



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202525706 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：113125613 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl. : C01B25/10 (2006.01) C01B25/22 (2006.01)
C01B25/32 (2006.01) C07F9/14 (2006.01)
H01M10/54 (2006.01) C02F103/34 (2006.01)

(30)優先權：2023/07/11 歐洲專利局 23184583.5

(71)申請人：德商朗盛德意志有限公司 (德國) LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (DE)
德國

(72)發明人：博 馬蒂亞斯 BOLL, MATTHIAS (DE)

(74)代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 12 頁

(54)名稱
由含磷氧化化合物的材料製備磷氯化合物的方法

(57)摘要

本發明關於一種用於製備磷氯化合物之方法，其特徵在於，i. 在 500°C 至 1000°C 的溫度下使含磷氧化化合物的材料在四氯乙烯的存在下反應，以及 ii. 將所形成的磷氯化合物，特別是磷醯氯，在廢氣流中引出並分離出來。

The invention relates to a process for preparing phosphorus-chlorine compounds, characterized in that i. a phosphorus-oxygen compound-containing material is reacted in the presence of tetrachloroethene at a temperature of 500°C to 1000°C and ii. the formed phosphorus-chlorine compounds, in particular phosphorus oxychloride, are led off in the offgas stream and isolated.



【發明摘要】

【中文發明名稱】由含磷氧化合物的材料製備磷氯化合物的方法

【英文發明名稱】PROCESS FOR PREPARING PHOSPHORUS-CHLORINE COMPOUNDS FROM PHOSPHORUS-OXYGEN COMPOUND-CONTAINING MATERIAL

【中文】

本發明關於一種用於製備磷氯化合物之方法，其特徵在於，i. 在500°C至1000°C的溫度下使含磷氧化合物的材料在四氯乙烯的存在下反應，以及ii. 將所形成的磷氯化合物，特別是磷醯氯，在廢氣流中引出並分離出來。

【英文】

The invention relates to a process for preparing phosphorus-chlorine compounds, characterized in that i. a phosphorus-oxygen compound-containing material is reacted in the presence of tetrachloroethene at a temperature of 500°C to 1000°C and ii. the formed phosphorus-chlorine compounds, in particular phosphorus oxychloride, are led off in the offgas stream and isolated.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】由含磷氧化合物的材料製備磷氯化合物的方法

【英文發明名稱】PROCESS FOR PREPARING PHOSPHORUS-CHLORINE COMPOUNDS FROM PHOSPHORUS-OXYGEN COMPOUND-CONTAINING MATERIAL

【技術領域】

【0001】本發明關於一種用於將含磷氧化合物的材料轉化為至少一種磷氯化合物之方法。該磷氯化合物可被用於工業用途。

【先前技術】

【0002】（主要是水不溶性的）磷酸鹽的使用，其以工業和經濟上可行的利用或定量測定所含磷化合物的形式為目標，在分析和技術中發揮著重要作用。在分析中，它用於測定岩石或礦石中的磷。磷酸鈣源在工業上與硫酸大量反應，以獲得水溶性磷酸，其主要用作肥料或洗滌劑添加劑，並且其次用作酸化劑，例如在食品工業中。

【0003】磷酸鹽/磷酸在工業上藉由降低磨碎的磷酸鹽岩的水性漿料中的pH（較佳的是藉由無機酸如硫酸或磷酸的方式），然後過濾來獲得。該方法的不利之處在於它需要非常大量的酸，並且具有難以在工業上控制的相應副產物的過濾步驟係絕對必要的。因此也產生了大量的廢物。

【0004】然而，該等反應不產生期望的磷氯化合物。

【0005】在工業規模上，磷氯化合物僅藉由經由元素磷的合成以及隨後與元素氯反應的能量密集且繁瑣的迂迴路線製備。

【0006】在工業規模上，磷氯化合物通常是藉由在電弧爐中由磷酸鹽岩、煤和摻合料生產元素磷以及隨後磷與氯燃燒以產生磷氯化合物的路線獲得的。這裡的不利之處在於非常高的能耗、高溫、有毒白磷的處理、所含的砷化合物、有毒氯的處理和必須處理的極大量礦渣，以及非常大的CO₂足跡。

【0007】然而，只有磷氯化物如PCl₃才能以這種方式獲得。磷酰氯POCl₃無法以這種方式獲得，而是必須只有在進一步的步驟中藉由從PCl₃氧化來生產。

【0008】用於從磷酸鹽中直接獲得磷氯化化合物作為揮發性化合物之方法係使用部分地與氯和/或與惰性氣體如二氧化碳組合的四氯化碳。這包括將樣品加熱到700°C至900°C，並使氣流從其上通過。然後將氣流引導到洗滌器中，並在那裡收集磷酸鹽。報導了定量轉化並且已經在許多金屬磷酸鹽上測試了該方法（Jannasch, P., Jilke, W.; *Journal für praktische Chemie*, 21, 1908以及Jannasch P., Jilke, W.; *Journal für praktische Chemie*, 113, 1909）。

【0009】所描述的長反應時間係該方法的缺點。然而，最重要的是，四氯化碳在工業過程中的使用已經被禁止，因為這種化合物破壞臭氧層，並因此這種反應無法在工業上進行。

【發明內容】

【0010】 目的

【0011】因此，本發明之目的係找到一種用於製備磷氯化化合物之方法，該方法不再具有所描述的先前技術的缺點。出人意料地，已經發現一種用於製備磷氯化化合物，特別是磷醯氯之方法，其特徵在於，

- i. 在 500°C 至 1000°C、較佳的是 600°C 至 900°C、特別是 700°C 至 850°C 的溫度下使含磷氧化化合物的材料在四氯乙烯的存在下反應，以及
- ii. 將所形成的磷氯化化合物，特別是磷醯氯，在廢氣流中引出並分離出來。

【0012】較佳的是，磷氯化化合物如磷醯氯係用根據本發明之方法製備的。

【0013】 磷氧化化合物

【0014】可以使用各種含磷氧化化合物的材料。舉例來說，該含磷氧化化合物的材料可以含有選自以下群組的至少一種磷氧化化合物：磷氧化化合物的無機鹼金屬和/或鹼土金屬鹽，它們的磷酸鹽特別是鈣磷酸鹽、磷灰石特別是氯磷灰石或羥基磷灰石、鈉磷酸鹽、鐵磷酸鹽、鋁磷酸鹽、鋰鐵磷酸鹽特別是磷酸鋰鐵或磷酸鋰鐵錳、或次磷酸、磷酸、它們各自的多元酸或酸酐、或其混合物。

【0015】較佳的是，該含磷氧化化合物的材料含有鈣磷酸鹽，特別是它們相應的正磷酸鹽或偏磷酸鹽或多磷酸鹽或其混合物。特別較佳的鈣磷酸鹽係磷酸鈣，特別是正磷酸鈣或偏磷酸鈣、羥基磷灰石鈣或其混合物。

【0016】較佳的是，該含磷氧化化合物的材料含有至少一種無機磷酸鹽，特別是相應的正磷酸鹽或偏磷酸鹽或多磷酸鹽或其混合物。特別較佳的是，其含有磷酸鈣，特別較佳的是正磷酸鈣或羥基磷灰石鈣。

【0017】該含磷氧化化合物的材料較佳的是含有至少一種磷氧化物，其按元素磷計算的含量為基於該含磷氧化化合物的材料按重量計1%至44%、較佳的是按重量計1%至30%、特別地按重量計5%至28%。

【0018】同樣較佳的方法，其特徵在於，含磷氧化化合物的材料係污泥灰或含鐵磷酸鹽的黑色物質。

【0019】較佳的是將污泥灰理解為意指在污泥燃燒和用於生產燃料氣體的污泥氣化中產生的固體殘留物。污泥灰可以含有各種組分，如較佳的是鋁磷酸鹽、鐵磷酸鹽如鈣鐵磷酸鹽，例如 $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ 或白磷鈣石 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、石膏、鈣氫氧化物、鈣氧化物和鈣碳酸鹽、鐵氧化物如赤鐵礦（ Fe_2O_3 ）、石英（ SiO_2 ）、印度石（indialites）（ $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ），只是列舉其中幾個而已。

【0020】污泥灰較佳的是含有一定比例的磷氧化物，特別是磷酸鹽，其按磷計算的含量為基於含磷氧化化合物的材料按重量計1.5%至13.1%，較佳的是按重量計1%至21%（按元素鐵計算的）的鐵化合物，以及按重量計0.7%至20.2%（按元素鋁計算的）的比例的鋁化合物，在每種情況下同樣基於含磷氧化化合物的材料。較佳的是，鐵和鋁化合物的總和按相應元素金屬計算為按重量計1.7%至41.2%。

【0021】污泥灰通常可以含有另外的典型元素，按相應元素計算，較佳的是為：

按重量計 4% 至 38% 的鈣，
按重量計 0% 至 2% 的鉀，
按重量計 0.1% 至 4% 的鎂，
按重量計 0.1% 至 4% 的鈉，
按重量計 0% 至 7% 的硫，
按重量計 0% 至 24% 的矽和
按重量計 0% 至 2% 的鈦。

【0022】該等元素，按氧化物計算，加在一起的量較佳的是污泥灰的按重量計大於70%。

【0023】相應組分可以較佳的是呈氧化物或磷酸鹽或硫酸鹽的形式。鐵化合物較佳的是呈按重量計50%-100%的程度的鐵(III)化合物的形式。較佳的是，按重量計80%或更多的磷酸鹽呈鋁、鈣或鐵的金屬磷酸鹽的形式。此外，污泥灰還可能含有許多微量的另外元素，該等元素尤其包括銅、鋅、鉛、鋇和錳。上述矽基本上呈砂的形式，主要來自汙水處理廠中常規過濾過程。

【0024】含磷氧化化合物的材料可以以較佳的形式由100%的鐵磷酸鹽化合物組成，或僅部分地包含該鐵磷酸鹽化合物。較佳的是，所使用的材料含有鐵磷酸鹽化合物，其按元素磷計算的含量總計為基於含磷氧化化合物的材料按重量計1%至22%、較佳的是按重量計10%至21%。較佳的是使用的材料含有選自由以下組成之群組的至少一種鐵磷酸鹽化合物：鐵磷酸鹽，特別是磷酸鐵(II)、磷酸鐵(III)和焦磷酸鐵(III)、磷酸鋰鐵(LFP)、磷酸鋰鐵錳(LFMP)，特別是具有一般通式 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的LFP和/或LFMP，其中 $0 \leq x < 0.9$ ，特別地 $0 \leq x < 0.6$ ，或其混合物。

【0025】較佳的是含LFP和/或LFMP的材料，較佳的是含有上式的 $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 。因此，根據本發明之方法特別使用含有按重量計2%至100%、較佳的是按重量計40%至99%、特別地按重量計50%至99%，特別較佳的是按重量計70%至99%的比例的LFP和/或LFMP的材料。較佳的是，還可以藉由確定所使用的較佳的是含LFP和/或LFMP的材料中某些元素的重量分數來描述所使用材料的組成，在每種情況下均基於材料的量，其中所使用的材料較佳的是含有：

按重量計 1% 至 36% 的 Fe，

按元素磷計算的較佳的是按重量計 0.4% 至 20%，基於含 LFP 和/或 LFMP 的材料，

按重量計 0% 至 35% 的 Mn，

按重量計 1% 至 8% 的 Li 和

按重量計1%至55%、較佳的是按重量計1%至40%、特別地按重量計1%至30%的碳。元素的該等量一方面可以來源於LFP或LFMP，但也可以來源於所使用材料的其他成分，如來源於金屬組分的殘留物。

【0026】元素含量較佳的是藉由常規的元素分析方法測定。存在的鐵磷酸鹽化合物的類型和量較佳的是藉由X射線散射XRD在Cu-K α 輻射下對粉末進行反

射之方法來確定。將所獲得的反射與例如來自ICDD（國際衍射數據中心）的數據進行比較，並將其指定給所獲得的含鐵磷酸鹽的相。

【0027】對於磷酸鋰鐵，這裡使用JCPDS（國際粉末衍射數據樣本中心）卡號#83-2092的反射進行比較。較佳的是，所使用的材料進一步含有按重量計1%至55%、較佳的是按重量計1%至40%、特別是按重量計1%至30%的碳，特別是石墨和/或炭黑。較佳的是，在所使用的較佳的是含LFP和/或LFMP的材料中，LFP和/或LFMP與碳的總和按重量計大於70%、較佳的是按重量計大於80%、特別較佳的是按重量計大於90%。含LFP和/或LFMP的電池單元通常盡可能地被機械破碎，並且含有陰極和陽極材料、任何黏合劑和其他組分的剩餘部分被粉碎，以形成黑色的物質，因為LFP/LFMP和含石墨的陽極材料顏色較深，並因此被稱為「黑色物質」。由於技術上的不完全分離，黑色物質也可能含有其他電池組分的殘留物，例如金屬。

【0028】因此，含磷氧化化合物的材料也可以是所謂的黑色物質，按元素磷計算的磷酸鹽化合物的比例為基於含磷氧化化合物的材料按重量計0.4%至21%。

【0029】所使用的材料也可以含有較佳的是按重量計0%至15%、較佳的是按重量計0%至5%的金屬；特別地，可以存在Al、Cu、Co和Ni。

【0030】所使用的材料的按元素鋁確定的鋁比例較佳的是按重量計小於10%、特別地按重量計小於5%。

【0031】較佳的是使用的材料含有較佳的是按重量計小於10%、特別是按重量計小於1%、特別較佳的是按重量計小於0.1%的聚合物顆粒，特別是塑膠如聚乙烯和/或聚丙烯。

【0032】所使用的含LFP和/或LFMP的材料較佳的是來自電池粉碎的黑色物質。

【0033】所使用的材料或所使用的磷氧化物較佳的是具有0.1 μm 至50 mm、較佳的是0.5至10 mm的平均顆粒尺寸。根據尺寸，顆粒尺寸可以藉由篩分容易地確定，或者對於較小的顆粒，藉由雷射衍射或雷射散射之方法容易地確定。在每種情況下待使用的最佳方法係熟悉該項技術者已知的。所使用的較佳的是含LFP和/或LFMP的材料也可以是經塗覆的材料。塗覆材料較佳的是包括碳，尤其是石墨和金屬氧化物。

【0034】所使用的磷氧化合物或所使用的材料的含水量較佳的是按重量計小於5%、特別是按重量計小於1%。

【0035】 方法

【0036】使含磷氧化合物的材料在四氯乙烯的存在下反應。這可以原樣使用或者以其先質氯仿的形式使用，氯仿在500°C及以上的溫度下消除鹽酸並轉化為四氯乙烯，或者以含有四氯乙烯和氯仿的混合物的形式使用。

【0037】由於氯仿向四氯乙烯的熱轉化伴隨著鹽酸的形成，鹽酸對於與磷氧化合物的進一步反應係無用的，因此較佳的是使用四氯乙烯作為反應物，其前提係它是可用的。

【0038】該反應視需要另外在惰性氣體的存在下進行。可用的惰性氣體係例如氮氣、二氧化碳和/或氬氣。基於含有該等組分的氣體流的總和，視需要與氯仿和視需要載氣一起使用的四氯乙烯較佳的是含有小於0.1、特別是小於0.05體積百分比的含氧量。使用的惰性氣體較佳的是氮氣、二氧化碳或氬氣。

【0039】較佳的是使用1:0至1:6、較佳的是在1:0與1:4之間的四氯乙烯和/或氯仿的總和與惰性氣體的重量比。

【0040】含磷氧化合物的材料的反應較佳的是在流化床、填充床或移動床反應器中，在豎式爐或爐（如可以以最簡單的形式設想為間接加熱管式爐或旋轉管式爐）中進行。各個反應器較佳的是氣密的。該材料還可以視需要在將該材料引入爐中之前，例如藉由壓塊、擠出或造粒來進行成形。為此可以使用助劑，如層狀矽酸鹽、特別是膨潤土，以及木質素磺酸鹽、甲基纖維素、水玻璃、澱粉或其他助劑。

【0041】較佳的是將根據本發明方法待使用的含磷氧化合物的材料引入到反應器中，該反應器較佳的是設置有在待建立的反應條件下具有耐性的層。較佳的反應器材料係鎳或石墨塗覆的反應器。特別較佳的是這樣的反應器，其允許材料在反應期間移動，以允許盡可能最有效的反應物的接觸和熱分佈。較佳的是流化床設備和旋轉管式反應器，或在具有螺桿推進的擠出機設備中的反應。

【0042】在管式反應器的情況下，反應器長度較佳的是0.2至40公尺。反應期間在反應器中的停留時間通常由溫度和反應物彼此接觸的可能性來決定。根據本發明之方法可以批量或連續地進行。

【0043】四氯乙烯和/或氯仿的氣流（視需要被惰性載氣流稀釋）較佳的是被引導通過反應器並在磷氧化合物上或在含有它們的材料上通過，同時反應的溫度保持在500°C至1000°C、較佳的是600°C至900°C、特別是700°C至850°C。反應的時間可以在幾分鐘至10小時之間，較佳的是在20分鐘與5小時之間。

【0044】每莫耳的含磷氧化合物的材料的磷較佳的是使用0.75至4 mol的四氯乙烯或1至4.5 mol的氯仿。

【0045】在反應中形成的並且在反應溫度下可能是揮發性的產物，在該等實例中，尤其是磷醯氯、氯化鐵，而且還有氯化鋁和視需要的另外的重金屬氯化物如氯化鋅或稀土族的氯化物，較佳的是在不同的冷卻位點從排氣流中再昇華並單獨收集。

【0046】FeCl₂的較佳的凝華溫度低於701°C，特別地低於700°C至307°C，FeCl₃的較佳的凝華溫度低於或等於307°C，特別地為150°C至300°C，AlCl₃的較佳的凝華溫度低於或等於150°C，特別地為110°C至149°C。

【0047】磷醯氯較佳的是在低於110°C的冷凝器中收集。

【0048】昇華物和殘留物皆為基本上水溶性的，並且可以較佳的是從它們的水溶液中進一步分離並分離出來，例如在藉由常規H₂S分離順序確定它們的可能存在之後，它們可以以它們的硫化物、氯化物、磷酸鹽、氟化物或其它沈澱化合物的形式彼此分離並分離出來。

【圖式簡單說明】

【0049】 無

【實施方式】

【0050】 實例

【0051】 分析

【0052】 在合適的酸中將所使用的磷酸鈣樣品溶解後，在藉由相應元素的校準標準溶液對相應元素進行校準後，在ICP-OES中進行分析。

【0053】 實例1

【0054】 將10 g含有(按重量計%)各自藉由ICP-OES測定的Ca: 35%、PO₄: 52%、Fe: 0.14%、Al: 0.48%的工業級磷酸鈣(從污泥灰處理中獲得)引入放置在管式爐中的石英反應器(120 mm直徑)中。將反應器加熱到150°C。

【0055】 將0.2 ml/min的四氯乙烯在全蒸發器中蒸發並在150°C下與1 l/min的氮氣流混合。四氯乙烯和氮氣的混合物進入石英反應器並在磷酸鈣上通過,該石英反應器被加熱到150°C以避免反應物冷凝。氣態反應產物作為廢氣流離開反應器,廢氣流被冷卻至100°C,並被引導通過具有光學窗口的氣室,藉由光學窗口記錄氣相的紅外光譜。反應的該階段中的加熱專門用於避免反應物和產物的冷凝。

【0056】 因此,固體在反應器和氣流中經2小時的時間段加熱至780°C,同時藉由IR光譜的記錄連續觀察排出的廢氣流。

【0057】 還可以在添加四氯乙烯之前將樣品加熱到780°C。

【0058】 在750°C及以上的溫度下,生成POCl₃的反應開始變得快速,這藉由IR中的譜帶證明(觀察到: 592 cm⁻¹ (P-Cl), 1322 cm⁻¹ (P=O), 文獻: 590 cm⁻¹ 和1322 cm⁻¹ (± 6 cm⁻¹), Shimanouchi, T., Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume II[分子振動頻率表, 合併卷II], J. Phys. Chem. Ref. Data[物理化學參考數據雜誌], 1972, 6, 3, 993-1102)。

【0059】 POCl₃收集在冷凝器中。

【0060】 在反應結束後,還獲得了13.2 g由於附著炭黑痕跡而呈黑色的固體,其基本上由CaCl₂組成並且部分熔化。這種固體反應產物可以溶解在水中並被送往進一步的用途,例如像用於汙水處理廠中的磷酸鹽沈澱。

【0061】 實例2

【0062】 將50 g含有(按重量計%)各自藉由ICP-OES測定的Ca: 35%、PO₄: 52%、Fe: 0.14%、Al: 0.48%的工業級磷酸鈣(從污泥灰處理中獲得)引入放置在管式爐中的石英反應器(120 mm直徑)中。將反應器加熱到150°C。

【0063】 將0.2 ml/min的氯仿在全蒸發器中蒸發並在100°C下與1 l/min的氮氣流混合。氯仿和氮氣的混合物進入石英反應器並在磷酸鈣上通過,該石英反應器被加熱到150°C以避免反應物冷凝。氣態反應產物離開反應器,被冷卻至100°C,並被引導通過具有光學窗口的氣室,藉由光學窗口記錄氣相的紅外光譜。反應的該階段中的加熱專門用於避免反應物和產物的冷凝。

【0064】 因此，固體在反應器和氣流中經2小時的時間段加熱至780°C，同時藉由IR光譜的記錄連續觀察排出的廢氣流。

【0065】 還可以在添加氯仿之前將樣品加熱到780°C。

【0066】 在500°C及以上的溫度下，氯仿分解為鹽酸和四氯乙烯。

【0067】 在600°C及以上的溫度下，所形成的四氯乙烯與最初裝入的磷酸鈣反應越來越快，生成氯化鈣和磷酰氯。 POCl_3 收集在冷凝器中。後者可以藉由紅外光譜中的特徵帶來識別。在750°C及以上，反應達到可以實現顯著轉化率的速度。在達到780°C的目標溫度後20分鐘結束反應。

【符號說明】

【0068】 無

【生物材料寄存】

【0069】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，

- i. 在 500°C 至 1000°C 的溫度下使含磷氧化化合物的材料在四氯乙烯的存在下反應，以及
- ii. 將所形成的磷氯化化合物，特別是磷醯氯，在廢氣流中引出並分離出來。

【請求項2】 如請求項1所述之用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，該反應在600°C至900°C、特別是在700°C至850°C的溫度下進行。

【請求項3】 如請求項1至2中至少一項所述之用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，該磷氯化化合物係磷醯氯。

【請求項4】 如請求項1至3中至少一項所述之用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，該含磷氧化化合物的材料含有選自以下項的組的至少一種磷氧化化合物：磷酸鹽特別是鈣磷酸鹽、磷灰石特別是氯磷灰石或羟基磷灰石、鈉磷酸鹽、鐵磷酸鹽、鋁磷酸鹽、鋰鐵磷酸鹽特別是磷酸鋰鐵或磷酸鋰鐵錳、或次磷酸、磷酸、它們各自的多元酸或酸酐、或其混合物。

【請求項5】 如請求項1至4中至少一項所述之用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，該含磷氧化化合物的材料含有至少一種無機磷酸鹽，特別是相應的正磷酸鹽或偏磷酸鹽或多磷酸鹽或其混合物。

【請求項6】 如請求項1至5中至少一項所述之用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，該含磷氧化化合物的材料含有磷酸鈣，特別較佳的是正磷酸鈣、偏磷酸鈣和/或羟基磷灰石鈣。

【請求項7】 如請求項1至6中至少一項所述之用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，該含磷氧化化合物的材料含有至少一種磷氧化化合物，其按元素磷計算的含量為基於該含磷氧化化合物的材料按重量計1%至44%、較佳的是按重量計1%至30%、特別地按重量計5%至28%。

【請求項8】 如請求項1至7中至少一項所述之用於製備磷氯化化合物之方法，其特徵在於，該含磷氧化化合物的材料係污泥灰或含鐵磷酸鹽的黑色物質。

【請求項9】 如請求項1至8中至少一項所述之用於製備磷氯化物之方法，其特徵在於，該含磷氧化化合物的材料具有0.1 μm 至50 mm、較佳的是0.5至10 mm的平均顆粒尺寸。

【請求項10】 如請求項1至9中至少一項所述之用於製備磷氯化物之方法，其特徵在於，四氯乙烯和/或氯仿視需要與惰性氣體一起用於該含磷氧化化合物的材料的反應。

【請求項11】 如請求項1至10中至少一項所述之用於製備磷氯化物之方法，其特徵在於，將磷醯氯從該廢氣中引出並較佳的是在低於110°C下藉由冷凝分離出來。