



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **222 268 A1**

4(51) C 01 B 25/12

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 257 862 7

(22) 13.12.83

(44) 15.05.85

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD

(72) Gelbke, Manfred, Dipl.-Chem.; Heinz, Dieter, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kauschka, Günther, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kurze, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mustroph, Gerd, Dipl.-Chem.; Kubsch, Georg, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Müller, Ingo F., Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Phosphoroxiden

(57) Mittels eines einheitlichen Verfahrensprinzips wird die wahlweise kontinuierliche Herstellung der Phosphoroxide  $P_4O_n$  mit  $n = 6-10$  durch Oxydation von farblosem Phosphor mit Luft beschrieben. Das Verfahren ist in einer einfachen, durch Mischeinrichtung, Reaktor und Reaktionsgaskühlung charakterisierten Anlage durchführbar. Es wird durch den aus dem Reaktor über ein Kühlmedium abgeführten Wärmestrom im Verhältnis zum Volumenstrom der Produktgase gekennzeichnet. Bei Einstellung eines nahezu konstanten Wertes dieses Quotienten gelingt es im Zusammenwirken mit energischer Produktgaskühlung, die Phosphoroxide nahezu ausschließlich entsprechend der Stöchiometrie der Einsatzprodukte herzustellen. Dabei werden etwa 70 % der Reaktionsenergie allein aus der Reaktorkühlung nutzbar abgeführt.

## Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Phosphoroxiden

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung der Phosphoroxide  $P_4O_n$  für  $n=6-10$ .  $P_4O_{10}$  ist ein technisch viel eingesetzter Ausgangsstoff zur Herstellung von verschiedenen Phosphorsäuren und deren Salzen, von Phosphorsäureestern, Veredelungsmitteln für Gläser, Trockenmitteln für Zwischen- und Finalprodukte von Detergentien sowie für Schmier- und Flammschutzmittel.  $P_4O_6$  eignet sich sehr gut zur Herstellung von phosphoriger Säure, Phosphorigsäureestern, Phosphonsäuren, Agrochemikalien, Flammschutz- und Textilhilfsmitteln und vielen anderen technisch interessanten Zwischen- und Finalprodukten.

$P_4O_{7-9}$ , die Phosphor(III/V)-oxide, besitzen bisher noch keine technische Verwendbarkeit, da ihre diskontinuierliche Herstellung umständlich und aufwendig ist. Ihre Präparation erfolgte bisher durch thermische Zersetzung von  $P_4O_6$  bzw. durch Reduktion von  $P_4O_{10}$  mit Phosphor im Einschlußrohr (D. HEINZ, Z. anorg. allg. Chem. 383 (1971) 120; Pure and Applied Chem. 44 (1975) 141-172). Unabhängig von den Schwierigkeiten ihrer Herstellung eignen sich die Phosphor(III/V)-oxide aber vorteilhaft als Ausgangsstoffe zur Synthese interessanter gemischter Säuren,

Ester, Phosphonate und anderer phosphorhaltiger Stoffe.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von  $P_4O_6$  durch Verbrennung von Phosphor mittels durch Sauerstoff angereicherter Luft gemäß DR-PS 444.664, DD-PS 76.007, DD-PS 79.280 eignen sich nicht für einen technischen Prozeß, da sie Unterdruck erfordern, was zu den vielfältigsten technologischen Schwierigkeiten führt.

Es wurde deshalb schon ein Verfahren bei Normaldruck vorgeschlagen, bei dem Phosphor-Stickstoff-Gemische mit Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen intensiv vermischt so in einem Reaktor verbrannt werden, daß neben und hinter der ca. 5000 K heißen Flamme zusätzlich Stickstoff zur Umhüllung der Phosphorflamme und zur Kühlung der Flammengase eingespeist wird. Die Abschreckung der Reaktionsgase erfolgt dabei in einem Stufenprozeß, in dem durch eine kombinierte indirekte und hauptsächlich direkte Kühlung durch Stickstoff Abschreckgeschwindigkeiten von ca.  $10^3 \text{ Ks}^{-1}$  gewährleistet werden. Nachteile bei diesem Verfahren sind, neben den hohen Flammentemperaturen, die zusätzlich erforderlichen hauptsächlich zur Quenchung der Reaktionsgase eingesetzten großen Stickstoffmengen, die die Abtrennung des  $P_4O_6$  erschweren. Auch der Wiedereinsatz des verbleibenden Stickstoffes im Prozeß ist mit teilweise beträchtlichen Aufwendungen verbunden. Die primär vorzunehmende Anreicherung des Oxydationsgases mit  $O_2$  stellt gleichfalls einen zusätzlichen augenfälligen Aufwand dar.

Zur  $P_4O_{10}$ -Synthese sind schon eine Reihe von Verfahren und Vorrichtungen bekannt, wobei eine Energiegewinnung beim Phosphorverbrennungsprozeß in Höhe von 60 % der Reaktionsenthalpie gemäß DE-OS 3.033.109 möglich ist. Technisch genutzt werden zur  $P_4O_{10}$ -Herstellung vor allem Verfahren zur  $P_4$ -Oxydation mit Luft, bei denen Verweilzeiten im Reaktor bzw. in der Brennkammer im

Bereich von 10 Sekunden und mehr gegeben sind. Angestrebt wurden Lösungen, um gleichzeitig in der Brennkammer auch eine Abscheidung zu erreichen. Aufgrund des sehr groß gewählten Querschnittverhältnisses Reaktor : Flamme wandelt sich ein Teil des hexagonalen Phosphor(V)-oxids in glasiges um, das Schichten an der Reaktorwand bildet und den Wärmeübergang behindert, so daß vielfach ein großer Luftüberschuß gewählt werden muß. Dies wiederum führt zu Vergrößerungen nachgeschalteter Kondensationseinrichtungen. Gemäß der DE-OS 2.736.765 benutzten Vorrichtung wird versucht, durch eine Abwinkelung des Gaskühlers gegenüber der Verbrennungskammer offensichtlich den Wärmeübergang mit zu verbessern. Diese Vorrichtung besitzt aber noch den bereits erwähnten Nachteil des ungenügenden Wärmeübergangs, da nur Oberflächentemperaturen von  $650^{\circ}\text{C}$  auf der polymeren Phosphor(V)-oxidschicht bei Oberflächentemperaturen des Gaskühlers  $< 100^{\circ}\text{C}$  erreichbar sind, wenn die polymere Schutzschicht relativ stark angewachsen ist. Dies ist vorzugsweise bei zu geringen Strömungsgeschwindigkeiten und damit großen Verweilzeiten des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Reaktor gegeben, wodurch die Raum-Zeit-Ausbeuten verschlechtert und das Apparatekosten : Durchsatz - Verhältnis erhöht werden. Große Verweilzeiten des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bei höheren Temperaturen wurden aber bisher zu seiner Herstellung als notwendig erachtet. Dieses fachliche Vorurteil wird durch weitere Literaturangaben gestärkt, wonach zur Herstellung eines besonders reinen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  eine Hochtemperaturbehandlung von 5 - 20 Sekunden bei  $600 - 1200^{\circ}\text{C}$  notwendig ist. (SU=Urheberschein 487.843) Als unmöglich wurde es bisher angesehen, Phosphoroxide  $\text{P}_4\text{O}_n$  ( $n = 6-10$ ), die durch unterschiedliche Zusammensetzung, sehr verschiedene Darstellungsbedingungen und insbesondere durch große Abstufungen ihrer thermischen Stabilität gekennzeichnet sind, nach einem einheitlichen

Verfahrensprinzip und mittels ein und derselben Apparatekombination herstellen zu können.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein technologisch einfaches und ökonomisch günstiges Verfahren zur Herstellung der Phosphoroxide  $P_4O_n$  für  $n=6-10$  vorzuschlagen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur wahlweisen Herstellung dieser Phosphoroxide nach einem einheitlichen Verfahrensprinzip, das unabhängig vom eingesetzten O:P-Verhältnis ist und eine weitestgehende Nutzung der Reaktionsenthalpie gestattet, zu entwickeln.

Überraschend wurde gefunden, daß man wahlweise Phosphoroxide der Zusammensetzung  $P_4O_n$  ( $n=6-10$ ) erhält, wenn

- dampfförmiger oder dampfartig versprühter Phosphor, gegebenenfalls unter Zusatz von Stickstoff, mit vorgewärmter getrockneter Luft intensiv vermischt und
- in einem mit einer Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, gekühlten Reaktor so verbrannt wird, daß der Quotient aus dem mit der Reaktorkühlung abgeführten Wärmestrom unabhängig vom umgesetzten O:P-Verhältnis näherungsweise mit  $4,0 - 4,6 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$  konstant ist und
- die aus dem Reaktor austretenden Reaktionsgase durch stufenweise indirekte Kühlung mittels eines flüssigen Kühlmediums, vorzugsweise Wasser, und/oder mittels eines vorzugsweise im Gleichstrom geführten gasförmigen Mediums, vorzugsweise Luft, auf Temperaturen von  $600-700 \text{ K}$  mit einer Geschwindigkeit von  $10^4-10^5 \text{ Ks}^{-1}$  abgekühlt werden,
- wobei über die Kühlflächen des Reaktors und der Kühlstufen  $70-80 \%$  der Reaktionsenthalpie abgeführt werden und

- die Abscheidung der Reaktionsprodukte in an sich bekannter Weise erfolgt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind weder eine Umlenkung der Flammengase noch die Einspeisung von zusätzlichem Stickstoff neben der Flamme oder hinter der Flamme erforderlich. Als günstig erweist es sich erfindungsgemäß, die zur Kühlung eingesetzte Luft vorgewärmt als Oxydationsgas zu benutzen und die Phosphoroxydationsflamme so eng in den gekühlten Verbrennungsreaktor einzuschließen, daß eine Energieabführung von  $4,0-4,6 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$  Flammengase erreicht wird, wobei die strahlungsbedingte Reaktionstemperatur der Flamme überraschenderweise zu nur 1800-2300 K ermittelt wurde. Damit ergibt sich auch eine geringere thermische Materialbelastung gegenüber bekannten Verfahren bei gleichzeitig hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und Verweilzeiten von  $\ll 10^{-2}$  s im Reaktor, d.h. auch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten unabhängig vom O:P-Verhältnis werden erreicht.

Überraschend nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch, daß unabhängig von der Reaktorbelastung bezüglich umgesetztem Phosphor 65-75 % der Reaktionsenergie als nutzbare Wärme mit dem flüssigen Kühlmedium aus dem Reaktor abgeführt werden können, wobei die Kühlmedientemperaturen in an sich bekannter Kreislauffahrweise zwischen 80 und 200 °C gewählt werden kann, ohne daß sich diese hohen Kühltemperaturen negativ auf die Reaktionsführung besonders für Phosphor(III)-oxid und die Phosphor(III/V)-oxide auswirken. Das die Verwendung vorgewärmter getrockneter Luft als Oxydationsmittel bei dem extrem stark exothermen Phosphoroxydationsprozeß die Prozeßführung vorteilhaft beeinflusst, stellt vor allem wegen der hohen thermischen Instabilitäten von Phosphor(III)-oxid und den Phosphor(III/V)-oxiden ein unerwartetes Ergebnis dar. Gleichzeitig damit wirkt sich auch die zusätzlich thermisch bedingte geringere Verweilzeit im Reaktor überraschenderweise nicht ungünstig auf die

Reinheit von  $P_4O_{10}$  aus. Und trotz eines nur geringen Überschusses von maximal 5 % Sauerstoff werden auch die üblicherweise geringen Phosphor(III)-Gehalte von ca. 0,1 % eingehalten. Gleichzeitig mit diesen günstigen chemischen Effekten wird der aus dem Reaktor abführbare Anteil nutzbarer Wärme gegenüber bisherigen Lösungen um 5-15 % erhöht. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die aus dem Reaktionsgaskühler im Gemisch mit Stickstoff kontinuierlich austretenden dampfförmigen Reaktionsprodukte, die neben den molekularen Phosphoroxiden  $P_4O_{6-10}$  überraschend kein  $P_4O$  oder andere Suboxide, sondern höchstens Phosphor,  $P_4$ , enthalten, in an sich bekannter Weise durch Desublimation bzw. Kondensation abgeschieden, der Verwertung zugeführt oder in an sich bekannter Weise speziell aufgearbeitet.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren zufolge können nachfolgende Umsätze zu Phosphoroxiden  $P_4O_n$  ( $n=6-10$ ) bei Verwendung von Luft als Oxydationsmittel unter Nutzung des größeren Teiles der Reaktionsenergie erzielt werden, wenn der Quotient aus der im Reaktor abgeführten Energie  $\dot{Q}_{BK}$  und dem Volumenstrom der Reaktionsgase  $\dot{V}_{BK}$  annähernd konstant gehalten wird (s. Tab. 1).

Tabelle 1

Umsätze der kontinuierlichen Phosphorxydation zu Phosphoroxiden, bezogen auf umgesetzten Phosphor bei annähernd konstantem  $\dot{Q}_{BK}/\dot{V}_{BK} \sim 4 - 4,6 \text{ [MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}]$

$O_2:P_4$	% $P_4O_6$	% $P_4O_7$	% $P_4O_8$	% $P_4O_9$	% $P_4O_{10}$	aus Reaktor abgeführte Reaktionswärme
2,7	65	19	-	-	-	71 %
3,0	73	21	2	-	-	72 %
3,4	39	43	17	-	-	69 %
3,9	4	26	63	6	-	70 %
4,23	-	-	56	44	-	68 %
4,65	-	-	11	50	39	73 %
5,4	-	-	-	0,2	99,8	70 %

Während die Trennung des  $P_4O_6$  von anderen Produkten der Phosphoroxydation bekannt ist, fallen die Phosphor(III/V)-oxide,  $P_4O_7$  bis  $P_4O_9$  - ausgenommen  $P_4O_7$  in Kombination nur mit  $P_4O_6$  -, im allgemeinen in Form ihrer Mischkristallphasen bei weiterer Abkühlung der Reaktionsgase an. Dies hat aber hinsichtlich der speziellen Verarbeitung der gemischten Phosphor(III) und Phosphor(V) enthaltenden Oxide keine negative Bedeutung. Im Gegenteil können so sehr einfach gewünschte Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Anteile in solchen gemischten Zielprodukten, wie beispielsweise Phosphonaten und Phosphaten, erzielt werden. Die im  $P_4O_{10}$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthaltenen geringen Anteile von ca. 0,05 - 0,1 % Phosphor(III) als  $P_4O_9$  sind zwar noch durch erhebliche Erhöhung des Sauerstoffüberschusses weiter zu senken, stellen aber mittels der vorgeschlagenen Verfahrensführung, des Zusammenwirkens von Produktdurchsatz und Energieabführung einen äußerst niedrigen Wert dar, der handelsüblichen industriellen Produkten mit ca. 0,2 % Verunreinigungen vergleichbar ist. Das ist bei den verfahrensgemäß äußerst geringen Verweilzeiten um so mehr überraschend, als die Verbrennungstechnik ausdrücklich auf Erfordernisse großer Verbrennungsräume, möglichst vereint mit zusätzlichen Umlenkungen, und große Verweilzeiten verweist, um bereits bei geringen Sauerstoffüberschüssen weitestgehend vollständige Oxydation zu erreichen.

Nicht vorhersehbar war aber vor allem auch, insbesondere im Zusammenhang mit dem bestehenden fachlichen Vorurteil, daß es gelingen könnte, wahlweise die Phosphoroxide  $P_4O_n$  für  $n=6-10$  nahezu ausschließlich entsprechend der Stöchiometrie mittels eines einheitlichen Verfahrensprinzips und unter Nutzbarmachung des weitaus größeren Teiles der Reaktionsenergie herzustellen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

### Beispiel 1

Mittels einer Zweistoffdüse werden kontinuierlich 533 Masseteile/h Phosphordampf mit 1600 Masseteilen/h getrockneter und auf 500 K erwärmter Luft intensiv vermischt in einer mit Kühlmantel versehenen Brennkammer aus Edelstahl zur Reaktion gebracht. Dabei ist der leuchtende Teil der Flamme vom Reaktor umschlossen. Die mittlere Verweilzeit der Flammeninhalte in der Brennkammer beträgt  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  s. Der aus dem Reaktor austretende Reaktionsgasstrom wird zuerst durch ein mit Wasser indirekt im Gegenstrom gekühltes Kühlsegment geleitet und auf ca. 1100 K und dann durch einen indirekt mittels Luft im Gleichstrom gekühlten Kühler auf 630 K innerhalb von  $5 \cdot 10^{-3}$  s abgekühlt, wobei dessen mittlere Innenwandtemperatur ca. 600 K beträgt. Nach ca. 20 min. ist der stationäre Zustand erreicht, was durch eine konstante Erwärmung des mit 20 °C in die Brennkammerkühlung eintretenden und mit 95 °C daraus austretenden Kühlwassers angezeigt ist, und dadurch  $4 \text{ MJ/Nm}^3$  Reaktionsprodukt-Gase aus dem Reaktor abgeführt werden. Nach dieser Einfahrzeit steht auch das Gaskühlsystem und damit die Anlage im thermischen Gleichgewicht. Die Analyse des aus dem Kühler in einen Abscheider überführten Gasstromes ergibt einen Umsatz zu 615 Masseteilen/h  $\text{P}_4\text{O}_6$ , 193 Masseteilen/h  $\text{P}_4\text{O}_7$  und 85 Masseteilen/h  $\text{P}_4$ . Die mit dem Kühlwasser aus der Brennkammer in Bezug auf den Phosphoreinsatz abgeführte Wärme von  $1 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  beträgt 71 % der Reaktionswärme.

### Beispiel 2

In der Anlage zur Phosphoroxydation nach Beispiel 1 werden 472 Masseteile/h  $\text{P}_4$  als Sattdampf und 1572 Masseteile/h getrockneter Luft von 600 K umgesetzt, wodurch

mit der Reaktorkühlung  $4,3 \text{ MJ/Nm}^3$  Reaktionsgas abgeführt werden. Die minimale Kühlerwandtemperatur der ausschließlich mit Luft im Gleichstrom betriebenen Kühlstufen wird auf 620 K gehalten und die Abkühlgeschwindigkeit in der Reaktionsgaskühlung erreicht  $10^5 \text{ Ks}^{-1}$ . Aus dem mit  $80^\circ\text{C}$  aus der Reaktorkühlung austretenden Kühlwasser ergeben sich 72 %, entsprechend  $1,2 \text{ MJ/mol P}_4$ , abgeführter Energie der Reaktionsenthalpie. Die Zusammensetzung des mit 630 K aus der Kühlung austretenden Reaktionsgasstromes ergibt einen Umsatz zu 611 Masseteilen/h  $\text{P}_4\text{O}_6$ , 189 Masseteilen/h  $\text{P}_4\text{O}_7$ , 19 Masseteilen/h  $\text{P}_4\text{O}_8$  und 19 Masseteilen/h  $\text{P}_4$ . Nach Aufarbeitung der abgeschiedenen Reaktionsprodukte werden an Oxiden bezogen auf eingesetzten Phosphor 72,3 %  $\text{P}_4\text{O}_6$ , 25,1 %  $\text{P}_4\text{O}_7/\text{P}_4\text{O}_8$  ermittelt.

### Beispiel 3

In der Anlage zur Phosphoroxydation nach Beispiel 1 werden 410 Masseteile/h Phosphor mit getrockneter Luft, die über die indirekten Kühlstufen auf 530 K aufgeheizt wurde, umgesetzt. Bei einem Massestrom der Luft von 1546 Teilen/h wird über das mit 2 bar und  $120^\circ\text{C}$  aus der Reaktorkühlung austretende Kühlwasser eine Energieabführung von  $4,2 \text{ MJ/Nm}^3$  Reaktionsgas erreicht. Das mit 630 K aus dem Gaskühler austretende Gas enthält 284 Masseteile/h  $\text{P}_4\text{O}_6$ , 335 Masseteile/h  $\text{P}_4\text{O}_7$ , 142 Masseteile/h  $\text{P}_4\text{O}_8$  sowie 4 Masseteile/h  $\text{P}_4$ . Daraus ergibt sich eine Energieabführung von 69 % der Reaktionsenthalpie über die Reaktorkühlung.

### Beispiel 4

In der Anlage zur Phosphoroxydation nach Beispiel 1 wird mit 1580 Masseteilen/h Luft kontinuierlich Phosphor verdüst und damit zur Reaktion gebracht. Bei einer Energieabführung über die Reaktorkühlung von  $4,4 \text{ MJ/Nm}^3$  Reaktionsgas beträgt der Phosphoreinsatz 335 Teile/h, und

das auf 660 K mittels indirekter Kühlung abgekühlte Reaktionsgas enthält 56 % des Phosphors als  $P_4O_8$  und 44 % als  $P_4O_9$ . Die durch weitere Abkühlung der Gase auf 300 K erzielte Desublimation der Oxide liefert je Stunde ein farbloses Mischkristallinat bestehend aus 381 Masseteilen  $P_4O_8$  und 318 Masseteilen  $P_4O_9$ . Die Energieabführung aus dem Reaktor beträgt 68 % der Reaktionsenthalpie.

#### Beispiel 5

In der Anlage zur Phosphoroxydation nach Beispiel 1 werden durch Umsetzung von 310 Masseteilen/h Phosphor mit 1580 Masseteilen/h Luft kontinuierlich  $4,5 \text{ MJ/Nm}^3$  Produktgas über die Reaktorkühlung abgeführt. Aus der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von 69 Masseteilen/h  $P_4O_8$ , 335 Masseteilen/h  $P_4O_9$  und 277 Masseteilen/h  $P_4O_{10}$  ergibt sich eine Energieabführung aus dem Reaktor von 73 % der Reaktionsenthalpie, und mittels der Reaktionsgaskühlung werden ca. 15 % der Reaktionsenergie abgeführt, die zur Vorwärmung der Oxydationsluft und des Reaktorkühlwassers mitgenutzt werden.

#### Beispiel 6

In der Anlage zur Phosphoroxydation nach Beispiel 1 werden 1600 Masseteile/h mittels Kühlung vorgewärmter und getrockneter Luft kontinuierlich mit 267 Masseteilen/h Phosphor umgesetzt, so daß über die Reaktorkühlung  $4,3 \text{ MJ/Nm}^3$  Produktgas gewonnen werden. Nach der Reaktionsgaskühlung werden im Produktgas neben  $P_4O_{10}$  nur Spuren von  $P_4O_9$  nachgewiesen. Das desublimierte farblose kristalline  $P_4O_{10}$  enthält 0,05 % Phosphor(III), die nach massenspektrometrischer Analyse ausschließlich als  $P_4O_9$  vorliegen. Aus dem Oxidgehalt ergibt sich die Energieabführung aus dem Reaktor zu 70 % der Reaktionsenthalpie. Über die Produktgas-

kühlung werden 16 % und über die Kühlung zur Desublimation werden weitere 5 % der Gesamtreaktionsenergie abgeführt. Ausschließlich der Desublimationswärme, die zur Vorwärmung der Medien genutzt wird, ergeben sich Wärmeverluste von 9 % der Reaktionsenthalpie.

### Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung der Phosphoroxide  $P_4O_n$  mit  $n=6-10$ , dadurch gekennzeichnet, daß dampfförmiger oder dampfartig versprühter Phosphor, gegebenenfalls unter Zusatz von Stickstoff, mit vorgewärmter, getrockneter Luft intensiv vermischt in einem mit einer Flüssigkeit, vorzugsweise mit Wasser, gekühlten Reaktor so verbrannt wird, daß der Quotient aus dem mit der Reaktorkühlung abgeführten Wärmestrom und dem Volumenstrom der Flammengase unabhängig vom umgesetzten O:P-Verhältnis  $4,0 - 4,6 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$  beträgt und die aus dem Reaktor austretenden Reaktionsgase durch indirekte Kühlung in zwei Stufen mittels eines flüssigen Kühlmediums, vorzugsweise Wasser, und mittels eines gasförmigen Kühlmediums, vorzugsweise Luft, mit einer Geschwindigkeit von  $10^4 - 10^5 \text{ Ks}^{-1}$  auf  $600 - 700 \text{ K}$  abgekühlt werden, wobei über die Kühlflächen des Reaktors und der Kühlstufen mindestens 70 % der Reaktionsenthalpie abgeführt werden und die Abscheidung der Reaktionsprodukte in an sich bekannter Weise erfolgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Oxydation des Phosphors mittels der zweiten Kühlstufe vorgewärmte Luft eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die indirekte Kühlung der Reaktionsgase mittels eines flüssigen Kühlmediums im Gegenstrom und mittels eines gasförmigen Kühlmediums im Gleichstrom vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Phosphoroxide in ein und derselben Reaktionsapparatur erfolgt.