



## PATENTNI SPIS BR. 1855.

**Frans Georg Liljenroth, inženjer, Stocksund, Švedska.**

Postupak za proizvodjenje fosfornog nitrida.

Prijava od 5. septembra 1922.

Važi od 1. juna 1923.

Pravo prvenstva od 6. septembra 1921. (Švedska).

Predležeci izum ima tu svrhu, da izvede fosforov nitrid na taj način i tako jeftino, da se on može zgodno upotrebiti za proizvodjanje amonijaka i fosforne kiseline odnosno amonijum-fosfata.

Izum se sastoji u tom, da se dušik dovede u izravnu reakciju sa forforom pri povećanom tlaku ili u prisutnosti jednog katalizatora ili pri povećanom tlaku u prisutnosti jednog katalizatora, kao što kod povećane temperature, koja leži međutim ispod temperature rastvaranja fosforhitrida, odgovarajuće tlaku pod kojim se radi.

Da bude tok reakcije brži, ima radna temperatura da bude prilično visoka, ali s druge strane neka se ne radi odveć blizu fosfornitridovoj temperaturi rastvaranja. Na ovoj temperaturi ili u njezinoj neposrednoj blizini spadne brzina reakcije do nule te kad se ova temperatura prekorači, raspadaju se fosfornitrid opet u svoje sastojine. Fosfornitridova temperatura rastvaranja, koja se kod tlaka atmosfere nalazi po prilici kod 500° C, iznosi kod tlaka od 10 atmosfera blizu 600° C, kod 100 atmosfera po prilici 700° C te kod 1000 atmosfera blizu 900° C.

Kao katalizator može se upotrebiti običan metal, fosforni metal ili smjesa običnog metala i fosforog metala.

U pogledu sastavljanja plinske smjese najbolje je, da se radi sa plinskom smjesom i to 3 volumena fosforog plina na 10 volumena dušikovog plina, može se međutim od toga znatno odstupiti, odnosno sa

manje volumena raditi bez bitnog umanjenja temperature rastvaranja ili brzine reakcije.

Stvaranje fosforovog nitrida iz njegovih elementa predstavlja jaku egzotermičku reakciju. Kod toga razvijena količina topline je tako velika, da ona odgovara porastu temperature kod fosforovog nitrída od nekoliko hiljada stupnjeva. Ako se uzme, da se fosforov nitrid u istinu stvara iz njegovih elemenata kod povišene temperature, koja se međutim se nalazi ispod temperature rastvaranja, povisila bi kod stvaranja razvijena toplina neposredno temperaturu, daleko iznad temperature rastvaranja, te bi se onda već gotovi fosforov nitrid time opet neposredno u svoje sastojine raspao. Da se to zapriječi, te da se zbilja dobije fosforov nitrid, mora se nastojati, da temperatura u svakom slučaju bude ispod temperature rastvaranja. Ovo se može na taj način polučiti, da se ili odstrani ili razvijena toplina reakcije na pr. putem ohladjenja komorice reakcije, odnosno fosforovog nitrída te plinske smjese vodom ili da se tlak te time i temperatura rastvaranja putem razvijene topline samo povisi. U prvom slučaju radi se svrsishodno neprekidno te pri stalnom tlaku a u potonjem slučaju periodički, te pri stalnom volomenu u zatvorenom prostoru, ali sa tlakom, koji se periodički mijenja.

Kod neprekidnog postupka radi se svrsishodno na taj način, da se fosforov i dušikov plin kod povećane temperature, koja je svrhe radi jednaka ili veća od fosfor-



nitridove temperature rastvaranja, pod natpitiškom, svede u jednu komoricu reakcije, gdje oba plina naidju na svrsishodno vodom ohladjenu te izvrsno rotirajuću površinu.

Temperatura plinske smjese spadne kod doticaja ohladjenom površinom tako daleko ispod temperature rastvaranja, da se time poluči prikladna brzina reakcije te da se kod stvaranja fosforovog nitrida razvijena toplina čim više potpuno odstrani. Fosforov nitrid, koji se napravio, položi se sam od sebe kao prah na ohladjenu površinu, te kad ova počne rotirati: odstrani se ovaj prah svrsishodno pomoću strugača koji leži nasuprot površine.

Nije potrebno, da se plinska smjesa, koja pritiče, čitava pretvori u fosforov nitrid, nego može šta više poželjno biti, da se jedan dio nepromjenjen pusti, da prodje kroz prostor reakcije. Ovo se može polučiti nepotpunim ohladjivanjem tako, da se temperatura plinske smjese toplinom reakcije polagano opet poveća na temperaturu rastvaranja, a uporabom jedne plinske komponente svrsishodno dušik u suvišku, ili ako prostor reakcije sadržaje jedan katalizator, time, da se radi s velikom plinskom brzinom. Suvišni plin, koji ističe iz prostora reakcije, pomješa se onda svježim plinom, te se opet dovadja do prostora reakcije.

Kod takove cirkulacije nije potreban dovoz topline iz vana, da se prije toga ugrije svježja plinska smjesa, nego ugrijanje biva na taj način, da se ona ugrije vrućim plinom, koji ističe iz prostora reakcije. Plinska smjesa može se proizvesti svrsishodno izravnim ishlapljivanjem fosfora kod radnog tlaka, kod čega se fosfor u krupnoj ili tekućoj formi periodički ili neprekidno dovadja. Taljenje, ishlapljivanje i ugrijanje fosfora biva svrsishodno pomoću topline iz prostora reakcije ističućeg suvišnog plina ili pomoću prethodnog ugrijanja svježeg dušikovitog plina.

Da se posuda reakcije zaštiti protiv utjecaja fosforovitog plina te visoke temperature, jako se ohladi vodom ili se izvede tako, da ima dvije stijene. Unutarnja stijenja providi se u potonjem slučaju izoliranjem topline te se hladni dušikov plin vodi kroz međuprostor, koji ima oblik koluta, prije nego li se uvadja u unutarnju posudu.

Kod takove forme izvedbe izuma, koja radi periodički, postupa se svrsishodno na taj način, da se krupni fosfor, u danom slučaju sa jednim katalizatorom, stavi u jedan autoclav, koji se na to puni sa dušikovitom plinom od odgovarajućeg tlaka i temperature, na pr. od obične temperature.

Iza toga se spoj zatvori sa dušikovitom vreloom te se u autoclavu zatvoreni plin ugrije i to na pr. pomoću jednog na autoclavu postavljenog elementa topline, dok fosfor ispari te dušik i fosfor dovedu do međusobne reakcije. Kod toga razvija se toplina, koja temperaturu te time i tlak ili pritisak još više povisuje, dok konačno reakcija potpuno cirkuliše, te je tlak najviši. Prema tomu kako se plinska smjesa pretvara u fosforov nitrid, biva pritisak i razvijanje topline slabije, dok napokon ne počne i temperatura padati. Reakcija je onda gotova te plin većim dijelom pretvoren u fosforov nitrid. Kad su temperatura te pritisak dovoljno daleko spali, što se može umjetnim ohladjivanjem pospješiti, stavi se ponovno nešto fosfora u autoclav te se spoj sa dušikovitom ormarićem, u danom slučaju automatički, otvori, na što se opisani postupak ponovi. Nakon dovoljnog broja perioda, u danom slučaju nakon jedne periode, izvadi se fosforov nitrid, koji se je napravio, iz autoclava. Kod toga ističe, što se samo po sebi razumije i jedan dio ne pretvorene plinske smjese Ovaj plin, koji ističe, može se opet upotrebiti, u danom slučaju pošto je zgušnjavanjem forfora rastavljen u svoje sastojke.

Ovaj izum ne odnosi se samo na uporabu čistog dušika i čistog fosfora, nego obuhvaća i one slučajeve, kada se mjesto čistog dušikovitog plina upotrijebi plin, koji sadržaje dušik te mjesto čistog fosfora, odnosno fosforovitog plina fosfor, odnosno takav fosforov plin, koji je onečišćen drugim tvarima.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodjenje fosforovitog nitrida iz njegovih elemenata, naznačen time, što se dušik i fosfor pri povišenom tlaku ili u prisutnosti jednog katalizatora te pri povišenoj temperaturi koja leži medjutim ispod temperature rastvaranja fosfor-nitrida odgovarajuće tlaku na kome se radi, dovedu do izravne međusobne reakcije.

2. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen time, što se katalizator sastoji iz jednog metala, jednog fosforovitog metala, ili jedne smjese od običnog i fosforovitog metala.

3. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen time, da se reakcija izvadja neprekidno te kod stalnog tlaka, pri čemu se najglavniji dio topline razvijene pri reakciji ohladjivanjem odvadja.

4. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen time, što se reakcija izvadja periodički pri promjenljivom tlaku ali pri stalnom volumenu pri čemu se najglavniji dio topline



razvijene pri reakciji upotrebljava za povišenje tlaka te temperature plinske smjese.

5. Postupak prema zahtjevima 1 i 3, naznačen time, što se smjesa od fosforovog i dušikovog plina, koja neprestano dotiče, kod temperature, koja je kod upotrebljenog tlaka jednaka fosfornitridovoj temperaturi ratsvaranja ili je viša od nje, stavi svrsishodno u doticaj sa jedno n izvrsno rotirajućom, ohladjenom površinom, tako da se plinska smjesa dovede do reakcije, te da fosforov nitrid, koji se stvorio, spadne na ohladjenu površinu.

6. Postupak prema zahtjevima 1—5, na-

značen time, što se fosfor dovadja u krupnom ili tekućem stanju te da se fosforov plin stvara isparavanjem pri tlaku, na kome se radi.

7. Postupak prema zahtjevima 1—6, naznačen time, što se za isparavanje fosfora potrebna toplina, suvišnom toplinom kod dušika ili kod smjese dušikovog i fosforovog plina dovadja.

8. Postupak prema zahtjevu 1, naznačen time, da se reakcija izvadja u jednoj posudi sa dvostrukim zidom, te da se dušik dovadja kroz kolutasti međuprostor između zidova.

# PATENTNI SPIS BR. 2130

Société d'Etudes Chimiques pour l'Industrie, Zeneva.

Postupak za ekonomsko iskorišćavanje ostataka, koji proizilaze raspadanjem azotnog kreča pomoću pušpovitih ostataka, kao i ugljenog i sumpornog anhidrida.

Prijava od 22. juna 1921.

Pravo prvenstva od 26. juna 1921 (Švajcarska)

Valj od 1. maja 1923.

Za vreme proizvodjenja azotnih materija, koje se asimiliraju počev od cianamida i naročito, od sirovog kalcijevog cianamida (sastavljeni pomoću suptivih sredstava kao što su amonijak i sumporni anhidrit, dobija se kao ostatak dosta velike količine ugljenog i sumpornog anhidrida, koji se u sušnom stanju nadnašaju od prilike sa 20 do 25% upotrebljenu količinu sirovog cianamida, obrazuju jako krhaste otpatke i mogu čak, zbog svoje zapremine postati ozbiljno opasni po dotičnu industriju.

Ljudi su mislili na to, da nađu upotrebu ovih sporednih proizvoda i pokušali su da ih iskoriste za azotno krečno zemljište, kao dubre. Očevidno su neizgode ovog načina proizvodnje.

Pokušalo se, da se tome nade leka upotrebljavajući tome slično švajcarskom patentu N° 2613, ove industrijske otpatke za labifikaciju cementa.

Pronađeno je još, da se ovi otpatci mogu isto tako transformirati u druge industrijske proizvode, kao što su azotni gnojivi (amonični kreč i ugljeni anhidrit).

Ovaj se pronalazak odnosi na sličnu upotrebu ostataka, koje stvara raspadanje azotnog kreča. U slučaju upotrebe ugljenog anhidrida, ovi se ostaci, dolazeći iz filtera prese i sadržavajući do 50% vlagomati, brzo se na vazduhu i protvaraju se tako, da nije potreban pobranu proizvedene količine usled sagorevanja uglja ili drugog goriva, u pogo-

dan prah i ostavim suhog izgleda, koji se sastavljen iz smeše krečnog karbonata i uglja, a koji se sadrži više nego od prilike 50% vlage.

Kad se upotrebljuje sumporni anhidrit za raspadanje azotnog kreča, pada ostatak imajući krečni sulfat i nešto ugljenog.

Ovi, na različitu načinu proizvodnje, mogu se preobraziti pomoću rastvora urina ili njegovih soli ili drugih rastvora azotnih derivata, koji se mogu asimilirati, — koji proizilaze iz labifikacije urina ili azotnih derivata, koji se mogu asimilirati počev od cianamida u proizvod, koji može učiniti velike usluge u zemljoplođstvu, kao sredstvo za dubrenje.

Evo kao primer način, kojim bi se moglo postupiti da bi se svela ova transformacija.

Pomeša se 50 kg. ostataka, koji proizilaze od raspadanja azotnog kreča usled ugljenog anhidrida i sušenog na vazduhu sa 100 kg. koncentriranog rastvora sulfata urina ili slobodnog urina dobivenog na pr. u toku izrade urina od cianamida. Dobivana se smeša isparava na slobodnom vazduhu ili u zgradi, koja se dovoljno provetrava, da bi se dobio ostatak vode. Čim je ova poslednja isparana, ostaje smeša, koja sadrži krečni karbonat, uglje i urina, i u kojoj se može po volji uvesti krečnati azot, plemenit azot i sumporasti ostaci u upotrebljenom rastvoru i koncentraciji ovog poslednjeg.

Posle se transformiraju na isti način ostaci sušeni na vazduhu, koji proizilaze od raspadanja azotnog kreča, usled sumpornog anhidrida, dobije se proizvod, koji sadrži krečni

