



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 98 01978

(22) A bejelentés napja: 1998. 09. 02.

(30) Elsőbbségi adatok:

A 1471/97 1997. 09. 03. AT

(40) A közzététel napja: 1999. 04. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 08. 28.

(11) Lajstromszám:

218 352 B

(51) Int. Cl.⁷

C 01 B 25/10

(72) Feltalálók:

Kloimstein, Engelbert, Eferding (AT)

Schwendinger, Karl, Linz (AT)

(73) Szabadalmas:

DSM Fine Chemicals Austria GmbH, Linz (AT)

(74) Képviselő:

Machytka János, S. B. G. & K. Budapesti Nem-
zetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Eljárás foszforil-klorid tisztítására

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás visszanyert vagy regenerált, reakcióképes szerves vegyületekkel szennyezett foszforil-klorid tisztítására, mely abban áll, hogy a szennyezett foszfor-oxi-kloridot 1 vagy 2 tercier N-atomot tartalmazó, a foszforil-kloridnál magasabb forráspontú szerves

amin 0,1–5 tömeg% mennyiségével, a reakcióelegy forráspontján reagáltatják, majd ezután normál nyomáson végzett frakcionált desztillációval tiszta foszforil-kloridot nyernek.

HU 218 352 B

A foszforil-kloridot iparilag foszfor-trikloridból, a levegő oxigénjével végzett oxidációval állítjuk elő. Itt egy igen tiszta, szerves anyagokkal alig szennyezett termék képződik.

Az utóbbi években klórozási eljárások váltak ismeretessé klórozott heterociklusos vegyületek, előnyösen nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületek hidroxivegyületekből foszforil-kloriddal végzett reakciójával és ezt követő vagy ezzel egyidejű, PCl_5 -tel végzett POCl_3 -regenerálás útján, ahol a klórozási reakció folyamán a PCl_5 in situ, PCl_3 -ból és klórból is képződhet.

A ledesztillálás után visszanyert POCl_3 többnyire szerves, nagyrészt klórozott vegyületekkel szennyezett, amik megnehezítik az anyag újrafelhasználását, vagy azt lehetetlenné teszik. Ennek okai a POCl_3 -hoz hasonló forráspontú szerves anyagok, úgyhogy a ppm nagyságrendben jelen lévő zavaró anyagok desztillációval történő elválasztása csak nehezen vagy egyáltalán nem lehetséges.

A találmány feladata ezeknek a részben nagyon reakcióképes anyagoknak a foszforil-kloridból történő hatásos eltávolítása volt.

A DE 39 08 443 számú leírásból megismerhetjük a PCl_5 -ből történő POCl_3 -előállítás esetére sikeresen alkalmazható tisztítási eljárást, miszerint azt 110–300 °C-on aktív szén-katalizátorral tisztítják, de ez a módszer a mi esetünkben a fent említett hasonló forráspontú anyagok jelenléte miatt nem vált be.

Ezt a feladatot nem várt módon szerves tercier aminok, mint trialkil-aminok, piridinek, anilinek hozzáadása útján sikerült megoldani.

A találmány tárgya ennek megfelelően eljárás visszanyert vagy regenerált, reakcióképes szerves vegyületekkel szennyezett foszforil-klorid tisztítására, mely abban áll, hogy a szennyezett foszforil-kloridot egy 1 vagy 2 tercier N-atomot tartalmazó, és a foszforil-klorid forráspontjánál magasabb forráspontú szerves aminnal, a reakcióelegy forráspontján reagáltatjuk, majd normál nyomáson végzett frakcionált desztillációval tiszta foszforil-kloridot nyerünk.

A találmány szerinti eljárásnál a klórozási reakció után visszanyert vagy regenerált foszforil-kloridot (POCl_3) megtisztítjuk a reakcióképes szerves vegyületektől. Klórozási reakció alatt itt klórozott heterociklusos vegyületeket, különösen klórozott, nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületeket, mint például klór-pirimidineket értünk.

Zavaró vegyületek itt például a különböző karbonsav-, mint mono-, di- vagy triklór-karbonsav-kloridok, valamint a karbonsav-nitrilek.

A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas a különböző felhasznált termékekből vagy ezek szennyezéseiből származó, 2–4 szénatomos karbonsav-származékok eltávolítására. A zavaró szennyezések eltávolítása céljából a tisztítandó POCl_3 -hoz olyan szerves aminokat adunk, amelyek 1 vagy 2 tercier N-atomot tartalmaznak. Alkalmas 1 vagy 2 N-atomot tartalmazó aminok azok, melyeknek forráspontja nagyobb, mint a POCl_3 -é. Ezek forráspontja előnyösen magasabb, mint 150 °C, különösen előnyösen magasabb, mint 200 °C.

Alkalmas aminok például az alkilrészükből 4–12 szénatomos trialkil-aminok. Az alkilrészek itt azonosak vagy különbözőek, valamint egyenes vagy elágazó láncúak lehetnek. Előnyös módon alkilrészükből 4–8 szénatomos, olyan trialkil-aminokat használunk, amelyek alkilrészei azonosak. Alkalmas trialkil-aminok eszerint például az n-tributil-amin, n-trihexil-amin, n-trioktil-amin, n-tridecil-amin stb.

További, a találmány szerinti eljárásban felhasználható aminok az 1-től 3-ig terjedő szubsztituenszt tartalmazó piridinek. Alkalmas szubsztituensek például az 1–4 szénatomos alkilcsoportok, az arilcsoportok és a klóratom. Alkalmas piridinek a 2-, 3- vagy 4-metil-piridin, a 2,4-dimetil-piridin, a 2,4,6-trimetil-piridin, az 5-etil-2-metil-piridin stb. Arilcsoportokkal szubsztituált piridinek például a 2-fenil-piridin és mások, de a benzolgyűrűvel kondenzált gyűrűrendszerek is, mint a kinolin és izokinolin.

Alkalmas tercier aminokként jönnek számításba továbbá az N,N-szubsztituált anilinek vagy toluidinek, mint például az N,N-di(1-4 szénatomos)-alkil-anilinek, illetve -toluidinek, például az N,N-dimetil-anilin stb.

A felhasznált amin mennyisége a jelen lévő szennyezések mennyiségétől függ. Előnyös módon a POCl_3 -ra számított 0,1–5 tömeg% amint használunk. Különösen előnyösen 0,2–2 tömeg% amint.

Az amin hozzáadása után a kapott reakcióelegyet visszafolyatató hűtő alkalmazása mellett forráshőmérsékletre melegítjük és ezen a hőmérsékleten reagáltatjuk körülbelül 10–60 percig. Ezután a megtisztított POCl_3 -t a reakcióelegyből frakcionált desztillációval izoláljuk. Ehhez előnyösen 5–10 elméleti tányérszámú desztillálókolonnát használunk. A desztilláció első fázisában előnyösen 1:1–1:4, különösen előnyös módon 1:2–1:3 A:R visszafolyatási arányt állítunk be és először a könnyen illó vegyületeket desztilláljuk le. Ha a kolonnafej elérte a tiszta POCl_3 forráspontját, akkor a továbbiakban 1:1–4:1, előnyösen 3:1 A:R visszafolyatási arány mellett a tiszta POCl_3 -at desztilláljuk le.

A desztillációs maradék a desztillálóedényben maradhat és azt a következő sarzzsal vagy az összegyűjtött előpárlatokkal ismét desztillációnak vetjük alá.

A találmány szerinti eljárással előállított, tisztított POCl_3 az ismételt felhasználás szempontjából fontos kritériumoknak felel meg, amelyeket a dermedéspontnak (>0,8 °C), a szerves széntartalomnak (TOC <200 ppm), a Fe-, Cr-, Ni-tartalomnak (<5 ppm) mérésével, valamint piridinnel végzett elszíneződési vizsgálattal és gáz-kromatográfiás vizsgálatokkal ellenőrizzük.

1. példa

Egy 1 literes, hőmérővel, fűtőkosárral, 3 mm-es Raschig-gyűrűkkel töltött 1 m hosszú kolonnával, visszafolyatató elosztóval, hőmérővel és visszafolyatató hűtővel ellátott lombikba 500 ml foszforil-kloridot töltötünk, ami 400 ppm TOC-t tartalmazott (amelyet egy 4,6-diklór-pirimidin előállítási klónozási reakcióból nyertünk vissza), továbbá 5 g n-tributil-amint és a reakcióelegyet a visszafolyatató hűtő alkalmazása mellett forraltuk. 30 perces teljes visszafolyatás után 101,8 °C ko-

lonnafej-hőmérséklet állt be. Ezután 1:3 visszafolyatási arányra álltunk be. 10 ml desztillátum levétele után 103,1 °C, 25 ml levétele után 105,3 °C hőmérsékletet értünk el, és a fejhőmérséklet ezután ezen az értéken konstans maradt. 40 ml desztillátum 20 perc alatt történt ledesztillálása után a főfrakcióra álltunk át és a visszafolyatási arányt 3:1-re állítottuk át. 80 perc desztillációidő és 105,3 °C áthajtási hőmérséklet mellett 420 ml főfrakciót szedtünk le. A termék szintelen volt, 50 ppm TOC-t tartalmazott és ppm nagyságrend mennyiségben nehézfémeket nem tartalmazott, dermedéspontja 1,1 °C volt.

A fekete színű folyékony maradékhoz a továbbiakban 500 ml POCl_3 -t adtunk és – mint ezt az előzőekben leírtuk – elvégeztük a desztillációt. 40 ml előpárlat mellett ismét 420 ml főfrakciót desztilláltunk le, ami ismét megfelelt a specifikáció szerinti követelményeknek. 60 ppm TOC-t találtunk.

Ezután ismét 500 ml POCl_3 -t töltöttünk be és a desztillációt újra elvégeztük. A 420 ml főpárlat 100 ppm TOC-t tartalmazott és a piridinteszt során az elszíneződés tekintetében határesetet mutatott. Minden más követelményt rendben lévőnek találtunk.

Egy további, 500 ml POCl_3 -mennyiség hozzáadása és a desztilláció elvégzése során 480 ml desztillátumot kaptunk főfrakcióként, ami 110 ppm TOC-t tartalmazott, de a piridintesztnek már nem felelt meg. A kísérletsorozatot a következő eredményeknél hagytuk abba:

betáplálás: 2000 ml, klórozási reakcióból nyert POCl_3
160 ml előpárlat=8%
1740 ml főpárlat=87%
100 ml visszatáplálás=5%.

5 g tributil-amin felhasználása mellett 1260 ml vagy 2100 tiszta POCl_3 -t nyerünk, ez tiszta POCl_3 -ra számítva 0,24 tributil-amin-felhasználást vagy betáplált, szennyezett POCl_3 -ra számítva 0,2% tributil-amin-felhasználást jelent.

2. példa

Egy 2 literes, az 1. példában leírtakhoz hasonlóan kolonnával és visszafolyató hűtővel ellátott lombikba 1500 ml visszanyert és a minőségi követelményeknek meg nem felelő, 400 ppm TOC-t tartalmazó POCl_3 -hoz 25 g trioktil-amin adtunk, majd az elegyet az 1. példában leírt módon, desztillációval dolgoztuk fel. 1,5 órás, visszafolyató hűtő alkalmazása melletti forralás után a fejhőmérséklet 99,8 °C-on állandó maradt. 55 ml desztillátum 1:3 visszafolyatási arány mellett végzett ledesztillálása után 105,4 °C fejhőmérséklet állt be, további 50 ml desztillátum ledesztillálása után a hőmérséklet 105,7 °C-on állandó maradt. A 105,7 °C előpárlat ledesztillálásához 27 percre volt szükség. Ezután a főpárlat ledesztillálására álltunk rá 3:1 visszafolyatási arány mellett és 1300 ml párlatot (2×500 ml, 1×200 ml, 1×100 ml) vettünk le. A fejhőmérséklet 105,7 °C-on állandó maradt. Az egész 1300 ml főfrakció megfelelt a tisztasági követelményeknek.

A visszamaradt iszaphoz további 1500 ml szennyezett POCl_3 -t adtunk és a desztillálási műveletet megis-

mételtük. 110 ml előpárlat után 1370 ml főpárlatot desztilláltunk le, ami az összes minőségi követelménynek megfelelt. 3000 ml nyers POCl_3 -ból 215 ml előpárlatot kaptunk, ami 7,2%-os kitermelésnek felel meg és 2670 ml tiszta terméket, ami 89%-os kitermelésnek.

3. példa

200 g szennyezett POCl_3 -hoz 2 g 5-etil-2-metil-piridint adtunk és az elegyet egy kolonnán át frakcionáltan desztilláltuk. 17 g (8,5%) előpárlatot és 160 g (80%) főfrakciót kaptunk, ami minden minőségi követelménynek megfelelt.

4. példa

Egy 2,5 m³-es zománcozott, gőzfűtésű, az 1. példában leírt módon felszerelt, az üvegkolonnával egyenértékű felszerelésű elválasztó teljesítményű desztillálóüstbe egy klórozási eljárásból származó, 400 ppm TOC-t tartalmazó 2500 kg POCl_3 -t töltöttünk, 20 liter n-tributil-amin adtunk hozzá, és az elegyet visszafolyató hűtő alkalmazása mellett 30 percig forraltuk, ezután 1:3 visszafolyatási arány mellett, amíg a kolonnafej állandó hőmérsékletet ért el, 150 kg előpárlatot szedtünk le, ezután átálltunk a főfrakcióra és 3:1 visszafolyatási arány mellett 1700 kg POCl_3 -t desztilláltunk le. A desztillációt megszakítottuk, az üstbe a klórozási eljárásból nyert, szennyezett 1,850 kg POCl_3 -t töltöttünk be, 15 liter n-tributil-amin adtunk hozzá, majd az előbbi módon ismét desztilláltuk és ismét 150 kg előpárlatot és 1470 kg tiszta párlatot kaptunk. További 4 sarzsban összesen 7380 kg POCl_3 -t és 60 liter n-tributil-amin desztilláltunk le. 11 630 kg nyers POCl_3 -ból 9,9 t, a specifikációnak megfelelő minőségű POCl_3 -t, körülbelül 0,9 t előpárlatot nyertünk, amit ismét a klórozási műveletbe tápláltunk vissza, valamint 760 kg desztillációs maradékot, ami még körülbelül 70% desztillációval feldolgozható POCl_3 -t tartalmazott. A visszanyert és újraértékesíthető POCl_3 mennyisége így kereken 11 430 kg volt, a betáplált POCl_3 -mennyiség 97,4%-a.

5. példa

Egy, az 1. példában leírt desztillálókészülékben egy 1 l-es lombikba a 4. példában leírt desztillációból származó 440 ml vagy 660 g desztillációs maradékot töltöttünk, és a reakcióelegy 118 °C forráspontjának eléréseig, 2:1 visszafolyatási arány mellett, 280 ml tiszta POCl_3 -t nyertünk vissza.

A visszamaradt fekete színű, szobahőmérsékleten sűrűn folyó maradék alkalmas berendezésben elégetéssel semmisíthető meg.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás visszanyert vagy regenerált, reakcióképes szerves vegyületekkel szennyezett foszforil-klorid tisztítására, *azzal jellemezve*, hogy a szennyezett foszforil-kloridot 1 vagy 2 tercier N-atomot tartalmazó, és a

foszforil-kloridnál magasabb forráspontú szerves amin 0,1–5 tömeg% mennyiségével, a reakcióelegy forráspontján reagáltatjuk, majd ezután normál nyomáson végzett frakcionált desztillációval tiszta foszforil-kloridot nyerünk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a foszforil-kloridra számítva 0,2–2 tömeg% amint adunk a szennyezett foszforil-kloridhoz.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy 150 °C feletti forráspontú tercier amint használunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aminként alkilcsoportjukban 4–12 szénatomos trialkil-aminokat, 1-től 3-ig terjedő számú, 1–4 szénatomos alkil-, aril- vagy klórszubsztituenst tartalmazó pirdineket, vagy N, N'-, di(1–4 szénatomos)-alkil-anilineket vagy -toluidineket használunk.

5. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aminként alkilcsoportjukban 4–8 szénatomos trialkil-aminokat használunk.

5 6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a frakcionált desztillációt 5–10 elméleti tányérszámú desztillálókolonnával végezzük.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a frakcionált desztillálás során addig, míg a desztillálókolonna-fejen a tiszta foszforil-klorid forráspontját elérjük, 1:1–1:4 visszafolyatási arányt állítunk be, majd ezután a tiszta foszforil-kloridot 1:1–4:1 visszafolyatási arány mellett desztilláljuk le.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a desztillálási maradékot a desztillálóedényben hagyjuk és azt a következő sarzsszal vagy az összegyűjtött előpárlatokkal együtt további frakcionált desztillációnak vetjük alá.