



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C01b 25/18
C01b 21/14

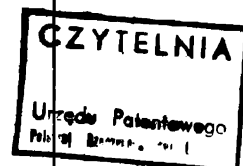
Zgłoszono: 25.03.1971 (P. 147128)

Pierwszeństwo: 26.03.1970 Holandia

Int. Cl.² C01B 25/18
C01B 21/14

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1976



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Stamicarbon N.V., Heerlen (Holandia)

Sposób oczyszczania kwasu fosforowego stosowanego do wytwarzania roztworu fosforanu hydroksyloamonowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania kwasu fosforowego stosowanego do wytwarzania roztworu fosforanu hydroksyloamonowego na drodze katalitycznej redukcji jonów azotanowych wodorem w kwaśnym środowisku zawierającym kwas fosforowy przy udziale katalizatora, zawierającego przynajmniej jeden metal z grupy platynowców, korzystnie pallad.

Wiadomo, że na katalityczną aktywność metali z grupy platynowców mają wpływ zanieczyszczenia występujące w środowisku reakcyjnym. Dlatego korzystnie stosuje się możliwie czyste chemicznie substancje wyjściowe, do których następnie dodaje się ewentualnie pewną ilość pierwiastków podwyższających katalityczną aktywność.

Surowa ruda fosforanowa składa się nie tylko z tlenku wapnia i pięciotlenku fosforu, lecz zawiera również większe ilości składników ubocznych, które stanowią zanieczyszczenia. Jako najważniejsze zanieczyszczenia ruda ta zawiera Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , siarczany i fluorki.

Oprócz tego surowa ruda zawiera ewentualnie niewielkie ilości jednego lub kilku pierwiastków, takich jak As, Ba, Be, B, Cd, Cs, Cr, Cu, J, Pb, Mn, Mo, Ni, ziem rzadkich Rb, Se, Ag, Sr, Sn, Ti, U, V, Zn, Zr, najczęściej w postaci tlenków lub soli. Zanieczyszczenia te powodują to, że kwas fosforowy wytworzony z surowych fosforanów w piecu elektrycznym, lub metodą moką, za pomocą kwasu siarkowego, zawiera niewielkie ilości

2

wymienionych pierwiastków, nawet rząd wielkości wynoszący „części na milion” — ppm.

znany jest sposób oczyszczania kwasu fosforowego na drodze katalitycznego wytrącania zanieczyszczeń za pomocą powierzchni rtęci, np katody rtęciowej, przy czym uzyskuje się kwas fosforowy zawierający małą ilość zanieczyszczeń.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu oczyszczania kwasu fosforowego, usuwającego śladowe ilości rozpuszczonych zanieczyszczeń, zwłaszcza metali ciężkich, w wyniku którego otrzymaloby się kwas fosforowy odpowiedni do wytwarzania fosforanu hydroksyamonowego.

Sposobem według wynalazku zanieczyszczenia te wydzielają się z roztworu, jeżeli w roztworze tym umieści się w postaci zawiesiny dokładnie rozdrobniony metal z grupy platynowców, a następnie w określonym czasie przez roztwór ten przepuszcza się wodór, albo jeżeli metal z grupy platynowców umieści się w postaci zawiesiny w roztworze już nasyconym wodorem. Stwierdzono, że metale ciężkie znajdujące się w postaci rozpuszczonej wytrącają się na dokładnie rozdrobnionym metalu ciężkim.

Temperatura i ciśnienie w sposobie według wynalazku wahają się w szerokich granicach. Proces prowadzi się od temperatury krzepnięcia roztworu do temperatury, w której występują objawy wrzenia roztworu. Wyższa temperatura przyspiesza proces oczyszczania.

Można stosować ciśnienie niższe od atmosferycznego, atmosferyczne i wyższe od atmosferycznego. Wyższe ciśnienie wodoru wywiera korzystny wpływ na szybkość oczyszczania.

Jako metale z grupy platynowców w sposobie według wynalazku oprócz platyny i palladu stosuje się również Ru, Rh, Cs i Ir.

Efekt oczyszczania jest największy gdy metal stosuje się w postaci, w której posiada bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnię, takiej jak czerń metalu, metal gąbczasty lub metal w postaci drobnozdyspergowanej, przy czym metal jest ewentualnie osadzony na nośniku o dużej powierzchni właściwej. Substancja nośnikowa powinna być obojętna w stosunku do oczyszczonego środowiska reakcyjnego. Jako nośniki stosuje się grafit, węgiel aktywny lub żel krzemionkowy (Aerosil).

W sposobie według wynalazku jony metali ciężkich znajdujące się w roztworze redukuje się za pomocą metalu z grupy platynowców i wodoru, przy czym na masie metalu z grupy platynowców wydzielają się jony.

Ponadto, na metalu z grupy platyny zostają zaadsorbowane również różne rodzaje anionów i kompleksów. Przykładami pierwiastków chemicznych, które ewentualnie usuwa się z roztworu sposobem według wynalazku są Pb, Cu, Mo, As, Sb, S, Hg, J, Sn, Tl, Cd, Ga, Ge i In.

Niżej podane próby wyjaśniają sposób według wynalazku, w którym roztwory kwasu fosforowego lub roztwory fosforanów oczyszcza się i bada ich przydatność do redukcji kwasu azotowego za pomocą cząsteczkowego wodoru w obecności katalizatora zawierającego pallad.

W próbach tych oczyszczanie prowadzi się w temperaturze pokojowej, w naczyniu zaopatrzonym w mieszadło, przepuszczając wodór przez oczyszczany roztwór. Ilość dodanego wodoru wynosi około 5—10 normalnych litrów H_2 na godzinę na litr cieczy.

Jako absorbent stosuje się sproszkowany pallad osadzony na węglu i proces prowadzi się w ciągu 1 lub kilku godzin. Następnie drogą sączenia lub odwirowania usuwa się z cieczy cząsteczki palladu osadzonego na węglu. Otrzymaną ciecz bada się następnie w temperaturze pokojowej wynoszącej 23°C biorąc pod uwagę jej przydatność w katalizacyjnej redukcji kwasu azotowego do hydroksyloaminy za pomocą cząsteczkowego wodoru palladu osadzonego na węglu, jako katalizatora zawieszono w środowisku reakcyjnym.

W badaniu tym wodór potrzebny do reakcji wprowadza się ze źródła wodoru przez przepływomierz. Ilość pobranego przez mieszaninę reakcyjną wodoru jest funkcją czasu, przy czym stosuje się 100 ml roztworu, który na początku doświadczenia zawiera 2,69 mola H_3PO_4 , 2,1 mola NaOH i 2,65 mola $NaNO_3$ na litr i w którym zawieszono 300 mg 5% palladu osadzonego na węglu i 0,26 mg GeO_2 . Po zakończeniu doświadczenia ustala się ilość utworzonej hydroksyloaminy i amoniaku. Ilość pobranego wodoru i stosunek ilości hydroksyloaminy do amoniaku są miarą celowości stosowania otrzymanego kwasu fosforowego i otrzymanych zeń roztworów.

Przyjmuje się następujące oznaczenia wyników: zły — to znaczy, że również z dodatkiem GeO_2 jako aktywatora aktywność układu katalizacyjnego w warunkach doświadczenia pozostaje niska, mianowicie niższa niż 13 g NH_2OH na 1 g palladu na godzinę, podczas gdy selektywność jest tylko mierna, to znaczy stosunek molowy NH_2OH do NH_3 jest niższy niż 10:1, a środowisko reakcyjne zawiera do praktycznego stosowania zbyt wiele trucizn,

mierny — to znaczy, że aktywność w warunkach doświadczenia jest względnie niska, to jest, że osiąga się 13—20 g NH_2OH na 1 g palladu na godzinę, podczas gdy dodatek GeO_2 jako aktywatora powoduje jedynie małe podwyższenie aktywności,

dobry — to znaczy, że aktywność w warunkach doświadczenia jest stosunkowo niska, a mianowicie osiąga się 13—20 g NH_2OH na 1 g palladu na godzinę, lecz dodatek GeO_2 jako aktywatora prowadzi do dużego wzrostu aktywności, mianowicie 20—25 g NH_2OH na 1 g palladu na godzinę.

bardzo dobry — to znaczy, że aktywność przy dodaniu GeO_2 jako katalizatora jest maksymalna, mianowicie osiąga się więcej niż 25 g hydroksyloaminy na 1 g palladu na godzinę, równocześnie wysoka jest również selektywność, a stosunek molowy NH_2OH do NH_3 wynosi ponad 10:1.

Stosuje się 3 próbki kwasu fosforowego różnego pochodzenia oznaczonego jako kwasy A, B, C. Tablica 1 wykazuje, które pierwiastki obecne są jako zanieczyszczenia w mg na litr 85% wagowo H_3PO_4 (z wyjątkiem niewykrywalnych zanieczyszczeń).

Tablica 1

Pierwiastek	Kwas A	Kwas B	Kwas C
Cd	3	1	1
Pb	7	3	2
Cu	1	0,5	0,5
Sb	1	brak	brak
Ad	0,5	brak	brak
Al	5	brak	brak
Fe	9	1	5
Mc	0,5	brak	brak
Sn	10	4	1
Wynik	mierny	mierny	dobry

Próba I. Do 1 kg każdego kwasu fosforowego A, B i C dodaje się po 10 g 0,5% Pd osadzonego na węglu aktywnym, a więc 50 mg palladu, przepuszczając wodór w ciągu 10 godzin z prędkością 5 litrów na godzinę w temperaturze około 25°C.

Po oddzieleniu cząsteczek palladu osadzonego na węglu bada się kwasy fosforowe pod względem ich przydatności, otrzymując we wszystkich trzech kwasach wynik „bardzo dobry”, przy czym zawartość zanieczyszczeń znacznie się obniżyła, a w przypadku kwasu A po oczyszczeniu zawartość Pb zmniejszyła się z 7 mg na 0,4 mg, zawartość Cu

z 1 mg na mniej niż 0,2 mg i zawartość Sn na mniej niż 0,5 mg/litr kwasu fosforowego.

Próba II. Z każdego zanieczyszczonego kwasu A i C wytwarza się za pomocą wody destylowanej i wodorotlenku sodowego roztwór buforowy, który zawiera w litrze 2,69 mola H_3PO_4 i 2,1 mola NaOH. Przydatność tych roztworów buforowych do syntezy hydroksyloaminy okazuje się mierna do dobrej.

Po oczyszczeniu sposobem według wynalazku roztworu buforowego, w którym na 1 litr zawieszona jest 2,5 g 0,5% palladu osadzonego na węglu i w ciągu 10 godzin przepuszcza wodór w temperaturze 25°C, przydatność obydwu roztworów buforowych jest „bardzo dobra”.

Próba III. 1 kg kwasu fosforowego A poddaje się obróbce przepuszczając w ciągu 16 godzin wodór. Zamiast palladu na węglu aktywnym jak w doświadczeniu I w kwasie fosforowym umieszcza się 6 g czerni palladowej. Po obróbce i usunięciu czerni palladowej praktyczny wynik przydatności do syntezy hydroksyloaminy jest „bardzo dobry”.

Próba IV. Aby uzyskać dane dotyczące najmniejszej, potrzebnej do oczyszczania ilości materiału adsorpcyjnego poddaje się próbki roztworu buforowego kwasu fosforowego A, z doświadczenia II, działaniu wodoru w ciągu 16 godzin w temperaturze 25°C. Roztwór buforowy zawiera różne ilości adsorbenta.

W tablicy 2 podaje się zestawienie przydatności roztworu buforowego do syntezy hydroksyloaminy i zastosowanych w procesie według wynalazku ilości adsorbenta (0,5% pallad).

Tablica 2

Ilość adsorbenta w g na kg roztworu buforowego	Przydatność
0	mierny
0,5	mierny
1,5	dobry
2,0	bardzo dobry
2,5	bardzo dobry

Próba V. Wpływ czasu kontaktowania bada się poddając próbkę kwasu fosforowego A w ilości 1 kg w temperaturze 25°C działaniu 10 g 0,5% Pd osadzonego na węglu w różnym czasie. Wyniki przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Czas kontaktowania w godzinach	Przydatność po obróbce
0	mierny
1	dobry
5	bardzo dobry
72	bardzo dobry

Na wynik ostateczny ma wpływ nie tylko ilość stosowanego materiału adsorpcyjnego i czas trwania oczyszczania, lecz również dokładne rozdrob-

nienie metalu z grupy platynowców w masie adsorpcyjnej. Jeżeli jako adsorbent stosuje się na przykład 5% pallad osadzony na węglu, to za pomocą 1 g adsorbentu poprawia się wyniki 1,5 kg kwasu fosforowego A do wartości „bardzo dobry”. Jeżeli natomiast zamiast 1 g 5% Pd osadzonego na węglu stosuje się równoważną ilość, a mianowicie 10 g 0,5% Pd osadzonego na węglu, to w 2 kg kwasu fosforowego A uzyskuje się analogiczne wyniki.

Ilość aktywnego węgla nie odgrywa w tym procesie żadnej roli. Jeżeli podczas oczyszczania za pomocą 1 g 5% palladu osadzonego na węglu wprowadza się dodatkowo 9 g węgla aktywnego, wtedy nie uzyskuje się lepszych wyników.

Próba VI. W celu zbadania wpływu temperatury 2 próbki kwasu fosforowego A, każda w ilości 1 kg poddaje się działaniu 10 g 0,5% Pd osadzonego na węglu aktywnym w temperaturze 60°C, w ciągu 1 lub 5 godzin przepuszczając wodór. Już po 1 godzinie przydatność oczyszczonego kwasu fosforowego ocenia się jako „bardzo dobrą”.

W sposobie według wynalazku istotne znaczenie ma dodatek wodoru i metalu lub metali z grupy platynowców. Nie tylko oczyszczanie kwasu fosforowego za pomocą palladu, ale również za pomocą innych metali z grupy platynowców, mianowicie Ru, Rh, Os, Ir i Pt, albo też połączenie wymienionych metali w obecności wodoru prowadzi do korzystnego wyniku z punktu widzenia przydatności kwasu fosforowego do syntezy hydroksyloaminy, co wynika z próby VII.

Próba VII. Kwas fosforowy A traktuje się w temperaturze 25°C przepuszczając strumień wodoru w ciągu 16 godzin, masą adsorpcyjną składającą się z 1% platyny osadzonej na węglu, w ilości 10 g masy adsorpcyjnej na 1 kg 85% kwasu fosforowego. Po oddzieleniu adsorbenta przydatność kwasu fosforowego okazała się „bardzo dobra”. Jeżeli zamiast platyny na węglu zastosuje się srebro osadzone na węglu, wówczas nie osiąga się polepszenia wyników.

W powyższych próbach oczyszczanie kwasu fosforowego prowadzi się w naczyniu z mieszałem, służącym do wytworzenia zawiesiny adsorbentu i rozdzielania wodoru w postaci drobnych pęcherzyków.

Proces można prowadzić w naczyniu bez mieszadła, wówczas adsorbent otrzymuje się w postaci zawiesiny za pomocą wprowadzonego wodoru lub oczyszczanie prowadzi się w inny sposób, na przykład w kolumnie, w której oczyszczany kwas lub roztwór oraz wodór przepuszcza się w przeciw- lub współprądzie przez złożę adsorbentu.

Aby opór w kolumnie nie był zbyt duży, adsorbent stosuje się nie w postaci proszku, lecz w postaci okruszków, ziaren, tabletek itd. Proces prowadzi się ewentualnie w sposób ciągły w naczyniu zaopatrzonym na przykład w świecę filtracyjną do zatrzymywania adsorbentu.

W przypadku, gdy adsorbent wskutek pobierania zanieczyszczeń straci aktywność lub też działał w sposób niezadowolający, wówczas regeneruje się go w znany sposób, na przykład przez de-

sorpcję rozpuszczalnikami, które rozpuszczają jego zanieczyszczenia. Przy stosowaniu adsorbentu składającego się z metalu z grupy platynowców osadzonego na węglu, węgiel korzystnie spala się, a otrzymany jako pozostałość tlenek metalu rozpuszcza się i następnie roztwór ten stosuje się do wytworzenia nowego adsorbentu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania kwasu fosforowego, stosowanego do wytwarzania roztworu fosforanu hydroksyloamonowego na drodze katalitycznej redukcji jonów azotanowych wodorem w kwaśnym śro-

dowisku zawierającym kwas fosforowy, **znamienny tym**, że ze stosowanego do reakcji kwasu fosforowego najpierw usuwa się związki chemiczne znajdujące się w postaci zanieczyszczeń, zwłaszcza związki metali ciężkich, przy czym kwas fosforowy kontaktuje się z wodorem oraz z adsorbentem składającym się z metalu z grupy platynowców, a następnie z oczyszczonego kwasu fosforowego usuwa się adsorbent.

10

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zanieczyszczenie usuwa się związki zawierające co najmniej jeden pierwiastek taki jak, Pb, Cu, Mo, As, Sb, Hg, Sn, Tl, Cd, Ga, Ge i In.