

22 grudnia 1931 r.

2

CO1 b 25/22

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 14846.

Kl. ~~12 i 31~~
12 i 31 / 22

Aktiebolaget Kemiska Patent *)
(Landskrona, Szwecja).

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego i zawierających go produktów.

Zgłoszono 30 kwietnia 1929 r.
Udzielono 21 października 1931 r.
Pierwszeństwo: 7 lipca 1928 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania kwasu fosforowego i zawierających go produktów, np. fosforanów, przez rozpuszczanie surowców, zawierających kwas fosforowy, za pomocą kwasu siarkowego w obecności kwasu fosforowego w zamkniętym naczyniu. Otrzymany kwas fosforowy przerabia się dalej w sposób znany na fosforan lub inne produkty, zawierające kwas fosforowy.

Przy wytwarzaniu kwasu fosforowego pożądanym jest otrzymywanie bezpośrednio możliwie stężonego roztworu tego kwasu, aby uniknąć następnie zabiegów stężania i

rozumie się, że, chcąc otrzymać bezpośrednio mocny roztwór kwasu fosforowego przez rozpuszczenie surowego fosforu w kwasie siarkowym w obecności kwasu fosforowego, należy do reakcji zastosować kwasy mocne, gdyż wprowadzana z temi kwasami woda działa rozcieńczająco. Ponieważ stosowaniu mocnych kwasów towarzyszy silne pienienie się, niedogodność tę usuwa się, prowadząc reakcję, zgodnie z wynalazkiem, w zamkniętym naczyniu. Dzięki temu, osiąga się tę korzyść, że rozpuszczanie można prowadzić nawet w wyższych temperaturach, co jest

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Sven Gunnar Nordengren.

C

ważnem przy tworzeniu się osadu siarczanu wapnia o odpowiedniej konsystencji; dalej okazało się, że zużycie kwasu siarkowego przy rozpuszczaniu w zamkniętych naczyniach jest mniejsze i że można w ten sposób lepiej wyzyskać ciepło reakcji. Fakt, że zużycie kwasu siarkowego jest znacznie mniejsze przy rozpuszczaniu w zamkniętym naczyniu, należy przypisać przypuszczalnie temu, że uwalniające się gazy np. fluor, nie mając ujścia, biorą częściowo udział w reakcji, przyczem wyzyskuje się te ilości ciepła, które zwykle uchodzą z temi gazami.

Przy wykonywaniu reakcji jeden lub kilka materiałów reagujących doprowadza się do pozostałych w zamkniętym naczyniu. Można przytem surowy materiał, w postaci mialko rozdrobionej, dodawać do kwasów zawartych w naczyniu reakcyjnym; korzystniej jest jednak dwa lub więcej odczynników, np. surowiec i kwas fosforowy, całkowicie lub częściowo zmieszać, zanim nastąpi wymierzanie ostateczne. Dobrze jest oba odczynniki przeznaczone do mieszania najprzód, np. kwas fosforowy i surowiec mieszać powoli, np. stopniowo, aby możliwie uniknąć tworzenia się piany. Można również materiał surowy zmieszać całkowicie lub częściowo z mieszaniną kwasu fosforowego i siarkowego, w której kwas fosforowy stanowi główny składnik, poczem tak otrzymaną mieszaninę wprowadza się do zamkniętego naczynia.

Okazało się korzystnem szybko wprowadzanie mieszaniny kwasu fosforowego i surowca w jednej lub kilku porcjach do niezbędnej ilości kwasu siarkowego, aby stężenie tego kwasu możliwie szybko obniżyć.

Przy użyciu surowca w postaci stałej dobrze jest mialko go rozdrobić i zawiesić w wodzie lub roztworze wodnym jednego lub kilku kwasów, biorących udział w reakcji.

Dodany kwas fosforowy może być otrzymany podczas jednego z rozpuszczania poprzednich, a stężenie jego może wynosić co najmniej 15% P_2O_5 lub zupełnie albo w przybliżeniu odpowiadać stężeniu kwasu, otrzymanego, jako produkt ostateczny, w jednym z poprzednich procesów.

Prowadzenie reakcji w procesie kołowym, stosując ciągle ponownie ten sam kwas fosforowy, daje znaczne korzyści, zwłaszcza, jeśli użyty przytem kwas fosforowy jest dość mocny. Badania nad wielkością ziarn utworzonego osadu siarczanu wapnia wykazały, że przy rozpuszczaniu w autoklawie zapomocą określonego niezbyt stężonego kwasu siarkowego otrzymuje się osad, złożony z ziarenek o wielkości odpowiedniej do odsączania. Jako środek rozcieńczający dla osiągnięcia żądanego stężenia kwasu siarkowego można wyłącznie lub częściowo stosować kwas fosforowy. Obecność stosunkowo mocnego roztworu kwasu fosforowego już na początku reakcji wpływa korzystnie na tworzenie się ziarenek osadu. Zależy to prawdopodobnie od różnej rozpuszczalności siarczanu wapnia w kwasie fosforowym i kwasie siarkowym.

Temperatura i dodawanie kwasu fosforowego podczas rozpuszczania są w ściślejszej zależności, a mianowicie zwiększając stężenie dodanego kwasu fosforowego można obniżyć temperaturę mieszaniny niezbędną do otrzymania dobrego osadu. Stosunki te dadzą się wyrazić wzorem empirycznym:

$$t = 120 - p,$$

gdzie t oznacza minimalną wartość temperatury niezbędnej podczas rozpuszczania, zaś p — procenty wagowe P_2O_5 w kwasie fosforowym, doprowadzonym do mieszaniny reakcyjnej.

Dobrze jest jednak utrzymywać temperaturę co najmniej na 10° do $20^\circ C$, wyż-

szą, niż to wynika ze wzoru, zwłaszcza, jeśli reakcja trwa krótko.

Przy ogrzewaniu fosforytu z kwasem siarkowym przy użyciu nadmiaru kwasu i przy zwiększeniu temperatury do 170° — 180°C nie osiąga się całkowitego rozpuszczenia kwasu fosforowego zapomocą kwasu siarkowego o wyższym stężeniu. Dopiero przy stężeniu 40 do 50% wagowych można wogóle osiągnąć przemianę 98—99%. Jeśli stężenie kwasu siarkowego dalej zwiększyć, to wydajność przemiany szybko spada do 90—95%, następnie zaś, w miarę wzrostu stężenia, spada słabiej. Stężenie najodpowiedniejsze do rozpuszczania, t. j. najwyższe stężenie, w którym następuje stosunkowo zupełna przemiana, różni się nieco dla rozmaitych fosforanów i zależne jest oczywiście od temperatury i nadmiaru kwasu siarkowego. Im mniejszy jest ten nadmiar, tem niższe jest najlepsze stężenie. A zatem pożądanę jest prowadzenie procesu rozpuszczania zapomocą możliwie najniższego nadmiaru kwasu siarkowego, aby otrzymywać czystszy kwas fosforowy oraz ze względu na to, że w obecności nadmiaru kwasu siarkowego osad siarczanu wapnia staje się kleisty, skutkiem czego trudno go oddzielić od roztworu, wreszcie aby zużycie kwasu siarkowego było możliwie najmniejsze. Dlatego też stosuje się kwas siarkowy dość słaby, a otrzymany kwas fosforowy będzie oczywiście słabszy. Jeśli np. znaleziono, że najodpowiedniejsze stężenie kwasu siarkowego wynosi 42%, to nawet z zupełnie suchego fosforanu surowego nie można wydobyć kwasu fosforowego zawierającego więcej niż 32% H_3PO_4 (około 23% P_2O_5).

Dobierając stężenia kwasów oraz ich ilości, tak żeby stosunek cząsteczkowy między H_2SO_4 a H_2O w mieszaninie reakcyjnej odpowiadał w przybliżeniu najodpowiedniejszemu stężeniu do rozpuszczania kwasem siarkowym, osiąga się całko-

wite lub prawie całkowite rozpuszczenie. W ten sposób można otrzymywać mocny kwas fosforowy przy jednoczesnej dobrej przemianie.

W praktyce okazało się korzystnem mieszanie fosforanu z obliczoną ilością kwasu fosforowego, a następnie wpompowywanie tej mieszaniny lub wtłaczanie jej do naczynia reakcyjnego, w którym znajduje się kwas siarkowy. Surowy fosforan reaguje znacznie wolniej z kwasem fosforowym niż z siarkowym, zwłaszcza w zwykłej temperaturze. Jednak przy użyciu bardziej stężonego kwasu fosforowego mieszanie go z surowym fosforanem należy uskuteczniać bardzo ostrożnie. Najlepiej prowadzić je w specjalnem naczyniu, do którego, na przemian mieszając, wprowadza się kwas fosforowy i fosforan surowy. Następnie naczynie szybko się zamyka, zanim wytworzy się piana. Otrzymaną w taki sposób mieszaninę wprowadza się do naczynia reakcyjnego.

Dodawanie mieszaniny fosforanu z kwasem fosforowym do naczynia reakcyjnego, jak zaznaczono powyżej, powinno się odbywać możliwie szybko, ponieważ okazało się, że przy szybkim obniżeniu stężenia kwasu siarkowego otrzymuje się lepiej filtrujący się osad. Można również jednocześnie lub naprzemian wtłaczać lub wpompowywać wspomnianą mieszaninę i kwas siarkowy do naczynia reakcyjnego albo też wprowadzać je w inny odpowiedni sposób. Dzięki temu można rozpuszczanie prowadzić w sposób ciągły.

Na konsystencję osadu wpływa w znacznym stopniu zawartość wody krystalizacyjnej w osadzie siarczanu wapnia. Dlatego też prowadzi się reakcję tak, żeby tworzący się podczas niej siarczan wapnia otrzymywać, jako $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ lub mniej uwodniony albo jako anhydryt lub wreszcie jako mieszaninę $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ lub mniej uwodnionego z anhydrytem. Dobrze jest przytem składować, stężenie,

temperaturę i ciśnienie mieszaniny reakcyjnej regulować w taki sposób, żeby utrzymywać dość niską prężność pary, aby z całą pewnością otrzymać osad w żądanej postaci. Stężenie kwasu siarkowego na początku reakcji powinno przekraczać 0,10 mola H_2SO_4 na 1 mol H_2O .

Sposób według wynalazku nie ogranicza się do otrzymywania kwasu fosforowego, lecz nadaje się doskonale do otrzymywania produktów, zawierających kwas fosforowy lub produktów, do otrzymywania których stosuje się kwas fosforowy. A zatem sposób niniejszy można stosować łącznie z innymi znanymi sposobami, albo też przy wykonaniu niniejszego sposobu można stosować również inne dodatki lub wprowadzać pewne zmiany, nie zmieniając istoty wynalazku.

Kwas fosforowy lub produkty zawierające ten kwas, otrzymane sposobem, według niniejszego wynalazku, nadają się szczególnie do otrzymywania wytworów, zawierających kwas fosforowy. Jako przykład takiej odmiany sposobu i zastosowania produktów, otrzymanych bezpośrednio sposobem niniejszym lub nieco odmiennym, można wymienić podwójny superfosfat, otrzymany przy użyciu kwasu fosforowego wytworzonego sposobem według wynalazku, dalej superfosfat, do którego podczas wytwarzania dodaje się kwas fosforowy otrzymany według wynalazku, aby zwiększyć w nim ilość rozpuszczalnego kwasu fosforowego, dalej inne nawozy zawierające fosforany lub kwas fosforowy, zwłaszcza fosforany amonowy i potasowy lub mieszaninę dwóch lub więcej wspomnianych podwójnych fosforanów, superfosfatów lub innych fosforanów albo nawozów w mieszaninie lub łącznie ze zwykłym superfosfatem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu fosfo-

rowego oraz innych zawierających ten kwas produktów, jak superfosfatów, superfosfatów podwójnych, oraz innych fosforanów, a zwłaszcza amonowego i potasowego lub mieszanin dwóch lub więcej ze wzmiankowanych superfosfatów, superfosfatów podwójnych lub innych fosforanów albo produktów, zawierających kwas fosforowy w mieszaninie lub razem z superfosfatem zwykłym, przez rozpuszczenie surowców, zawierających kwas fosforowy, zapomocą kwasu siarkowego w obecności kwasu fosforowego, znamienny tem, że rozpuszczanie prowadzi się w zamkniętym naczyniu pod ciśnieniem, a w razie potrzeby otrzymany kwas fosforowy przerabia się dalej w sposób znany na produkty, zawierające ten kwas.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że najprzód jeden lub dwa z materiałów, biorących udział w reakcji, wprowadza się do zamkniętego naczynia, poczem dodaje się materiały pozostałe.

3. Sposób, według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że dwie substancje biorące udział w reakcji, miesza się ze sobą całkowicie lub częściowo, zanim nastąpi zmieszanie ostateczne.

4. Sposób, według zastrz. 3, znamienny tem, że mieszanie dwóch lub więcej odczynników uskutecznia się powoli, np. stopniowo, aby możliwie zapobiec pienieniu się.

5. Postać wykonania sposobu, według zastrz. 3 lub 4, znamienna tem, że surowiec wszystkich lub tylko częściowo miesza się z kwasem fosforowym lub mieszaniną kwasu fosforowego i siarkowego, w której kwas fosforowy jest składnikiem głównym, i tak otrzymaną mieszaninę wprowadza się do zamkniętego naczynia, zawierającego kwas siarkowy.

6. Sposób, według zastrz. 1 do 5, znamienny tem, że mieszaninę surowego materiału i kwasu fosforowego wprowadza się szybko, w jednym lub kilku zabiegach,

do wymaganej ilości kwasu siarkowego, celem możliwie szybkiego obniżenia stężenia tego kwasu.

7. Sposób, według zastrz. 1 do 6, w którym stosuje się miałko rozdrobiony materiał surowy w postaci stałej, znamieny tem, że materiał surowy rozdrabia się i zawiesza w wodzie lub w roztworze wodnym jednego lub kilku kwasów, biorących udział w reakcji.

8. Sposób, według zastrz. 1 do 7, znamieny tem, że dodany kwas fosforowy zawiera co najmniej 15% P_2O_5 .

9. Sposób, według zastrz. 1 do 8, znamieny tem, że dodany kwas fosforowy wykazuje, w przybliżeniu lub ściśle, stężenie kwasu, otrzymanego, jako produkt ostateczny, podczas jednego z takich samych procesów poprzednich.

10. Sposób, według zastrz. 1 do 9, znamieny tem, że mieszanina reakcyjna podczas rozpuszczania osiąga co najmniej temperaturę, wyznaczoną równaniem $t = 120 - p$ stopni Celsjusza, przy-

czem p oznacza procenty wagowe P_2O_5 kwasu fosforowego w doprowadzonym roztworze.

11. Sposób, według zastrz. 1—10, znamieny tem, że zapomocą odpowiedniego doboru składników reakcji stężenia, temperatury, oraz ciśnienia podczas przetwarzania utrzymuje się prężność pary na poziomie tak niskim, by powstający podczas reakcji siarczan wapnia osiadał w zasadzie w postaci $CaSO_4$ z $\frac{1}{2} H_2O$ lub mniej, albo w postaci anhydrytu albo mieszaniny $CaSO_4$ z $\frac{1}{2} H_2O$ lub mniej oraz anhydrytu.

12. Sposób, według zastrz. 11, znamieny tem, że stosunek cząsteczkowy między H_2SO_4 a H_2O w mieszaninie reakcyjnej na początku reakcji przekracza 0,10 mola H_2SO_4 na 1 mol H_2O .

Aktiebolaget
Kemiska Patentet.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.