



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: C 01 B 25/06



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

631 680

21 Gesuchsnummer: 10038/77

73 Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

22 Anmeldungsdatum: 16.08.1977

72 Erfinder:
Dr. Jürgen Stenzel, Erftstadt-Liblar (DE)
Dr. Gero Heymer, Erftstadt-Liblar (DE)

24 Patent erteilt: 31.08.1982

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1982

54 Verfahren zur Herstellung von Phosphin.

57 Phosphin wird hergestellt, indem man in einer ersten Verfahrensstufe wasserfreies Zinkphosphat bei Temperaturen von mindestens 1000°C mit Hilfe von Kohle zu Zinkphosphid reduziert. In einer zweiten Verfahrensstufe wird mit Phosphorsäure umgesetzt, wobei man das gasförmig anfallende Phosphin auffängt, das als schwer löslicher Niederschlag ausfallende Zinkphosphat trocknet und entwässert und in die erste Verfahrensstufe zurückführt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphin, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Verfahrensstufe wasserfreies Zinkphosphat bei Temperaturen von mindestens 1000 °C mit Hilfe von Kohle zu Zinkphosphid reduziert, welches dann in einer zweiten Verfahrensstufe mit Phosphorsäure umgesetzt wird, wobei man das gasförmig anfallende Phosphin auffängt, das als schwer löslicher Niederschlag ausfallende Zinkphosphat trocknet und entwässert und in die erste Verfahrensstufe zurückführt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von Zinkphosphid mit Phosphorsäure bei Temperaturen von 20 bis 200 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkphosphid mit einer Phosphorsäure einer Konzentration von 20 bis 85 Gew.-% H_3PO_4 umgesetzt wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Zinkphosphat durch Erhitzen auf etwa 250 °C entwässert.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des Zinkphosphates bei Temperaturen von 1000 bis 1300 °C durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Zinkphosphat mit Hilfe von Petrolkoks reduziert wird.

7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Zinkphosphat und Kohle vor der Reduktion innig gemischt werden.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Mischung von Zinkphosphat und Kohle vor der Reduktion Presslinge geformt werden.

9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das bei der Reduktion des Zinkphosphates gasförmig entstehende Zinkphosphid aus dem Reaktionsgefäß in einen Behälter leitet und abkühlen lässt, wobei es als feinverteiltes Sublimat anfällt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphin (Phosphorwasserstoff). Im Phosphin liegt der Phosphor in seiner niedrigsten Wertigkeitsstufe vor. Phosphin ist bei Raumtemperatur metastabil. Die Reduktion des Phosphors aus seinen höheren Oxydationsstufen führt zu elementarem Phosphor, nicht zum Phosphin. Die Reduktion von elementarem Phosphor führt nur bei Umsetzung mit aktiviertem Wasserstoff, wie er bei der Elektrolyse erzeugt wird, zu Phosphorwasserstoff (DE-PS 1 112 722).

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die Elektrodenräume durch ein keramisches Diaphragma getrennt werden müssen, was zu Materialproblemen und zu verminderter Stromausbeute führt.

Nachteilig ist ferner die starke Verunreinigung des entstehenden Phosphins mit gleichzeitig entstehendem Wasserstoff. Phosphin entsteht auch bei der Disproportionierung von elementarem Phosphor im sauren Medium (GB-PS 990 918; DE-PS 1 219 911; US-PS 3 371 994). Dabei wird roter Phosphor im sauren Medium unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure und Phosphin umgesetzt.

Nachteile dieses Verfahrens sind, dass die Reaktion erst bei hoher Temperatur (280 – 300 °C) abläuft, bei der praktisch alle Gefäßmaterialien in Gegenwart der konzentrierten Phosphorsäure sehr stark angegriffen werden. Die Raum-

Zeit-Ausbeute der Gesamtumsetzung ist gering, da sie sich aus zwei langsam verlaufenden Teilreaktionen zusammensetzt:

- a) Umwandlung von gelbem in roten Phosphor,
- 5 b) Umsetzung von rotem Phosphor mit Dampf zu Phosphin und Phosphorsäure.

Phosphin entsteht ebenfalls bei der Umsetzung von gelbem Phosphor mit Alkalien (US-PS 2 977 192). Hierbei ist es von Nachteil, dass nur etwa ein Viertel des eingesetzten

10 Phosphors in das gewünschte Produkt Phosphin umgewandelt wird und etwa die zehnfache Menge an Nebenprodukten (Natriumhypophosphit, Natriumphosphit) entsteht. Nachteilig ist außerdem, dass das entstehende Phosphin durch gleichzeitig entstehenden Wasserstoff verunreinigt ist.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen Weg zu finden, der es ermöglicht, aus leicht zugänglichen Salzen der Orthophosphorsäure in einfacher Weise und mit hohen Ausbeuten zu weitgehend reinem Phosphin zu gelangen.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe dadurch gelöst 20 werden, dass man in einer ersten Verfahrensstufe wasserfreies Zinkphosphat bei Temperaturen von mindestens 1000 °C mit Hilfe von Kohle zu Zinkphosphid reduziert, welches dann in einer zweiten Verfahrensstufe mit Phosphorsäure umgesetzt wird. Dabei fängt man das gasförmig anfallende 25 Phosphin auf, trocknet und entwässert das als schwer löslichen Niederschlag ausfallende Zinkphosphat und führt es in die erste Verfahrensstufe zurück.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist also dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Verfahrensstufe was-

30 serfreies Zinkphosphat bei Temperaturen von mindestens 1000 °C mit Hilfe von Kohle zu Zinkphosphid reduziert, welches dann in einer zweiten Verfahrensstufe mit Phosphorsäure umgesetzt wird, wobei man das gasförmig anfallende Phosphin auffängt, das als schwer löslicher Niederschlag ausfallende Zinkphosphat trocknet und entwässert und in die erste Verfahrensstufe zurück.

Vorzugsweise wird die Umsetzung von Zinkphosphid 35 mit Phosphorsäure bei Temperaturen von 20 bis 200 °C durchgeführt. Phosphorsäure mit einer Konzentration von 20 bis 85 Gew.-% H_3PO_4 eignet sich besonders für die Umsetzung. Die Entwässerung des Zinkphosphates führt man am besten bei etwa 250 °C durch und die Reduktion des Zinkphosphates findet vorzugsweise bei Temperaturen von 1000 bis 1300 °C statt.

40 45 Für diese Reduktion verwendet man vorteilhafterweise Petrolkoks.

Zweckmässigerweise werden Zinkphosphat und Kohle vor der Reduktion innig vermischt und aus der Mischung Presslinge geformt. Das bei der Reduktion des Zinkphosphates gasförmig entstehende Zinkphosphid leitet man vorzugsweise aus dem Reaktionsgefäß in einen Behälter und lässt es dort abkühlen, damit es als feinverteiltes Sublimat anfällt.

Es ist bekannt, dass einige Phosphide (AlP , Ca_3P_2 , 55 Mg_3P_2) mit Wasser unter Hydrolyse Phosphin entwickeln. Es ist auch bekannt, dass die Zersetzung von Zn_3P_2 nicht im Wasser, sondern erst im sauren Medium abläuft. Die Zersetzung von Zinkphosphid würde man jedoch normalerweise mit Hilfe von Salzsäure oder Schwefelsäure durchführen, da 60 dann die wasserlöslichen Zinksalze entstehen. Phosphorsäure dagegen bildet wasserunlösliches Zinkphosphat. Zur vollständigen Umsetzung von Zinkphosphid mit Phosphorsäure wird sehr feinteiliges Zinkphosphid benötigt, wie es entsteht, wenn man das Zinkphosphat innig mit Kohle vermischt und auf Temperaturen von mindestens 1000 °C erhitzt.

Die aussergewöhnliche Eigenschaft des Zinkphosphids zu sublimieren, kann so ausgenutzt werden, dass feinstteilige

ges Zinkphosphid entsteht, wie für die Umsetzung mit Phosphorsäure benötigt wird. Dies gelingt vorzugsweise, indem vermieden wird, dass das Sublimat beim Abkühlen auf eine zu kalte Wand trifft, wo es sonst als hart, kompakte, mechanisch schwer zu entfernende Kruste aufwachsen würde.

Es empfiehlt sich daher, das heiße Reaktionsgas in einen ausreichend grossen beheizten Behälter strömen zu lassen, dass das heiße Gas erst nach Abkühlung auf < 600 °C die Wandung berührt. Dann sind bereits > 95% des enthaltenen Zn_3P_2 als schwarzes, lockeres Pulver ausgefallen.

Die Vorteile des geschilderten Verfahrens sind in folgenden Punkten zu sehen:

1. Es ist ein umweltfreundliches Verfahren: Bei der Zersetzung von Phosphiden (AlP , Ca_3P_2) fallen in der Regel Oxide, Hydroxide oder Salze an, deren Deponie wegen der Geruchsbelästigung problematisch ist. Die hier anfallenden Salze (Zinkphosphat) werden jedoch in den Kreislauf zurückgeführt.
2. Die Phosphinerzeugung erfolgt ohne Kopplung an Nebenprodukte: Phosphin ist das einzige, die Anlage verlassende Produkt; kein Zwangsanfall von Nebenprodukten. Das entstehende Kohlenmonoxid wird zur Heizung des Reduktionsreaktors benutzt.
3. Das erzeugte Phosphin ist rein; > 95% PH_3 , Rest H_2 .
4. Die Mahlung von Zinkphosphid, das sowohl giftig als auch pyrophor ist, kann unterbleiben.
5. Im Gegensatz zu den meisten PH_3 -Darstellungsmethoden erfolgt die Herstellung hier mit ungefährlichen Produkten wie Phosphorsäure, Kohle und Zinkphosphat.

Beispiel 1

97 g $Zn_3(PO_4)_2$ und 24,3 g Kohlepulver (< 0,1 mm) (98% C) wurden trocken gemischt und in einen Graphitiegel gestampft, der in einem Tiegel in einem Elektroofen in Stickstoffatmosphäre aufgeheizt wurde. Ab 900 °C begann eine schwache, bei 1000 °C deutliche, bei 1200 °C stürmische Gasentwicklung. Insgesamt wurden 42,7 Nl CO aufgefangen. Der Gewichtsverlust betrug 55,0 g.

Im Tiegel sind an den oberen, kühleren Rand 66,3 g Reaktionsprodukt sublimiert. Der Tiegelunterteil enthielt 2,4 g Kohlepulver. Das Reaktionsprodukt bestand, gemäß röntgenographischer Untersuchung aus Zn_3P_2 . Das Reaktionsprodukt wurde pulverisiert. Die Siebfaktion < 0,06 mm betrug 56,8 g. Durch Zutropfen von 60 g 50prozentiger Phosphorsäure und Erwärmung auf 70 °C entstanden 9,1 Nl Gas der Zusammensetzung 3,4 Vol.-% H_2 und 96,5 Vol.-% PH_3 . Der dunkelgraue Rückstand wog 92 g.

Eine röntgenographische Untersuchung zeigt, dass er aus $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ bestand.

Beispiel 2

Ein Graphittiegel ($\varnothing i = 40$ mm, $l = 170$ mm) war von einer Graphitwendel so umgeben und beheizt, dass der Tiegel und die unmittelbare Umgebung der Tiegelöffnung keine Kondensationsmöglichkeiten für Zinkphosphid aufwiesen. Die wassergekühlte, zylindrische Gefäßwandung war überall weiter als 130 mm vom Tiegelrand entfernt. Presslinge

aus einem Gemisch von Zinkphosphat und Kohle wurden aus einem stickstoffgespülten Vorratsgefäß in den heißen Graphittiegel fallengelassen, in dem die Reduktion des Zinkphosphates abließ. 103,7 g Pellets aus einem Gemisch aus

5 83,0 g wasserfreiem $Zn_3(PO_4)_2$ und 20,7 g Kohle wurden portionsweise während 3 Stunden in den heißen Tiegel von 1210 °C gegeben. Mittels Gasuhr wurden 38 Nl entwickeltes Gas registriert, danach wurde die Heizung abgebrochen. Im Tiegel wurden Salzperlen von insgesamt 4,0 g gefunden.

10 50,6 g Sublimationsprodukt wurden am Boden des Gefäßes und als Flaum an der Gefäßwand haftend gesammelt.

Das Produkt wies eine Reinheit von 98 Gew.-% und eine Korngrösse kleiner als 40 μ auf.

Röntgenographisch wurden nur die Linien des Zn_3P_2 gefunden. Die Zersetzung von 42,3 g Sublimationsprodukt mit 52 ml 50gewichtsprozentiger Phosphorsäure ergab 7 Nl Gas, das 97 Vol.-% PH_3 enthielt. Der gewaschene, getrocknete Rückstand betrug 71,5 g und bestand röntgenographisch aus $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ neben $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$.

Beispiel 3

In einem Quarzrohr ($\varnothing = 50$ mm, $l = 500$ mm, einseitig geschlossen) mit seitlichem Gasabgang ($\varnothing i = 10$ mm) befand sich ein Graphittiegel ($\varnothing i = 42$ mm, $l = 250$ mm).

25 Dieser war mit 100 g Petrolkoks (95% C, < 1 mm) bis zu etwa 150 mm Höhe gefüllt. Das Quarzrohr war auf einer Länge von 350 mm, die den Bereich des Graphittiegels und des Gasableitungsrohres umfasste, auf 1250 °C beheizbar. Das Quarzrohr war am oberen Ende mit einer Stickstoff gespülten Dosievorrichtung zur Zugabe eines Gemisches aus

30 Zinkphosphat- und Kohlepulver versehen.

Die Reaktionsprodukte Zinkphosphid und Kohlenmonoxid verließen den Reaktionsraum gasförmig in ein angeschmolzenes Quarzrohr, in dem sich Zinkphosphid als feinstteiliger Niederschlag absetzt, während CO entwich und verbrannte wurde.

35 Die im Graphittiegel vorgelegten 100 g Petrolkoks wurden auf 1180 °C erhitzt. Dann wurden zuerst etwa 50 g und dann portionsweise 8–10 g eines pulverförmigen Gemisches aus 100 g $Zn_3(PO_4)_2$ und 26 g Koks (95% C) in Abständen von 20 min in den Graphittiegel fallen gelassen. Der konstanten Spülstickstoffmenge von 5 l/h war die periodische mit der Dosierung schwankende Kohlenmonoxidbildung von durchschnittlich 12 l CO/h überlagert.

45 In 5 ½ h Versuchsdauer wurden insgesamt 173 g Gemisch aus 137 g $Zn_3(PO_4)_2$ und 36 g Petrolkoks dosiert. Im Graphittiegel befanden sich noch 2 g nicht umgesetztes Zinkphosphat z. T. als geschmolzene Salzkugeln.

50 Im Produktbehälter wurden 83,5 g feinstteiliges Zinkphosphid (100% < 40 μ) aufgefangen.

Die Zersetzung von 40 g des feinstteiligen Zinkphosphids mit 67 g 50gewichtsprozentiger Phosphorsäure ergab 6,8 Nl Gas, das zu 98 Vol.-% aus PH_3 bestand.

55 Der abfiltrierte, getrocknete Rückstand war dunkel (mitgerissene Kohlepulpartikel) und wog 69 g und bestand, röntgenographisch aus $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ und $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$.