

## ZUR THEORIE UND PRAXIS DER PHOSPHOROXIDATION

D. Heinz, R.G. Asijew, I.F. Müller, G. Kauschka

Sektion Chemie, Humboldt-Universität, Berlin, DDR

**Abstract** - Based on the theoretically calculated and on experimentally investigated thermodynamic data of the molecular phosphorus oxides  $P_4O_6$ ,  $P_4O_7$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_4O_9$  and  $P_4O_{10}$  which are metastable under normal conditions respectively their dissociation products  $PO$ ,  $PO_2$ ,  $P_3$ ,  $P_2$ ,  $P$ ,  $O_2$  and  $O$ , which probably exist under the conditions of hot phosphorus oxidation, thermodynamic calculations yield their equilibrium states in dependence on temperature, pressure and the P:O-ratio.

Accordingly there are characteristic ranges of temperature in which the respective molecular phosphorus oxides at constant total pressure exist only in dependence on the P:O-ratio. With increasing total pressure the existence ranges of the pure components extend towards higher temperatures. For instance at a total pressure of  $10^5$  Pa the  $P_4O_6$ -molecule is stable at the  $P_4:O_2$ -ratio of 1:3 nearly 2000K and the  $P_4O_{10}$ -molecule is stable at the  $P_4:O_2$ -ratio of 1:5 up to 1900K.

On introducing CO as an additional component influencing the equilibrium,  $CO_2$  is formed and the equilibrium is changed in the direction of decreasing P:O-ratio.

Above 3500K no more  $CO_2$  is present in the equilibrium whereas the molecular phosphorus oxides cease to exist above 2500K.

Since at temperatures above 1800K kinetic factors have practically no effect on the rate of the equilibrium, the rate of reaction depends only on factors which influence the rate of mixing of gases, such as the viscosity of the gases.

The quenching of the hot phosphorus flame was investigated basing on the theoretical understandings. Depending on the temperature gradient, on the P:O-ratio and on the mean temperature in the reaction zone by a suitable carrying of energy practically pure normally metastable products may be obtained, if an ideal mixing regime can be approached.

As a consequence an alteration of the total pressure effects as well the required temperature gradient of the

quenching process as the various hydrodynamic factors for the energy exchange.

The results lead to certain reaction-technical conclusions for instance regarding the technology of the  $P_4O_6$ -process.

#### EINLEITUNG

Im Jahre 1975 berichteten wir über die Chemie des Phosphor(III)-oxides (1) einschließlich einiger Aspekte seiner Darstellung. Die hohe Reaktivität von Phosphor(III)-oxid und seine im allgemeinen vollständige und einfache Umsetzung zu besonders reinen, technisch interessanten Produkten veranlaßte uns zu weiteren Untersuchungen mit besonders technologischer Zielstellung.

So wurde u.a. ein Verfahren gefunden (s. Abb.1), um die Alkoholyse von Phosphor(III)-oxid auch in der Gasphase durchzuführen (2), wobei  $P_4O_6$ -Dampf mit dampfförmigen Alkoholen an einer Mischdüse quantitativ und unter gleichzeitiger Trennung zu Phosphorigsäuredialkylestern und Phosphorigsäuremonoalkylestern in Reaktionszeiten  $< 1s$  umgesetzt wird. Neben der

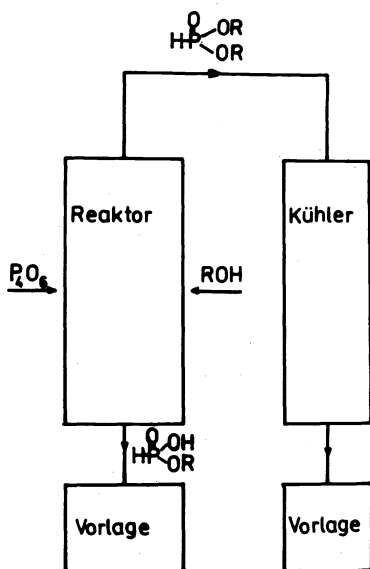


Bild 1 Prinzipschaltbild einer Apparatur zur kontinuierlichen Gasphasenalkoholyse von  $P_4O_6$

vollkontinuierlichen Reaktionsführung ist ein weiterer Vorteil des Verfahrens darin zu sehen, daß auch iso-Alkylester entsprechend quantitativ zu erhalten sind, die über die früher von uns beschriebenen Flüssigphasenreaktionen wegen der bei der destillativen Trennung auftretenden thermischen Abspaltung von Alkenen nicht zugänglich waren. Da die recht hohe Reaktionsenthalpie von ca.  $-170kJ/mol P_4O_6$  unmittelbar im Prozeß zur adiabatischen Abtrennung des Dialkylesters genutzt werden kann, ist auch die energetische

Bilanz der Gasphasenalkoholyse günstiger als die Flüssigphasen-Reaktion.

Allerdings konnten trotz erheblicher Fortschritte die entwickelten Verfahren zur Gewinnung von Phosphor(III)-oxid noch nicht befriedigen. Die als Phosphor(III/V)-oxide, Phosphorsuboxide und Phosphor anfallenden Nebenprodukte sind zwar nutzvoll und einfach zu verwerten, aber deren Anteil erschien bei Ausbeuten von 60-65 % Phosphor(III)-oxid als erheblich zu hoch und die für den  $P_4O_6$ -Prozeß erforderliche Unterdruck-Technologie war offensichtlich sehr aufwendig. Der theoretische Hintergrund der Gasphasenoxidation des Phosphors war ebenfalls noch unzureichend. Im Mittelpunkt der Betrachtungen weiterer Untersuchungen standen deshalb die in der Gasphase existenten molekularen Phosphoroxide (Abb.2)  $P_4O_6$ ,  $P_4O_7$ ,  $P_4O_8$ ,  $P_4O_9$  und  $P_4O_{10}$ . Diese molekularen Phosphoroxide werden bekanntlich als metastabil

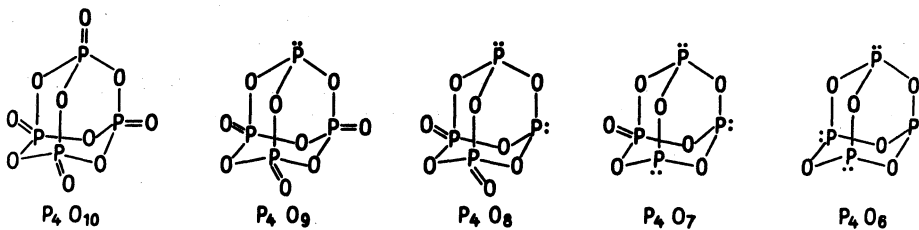


Bild 2 Strukturen der molekularen Phosphoroxide

unter Normalbedingungen bezeichnet. Wir berichteten bereits früher über die thermische Zersetzung von Phosphor(III)-oxid (3), die schon durch UV-Licht erfolgt und zu Phosphor(III/V)-oxiden und Phosphor bzw. Phosphorsuboxiden führt. Die Phosphor(III/V)-oxide  $P_4O_7$  und  $P_4O_8$  zersetzen sich wiederum bei thermischer Belastung (4) zu den jeweils sauerstoffreicheren Produkten (Tab.1), wobei oberhalb 700K keine Phosphorsuboxidesondern nur noch Phosphor als weiteres thermisches Dissoziationsprodukt gebildet wird. Zweifellos

Tabelle 1 Vergleichende Übersicht einiger Daten molekularer Phosphoroxide (1) (alle Daten stellen Näherungswerte dar)

	$P_4O_6$	$P_4O_7$	$P_4O_8$	$P_4O_9$	$P_4O_{10}$
Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{gasf.}}^{298}$ [kJ/mol]	-1600	-1722	-2100	-2466	-2810
therm. Belastbarkeit					
$\leq 10s$	K	600	600	800	1200
$\sim 500h$	K	400	370	460	900
10h, 800K		$P_4O_9$	$P_4O_9$	$P_4O_9$	—

stellt  $P_4O_9$  das relativ stabilste Glied der Phosphor(III/V)-oxide dar. Selbverständlich ist die Zersetzungsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur, sodaß z.B. für  $P_4O_6$  bei einer mittleren Verweilzeit von 10s bei 1100K kein Phosphor(III)-oxid, sondern vorwiegend  $P_4O_9$  und Phosphor gefunden werden.

Berechnet man Gleichgewichtskonstanten für die aus  $P_4$  und  $O_2$  sich bildenden Phosphoroxide auf Basis der in der Literatur zwar erheblich differierenden, aber in der Tendenz vergleichbaren thermodynamischen Funktionswerte (5,6), so erhält man  $\log K$  -Werte, die zwischen ca. 300 für  $P_4O_6$  und ca. 700 für  $P_4O_{10}$  bei Normalbedingungen liegen. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Gleichgewichtskonstanten progressiv ab.

Betrachtet man  $P_4O_6$  losgelöst aus dem Zusammenhang mit den anderen Phosphoroxiden, so ließe sich aus dem unter Normalbedingungen hohen  $\log K$  -Wert von 300 entsprechend  $\Delta_R G = -1700\text{kJ}$  auf Stabilität schließen, die mit steigender Temperatur zwar abnimmt, aber dennoch bei 2500-3500K noch genügend groß sein müßte, da Phosphor(III)-oxid aus solchen heißen Phosphoroxydationsflammen gewonnen werden kann.

Aus einer berechneten Zunahme der  $\log K$ -Werte von  $P_4O_6$  zu  $P_4O_{10}$  ergibt sich zwar eine Tendenz des Stabilitätswachses mit zunehmendem Oxydationsgrad. Bei dieser Größenordnung geben die Werte aber keine theoretischen Anhaltspunkte für die experimentell nachgewiesene Instabilität von  $P_4O_6$ ,  $P_4O_7$  und  $P_4O_8$  im Temperaturbereich bis 1100K.

Die mangelhafte Aussagekraft so angestellter Berechnungen ergibt sich notwendig aus der Beeinflussung der Gleichgewichtszusammensetzungen der Gasphase durch mögliche feste Phasen, aus der vom  $P_4:O_2$ -Verhältnis abhängig zu erwartenden, bevorzugten Bildung entsprechender Phosphoroxide und aus anderen Faktoren, wie thermische Assoziation molekularer Verbindungen mit zunehmender Temperatur u.ä. Weitergehende Untersuchungen zum Herstellungsprozeß von Phosphor(III)-oxid hatten deshalb im Zusammenhang des allgemeinen Phosphoroxydationsprozesses zu stehen. Ausgehend von den bei der heißen Phosphoroxydation vorauszusetzenden hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, waren thermodynamische Berechnungen zu Gleichgewichtszuständen der Hochtemperatur-Reaktionsführung erforderlich, ebenso die experimentelle, insbesondere technologische und prozeßanalytische sowie Heterogenphasen-Untersuchungen für gezielte Prozeßaussagen im Temperaturbereich zwischen Phosphoroxydationsflamme und dem Metastabilitätsbereich der Phosphoroxide gleichermaßen von Interesse waren. Von den jetzt vorliegenden Aussagen werden im Folgenden die für den Phosphor(III)-oxidprozeß wesentlichen besonders berücksichtigt. Es muß aber bereits an dieser Stelle gesagt werden, daß für den Temperaturbereich  $< 1100\text{K}$  noch keine genügenden theoretischen Ergebnisse erzielt wurden, was im Wesentlichen auf noch unzureichenden Kenntnissen thermodynamischer Daten zu den Verdampfungsgleichgewichten der Phosphor(III/V)-oxide beruht.

## THERMODYNAMISCHE BERECHNUNGEN

Ziel der Berechnung war es, solche Temperaturfelder näherungsweise zu finden, in denen die Zielprodukte wie z.B.  $P_4O_6$  oder  $P_4O_{10}$  mit großer Wahrscheinlichkeit die wesentlichen Komponenten der betreffenden Gleichgewichtszusammensetzung darstellen. Dabei waren neben dem Phosphor-Sauerstoff-System auch die Systeme Phosphor-Sauerstoff-Kohlenmonoxid und Phosphor-Sauerstoff-Wasserstoff von Interesse. Der dazu entwickelte mathematische Formalismus berücksichtigte jeweils thermodynamische Daten von 18-21 verschiedenen möglichen Komponenten. Die bisher noch nicht ausreichende Präzision thermodynamischer Daten wie der Standardbildungsenthalpien, der Standardentropien sowie der molaren Wärmekapazitäten lassen bisher allerdings nur erste Näherungen zu. Die erhaltenen Ergebnisse sind hinsichtlich der jeweiligen Partialdrücke der betreffenden Komponenten im Gas in Abhängigkeit von der Temperatur ausgewertet.

System Phosphor-Sauerstoff

Bei einem Molverhältnis  $P_4:O_2 = 1:5$ , also bei der Zielrichtung  $P_4O_{10}$  wurden mit bereits verbesserten Funktionswerten Aussagen erhalten, die ein tieferes Verständnis des Problems zulassen (Abb.3). Ohne die bekannte Polymerisation metastabiler  $P_4O_{10}$ -Moleküle zu vernetztem Phosphor(V)-oxid bei ca. 600K zu berücksichtigen, liegt bis zu Temperaturen von 1500K praktisch nur  $P_4O_{10}$  im Gleichgewicht vor, während darüberhinaus bis ca. 3000K das Existenzgebiet des Dissoziationsproduktes  $P_2O_5$  ist. Auffallend ist die bereits

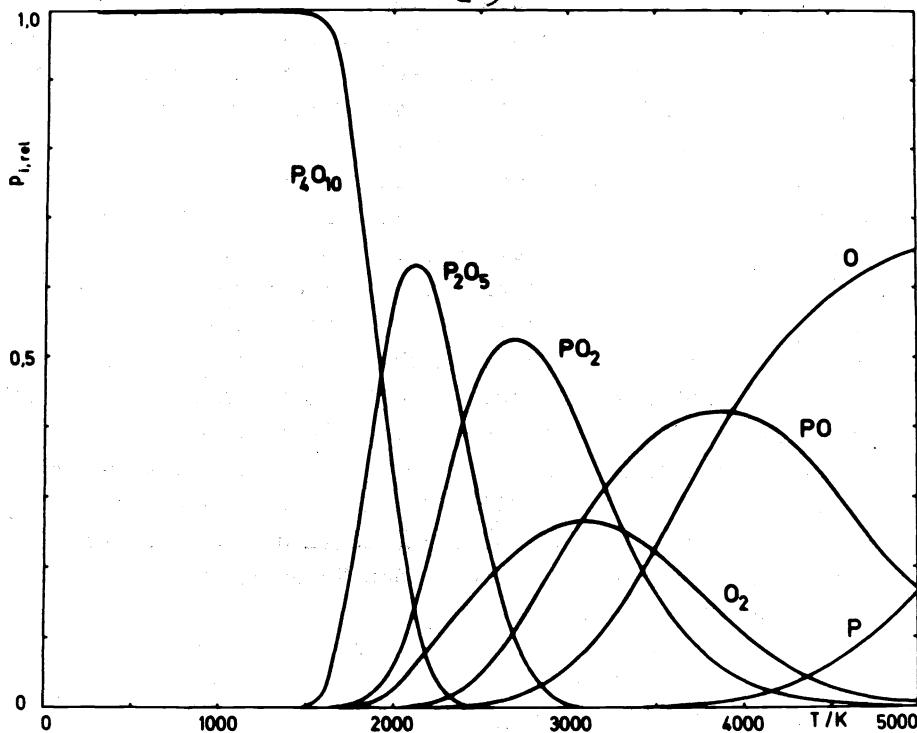


Bild 3 Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung im System P-O bei einem  $P_4:O_2$ -Verhältnis 1:5 für Normaldruck; relative Partialdrücke in Abhängigkeit der Temperatur

bei ca. 2000K einsetzende Bildung von  $\text{PO}_2$ -Fragmenten und molekularem Sauerstoff. Oberhalb 2500K liegt auch praktisch kein  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  mehr im Gleichgewicht vor und es beginnt ein breites bis über 5000K reichendes Gebiet, in dem im Wesentlichen das Fragment PO und Sauerstoffatome dominieren.

Für die technische Anwendung der Phosphoroxydation ergibt sich daraus die Schlußfolgerung, daß an ~~das~~ Strömungs- und Temperaturprofil der Flamme höchste Anforderungen zu stellen sind, da einmal eingetretene Mischungsstörungen, bei der temperaturbedingten erheblichen Viskositätserhöhung der Reaktionsgase, zu verschiedenen zusammengesetzten Produktströmen führen können, die schließlich zu bevorzugter Rekombination beispielsweise von PO und  $\text{PO}_2$  zu niederen Oxiden neben dem Zielprodukt  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  führen können.

Besonders interessant ist auch die Substruktur der Gleichgewichtszusammensetzung im analytisch nicht mehr ohne weiteres nachweisbaren Bereich (Abb.4). Unter Vernachlässigung von Fragmenten, ist mit steigender Temperatur die Ausbildung von Maxima für die anderen Phosphor-oxide ( $\text{P}_4\text{O}_6 - \text{P}_4\text{O}_{10}$ )

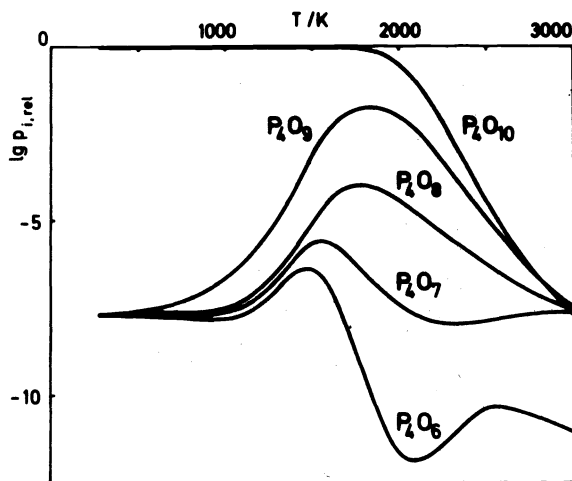


Bild 4 Gleichgewichtskonzentration der Phosphoroxide  $\text{P}_4\text{O}_6-10$  im System P-O bei einem  $\text{P}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis 1:5 für Normaldruck; log des Partialdruckes in Abhängigkeit der Temperatur

zu erkennen. Dabei verschieben sich die Existenzmaxima mit zunehmendem Oxidationsgrad des Phosphors zu höheren Temperaturen, während die Höhe der Maxima, entsprechend dem  $\text{P}_4:\text{O}_2$ -Verhältnis von 1:5, mit steigendem Oxidationsgrad der betreffenden Phosphoroxide ebenfalls erheblich zunimmt. Bei 2000K liegt  $\text{P}_4\text{O}_9$  mit ca. 1% bereits eindeutig oberhalb der analytischen Nachweisgrenze. Für den technischen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Prozeß bedeutet dies, daß bei entsprechender und allgemein auch vorhandener Quenchung der Reaktionsgase, die stets nachweisbaren Phosphor(III)-anteile, in Form von  $\text{P}_4\text{O}_9$  im technischen Phosphor(V)-oxid enthalten sein müssen. Auch hier ließe sich eine höhere Reinheit des Zielproduktes erreichen, wenn die Flammentemperaturen durch günstigere Energieabführung zu senken wären.

Aus der Verteilung der Phosphor(III/V)-oxide und dem Phosphor(III)-oxid ergibt sich unter den Bedingungen des hohen Sauerstoffangebotes bereits ein deutlicher Hinweis für den Stabilitätswachst der Phosphor(III/V)-oxide mit Zunahme des Oxydationsgrades bei steigender Temperatur, über den wir früher bereits aufgrund experimenteller Befunde berichteten (1,4). Wenn die Temperatur für die Gleichgewichtszusammensetzung einen entscheidenden Faktor darstellt, so sollte der Gesamtdruck ebenfalls Einfluß auf das betreffende System haben. Die Berechnung zeigt für das Beispiel  $P_4O_{10}$  (Abb.5), daß die thermische Dissoziation - wie zu erwarten - mit wachsendem Druck verringert wird, d.h. zu höheren Temperaturen verschoben ist.

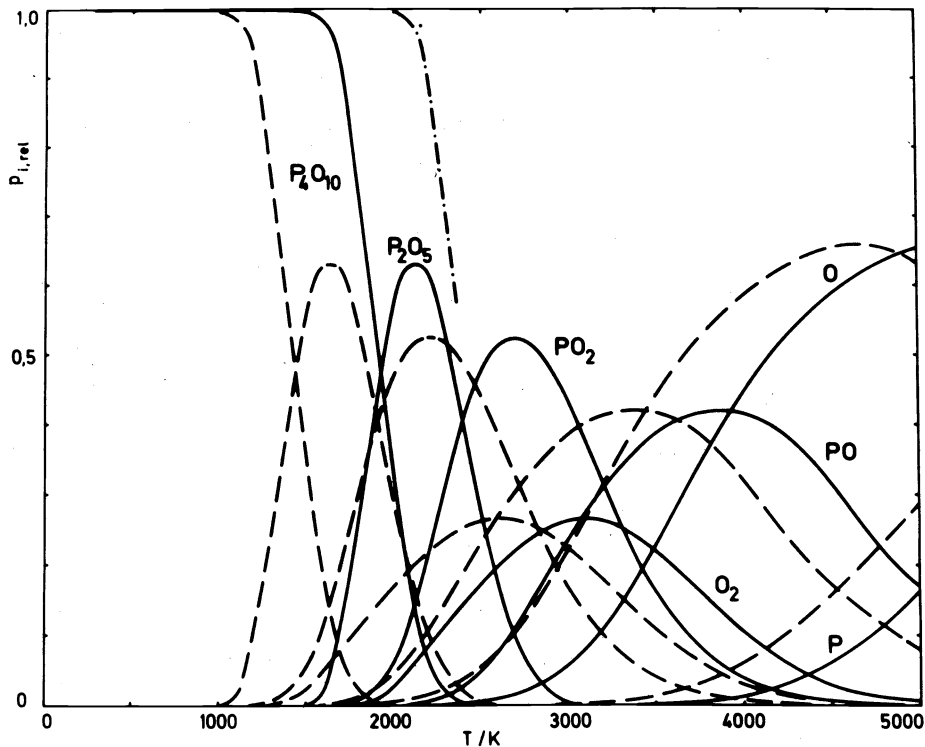


Bild 5 Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung im System P-O bei einem  $P_4:O_2$ - Verhältnis 1:5 für verschiedene Drücke;  $10^2$  Pa - - -;  $10^5$  Pa ———;  $5,1 \cdot 10^6$  Pa -·-·-; relative Partialdrücke in Abhängigkeit der Temperatur

Während bei etwa  $10^2$  Pa = 1 Torr schon bei ca. 1000K der Zerfall von  $P_4O_{10}$  beginnt, liegt bei einem Gesamtdruck von ca. 5 MePa = 50 atm noch bis ca. 2000K  $P_4O_{10}$  unzersetzt vor. Die Existenzbereiche der Fragmente, aber auch die der anderen molekularen Phosphoroxide, verschieben sich dabei analog. So sollte die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung nutzbar sein, um bei gegebener Reaktionstemperatur die thermische Dissoziation zurückzudrängen und damit die Bildungstendenz anderer Phosphoroxide zu verringern.

Da die Temperatur eines Reaktionselementes innerhalb der Gesamtflamme der Phosphoroxydation sowohl Resultierende der Reaktionsenthalpie, der durchgesetzten Molzahl und der molaren Wärmekapazitäten, als auch gleichzeitig beeinflussender Faktor der Dissoziation ist, die die Enthalpie und die Molzahl im betreffenden Reaktionselement bestimmt, stellt sich eine entsprechende Gleichgewichtstemperatur ein. D.h., daß bei höherem Druck wegen der geringeren Dissoziation auch höhere Flammentemperaturen resultieren, als bei niedrigerem Druck. Da aber nach BOLTZMANN der Anteil schnell transportierter Strahlungswärme in der 4. Potenz von der Temperatur abhängt, ist der Temperaturgradient in heißeren Flammen größer als in kälteren, bzw. es erfolgt eine schnellere Abkühlung zum Flammenrand hin, wodurch die mittlere Gleichgewichtszusammensetzung ebenfalls beeinflußt wird. Mit der zunehmenden Präzisierung der thermodynamischen Funktionswerte ist es aussichtsreich, auch zu den Gleichgewichtstemperaturen in absehbarer Zeit quantitative Aussagen zu erhalten.

In Analogie zum Phosphor-Sauerstoff-System bezogen auf  $P_4O_{10}$  wurden erste Näherungen für das Verhältnis  $P_4:O_2 = 1:3$ , also für  $P_4O_6$  als Zielprodukt bei Normaldruck berechnet (Abb.6). Danach liegen bei ca. 2000K über 95%  $P_4O_6$  vor, dessen Existenzbereich sich bis ca. 3000K ausbreitet. Phosphor-(III/V)-oxide und  $PO_2$  liegen in erster Näherung nur im Partialdruckbereich  $< 10^{-2}$  vor.

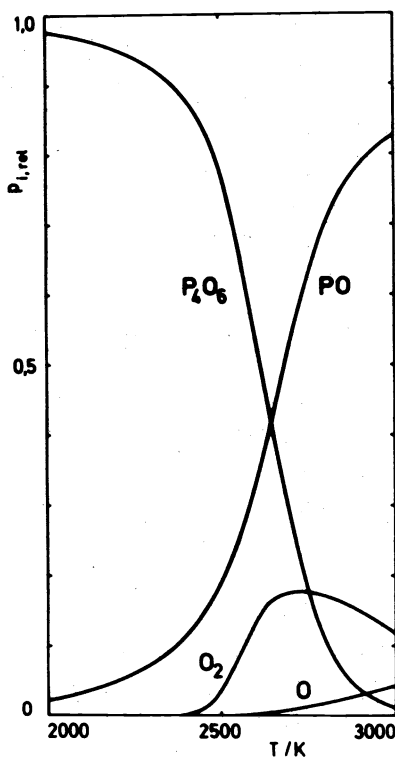


Bild 6 Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung im System P-O bei einem  $P_4:O_2$ -Verhältnis 1:3 für Normaldruck; relative Partialdrücke in Abhängigkeit der Temperatur



Wenn die Struktur der Gleichgewichtszusammensetzung auch noch zu vervollständigen ist, so läßt sich bereits aus den Ergebnissen schließen, daß die früher erhaltenen Ausbeuten an Phosphor(III)-oxid von 60-65% noch erheblich zu erhöhen sein müssen. Der Bereich unterhalb 2000K wurde bewußt nicht mit dargestellt, da hierfür präzisierte Funktionswerte von besonderer Bedeutung für die komplizierten Gleichgewichtsbedingungen zwischen Phosphor(III)-oxid, Phosphor(III/V)-oxiden und Phosphor sind.

In Übereinstimmung mit früheren und neueren experimentellen Befunden ergab jedoch die Gleichgewichtsberechnung für den Bereich unter 1500K bei Normaldruck zu gunsten der Phosphor(III/V)-oxide und von Phosphor erheblich abnimmt.

Für die Reaktionsführung bedeuten die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen für  $P_4O_6$ , daß durch "einfrieren" des Gleichgewichtes bei 2000K praktisch reines Phosphor(III)-oxid erhaltbar sein müßte. Unter Berücksichtigung endlicher Reaktionszeiten sollten auch noch die aus der Flamme austretenden Reaktionsprodukte weitestgehend aus Phosphor(III)-oxid bestehen. Daß dies tatsächlich so ist, zeigte sich bei Testversuchen unter praktisch idealen Bedingungen durch Abschreckung des Reaktionsproduktenstromes, der mit 1300-1500K aus einer mittels einer Mischdüse erzeugten Phosphoroxydationsflamme austritt. Bei einem Verhältnis  $P_4:O_2 = 1:3$  ergibt die Quenchung mit kaltem Stickstoff bis zu 95 % Phosphor(III)-oxid. Die Quenchung mit überschüssigem Sattedampf führt dagegen zu Phosphorigsäure mit 90-95% P(III) bezogen auf  $P_{ges}$ . Es ist jedoch zu betonen, daß die technische Realisierung der Reaktionsführung notwendigerweise auch die restlichen Nebenprodukte zu berücksichtigen hat, die beim Zielprodukt Phosphor(III)-oxid aus Phosphor(III/V)-oxiden, Phosphor und Phosphorsuboxiden bestehen. Da diese Produkte höhere Solidisationstemperaturen aufweisen als Phosphor(III)-oxid, muß deren unbeeinflusstes Abscheiden auf kälteren Wänden der Reaktoren verhindert werden, um ein daraus resultierendes Zuwachsen zu vermeiden. Dieses Problem kann jedoch im Prinzip als gelöst angesehen werden.

#### System Phosphor-Sauerstoff-Kohlenmonoxid

Aufgrund von Hinweisen in der Literatur (7) soll der Zusatz von Kohlenmonoxid einen günstigen Einfluß bei der Phosphoroxydation für das Zielprodukt  $P_4O_6$  haben. Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzungen für das Verhältnis  $P_4:O_2:CO = 1:5:4$ , also hinsichtlich der Zielprodukte  $P_4O_6$  und  $CO_2$ , zeigt in erster Näherung (Abb.7), bei ca. 2000K praktisch nur das Vorliegen von  $P_4O_6$  und  $CO_2$  im Gleichgewicht.

Oberhalb 2000K liegt eine Vielzahl von Komponenten vor, von denen nur die Wesentlichsten hier berücksichtigt wurden. Für den Bereich unterhalb 2000K gilt das bereits beim P-O-System für  $P_4O_6$  ausgeführte bezüglich weiterer Präzisierung. Es scheint allerdings, daß der Existenzbereich für  $P_4O_6$  in wesentlich niedrigere Temperaturen durch Anwesenheit von Kohlenmonoxid gegenüber dem reinen Phosphor-Sauerstoff-System hineinreicht. Entsprechend den experimentellen Befunden von EMMETT und SCHULTZ (8), daß  $P_4O_6$  durch  $CO_2$  zu Phosphor(III/V)-oxiden bzw. Phosphor(V)-oxid zu oxidieren ist, ergeben auch die thermodynamischen Berechnungen mit den betreffenden  $P_4:O_2:CO$ -Verhältnissen analoge Ergebnisse für die jeweiligen Zielprodukte.

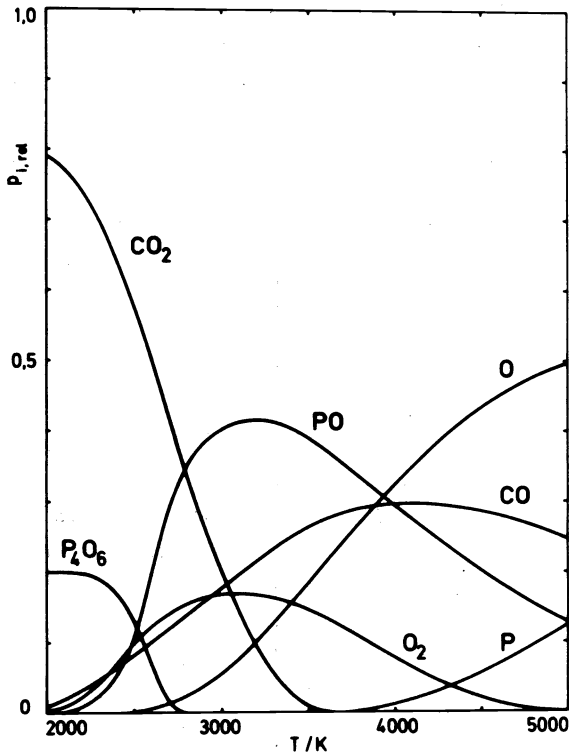


Bild 7 Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung im System P-O-CO bei einem  $P_4:O_2:CO$ -Verhältnis 1:5:4 für Normaldruck; relative Partialdrücke in Abhängigkeit der Temperatur

#### System Phosphor-Sauerstoff-Wasserstoff

Eine erste Näherung für das Verhältnis  $P_4:O_2:H_2 = 1:5:4$ , also wieder mit der Zielrichtung  $P_4O_6$ , ergibt (Abb.8), daß bei ca. 2000K praktisch nur  $P_4O_6$  und Wasser im Gleichgewicht vorliegen. Da in diesem System eine Reihe zusätzlicher Komponenten, wie Phosphorwasserstoffe und Phosphorsäuren bei der Berechnung noch nicht berücksichtigt werden konnten, ergab sich für den Bereich unterhalb ca. 1800K mit den verwendeten Funktionswerten bisher ein hier nicht gezeigtes, nur wenig verwertbares und experimentellen Beobachtungen widersprechendes Bild. Bemerkenswert ist ein - wenn auch sehr eng begrenzter - Temperaturbereich, in dem die reinen Zielprodukte vorliegen.

Testuntersuchungen, bei denen Phosphor, Sauerstoff und Wasserstoff an einer Mischdüse umgesetzt wurden, ergaben durch Abschrecken der Flammengase mit Satttdampf Phosphorige Säure mit 70-80% P(III) bezogen auf  $P_{ges.}$ .

Insgesamt zeigen die angeführten thermodynamischen Berechnungen zu Phosphoroxydationsprozessen, daß es trotz der Kompliziertheit und Vielfalt der betrachteten Systeme jeweils bevorzugte Temperaturbereiche gibt, in denen praktisch ausschließlich die betreffenden Zielprodukte entsprechend dem  $P_4:O_2$ -Verhältnis vorliegen. Bei Normaldruck liegen diese Bereiche zwischen 1500 und 2200K. Bei den durch die stark exoenergetischen Reaktionen autotherm erzeugten hohen Temperaturen sind keine zusätzlichen Aktivierungsenergien erforderlich. Damit laufen die Reaktionen mit hoher, aber dennoch

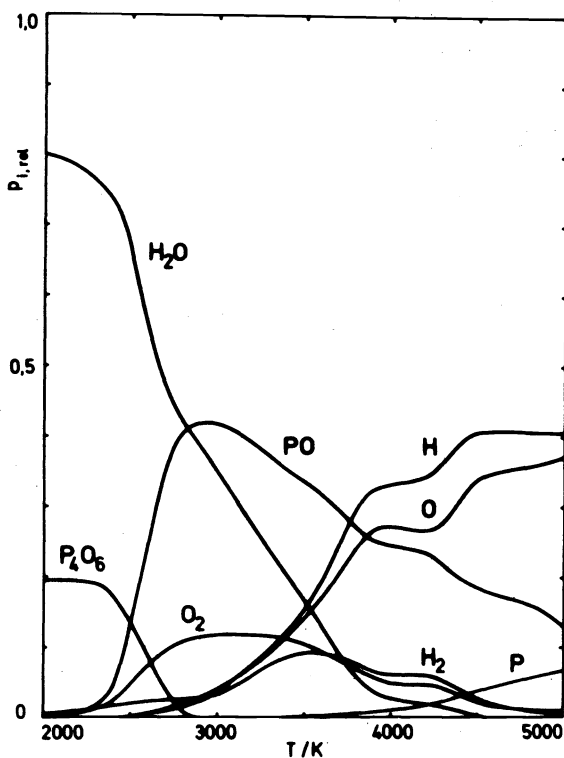


Bild 8 Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung im System P-O-H bei einem  $P_4:O_2:H_2$ -Verhältnis 1:5:4 für Normaldruck; relative Partialdrücke in Abhängigkeit der Temperatur

aber dennoch endlicher Geschwindigkeit ab. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen mit abnehmender Temperatur unterhalb ca. 1500K aber soweit ab, daß es experimentell durch geeignete Quenchung gelingt, die Gleichgewichtszusammensetzung praktisch unverändert einzufrieren. Dieser Effekt bei der Phosphoroxidation ist dem Plasma-Ethin-Prozeß analog.

#### PROZESSUNTERSUCHUNGEN

Wenn der Plasma-Ethin-Prozeß in gewisser Hinsicht den Phosphoroxid-Prozessen analog ist, so besteht doch ein wesentlicher Unterschied in der Möglichkeit zur Ausbildung verschiedener fester Phasen und nicht vergleichbarer thermisch bedingter Umwandlungen der Phosphoroxide in den verschiedenen Oxydationszahlen des Phosphors.

Durch die Verwendung der Massenspektrometrie ist es möglich, die verschiedenen molekularen Phosphoroxide sowohl eindeutig in sublimierbaren Feststoffen als auch in der Gasphase quantitativ zu identifizieren. Mittels eines Quadrupolgerätes des Typs FINNIGAN Modell 400, das sich durch leichte Anpaßbarkeit an Versuchsanlagen und einfache Bedienung günstig eignet, waren auch Untersuchungen am dynamischen Phosphoroxidationsprozeß möglich. Da insbesondere die Stabilisierung der Reaktionsprodukte in Zusammenhang mit der Energieabführung interessant ist, soll auf Probleme eingegangen

werden, die mit den Reaktionsprodukten nach ihrem Austritt aus der Phosphoroxydationsflamme zusammenhängen.

#### Identifizierung und Gehaltsbestimmung

Die Identifizierung von molekularen Phosphoroxiden gelingt massenspektrometrisch anhand der Moleküllionenpeaks (Abb.9) und kann auch mittels charakteristischer Fragmente erfolgen. Um aus dem Verhältnis der Peakintensitäten der Moleküllionen verschiedener Phosphoroxide das Verhältnis der Partialdrucke zu ermitteln, sind entsprechende Kalibrierungsfaktoren zu verwenden.

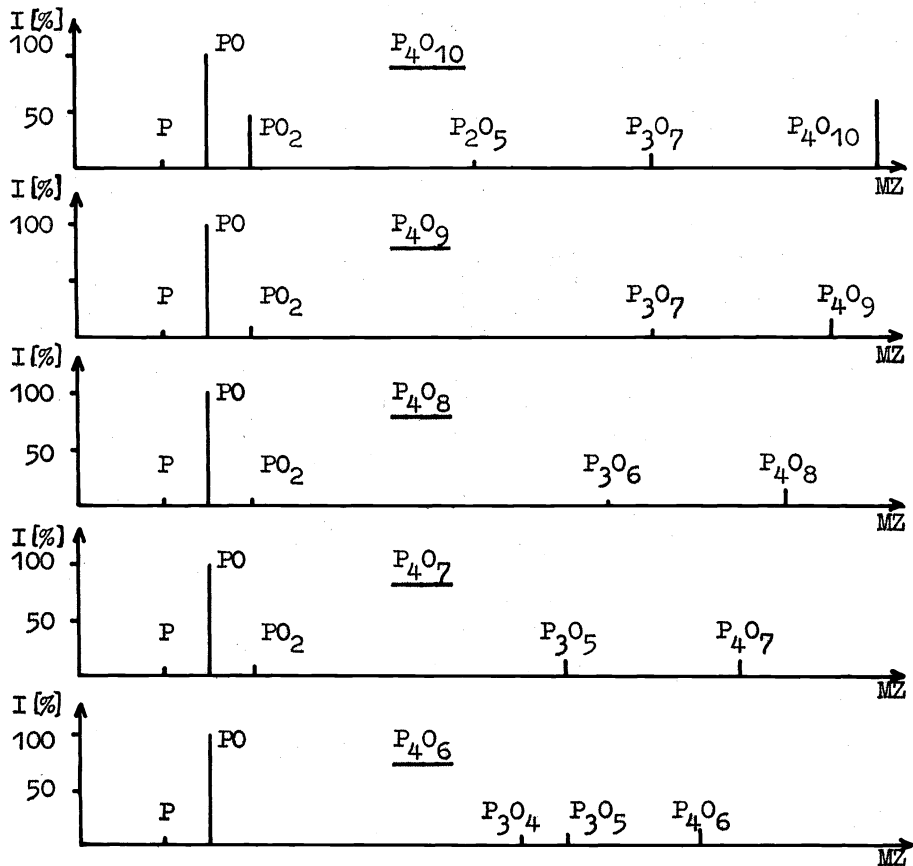


Bild 9 Massenspektren der molekularen Phosphoroxide  
 $P_4O_n$  (6-10 = n); Quadrupolmassenspektrometer Typ FINNIGAN 400;  
 Elektronenstoßionisation, Anregungsenergie 70eV

Unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. bei 70eV Anregungsenergie, haben diese Faktoren für fast alle Komponenten nahezu einen Wert von 1, sodaß bei vielen Gemischen der Anteil der Einzelkomponenten sofort ohne Umrechnung ablesbar ist.

Bei den hier dargestellten Spektren stellt das unspezifische Fragment  $PO$  jeweils den intensivsten Peak dar. Kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen durch die Abwesenheit des sehr intensiven Molekülionenpeaks von  $P_4O_{10}$  das Vorliegen dieses Oxids ausgeschlossen werden, so zeigen die Fragmente  $P_3O_7$ ,  $P_3O_6$  und  $P_3O_4$  neben den betreffenden Molekülionenpeaks ebenfalls das Vorliegen von  $P_4O_9$ ,  $P_4O_8$  bzw.  $P_4O_6$  an. Der Fragmentpeak von  $P_3O_5$  ist sowohl für  $P_4O_7$  als auch für  $P_4O_6$  charakteristisch. Dagegen tritt nur beim  $P_4O_6$  kein Fragment  $PO_2$  auf.

Durch Anwendung der massenspektrometrischen Analyse ist es beispielsweise möglich, die Zusammensetzung kristalliner Phosphor(III/V)-oxide sowie deren Gemische mit Phosphor(V)-oxid bzw. Phosphor(III)-oxid qualitativ und bei Phosphor(III/V)-oxidgemischen auch quantitativ zu bestimmen, was mit unseren bisherigen Methoden nur bezüglich der Bruttozusammensetzung und bei reinen Mischkristallphasen der Phosphor(III/V)-oxide gelang.

Die Gehaltsbestimmung der molekularen Phosphoroxide in der Gasphase gelingt unter Anwendung eines inneren Standards als Bezug für das System. Dafür eignen sich inerte Gase wie z.B. Stickstoff oder Argon. Da die Phosphoroxydationsprozesse im allgemeinen mit Luft, bzw. wie beim  $P_4O_6$ -Prozeß mit Sauerstoff angereicherter Luft betrieben werden, ist der innere Standard systemimmanent und genügend genau dimensionierbar. Die Kalibrierung des Gehaltes an  $P_4O_6$ -Dampf als Bezugsgröße für die molekularen Phosphoroxide im Gemisch mit Stickstoff (Abb. 10) zeigt eine lineare Abhängigkeit des Verhältnisses der Intensitäten der Molekülionenpeaks  $N_2/P_4O_6$  vom entsprechenden molaren Mischungsverhältnis. Da die Steigung der Geraden von der

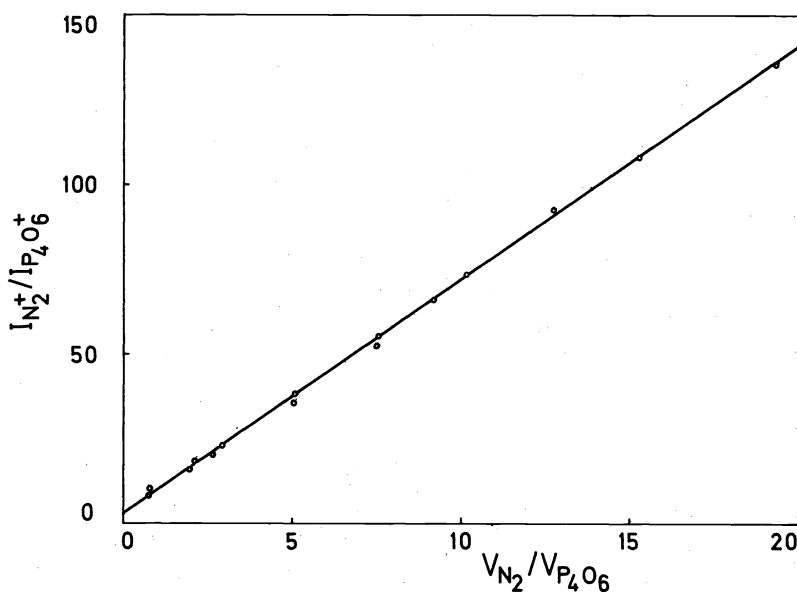


Bild 10 Kalibrierung zur Bestimmung des  $P_4O_6$ -Gehaltes im Gasstrom mit Stickstoff als inneren Standard; Anregungsenergie 70eV; Intensitätsverhältnis der Molekülionenpeaks in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses

Anregungsenergie abhängt, und die die Abhängigkeiten dafür ebenfalls vorliegen, kann der Meßfehler durch problembezogene Anwendung entsprechender Anregungsenergien für alle Konzentrationsbereiche praktisch konstant auf  $\pm 3\%$  gehalten werden. Durch Anschluß eines Kanalprogrammgebers für bestimmte Massenzahlen und eines entsprechenden Rechners sind unmittelbar digitale Werte für die Zusammensetzung der Reaktionsgase in statischen und dynamischen Systemen erhältlich.

#### Dampfdruckverhalten von Phosphor(III/V)-oxiden

Im Temperaturbereich zwischen 400 und 1000K, in denen bereits feste Phasen von Phosphor(III/V)-oxiden, Phosphorsuboxiden und  $P_x$  sowie flüssige Phasen von  $P_4O_6$  und  $P_4$  neben der Gasphase gebildet werden können, beeinflußt die damit zusammenhängende, stoffabhängige Veränderung des betreffenden Partialdruckes notwendig die Gleichgewichtszusammensetzung der Gasphase. Wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeiten exponentiell abnehmen, sodaß unterhalb 400K technisch konventionelle Verweilzeiten praktisch nicht mehr zur Zersetzung der metastabilen Phosphoroxydationsprodukte führen, so sind Kenntnisse über Gleichgewichtszustände der Gasphase des darüberliegenden Temperaturbereiches für reaktionstechnische Aussagen von Bedeutung. Wie schon im Vorhergehenden dargestellt, reichen die erhaltenen Ergebnisse aus der Untersuchung von Verdampfungsgleichgewichten der Phosphor(III/V)-oxide aber noch nicht für thermodynamische Berechnungen zur Gleichgewichtsstruktur im Bereich bis 1000K aus. Dennoch soll an dieser Stelle auf einige, bei den Untersuchungen erhaltene Ergebnisse und deren Konsequenzen auf die Prozeßführung eingegangen werden.

Das bei 296K schmelzende und bei 449K siedende Phosphor(III)-oxid nimmt bezüglich seines Dampfdruckverhaltens gegenüber den anderen Phosphoroxiden eine Sonderstellung ein. Die Phosphor(III/V)-oxide sind dagegen eher mit dem molekularen Phosphor(V)-oxid,  $P_4O_{10}$ , vergleichbar, für das thermodynamische Daten zur Verdampfungscharakteristik ebenso wie für das Phosphor(III)-oxid vorliegen. Mit Phosphor(III)-oxid sind die Phosphor(III/V)-oxide dagegen hinsichtlich der geringen thermodynamischen Stabilität ihrer Phosphor(III)-Anteile vergleichbar.

Phosphor(III/V)-oxid-Mischkristalle zeigen, offensichtlich unabhängig von ihrer mittleren Zusammensetzung, ein charakteristisches Dampfdruckverhalten, das am Beispiel eines mischkristallinen Produktes der Zusammensetzung  $P_4O_{8,77}$  gezeigt werden soll (Abb. 11). Für  $\log p$  gegen  $1/T$  ergeben sich zwei deutlich unterschiedliche Bereiche, von denen der untere in erster Näherung ebenfalls linearisiert wurde, obwohl die Meßpunkte auch einen asymptotischen Übergang in den oberen linearen Bereich zuließen. Der Schnittpunkt der Geraden bei ca. 620K stimmt mit der Bildungstemperatur des betreffenden Phosphor(III/V)-oxides aus der thermischen Zersetzung von  $P_4O_6$  bzw.  $P_4O_7$  oder  $P_4O_8$  oder aus der Reduktion von Phosphor(V)-oxid mit Phosphor überein. Da auch die Reinigung des Produktes durch Sublimation bei dieser Temperatur erfolgte, entspricht die Temperatur auch dem "Grenzwert" für seine mehrstündige thermische Belastbarkeit. Hierbei ist der Begriff "Grenzwert" oder "Grenztemperatur" im präparativen und nicht im thermodynamischen Sinne angewandt, da die bei relativ niedrigen Temperaturen erfolgende, als thermische Zersetzung erscheinende, Gleichgewichtseinstellung

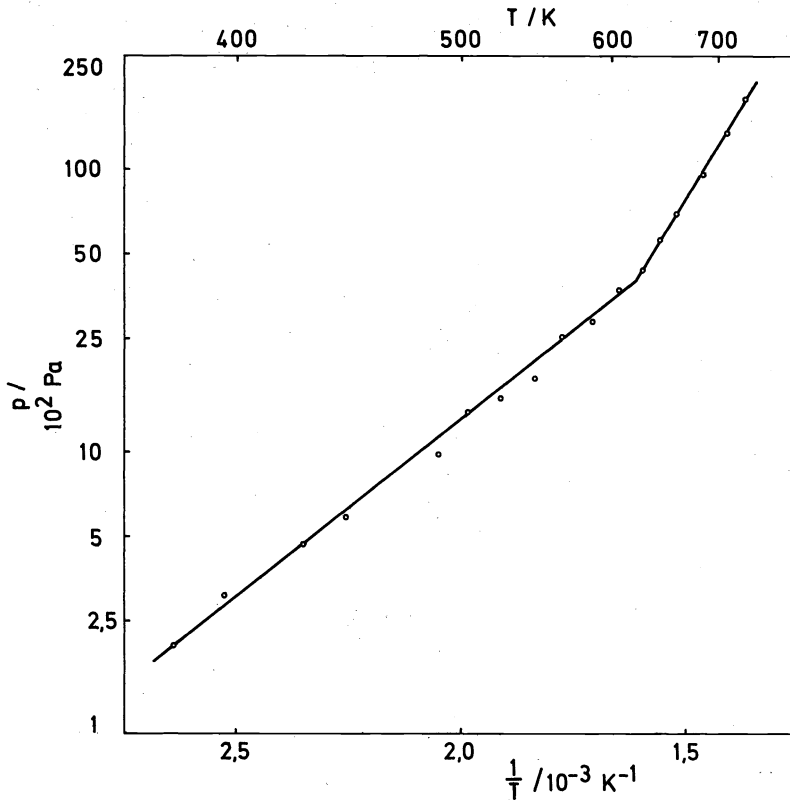


Bild 11 Dampfdruckkurve eines Phosphor(III/V)-oxides der mittleren Zusammensetzung  $P_4O_{8,77}$

nur sehr langsam verläuft. Daß diese aber auch meßbar ist, zeigt sich nachfolgend.

Im ersten Teil des im  $\log p = f(1/T)$ -Diagramm linearisiert dargestellten unteren Bereich enthält die Dampfphase nur  $P_4O_8$  und  $P_4O_9$ -Moleküle und zwar im gleichen Verhältnis wie in der festen Phase. Im Rahmen der Meßzeit stellt sich ein praktisch unbeeinflusstes Verdampfungsgleichgewicht ein. Mit Annäherung an die "Grenztemperatur" sind geringe Anteile  $P_4O_7$ - und  $P_4$ -Moleküle in der Dampfphase, Anzeichen für bereits einsetzende substanzielle Veränderungen, nachzuweisen. Gleichzeitig färbt sich die feste Phase leicht rötlich-braun. Warum hierbei  $P_4O_7$ -Moleküle gebildet werden, die ursprünglich nicht im Mischkristall vorhanden waren, wird später gezeigt.

Oberhalb der "Grenztemperatur" für das demonstrierte Beispiel-Produkt, steigt zunehmend mit der Temperatur in der Dampfphase der Anteil von  $P_4O_9$ - und  $P_4$ -Molekülen, während der Anteil von  $P_4O_8$ -Molekülen abnimmt,  $P_4O_7$ -Moleküle nur in geringem Maße nachgebildet werden, aber nunmehr auch  $P_4O_{10}$ -Moleküle ansteigend nachweisbar sind. Auch unter der Voraussetzung, daß der durch Disproportionierung entstandene Phosphor im betrachteten Temperaturbereich vollständig in der Dampfphase vorliegt, ist der nach

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T$$

(1)

berechnete Dampfdruckzuwachs durch den Phosphor gegenüber dem Gesamtdruck-

Anstieg praktisch vernachlässigbar. Übereinstimmend mit den substanziellen Veränderungen, ist das Verdampfungsdiagramm - bis auf den ersten Teil des unteren Bereiches - nur mit positivem Temperaturgradienten und bei analog zusammengesetzten Phosphor(III/V)-oxiden reproduzierbar, aber letztendlich irreversibel. Mit steigendem  $P_4:O_2$ -Verhältnis in der Zusammensetzung der Phosphor(III/V)-oxid-Mischkristalle wird der untere Bereich der Diagramme mit Verringerung der "Grenztemperatur" kleiner, ohne daß sich der obere Bereich wesentlich zu verändern scheint.

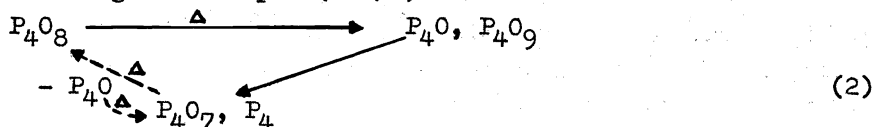
Im dargestellten Beispiel des Dampfdruckverhaltens eines Phosphor(III/V)-oxides weisen alle bisherigen Beobachtungen darauf hin, daß die  $P_4O_9$ -Moleküle als die wesentlichen Inhaltstoffe der Dampfphase das Dampfdruckverhalten bestimmen und auch mit einer festen, rekristallisierenden  $P_4O_9$ -Phase in Gleichgewicht treten. Da es bisher noch nicht gelang, reines  $P_4O_9$  darzustellen, steht der Beweis dafür allerdings noch aus, doch steht o.a. Deutung mit anderen Beobachtungen bei Sublimation-/Desublimationsvorgängen von Phosphor(III/V)-oxiden im Einklang.

Unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse, Beobachtungen und Schlußfolgerungen ergibt sich für die Phosphor(III/V)-oxide als wirksame Prozeßgröße durch Extrapolation eine formale Sublimationstemperatur  $T_g$  von ca. 900K und eine formale Sublimationsenthalpie  $\Delta_g H$  von ca. 50 kJ/mol. Für den Sublimationsprozeß, den Übergang von der festen in die Dampfphase ist praktisch nur die Temperatur wegen der substanziellen Veränderungen für den Ablösungsvorgang von Reaktorwänden von Interesse. Dagegen ist ein mit wesentlich größeren Stoffübergangszahlen, d.h. ohne substanzielle Veränderungen, verlaufender Desublimationsprozeß aus der Gasphase bei der Abscheidung auf kälteren Reaktorwänden durch die angeführten Temperatur- und Enthalpiewerte recht gut zu charakterisieren.

Mit großer Geschwindigkeit, ohne thermische Zersetzung ablaufende Desublimationsprozesse von gemischten Phosphor(III/V)-oxiden werden besser durch die betreffenden thermodynamischen Daten charakterisiert, die sich aus den unteren Diagramm-Bereichen für die entsprechenden Phosphor(III/V)-oxide ergeben. Dabei haben extrapolierbare Sublimationstemperaturen von ca. 2000K selbstverständlich fiktiven Charakter.

Die bisher bei allen thermischen Zersetzungsreaktionen von Phosphor(III)- bzw. Phosphor(III/V)-oxiden unterhalb 650K beobachtete und oberhalb 750K zwischenzeitlich beobachtete Bildung von Phosphorsuboxiden der annähernden Zusammensetzung  $P_4O$  spielt für den Disproportionierungsprozeß offensichtlich eine nicht unbedeutende Rolle.

Wir berichteten schon früher darüber (3,9), daß sich die polymeren Phosphorsuboxide zwischen 650 und 750K zu molekularen Phosphoroxiden und Phosphor zersetzen. Jetzt vorliegende differenziertere Analysen der Dampfphase über sich zersetzendem Phosphorsuboxid und die Isolierung stark  $P_4O_7$ -haltiger Mischkristalle durch Abschrecken der Dampfphase gestatten, unter Berücksichtigung auch anderer Ergebnisse, folgende Reaktionsfolge für die thermische Zersetzung von Phosphor(III/V)-oxiden abzuleiten:





Zersetzt sich beispielsweise  $P_4O_8$  unterhalb 650K zu  $P_4O_9$  und  $P_4O$ , so zerfällt  $P_4O$  oberhalb 650K zu  $P_4O_7$  und  $P_4$ . Da sich  $P_4O_7$  bei dieser Temperatur schnell wieder zersetzt, bilden sich über  $P_4O_8$  letztendlich  $P_4O_9$  und  $P_4$ . Im abgeschlossenen System ist bei diesem Reaktionsablauf die thermische Zersetzung zu  $P_4O_{10}$  und  $P_4$  stark zurückgedrängt.

Insgesamt zeigen die bisherigen Untersuchungsergebnisse zum Dampfdruckverhalten von Phosphor(III/V)-oxiden deren möglichen großen Einfluß auf die Technologie von Phosphoroxydationsprozessen. Insbesondere sind die Zusammenhänge der thermischen Instabilität, der thermodynamischen Faktoren, bei früher üblichen Verfahrensweisen zur Gewinnung von ~~Niederwertigen~~ Phosphoroxiden für die niedrigen Ausbeuten ausschlaggebend.

### Prozeßführung

Die Ergebnisse thermodynamischer Berechnungen und Untersuchungen, die sich im Wesentlichen mit Gleichgewichtszuständen befaßten, zeigen :

1. Für die molekularen Phosphoroxide  $P_4O_{6-10}$  gibt es im Hochtemperaturgebiet bevorzugte Existenzbereiche, in denen die Höhe der möglichen Maxima vor allem vom  $P_4:O_2$ -Verhältnis abhängt, während die Temperaturbereiche für die Maxima vom Gesamtdruck beeinflußt werden.
2. Im adiabatischen, autothermen Phosphoroxydationsprozeß stellt sich eine Gleichgewichtstemperatur der Flamme ein, die oberhalb der Temperatur der Existenzmaxima der molekularen Phosphoroxide liegt, sodaß beim Einfrieren des Gleichgewichtszustandes ungezielte Rekombinationen von Fragmenten zu einem größeren Endproduktespektrum führen können.
3. In Temperaturbereichen, die unterhalb derer für die betreffenden Existenzmaxima liegen, dominieren im Gleichgewicht - auch bei großen  $P_4:O_2$ -Verhältnissen -  $P_4O_9$  bzw.  $P_4O_{10}$  und  $P_4$ .
4. Phosphor(III/V)-oxide sind allgemein nicht durch reversible Sublimation/Desublimation zu charakterisieren, sodaß für beide Vorgänge, den Aktivierungsenergien und unterschiedlichen Verdampfungsenthalpien entsprechende, unterschiedliche Energiebeiträge erforderlich sind. Extrapolierte Werte sind zur Kennzeichnung von Desublimationstemperaturen von Bedeutung.

Unter Einbeziehung kinetischer und Hydrodynamischer Untersuchungen - insbesondere den Energie- und Stoffübergang betreffend, ergeben sich für die Prozeßführung der Phosphoroxydation folgende Merkmale:

1. Gute Mischung der Reaktanten Phosphor und Reaktionsgas vorausgesetzt, werden aus der Flamme durch geeignete Reaktorkonstruktionen 50-80% der Reaktionsenergie praktisch im statu-nascendi abgeführt. Damit wird der dem betreffenden Druck und dem  $P_4:O_2$ -Verhältnis entsprechende Temperaturbereich für das Existenzmaximum näherungsweise erreicht. Hierbei können die Reaktionszeiten vernachlässigbar klein angesetzt werden.
2. Abschreckung des aus der Flamme austretenden Reaktionsproduktstromes, beispielsweise durch Konvektion, z.T. auch unter gleichzeitiger Nutzung von Verdampfungswärme, auf Temperaturen, die eine unkontrollierte und ungezielte Solidisation von Reaktionsprodukten ausschließt.

3. Volumensolidisation der abhängig von den Prozessparametern gebildeten und unter Prozeßbedingungen festen Reaktionsprodukte sowie Kondensation möglicher flüssiger Produkte - wie  $P_4O_6$  - und geeignete getrennte Austragung.

Unter Berücksichtigung entsprechender reaktionstechnischer Faktoren sowie der Dimensionierung und Kopplung von Prozeßstufen gelingt es so, früher bestehende Nachteile zu vermeiden und den Phosphor(III)-oxid-Prozeß kontinuierlich mit technisch interessanten Ausbeuten zu realisieren.

Neben den Autoren haben an den Untersuchungen wesentlichen Anteil die Herren Dr. Ewert, Kand. Nauk. W.S. Schipowskow, DC G. Kubsch und DC J. Fabig. Für die Bereitstellung des mathematischen Formalismus zu thermodynamischen Berechnungen sind wir Herrn M.M. Tennenbaum zu Dank verpflichtet. Insbesondere bedanken wir uns auch für Informationen und Unterstützungen zu einigen experimentellen Problemen bei Fr. Dr. M. Löper und den Herren Dr. U. Schülke, Dr. P. Neumann, Dr. E. Feike und Dr. W. Eiserbeck vom Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR.

Dem VEB Stickstoffwerk PIESTERITZ, Stammbetrieb im Kombinat AGROCHEMIE, haben wir für großzügige Unterstützung zu danken.

#### LITERATUR

1. D. Heinz, *J. pure appl. Chem.* **44**, 141-172 (1975)
2. DDR-Patent Nr. 108755 von E. Feike, D. Heinz, R. Kurze, M. Oertel, D. Radeck, H. Richter (1974)
3. D. Heinz, *Z. anorg. allg. Chem.* **347**, 167-174 (1966)
4. D. Heinz, *Z. anorg. allg. Chem.* **336**, 137-155 (1965)
5. W.B. Gruschko, Thermodynamische Eigenschaften individueller Stoffe, Moskau (1962) Akademie-Verlag
6. I. Barin, O. Knacke, Thermodynamische Eigenschaften anorganischer Stoffe, Berlin (1973) Springer-Verlag
7. Fr.P. 1531913 v. P.F. Pflaumer, T.S. Roberts, D.D. Whyte (1968)
8. P.H. Emmett, J.F. Schultz, *Ind. engng. Chem.* **31**, 105 (1939)
9. D. Heinz, J. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem.* **378**, 37-48 (1970)