

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

KLASA 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

IZDAN 31. DECEMBRA 1929.

PATENTNI SPIS BR. 6680.

**Bayerische Stickstoff-Werke Aktiengesellschaft, Berlin,
Pronalazač: Profesor Ipatijev Vladimir, Berlin-Wilmersdorf.**

Postupak za spravljanje fosforne kiseline i vodonika.

Prijava od 20. marta 1929.

Važi od 1. avgusta 1929.

Pravo prvenstva od 24. marta 1928. (Nemačka).

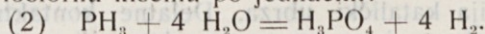
Oksidacija fosfora u fosfornu kiselinu i vodonik u prisustvu vodene pare nalazi kod primene u praksi na teškoće, koje do sad nisu otklonjene, a koje imaju svoga uzroka pre svega u tome, što se gradeće supstance ne opiru trajno dejstvu fosfora pri visokim temperaturama i što ove temperature ne mogu biti dosta snižene i kad se primenjuju katalizatori.

Poznato je bilo da elementarni fosfor reagira s vodom pod pritiskom već pri temperaturi ispod 600°. Ali su se pri tome pored fosfornih kiselina dobivale tako znatne količine vodonik-fosfida, da taj postupak do sad takođe nije dolazio u pitanje za praksu.

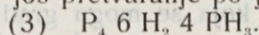
Nađeno je sada, da se fosfor može pretvarati u fosforne kiseline, a da se fosfor ne gubi u neupotrebljivome obliku usled građenja vodonikfosfida. Postupak je u tome, što se fosfat pri temperaturama ispod 600° i pri povišenim pritiscima (do 600 atm.) izlaže dejstvu vode i što se i posle potpunog nestajanja fosfora reakcija ne prekida, nego se reakciji pritisak i reakcione temperature održavaju duže vremena. Na taj način postizava se potpuno nestajanje vodonikfosfida pri građenju fosforne kiseline. Izgleda da po isteku primerne reakcije, odnosno pored nje, kod koje se fosfor pri dejstvu vode pod pritiskom oksidira na pola u fosfornu kiselinu, a na pola se redukuje u vodonikfosfid, prema jednačini:

(1) $P_4 + 8 H_2O = 2 H_3PO_4 + 2 PH_3 + 2 H_2$,
dalje nastupa druga sporija reakcija, u kojoj

sad vodonikfosfid sa svoje strane oksidira u fosfornu kiselinu po jednačini:



Kao sporedna ili srednja reakcija pojavljuje se još pretvaranje po jednačini:



Zbog udaljavanja vodonikfosfida korisno je da se izvesni materijali, kao n.pr. železo, izbegavaju kao zidovi sudova, i da se zidovi reakcionih prostora prave od niže navedenih metala koji dejstvuju katalitično, kao n.pr. srebro. Kraj reakcije ne utvrđuje se kao do sad po nestajanju fosfora, no analizom vodonika, s obzirom na njegovu sadržinu vodonikfosfida.

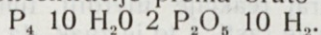
Prema prednjem postupku dobija se dakle fosforna kiselina u takovoj koncentraciji, koja zavisi samo od primenjene količine vode. Osim toga dobija se čist vodonik pod pritiskom, koji se, naročito po održavanju toga pritiska, u priključku može upotrebiti za sintezu pod pritiskom, kao za grejanje metanola ili amonijaka.

Za slučaj da se radi u mirujućem sistemu, naznačava se posebni način izvođenja time, što se fosfor zajedno sa odgovarajućom količinom vode, prema željenoj koncentraciji kiseline, uvodi u autoklav i zagreva do temperature reakcije. Tad se ustanovljava povišen pritisak, koji u toku reakcije sve više rasti; ako se radi ispod kritične temperature vode može se kraj reakcije utvrditi time, što pritisak prestaje rasti, a to je znak, da je pod tim uslovima s umnožavanjem gasnih

molekula izvršena reakcija (2) do kraja dovedena. Da bi se izbegla usporavanja reakcije, može da bude korisno, da se komponente uvedu u po mogućnosti što boljem raspodelivanju i da se pazi na stalno ili periodično promešavanje reakcionih učesnika. U slučaju ako se radi sa zatvorenim sistemom, naznačava se i pri višim temperaturama kraj reakcije time, što nastupa stalan pritisak.

Zavisno od odnosa u kome se nalazi punjenje prema reakcionom prostoru, može se dodavanjem podesnog gasa ili viška vode povećati pritisak, ili pak sniziti ispuštanjem gasova u određenome trenutku reakcije. Naročito korist pruža kontinuiran rad; pri tome se mogu reakcioni učesnici pod pritiskom, ili pod potpunim ili delimičnim slabljenjem pritiska, uvoditi u zagrejani reakcioni prostor, kontinuirno ili delimično. Pomoću podesnog dozovanja omogućava se pri tom i regulisanje pritiska a time i regulisanje načina i brzine toka reakcije.

Od bitnog značaja za postupak je trajanje reakcije, koja se uslovljava sporošću reakcije 2). Zato je važno da se pored primarne reakcije naročito ova sekundarna reakcija katalički ubrza. Delatne kontaktne supstance jesu pre svega plemeniti metali, metalfosfidi, fosfati ili druga fosforna jedinjenja, naročito ona, koja se mogu graditi podesnim vođenjem procesa pomoću reakcije sa uvedenim kontaktima ili zidovima suda, koja su uz to nerastvorljiva u reakcionim proizvodima. Vrlo je celishodno da se zid reakcionog prostora napravi od jedne kontaktne supstance ili da se prevuče sa jednom ili sa nekoliko takovih supstancata. Na taj način i bez primene daljih mera polazi za rukom, da se građene kiseline dobiju slobodne od kakve bilo kontaktne supstance. Tako n.pr. može se reakcioni prostor snabdeti posrebnim ogrtačem tako, da bakar na nekim mestima ostane nepokriven (kad se srebrni sloj izgrebe ili tome slično). U tom slučaju gradi se kod prve reakcije Cu_3P_2 , a srebro se ne dotiče. U rezultatu javlja se katalizatorska kombinacija Cu_3P_2 -Ag kao zid suda. Isto tako na sličan način mogu se umesto Cu_3P_2 graditi drugi fosfidi, ili pod dejstvom fosfornih kiselina metalfosfati, kao što i srebro može biti zamenjeno sa drugim plemenitim metalima ili legurama. Kako se iz sledećeg primera 1) vidi, uspeva se na taj način, da se fosfor gotovo kvantitativno oksidira u fosforne kiseline, ma koje koncentracije prema bruto jednačini:



Pri dovoljnom trajanju reakcije vodonik se dobiva tako čist, da se vodonikfosfid ne može čak ni po mirisu dokazati; ipak često može

da bude celishodno, da se poslednji tragovi udalje nekim drugim postupkom.

Dalje je utvrđeno, da se brutoreakcija silno potpomaže prisutnošću baza (hidroksidi alkalni, zemnoalkalni i dr.). Prednosno upotrebljavaju se dakako takve, koje se ne žele u reakcionom proizvodu. Naročito povoljna pokazala se primena baza u vezi sa izvesnim kontaktima, koji se ne mogu načeti n.pr. kad su ti kontakti činili zidove reakcionog prostora, osobito sa srebrom. Očevidno predleži neka vrsta aktiviranja.

Naročiti način izvođenja postupka naznačen je time, što se pri isteku primarne reakcije na odlazeće gasove dejstvuje odvojeno od tečne sredine, u datom slučaju pod drugim uslovima no na tečne sastojke prema napred opisanom postupku.

Primer 1.

1 težinski deo fosfora i 3 težinska dela vode bili su zagrevani do 300° u zatvorenom autoklavu, koji je iznutra srebrom obložen. Pošto je pritisak duže vremena ostao konstantan (oko 120 at.), vršeno je hlađenje. U autoklavu je u tom slučaju po svršetku reakcije vladao nadpritisak od 50 at. usled nagrađenog vodonika. Analiza je pokazala 103% izračunate količine vodonika sa tragovima samo od fosforvodonika i 96% primenjenog fosfora u obliku kiseline, koja se daje titrirati sa alkalijama kao gusta uljana tečnost.

Primer 2.

1 težinski deo fosfata i 10 težinskih delova vode zagrevani su kao napred, ali u autoklavu, koji je obložen bakarnim fosfidom, pa je dobiveno 98% primenjenog fosfora u obliku razblaženih kiselina i gotovo sasvim čist vodonik u izračunatoj količini.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za spravljanje fosforne kiseline i čistog vodonika iz fosfora i vode, naznačen time, što se fosfor i voda obrađuju pri temperaturama ispod 600° i pri povišenim pritiscima i što se pri tom nagrađeni vodonikfosfid u istom, ili u drugom, priključenom sistemu, sa svoje strane po istome postupku pretvara u fosfornu kiselinu i vodonik, ali u ovom slučaju pri drugim temperaturama i pritiscima no u prvom.

2) Način izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se reakcioni pritisak stvara pomoću zagrevanja reakcionih učesnika, koji su u sistem uneseni pod sniženim pritiskom reakcije u periodično ili trajno zatvorenome sistemu.

3) Postupak po zahtevu 1—2), naznačen time, što se pri radu u mirujućem sistemu održavaju reakcioni uslovi sve do nastupanja konstantnog pritiska.

4) Postupak po zahtevu 1—3), naznačen time, što se fosfor i voda u datom slučaju uvode u reakcione prostore, periodično ili kontinuirno mešajući ih i pri ravnomernom raspodeljivanju, pa se reakcioni proizvodi stalno otpuštaju, a pri tome pritisak u aparaturi periodično varira ili se može konstantno držati.

5) Postupak po zahtevu 1—4), naznačen time, što se reakcija ubrzava pomoću jednostavnih ili složenih katalizatora, koje učesnici reakcije ne napadaju, ili tek neznatno.

6) Postupak po zahtevu 1—5), naznačen time, što se kao katalizatori primenjuju plemeniti metali, metalfosfidi, metalfosfati ili

druga koja fosforna jedinjenja, a pri tom se ta fosforna jedinjenja podesnim provođenjem reakcije mogu graditi tek u samom toku procesa.

7) Postupak po zahtevu 1—6), naznačen time, što se zidovi reakcionih prostora sastoje iz materijala, koji deluje katalitički, odnosno obloženi su takvim materijalom.

8) Postupak po zahtevu 1—7), naznačen time, što se reakcija vrši u prisustvu baza.

9) Postupak po zahtevu 1—8), naznačen time, što primenjene količine vode, kao i eventualni dodaci, mogu biti prilagođavani željenoj koncentraciji kiseline a prema načinu hlađenja reakcionih proizvoda.

