

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 860

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

Int. Cl.³

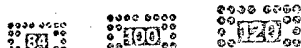
(11) 149 860 (45) 05.08.81 3(51) C 07 F 9/38
(21) WP C 07 F / 204 325 (22) 22.03.78

-
- (71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD
(72) Handke, Rainer, Dr.; Jahn, Heinz; Kern, Edgar, Dipl.-Chem.;
Kluger, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Kryslak, Paul, Dipl.-Ing.;
Kochmann, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr.
Dipl.-Chem.; Gloede, Jörg, Dr. Dipl.-Chem.; Groß, Hans, Prof.
Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Patentabteilung, 4400 Bitterfeld
-

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Chloräthanphosphonsäure

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches technisches Verfahren zur Herstellung von 2-Chloräthanphosphonsäure durch Umsetzung von 0,0-Bis-2-Chloräthyl-2-chloräthanphosphonat mit einem Gemisch aus Chlorwasserstoffgas und konzentrierter Salzsäure bei Atmosphärendruck und wechselnden Temperaturen.

9 Seiten



204325 -1-

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, 16.3.
1985

Technisches Verfahren zur Herstellung
von 2-Chloräthanphosphonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chloräthanphosphonsäure durch Umsetzung von O,O-Bis-2-Chloräthyl-2-chloräthanphosphonat mit einem Gemisch aus Chlorwasserstoffgas und konz. Salzsäure bei Atmosphärendruck.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Es ist bekannt, daß O,O-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat mit Chlorwasserstoff unter wasserfreien Bedingungen oder auch bei Anwesenheit von Wasser in die freie 2-Chloräthanphosphonsäure überführt werden kann. Die dafür erforderlichen Temperaturen liegen zwischen 130 und 160 °, so daß für die Erreichung geeigneter Konzentrationen der Reaktionspartner die Aufrechterhaltung von Drücken bis zu 30 atü erforderlich ist, um

einen möglichst hohen Anteil an 2-Chloräthanphosphonsäure im technischen Produkt zu erzielen. Unter diesen Bedingungen werden immer erhebliche Mengen an Nebenprodukten gebildet, wie z. B. anhydridische und andere Polykondensations- bzw. Polymerisationsprodukte der 2-Chloräthanphosphonsäure. Durch HCl-Abspaltung bzw. Verseifen am Chloräthylrest entstehen Vinylphosphonsäure und 2-Hydroxyäthanphosphonsäure, und schließlich liefern Crackungsreaktionen auch freie Phosphorsäure.

Das Arbeiten mit gasförmiger Salzsäure unter Druck bringt erhebliche technologische Probleme mit sich. So muß eine sehr sorgfältige und aufwendige Trocknung des HCl-Gases erfolgen, ehe es in den üblichen Anlagen komprimiert werden kann. Zum anderen erfordert die Reaktion mit HCl eine nicht nur druckfeste, sondern auch unter den Reaktionsbedingungen korrosionsbeständige Apparatur. Da bei der Übertragung von Laborversuchen in den technischen Maßstab im allgemeinen Verlängerungen der Reaktionszeiten auf das 5 bis 10fache notwendig werden, verschärfen sich diese Probleme noch weiter, wozu außerdem eine durch die längerdauernde thermische Belastung eintretende Verschlechterung der Produktqualität kommt. Um eine gute Durchmischung des heterogenen Reaktionssystems zu erreichen, muß weiterhin gerührt werden, was zusätzliche Dichtungsprobleme beim Arbeiten unter Druck mit sich bringt.

Schließlich läßt sich eine kontinuierliche Fahrweise, die viele Vorteile in Bezug auf Einhaltung der Betriebsparameter, Gleichmäßigkeit der Produktqualität und Verringerung der Transportprobleme mit sich bringen würde, unter Druckbedingungen und mit stark korrosiven Medien nur schwierig realisieren.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung soll ein kontinuierlich betreibbares Herstellungsverfahren für 2-Chloräthanphosphonsäure aus O,O-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat geschaffen werden, welches bei geringem Aufwand das gewünschte Produkt auch in technischem Maßstab in hoher Reinheit liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß bei der Reaktion von O,O-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat sowohl mit trockenem HCl-Gas, als auch mit konz. Salzsäure immer 1,2-Dichloräthan und Äthylenchlorhydrin zusammen entstehen. Die molaren Verhältnisse zueinander schwanken und hängen offenbar von noch nicht geklärten Reaktionsmechanismen ab. Bei Verwendung von trockenem HCl-Gas wird das zur Bildung von Äthylenchlorhydrin benötigte Wasser offensichtlich durch Anhydridbildung oder Polykondensation der Phosphonsäuren aufgebracht.

Weiterhin wurde gefunden, daß die ausgedehnte thermische Belastung des Produktes bei der Reaktion herabgesetzt werden kann, wenn eine definierte Menge Wasser in einem ganz bestimmten Turnus hinzugegeben und außerdem die Reaktionstemperaturführung variiert wird.

Überraschenderweise ergab sich, daß gerade zu Beginn der Reaktion der Zusatz von relativ viel Wasser, sowie das Einstellen einer relativ hohen Temperatur die schnelle Bildung der gewünschten 2-Chloräthanphosphonsäure begünstigt. Dieses Ergebnis steht im schroffen Widerspruch zu bisher bekanntgewordenen Ergebnissen, wonach hohe Wassermengen zur Bildung von 2-Hydroxyäthanphosphonsäure führen. Auch die Durchführung des Verfahrens bei Temperaturen $\geq 160^\circ$ ist bisher nicht in praktischen Beispielen beschrieben worden, obwohl sie in allgemein formulierten Patentansprüchen erwähnt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer 3stufigen Reaktorkaskade gearbeitet, wobei das Ausgangsprodukt zunächst bei 175 ° mit etwa 3 Mol Wasser/Mol Phosphonat, danach bei 160 ° mit 1,5 Mol Wasser/Mol Phosphonat und schließlich bei 160 ° mit 0,8 Mol Wasser/Mol Phosphonat behandelt wird. Das Wasser wird hierbei in Form von konz. Salzsäure zugegeben, außerdem wird HCl-Gas eingeleitet. Bei dieser Fahrweise reduziert sich der HCl-Verbrauch auf ca. 1 Mol/Mol Phosphonat, und es entstehen ca. 0,9 Mol Dichloräthan neben ca. 0,85 Mol Äthylenchlorhydrin, welche sich zu Äthylenoxid aufarbeiten und damit wieder zur Herstellung des Ausgangsproduktes Tris-chloräthylphosphit verwenden lassen. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren kann erfindungsgemäß unter Normaldruck gearbeitet werden. Vorteilhafterweise wird eine Reaktorkaskade von 3 emaillierten Apparaten verwendet, welche zur technischen Vereinfachung nicht gerührt werden. Bei genügendem HCl-Gas-Vordruck kann der Brüden aus dem 1. Reaktor in den 2. Apparat und der Brüden aus dem 2. Apparat in den 3. Reaktor geführt werden, so daß eine bessere Ausnutzung des HCl-Gases ermöglicht wird. Zweckmäßigerweise werden dabei zwischendurch die kondensierbaren Anteile entfernt.

Im Fall von Betriebsstörungen können die einzelnen Reaktoren auch diskontinuierlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren betrieben werden.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Beispiel 1 (kontinuierliches Verfahren)

In einer Reaktorkaskade aus dampfbeheizten emaillierten Behältern (1.1-1.3) (s. Skizze) wird mit Hilfe der Dosierpumpe 2 über einen dampfbeheizten Vorwärmer 3 kontinuierlich ein Strom von 350 l 0,0-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat/h eingespeist. Der Überlauf ist in den einzelnen Reaktoren unterschiedlich hoch angebracht, so daß der Füllstand sich in den Apparaten wie folgt einstellt:

App.	1.1	1 250 l
	1.2	2 000 l
	1.3	2 000 l

Gleichzeitig wird über die Dosierpumpen 3.1 - 3.3 konz. HCl und über die Tauchrohre 6.1 - 6.3 HCl-Gas in die Apparate eingeführt. Die Reaktionsbedingungen in den einzelnen Apparaten werden wie folgt eingestellt:

App.	Temp. °C	Durchlaufzeit (h)	konz. HCl l/h	HCl-Gas kg/h
1.1	175	3,75	120	85
1.2	160	5,7	60	70
1.3	160	5,7	32	45

Nach Erreichen des stationären Zustandes hat das aus den einzelnen Reaktoren ablaufende Produkt folgende Zusammensetzung:

App.	CEP 1) %	ME 1) %
1.1	39,0	19,7
1.2	69,7	3,0
1.3	87,0	0,2

1) CEP =
2-Chloräthan-
phosphonsäure

1) ME =
Mono-chloräthyl-
ester der
2-Chloräthan-
phosphonsäure

Ausbeute: 260 kg/h Rohprodukt = 86,7 % der Theorie.
Der aus den Reaktoren 1.1 - 1.3 austretende Brüden wird
im Wärmetauscher 4 kondensiert und im Abstreifer 5 vom
überschüssigem HCl-Gas getrennt. Aus dem Abstreifer
kommen stündlich 477 kg Kondensat folgender Zusammensetzung:

34,0 % Dichloräthan
25,2 % Äthylenchlorhydrin
27,3 % Wasser
13,6 % HCl

Beispiel 2 (diskontinuierliches Verfahren)

In ein mit Dampf von 10 atü beheizbares säurefestes Gefäß
werden 2 780 kg 0,0-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat
vorgelegt und auf 175 ° erwärmt. Darauf werden innerhalb
von 3 Stunden 685 l konz. HCl und 295 kg HCl-Gas bei 175 °
zugeführt. Danach werden innerhalb von 6 Stunden 300 l konz.
HCl und 530 kg HCl-Gas bei 160 ° und schließlich innerhalb
von weiteren 6 Stunden nochmals 225 l konz. HCl und
355 kg HCl-Gas bei 160 ° zu dosiert. Die bei der Reaktions-
temperatur flüchtigen Bestandteile werden über einen

absteigenden Kühler geführt und kondensiert.

Ausbeute: 1 485 kg Rohausbeute
mit 77,9 % CEP = 77,6 %
und 1,1 % ME

Durch Kondensation des Brüdens werden 2 609 kg Roh-DCA
mit folgender Zusammensetzung erhalten:

36,2 %	Dichloräthan
26,0 %	Äthylenchlorhydrin
25,2 %	Wasser
12,6 %	HCl

204325 -8-

1885

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2-Chloräthanphosphonsäure aus 0,0-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat und Gemischen aus HCl-Gas und konzentrierter Salzsäure bei Temperaturen zwischen 155 °C und 180 °C, gekennzeichnet dadurch, daß man das Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und HCl-Gas dem 0,0-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat so zudosiert, daß das molare Verhältnis zwischen Wasser und 0,0-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat zunächst bei 170 °C bis 180 °C und einer Verweilzeit von 1 bis 4 Stunden 3 : 1, danach bei 155 °C bis 165 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 8 Stunden 1 : 1 bis 1,5 : 1 und schließlich bei 155 °C bis 165 °C und einer Verweilzeit von 3 bis 8 Stunden 0,5 : 1 bis 0,9 : 1 beträgt und wobei gleichzeitig gasförmiger Chlorwasserstoff im molaren Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,5 : 1 (HCl zu 0,0-Bis-2-chloräthyl-2-chloräthanphosphonat) zugegeben wird.