

Взаимодействие оксихлорида фосфора  
с кислородом в расплаве хлористого  
натрия

Воробьев Н.И., Печковский В.В.,  
Пташкова Г.В.

(Белорусский технологический институт)

Хлориды фосфора находят применение в различных отраслях народного хозяйства. Они используются в качестве катализаторов и хлорирующих агентов в органическом синтезе, пластификаторов в производстве пластических масс, при изготовлении фармацевтических препаратов и ядохимикатов. Предложено также использовать хлориды фосфора для производства высококонцентрированных азотнофосфорных удобрений [1,2].

Однако масштабы производства хлоридов фосфора сравнительно невелики, поскольку основным способом их получения является хлорирование элементарного фосфора.

Применение хлоридов фосфора может быть существенно расширено при использовании для их производства более доступного и дешевого сырья, в частности, природных фосфатов или

феррофосфора.

Исследования по хлорированию природных фосфатов в расплаве хлористого кальция [3,4] подтверждают возможность получения хлоридов фосфора данным методом.

В связи с этим возникает задача изыскания способов переработки хлоридов фосфора, позволяющих получать ценные фосфорсодержащие продукты и регенерировать хлор, затрачиваемый на хлорирование фосфатов. Это можно осуществить окислением хлоридов фосфора кислородом в газовой фазе или расплавах хлоридов щелочных металлов.

Ранее выполненные исследования по взаимодействию  $\text{POCl}_3$  с кислородом в газовой фазе и в расплаве хлористого калия показали, что таким путем могут быть получены фосфорный ангидрид или метафосфат калия и высококонцентрированный хлор, который можно вновь возвратить на хлорирование природных фосфатов.

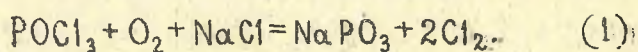
Целью настоящей работы является изучение процесса окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого натрия.

Методика эксперимента сводилась к следующему. Пары  $\text{POCl}_3$  в смеси с воздухом пропускали через расплав хлористого натрия. Расход  $\text{POCl}_3$

составлял 2,4-2,5 г/час, воздуха - 2 л/час, навеска хлористого натрия - 20 г.

Для количественной оценки процесса окисления в отходящих газах содержание хлора определяли иодометрически. По количеству выделившегося хлора и пропущенного через расплав  $\text{POCl}_3$  рассчитывали степень окисления  $\text{POCl}_3$ . По окончании опыта расплав охлаждали и анализировали его химическим методом, методами бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии.

Обсуждение результатов. Процесс взаимодействия  $\text{POCl}_3$  с кислородом в расплаве хлористого натрия можно описать следующим уравнением:



Термодинамический анализ данной реакции показал, что она является практически необратимой в области 600-1000<sup>0</sup>. Однако требовалось экспериментальное подтверждение возможности протекания данной реакции и определение основных технологических параметров процесса.

В связи с этим были проведены опыты, направленные на установление состава получаемых продуктов и оптимальных условий осуществления данного процесса.

Предварительные опыты, проведенные при

температуре  $1000^{\circ}$ , показали высокую степень превращения  $\text{POCl}_3$ . При этом химическим анализом было установлено, что основное количество фосфора находилось в расплаве.

Использование метода бумажной хроматографии по методике [ 5 ] для анализа продуктов окисления  $\text{POCl}_3$  позволило установить наличие в их составе высокомолекулярных фосфатов, практически не поднимающихся со старта, и ряда полифосфатов, разделяющихся при хроматографировании (рис.1а).

С помощью ИК-спектроскопического метода исследования удалось установить природу данного продукта.

Спектр последнего оказался идентичным спектру соли Грама [ 6 ] - натриевого полиметафосфата  $(\text{NaPO}_3)_n$  (рис.1б).

Таким образом, полученные данные показывают, что взаимодействие  $\text{POCl}_3$  с кислородом в расплаве хлористого натрия происходит с образованием полиметафосфата натрия согласно реакции (I).

Далее были изучены условия проведения процесса.

Зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от температуры в интервале  $850-1000^{\circ}$  при постоянном

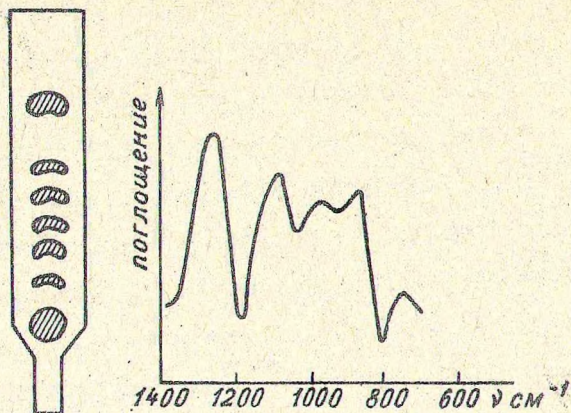


Рис. 1. Хроматограмма (а) и ИК-спектр поглощения (б) продукта окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого натрия.

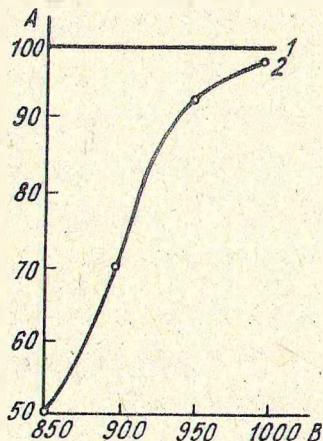
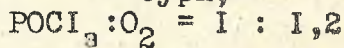


Рис. 2. Зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от температуры;



А - степень окисления  $\text{POCl}_3$ , %

В - температура, °C

1 - равновесная кривая

2 - экспериментальная кривая.

молярном соотношении, равном 1:1,2, представлена на рис.2. Из рисунка видно, что степень окисления  $\text{POCl}_3$  с ростом температуры от 850 до  $1000^\circ$  резко возрастает и при температуре  $950-1000^\circ$  приближается к равновесной кривой. Эти данные свидетельствуют о повышении скорости реакции окисления  $\text{POCl}_3$  с увеличением температуры в указанном интервале. Однако с повышением температуры наблюдается испарение расплава и количество образующегося возгона при увеличении температуры от 850 до  $1000^\circ$  возрастает.

Анализируя состав и структуру расплавов и возгона методами бумажной хроматографии и ИК-спектроскопии, было установлено, что при всех изученных температурах ( $850-1000^\circ$ ) образуется полиметафосфат натрия.

На основании полученных данных температура окисления  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого натрия не должна превышать  $950-1000^\circ$ .

Важной характеристикой процесса является молярное соотношение  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$ , так как от величины избытка кислорода зависит концентрация хлора в отходящем газе.

Представленная на рис.3 зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от молярного соотношения

$\text{POCl}_3:\text{O}_2$  показывает, что с ростом последнего в области изученных температур степень окисления  $\text{POCl}_3$  возрастает.

Наиболее резкая зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от молярного соотношения  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$  наблюдается при температуре  $900^\circ$ . Поэтому зависимость степени окисления  $\text{POCl}_3$  от молярного соотношения  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$  при данной температуре была изучена в широком интервале значений  $\text{POCl}_3:\text{O}_2 = 1:0,9 + 2,35$ .

При этом оказалось, что при молярном соотношении  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$ , равном  $1:2,35$ , степень окисления и при температуре  $900^\circ$  достигает 100%.

Следовательно, температуру процесса можно снизить до  $900^\circ$  за счет увеличения молярного соотношения  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$  с достижением высокой степени окисления  $\text{POCl}_3$ . Однако при этом концентрация хлора снизится до 60%, что затрудняет использование его для хлорирования природных фосфатов в циклической схеме данного процесса.

Поэтому при осуществлении процесса молярное соотношение  $\text{POCl}_3:\text{O}_2$  не должно превышать  $1:1,2 + 1,3$ . Концентрация хлора в отходящем газе при этом составит 87-91%.

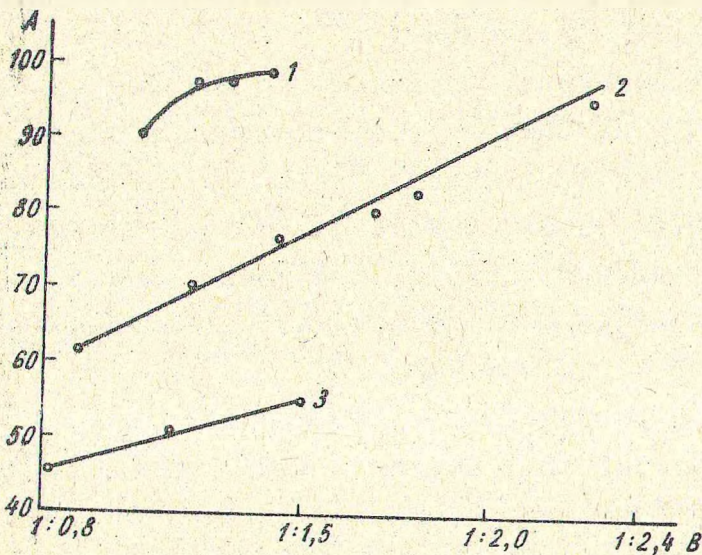


Рис.3. Зависимость степени окисления  $POCl_3$  от молярного соотношения  $POCl_3 : O_2$

A - степень окисления  $POCl_3$ , %

B - молярное соотношение  $POCl_3 : O_2$

Температура ( $^{\circ}C$ ): 1 - 1000 $^{\circ}$ ;

2 - 900 $^{\circ}$ ;

3 - 850 $^{\circ}$ .

Полученные данные свидетельствуют о высокой степени превращения  $POCl_3$  в полиметафосфат натрия.



Оптимальными условиями процесса являются: температура 950-1000<sup>0</sup>, молярное соотношение  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2$ , равное 1:1,2 + 1,3. Изменение глубины барботажа паров  $\text{POCl}_3$  от 6 до 24 см не оказывает существенного влияния на процесс окисления. Степень окисления при увеличении глубины барботажа в указанных пределах увеличивалась на 3-4%.

Для проверки полноты превращения хлористого натрия в полиметафосфат были проведены опыты с молярным соотношением  $\text{POCl}_3 : \text{NaCl}$ , равным стехиометрическому. Условия опытов поддерживали оптимальными. При этом были получены фосфаты следующего состава: 69,0-69,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 28,5-29,9%  $\text{N}_2\text{O}$  и 1,5-2,0%  $\text{Cl}$ -иона. Содержание в них  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{N}_2\text{O}$  удовлетворительно отвечало составу полиметафосфата натрия (69,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 30,4%  $\text{Na}_2\text{O}$  ).

Эти данные указывают на возможность полного превращения хлористого натрия в полиметафосфат при соблюдении соответствующих условий.

Чтобы оценить степень использования  $\text{POCl}_3$  в данном процессе, выполнены балансовые опыты, результаты которых приведены в табл. I.

Анализ расплава, воагона и газовой фазы на выходе из реактора показал, что 83,0-86,5%

Таблица I

Результаты балансовых опытов  
при окислении  $\text{POCl}_3$  в расплаве хлористого натрия  
( $t = 1000^\circ$ ;  $\text{POCl}_3 : \text{O}_2 = 1:1,2$ )

Количество $\text{P}_2\text{O}_5$ , пропущенное через расплав		Найдено $\text{P}_2\text{O}_5$						Невязка баланса, %
		в расплаве		в возгоне		в поглотителе		
г	%	г	%	г	%	г	%	
1,17	100	1,01	86,5	0,146	12,5	0,003	0,17	0,83
1,12	100	0,93	83,0	0,165	14,7	0,005	0,44	1,86

$P_2O_5$  находится в расплаве, 12,5–14,7 в воз-  
гоне: потеря  $P_2O_5$  с отходящими газами не  
превышает 0,5%.

Результаты балансовых опытов подтверж-  
дают практически полное превращение  $POCl_3$   
в полиметафосфат натрия.

### Л и т е р а т у р а

1. Уэки Сигэо, Какудзаки Тосихико. Яп.пат.  
№ 6306 от 28.06.62.
2. Pelligrini Giovanni. Фр.пат.№ I405795,  
1964.
3. Печковский В.В., Софронов А.А., ЖПХ,  
1968, 41, 1.
4. А.И.Тетеревко, В.В.Печковский, Н.В.Бо-  
рисова. Доклады АН СССР 188.5, 1969.
5. E.Karl-Kroupa. Analyt.chem, 1956, 7,  
1091.
6. W.Bues, H.-W.Gehrke. Z.anorg.allg. chem.,  
1956, 288, 307.