



ESPAÑA

10 MAR. 1978

ES

NUMERO	460465
FECHA DE PRESENTACION	6-7-77

A1

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 32 316.0	17 julio 1976	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01B	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE FOSFINA PURA"

71 SOLICITANTE (S)
Hoechst Aktiengesellschaft

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
D 6230 Frankfurt/Main-80 (Alemania)

72 INVENTOR (ES)
Dr. Jürgen Stenzel, Dr. Gero Heymer y Christian May

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. Carlos Fernández Candelas

El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de fosfina (fosfuro de hidrógeno) a partir de fósforo amarillo, elemental, y una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino en presencia de alcohol con exclusión de oxígeno.

La fosfina es un material de partida importante para la preparación de compuestos orgánicos de fósforo, agentes ignífugantes y farmacéuticos.

En la memoria de patente alemana 1.112.722 se describe un procedimiento en el cual se reduce fósforo amarillo por hidrógeno generado electrolíticamente para formar fosfina.

En tal caso es desventajoso el hecho de que los espacios para electrodos deben ser separados por un diafragma cerámico, de lo cual resultan problemas en cuanto a materiales, y lo cual conduce a rendimientos reducidos de corriente. A esto se agrega el hecho de que la fosfina resultante está impurificada en alto grado con hidrógeno simultáneamente formado.

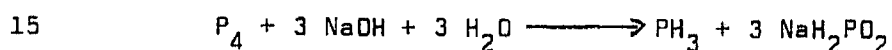
En las memorias de patente británica 990.918, alemana 1.219.911 y estadounidense 3.371.994 se describe que se desproporciona fósforo en un medio ácido con formación simultánea de ácido fosfórico y fosfina.

Son desventajas de tal modo de trabajo el hecho de que la reacción transcurre sólo a alta temperatura ($> 250^{\circ}\text{C}$), a la que son atacados de manera muy intensa prácticamente todos los materiales de recipientes en

presencia del ácido fosfórico concentrado - tal como lo han mostrado ensayos propios del solicitante -, y de que en primer término el fósforo amarillo debe ser convertido en fósforo rojo en una reacción que transcurre lentamente, antes de que sea desproporcionado con velocidad de reacción pequeña. Además de ello, este proceso sólo proporciona pequeños rendimientos de espacio-tiempo.

En el medio alcalino se desproporciona fósforo amarillo para formar fosfina e hipofosfito.

Así, en la memoria de patente estadounidense 2.977.192 se describe un procedimiento, según el cual se hace reaccionar fósforo amarillo en presencia de alcohol con lejía de sosa acuosa a temperaturas entre 44 y 90°C, de acuerdo con la ecuación de reacción



De acuerdo con este modo de trabajo conocido resultan, sin embargo, mezclas de fosfina e hidrógeno, cuya composición varía constantemente en el sentido de que al comienzo y al final de la reacción la proporción de hidrógeno en la mezcla es especialmente elevada. Esto permite obtener la conclusión de que durante la reacción propiamente dicha discurren varias reacciones secundarias que se superponen.

Las intensas oscilaciones del contenido de fosfina en el gas producido constituyen una considerable desventaja de los procedimientos conocidos, ya que para muchas reacciones químicas se necesita fosfina de concen-

tración más elevada (> 90% en volumen de PH_3). Para la producción de fosfina de concentración más elevada a partir de una corriente gaseosa de PH_3 , que oscila intensamente en cuanto a su composición, se tuvieron que emplear hasta ahora, por lo tanto, aparatos costosos y caros. (Instalaciones de condensación a -120°C , instalaciones de difusión a través de membranas o similares).

Por otra parte, la concentración de PH_3 constantemente variable dificulta considerablemente la realización del proceso en reacciones, en las cuales se debe añadir dosificadamente una cantidad constante de fosfina.

Las oscilaciones periódicas de la composición de gas se podrían disminuir ciertamente mediante funcionamiento en paralelo de varios generadores de fosfina desfasados cronológicamente entre sí, o mediante adición continua de los participantes en la reacción, tal como se menciona en la memoria de patente estadounidense 2.977.192, pero la concentración de fosfina permanecería forzosamente en concentraciones medias entre 50 y 85% en volumen de PH_3 .

Fue misión del presenta invento encontrar un procedimiento que permitiese preparar de modo continuo una corriente gaseosa de fosfina que tuviera una elevada concentración de fosfina y que en su composición manifestase sólo muy pequeñas oscilaciones.

Sorprendentemente se ha encontrado que se ob-

tiene una de tales corrientes gaseosas con contenidos de fosfina de 94 a 98% en volumen, si se hace reaccionar fósforo amarillo elemental con solución acuosa concentrada de hidróxido de metal alcalino, con exclusión de oxígeno en presencia de alcohol, a temperaturas entre 44 y 90°C, incorporando el fósforo y la solución de hidróxido de metal alcalino separadamente entre sí en una zona de reacción y llevando a cabo allí la reacción en dos etapas de reacción por separado. En tal caso, en la primera etapa de reacción se hacen reaccionar la solución de hidróxido de metal alcalino y el fósforo, con agitación, en una proporción molar de 0,7 - 0,9. La fosfina gaseosa pura, que resulta en este caso, se recoge y al mismo tiempo la fase líquida, que contiene fósforo no reaccionado, se introduce en la segunda etapa de reacción, en donde a la fase líquida se le añade una cantidad adicional de solución de hidróxido de metal alcalino y se hace reaccionar el fósforo restante. Los productos de reacción gaseosos, que resultan en tal caso, se recogen por separado respecto de los de la primera etapa de reacción y se aprovechan de otro modo distinto.

Ventajosamente, por cada mol de fósforo se emplean 100 a 2.000 ml de alcohol.

Preferiblemente, se emplean soluciones acuosas de hidróxidos de metales alcalinos con una concentración de 50 a 80% en peso.

Si se utilizan soluciones acuosas alcohólicas

de hidróxidos de metales alcalinos, éstas, por cada mol de hidróxido de metal alcalino, deberán contener 0,5 a 2,2 moles de H_2O .

5 Como alcoholes son apropiados especialmente los que tienen una longitud de cadena carbonada de 1 a 12, preferiblemente 5 a 6, átomos de carbono.

Es favorable realizar la reacción a temperaturas entre 50 y 70°C.

10 Ventajosamente, en la segunda etapa de reacción se añade a la fase líquida una cantidad tal de hidróxido de metal alcalino que la proporción molar del hidróxido de metal alcalino, empleado en total, a fósforo es de aproximadamente 1,2.

15 Los participantes en la reacción deberán ser incorporados en la primera etapa de reacción con una velocidad tal que su tiempo medio de permanencia sea correspondiente a 50 hasta 150 g de fósforo/hora/litro de mezcla de reacción.

20 La fase líquida transferida desde la primera a la segunda etapa de reacción contiene aproximadamente todavía 10% en peso del fósforo empleado. Este es hecho reaccionar allí cuantitativamente con adición de más cantidad de solución de hidróxido de metal alcalino.

25 Con el fin de lograr esta reacción cuantitativa, es necesario emplear en total una cantidad de hidróxido de metal alcalino que es mayor que lo que corresponde a una proporción molar de 0,9 de hidróxido de metal

alcalino a fósforo. El exceso de hidróxido de metal alcalino en la segunda etapa del procedimiento está limitado en su magnitud sólo por la rentabilidad del procedimiento.

5 A diferencia de la corriente gaseosa obtenida en la primera etapa del procedimiento, la mezcla gaseosa resultante en la segunda etapa de reacción oscila intensamente en la proporción de PH_3 : H_2 ; la concentración de PH_3 se encuentra entre 10 y 70% en volumen de PH_3 ; en promedio se encuentra en 20-30% en volumen de PH_3 . La cantidad de fosfina corresponde, en el margen preferido, a aproximadamente 10% de la fosfina desprendida en total a partir del fósforo empleado.

10 La mezcla de fosfina e hidrógeno de la segunda etapa de reacción puede ser utilizada para reacciones que transcurren fácilmente con fosfina, tales como, por ejemplo, la absorción en solución en ácido clorhídrico de formalina para la preparación de cloruro de tetraquishidroximetilfosfonio o compuestos similares. La mezcla gaseosa puede también ser sometida a combustión. El P_2O_5 resultante es luego absorbido, por ejemplo, en agua.

20 El alcohol añadido tiene un pequeño poder de disolución para fósforo, para lejía de sosa y para las sales resultantes. Cumple aquí, sobre todo, la función de inductor de reacción y de medio de suspensión para los productos de partida y de reacción.

25 Se presenta una cantidad suficiente de alcohol

cuando la suspensión de las sales resultantes puede ser bien agitada. Esto ocurre en general cuando por 1 mol de P se emplean 100 ml de alcohol. Dado que el alcohol es recuperado, para una adición de grandes cantidades de alcohol sólo se establece un límite económico, ya que deben utilizarse recipientes mayores así como deben calentarse, enfriarse y transportarse volúmenes mayores.

Por razones prácticas, se emplean soluciones acuosas al 50% de hidróxidos de metales alcalinos, usuales en el comercio. La lejía diluída aporta más agua al sistema, de manera que se llega a una aglomeración indeseable de las sales. Una disminución de la cantidad de agua aporta una pequeña mejoría de la concentración de PH_3 . Una proporción de alcohol en la solución de hidróxido de metal alcalino carece de influencia sobre la calidad del gas. Con solución alcohólica anhidra de hidróxido de metal alcalino, sin embargo, no tiene lugar ninguna reacción con fósforo amarillo.

Ejemplo 1 (Estado de la técnica).

En un reactor de vidrio con doble envolvente de 2,5 litros con agitador, boca para termómetro, sistema de barrido con nitrógeno, embudo de goteo para lejía de sosa, conducción de evacuación de gases de reacción y válvula de salida por el fondo para la solución de reacción, se disponen previamente 2.000 ml de n-hexanol y 100 g de fósforo amarillo y se barre cuidadosamente con nitrógeno.

Al alcanzarse la temperatura deseada de 60°C se añaden gota a gota, con intensa agitación, (\sim 500 rpm) durante 2 horas, en total 176 ml de lejía de sosa acuosa al 50%. El desprendimiento de gases se inicia inmediatamente después del comienzo de la adición dosificada. El gas desprendido es enviado a través de una corta capa de carbón activo (150 ml) para la medición de concentración (0 - 100% en volumen de PH_3), a través de un aparato de medición de absorción de infrarrojos (URAS II, Hartmann und Braun, Frankfurt/M.). A continuación, mediante un medidor o contador de gas se determina la cantidad de gas resultante y se condensa a -120°C.

La siguiente tabla reproduce los valores obtenidos :

Tiempo, minutos	Nl(litros en condiciones normales) de gas	% en volumen de PH_3
3	1	4,5
5	2	12,0
7	3	24,0
11	5	51,5
21	10	79,0
30	15	84,0
40	20	82,0
51	25	72,0
62	30	50,0
75	35	27,0
125	40	8,0

15

La solución se aclara intensamente hacia el

final de la reacción. El desprendimiento de gases y la concentración de PH_3 disminuyen claramente. La reacción se consideró como terminada cuando en 30 minutos se formaron menos de 2 litros de gas.

5 Los 40 litros de gas desprendidos contenían 21,5 litros de PH_3 . El gas desprendido corresponde a una concentración media de PH_3 de aproximadamente 54% en volumen de PH_3 , pero recorre un margen de concentraciones de < 10% en volumen de PH_3 hasta casi 85% en volumen de PH_3 . Aproximadamente 30% del fósforo empleado es convertido en fosfina. La fase de sal contiene hipofosfito y fosfito en la proporción molar $\text{P}^{1+} : \text{P}^{3+} = 0,6$.

Ejemplo 2 (Estado de la técnica)

15 En el sistema de aparatos constituido de acuerdo con el Ejemplo 1 se disponen previamente 950 ml de metanol y 100 g de fósforo amarillo y se calientan a 60°C con barrido con N_2 . En el transcurso de 60 minutos se añaden gota a gota en total 127 ml de NaOH acuosa al 50%. El desprendimiento de gases manifiesta el siguiente curso:

Tiempo, minutos	Nl(litros en condiciones normales) de gas	% en volumen de PH_3
5	2	21,0
11	5	67,3
24	10	86,5
36	15	89,0
50	20	81,7
66	25	66,8
91	30	19,2

Por adición de 200 ml de agua se disuelven las sales suspendidas. Las sales se presentan en la proporción molar de $P^{1+} : P^{3+} = 0,51$.

El metanol es recuperado por destilación.

5

Ejemplo 3 (De acuerdo con el invento)

En un reactor de vidrio con doble envolvente de 2,5 litros, con agitador, boca para termómetro, sistema de barrido con nitrógeno, tubito para introducción de fósforo calentado, tubito para introducción de lejía de sosa calentado, tubo para introducción de alcohol, 10 conducción de evacuación para gas de reacción y válvula de salida por el fondo para la solución de reacción, son dispuestos previamente 100 ml de n-hexanol, de manera que al accionarse el agitador ya se puede lograr un satisfactorio efecto de agitación. Luego se calienta a 70°C. 15 Después, a partir de recipientes de reserva calentados (a 70°C), se añaden dosificadamente de modo continuo al antedicho reactor, mediante una bomba de membrana calentada, a través de conducciones calentadas, simultáneamente 20 82 ml de fósforo amarillo/hora y 144 ml/hora de NaOH acuoso (al 65%). Después de aproximadamente 1 hora y 20 minutos se añade dosificadamente de modo continuo adicionalmente el alcohol mediante una bomba de manguera deformable con 681 ml de n-hexanol/hora. El desprendimiento 25 de gases se inicia inmediatamente después del comienzo de la adición dosificada de los componentes fósforo y lejía de sosa. El gas formado es medido y recogido de acuerdo

do con el Ejemplo 1. La siguiente tabla reproduce en forma tabular los valores de medición obtenidos:

Tiempo, minutos	Nl(litros en condiciones normales) de gas	% en volumen de PH ₃
3	2	15
6	4	48
16	10	74
25	16,5	88
30	20	91
40	27	94
60	40	95
120	80	95
180	120	95
240	160	95

5 La fase líquida, coloreada de pardo oscuro, de esta primera etapa de reacción consiste en una suspensión de las sales, hipofosfito de sodio y fosfito de sodio, en el alcohol, en el que son ampliamente insolubles, y además en fósforo no reaccionado finamente dividido, restante, junto con un poco de lejía de sosa libre.

10 Esta fase líquida es transferida en porciones a una segunda etapa de reacción, consistente en un reactor con doble envolvente de 750 ml, con agitador, boca para termómetro, sistema de barrido con nitrógeno, tubo para introducción de lejía de sosa calentado, tubo para evacuación de gases, embudo de goteo para agua y válvula
15 de salida por el fondo.

En el intervalo de aproximadamente 20 minutos

se envían 350 ml de la fase líquida a la segunda etapa de reacción y allí se calientan a 90°C. Con vigorosa agitación se añaden dosificadamente 15 ml de NaOH acuosa al 65%. La siguiente tabla reproduce la composición del gas obtenido en la segunda etapa de reacción.

Tiempo, minutos	Nl(litros en condiciones normales) de gas	% en volumen de PH ₃
1	0,3	18
3	0,8	48
5	1,3	76
7	1,9	42
10	2,1	27
12	2,3	12

La reacción está terminada después de 10 a 15 minutos. El desprendimiento de gases y la concentración de PH₃ disminuyen intensamente. La solución, coloreada al comienzo de pardo oscuro, es incolora con ligero matiz amarillento. Las sales suspendidas son granulosas, arenosas y de tono de color débilmente amarillento. Entonces se hacen afluir 175 ml de H₂O. Las sales son disueltas totalmente. La solución totalmente reaccionada es enviada a un recipiente, en el que la solución de sal puede ser separada de la fase alcohólica. El alcohol es empleado nuevamente. En la solución de sal se presentan hipofosfito y fosfito en la proporción molar de 1,0 P¹⁺ : 1,1 P³⁺ y en una concentración que corresponde a aproximadamente 11% de P total.

Ejemplo 4 (De acuerdo con el invento)

En una cascada de reactores, que consta de un reactor principal con doble envolvente de 50 litros, un reactor posterior con doble envolvente de 20 litros conectado detrás de él, un recipiente de disolución de 15
5 litros dispuesto a continuación y un recipiente para separación de fases de 100 litros colocado seguidamente, se genera una corriente gaseosa continua de fosfina altamente concentrada. En el reactor principal se añaden por bombeo, a través de conducciones calentadas, fósforo
10 amarillo líquido (3,3 kg de P amarillo/hora), lejía de sosa al 70% acuosa (4,6 kg de NaOH al 70%/hora) y alcohol amílico (24 litros/hora), y se llevan a reacción a 70°C con vigorosa agitación y enfriamiento.

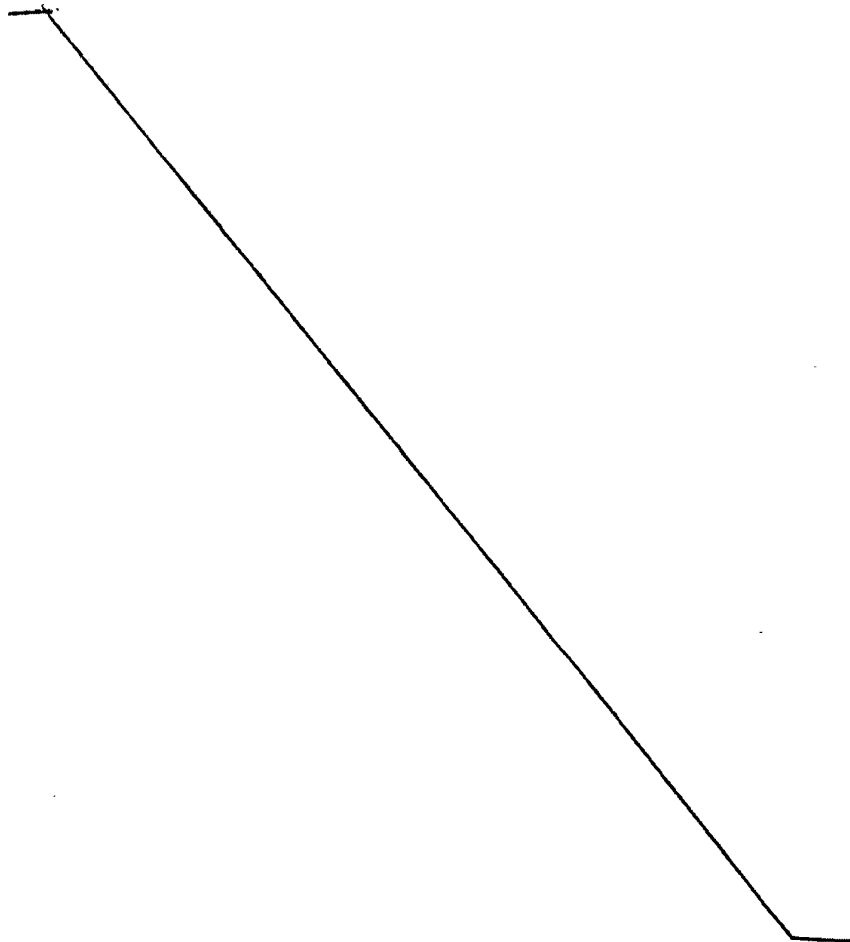
En este caso resulta una corriente gaseosa continua (720 Nl de gas/hora) de fosfina al 94% (el resto es hidrógeno) en el reactor principal. La suspensión de las sales formadas, hipofosfito de sodio y fosfito de sodio, en alcohol es evacuada continuamente a través de la válvula de salida por el fondo junto con el fósforo
15 adherido, todavía no reaccionado, dejando la válvula libre toda la sección transversal rítmicamente durante breve tiempo.
20

En el reactor posterior se añade más cantidad de lejía de sosa (0,6 kg de NaOH al 70%/hora) para la total reacción del fósforo restante, con vigorosa agitación y calefacción. El gas resultante (350 Nl/hora) está
25 fuertemente diluido con hidrógeno (20% de PH_3 , 80% de H_2).

La suspensión de las sales en el alcohol, que ahora está libre de fósforo elemental, también es evacuada rítmicamente por la válvula de fondo del reactor posterior. En el recipiente de disolución se añade, con agitación, agua (15 litros/hora), disolviéndose las sales.

5 En el recipiente de separación se separan las dos fases no miscibles : solución acuosa concentrada de fosfito de sodio y de hipofosfito de sodio, y alcohol. El alcohol es empleado de nuevo. La solución de sal (22 kg/hora) contiene 10% de P total en la proporción $P^{1+} / P^{3+} = 0,5$.

10



- REIVINDICACIONES -

1. Procedimiento para la preparación continua de fosfina pura por reacción de fósforo amarillo elemental con solución acuosa concentrada de un hidróxido de metal alcalino con exclusión de oxígeno en presencia de alcohol, a temperaturas entre 44 y 90°C, incorporándose por separado entre sí en una zona de reacción el fósforo y la solución de hidróxido de metal alcalino, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en dos etapas de reacción separadas, haciéndose reaccionar en la primera etapa de reacción la solución de hidróxido de metal alcalino y el fósforo en una proporción molar de 0,7 a 0,9 con agitación, recogiendo la fosfina gaseosa pura resultante en tal caso, introduciéndose simultáneamente la fase líquida, que contiene fósforo no reaccionado, en la segunda etapa de reacción, y porque allí se hace reaccionar el fósforo restante, los productos de reacción gaseosos resultantes en tal caso son recogidos por separado respecto de los de la primera etapa de reacción y son aprovechados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por cada mol de fósforo se emplean 100 a 2.000 ml de alcohol.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se emplea una solución acuosa de hi-

dróxido de metal alcalino con una concentración de 50 a 80% en peso.

5 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplea una solución acuoso-alcohólica de hidróxido de metal alcalino, que por cada mol de hidróxido de metal alcalino contiene 0,5 a 2,2 moles de H_2O .

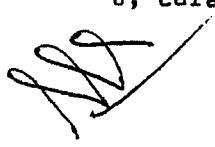
10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un alcohol con una longitud de cadena carbonada de 1 a 12 átomos de carbono.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se emplea un alcohol con una longitud de cadena carbonada de 5 ó 6 átomos de carbono.

15 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 50 y 70°C.

20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en la segunda etapa de reacción se añade a la fase líquida una cantidad tal de solución de hidróxido de metal alcalino que la proporción molar del hidróxido de metal alcalino, empleado en total, a fósforo es de aproximadamente 1,2.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los participantes en la reacción



son incorporados en la primera etapa de reacción con una velocidad tal que su tiempo medio de permanencia es correspondiente a 50 hasta 150 g de fósforo/hora/litro de mezcla de reacción.

5 10. PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA DE FOSFINA PURA.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 JUL. 1977

J. J. J.

J. J. J.