



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248970
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/10

(22) Prihlásené 05 03 84

(21) (PV 1551-84)

(40) Zverejnené 14 08 86

(45) Vydané 15 03 88

(75)

Autor vynálezu

HAUSKRECHT PETER ing., BRATISLAVA, DEMOVIČ STANISLAV ing.,
PEZINOK, MACZEK JÁN, SIVÁK MICHAL, DZÚR IVAN,
ZERVAN IVAN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby tiochloridu fosforečného

1

2

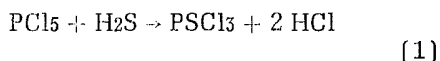
Riešenie sa týka výroby tiochloridu fosforečného reakciou chloridu fosforitého so sírou.

Spôsob sa robí várkovým systémom v prítomnosti aktívneho uhlia. Pri prvej várke sa pridá k roztavenej síre hydroxid, oxid, sulfid, polysulfid alebo ich zmes alkalického kovu a/alebo kovu alkalického zeminy. Tiochlorid fosforečný sa oddelí od reakčnej zmesi rektifikáciou. Minimálne 1 várka sa robí so sírou obsahujúcou popol a následne sa robia so sírou bez popola. Reakcia chloridu fosforitého so sírou sa robí v prítomnosti tuhého zvyšku po výrobe CaS_x reakciou vodným roztokom hydroxidu vápenatého a síry, ktorý obsahuje CaS_x , CaS , Ca(OH)_2 , síru, CaSO_3 , CaSO_4 a CaS_2O_3 .

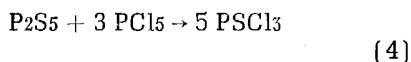
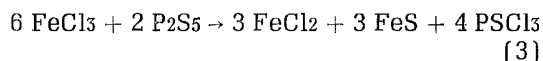
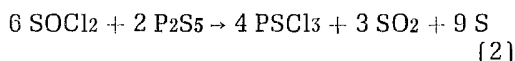
Vynález možno použiť pri výrobe PSCl_3 , ktorý má rozsiahle použitie, napr. na výrobu organofosfátov.

Vynález sa týka výroby tiochloridu fosforečného reakciou chloridu fosforitého so sírou.

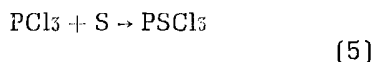
Tiochlorid fosforečný je možné pripraviť niekoľkými spôsobmi. Reakcia medzi chloridom fosforečným a sírovodíkom (1) je popísaná G. S. Seraltusom, Am. Chem. Phys. **42**, 25 (1929), a W. Rabston, J. Am. Chem. Soc. **50** 258 (1928).



Ďalší možný spôsob výroby je reakciou SOCl_2 s P_2S_5 , prípadne reakcia FeCl_3 s P_2S_5 (2, 3), ktoré popisuje E. Glatzel, Chem. Ber. **23**, 37 (1890). Známa je tiež reakcia sírniku fosforečného s chloridom fosforečným (4), ktorú popisuje T. E. Thorje, Chem. News **24**, 135 (1871).



Dôležitý priemyselný význam má reakcia chloridu fosforitého so sírou (5), ktorú popisujú napr. L. Henry, Chem. Ber. **2**, 638 (1869), A. Perotti, C. A. **55**, 4 223 f (1961). Ako katalyzátor reakcie sa najčastejšie používa aktívne uhlie, prípadne AlCl_3 .



Katalýzu s AlCl_3 popisuje napr. F. Knotz Oster, Chem. Zeitung **50**, 128, (1949), katalýzu v prítomnosti Na_2S_5 popisuje ZSSR pat. 77 103 (1949), USA pat. 2 575 316, prípadne brit. pat. 694 380.

Vo vyššie uvedených literárnych odkazoch sa nevenuje pozornosť hromadeniu nečistôt, ktoré vznikajú reakciou (5) zo síry a znečisťujú reakčný kotol a po niekoľkých várkach sa musia vypustiť.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby tiochloridu fosforečného, podstata ktorého spočíva v tom, že sa pripravuje tiochlorid fosforečný reakciou PCl_3 s roztavenou sírou za prítomnosti katalyzátora aktívneho uhlia. PCl_3 sa pridáva k zmesi roztavenej síry a reakciou vzniknutému PSCl_3 postupne počas doby cca 2 hodín. Reakcia s výhodou prebieha pri teplote varu reakčnej zmesi. Pary PSCl_3 a PCl_3 skondenžujú v chladiči a kvapalina sa vracia naspäť k reakčnej zmesi. Po dosiahnutí zvoleného stupňa zreagovania PCl_3 na PSCl_3 , čo sa dá dobre určiť pomocou teploty, sa technický PSCl_3 oddestiluje. Získaný destilát obsahuje aj PCl_3 , ktorý má nižší bod va-

ru ako PSCl_3 , čím je prchavejší. Na nasledujúcu várku sa pridáva iba PCl_3 a roztavená síra. Výhodné je nechať v reakčnom kotli časť PSCl_3 , čím sa zvýši teplota varu reakčnej zmesi a tým aj reakčná rýchlosť. K roztavenej síre, s výhodou pri prvej várke, sa pridá hydroxid, oxid, sulfid, polysulfid, uhličitán, alebo ich zmes, alkalického kovu, alebo kovu alkalických zemín. Roztavená síra neobsahuje popol alebo sa v nej znížil obsah popola filtráciou.

Výhodne sa získaný tiochlorid fosforečný získa rektifikáciou, pričom sa odoberá zo spodu rektifikačnej kolóny.

Výhodné je urobiť minimálne várku 1 s bežnou roztavenou sírou, ktorá obsahuje popol a následné várky robiť so sírou neobsahujúcou popol, alebo so sírou so zníženým obsahom popola filtráciou.

V prvej várke sa k roztavenej síre pridá odpad tuhý, vznikajúci pri reakcii vodného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ so sírou a odfiltrovaním roztoku technického CaS_x . Tutý odpad obsahuje CaS_x , CaS , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_3 , CaSO_4 , síru a nečistoty z $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Postupom podľa vynálezu možno vyrábať PSCl_3 reakciou PCl_3 a síry neobmedzene dlho, pričom sa v reakčnom kotli nehromadia anorganické nečistoty zo síry (popol), ktoré doposiaľ obmedzovali výrobu, pričom sa po určitom čase museli nečistoty spolu s nezreagovanou sírou PCl_3 , PSCl_3 , aktívnym uhlím odstrániť a celý cyklus sa opakoval. Vzniknutý odpad je pre svoje zloženie ťažko spracovateľný, alebo jeho skladovanie na skládkach chemických odpadov je problematické, pretože reaguje so vzdušnou vlhkosťou za vzniku chlorovodíka, ktorý zamočuje okolie. Postupom podľa vynálezu sa tieto nedostatky odstránia, čím sa zlepši životné prostredie a zvýši využiteľnosť surovín. Reakcia PCl_3 so sírou v prítomnosti aktívneho uhlia pri prvých várkach ťažšie nabieha, čo sa odstráni prídávaním k oxidu, hydroxidu, sulfidu, polysulfidu, uhličitánu alkalického kovu, alebo alkalických zemín. Rektifikáciou sa dá získať PSCl_3 vysokej čistoty.

Príklad 1

Do trojhrdlej banky, opatrenej teplomerom, deliacim lievikom na pridávanie PCl_3 , spätným chladičom a elektromagnetickým miešadlom, sa dalo 35 g síry s obsahom 0,42 percenta hmot. popola, ktorá sa roztavila, ďalej sa pridalo 100 ml PSCl_3 a 13 g práškoveho aktívneho uhlia. Počas dvoch hodín sa k zmesi prikvapávalo 150 g technického PCl_3 . Zmes sa udržiavala pri miernom varení pod spätným chladičom. Po pridaní PCl_3 zmes sa pri miernom varení udržiavala po dobu 3 hodín. Potom oddestilovalo 115 ml technického PSCl_3 s obsahom 89,2 % hmot. PSCl_3 .

Pri druhej várke sa pridávalo 35 g síry a 150 g PCl_3 a postupovalo sa ako pri prvej

várke. Postup sa ďalej opakoval 3krát a získali sa nasledujúce výsledky:

89,6; 91,2; 93,4; 91,9 % hmot. PSCl_3 .

Pri ďalších várkach sa dávkovala síra zba-vená popola filtráciou. Získali sa nasledujúce výsledky:

92,8; 91,9; 93,4; 94,2; 93,8 % hmot. PSCl_3 .

V ďalšej várke sa použila síra, ktorá neobsahovala popol, [získaná z Clausovej pece]. Výťažok bol 93,9 % hmot. PSCl_3 .

Príklad 2

Pri prvej várke sa postupovalo podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa pridalo 0,5 g technického NaOH (pevného) k roztavenej síre, počas 1 hodiny sa síra zahrievala pri teplote cca 140°C . Ďalej sa postupovalo podľa príkladu 1. Pri prvých piatich várkach sa dosiahlo:

91,3; 93,6; 94,2; 93,9; 94,4 % hmot. PSCl_3 .

Príklad 3

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že sa pridalo miesto NaOH , CaO a po ukončení reakcie sa technický PSCl_3 podrobil rektifikácii. Z destilačného zvyšku sa odobrálo 115 ml PSCl_3 o koncentrácii 98,9 % hmot. PSCl_3 . Destilát sa použil ako predloha pri druhej várke.

Príklad 4

Postupovalo sa podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že sa miesto CaO použil CaS . Destilačný zvyšok obsahoval 97,9 % hmot. PSCl_3 .

Príklad 5

Postupovalo sa podľa príkladu 3 s tým

rozdielom, že sa použil namiesto CaO technický K_2CO_3 . Destilačný zvyšok obsahoval 98,2 % hmot. PSCl_3 .

Príklad 6

Postupovalo sa podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že sa použil miesto CaO tuhý odpad po výrobe CaS_x reakciou vodného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ so sírou a odfiltrovaním roztoku CaS_x . Tuhý odpad mal nasledujúcu hmotnostnú koncentráciu:

CaS_x 7,3 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 14,5 %, síra 13,2 %, CaSO_3 21,4 %, CaS_2O_3 6,5 %, CaCO_3 5,2 %, CaS 21,5 %.

Destilačný zvyšok obsahoval 98,9 % hmot. PSCl_3 .

Vynález je možno použiť pri výrobe technického PSCl_3 , ktorý sa najčastejšie používa na výrobu organických zlúčenín fosforu, ktoré sa používajú ako insekticídy. Prevedenie vynálezu je nenáročné a ľahko realizovateľné na doterajšom zariadení. Dá sa získať čistejší PSCl_3 , prakticky sa dá dosiahnuť, že sa predĺži cyklus výmeny použitého katalyzátora na cyklus opráv reakčného kotla. Po reakcii neostali v reakčnom kotli anorganické splodiny zo síry, čím nie je potrebné och po určitom počte várok vypúšťať.

Týmto sa zlepšia výťažky a dosiahne sa lepšia využiteľnosť strojného zariadenia. Odstráni sa problémy okolo vypúšťania katalyzátora s nezreagovanými podielmi z reakčného kotla a okolo jeho likvidácie, prípadne uskladnenia.

Pri výrobe PSCl_3 je možné použiť ako zdroj sulfidov tuhý odpad, vznikajúci pri výrobe CaS_x , ktorý sa v súčasnosti nevyužíva a s jeho uskladnením, prípadne likvidáciou, sú problémy. Okrem katalytických účinkov, prítomných anorganických zlúčenín je možné využiť na výrobu PSCl_3 aj v odpade prítomnú síru.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby tiochloridu fosforečného reakciou chloridu fosforitého so sírou v prítomnosti aktívneho uhlia pri teplote varu reakčnej zmesi, pričom po ukončení reakcie sa tiochlorid fosforečný s nezreagovaným chloridom fosforitým oddestiluje, pričom v následnej várke sa pridá iba chlorid fosforitý a síra, vyznačujúci sa tým, že pri prvej várke sa pridá k síre, s výhodou vo forme taveniny, hydroxid, oxid, sulfid alebo polysulfid alkalického kovu, alebo kovu alkalických zemín, alebo ich zmes, pričom s výhodou roztavená síra je prosta popola, alebo sa v nej zníži obsah popola filtráciou.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že tiochlorid fosforečný sa oddelí od chloridu fosforitého rektifikáciou.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že minimálne 1 várka sa urobí s roztavenou sírou obsahujúcou popol a následne sa robia so sírou neobsahujúcou popol, alebo so sírou so zníženým obsahom popola filtráciou.

4. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že pri prvej várke sa k roztavenej síre pridá tuhý zvyšok po výrobe CaS_x reakciou vodným roztokom hydroxidu vápenatého a síry, ktorý obsahuje CaS_x , CaS , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, síru, CaSO_3 , CaSO_4 a CaS_2O_3 .