

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

53337

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.V.1965 (P 109 249)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.VI.1967

Kl. 12 i, 25/14 ✓

MKP C 01 b

25/14

UKD 661.631:661.
2:661.691/.692

Współtwórcy wynalazku: dr Werner Kochmann, inż. Rudolf Schumann

Właściciel patentu: VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld, Bitterfeld (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Ciągły sposób wytwarzania siarczków fosforu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania siarczków fosforu lub ich mieszaniny, albo mieszanin pięciosiarczku fosforu z siarką, lub trójsiarczku fosforu z fosforem z pierwiastków i przy użyciu urządzenia o prostej konstrukcji i dużej pewności ruchu.

Siarczki fosforu i ich mieszaniny otrzymuje się na skalę techniczną przez reakcję siarki z fosforem w podwyższonej temperaturze. Łączenie siarki z białym fosforem zachodzi w sposób pewny dopiero w temperaturze powyżej 200°C, przy czym lepka mieszanina reakcyjna nagrzewa się silnie ciepłem reakcji. Jeżeli do dużej ilości stopionej siarki wprowadzi się fosfor w temperaturze nawet niższej od temperatury wymaganej dla reakcji i jeżeli w jednym miejscu w masie rozpocznie się reakcja, wówczas mogą powstać niebezpieczne wybuchy.

Stosowanie czerwonego fosforu zamiast białego jest wprawdzie mniej niebezpieczne, ale nie ma znaczenia w technice, gdyż fosfor czerwony jest znacznie droższy od białego i znacznie wolniej od niego reaguje.

Metody oparte na stosowaniu obojętnych rozpuszczalników nie dają tu dobrych wyników. Wprawdzie osiąga się pewne zabezpieczenie przed wybuchami, ale dodawanie rozpuszczalników i późniejsze jego usuwanie stanowi utrudnienie, które czyni proces nieopłacalnym.

2

Znane są dwa sposoby ciągłego wytwarzania siarczków fosforu z białego fosforu i siarki. Pierwszy z nich polega na tym, że w mieszalniku umieszcza się większą ilość produktu, jaki ma być wytwarzany i dodaje doń w sposób ciągły składniki w ustalonych ilościach, w temperaturze wyższej od temperatury topnienia, ale znacznie niższej od temperatury wrzenia produktu reakcji. Równocześnie, z tą samą szybkością odprowadza się ze stopu wytworzony produkt i chłodzi z zewnątrz w celu odprowadzania ciepła reakcji. Ten sposób stosuje się, aby zniwelować duże ilości powstającego ciepła i uniknąć miejscowych przegrzewań i związanych z nimi niebezpiecznych i nie dających się kontrolować reakcji.

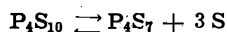
Sposób ten ma jednak szereg wad, a mianowicie ilości produktu w masie reakcyjnej są bardzo duże w stosunku do dodawanych ilości fosforu i siarki, w związku z czym wydajność procesu jest niewielka w stosunku do masy, jaka bierze udział w procesie. Poza tym duża lepkość stopu powoduje stosunkowo trudne mieszanie i złe przenoszenie ciepła, co przy nieprawidłowej obsłudze może spowodować niebezpieczne wybuchy.

Drugi ze znanych ciągłych sposobów syntezy siarczków fosforu polega na wykorzystywaniu ciepła reakcji do odparowywania i destylacji produktu reakcji. Otrzymuje się przy tym nie zanieczyszczony substratami reakcji, stosunkowo czysty i żółty produkt reakcji. Do kotła destylacyjnego

z wrzącym produktem reakcji wprowadza się w sposób ciągły i w określonym stosunku wagowym składniki wyjściowe. Destylujący produkt prowadzi się do chłodnicy gorącej, a następnie do chłodnicy zimnej.

Aparatura składa się z kotła destylacyjnego, kolumny destylacyjnej, chłodnicy gorącej, chłodnicy zimnej oraz urządzeń do regulowania poziomu produktu destylującego i temperatury. Poza wysokim kosztem urządzenia, sposób ten ma te wady, że aby móc pracować nieprzerwanie przez długi czas, trzeba stosować duży kocioł destylacyjny z odpowiednią ilością produktu.

To powoduje wysokie zagrożenie w przypadku zaniedbania w obsłudze. Jeżeli zaś stosuje się zbyt mały kocioł destylacyjny, wówczas proces może trwać tylko krótko, gdyż w aparaturze nagromadzają się trudnolotne zanieczyszczenia. Poza tym przy uruchomianiu urządzenia do wytwarzania P_4S_{10} , który jest najważniejszym z połączeń fosforu z siarką, zgodnie z równaniem:



skład produktu na początku procesu nie odpowiada stosunkowi wagowemu doprowadzonych składników, a tym samym i żadanemu składowi. To zjawisko występuje również przy zmianie obciążenia urządzenia.

Wynalazek umożliwia uniknięcie opisanych wad. Według wynalazku ciekłe składniki, (fosfor biały i siarkę) poddaje się reakcji w żdanym stosunku w pionowej, chłodzonej od zewnątrz rurze reakcyjnej, w temperaturze odpowiadającej co najmniej temperaturze wrzenia żdanego produktu reakcji, odprowadzając w sposób ciągły skraplający się produkt reakcji w dolnej części rury reakcyjnej. Temperaturę rury reakcyjnej utrzymuje się na żdanym poziomie za pomocą czynnika chłodzącego, który wrze w żdanej temperaturze, korzystnie powyżej temperatury topnienia, ale możliwie daleko poniżej temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku składa się z rury reakcyjnej z płaszczem chłodzącym z materiału odpornego na korozję. Średnica rury wynosi 5–20 cm, a stosunek średnicy do wysokości wynosi od 1:10 do 1:30, przy czym stosunek 1:15 jest szczególnie korzystny. W skład urządzenia wchodzi też chłodnica zwrotna dla czynnika chłodzącego z urządzeniem regulującym ciśnienie za pomocą gazu obojętnego, na przykład azotu lub powietrza. Dzięki chłodnicy zwrotnej pary czynnika chłodzącego ulegają kondensacji a kondensat jest ponownie stosowany do chłodzenia.

Przez zmianę ciśnienia obojętnego gazu nad wrzącym czynnikiem chłodzącym, można utrzymywać temperaturę na stałym poziomie, jak też powodować szybką zmianę temperatury, co ma szczególne znaczenie przy uruchomianiu urządzenia i w przypadku zaburzeń w procesie.

Sposób według wynalazku daje te korzyści, że ze względu na niewielkie ilości substancji w reaktorze zmniejsza się znacznie niebezpieczeństwo wybuchu. Dzięki wyjątkowo korzystnemu stosunkowi powierzchni rury do jej objętości i obecności z obu

stron reaktora fazy wrzącej względnie skraplającej się (co ułatwia przenoszenie i odprowadzanie dużych ilości ciepła w jednostce czasu) osiąga się dużą szybkość procesu. Urządzenie może pracować przy obciążeniu zmieniającym się w szerokich granicach. Dolną granicę określa oddawanie ciepła czynnika chłodzącego otoczeniu, a górną — sprawność chłodnicy zwrotnej.

Przykład I. Do ogrzanej do około 300°C rury reakcyjnej z zamknięciem azotowym, mającej 30 mm średnicy i 450 mm wysokości, wprowadzano w sposób ciągły ciekły fosfor i siarkę. Strumień fosforu doprowadzono z szybkością 1,2 kg/godzinę, a strumień siarki — 4,7 kg/godzinę. Temperatura, ustalająca się w fazie skraplającej się, wynosiła 460°C. Ciekły produkt reakcji odprowadzano u dołu rury reakcyjnej w ilości 5,8 kg/godzinę i chłodzono w zbiorniku z zamknięciem azotowym. Otrzymano mieszaninę 72,5% pięciosiarczku fosforu i 27,5% siarki, topiącą się w temperaturze 177–184°C. Zawierała ona 20,2% fosforu i 79,1% siarki.

Przykład II. W sposób opisany w przykładzie I, do ogrzanej do 330°C rury reakcyjnej doprowadzano równomiernie w ciągu godziny 1,2 kg ciekłego fosforu i 2,4 kg siarki. Po rozpoczęciu się reakcji, w temperaturze 507°C odprowadzano u dołu rury reakcyjnej mieszaninę reakcyjną w ilości 3,6 kg/gdzinę. Mieszanina ta zawierała 66,7% siedmiosiarczku fosforu i 33,3% pięciosiarczku fosforu. Jej temperatura topnienia wynosiła 212–219°C, a analiza wykazała zawartość 33,0% fosforu i 67,1% siarki.

Przykład III. W rurze reakcyjnej o średnicy 50 mm i wysokości 700 mm, ogrzanej do temperatury 300°C poddawano reakcji, jak wyżej opisano, ciekły fosfor i ciekłą siarkę. W ciągu godziny doprowadzano 6,3 kg fosforu i 16,1 kg siarki, odprowadzając 22,3 kg pięciosiarczku fosforu. W strefie skraplania temperatura wynosiła około 500°C. Otrzymano sproszkowany, żółty pięciosiarczek fosforu o temperaturze topnienia 284°C, zawierający 28,1% fosforu i 71,9% siarki.

Przykład IV. W małej doświadczalnej rurze reakcyjnej o średnicy 80 mm i wysokości 1200 mm, zanurzonej w kąpeli z mieszaniny tlenku dwufenylu i dwufenylu, wrzącej w 310°C pod ciśnieniem 3 kg/cm² poddawano reakcji w ciągu godziny 75 kg ciekłego fosforu i 194 kg ciekłej siarki w temperaturze 540°C. Nad dnem reaktora odprowadzano w ciągu godziny 266 kg P_4S_{10} i poddawano krystalizacji. Otrzymano produkt o temperaturze topnienia 283°C, zawierający 27,7% fosforu i 72,1% siarki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania siarczków fosforu, ich mieszanin lub mieszanin pięciosiarczku fosforu z siarką względnie trójsiarczku fosforu z fosforem przez poddawanie reakcji fosforu

i siarki w odpowiednim stosunku ilościowym, **znamienny tym**, że siarkę i fosfor poddaje się reakcji w temperaturze, odpowiadającej do najmniej temperaturze wrzenia żadanego produktu reakcji przez wprowadzenie substratów do części środkowej pionowej, chłodzonej z zewnątrz rury reakcyjnej, w której stosunek wielkości średnicy rury reakcyjnej do jej wysokości wynosi od 1:10 do 1:30, zwłaszcza 1:15, a skraplający się produkt reakcji odprowadza się u dołu rury reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w cylindrycznej rurze otoczonej płaszczem dla czynnika chłodzącego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciepło reakcji odprowadza się za pomocą czynnika chłodzącego otaczającego rurę, którego temperatura wrzenia leży między temperaturą topnienia i temperaturą wrzenia produktu reakcji, przy czym pary czynnika chłodzącego kondensuje się w chłodnicy zwrotnej, a kondensat ponownie stosuje do chłodzenia.