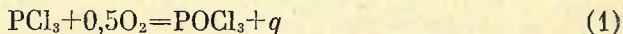


ВОРОВЬЕВ Н. И., ПЕТКОВСКИЙ В. В., ПТАШКОВА Г. В.,
МАРТЫНЧИК С. П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ PCl_3

Существующие в настоящее время способы получения хлоридов фосфора основаны на хлорировании элементарного фосфора или других видов фосфорсодержащего сырья газообразным хлором. Основным продуктом хлорирования элементарного фосфора является, как правило, PCl_3 , который затем может быть переработан в $POCl_3$ или PCl_5 . Окисление PCl_3 кислородом протекает по следующей реакции:



Термодинамический анализ данной реакции свидетельствует о полноте ее протекания слева направо ($\Delta Z_{773}^0 = -50,06$ ккал/моль; $K_p = 10^{15}$). Достаточно высокая скорость протекания процесса в жидкой и в газовой фазах при сравнительно невысоких температурах позволила предложить несколько способов его осуществления. Наиболее распространенным является окисление PCl_3 в жидкой фазе в периодически действующих реакторах путем барботажа кислорода через слой жидкого PCl_3 при $40-70^\circ C$ вплоть до полного превращения PCl_3 в $POCl_3$. Этот процесс имеет ряд существенных недостатков: большая длительность, малая степень использования кислорода, трудность автоматизации и соблюдения техники безопасности. В связи с этим значительное внимание уделяют разработке непрерывных способов окисления PCl_3 .

В работе [1] предложен способ непрерывного окисления PCl_3 в жидкой фазе кислородом или воздухом, обогащенным кислородом. Для предотвращения образования взрывов процесс вели в смеси $POCl_3$ и PCl_3 при температурах $20-60^\circ C$ и атмосферном давлении. В [2] PCl_3 окисляли кислородом в присутствии $0,003-0,03\%$ катализатора ди-, триперекиси бутила. В патенте [3] предложен способ непрерывного окисления PCl_3 в газовой фазе при $\sim 600^\circ C$ и мольном соотношении реагирующих веществ $1:(0,45-0,47)$ с повторным доокислением PCl_3 . В отличие от описанных выше методов окисление PCl_3 в газовой фазе позволяет получать $POCl_3$ высокой степени чистоты ($99,9\%$). Непрерывность данного процесса и высокая чистота конечного продукта свидетельствуют о перспективности окисления PCl_3 в газовой фазе и представляют несомненный интерес для технологии производства $POCl_3$. Однако для промышленной реализации данного процесса необходимо иметь данные о влиянии основных технологических параметров на скорость и полноту протекания процесса.

Целью настоящего исследования явилось изучение процесса окисления PCl_3 кислородом в газовой фазе, определение его оптимальных параметров и режима безопасной работы. Экспериментальное исследование окисления PCl_3 в газовой фазе проводили по методике, описанной в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучена степень окисления PCl_3 в зависимости от температуры, мольного отношения $\text{PCl}_3 : \text{O}_2$ и продолжительности пребывания реакционной смеси в зоне реакции. О полноте окисления PCl_3 судили по количеству прореагировавшего PCl_3 согласно реакции (1). Анализ на PCl_3

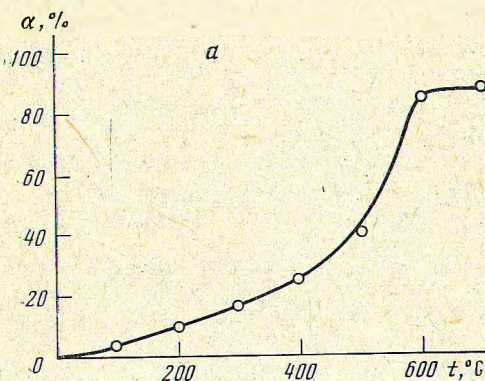
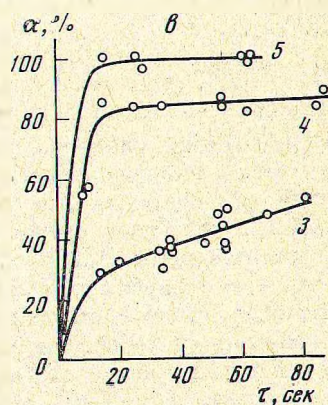
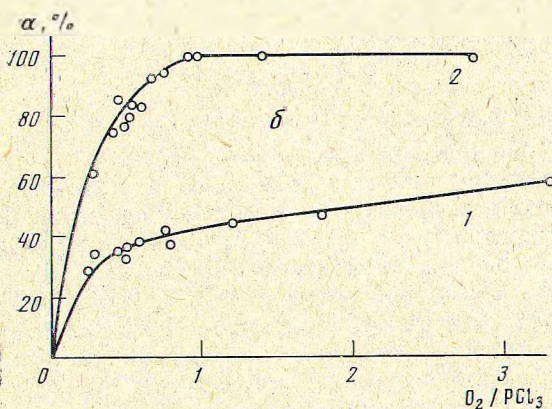


Рис. 1. Зависимости степени окисления PCl_3 (α) от температуры при $\tau=50-60$ сек (а); мольного отношения $\text{PCl}_3 : \text{O}_2$ (1 — 500, 2 — 600° С) (б); времени контактирования (в):

3 — 500° С, $\text{PCl}_3 : \text{O}_2=1$: (0,5—0,6);
 4 — 600° С, $\text{PCl}_3 : \text{O}_2=1$: (0,5—0,6);
 5 — 600° С, $\text{PCl}_3 : \text{O}_2=1$: (0,9—3,5)



осуществляли по методике [5]. Расход PCl_3 варьировали в пределах 2—50 г/ч, азота 1—5 л/ч, кислорода 0,8—10 л/ч. Зависимость степени окисления PCl_3 от температуры изучена в интервале 100—700° С при отношении $\text{PCl}_3 : \text{O}_2=1 : 0,5$.

Полученные данные (рис. 1, а) показывают, что окисление PCl_3 начинается при 100° С; степень окисления при этом не превышает 2—3%. С увеличением температуры степень окисления PCl_3 увеличивается, достигая 85% при 600° С. Поскольку дальнейшее повышение температуры (до 700° С) к существенному увеличению степени окисления не приводит, оптимальной температурой окисления PCl_3 в газовой фазе при стехиометрическом отношении $\text{PCl}_3 : \text{O}_2$ является 600° С. Температуру в реакционной зоне не следует поднимать выше указанного предела еще и потому, что в этих условиях наблюдалось появление P_2O_5 за счет окисления POCl_3 [4].

Исходя из полученных данных видно, что при отношении $\text{PCl}_3 : \text{O}_2=1 : 0,5$ полное превращение PCl_3 в POCl_3 не достигается даже при 600° С. В связи с этим было изучено влияние избытка кислорода на процесс окисления PCl_3 при температурах 500 и 600° С. Отношение $\text{O}_2 : \text{PCl}_3$ изменяли в широком интервале значений, от 0,25 до 3,5. Данные рис. 1, б показывают, что для 500° С при стехиометрическом отношении $\text{PCl}_3 : \text{O}_2$ степень конверсии PCl_3 в POCl_3 составляет 37%, а при семикратном из-

бытке кислорода увеличивается на 20%. Для 600°С и отношения $\text{PCl}_3:\text{O}_2=1:1$ она достигает 100%. Однако при избытке O_2 по сравнению со стехиометрией при 600°С возникает опасность загрязнения продукта P_2O_5 . Таким образом, окисление PCl_3 кислородом в газовой фазе следует вести при 600°С и стехиометрическом отношении $\text{PCl}_3:\text{O}_2$ с дополнительным окислением непрореагировавшего PCl_3 при более низкой температуре.

Важное значение для практического использования процесса окисления имеет продолжительность пребывания реагирующих веществ в зоне реакции. Для изучения влияния этого параметра на степень превращения PCl_3 в POCl_3 провели серию опытов, в которых изменение времени контактирования достигалось изменением скорости подачи газового потока при постоянном расходе газоносителя. Проведение этих опытов сопровождалось самовоспламенением реакционной смеси, а иногда происходило со взрывом. Образование взрывоопасной смеси при окислении PCl_3 кислородом не позволяло контролировать расходы PCl_3 и O_2 и представляло определенную опасность в работе.

В литературе неоднократно отмечали факт образования взрывоопасной смеси при взаимодействии PCl_3 и O_2 [6–8]. Однако систематических исследований по этому вопросу мы не обнаружили. Поэтому необходимо было провести дополнительные опыты для определения пределов взрывоопасности смесей. С этой целью при 500°С была проведена серия опытов с различными концентрациями PCl_3 и кислорода. В качестве инертного разбавителя использовали азот. Продолжительность опыта определялась началом взрыва.

Полученные экспериментальные данные показали, что область взрывоопасных концентраций PCl_3 и кислорода лежит выше линии АВ (рис. 2). Соотношение предельных концентраций PCl_3 и кислорода на участке АВ может быть описано уравнением $C_{\text{PCl}_3}=80-C_{\text{O}_2}$ (мол. %). Из этого уравнения следует, что взрывоопасные смеси PCl_3 и O_2 образуются при суммарной концентрации указанных компонентов в смеси выше 80% и концентрации азота менее 20%. Таким образом, взрывоопасность смесей PCl_3 и O_2 зависит от концентрации инертного разбавителя — азота.

Образование взрывоопасной смеси при окислении PCl_3 , а также дезактивирующая роль азота позволяют предположить, что данный процесс является цепным. С целью уменьшения взрывоопасности смеси целесообразно увеличивать концентрацию азота. Поэтому в качестве окислителя необходимо использовать не чистый кислород, а воздух. Изменению содержания кислорода в смесях воздуха и PCl_3 на рис. 2 изображено пунктирной линией СД, которая расположена в области безопасных концентраций и пересекает линию предельных концентраций в точке С, соответствующей концентрации PCl_3 , равной 75%, что соответствует отношению $\text{PCl}_3:\text{O}_2=1:0,075$. Полученные данные позволили изучить зависимость

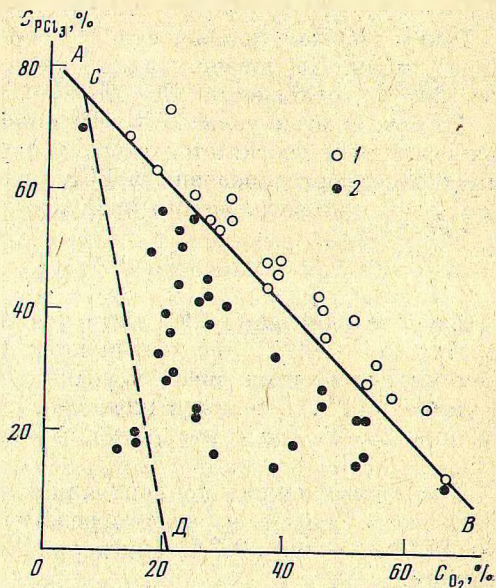


Рис. 2. Критические концентрации окисления PCl_3 при 500°С

1 — область взрывоопасного режима, 2 — область безопасного режима

степени конверсии PCl_3 в POCl_3 от времени контактирования в области безопасных концентраций PCl_3 и кислорода. Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, в, показывают, что с увеличением времени пребывания компонентов в реакционной зоне степень конверсии PCl_3 возрастает. При 600°C уже за 20 сек степень окисления достигает 83%; вследствие этого резко уменьшается концентрация реагирующих компонентов, и скорость реакции при дальнейшем увеличении времени пребывания газовой смеси в реакторе замедляется (рис. 1, в, 4). Избыток кислорода по сравнению со стехиометрией для 600°C позволяет уже через 10–15 сек получить 100%-ную степень окисления (рис. 1, в, кривая 5).

Таким образом, наиболее целесообразно окисление PCl_3 осуществлять в две стадии. На первой стадии окисление следует проводить воздухом при 600°C , отношении $\text{PCl}_3:\text{O}_2=1:0,5$ и времени контактирования 20–25 сек. В этих условиях обеспечивается спокойный режим протекания реакции и достигается степень окисления PCl_3 85%. На второй стадии для непрореагировавшего PCl_3 можно применять избыток кислорода, а во избежание загрязнения продукта P_2O_5 температуру следует понизить до $400\text{--}500^\circ\text{C}$.

ВЫВОДЫ

Изучено окисление PCl_3 кислородом в газовой фазе в интервале температур $100\text{--}700^\circ\text{C}$ при отношениях $\text{PCl}_3:\text{O}_2=1:(0,25\text{--}3,5)$ и различном времени пребывания смеси в реакционной зоне. Оптимальные условия процесса: 600°C , стехиометрическое отношение $\text{PCl}_3:\text{O}_2$, время контактирования 20–25 сек с последующим доокислением непрореагировавшего PCl_3 .

При определенных концентрациях PCl_3 и O_2 реакция окисления PCl_3 переходит в область взрывного режима. Найдены предельные концентрации PCl_3 и O_2 для 500°C , определяющие область безопасного протекания реакции.

Литература

1. Draeger A., Bunin D., Olsen J. Пат. США № 3052520 от 4.09.1962.
2. Kochmann W., Schumann R. Пат. ГДР № 21544 от 8.07.1961.
3. Кодама Хирочи, Сасакура Дзюсюка. Пат. Японии № 25140 от 27.11.1963.
4. Воробьев Н. И., Печковский В. В., Пташкова Г. В. Ж. прикл. химии, т. 44, 1445 (1971).
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. «Химия», М.—Л., 1966.
6. Baerwind H., Reinshagen P. Пат. ФРГ № 1104931 от 9.11.1961.
7. Isbell A. F., Wadsworth F. T. J. Amer. Chem. Soc., v. 78, 6042 (1956).
8. Kirk R. E., Othmer D. F. Encyclopedia of Chem. Technol., v. 10, N. Y., 1953.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила
8 января 1973 г.