

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

57648

Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 7.II.1967 (P 118 886)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 30.VII.1969

Kl.

~~21a 45/0~~  
~~12 11/00~~

CO1g 41/00  
~~1102 m 4/08~~

MKP C 01 g

CZYTELNIA

Urząd Patentowy  
PRL 118 886

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zdzisław Maciejewski, mgr Janusz Beres, inż. Barbara Gunia, Józef Barucha

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

## Sposób wydzielania związków wolframowych z roztworu po katalitycznej hydroksylacji alkoholu allilowego

1

Wynalazek dotyczy sposobu wydzielania związków wolframowych z roztworu po katalitycznej hydroksylacji alkoholu allilowego.

Znane sposoby usuwania związków wolframowych z ich roztworów zwłaszcza z roztworu uzyskiwanego po hydroksylacji alkoholu allilowego do gliceryny polegają na wytrącaniu  $H_2WO_4$  przez zakwaszenie tego roztworu lub na wytrącaniu wolframianów wapnia przez traktowanie roztworu wodorotlenkiem lub solą wapnia, lub też na absorpcji związków wolframowych na alużelu.

Metody te mają wiele wad i niedogodności. Strącanie kwasu wolframowego z roztworu po hydroksylacji alkoholu allilowego do gliceryny, zachodzi z małą wydajnością rzędu 25 do 30%, mimo stosowania nadmiaru kwasu mineralnego i podwyższonej temperatury, aż do temperatury wrzenia roztworu. Wprowadzenie nadmiaru kwasu mineralnego do roztworu, z którego należy następnie wydzielić glicerynę, jest bardzo niekorzystne, gdyż nawet późniejsza neutralizacja nie eliminuje zawartości w roztworze wytworzonych soli, które podwyższają straty gliceryny w procesie destylacji. Strącanie wolframianów wapnia przez traktowanie roztworu solami lub wodorotlenkiem wapnia, jakkolwiek daje wyższy stopień usunięcia związków wolframowych dochodzący do 90—95%, jest bardzo uciążliwe, gdyż osady wolframianu wapnia są bardzo trudne do sączenia, roztwór glicerynowy jest zanieczyszczony nadmiarem soli wapnia, a zawarte

2

w surowym roztworze glicerynowym produkty uboczne typu kwasów organicznych wchodzi w reakcję z jonami wapnia. W efekcie dalszy przebieg roztworu jest trudny, gdyż w trakcie destylacji obficie się pieni, co przy destylacjach próżniowych uniemożliwia prowadzenie procesu.

Regeneracja kwasu wolframowego z wolframianu wapnia jest bardzo uciążliwa i złożona technologicznie.

Absorpcja związków wolframowych na alużelu z uwagi na niskie stężenie wolframu w roztworze po hydroksylacji, wynoszącego w przeliczeniu na kwas wolframowy 0,5 do 1,5% zachodzi z niskimi wydajnościami.

Znane są również metody wydzielania związków wolframowych z ich wodnych roztworów zakwaszonych kwasem mineralnym, polegające na mieszananiu tych roztworów z aminami, następnym oddzieleniu fazy aminowej i działaniu na tą ostatnią roztworami alkalicznymi w celu wydzielania z fazy aminowej zaabsorbowanych związków wolframu.

Metody ekstrakcyjne szczególnie przy zastosowaniu ciekłych amin alifatycznych wymagają wstępnego zakwaszenia roztworu, oraz zanieczyszczają roztwór glicerynowy dodanym kwasem mineralnym, stosowaną aminą bądź rozpuszczalnikiem rozcieńczającym aminę. Pogarsza to czystość wydzielonej z takiego roztworu gliceryny. Proces

ekstrakcji z uwagi na duże ilości roztworów jest uciążliwy technologicznie.

Sposobem według wynalazku związki wolframowe zawarte w roztworze po katalitycznej hydroksylacji alkoholu alilowego do gliceryny można całkowicie usunąć stosując melaminę, która z jednej strony posiada doskonałe właściwości chemisorpcyjne, a z drugiej strony jako amina występująca w postaci stałej nie powoduje zanieczyszczania roztworu zawierającego glicerynę.

Sposobem według wynalazku surowy roztwór wodny po hydroksylacji alkoholu alilowego zawierający 7–25% wagowych gliceryny, 0,1–1,5% wagowych związków wolframowych w przeliczeniu na kwas wolframowy, oraz 1–5% innych związków organicznych jak poligliceryna miesza się z melaminą lub przepuszcza się przez kolumnę wypełnioną melaminą. W tych warunkach następuje absorpcja związków wolframu na melaminie. Roztwór glicerynowy odpływający z kolumny lub z nuczy filtracyjnej kieruje się do procesu wydzielania gliceryny i pochodnych. Melaminę w kolumnie lub w mieszalniku poddaje się regeneracji rozcieńczonymi 2–8%, wodnymi roztworami alkaliów jak NaOH, KOH i innymi, po czym z alkalicznego roztworu wydziela się w znany sposób wolfram w postaci  $H_2WO_4$  przez działanie na ten roztwór kwasami.

Zdolność chemisorpcji związków wolframowych w przeliczeniu na kwas wolframowy osiągana w korzystnych warunkach wynosi 50–75 g  $H_2WO_4$  na litr melaminy.

Do usuwania związków wolframowych z roztworu zawierającego glicerynę stosuje się korzystnie melaminę zgranulowaną lub zmieszaną w ilości 10–90% z nierozpuszczalnym w środowisku reakcyjnym nośnikiem takim jak tlenek glinu lub krzemionka i następnie zgranulowaną do wielkości ziarn 0,5–1,5 mm. Złoże kolumny wypełnione tak uzyskanym granulem melaminy i nośnika jest dobrze przesączalne.

Postępując sposobem według wynalazku uzyskuje się wysoki stopień usunięcia związków wolframowych z roztworu dochodzący do 100%. Ponadto roztwór glicerynowy nie zostaje zanieczyszczony kwasami mineralnymi ani solami, czy rozpuszczalnikami organicznymi, proces przebiega w temperaturze otoczenia z dużą szybkością, a usuwanie związków wolframowych z roztworu glicerynowego jak również wydzielanie wolframu w postaci kwasu wolframowego jest technologicznie bardzo proste.

Przykład I. Do 60 ml roztworu wodnego zawierającego 8,65% wagowych gliceryny oraz 0,90% wagowych związków wolframowych w przeliczeniu na  $H_2WO_4$  dodano 20 ml zgranulowanej melaminy z tlenkiem glinu, przy czym stosunek wagowy melaminy do tlenku glinu wynosi 25%. Od momentu zmieszania kontrolowano spadek stężenia związków wolframowych w czasie. Po ustaleniu się stanu równowagi aminę stałą odsączono i przemyto wodą destylowaną a następnie wodorotlenkiem sodu o stężeniu 4% wagowych.

Ponownie odsączono aminę, przemyto wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Analiza jako-

ściowa na wolfram nie wykazała zawartości wolframu w zregenerowanej aminie. Alkaliczny roztwór po regeneracji aminy zakwaszono kwasem azotowym oraz podgrzano do wrzenia, przy czym z roztworu wytrącił się nierozpuszczalny osad kwasu wolframowego. Spadek stężenia związków wolframowych w czasie od momentu zmieszania aminy z roztworem ilustruje poniższa tabelka.

| Lp. | Czas w minutach od momentu zmieszania | Stężenie $H_2WO_4$ % wagowych | Lp. | Czas w minutach od momentu zmieszania | Stężenie $H_2WO_4$ % wagowych |
|-----|---------------------------------------|-------------------------------|-----|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1   | 0,25                                  | 0,775                         | 5   | 2,5                                   | 0,195                         |
| 2   | 0,50                                  | 0,570                         | 6   | 3,0                                   | 0,10                          |
| 3   | 1,00                                  | 0,440                         | 7   | 5,0                                   | 0,05                          |
| 4   | 1,50                                  | 0,350                         | 8   | 10,0                                  | 0,02                          |

Przykład II. W warunkach jak w przykładzie 1 przeprowadzono usuwanie związków wolframowych za pomocą melaminy z nośnikiem z roztworu zawierającego 17,3% wagowych gliceryny i 0,86% wagowych  $H_2WO_4$ . Spadek stężenia związków wolframowych od momentu zmieszania aminy z roztworem podaje tabelka.

| Lp. | Czas w minutach od momentu zmieszania | Stężenie $H_2WO_4$ % wagowych | Lp. | Czas w minutach od momentu zmieszania | Stężenie $H_2WO_4$ % wagowych |
|-----|---------------------------------------|-------------------------------|-----|---------------------------------------|-------------------------------|
| 1   | 0,25                                  | 0,73                          | 5   | 2,5                                   | 0,320                         |
| 2   | 0,75                                  | 0,55                          | 6   | 3,0                                   | 0,260                         |
| 3   | 1,00                                  | 0,49                          | 7   | 5,0                                   | 0,210                         |
| 4   | 1,50                                  | 0,37                          | 8   | 10,0                                  | 0,130                         |

Przykład III. Melaminę zgranulowaną z tlenkiem glinu jak w przykładzie 1 załadowano do kolumnienki szklanej o średnicy  $\Phi$  8,3 mm oraz wysokości złoża 34 cm.

Przez kolumnienkę przepuszczano roztwór wodny o zawartości 8,65% wagowych gliceryny oraz 1,15% wagowych związków wolframowych w przeliczeniu na  $H_2WO_4$ . Kolumnę termostatowano w temperaturze 20°C. Wyciekający z kolumny roztwór analizowano na zawartość związków wolframowych.

Ilość zebranego wycieku oraz stężenie związków wolframowych podano w tabelce.

| Lp. | Ilość ml wycieku | Stężenie $H_2WO_4$ % wagowych | Lp. | Ilość ml wycieku | Stężenie $H_2WO_4$ % wagowych |
|-----|------------------|-------------------------------|-----|------------------|-------------------------------|
| 1   | 10               | 0,00                          | 5   | 70               | 0,05                          |
| 2   | 20               | 0,00                          | 6   | 80               | 0,15                          |
| 3   | 40               | 0,00                          | 7   | 100              | 0,40                          |
| 4   | 60               | 0,01                          | 8   | 120              | 0,58                          |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania związków wolframowych z roztworu po katalitycznej hydroksylacji alkoholu allylowego na drodze mieszania tego roztworu z aminą, następnego oddzielania fazy aminowej i traktowania tej ostatniej roztworami alkalicznymi w celu oddzielenia związków wolframu od aminy **znamienny tym**, że roztwór miesza się z melaminą bądź przepuszcza przez kolumnę wypełnioną melaminą, następnie me-

- laminę z zaabsorbowanymi związkami wolframu oddziela się od roztworu i poddaje działaniu rozcieńczonym roztworem alkaliów, po czym, po oddzieleniu zregenerowanej aminy, z roztworu alkalicznego wytrąca się w znany sposób kwas wolframowy.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje się melaminę granulowaną, lub melaminę zmieszaną z nośnikiem najkorzystniej tlenkiem glinu lub krzemionką i zgranulowaną.