

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 117 239

Int. Cl. C 01 b 25/12

Kl. 12 i-25/12

Patentsøknad nr. 169.120

Inngitt 20. VII 1967

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 21. VII 1969

Prioritet begjært fra: 20. VII-66, USA nr. 566482

The Procter & Gamble Company, 301 East Sixth Street, Cincinnati, Ohio, USA.

Oppfinnere: Phillip Floyd Pflaumer, 4510 Raeann Drive, Cincinnati, Ohio,
David Denzil Whyte, 319 Circlewood Lane, Cincinnati, Ohio,
Thomas Sturm Roberts, 11548 Inhoff Court, Cincinnati, Ohio, USA.

Fullmektig: Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

Fremgangsmåte for fremstilling av et produkt som hovedsakelig inneholder anhydrider av treverdig fosfor.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av et produkt som i det vesentlige inneholder anhydrider av treverdig fosfor. Forbindelser inneholdende treverdig fosfor har det hittil vært vanskelig å fremstille, slik som fosfortrioksyd P_4O_6 .

Fosfortrioksyd P_4O_6 , f. eks., har tidligere ikke vært fremstilt i kommersiell målestokk. En kjent laboratoriemetode ved forbrenning av fosfor er den som er beskrevet av Wolf og Schmager i Berichte 62 (1), 771-786 (1929). Utbyttet av fosfortrioksyd oppnådd ved denne metode overskrider sjelden ca. 50 pst. og er vanligvis vesentlig mindre enn denne mengde. De resterende 50 pst. og mer består av produkter som P_4O_{10} , rødt fosfor og lignende. Den foreliggende fremgangsmåte muliggjør helt uventet betydelig høyere utbytter på basis av fosforutgangsmaterialet og representerer således en verdifull forbedring og fremskritt på området.

Fremstillingen av forbindelser inneholdende treverdig fosfor er delvis vanskeliggjort ved fosforatomets komplekse natur, idet det kan ha forskjellige valenser varierende fra -3 (som i fosfin PH_3) til $+5$ (som i fosforpentoksyd P_2O_5), pyrofosforsyre $H_4P_2O_7$, fosfatsalter M_3PO_4 , og metafosfatsalter MPO_3). Det er kjent mange forbindelser inneholdende fosfor med valenser mellom -3 og $+5$, slik som f. eks. fosformonoksyd P_2O , fosfortrioksyd P_4O_6 , fosfittsalter M_3PO_3 , fosfortetraoksyd P_2O_4 , underfosforsyre $H_4P_2O_6$, og lignende.

I enhver gitt reaksjon som innbefatter fosfor, må det derfor sørges for at det oppnås de riktige reaksjonsbetingelser som favoriserer fremstillingen av den ønskede forbindelse.

Det har vært spesielt vanskelig å fremstille kjemiske forbindelser inneholdende treverdig fosfor på grunn av tendensen hos slike forbindelser, som befinner seg i fosforets midlere va-

lensspektrum, til å disproporsjonere til andre høyere eller lavere valensforbindelser. Dette kan kanskje best erkjennes ut fra den kjensgjerning, som ovenfor nevnt, at fosfortrioksyd P_4O_6 ikke tidligere har vært fremstilt i kommersiell målestokk.

Det er nå i henhold til oppfinnelsen funnet at et produkt som i det vesentlige inneholder anhydrider av treverdig fosfor, kan fremstilles ved en fremgangsmåte hvorunder elementært fosfor omsettes med oksygen og minst ett karbonoksyd ved en temperatur på fra 1500—5000°C inntil i det vesentlige fullstendig kjemisk likevekt er oppnådd, hvorpå produktet eventuelt bråkjøles. Andre trekk ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene og den følgende fremstilling. Med uttrykket «i det vesentlige fullstendig kjemisk likevekt» menes det her at det oppnås et reaksjonsprodukt i hvilket mer enn 50 pst. av fosforet er tilstede som treverdig fosfor, og fortrinnsvis mer enn 70 pst. er tilstede som treverdig fosfor. Som sådant omfatter reaksjonsproduktet i det vesentlige anhydrider av treverdig fosfor.

Kjemisk likevekt, som ovenfor definert, kan i henhold til oppfinnelsen oppnås innenfor en reaksjonstid så kort som et millisekund eller mindre på grunn av den intense omsetningshastighet og avhengig av reaksjonsvarmen. Mer vanlig oppnås kjemisk likevekt innen ca. 50 millisekunder under vanlige operasjonsbetingelser. Reaksjonens varighet avhenger av de spesielt anvendte reaktanter og reaksjonsbetingelser. I denne sammenheng kan det fastslås at reaksjonen for å nå likevekt krever fra omkring ett millisekund opp til omkring ett sekund, og fortrinnsvis fra omkring 5 millisekunder opp til omkring 50 millisekunder. Så snart kjemisk likevekt er oppnådd, kan reaksjonen holdes gående på det ubestemte, forutsatt bare at temperaturen opprettholdes i overkant av omkring 1500°C. Reaksjonen er ytterst eksoterm og hurtig. Av den grunn krever ikke reaksjonen noen ytre varmekilde eller foroppvarmingstrinn. Reaksjonen starter ved kontakt mellom reaktantene. Om ønsket, kan imidlertid reaktantene, spesielt det elementære fosfor, foroppvarmes til entemperatur i området fra omkring 200°C til omkring 400°C, og fortrinnsvis fra omkring 250°C til omkring 375°C før de mates til reaksjonssonen. Det elementære fosfor og oksyngengassen reagerer så voldsomt at antennelse finner sted under dannelsen av en synlig blå flamme.

Reaksjonen kan finne sted i hvilken som helst form for reaktor utformet til å motstå de ovenfor beskrevne voldsomme reaksjonsbetingelser. Uttrykket «reaksjonssone» er i det følgende brukt for å betegne stedet for reaksjonen, og angår ikke noe bestemt kar eller begrenset område, men bare stedet hvor den dynamiske reaksjon foregår.

Reaksjonstemperaturen bør være over 1500°C og fortrinnsvis i overkant av omkring 2500°C. Under 1500°C begynner utbyttet av dannede anhydrider av treverdig fosfor å falle av, spesielt hvis det anvendte karbonoksyd er karbondioksyd, av grunner som vil bli forklart i det følgende. Den øvre grense for reaksjonstempera-

turen er satt mer av praktiske grunner enn av kravene for selve reaksjonen. Rent generelt har det ikke vært iaktatt noen fordeler ved å la temperaturen overskride 5000°C og det er derfor foretrukket å holde den på under 4500°C. Som ovenfor nevnt, kan en ytre varmekilde anvendes for å oppnå eller holde reaksjonstemperaturen over 1500°C. Vanligvis tilveiebringer reaksjonens eksotermie natur en tilstrekkelig høy temperatur innen området 1500 til 5000°C. Det er enn videre ikke noe behov for å holde tilbake eller styre temperaturen under 5000°C. Hvis reaksjonstemperaturen på grunn av dens eksotermie natur eller av en annen grunn overskrider 5000°C-grensen, skjer det ingen skade med de dannede treverdige fosforforbindelser dannet under reaksjonen.

Elementært fosfor er et ikke-metallisk element som opptrer i forskjellige allotropiske former (hvitt, gult, rødt eller sort). Alle disse former kan anvendes i foreliggende oppfinnelse, men det hvite eller gule fosfor (uttrykkene er brukt vekslende) er de foretrukne former. Uttrykket elementært fosfor som her er brukt, betegner disse allotropiske former.

Hvitt fosfor (gult fosfor) eksisterer som P_4 , idet det har en tetraedrisk molekylstruktur. Det er et sprøtt, voksaktig fast stoff med et smeltepunkt på 44,1°C og et kokepunkt på 280°C. Dets dampetthet svarer til formelen P_4 . Det er fullstendig uoppløselig i vann og alkohol, moderat oppløselig i kloroform og benzen og godt oppløselig i karbondisulfid.

Da det elementære fosfor smelter ved 44,1°C, blir det bekvemt matet til reaksjonssonen i flytende form, eller alternativt fordampes det og mates til reaksjonen som ren damp eller fortynnet med en inert fortynnings- eller bæregass, slik som nitrogen, argon eller lignende.

Oksyngengassen kan mates til reaksjonen også enten i ren gassform eller fortynnet med en fortynnings- eller bæregass som nitrogen, argon og lignende. Rent oksygen er den foretrukne form fordi det gir en høyere flammetemperatur enn en fortynnet oksygenstrøm. Fortynning så høyt som opp til fem deler fortynningsgass eller mer pr. del oksygen kan anvendes, forutsatt at flammetemperaturen ligger over den tidligere beskrevne reaksjonstemperatur.

Karbonoksydet kan enten være karbonmonoksyd, karbondioksyd eller en blanding av disse. Karbonoksydene kan anvendes i ren form eller i blanding med en inert bæregass som nitrogen, argon og lignende. Karbonoksydene kan også dannes in situ ved omsetning av passende mengder karbon og oksygen.

Reaktantene kan mates til reaksjonssonen på hvilken som helst passende måte. Mange måter til å bringe reaktantene til reaksjonssonen på vil fremgå av den følgende beskrivelse og eksempler. Da elementært fosfor reagerer så plutselig med oksygen, blir reaktantene fortrinnsvis matet i separate strømmer til reaksjonen. Karbonoksydet kan også mates separat, men kan også på den annen side blandes enten med matestrømmen av fosfor eller matestrømmen av oksygen før tilføring til reaksjonssonen.

Mens de molare forhold av reaktantene kan

varierte betraktelig, er det oppdaget at høyt utbytte av syreanhydrider av treverdige fosfor oppnås når de molare forhold mellom reaktantene styres innen foretrukne grenser. Av grunner som nedenfor nevnt, avhenger de foretrukne molare forhold mellom reaktantene av hvilket spesielt karbonoksyd som brukes, karbonmonoksyd eller karbondioksyd.

Når reaktantene er elementært fosfor: oksygen: karbonmonoksyd, ligger de molare forhold passende i området av fra omkring 1:2,5:1 til omkring 1:6:15 og mest foretrukket fra omkring 1:3:2 til omkring 1:5:10.

Når reaktantene er elementært fosfor: oksygen: karbondioksyd, er de molare forhold passende i området fra omkring 1:1:10 til omkring 1:4:1 og mest foretrukket fra omkring 1:2:8 til 1:3:2.

Som nevnt ovenfor, er disse foretrukne molare forhold basert på oppdagelsen av vekselvirkningsforholdet og virkningen av oksygen og karbonoksydet under reaksjonen. Først og fremst er oksyderende gass fortrinnsvis tilstede i en mengde tilstrekkelig til å oksydere i det vesentlige alt elementært fosfor til minst treverdige tilstand. Den oksyderende gass kan være den som mates til systemet i oksygenmatestrømmen. En del kan også tilføres fra en karbondioksydreaktant som dissosierer ved den forhøyede temperatur til oksygen og karbonmonoksyd. For det andre antas det, i og med at den eksakte reaksjonsmekanisme ikke er nøyaktig kjent, at karbonmonoksydet tjener som et reduksjonsmiddel for femverdige P_4O_{10} , som dannes under reaksjonen. Karbonmonoksydet synes også å minske mengden av treverdige fosfor som har tendens til å vende tilbake til elementært fosfor. Karbonmonoksydet er også i stand til å virke som et oksydasjonsmiddel, men ikke så effektivt som oksygen. Det vil derfor sees at nærvær av karbonmonoksydreduksjonsmiddel prinsipielt tjener til å minske mengden av treverdige fosforbindelser som P_4O_6 , som disproportioneres til P_4O_{10} og elementært fosfor. De ovenfor nevnte foretrukne mol-forhold sikrer også at tilstrekkelig karbonmonoksyd blir tilført til å reagere med eventuelt overskudd av oksygen som kan være tilstede, under dannelsen av karbondioksyd, og dessuten sørger de for en tilstrekkelig mengde karbonmonoksyd i reaksjonen.

I tilfelle av karbonmonoksydmating er det dette karbonoksyd som opptrer som et reduksjonsmiddel. I tilfelle av karbondioksydmating dissosierer dette ved den forhøyede temperatur til oksygen og karbonmonoksyd. Det således dannede oksygen er tilgjengelig for oksydasjon av elementært fosfor og det dannede karbonmonoksyd er tilgjengelig for effektiv reduksjon av eventuelt femverdige fosfor til treverdige tilstand, f. eks. P_4O_6 . I betraktning av denne dissosiasjon som karbondioksydet undergår, blir det behov for en mindre mengde oksygen matet til reaksjonen når karbondioksydet utgjør karbonoksydreaktanten.

Hvis det anvendes mindre enn de ovenfornevnte foretrukne laveste forhold mellom oksygen og karbonoksyder, vil det resultere i lavere utbytte av dannede treverdige fosforforbindelser.

Hvis på den annen side mer enn de foretrukne øvre forhold blir brukt, vil det gå til spille en del materialer uten at det tilveiebringes noen nevneverdig fordel til prosessen.

Kravene til reaktantenes foretrukne mol-forhold kan også forklares ved å vise til at tre mol oksygen er teoretisk nødvendig for å oksydere ett mol P_4 til treverdige tilstand slik som i foreliggende tilfelle, f. eks., til et anhydrid av treverdige fosfor, som P_4O_6 , og at reaksjonen ved likevekt fortrinnsvis bør inneholde karbonmonoksyd og karbondioksyd. Av hensyn til beregning kan reaktantene betraktes som inneholdende fosfor, oksygen og karbon. Mol-forholdet karbon til fosfor bør fortrinnsvis være fra mellom 1:1 til omkring 15:1, fortrinnsvis mellom 2:1 og 10:1. Den foretrukne mengde oksygen kan generelt bestemmes ut fra følgende: $\frac{1}{2}$ (mol karbon) + 2 $\leq$ mol $O_2 \leq$ (mol karbon) + 4, og spesielt skulle oksygenmengden være fullstendig ut fra følgende: $\frac{1}{2}$ (mol karbon) + 3 $\leq$ (mol O_2) $\leq$ (mol karbon) + 3. Det vil derfor innenfor rammen sees at karbon og oksygen kan tilføres ved hjelp av en blanding av karbonmonoksyd og oksygen, en blanding av karbondioksyd og oksygen eller en blanding av karbonmonoksyd, karbondioksyd og oksygen.

Som nevnt ovenfor er reaksjonen meget dynamisk og dens reaksjonsprodukter er meget vanskelig å beskrive nøyaktig. Det er imidlertid forutsatt at en dynamisk tilstand av likevekt oppnås under reaksjonen i hvilken ett atom fosfor hurtig oksyderes fra en treverdige tilstand til en femverdige tilstand og så reduseres til treverdige tilstand, hvorefter cyklusen gjentas. Nærvær av karbonmonoksyd og karbondioksyd både under reaksjonen og under kjemisk likevekt synes uventet å fremme og favorisere dannelsen av en sammensetning som i det vesentlige omfatter anhydrider av treverdige fosfor. Sammensetningen dannet ved reaksjonen, inneholder således fortrinnsvis mer enn 50 pst. av fosforet tilstede som treverdige fosfor, og spesielt mer enn 70 pst. tilstede som treverdige fosfor. Det treverdige fosfor er tilstede som anhydrider av treverdige fosfor, særlig fosfortrioksyd P_4O_6 , men også som slike anhydrider som P_4O_7 og P_4O_8 . Ved omhyggelig styring av reaksjonen kan sammensetningen av reaksjonsprodukter totalt omfatte anhydrider av treverdige fosfor, og typisk omkring 75—95 pst. anhydrider av treverdige fosfor, omkring 5—25 pst. anhydrider av femverdige fosfor og omkring 0—5 pst. ikke oksydert fosfor.

Som følge av dannelsen av en reaksjonsblanding, i det vesentlige inneholdende anhydrider av treverdige fosfor ut fra omsetningen av elementært fosfor, med oksygen og karbonmonoksyd har foreliggende oppfinnelse spesielle utførelsesformer som omfatter et ytterligere prosessstrinn.

Dette ytterligere trinn omfatter meget hurtig bråkjøling av det varme reaksjonsprodukt som i det vesentlige omfatter anhydrider av treverdige fosfor og som i det vesentlige har oppnådd kjemisk likevekt. Avkjølingstiden bør ikke overskride tre sekunder og bør fortrinnsvis være mindre enn ett sekund. Bråkjølingstiden (Q.T.) slik uttrykket er brukt i foreliggende oppfin-

nelse, er den tid som kreves for å redusere temperaturen av reaksjonsblandingen, som i det vesentlige befinner seg i kjemisk likevekt og ved en temperatur over 1500°C, ned til en temperatur under ca. 500°C.

Det er funnet at hvis det anvendes lengre avkjølingstid, dvs. at hvis reaksjonsblandingen tillates å kjøles langsommere til en temperatur under 500°C, er anhydridene av treverdig fosfor, som utgjør reaksjonsblandingen, utsatt for en uønsket lang tid i et temperaturområde i hvilket anhydridene av treverdig fosfor, f. eks. P_4O_6 , er termisk ustabile og i hvilket karbonoksydreaktantene er lite effektive i hindring av disproporsjonering til uønskede biprodukter. Denne oppdagelse er basert på den kjensgjerning at etter som avkjølingstiden økes, avtar mengden av treverdig fosfor i det avkjølte produkt mens utbyttet av uønsket femverdig fosfor og allotropiske former av fosfor, f. eks. rødt fosfor, økes.

Det er viktig at avkjølingstrinnet effektivt senker temperaturen i det varme reaksjonsprodukt, som i det vesentlige omfatter anhydrider av treverdig fosfor, til en temperatur på omkring 500°C og fortrinnsvis til under ca. 400°C. Den ovenfor nevnte disproporsjoneringsreaksjon overfor hvilken anhydridene av treverdig fosfor er meget følsom, favoriseres og blir mer uttalt ved temperaturer over 500°C. Av den grunn er 500°C den maksimalt tillatte temperatur som resultat av avkjølingen for å bevare de treverdige fosforbindelser.

En av de spesielle fordeler ved foreliggende oppfinnelse er elastisiteten som oppnås ved avkjølingstrinnet, og produktet oppnådd som et resultat av avkjølingstrinnet. Avkjølingstrinnet kan utføres på forskjellige måter.

I den følgende beskrivelse skal omtales tre forskjellige måter å foreta avkjølingen på, idet hver av dem er utsatt for de bråkjølingsbetingelser som ovenfor nevnt. De tre utførelsesformer er: (1) bråkjøling av det varme reaksjonsprodukt, som i det vesentlige inneholder anhydrider av treverdig fosfor, ved å føre det varme reaksjonsprodukt gjennom en kjølesone omfattende et avkjølt rør, under utvinning av fosfortrioksyd, P_4O_6 , (2) bråkjøling av det varme reaksjonsprodukt som i det vesentlige omfatter anhydrider av treverdig fosfor, ved å behandle reaksjonsproduktet med vann, som f. eks. en vanddusj under dannelse av fosforsyring, og (3) bråkjøling av det varme reaksjonsprodukt som i det vesentlige omfatter anhydrider av treverdig fosfor, ved å behandle det med eddiksyre under dannelse av etan-1-hydroksey-1,1-difosfonsyre. Hver av disse er omtalt og illustrert nedenfor.

Bråkjøling ved hjelp av en kjølesone

Bråkjøling av den varme reaksjonsblanding ved å føre reaksjonsproduktet gjennom en kjølesone resulterer i utvinning av fosfortrioksyd. Dette representerer muligens den første kjente kommersielt mulige fremgangsmåte for fremstilling og utvinning av fosfortrioksyd.

Fosfortrioksydet, P_4O_6 , er tilstede i den varme reaksjonsblanding som et anhydrid av treverdig fosfor og representerer hovedmengden av det varme reaksjonsprodukt så snart kjemisk likevekt er oppnådd. Utvinningen av dette material er ganske enkelt i henhold til foreliggende oppfinnelse og gjennomføres ved å føre den varme reaksjonsblanding, som foreligger i form av en farveløs, hvitglødende gass-sammensetning, fra reaksjonssonen gjennom en ekspansjonsdyse og inn i en relativt avkjølt sone som f. eks. kan være i form av et avkjølt rør. Dette rør kan være et metallrør eller av andre passende materialer som er omgitt av et kjølemedium slik som kaldt vann etc. Temperaturen i det avkjølte rør behøver bare å være omkring romtemperatur for å bevirke effektiv kjøling. Det eneste krav til temperaturen i kjølesonen er at den må gjennomføre kjøletrinnet innen den tidsgrense som er nevnt ovenfor. Denne fremgangsmåte kjøler den varme gassformede reaksjonsblanding til under 500°C og P_4O_6 kan oppsamles ved å føre de avkjølte gasser gjennom en serie av kalde oppfangningsinnretninger. De kalde oppfangningsinnretninger inneholder i det vesentlige rent fosfortrioksyd, P_4O_6 . Før innføring i de kalde oppfangningsinnretninger kan de avkjølte gasser føres gjennom et glassullfilter som tjener til å fjerne eventuelt tilstedeværende femverdige anhydrid, slik som P_4O_{10} så vel som eventuelt tilstedeværende rødt fosfor.

For utvinning av et rent, fast fosfortrioksydprodukt kan den avkjølte gass-strøm etter avkjølingstrinnet ytterligere avkjøles ned til en temperatur i området 0—100°C og så føres gjennom en serie kondenspotter i hvilke vanlig anslagsteknikk anvendes for væske og faste produkter fra gass-strømmen. Et slutt-trinn i denne fremgangsmåte omfatter en strippingkolonne og kondenser som arbeider f. eks. ved 25—30°C for å skille gjenværende P_4O_6 fra gass-strømmen.

I tillegg til å tilveiebringe en gjennomførbart og kommersiell fremgangsmåte for fremstilling av fosfortrioksyd på kontinuerlig basis resulterer foreliggende oppfinnelse også i høyere utbytter av anhydrider av treverdig fosfor enn hva det har vært oppnådd med tidligere kjente metoder. Mens den tidligere nevnte metode til Wolf og Schmagel således gir et produkt som inneholder et maksimum av 50—55 pst. P_4O_6 , og fremgangsmåten til Heinz og Thilo (Tyske demokratiske republikks patent nr. 26 660) hvor det anvendes N_2O , gir et utbytte på 40—50 pst. P_4O_6 , så inneholder produktet oppnådd i henhold til den foretrukne utførelsesform for foreliggende oppfinnelse minst 85—90 pst. treverdig fosfor. Det vil sees at foreliggende fremgangsmåte gir det høyeste utbytte av treverdig fosfor og samtidig krever relativt enkelt utstyr samtidig som det anvendes vanlig tilgjengelige råmaterialer, nemlig fosfor, oksygen, karbonmonoksyd og karbondioksyd.

De følgende eksempler viser fremstillingen av et nytt produkt som i det vesentlige omfatter anhydrider av treverdig fosfor.

Eksempel 1.

Et produkt inneholdende 84 pst. anhydrider av treverdig fosfor ble fremstilt ved forbrenning av fosfordamp med oksygen og karbondioksyd. Fosfordampen ble matet til brenneren ved å føre 2,6 gram/min. (0,059 mol) karbondioksyd og 10 gram/min. nitrogen (0,36 mol) gjennom et lag av smeltet gult fosfor ved en temperatur på 216°C og et trykk av 2,94 kg/cm². På basis av etablert likevekt mellom fasene resulterte dette i en fosformatehastighet på 4,9 gram/min. (0,0395 mol/min.) i karbondioksyd-nitrogenblandingen. Fosformatestrømmen ble overhetet til 285°C og ført gjennom en forstøvningsdyse hvor det ble intimt blandet med en 4,6 gram/min. (0,144 mol/min.) -strøm av oksygen ved 250°C. Disse matningshastigheter skapte molforhold P₄:O₂:CO₂ på 1:3,65:1,48. Ved sammenblandingen antantes fosforet momentant og brente i en 10 cm's seksjon av et ¾" rør før det ble bråkjølt med en vanddusj 15 millisekunder, under hvilken tid kjemisk likevekt ble oppnådd, og bråkjøling til en temperatur under 30°C skjedde så hurtig at tiden ikke var målbar. På basis av beregninger var bråkjølingstiden av størrelsenorden noen få millisekunder, dvs. omkring 10 millisekunder. Den vandige oppløsning ble tatt vare på og veiet. En prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert i to timer ved 100°C, filtrert, oppkonsentrert ved vakuuminndampning, nøytralisert til pH 9 med NaOH og analysert ved NMR for bestemmelse av prosentvis innhold av treverdig fosfor og femverdig fosfor. En annen prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert, filtrert og titrert med NaOH for bestemmelse av tilstedeværende syre. Syretitring og filterkakevekten ble brukt til å bestemme omdannelsen av fosfor. Omdannelsen av fosfor ble bestemt til 98,3 molprosent, og av det omsatte fosfor var utbyttet av treverdig fosfor ved NMR 84 pst. med resten femverdige fosforforbindelser. Et totalutbytte på 82 pst. fosforstyring ble oppnådd.

Under anvendelse av matehastighetene og produktanalysene er det mulig å gjøre et nøyaktig overslag over den adiabatisk flammetemperatur i brenneren. En enkel energibalans kan settes opp som en ligning mellom frigjort energi under reaksjonen og den følbare varmestigning i de tilstedeværende materialer.

$m_r \bar{c}_p(\text{Tr-298}) - \Delta H_r = m_p \bar{c}_p(\text{T-298})$
hvor m = grammol (r = reaktantene, p = produktene)

$\bar{c}_p$ = gjennomsnittlige spesifikke varme kal/g mol °K

Tr = temperaturen av reaktantene — °K

T = temperaturen av produktene — °K

ΔH_r = reaksjonsvarmen ved 298°K kal

Under anvendelse av de ovennevnte data er det mulig å bruke den ovennevnte ligning for å fastslå den nøyaktige flammetemperatur T:

$$m_r \bar{c}_p(\text{Tr-298}) = ((m \bar{c}_p)_N + (m \bar{c}_p)_{O_2} + (m \bar{c}_p)_P)$$

$$(558-298) + (m \bar{c}_p)_{O_2} (523-298)$$

Ved substitusjonen og oppfyllelse av de ovennevnte driftsutbytter:

$$m_r \bar{c}_p(\text{Tr-298}) = 1250 \text{ kal/min.}$$

Reaksjonsvarmen ΔH_r beregnes ut fra matehastighetene og produktutbyttet og sammensetning:

$$\Delta H_r = m_{P_4O_6} (\Delta H_{P_4O_6}) + m_{P_4O_{10}} (\Delta H_{P_4O_{10}})$$

under anvendelse av ovennevnte data:

$$\Delta H_r = 13\,800 \text{ kal/min.}$$

I produktene er det antatt at bare O₂ er brukt til å oksydere P₄ og at CO₂ forblir uendret:

$$m_p \bar{c}_p(\text{T-298}) = ((m \bar{c}_p)_{N_2} + (m \bar{c}_p)_{CO_2} + (m \bar{c}_p)_{O_2} + (m \bar{c}_p)_{P_4} + (m \bar{c}_p)_{P_4O_6} + (m \bar{c}_p)_{P_4O_{10}}) (\text{T-298})$$

$$m \bar{c}_p(\text{T-298}) = 6,13 (\text{T-298})$$

ved substitusjon:

$$1250 + 13\,800 = 6,13 (\text{T-298})$$

$$\text{T-298} = \frac{15\,050}{6,13} = 2450$$

$$T = 2750^\circ\text{C.}$$

Denne reaksjonstemperatur er en tilnærming og en mer nøyaktig temperatur kan oppnås ved samtidig løsning av likevektsligningene og energibalanseligningene.

Eksempel 2.

Et produkt inneholdende 83 pst. anhydrider av treverdig fosfor ble fremstilt ved forbrenning av fosfordamp med oksygen og karbondioksyd. Fosfordampen ble matet til brenneren ved å føre 8 gram/min karbondioksyd og 6,5 gram/min nitrogen gjennom et lag av smeltet gult fosfor ved en temperatur på 215°C og et trykk på 3,08 kg/cm². På basis av tilveiebragt likevekt mellom fasene resulterte dette i en fosformatehastighet på 4,5 gram/min i karbondioksyd-nitrogenblandingen. Fosformatestrømmen ble overhetet til 290°C og ført gjennom en forstøvningsdyse hvor den ble intimt blandet med en 2,5 gram/min-strøm av oksygen ved 260°C. Disse matningshastigheter skapte molforhold: P₄:O₂:CO₂ på 1:2,16:5,00. Under sammenblandingen antantes fosforet momentant og brente i en 10 cm's seksjon av et ¾" rør før det ble bråkjølt ved hjelp av en vanddusj ved 20°C. Oppholdstiden i reaksjonssonen ble beregnet til ca. 20 millisekunder under hvilken tid kjemisk likevekt ble oppnådd. Bråkjølingen ble gjennomført i løpet av noen få millisekunder til en temperatur på omkring 30°C. Den vandige oppløsning ble tatt vare på og veiet. En prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert i to timer ved 100°C, filtrert, oppkonsentrert ved vakuuminndampning, nøytralisert til pH lik 9 med NaOH og analysert ved NMR for bestemmelse av prosentvis innhold av treverdige og femverdige for-

bindelser. En annen prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert, filtrert og titrert med NaOH for å bestemme mengden av tilstedeværende syre. Syretitreringen og filterkakevekten ble brukt for å bestemme omdannelsen av fosforet. Omdannelsen av fosfor ble bestemt til 98,6 mol-prosent og utbyttet av treverdig bestemt ved NMR var 83 pst. Et totalutbytte på 82 pst. fosforsyring ble oppnådd.

Den adiabatisk flammereaksjonstemperatur for disse betingelser blir 1800°C.

Eksempel 3.

Et produkt i det vesentlige bestående av anhydrider av treverdig fosfor ble fremstilt ved forbrenning av fosfordamper med karbonmonoksyd og oksygen. Fosfordampen ble matet til brenneren ved å føre 2,2 gram/min. karbonmonoksyd og 9,5 gram/min nitrogen gjennom et smeltet lag av gult fosfor ved en temperatur på 216°C og et trykk på 2,94 kg/cm². Dette resulterte i en fosformatehastighet på 4,9 gram/min i karbonmonoksyd-nitrogenblandingen. Fosformatestrømmen ble overhetet til 285°C og ført gjennom en forstøvningsdyse hvor den ble intimt blanding med en strøm av 4,4 gram/min oksygen ved 250°C. Disse matehastigheter skapte mol-forhold: P₄:O₂:CO på 1:3,5:2. Under sammenblandingen antentes fosforet momentant i en 10 cm's seksjon av et 3/4" rør hvor oppholdstiden var ca. 15 millisekunder før bråkjøling ved hjelp av en vandusj ved 20°C. Bråkjølingen senket temperaturen til omkring 100°C i løpet av 15 millisekunder. Den vandige oppløsning ble tatt vare på og veiet. En prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert i to timer ved 100°C, filtrert, oppkonsentrert ved vakuuminndamping, nøytralisert til pH lik 9 med NaOH og analysert ved P³¹NMR på treverdige og femverdige fosforforbindelser. En annen prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert, filtrert og titrert med NaOH for bestemmelse av tilstedeværende syre. Syretitreringen og filterkakevekten ble brukt for bestemmelse av omdannet fosfor. Det omdannede fosfor var 98 mol-prosent og utbyttet av treverdig fosfor ved NMR var 90 pst. Dette blir et totalutbytte av fosforsyring på 88 pst.

Under anvendelse av matehastighetene og produktanalysene ble den adiabatisk flammtemperatur bestemt til 2800°C.

Eksempel 4.

Et produkt omfattende i det vesentlige anhydrider av treverdig fosfor ble fremstilt ved forbrenning av fosfordamper med karbonmonoksyd og oksygen. Fosfordampen ble matet til brenneren ved å føre 3,3 gram/min karbonmonoksyd og 8,4 gram/min nitrogen gjennom et smeltet bad av gult fosfor ved en temperatur på 216°C og et trykk på 2,94 kg/cm². Dette resulterte i en fosformatehastighet på 4,9 gram/min i karbonmonoksyd-nitrogenblandingen. Fosformatestrømmen ble overhetet til 285°C og ført gjennom en forstøvningsdyse hvor den ble intimt blandet med en 5,1 gram/min-strøm O₂ ved 250°C. Disse matehastigheter skapte følgende

mol-forhold: P₄:O₂:CO på 1:4:3. Under sammenblandingen antentes fosforet momentant og brente i en 10 cm's seksjon av et 3/4" rør hvor oppholdstiden var omtrent 15 millisekunder før bråkjøling i en vandusj ved 20°C til en temperatur på omkring 75°C i løpet av 10 millisekunder. Den vandige oppløsning ble tatt vare på og veiet. En prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert i to timer ved 100°C, filtrert, oppkonsentrert ved vakuuminndamping, nøytralisert til pH 9 med NaOH og analysert ved P³¹NMR. En annen prøve av den vandige oppløsning ble hydrolysert, filtrert og titrert med NaOH for bestemmelse av tilstedeværende syre. Syretitreringen og filterkakevekten ble brukt for bestemmelse av omdannelsen av fosforet. Omdannelsen av fosfor var 98 molprosent og utbyttet av treverdig fosfor ved NMR var 90 pst. Dette blir et totalutbytte på 88 pst. fosforsyring.

Under anvendelse av produktanalysene og matehastighetene ble den adiabatisk flammtemperatur bestemt til 2800°C.

Eksempel 5.

Fosfortrioksyd (P₄O₆) ble fremstilt ved forbrenning av fosfordamp med en blanding av oksygen og karbonmonoksyd. Fosfordampen ble matet til dysen ved å føre 3,29 gram/min (0,18 mol) karbonmonoksyd og 8,25 gram/min (0,295 mol) nitrogen gjennom et lag av smeltet gult fosfor ved en temperatur på 209°C og et trykk på 3,08 kg/cm². Dette resulterte i en fosfor-matehastighet på 3,9 gram/min (0,315 mol) i karbonmonoksydnitrogenblandingen. Fosformatestrømmen ble overhetet til 260°C og ført gjennom en forstøvningsdyse hvor den ble intimt matet med 5,12 gram/min (0,160 mol) oksygen ved 230°C. Fosforet antentes og brente ved en temperatur på omkring 2800°C i en 18 cm's seksjon av et 3/4" rør. Den gjennomsnittlige oppholdstid i reaksjonssonen var omkring 30 millisekunder. De varme gasser ble så ført gjennom en 3 mm's ekspansjonsdyse og inn i et rustfritt stålør 45 cm langt og 1,8 cm i diameter. Utsiden av røret ble kjølt ved hjelp av 20°C's kjølevann. Ved utløpet av røret var gassene blitt kjølt til 50–150°C. Den nødvendige tid for reaksjonsproduktene til å passere gjennom kjølerør var omkring 45 millisekunder. De avkjølte gasser ble så ført gjennom to kondensflasker, et glassullfilter, tre kalde oppfangningsinnretninger og en vannbøler. Etter at forsøket var avsluttet ble apparatets gjenvinningsseksjon demontert og en oppvarmet (ca. 40°C) strøm av nitrogen ble ført gjennom de forskjellige oppfangningsinnretninger og inn i en kald oppfangningsinnretning hvor fosfortrioksydet ble samlet opp. Etter at denne stripping av fosfortrioksydet var fullført, ble det tilsatt vann til residuet i oppfangningsinnretningene, væsken ble hydrolysert i to timer ved 100°C, filtrert og oppkonsentrert ved vakuuminndamping, nøytralisert til pH 9 og analysert ved P³¹NMR. Analysen viste et utbytte på omkring 75 pst. fosfortrioksyd idet resten utgjorde ca. 20 pst. femverdige fosforoksyder og 5 pst. ikke omsatt elementært fosfor.

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte for fremstilling av et produkt som hovedsakelig inneholder anhydrider av treverdig fosfor, karakterisert ved at elementært fosfor omsettes med oksygen og minst ett karbonoksyd ved en temperatur på 1500—5000°C inntil i det vesentlige fullstendig kjemisk likevekt oppnås, hvorpå produktet eventuelt bråkjøles.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som karbonoksyd anvendes karbonmonoksyd og at molforholdet mellom elementært fosfor, oksygen og karbonmonoksyd ligger i området fra 1:2, 5:1 til 1:6:15.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at molforholdet mellom elementært fosfor, oksygen og karbonmonoksyd ligger i området fra 1:3:2 til 1:5:10.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som karbonoksyd anvendes karbondioksyd og at molforholdet mellom elementært fosfor, oksygen og karbondioksyd ligger i området fra 1:1:10 til 1:4:1.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, karakterisert ved at molforholdet mellom elementært fosfor, oksygen og karbondioksyd ligger i området fra 1:2:8 til 1:3:2.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at reaksjonstemperaturen holdes mellom 2500°C og 4500°C.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det for oppnåelse av kjemisk likevekt anvendes en reaksjonstid på fra 1 millisekund til 1 sekund, fortrinnsvis på fra 5 til 50 millisekunder.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at den varme reaksjonsblanding fra trinn (1) bråkjøles til en temperatur under 500°C i løpet av et tidsrom på mindre enn 3 sekunder, fortrinnsvis mindre enn 1 sekund.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 1 463 959 og 2 374 188.