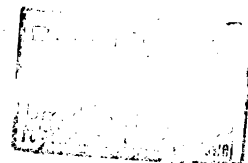


21 listopada 1932 r.

URZĄD PATENTOWY



CO1b 25/22



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16828.

Kl. 12 i 31.

120, 25/22

Bayerische Stickstoff-Werke Aktien-Gesellschaft *)
(Berlin, Niemcy).

Sposób wytwarzania kwasu fosforowego i wodoru.

Zgłoszono 23 lutego 1929 r.

Udzielono 8 września 1932 r.

Pierwszeństwo: 24 marca 1928 r. (Niemcy).

Utlenianie fosforu parą wodną na kwas fosforowy i wodór napotyka w praktyce na trudności, polegające głównie na tem, że składniki przy stosowanych wysokich temperaturach podlegają działaniu fosforu i że temperatury te nawet przy stosowaniu katalizatorów nie mogą być dostatecznie obniżone.

Wiadomo było, że już w temperaturach poniżej 600° fosfor elementarny pod ciśnieniem reaguje z wodą, przyczem obok kwasów fosforowych powstają tak znaczne ilości fosforku wodoru, że sposób ten nie może mieć zastosowania w praktyce.

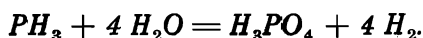
Znaleziono, że udaje się przeprowadzić fosfor na kwas fosforowy bez straty fo-

sforu w postaci nieznajdującego zastosowania fosforku wodoru. Sposób polega na tem, że fosfor traktuje się wodą w temperaturach poniżej 600° przy podwyższonem ciśnieniu (do 600 atm), przyczem po całkowitem zniknięciu fosforu nie przerywa się reakcji, utrzymując ciśnienie i temperaturę przez dłuższy czas. W ten sposób osiąga się całkowitą zamianę fosforku wodoru na kwas fosforowy. Zdaje się, że obok pierwotnej reakcji, przy której fosfor z wodą pod ciśnieniem zostaje utleniony w połowie na kwas fosforowy i zredukowany na fosforek wodoru według równania:

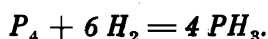


*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Władimir N. Ipatieff, Berlin-Wilmersdorf.

Występuje następna, powoli przebiegająca reakcja, w której wodorek fosforu utleniony zostaje na kwas fosforowy według reakcji:



Jako poboczna albo pośrednia występuje tu jeszcze reakcja według równania:



Dla usunięcia fosforu wodoru wskazane jest unikanie pewnych materiałów, jak np. żelaza, na ścianki naczyń i wytwarzanie tych ścianek z metali działających katalitycznie, jak np. srebra. Koniec reakcji ustala się nie jak dotychczas przez zniknięcie fosforu, lecz zapomocą analizy wodoru na jego zawartość fosforu wodoru.

Według niniejszego sposobu otrzymuje się przeto kwasy fosforowe stężone o stężeniu zależnem tylko od stosowanej ilości wody. Prócz tego, otrzymuje się czysty wodor pod ciśnieniem, który może być stosowany przy syntezach, jak np. do wytwarzania metanolu albo amoniaku.

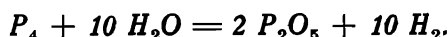
Specjalna postać wykonania wyróżnia się tem, że fosfor z ilością wody, odpowiadającą pożądanemu stężeniu kwasu, wprowadza się do autoklawu i ogrzewa do temperatury reakcji. W ten sposób powstaje podwyższone ciśnienie, które stale wzrasta podczas reakcji. Koniec reakcji daje się ustalić, jeżeli pracuje się poniżej krytycznej temperatury wody, przez ustanie wzrastania ciśnienia, gdyż wskazuje ono, że przebiegająca w tych warunkach przy powiększeniu cząsteczek gazu reakcja jest ukończona. Dla uniknięcia zbyt wolnego przebiegu reakcji może być wskazane wprowadzanie składników możliwie rozdrobnionych i stałe albo okresowe mieszanie substancji biorących udział w reakcji. Również i przy wyższych temperaturach w zamkniętym urządzeniu koniec reakcji wskazany zostaje przez stałość ciśnienia.

Zależnie od warunków ciśnienie może być podwyższone przez dodanie odpowied-

niego gazu albo nadmiaru wody, albo może być przez usuwanie gazów obniżone. Zwłaszcza pożądaną jest stała praca. Substancje biorące udział w reakcji mogą być wprowadzane do gorącej przestrzeni reakcyjnej pod ciśnieniem albo przy całkowitem lub częściowem zwolnieniu od ciśnienia stale, albo okresami. Przez odpowiednie dawkowanie umożliwia się regulowanie ciśnienia, a zatem i regulowanie rodzaju i prędkości przebiegu reakcji.

Zasadnicze znaczenie dla niniejszego sposobu ma czas trwania reakcji, uwarunkowany przez powolność reakcji. Ważne jest przeto obok pierwotnej reakcji katalitycznej przyspieszenie reakcji wtórnej. Czynnymi ciałami kontaktowymi są przede wszystkim metale szlachetne, fosforoki metali, fosforany albo inne związki fosforowe, przede wszystkim takie, które mogą być wytworzone przez odpowiednie prowadzenie procesu, przez reakcję z materiałami stykowymi albo ścianami naczyń, i które są nierozpuszczalne w produktach reakcji. Bardzo celowe jest wytwarzanie ścian przestrzeni reakcyjnej z substancji kontaktowej, np. srebra, albo zaopatrzenie w powłokę z jednej albo kilku wspomnianych substancji. W ten sposób udaje się otrzymać powstające kwasy bez jakiegokolwiek substancji dodatkowej. Np. można przestrzeń reakcyjną w ten sposób zaopatrzyć w posrebrzony płaszcz miedziowy, że miedź w niektórych miejscach jest obnażona (przez zeszkobanie warstwy srebra). Wtedy powstaje przy pierwszej reakcji Cu_3P_2 , natomiast na srebro czynniki reakcyjne nie wywierają działania. W rezultacie skład ścianek naczyń jest Cu_3P_2 —Ag. Również dają się zamiast Cu_3P_2 w podobny sposób otrzymywać inne fosforoki, albo przez traktowanie kwasami fosforowymi — metafosforany. Srebro może być zastąpione przez inne szlachetne metale albo stopy. Jak to jest widoczne z dalej przytoczonego przykładu, udaje się w ten sposób utleniać fosfor pra-

wie ilościowo na kwasy fosforowe dowolnej koncentracji według równania:



Wodór przy dostatecznym czasie trwania reakcji jest tak czysty, że obecności fosforu nie można stwierdzić nawet przez powoń, jednak często wskazane jest usunięcie śladów innym sposobem.

Następnie zostało stwierdzone, że na przebieg tej ostatniej reakcji wywiera bardzo pomyślny wpływ obecność zasad (nadtlenków potasowców, ziem alkalicznych i innych). Przeważnie zostają naturalnie stosowane takie, które nie są niepożądane w produkcji reakcji. Szczególnie pomyślnem okazało się stosowanie zasad w połączeniu z pewnymi niezmiennymi ciałami, np. gdy one tworzą ściany naczyń reakcyjnego. Szczególnie pod tym względem odpowiednim jest srebro. Jest to rodzaj aktywizacji.

Specjalna postać wykonania polega na tem, że po przebiegu reakcji pierwotnej odclociny traktuje się oddzielnie od ośrodka płynnego, w danym razie, pod innymi warunkami, jako płynne składniki według powyżej opisanego sposobu.

Przykład I. Jedna wagowa część fosforu i trzy wagowe części wody ogrzewa się w zamkniętym autoklawie, wyłożonym wewnątrz srebrem, do 300°C. Po utrzymaniu przez dłuższy czas ciśnienia stałego (około 120 atm) następuje ochłodzenie. W autoklawie panowała w tym wypadku po ukończeniu reakcji skutek wytworzonego wodoru nadprężność 50 atm. Analiza wykazała 103% obliczonej ilości wodoru jedynie ze śladami fosforu wodoru i 96% użytego fosforu w postaci kwasu, dającego się miareczkować alkalkami, jako gęstej oleistej cieczy.

Przykład II. Jedna wagowa część fosforu i dziesięć wagowych części wody zostały ogrzane jak powyżej, ale w wyłożo-

nym fosforkiem miedzi autoklawie i dały 98% użytego fosforu w postaci rozcieńczonych kwasów i prawie całkowicie czysty wodór w obliczonej ilości.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu fosforowego i czystego wodoru, znamienny tem, że fosfor traktuje się wodą poniżej 600°C przy podwyższonem ciśnieniu 20 do 600 atm, a powstający przytem fosforek wodoru przerabia się w tem samym albo innym podobnem urządzeniu na kwas fosforowy i wodór, ewentualnie przy innych temperaturach i ciśnieniach, ale nie przekraczających powyżej podanych granic, t. j. 600° i 600 atm.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że fosfor i woda, mieszane ewentualnie przy użyciu fosforu rozdrobnionego, wprowadza się okresowo albo stale do przestrzeni reakcyjnej, a produkty reakcji usuwa się.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że reakcję przyspieszają katalizatory, na które ciała przyjmujące udział w reakcji, jako to metale szlachetne, fosfonki metali, fosforany albo inne związki fosforowe, nie wywierają albo prawie nie wywierają działania, przyczem związki fosforowe otrzymuje się przez odpowiednie prowadzenie reakcji dopiero w przebiegu procesu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że ściany przestrzeni reakcyjnej składają się z działającego katalitycznie materiału, względnie zostają wyłożone takim materiałem.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że reakcję wykonywa się w obecności zasad.

Bayerische Stickstoff-Werke
Aktien-Gesellschaft.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.