

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45888

12.8.25/10
Kl. 12-1, 31

VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld *)

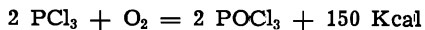
Bitterfeld, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania tlenochloru fosforu

Patent trwa od dnia 25 lipca 1960 r.

Najbardziej rozpowszechniony dotychczas i najprostszy sposób wytwarzania tlenochloru fosforu polega na tym, że do dużego zbiornika napełnionego około 10 tonami trójtlenku fosforu, chłodzonego z zewnątrz wodą wprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym strumień gazowego tlenu w ten sposób, że temperaturę reakcji utrzymuje się między 50—60° przez regulowanie dopływu wody chłodzącej i tlenu.

Według równania:



w czasie utleniania trójtlenku fosforu wydzielają się znaczne ciepło reakcji, które przy dotychczasowej metodzie tylko z trudem można odprowadzić, ponieważ płaszczyzna chłodzenia zastosowanego aparatu jest za mała w stosunku do ilości reagującego trójtlenku fosforu. Ponieważ

trójtlenek fosforu pod ciśnieniem atmosferycznym wrze już w temperaturze 74°, następuje małe odprowadzenie ciepła. Spadek temperatury wynosi tylko około 30°C. O ile możliwe, należy zaniechać ze względów bezpieczeństwa wbudowywania elementów chłodzących, ponieważ woda chłodząca w czasie ewentualnego uszkodzenia tych elementów reagowałaby wybuchowo z halogenkami fosforu.

Dalsze niedogodności dotychczasowego, nieciągłego sposobu polegają na tym, że reakcja tlenu z trójtlenkiem fosforu w wielu przypadkach jest opóźniana lub w ogóle hamowana, przy czym w czasie reakcji tylko mała ilość wdmuchiwanego tlenu zostaje zaabsorbowana. Inhibitory utleniania, zawarte w trójtlenku fosforu powodują, że tylko 5 — 80% tlenu zostaje wykorzystane, przy czym do zakończenia utleniania potrzeba 6 — 100 dni. Z uciążliwą częścią tlenu nieużytkowanego traci się również znaczne ilości trójtlenku fosforu i tle-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Werner Kochmann i inż. Rudolf Schumann.

nochlorku fosforu, gdyż tlen na skutek wysokiego ciśnienia cząstkowego mieszaniny reakcyjnej, także przy chłodzeniu gazów wylotowych do około 20° porywa je ze sobą.

Znane są także badania nad przyspieszaniem utleniania trójdychloru fosforu przez ~~dodawanie~~ katalizatorów. Prowadzenie reakcji z ~~dodatkiem~~ wody, kwasu ortofosforowego i ortofosforowego, przy jednoczesnym stosowaniu ciśnienia, ~~przyspiesza~~ wprowadzie utlenianie, jednakże w stosunkowo małym stopniu. Zwłaszcza przy stosowaniu nadciśnienia między 0,14 a 0,7 kg/cm² w połączeniu z wymienionymi dodatkami nie uzyskuje się opłacalnego rezultatu. Oprócz tego nie można zapoczątkować reakcji między nieaktywnym trójdychlorkiem fosforu a tlenem.

Stwierdzono, że można wytwarzać tlenochlorek fosforu bez podanych niedogodności, jeżeli techniczny trójdychlorek fosforu o dowolnym stopniu czystości, zawierający dodatek niewielkich ilości, najkorzystniej 0,003 — 0,03% organicznego nadtlenu lub substancji tworzących nadtlenek, zwłaszcza nadtlenu dwu-III rzędu-butylowego będzie się utleniać korzystnie w sposób ciągły w małych komorach reakcyjnych, z których łatwo odprowadza się ciepło, za pomocą perlącego się tlenu, korzystnie pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Jako najbardziej odpowiednie okazało się ciśnienie 5 — 20 kg/cm², zwłaszcza 7 kg/cm² i temperatura 100 — 200°.

Działanie katalizatora w sposobie według wynalazku polega na tym, że jego cząsteczka rozpuszczona w mieszaninie reakcyjnej rozpada się w podanej temperaturze bardzo szybko na wolne rodniki. Te rodniki uaktywniają reakcję trójdychloru fosforu z tlenem i umożliwiają szybkie utlenienie do tlenochloru fosforu.

Ponieważ zastosowane nadtlenuki są nietrwałe w mieszaninie reakcyjnej, ich katalityczne działanie trwa tylko kilka minut. W celu ekonomicznego wykorzystania nadtlenuków, konieczne jest więc utlenienie trójdychloru fosforu w jak najkrótszym czasie.

Można to przeprowadzić na przykład w sposób ciągły w urządzeniu o stosunkowo małej objętości, dostosowanym do szybkiego odprowadzenia ciepła. Wysokie obciążenie gazem uzyskuje się jednocześnie przez zastosowanie wysokiego ciśnienia, gdyż dzięki temu można zmniejszyć objętość potrzebnej do reakcji ilości wagowej gazu. Poza tym stosowanie ciśnienia prowadzi do zwiększenia rozpuszczalności gazowego tlenu w ośrodku reakcyjnym, co także przyspiesza reakcję.

Techniczny trójdychlorek fosforu, który ma być utleniany prowadzi się poprzez urządzenie pomiarowe i regulujące do reaktora, składającego się z 4 — 10 pionowych rur, połączonych jedna za drugą, odpornych na korozję, dobrze przewodzących ciepło, o długości 2 — 7 m. Optimum wewnętrznej średnicy zależy od stosunku ciśnienia do płaszczyzny chłodzącej. Waha się ona od 3 — 6 cm. Poszczególne rury reakcyjne połączone są ze sobą na zmianę u dołu i w połowie wysokości.

Tlen wprowadza się przez cienkie, 50 — 150 cm długie przewody, zaopatrzone w możliwie wielką ilość małych otworów, od dołu do poszczególnych rur reakcyjnych. Małe ilości gazów odlotowych po przejściu ich przez chłodnicę odprowadza się przez poziomą rurę zbiorniczą, w której ujście mają wszystkie rury reakcyjne i przez samoczynnie sterowany zawór regulujący ciśnienie. Tlenochlorek fosforu tworzy się w rurach reakcyjnych, chłodzonych od zewnątrz wodą i z ostatniej rury niezaopatrzonej w chłodnicę, zostaje odprowadzony poprzez zawór sterowany przez przyrząd ze wskaźnikiem poziomu.

W opisanych warunkach uzyskuje się efektywne czasy utleniania 2 — 4 minut, przy wykorzystaniu tlenu w ponad 85% i wykorzystaniu trójdychloru fosforu w ponad 99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tlenochloru fosforu przez utlenianie trójdychloru fosforu za pomocą tlenu w obecności katalizatora, znamienne tym, że do technicznego trójdychloru fosforu o dowolnym stopniu czystości, jako katalizator dodaje się przed utlenianiem około 0,003 — 0,03% organicznego nadtlenu lub substancji tworzącej nadtlenek.
2. Sposób według zastr. 1, znamienne tym, że trójdychlorek fosforu utlenia się najkorzystniej w sposób ciągły w chłodzonych od zewnątrz pionowych rurach, połączonych jedna za drugą, przez wprowadzenie do nich tlenu w temperaturze około 100 — 200°, najkorzystniej 130° i przy ciśnieniu 5 — 20 kg/cm², najkorzystniej 7 kg/cm².

VEB Elektrochemisches
Kombinat Bitterfeld

Zastępcy: inż. Józef Felkner
mgr Wanda Modlibowska
rzecznicy patentowi