



F.E. 22-9-75

Int. Cl.:	C01B

411146

411146

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PEROXID-CHEMIE GMBH

RESIDENCIA: Dr. Gustav-Adolf-Strasse 3

8023 HOLLRIEGELSKREUTH (ALEMANIA)

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION
DEL ACIDO FOSFOROSO

Prioridad: Patente alemana n.º P 22 04 929.2 del 2.2.72

rmb.

411146



1 El invento se refiere a un procedimiento para la purifi-
cación del ácido fosforoso procedente del proceso de haloge-
nación con trihalogenuro de fósforo, bajo formación de ácido
fosforoso cristalizado puro.

5 En la síntesis orgánica preparatoria se llevan a cabo
en gran escala halogenaciones, empleando trihalogenuros de
fósforo, en especial tricloruro de fósforo, en calidad de
agente de la halogenación. Como producto secundario se obtie-
ne en este procedimiento un "ácido fosforoso" bruto, que con-
10 siste en un gran número de compuestos fosfóricos y que está
impurificado adicionalmente por ácidos halógenos y sustan-
cias orgánicas. El convertir este ácido bruto en aprovecha-
ble, representa un problema considerable, puesto que la pu-
rificación resulta difícil y costosa, mientras que por otra
15 parte el ácido bruto impurificado no puede volver a ser uti-
lizado.

Por la patente austriaca nº 274.384 es conocido el in-
sufflar aire caliente en un ácido fosforoso bruto procedente
de la cloración con tricloruro de fósforo, después de separa-
20 das las sustancias orgánicas, para así eliminar el clorhídri-
co gaseoso. El ácido fosforoso purificado así obtenido repre-
senta un líquido viscoso del color de la miel, con un conte-
nido de 97 a 98 % de H_3PO_3 , que tan solo difícilmente puede
ser aprovechado prácticamente. La eliminación del clorhídri-
co gaseoso mediante esta insuflación requiere además un gasto
25 considerable de tiempo.

La misión del invento estriba, por lo tanto, en crear
un procedimiento que proporciona un ácido fosforoso cristali-
30 zado, sustancialmente más puro, pero que no aumente sustan-
cialmente el gasto de tiempo y de inversión con relación

411146



1 a este procedimiento conocido.

5 Este problema se resuelve, de acuerdo con el invento, mediante un procedimiento para la purificación de ácido fosforoso obtenido por procedimientos de halogenación con trihalogenuro de fósforo, expulsándose el clorhídrico gaseoso mediante la insuflación de gas a temperatura elevada, procedimiento que está caracterizado por el hecho de que el ácido fosforoso bruto se mezcla de tal modo con 15 a 35 partes volumétricas de agua y de lejía madre, que se mantenga una temperatura de 60 a 75° C, después de lo cual se insufla gas a esta temperatura, se deja que se depositen las impurezas orgánicas y se separan, y después se incorpora más lejía madre a la mezcla, eventualmente a dicha temperatura, se deja enfriar lentamente, se separa el ácido fosforoso cristalizado, y se devuelve la lejía madre así obtenida en ciclo al procedimiento.

15 El procedimiento del invento parte de la suposición de que la indeseable consistencia oleaginosa del ácido fosforoso bruto, que hace en extremo difícil una purificación, se debe probablemente a la presencia de grandes cantidades de productos de condensación superior, en especial de ácido pirofosforoso $H_4P_2O_5$ y de compuestos carbonados. Se ha descubierto que, en las condiciones especiales más arriba indicadas, estos productos de condensación superior pueden ser transformados y cristalizados prácticamente de manera cuantitativa en H_3PO_3 . De especial importancia a este particular es, por una parte, la observancia de una adición de agua de 15 a 35 partes volumétricas con relación a 100 partes de ácido fosforoso bruto y, por otra parte, la adición de una cantidad tal de lejía madre de la cristalización del H_3PO_3 , que

20

25

30

411146



1 se impida una cristalización de H_3PO_3 . Con preferencia se em-
plean 20 a 30 partes en peso de agua. La adición de lejía ma-
dre asciende preferentemente a 100 a 150 partes volumétricas,
5 si bien pueden ser precisas también cantidades menores
o mayores, según la constitución del ácido bruto.

Al mezclarse el ácido fosforoso bruto con la mezcla de
agua y lejía madre, tiene lugar una reacción exotérmica, ca-
lentándose la solución. Siempre que a este particular no se
pueda observar la gama de temperaturas prescritas, compren-
10 didas entre 60 y 75°C, mediante la dosificación adicional
apropiada de la lejía madre fría, se aplica una refrigeración
adicional.

En la mezcla así obtenida, con una temperatura de 60 a
75°C, se insufla gas, en especial aire o nitrógeno, para
15 eliminar ampliamente las impurezas volátiles, sobre todo los
ácidos halógenos. A este particular no es preciso que el con-
tenido de impurezas a eliminar sea reducido hasta el conte-
nido deseado en el producto final. Basta con eliminar la can-
tidad principal mediante la insuflación, con lo que frente
20 al procedimiento conocido más arriba mencionado, se consi-
gue una reducción sustancial del tiempo de insuflación.
Preferentemente se reduce el contenido de ácido halógenos a
0,1 hasta 0,02 % en peso, con relación al ácido fosforoso.

Después de terminada la insuflación, se deja que se se-
25 paren las restantes impurezas orgánicas. Las impurezas for-
man una fase, que pueden ser separada de la solución de ácido
fosforoso mediante simple decantación o medidas similares.
A continuación se enfría la solución de ácido fosforoso, que
sigue encontrándose a una temperatura de 60 a 75°C, hasta
30 dejarla en 20 a 35°C, con lo que cristaliza ácido fosforoso.

411146



1 El tamaño de los cristales obtenidos está influenciado fuer-
tamente por la velocidad del enfriamiento; un enfriado lento
proporciona cristales mayores que, debido a la menor superfi-
cie específica, adsorben menos material orgánico. Los cris-
5 tales de ácido formados se separan de la lejía madre, prefe-
rentemente por medio de centrifugación. Sin ninguna clase de
lavado se obtiene así ácido fosforoso cristalizado con una
pureza de 99 a 99,9 %, un punto de fusión de entre 72,5 y
73,5°C (teoría: 73,6°C), un contenido de carbono de a lo
10 sumo 0,05 % y un contenido de halogenuro de a lo sumo 0,002%.

La lejía madre separada vuelve al proceso, de modo que
de la lejía madre se pueden separar en el siguiente proceso
de insuflación y separación el material orgánico y el halo-
genuro adsorbidos en el transcurso de la fase de purificación
15 unida a la cristalización. Por lo tanto no viene dado un en-
riquecimiento constante de la lejía madre con las impurezas
Cl y C. No obstante es conveniente desechar una pequeña par-
te de la lejía madre, debido a la cantidad de H_3PO_4 que se
va enriqueciendo. De manera ventajosa se efectúa esto junto
20 con impurezas residuales, que en un depósito de reserva de
lejía madre se pueden acumular cerca de la superficie.

La cristalización propiamente dicha, mediante el enfria-
do de la solución de ácido fosforoso, se lleva a cabo conve-
nientemente en un recipiente de cristalización dotado de un
buen mecanismo agitador. Alternativamente se puede verter
25 también una parte de la lejía madre prevista en dicho reci-
piente de cristalización, e incorporarse a ella la solución
de ácido fosforoso procedente del recipiente de insuflación,
después de separada la fase orgánica. Ahora bien, esta par-
30 te de la lejía madre no se vé sometida a ninguna purifica-

411146



1 ción, de modo que el contenido de carbono y de halógeno ascendería hasta un nivel más alto.

5 La cristalización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 20 a 35° C, ya que con ello precipitan cristales especialmente puros.

10 Gracias al procedimiento conforme al invento resulta posible obtener a partir de un producto residual aprovechable hasta ahora tan solo de manera muy difícil, o ni siquiera aprovechable, un ácido fosforoso muy puro que, en cuanto a sus propiedades, es prácticamente equivalente al ácido obtenido directamente a partir de tricloruro de fósforo y por lo tanto es apropiado para múltiples fines de aplicación. Los gastos relativos a costes de instalación, energía y tiempo de trabajo, son pequeños en el procedimiento conforme al invento, mientras que el rendimiento es casi cuantitativo.

15 Los ejemplos siguientes servirán para seguir explicando el invento:

20 Ejemplo 1

La descripción de la realización técnica del procedimiento tiene lugar con referencia al dibujo adjunto, que representa esquemáticamente la puesta en práctica del procedimiento y la instalación empleada para ello.

25 En una retorta 1, equipada de medios de calefacción y de refrigeración y que sirve para la insuflación y la separación de fases, se vierten aproximadamente 30 partes volumétricas de agua y aproximadamente 125 partes volumétricas de lejía madre de temperatura ambiente. A esta preparación se incorporan lentamente, agitando, 100 partes volumétricas
30 de un ácido fosforoso bruto, procedente de la cloración de



411146

1 ácidos orgánicos. En cuanto se ha alcanzado una temperatura
de 70°C, se refrigera ligeramente para mantener la tempera-
tura por debajo de 75°C. Después de terminada la adición, se
5 hace pasar aire a través de la solución, hasta que el conte-
nido de cloro ha descendido hasta 0,08 %. La temperatura se
mantiene al mismo tiempo a entre 60 y 75°C. Al cabo de una
insuflación de unas 6 horas, se da por terminada la alimen-
tación de aire y se deja reposar la mezcla unas cuantas ho-
ras. manteniendo la temperatura, hasta que se ha separado
10 una capa formada por las impurezas orgánicas. Después se pur-
ga la solución de ácido fosforoso a través de la conducción
2. mientras se agita, en el recipiente de cristalización 4.
La capa orgánica se evaúa a través de la conducción 3. En
el recipiente de cristalización 4 se deja enfriar la mezcla
15 lentamente hasta 30°C, agitando al mismo tiempo, hasta que
ha quedado completada la cristalización. La suspensión de
cristales, apta para el bombeo, es alimentada seguidamente
a la centrífuga 6, a través de la conducción 5, separándose
en la centrífuga la lejía madre de los cristales de H_3PO_3 .
20 La lejía madre es devuelta desde allí, a través de la con-
ducción 7, al recipiente de reserva 8 para la lejía madre.
Se obtienen así 125 partes volumétricas de lejía madre que,
a través de las conducciones 9 y 11, se vuelven a llevar a
la retorta 1. A través de la conducción 10 se puede llevar
25 también lejía madre al recipiente de cristalización 4, si
así se desea.

Los cristales de ácido fosforoso separados en la centri-
fuga 6 presentan una pureza de aproximadamente 99,5 %; el
contenido de cloro asciendo a 0,0015 %, el contenido de car-
30 bono, a 0,04 %; el punto de fusión oscila entre 73 y 73,5°C.

411146



1 Ejemplos 2 - 8:

Los resultados han sido recopilados en forma de tabla. La lejía madre (ML), el agua (W) y el ácido bruto (RS), - todos los datos en ml- son tratados con aire en un recipiente caldeable, hasta alcanzarse el valor Cl^- indicado. Después se hace que la fase orgánica se separe en un embudo separador caldeable, se separan las fases, se enfrían lentamente la solución caliente de ácido fosforoso, agitando, hasta la temperatura indicada y los cristales de ácido fosforoso (Kr, en g) se separan de la lejía madre mediante centrifugación.

5

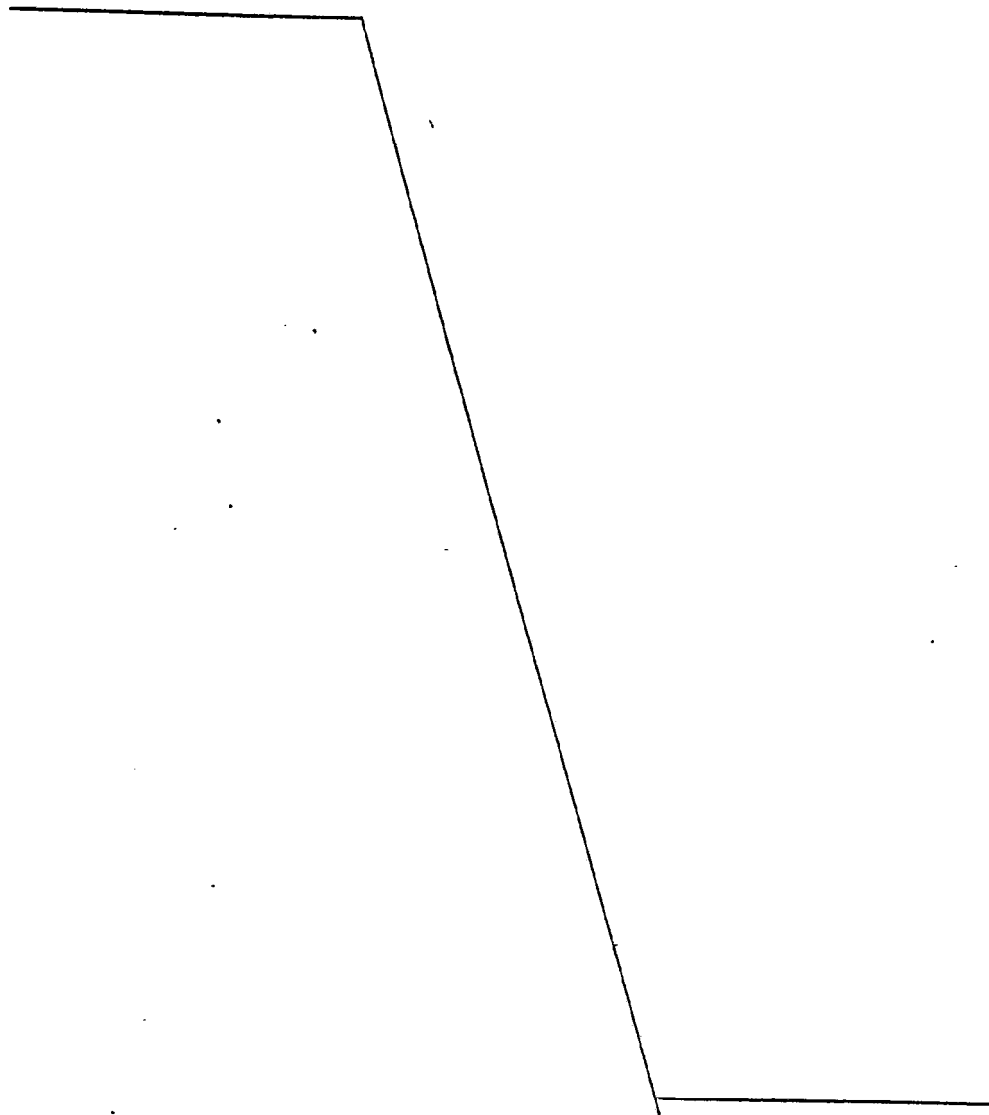
10

15

20

25

30



411146

- 9 -



411146

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8
Recipiente de insuflación	ML 380 RS 480 W 120	380 480 120	500 420 70	530 450 70	450 375 75	450 500 150	500 400 150
Cl ⁻ (%) después de la insuflación	0,04	0,04	0,05	0,03	0,02	0,025	0,03
Tiempo de cristalización (horas) y temperatura final (° C)	3 35	4,5 25	3,5 30	1 31	3,5 32	4 29	3,5 32
Productos	Kr 500 ML 420	640 360	790 400	700 450	670 350	510 530	530 360
Especificación de los cristales	C (%) 0,04 Cl (%) <0,002 Fp. (° C) 73	0,04 <0,002 73	0,025 <0,002 73,5	0,065 <0,002 73	0,038 <0,002 73,5	0,043 <0,002 73,5	0,039 <0,002 73

1

5

10

15

20

25

30

411146



1 En resumen la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la purificación del ácido fos-
foroso procedente del proceso de halogenación contrihaloge-
nuro de fosforo, expulsándose el ácido halógeno mediante la
insuflación de gas a temperatura elevada, caracterizado por-
que el ácido fosforoso bruto se mezcla de tal modo con 15 a
35 partes volumétricas de agua y de lejía madre, que se man-
10 tiene una temperatura de 60 a 75°C, después de lo cual se
insufla a esta temperatura gas a través de la mezcla, se de-
jan precipitar y se separan las impurezas orgánicas, y des-
pués se incorporan eventualmente a la mezcla, a esta tempera-
tura, más lejía madre, se deja enfriar lentamente, se separa
15 el ácido fosforoso cristalizado y se devuelve en ciclo al
procedimiento la lejía madre así obtenida.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1
caracterizado porque se agregan 20 a 30 partes en peso de
20 agua.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones
1 ó 2, caracterizado porque se insufla aire hasta que el con-
tenido de ácido halógeno es de entre 0,1 y 0,02 % en peso.

4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se mezclan
25 100 a 150 partes volumétricas de lejía madre con el ácido
fosforoso bruto.

5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las
reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la crista-
lización se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 35° C.

6. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha

30



411146

1 de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCE
DIMIENTO PARA LA PURIFICACION DEL ACIDO FOSFOROSO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presen-
te memoria descriptiva que consta de once páginas mecanogra-
fiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 31 Enero 1.973
BERNARDO UNGRIA
P.P. *[Handwritten signature]*

10

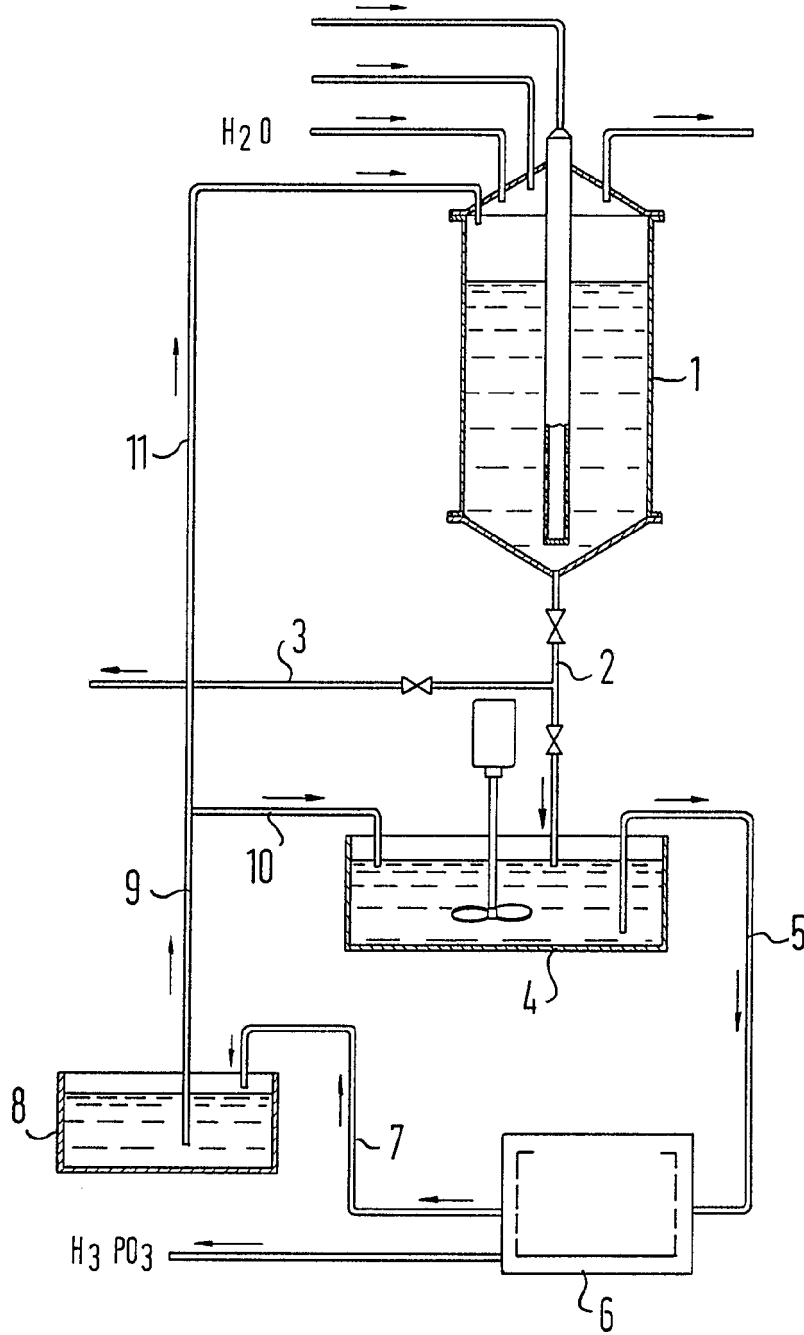
15

20

25

30

411146



ESCALA VARIABLE
MADRID, 31 DE enero DE 1923
BERNARDO UNGRÍA
P. P.