

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 636 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
C 01 B 13/20

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 295 728 4	(22)	30.10.86	(44)	08.08.91
(71)	Stickstoffwerke AG Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, O - 4602 Wittenberg-Piesteritz, DE				
(72)	Otto, Joachim, Dipl.-Ing.; Schneider, Hannes, Dipl.-Ing.; Hartmann, Klaus, Prof. Dr. Dipl.-Ing.; Hebecker, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Ing.; Kurze, Rolf, Dr. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Stickstoffwerke AG Wittenberg-Piesteritz, O - 4602 Wittenberg-Piesteritz; Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, O - 4200 Merseburg, DE				
(54)	Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Phosphor(III)-oxid				

(55) Herstellung; Phosphor(III)-oxid; Elementarphosphor; Sauerstoff; Stickstoff; Stromteiler; Kernströmung; Quenchung; Gleichgewichtszusammensetzung, phosphororganisch

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Phosphor(III)-oxid aus Elementarphosphor durch Reaktion mit Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen. P_4O_6 kann als Ausgangsstoff zur Synthese einer Vielzahl phosphororganischer Verbindungen eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist es, P_4O_6 in hohen Ausbeuten bei Phosphordurchsätzen von > 10 kg/h herzustellen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren so zu gestalten, daß der der Quenchstufe zugeführte Reaktionsproduktgasstrom eine gleichmäßige Temperatur über den gesamten Strömungsquerschnitt aufweist. Erfindungsgemäß wird der Reaktionsproduktgasstrom in einer unmittelbar vor der Quenchstufe angeordneten Brennkammer durch einen Stromteiler in eine brennkammerwandnahe und eine Kernströmung geteilt. Die Kernströmung, die ein annähernd gleichmäßiges radiales Temperaturprofil aufweist, wird mit einer Temperatur von 1200 bis 1900°C der Quenchung unterworfen, während die brennkammerwandnahe Strömung in den Prozeß zurückgeführt wird.

ISSN 0433-6451

3 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Phosphor(III)-oxid durch Umsetzung von dampfförmigem Phosphor und Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen im Molverhältnis $P_4:O_2:N_2 = 1:2,5$ bis $3,5: > 0$ bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsproduktgasstrom in einer unmittelbar vor der Quenchstufe (3) angeordneten Brennkammer (2) durch einen Stromteiler (4) in eine brennkammerwandnahe Strömung und eine Kernströmung getrennt und die Kernströmung mit einer Temperatur von 1200 bis 1800°C in an sich bekannter Art und Weise der Quenchung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die brennkammerwandnahe Strömung in den Reaktionsproduktgasstrom zurückgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Phosphor(III)-oxid aus Elementarphosphor durch Reaktion mit Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen. P_4O_6 kann als Ausgangsstoff zur Synthese einer Vielzahl phosphororganischer Verbindungen eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Gemäß DD-PS 216516 erhält man P_4O_6 bei Normaldruck in Ausbeuten $> 80\%$, wenn man gasförmigen Phosphor mit durch Sauerstoff angereicherter Luft in einer Reaktionsstufe umsetzt und den Reaktionsproduktgasstrom in drei nachfolgenden Kühlstufen abkühlt, wobei die Abkühlung in der 1. Kühlstufe indirekt auf 1600 bis 1700K, in der 2. Kühlstufe direkt durch Stickstoffquenchung auf 700K und in der 3. Kühlstufe mit flüssigem P_4O_6 oder Reaktionsproduktgemischen auf ca. 300K erfolgt.

Nach DD-PS 222268 lassen sich hohe Reaktionstemperaturen durch die Verwendung von Luft als Oxydationsmittel bei gleichzeitiger Einsparung des zur direkten Kühlung eingesetzten Stickstoffs vermeiden. Die Kühlung der Reaktionsprodukte erfolgt indirekt mittels Wasser und Luft auf Temperaturen von ca. 700K und dann in bekannter Art und Weise mit flüssigem P_4O_6 . Nach diesem Verfahren werden Ausbeuten an P_4O_6 von 70 bis 75% erzielt.

Weiterhin ist ein Verfahren zur Herstellung von P_4O_6 vorgeschlagen worden, bei dem in einer Mehrstoffdüse durch eine getrennte oder gleichzeitige Zugabe der Gasströme Phosphor, Oxydationsgas und Quenchstickstoff die Umsetzung und Quenchung erfolgen. Die nachfolgende Abkühlung wird dabei in zwei Stufen – primär durch indirekte Kühlung des Reaktionsgases auf Temperaturen von 450 bis 700K und sekundär mit gebildetem flüssigen Reaktionsprodukt – vorgenommen. Nach diesem Verfahren erhält man P_4O_6 in Ausbeuten $> 80\%$. Die genannten Verfahren besitzen den Nachteil, daß bei ihrer technischen Anwendung wesentlich geringere Ausbeuten an P_4O_6 erzielt werden und somit ein bedeutender Anteil des als Ausgangsstoff eingesetzten Phosphors als unerwünschte Nebenprodukte, vorwiegend als Phosphorsuboxid und Phosphor(III/V)-oxide anfallen. Diese Nebenprodukte beeinträchtigen stark die freie Fließbarkeit von flüssigem P_4O_6 und führen zu einer Verschlechterung der Ökonomie des Verfahrens.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch und technologisch günstiges Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von P_4O_6 zu entwickeln, das bei Phosphordurchsätzen von $> 10\text{ kg/h}$ Ausbeuten an P_4O_6 von $\geq 85\%$, bezogen auf den eingesetzten Phosphor, ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Herstellung von P_4O_6 so zu gestalten, daß das der Quenchstufe zugeführte Reaktionsproduktgemisch eine annähernd gleichmäßige Temperatur über den gesamten Strömungsquerschnitt aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der durch Umsetzung von dampfförmigem Phosphor mit Sauerstoff/Stickstoff-Gemischen im Molverhältnis $P_4:O_2:N_2 = 1:2,5$ bis $3,5: > 0$ bis 20 erhaltene Reaktionsproduktgasstrom in einer unmittelbar vor der Quenchstufe angeordneten Brennkammer durch einen Stromteiler in eine brennkammerwandnahe Strömung und eine Kernströmung getrennt und die Kernströmung mit einer Temperatur von 1200 bis 1900°C in an sich bekannter Art und Weise der Quenchung unterworfen wird. Die brennkammerwandnahe Strömung wird in den Reaktionsproduktgasstrom zurückgeführt. Die der Quenchstufe zugeführte Kernströmung besitzt ein annähernd gleichmäßiges Temperaturprofil über den gesamten Strömungsquerschnitt und weist somit eine günstige Gleichgewichtszusammensetzung bezüglich des Zielproduktes P_4O_6 auf, woraus eine Ausbeuteerhöhung resultiert. Die erfindungsgemäße Verfahrensweise besitzt den Vorteil, daß durch die Absenkung des Nebenproduktgehaltes im Reaktionsproduktgasstrom Desublimationserscheinungen im Reaktor vermieden werden. Außerdem kann der verfahrenstechnische und energetische Aufwand zur Abtrennung der Nebenprodukte gesenkt werden.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand einer Zeichnung näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

120 Mol/h dampfförmiger Phosphor und 202,5 Mol/h Stickstoff mit einer Temperatur von 360°C werden mit 360 Mol/h Sauerstoff mit einer Temperatur von 310°C in einem Rohrreaktor zur Reaktion gebracht. Der Rohrreaktor besteht in seinem oberen Teil aus wassergekühlten Brennkammern 1, in denen 29,25 kW aus dem Reaktionsproduktgasstrom abgeführt werden. An die wassergekühlten Brennkammern 1 schließt sich eine in Strömungsrichtung in ihrem Querschnitt konisch erweiterte mit einem Stromteiler 4 versehene Rückföhrbrennkammer 2 an, die mit Luft geköhlt wird. Mittels Stromteiler 4 werden ca. 30% des Reaktionsproduktgasstromes (unmittelbare wandnahe Strömung) von der Kernströmung getrennt und über einen Ringkanal 5, der in einen Ringspalt 6 mündet, in den Reaktionsproduktgasstrom zurückgeführt. Die Kernströmung, die eine Temperatur von ca. 1550°C besitzt und ein gleichmäßiges Temperaturprofil über den gesamten Strömungsquerschnitt aufweist, wird unmittelbar nach Passieren des Stromteilers 4 mit 1335 Mol/h Stickstoff gequench und in einer nachgeschalteten Kühlstufe 7 indirekt mittels Wasser und Luft auf 360°C abgeköhlt. Der Reaktionsproduktgasstrom gelangt in einen geköhltten Ströderwäscher, wo die Kondensation des P_4O_6 und der Nebenprodukte erfolgt. Es werden 25,8 kg/h P_4O_6 /Nebenprodukt-Suspension mit einem P_4O_6 -Masseanteil von 86% gewonnen. 0,6 kg/h gasförmiges P_4O_6 werden mit dem Stickstoff aus der Kondensationsstufe ausgetragen, das in einer nachgeschalteten Füllkörperkolonne zu Phosphorigsäure reagiert. Die anfallende P_4O_6 /Nebenprodukt-Suspension ist bei 25°C gut pumpfähig. Die Ausbeute an P_4O_6 , bezogen auf den eingesetzten Phosphor, beträgt 86,3%.