos adicionais, escolhidos de entre o grupo composto por oxigênio, azoto e enxofre.

Os substituintes R^1 e R^2 podem adicionalmente exibir um ou mais radicais, como por exemplo halogeneto, ciano, tioalquilo C_1-C_6 , óxido de alquilo C_1-C_6 , arilo C_6-C_{12} , dialquilo- C_1-C_6 -amino, óxido de alquilo- C_1-C_6 -carbonilo, óxido de arilo-carbonilo, carbamoilo, hidróxido, amino, sulfo ou nitro. Os substituintes R^1 e R^2 contém com especial preferência grupos amina e halogeneto.

São adicionadas preferencialmente alquilo-aminas, sendo especialmente preferíveis n-butilo-amina e/ou n-propilo-amina.

As aminas primárias ou secundárias podem ser usadas isoladamente ou numa mistura das mesmas, por exemplo numa mistura de duas ou mais aminas alquílicas, uma mistura de

duas ou mais aminas arílicas ou uma mistura de uma ou mais aminas alquílicas e aminas arílicas. Uma mistura benéfica é composta por n-butilo-amina e n-propilo-amina com uma composição de n-butilo-amina de 40 a 99 % massa/peso. A composição de n-butiloamina na mistura é preferencialmente de 60 a 80 % massa/peso, sendo especialmente preferível entre 72 a 78 % massa/peso.

As aminas são usadas preferencialmente num conteúdo molar de 0,9 a 1,1 mol por mol de cloreto de tiofosforilo, sendo especialmente preferível um conteúdo molar de 0,95 a 1,05 mol de amina por mol de cloreto de tiofosforilo. Numa das formulações vantajosas é adicionada cerca de 1 mol de amina por 1 mol de cloreto de tiofosforilo.

A reacção do cloreto de tiofosforilo decorre, de acordo com a presente invenção num solvente inerte apolar.

Como solvente podem, de acordo com a presente invenção, ser usados todos os solventes polares inertes conhecidos. Podem ser usados por exemplo acetona, metilo-etilacetona, isobutilometilacetona, dietilacetona, éter dietílico, éter di-n-butílico, éter tert.-butilometílico, éter tert.-butilo-etílico, tetra-hidrofurano, dioxano, ésteres acéticos como éster etílico de ácido acético, éster metílico de ácido acético, éster propílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético ou 2-etilo-hexilo-acetato, dimetiloformamida, dimetilo-sulfóxido, acetonitrilo, dietiloftalato, di-octilo-adipato, clorofórmio, diclorometano, metilclorofórmio ou misturas destes.

Os solventes inertes apolares podem ser adicionados isoladamente ou em misturas de dois ou mais.

De acordo com o procedimento da presente invenção são produzidas preferencialmente triamidas de ácido N-alquilo-tiofosfórico, por exemplo triamida de ácido N-n-butilotiofosfórico ou triamida de ácido N-n-propilotiofosfórico.

Para isso cloreto de tiofosforilo é adicionado e reagido com uma alquilo-amina primária, por exemplo n-butilo-amina, no conteúdo molar preferencialmente entre 0,9 a 1,1 mol de amina por mol de cloreto de tiofosforilo num solvente inerte, por exemplo éster etílico de ácido acético. Como base adjuvante é adicionada uma trialquilo-amina, por exemplo tri-n-butilo-amina, a qual vai ser convertida em hidrocloreto de tri-n-butilo-amina. Num segundo passo de reacção, o dicloreto de N-alquilo-tiofosforilo formado na primeira reacção, é reagido com amoníaco, a uma temperatura preferencialmente entre -20 °C e 50 °C, para a sua conversão no produto desejado triamida de ácido N-alquilo-tiofosfórico. Em paralelo e independentemente do segundo passo de reacção o amoníaco funciona como base 2 e reage com o cloreto de hidrogénio do hidrocloreto de trialquilo-amina, para a formação de cloreto de amónio.

O amoníaco é usado preferencialmente num conteúdo molar de 2 a 15 mol por mol de cloreto de tiofosforilo, sendo especialmente preferível entre 2,1 a 10 e adicionalmente preferível entre 2,2 a 7 mol de amoníaco por mol de cloreto de tiofosforilo. Numa formulação vantajosa são adicionadas, por mol de cloreto de tiofosforilo, cerca de 4 a 6 mol de amoníaco.

Através da extracção a partir da mistura de reacção, com uma quantidade de água, no passo c) do procedimento de

acordo com a presente invenção, é obtida uma solução aquosa de cloreto de amónio e uma fase orgânica contendo o solvente inerte, a triálquilo-amina e triamida de ácido N-alquilotiofosfórico. A quantidade de água, adicionada para a extracção, situa-se por norma no intervalo entre cerca de 10 a cerca de 100 mol de água por mol de triamida de ácido N-alquilotiofosfórico, preferencialmente no intervalo entre 5 e 50 mol de água por mol de triamida de ácido N-alquilotiofosfórico.

A extracção pode ser executada, com sucesso, num procedimento de um único ou múltiplos passos, e tanto continuamente como descontinuamente. É executada preferencialmente uma extracção com passos múltiplos, por exemplo num procedimento conhecido dos especialistas, baseado numa alternância de mistura-repouso, envolvendo um passo de dispersão e uma separação de fase ou uma coluna de extracção com agitação intermitente. O número teórico dos passos de separação deve situar-se entre 1 e 10, preferencialmente entre 3 e 5. Para que seja perdido o mínimo possível do produto de interesse, é vantajoso que a fase aquosa, obtida do processo de extracção com o solvente éster metílico de ácido acético, seja sujeita a uma extracção reversa, no mesmo aparelho. Uma parte da água usada para a extracção pode ser benéficamente adicionada à mistura de reacção, ainda antes de esta ser colocada no aparelho de extracção adequado, num reactor separado ou num instrumento de mistura, para que o cloreto de amónio tenha tempo suficiente para que se possa dissolver na fase aquosa.

Após a remoção por destilação do solvente inerte é obtida uma mistura de duas fases líquido-líquido (no caso 2, ver acima), uma fase contendo triamida de triálquilo-amina e a

outra triamida de ácido N-alquilotiofosfórico, a uma janela de temperatura entre 15 °C e 100 °C. Ambas as fases podem ser facilmente separadas uma da outra.

Alternativamente pode também a trialquilo-amina ser evaporada quase completamente em conjunto com o solvente inerte, pelo que se obtém o produto de interesse, a triamida de ácido N-alquilotiofosfórico, como depósito. Esta evaporação pode ser executada directamente após a extracção, por exemplo com o recurso a um evaporador de camada fina, de tubo helicoidal multifásico, de fluxo de ascensão ou de curto percurso, usando um curto período de permanência, para que seja minimizada a carga térmica do produto de interesse. No caso de ser usado um tempo de permanência prolongado, então podem também ser usados os evaporadores de queda de vapor ou de tubos longos. Numa das formulações preferidas é executada uma evaporação em dois passos num evaporador de camada fina com um tempo de permanência global em ambos os passos inferior a 2 minutos. A pressão no primeiro passo no evaporador de camada fina situa-se entre 50 e 150 mbar, preferencialmente entre 60 a 90 mbar. A temperatura no primeiro passo no evaporador de camada fina situa-se entre 80 e 150 °C, preferencialmente entre 100 e 130 °C. A pressão no evaporador do segundo passo situa-se entre 0,1 e 20 mbar, preferencialmente inferior a 2 mbar, e a temperatura entre 80 a 140 °C, preferencialmente entre 90 e 100 °C. Apesar de o cloreto de amónio já ter sido extraído anteriormente, de acordo com a presente invenção, a evaporação pode originar pequenos precipitados ou a formação de sólidos, o que dificulta a operação do aparelho.

O vapor formado pela evaporação pode ser condensado e, em seguida, ser manipulado com o recurso a uma coluna de

solvente, por exemplo uma coluna de partição e ser readicionado ao processo.

As triamidas de ácido tiofosfórico obtidas, de acordo com o procedimento da presente invenção exibem, preferencialmente, um reduzido conteúdo residual de cloreto de amônio. Numa das formulações especialmente preferenciais da presente invenção, as triamidas de ácido tiofosfórico obtidas de acordo com o procedimento da presente invenção exibem um conteúdo de cloreto de amônio < 500 ppm (peso/peso), sendo especialmente preferível exibirem < 100 ppm (peso/peso), tendo como referência a triamida de ácido tiofosfórico.

Numa das formulações preferidas da presente invenção, as triamidas de ácido tiofosfórico obtidas de acordo com o procedimento da presente invenção exibem um conteúdo residual de um solvente inerte e base adjuvante, numa quantidade global conjunta < 1 % massa/peso, sendo especialmente preferível exibirem < 0,5 % massa/peso, tendo como referência a quantidade de triamida de ácido tiofosfórico.

As triamidas de ácido tiofosfórico, em especial triamida de ácido N-n-butilo-tiofosfórico (NBPT) ou triamida de ácido N-n-propilo-tiofosfórico, são inibidores funcionais de urease, as quais têm aplicação na composição de estrumes à base de ureia. Através da utilização de tais inibidores de ureia pode ser melhorada a eficiência do estrume de ureia, pela redução da perda de ureia no solo, pela decomposição catalizada através da urease (Trenkel, M. E., "Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture", IFA 1997, ISBN: 2-9506299-0-3).

Os exemplos seguintes destinam-se a melhor elucidar a presente invenção.

Exemplos

Exemplo 1: Fabrico de N-n-butilo-triamida de ácido fosfórico (NBPT) de acordo com o caso 2

423,5 g (2,5 mol) de cloreto tiofosfórico são adicionados a 937,5 g de éster acético. A esta mistura é adicionada gota a gota, no máximo a 30 °C, uma mistura de 193,7 g (2,65 mol) de n-butilo-amina, 440,2 g (2,375 mol) tributilo-amina e 316,6 g de éster acético. A temperatura é mantida a 30 °C através de arrefecimento. É obtida uma solução transparente. A mistura é agitada em seguida durante 3 horas à temperatura ambiente.

Em seguida é introduzido amoníaco a 0 °C, até que este seja reconhecido por leigos. O conteúdo de amoníaco traduz-se em 5 e 6 equivalente-molar. É obtida uma suspensão finamente líquida de cloreto de amónio precipitado e N-n-butilo-triamida de ácido fosfórico, como produto de interesse, dissolvidos em éster acético. A mistura é aquecida até à temperatura ambiente. São adicionados em seguida 1406 g de água e a mistura é agitada à temperatura ambiente. Com este passo o cloreto de amónio fica totalmente em solução.

As duas fases transparentes obtidas são separadas e a fase orgânica é concentrada. Após a separação do máximo de éster acético é obtido a cerca de 60 °C uma fase superior de tributilo-amina e uma fase inferior de NBPT líquido. As fases são em seguida separadas e é obtido um derretido de NBPT, ao qual, a 50 °C, é adicionado 1200 g de água aquecida a 50 °C. A mistura é arrefecida sob agitação, de

forma a que o NBPT se transforme em matéria sólida e se separe. O material sólido é em seguida filtrado e seco.

Obtém-se assim 364,8 g de produto com um conteúdo de 76 % massa/peso de NBPT (66 % de rendimento).

Exemplo 2: Fabrico de N-n-butilotriamida de ácido tiofosfórico (NBPT) de acordo com o caso 3

Numa bomba de mistura de reacção é misturado a um fluxo de 68 mL/h de cloreto tiofosforílico, um outro fluxo de 876 mL/h de uma mistura de n-butilo-amina e tri-n-butilo-amina (0,079:1, peso:peso) com um tempo de permanência de 13 s sob arrefecimento com água gelada. O produto final obtido a partir da bomba da mistura de reacção é introduzido durante uma hora num reactor contendo tributilo-amina (cerca de 10:1, volume introduzido:volume de Bu_3N) com gaseificação contínua com amoníaco em excesso a 0 °C. A suspensão leitosa branca resultante é adicionada a 306 g de água e aquecida a 40 °C. É assim produzido um sistema de três fases com uma fase aquosa inferior, uma fase intermédia com o produto de interesse e uma fase superior de tributilo-amina.

Lisboa, 16 de Dezembro de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Procedimento para a separação de ácidos a partir de misturas de reacção, contendo pelo menos uma diéster-amida de ácido fosfórico, éter diamida de ácido fosfórico, triamida de ácido fosfórico, diéster-amida de ácido fosforoso, éster diamida de ácido fosforoso, éster triamida de ácido fosforoso, diéster-amida de ácido tiofosfórico, éster diamida de ácido tiofosfórico ou triamida de ácido tiofosfórico como produtos de interesse com reduzida solubilidade em água, através de pelo menos uma amina terciária apolar como base adjuvante, contendo os passos:

- a) reacção da base adjuvante com o ácido para a formação de um sal;
- b) reacção do sal produzido no passo a) com uma base adicional, a qual remove e liberta a base adjuvante e forma, com o ácido libertado, um novo sal com uma muito boa solubilidade aquosa;
- c) extracção da mistura obtida no passo b) com água ou um meio aquoso, pela qual o sal da base adicional é solubilizado na fase aquosa e o produto de interesse ou a solução do produto de interesse num solvente apropriado e a base adjuvante formam pelo menos uma fase não aquosa separada; e
- d) destilação de pelo menos uma parte de pelo menos uma das fases não aquosas obtidas pelo uso do solvente apropriado usado no passo c) pela qual são obtidas duas fases líquidas não miscíveis.

2. Procedimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, a base adjuvante ser separada e readicionada ao processo.

3. Procedimento de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por, a base adjuvante ser trietilo-amina, tri-n-propilo-amina ou tri-n-butilo-amina.

4. Procedimento de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por, o ácido ser libertado no decurso da reacção através de fosforilação ou tiofosforilação.

Lisboa, 16 de Dezembro de 2010