

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 288 139 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 25/12

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 277 560 7	(22)	20.06.85	(44)	21.03.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Mustroph, Gert, Dipl.-Chem.; Kurze, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Ober, Dieter, Dipl.-Ing.; Schneider, Hannes, Dipl.-Ing.; Hofmann, Frank-Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Busch, Detlef, Dipl.-Ing.; Rothe, Hermann, Dipl.-Ing.; Kuhnert, Edwin, DE
(73)	VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, O - 4602 Wittenberg-Piesteritz, DE

(54)	Verfahren zur Herstellung von Phosphor(III)-oxid
------	---

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von P_4O_6 aus Elementarphosphor, Sauerstoff und Stickstoff. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, eine technologisch günstige Abführung der Reaktionswärme im Bereich der Reaktionszone zu erreichen. Erfindungsgemäß wird das an einer Mehrstoffdüse aus Phosphordampf und sauerstoffreichen O_2/N_2 -Gemischen gebildete Voroxydationsprodukt innerhalb von 10^{-3} bis 10^{-5} s mit überschüssigem Stickstoff versetzt und das entstehende Reaktionsprodukt primär durch indirekte Kühlung auf Temperaturen von 450 bis 700 K und sekundär in an sich bekannter Art und Weise mit flüssigem Reaktionsprodukt abgekühlt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist technisch anwendbar und ermöglicht Ausbeuten an P_4O_6 von $> 80\%$.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von P_4O_6 aus dampfförmigem weißen Phosphor und einem Sauerstoff-Inertgasgemisch, dadurch gekennzeichnet, daß Phosphordampf, gegebenenfalls im Gemisch mit Stickstoff, mit einem sauerstoffreichen O_2/N_2 -Gasgemisch im Molverhältnis $P_4:O_2:N_2 = 1:2,6 - 3,3: > 0-4$ zur Reaktion gebracht und mit einer zeitlichen Verzögerung von 10^{-3} bis 10^{-5} s Quenchstickstoff in solchen Mengen zugesetzt wird, daß ein Molverhältnis von $P_4:N_2 = 1:5-20$ resultiert und die Abkühlung des gebildeten Reaktionsgasgemisches in zwei Stufen vorgenommen wird, wobei

- primär indirekt auf eine Temperatur von 450–700K und
- sekundär in an sich bekannter Weise mit gebildetem flüssigen Reaktionsprodukt auf eine Temperatur von 300–370K abgekühlt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von P_4O_6 , das zur Synthese einer Vielzahl phosphororganischer Verbindungen eingesetzt werden kann.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

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 und DD-PS 79.280 eignen sich nicht für einen technischen Prozeß, da sie Unterdruck erfordern, was zu den vielfältigsten technologischen Schwierigkeiten führt.

Gemäß DD-PS 216.516 erhält man P_4O_6 in einer Reaktionsstufe und drei nachfolgenden Kühlstufen bei Normaldruck in hohen Ausbeuten, indem man gasförmigen Phosphor mit durch Sauerstoff angereicherter Luft, vorzugsweise mit einem O_2 -Gehalt von 80 Vol.-% im Oxydationsgas, an einer Wirbeldüse vermischt, in einem wassergekühlten Reaktor bei ca. 5000K umsetzt (Reaktionsstufe), mit einer Geschwindigkeit von $0,1 \cdot 10^6 - 10 \cdot 10^6$ K/s auf Temperaturen von 1600–1200K indirekt mit Wasser abkühlt (1. Kühlstufe) und anschließend das gebildete gasförmige Phosphoroxidgemisch unter Zuhilfenahme von zusätzlichem Stickstoff und einer Geschwindigkeit von $0,1 \cdot 10^6 - 10 \cdot 10^6$ K/s weiter auf ca. 700K abschreckt (2. Kühlstufe).

Die Kondensation des P_4O_6 erfolgt zusammen mit der gezielten Solidisation und Abscheidung der festen Nebenprodukte unter Zuhilfenahme des flüssigen Endproduktes (3. Kühlstufe).

Das Verfahren besitzt den Nachteil, daß die Abführung der Reaktionswärme in technischen Anlagen mit Schwierigkeiten verbunden ist. Da keine lineare Proportionalität zwischen Flammenlänge und Phosphordurchsatz gegeben ist, weisen technische Anlagen mit höheren Phosphordurchsätzen im Vergleich zu Laboranlagen relativ kürzere Phosphorflammen aus. Letztere besitzen eine höhere Energiedichte. Das Verhältnis Kühlfläche zu Phosphordurchsatz verringert sich gleichfalls. Als Folge resultiert eine entschieden höhere Energiebelastung für die die Phosphorflamme unmittelbar umgebenden Bereiche, die insbesondere beim Reaktor zu erhöhtem Verschleiß und damit nicht mehr vertretbarer technologischer Instabilität führt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein technisch anwendbares Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von P_4O_6 durch Oxydation von dampfförmigem Phosphor mit Sauerstoff in Gegenwart von Stickstoff vorzuschlagen, das Ausbeuten an P_4O_6 von $> 80\%$ ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch eine technologisch günstige Abführung der Reaktionswärme die mit erhöhtem Phosphordurchsatz steigende Energiebelastung des Reaktors zu verringern.

Überraschend wurde gefunden, daß man P_4O_6 in sehr guten Ausbeuten erhält und gleichzeitig eine technologisch günstige Abführung der Reaktionsenthalpie gewährleistet, wenn Phosphordampf, gegebenenfalls im Gemisch mit Stickstoff, mit einem sauerstoffreichen O_2/N_2 -Gasgemisch im Molverhältnis $P_4:O_2:N_2 = 1:2,6-3,3: > 0-4$ zur Reaktion gebracht und mit einer zeitlichen Verzögerung von $10^{-2} - 10^{-5}$ s Quenchstickstoff in solchen Mengen zugesetzt wird, daß ein Molverhältnis von $P_4:N_2 = 1:5-20$, vorzugsweise 1:10–15, resultiert und die Abkühlung des gebildeten Reaktionsgasgemisches in zwei Stufen vorgenommen wird, wobei

- primär indirekt auf eine Temperatur von 450–700K, vorzugsweise 550–650K, in an sich bekannter Weise mit Wasser und Luft und
- sekundär in an sich bekannter Weise mit gebildetem flüssigen Reaktionsprodukt auf eine Temperatur von 300–370K abgekühlt wird.

Gasförmiger Phosphor, gegebenenfalls im Gemisch mit Stickstoff, wird mit dem sauerstoffreichen O_2/N_2 -Gemisch an einer Mehrstoffdüse vermischt, zu einem Voroxydationsprodukt umgesetzt und der gesamte zur Quenchung benötigte Stickstoff mit der zeitlichen Verzögerung von $10^{-3} - 10^{-5}$ s zugeführt.

Der weitestgehend von P_4O_6 befreite Stickstoff wird anschließend einer Restgaswäsche unterzogen oder zum größten Teil durch eine Kreislaufverfahren vorzugsweise als Quenchgas wieder eingesetzt.

Eine geeignete Ausführungsform besteht darin, daß man auf 550–700 K temperierten Phosphordampf, gegebenenfalls im Gemisch mit Stickstoff gleicher Temperatur, über die Zentralbohrung und auf 500–600 K vorgewärmte O_2/N_2 -Gemisch über den äußeren Ringspalt einer Zweistoffdüse vermischt, zu einem Voroxydationsprodukt umsetzt und durch eine seitlich zur Austrittsöffnung für Phosphordampf und Oxydationsgas angeordnete, zweckmäßigerweise als Ringspalt ausgeprägte Zuführungsstelle Stickstoff zudosiert, das entstandene Gasgemisch primär mittels Wasser und Luft auf eine Temperatur von 550–650 K abkühlt, und mittels flüssigem Reaktionsprodukt die Abscheidung des P_4O_6 einschließlich der entstehenden Nebenprodukte vorgenommen wird.

Vorteilhaft ist es, die den in die Vorreaktionszone eingeführten Quenchstickstoff entsprechende Stickstoffmenge nach der Abtrennung der Hauptmenge an P_4O_6 und der Entfernung der Feststoffe wieder einzusetzen.

Kleinere noch verbleibende Anteile an Phosphor(III)-oxid sowie im Stickstoff vorhandene Anteile anderer Inertgase wie Helium oder Argon stören nicht. Günstig ist es gleichfalls, wenn die Temperatur des eingesetzten Stickstoffs die Umgebungstemperatur nicht wesentlich überschreitet. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in die Reaktionszone noch vor Ausbildung einer durch hohe Temperaturen gekennzeichneten Phosphoroxydationsgasflamme örtlich solche Stickstoffmengen zugeführt, daß sich unterhalb der Stickstoffzugabestelle Temperaturen < 3000 K, vorzugsweise von 1500–2500 K, ergeben. Bei Zugabe der gleichen Stickstoffmengen zusammen mit dem Phosphor und/oder Oxydationsgasstrom werden zwar ähnlich niedrige Temperaturen erreicht, jedoch liegen die so erhaltenen Ausbeutewerte an P_4O_6 deutlich niedriger.

Die höchsten Ausbeutewerte ließen sich bisher nur mit einer sehr heißen und scharfen Phosphorflamme aus P_4 und einem stickstoffarmen O_2/N_2 -Gemisch und der unterhalb der Phosphorflamme vorgenommenen Zudosierung des überschüssigen Quenchstickstoffs, also erst nach der Reaktions- und der 1. Kühlstufe, erreichen. Die Funktion und die Wirkung des Stickstoffs wurden einmal in der unmittelbaren Aufnahme von Wärmeenergie wie auch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit als Voraussetzung für einen günstigen Abtransport der Wärme auf die gekühlten Wandflächen gesehen. Bei der Zuführung des kalten Stickstoffs entsprechend des erfindungsgemäßen Gedankens werden offensichtlich solche thermodynamischen wie auch gleichermaßen erforderlich günstigen kinetischen Bedingungen geschaffen, die die Bildung von Nebenprodukten auf einem vergleichsweise niedrigen Temperaturniveau minimieren. Bisher für notwendig gehaltene sehr hohe Temperaturen von 5000 K sind nicht erforderlich. Damit lassen sich die aus den hohen Temperaturen und Energiedichten ergebenden Beeinträchtigungen für Materialstabilität und damit auch für technologische Sicherheit und Kontinuität beträchtlich abbauen. Die im Reaktorteil gemäß Verfahrensweise nach DD-PS 216.516 abgeführte Wärme, vor allem Strahlungswärme, vermindert sich so auf ca. $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{3}$. In nachfolgenden Apparate teilen, die der weiteren Abkühlung des Gasgemisches bis auf 450–700 K dienen, erhöht sich der Anteil der abzuführenden Wärme. Die trotzdem erhaltenen Ausbeutewerte von deutlich über 80% P_4O_6 müssen vom Standpunkt dieser veränderten Temperaturführung als überraschend angesehen werden.

Das vorgestellte Verfahren besitzt im Vergleich zu DD-PS 216.516 durch die vorteilhafte Verbindung von Reaktions- und Quenchstufe eine Prozeßstufe weniger.

Ein weiterer überraschender Effekt ergibt sich aus der geringeren Neigung der gebildeten Feststoffe zur Kristallisation an gekühlten Flächen, wodurch niedrigere Gaskühlerausgangstemperaturen (450–700 K) möglich sind.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

80 Mol Phosphordampf/h und 80 Mol N_2 /h wurden in einem Reaktor mit einer Temperatur von 700 K zentral einer Dreistoffdüse zugeführt. Durch den mittleren Ringspalt erfolgte die Dosierung von auf 540 K vorgewärmtem Sauerstoff (240 Mol/h). Über einen äußeren Ringspalt wurden zusätzlich 70 Mol N_2 /h kontinuierlich zugegeben. In Höhe des Düsenmundes der Dreistoffdüse, d. h. mit einer zeitlichen Verzögerung von 10^{-4} s, wurden 1150 Mol N_2 /h mit einer Temperatur von 300 K seitlich über einen Ringspalt in die Reaktionszone eingeblasen. Hierdurch verringerte sich die Kühlflächenbelastung in Höhe der Reaktionszone gegenüber der Verfahrensweise nach DD-PS 216.516 von 900 kW/m^2 auf 150 kW/m^2 bei sonst gleichen technisch-technologischen Bedingungen. Durch eine weitere indirekte Kühlung erst mit Wasser auf eine Temperatur von 1020 K und damit mit Luft erfolgte eine Absenkung der Gastemperatur auf 570 K. Die Kondensation des P_4O_6 und der festen Nebenprodukte wurde mittels flüssigen Reaktionsproduktes mit einer Temperatur von 320 K vorgenommen. P_4O_6 bildete sich in Ausbeuten von 84%.