

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

246865
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 24 05 84
(21) {PV 3897-84}

(40) Zverejnené 17 04 86

(45) Vydané 15 01 88

(51) Int. Cl.⁴
C 01 C 1/22
C 01 B 25/28

(75)
Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA,
DVORÁK JAN ing., OLOMOUC, VALENTA RUDOLF ing., BŘECLAV

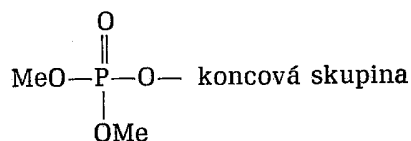
(54) **Podvojně a/alebo zmesné vodorozpustné zlúčeniny obsahujúce fosforečnany a sírany amónne**

1

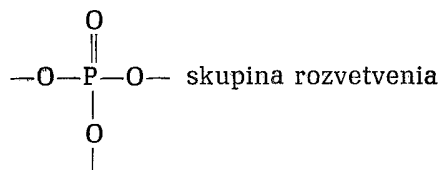
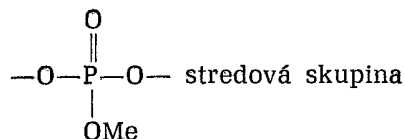
Vynález sa týka podvojných a/alebo zmesných vodorozpustných zlúčenín obsahujúcich fosforečnany a sírany amónne.

Kondenzovanými fosforečnanmi označujeme vo všeobecnosti fosforečnany, ktorých kyseliny majú v molekule menej vody ako kyselina trihydrogénfosforečná H_3PO_4 .

Pri systematickom rozdelení a nomenklatúre kondenzovaných fosforečnanov sa vychádza zo všeobecne uznávanej skutočnosti, že päťmocný fosfor má v stálych kyslíkatých zlúčeninách koordinačné číslo 4 a že základnou stavebnou jednotkou kondenzovaných fosforečnanov je tetraeder PO_4 . Jeden až tri kyslíkové atómy tetraedru PO_4 môžu byť spoločné s ďalšími tetraedrami, pričom tvoria tzv. kyslíkové mostíky. Z uvedeného vyplýva, že stavebnými jednotkami kondenzovaných fosforečnanov môžu byť tieto tri základné skupiny:



2



Z týchto skupín je možno hypoteticky zostaviť všetky typy kondenzovaných fosforečnanov.

Cyklofosforečnany (metafosforečnany) sú zložené len zo stredových skupín, môžeme ich charakterizovať stechiometrickým vzorcom $Me_n^{1+}P_nO_{3n}$, pričom pomer Me_2O/P_2O_5 sa u týchto kondenzovaných fosforečnanov rovná jednej.

Retazovité fosforečnany (katena-fosforečnany alebo polyfosforečnany, resp. polyfosfáty) sú z praktického hľadiska najvýznamnejšie. Sú tvorené vždy z dvoch koncových

pričom neutralizačno-dehydratačná reakcia prebieha formou spojitého kontaktu reagujúcich zložiek vo filmovej vrstve, ktorá sa v reakčnom prostredí vytvára postupným roztekaním kvapalnej fázy účinkom gravitačnej sily a tiež jej rozptylom plynnou fázou tvorenou predvážne zmesou postupne prehrievanej vodnej pary a postupne prehrievaného plynného amoniaku po povrchu výplne reakčného prostredia a pričom plynná zmes prúdi súprudne s tokom kvapalnej fázy, alebo neutralizačno-dehydratačná reakcia prebieha za intenzívneho miešania heterogénnej reakčnej zmesi charakterizovaného hodnotou Reynoldsovoho kritéria, $Re > 1,2 \cdot 10^3$, pri teplote vyššej než 190°C .

Podvojný a/alebo zmesný vodorozpustný zlúčeniny obsahujúce fosforečnany a sírany amónne v zmysle vynálezu bližšie osvetľujú, avšak v žiadnom prípade nijako neobmedzujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Počas tohoto kontinuálne vedeného štvrtiprevádzkového pokusu sa pri príprave podvojných a/alebo zmesných vodorozpustných zlúčenín obsahujúcich fosforečnany a sírany amónne v zmysle vynálezu používal vertikálne situovaný výplňový neutralizačno-dehydratačný reaktor s príivodom reagujúcich zložiek nad vrstvou výplne a odvodom heterogénnej reakčnej zmesi cez dierované dno. Teleso reaktora, ako aj uložená — organizovaná výplň tvorená Raschigovými krúžkami, boli zhotovené z impregnovaného grafitu.

Výška valcového telesa neutralizačno-dehydratačného reaktora bola 1 000 mm a jeho vnútorný priemer 120 mm. Celkový povrch častíc použitej výplne (As) bol rovný $1,26\text{ m}^2$ pri objeme vrstvy (V) $10,23 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$. Medzerovitosť vrstvy používanej výplne (ϵ) bola 65 %.

Nad vrstvou výplne sa do neutralizačno-dehydratačného reaktora spoločným príivodom dávkovala zmes extrakčnej kyseliny fosforečnej s kontaktnou kyselinou sírovou, v úhrnnom množstve $35,83\text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$, a zvláštnym príivodom ústiacim rovnako do voľného priestoru nad vrstvou výplne $9,35\text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ plynného amoniaku. Použitá kyselina fosforečná obsahovala 52,97 hmot. % celkového P_2O_5 , 0,42 hmot. % Mg, 0,01 hmot. % Ca, 0,47 hmot. % Fe, 0,16 hmot. % Al, 0,24 hmot. % F a 1,56 hmot. % SO_4^{2-} . Spracovávaná kyselina sírová obsahovala 97,68 hmot. % $\text{MH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Za uvedených podmienok reakčná zmes obsahovala 15,67 hmotnostných % fosforu, 4,03 hmotnostných % síry, 20,70 hmotnostných % amoniaku a 34,21 hmotnostných % vody. Z uvedeného celkového obsahu vody tvorila voľná voda vnášaná spracovávanými kyselinami 54 % a voda, ktorá je v kyseline fosforečnej a sírovej viazaná chemicky na príslušný oxid 46 %. Obsah prímiesí vnášaných fosforečnou ky-

selinou nebol pri určovaní zloženia reakčnej zmesi uvažovaný.

Priemerná teplota zmesi kyselín dávkovanej do neutralizačno-dehydratačného reaktora bola $77,3^\circ\text{C}$, pričom priemerná teplota reakčnej zmesi, pozostávajúcej z kvapalnej fázy tvorenej silno spenenou taveninou sivohnedej farby a z plynnéj fázy tvorenej predvážne prehriatou zmesou vodnej pary a plynného amoniaku, na výstupe z výplňového reaktora bola $240,8^\circ\text{C}$. Chemickou analýzou vzoriek odplynenej taveniny, pozostávajúcej z vodorozpustných zlúčenín podľa vynálezu, sa stanovil v nej tento priemerný obsah sledovaných prvkov: 13,98 hmot. % dusíka, 21,79 hmot. % fosforu a 5,95 hmot. proc. síry. Bolo tiež stanovené, že 47,2 % fosforu v pripravenom reakčnom produkte bolo prítomného vo forme monofosforečnanov ($n = 1$) a zostávajúci 52,8 % fosforu v tavenine bolo obsiahnutého vo forme lineárne kondenzovaných fosforečnanov, obsahujúcich 2 — 4 atómy fosforu v molekule ($n = 2 - 4$).

Príklad 2

V rámci tohoto kontinuálne vedeného štvrtiprevádzkového pokusu sa na prípravu chemických zlúčenín v zmysle vynálezu používal prietochný dispergačný neutralizačno-dehydratačný reaktor pracujúci s vrstvou kvapalnej fázy prebublávanej plynom. Všetky časti reaktora prichádzajúce do styku s reakčnou zmesou boli zhotovené z impregnovaného grafitu. Reaktor pozostával z valcového telesa dĺžky 1 000 mm, pričom jeho vnútorný priemer bol 125 mm. Teleso reaktora bolo vertikálne uložené. Vo vzdialenosti 60 mm od jeho dna bolo opatrené bočnou príivodovou rúrou kvapalných reakčných zložiek a približne v rovnakej vzdialenosti od horného okraja bolo reaktorové teleso opatrené bočným prepádom reakčnej zmesi. Stredom reaktorového telesa bola vedená príivodová rúra plynného amoniaku, ktorá ústila vo vzdialenosti 50 mm od dna a od ústia kvapalných reakčných zložiek bola oddelená deliacou prepážkou v tvare prstena. Bočnou príivodovou rúrou sa do neutralizačno-dehydratačného reaktora sekundovo dávkovalo priemerne 8,89 g technickej tzv. extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny, obsahujúcej 53,62 hmot. % celkového P_2O_5 , 0,23 hmot. % Fe, 0,16 hmot. % Al, 0,16 hmot. % Mg a 0,19 hmot. % F a 7,46 g technickej kyseliny sírovej, obsahujúcej 94,3 % $\text{MH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Cez príivodovú rúru sa ku dnu dispergačného reaktora privádzal plynný amoniak priemernou hmotnostnou rýchlosťou $4,66\text{ g NH}_3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Za uvedených podmienok reakčná zmes dávkovávaná do prietochného dispergačného reaktora pracujúceho s vrstvou kvapalnej fázy prebublávanej plynom obsahovala: 9,905 % fosforu, 10,95 % síry, 22,16 % amo-

niaku a 27,80 % celkovej vody (13,01 % voľnej vody vnášanej do systému spracovávanými kyselinami a 14,79 % vody viazanej v kyselinách na príslušné oxidy). Teplota dávkovanej kyseliny fosforečnej kolísala okolo 43 °C, priemerná teplota dávkovanej kyseliny sírovej bola 105 °C, pričom teplota zmesi kyselín sa pohybovala okolo priemernej teploty 117,7 °C. Za týchto podmienok sa teplota silno napaenej reakčnej zmesi odtekajúcej cez prepád pohybovala okolo 320 °Celsia.

Priemerné chemické zloženie produktu vysokoteplotnej neutralizačno-dehydratačnej reakcie — taveniny podvojných a zmesných vodorozpusťných zlúčenín obsahujúcich fosforečnany a sírany amónne bolo takéto: 12,95 % celkového dusíka, 30,28 % celkového P_2O_5 , t. j. 13,21 % celkového fosforu a 16,46 % síry, pričom reakčný produkt obsahoval v priemere 79,5 % fosforu viazaného v kondenzovanej forme ($n > 1$). Aciditu 1 %-ných vodných roztokov tavenín bolo možno charakterizovať hodnotou pH $2,0 \pm 0,1$.

Paroplynná zmes na výstupe z reaktora reprezentovala priemerne 32,2 % hmotnostných z celkového hmotnostného množstva zmesi opúšťajúcej prepádovým otvorom neutralizačno-dehydratačný reaktor. Ak uvažujeme, že stredná hodnota mernej hmotnosti odlúčenej taveninovej kvapalnej fázy za reakčných podmienok je $1800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ možno predpokladať, že na výstupe z reaktora bol pomer prehriatej paroplynnej zmesi k objemu taveniny rovný $V_{(g)}/V_{(e)} = 2,35 \cdot 10^3$, resp. tavenina reprezentovala len 0,042 obj. % z celkového objemu horúcej reakčnej zmesi. Za uvedených podmienok mal tok reakčnej zmesi dispergačným neutralizačno-dehydratačným reaktorom výrazne turbulentný charakter, ktorý bolo možno charakterizovať výpočtom určenou hodnotou Reynoldsovho kritéria $Re = 4,2 \cdot 10^5$.

Príklad 3 až 9

V tejto sérii kontinuálne vedených pokusov na modelovom zariadení s vertikálne situovaným filmovým výplňovým reaktorom so súprudným tokom reagujúcich fáz smerom zhora nadol. Používaný výplňový filmový reaktor bol špecifikovaný takto:

- celková výška reaktorového telesa: 1 000 mm
- priemer valcového reaktorového telesa: 155/120 mm
- teleso reaktora bolo zo spodnej strany ukončené perforovaným nosným dnom s 30 otvormi kruhového prierezu priemeru $a = 12 \text{ mm}$
- na nosnom dne bolo uložených 9 vrstiev (po 4 krúžky vo vrstve) veľkých grafodurových prstencov krúžkov priemeru cca 50 mm — spolu 36 ks krúžkov

- v strednej časti výplňového reaktora zostávala organizovaná výplň z 12 vrstiev uložených grafodurových prstencových krúžkov rozmeru $d = 38,4 \times 6,95 / h = 30 \text{ mm}$, po 7 ks v každej vrstve (spolu 84 ks krúžkov)
- výplň uzatvárali dve tzv. rozdeľovacie vrstvy tvorené z 10 ks grafodurových sediel, získaných prepílením prstencov o rozmeroch $38,4 \times 6,95 / 30 \text{ mm}$ vo smere ich pozdĺžnej váhovej osi a ďalej z hornej rozdeľovacej vrstvy pozostávajúcej z 8 ks grafodurových prstencov o priemerných rozmeroch $30 \times 9,93 / 8,8 \text{ mm}$
- asi 80 mm výšky grafodurového reaktora bolo bez výplne.

V približne 1/4 a 3/4 výšky telesa reaktorom boli do vyfrézovaných drážok osadené dve odporové teplomerové čidlá. Prívod zmesi kyselín (extr. $H_3PO_4 + H_2SO_4$) bol realizovaný centrálnie umiestnenou rúrkou opatrenou teflónovým puzdrom vo veku reaktorového telesa. Prívod plynného amoniaku bol riešený rovnako vo veku reaktora excentricky situovanou nerezovou rúrkou.

Predohrev spracovávaných kyselín nízko tlakovou parou zabezpečovali dva rúrkové výmeníky tepla, grafodurový na ohrev dávkovanej extrakčnej H_3PO_4 a nerezový na kontinuálny ohrev kontaktnej H_2SO_4 . K zmiešavaniu dávkovaných predohrievaných kyselín dochádzalo v sklenenom T-kuse tesne pred nátokom zmesnej kyseliny do výplňového neutralizačno-dehydratačného reaktora.

Komerčná extrakčná trihydrogénfosforečná kyselina (H_3PO_4) používaná počas modelových pokusov patrila medzi tzv. kyseliny čierneho typu a obsahovala:

53,62 %	celk. P_2O_5
54,62 %	celk. P_2O_5 z prepočtu acidity
0,23 %	Fe
0,16 %	Al
0,16 %	Mg
stopy	Ca
0,19 %	F.

Dávkovaná technická kontaktná kyselina sírová H_2SO_4 obsahovala 94,3 % $MH-H_2SO_4$.

Koncentrovaný kvapalný amoniak, ktorý sa do výplňového filmového reaktora dávkoval z tlakového zásobníka umiestneného na váhe cez výparník, obsahoval minimálne 99 % NH_3 .

Počas všetkých pokusov tejto experimentálnej série bola dodržiavaná prakticky konštantná celková hmotnosť (tq) dávkovanej zmesi spracovávaných kyselín za časovú jednotku — 60 kg tq . h, t. j. $1,0 \text{ kg tq zmesi} \cdot \text{min}^{-1}$.

V rámci jednotlivých pokusov sa menil vzájomný pomer medzi používanou extrakčnou H_3PO_4 a kontaktnou H_2SO_4 , a to takto:

Číslo pokusu	9		10		
	Požadovaný hmot. pomer v dávkovanej zmesi kyselín P_2O_5/S S/P_2O_5		Predpísané dávkovanie zákl. surovín ($kg \cdot h^{-1}$)		
			H_3PO_4	H_2SO_4	NH_3
175/1	2	0,5	32,0	28,0	15,45
175/2	4	0,25	41,7	18,3	14,2
175/3	6	0,166	46,4	13,6	13,6
175/4	8	0,125	49,4	10,6	13,2
175/5	10	0,1	51,2	8,8	13,0
175/6	kontrola bez dávkovania H_2SO_4		60,0	0	11,8

V priebehu pokusu sa cez vzorkovací otvor umiestnený pod výplňovým neutralizačno-dehydratačným reaktorom odobrali vzorky taveniny vytekajúcej cez otvory v perforovanom nosnom dne výplne. Teflónové vzorkovnice s taveninou sa nechali pozvoľne vychladnúť a stuhnúť v exikátore a potom sa podrobili chemickému rozboru za účelom stanovenia obsahu celkového obsahu dusíka, fosforu a síry, ďalej obsahu fosforu v monofosforečnanovej forme a distribúcie foriem fosforu metódou zostupnej chromatografie na papieri.

Spriemerné výsledky urobených modelových pokusov, zameraných na kontinuálnu prípravu vodorozpustných zlúčenín obsahujúcich zlúčeniny podľa vynálezu za využitia prietočného výplňového filmového reaktora, pri rôznom pomere medzi dávkovanou extrakčnou H_3PO_4 (obsahujúcou 53,62 perc. celk. P_2O_5) a technickou kontaktnou H_2SO_4 (obsahujúcou 94,3 hmot. % MH) sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke:

Tabuľka

Prehľad priemerných výsledkov pokusov urobených na modelovej kontinuálnej pracujúcej aparatúre s použitím prietochného výplňového filmového reaktora

1. Príklad číslo	3	4	5	6	7	8	9
2. Označenie pokusu	175/6 13. 7. 83	175/1 22. 6. 83	175/2 23. 6. 83	175/3A 24. 6. 83	175/3B 8. 7. 83	175/4 8. 7. 83	175/5 12. 7. 83
3. Skutočné priemerné dávkovanie surovín:							
3.1. — H_3PO_4 ($g \cdot min^{-1}$)	938,1	533,6	673,2	791,7	777,6	803,6	837,8
3.2. — H_2SO_4 ($g \cdot min^{-1}$)	0	447,6	310,7	205,1	218,7	148,6	127,5
3.3. — NH_3 ($g \cdot min^{-1}$)	211,1	279,4	227,8	224,2	213,3	208,3	238,6
4. Hmotnostný pomer P_2O_5/S	—	2,074	3,769	6,715	6,184	9,406	11,431
5. Priemerná teplota $^{\circ}C$							
5.1.1. — dávkovaných kyselín — H_3PO_4	94,9	43,0	64,3	59,3	100,0	98,7	90,8
5.1.2. — dávkovaných kyselín — H_2SO_4	—	105,0	112,7	111,3	50,5	95,0	92,8
5.2. — zmesi kyselín pred jej vstupom do reaktora	96,5	117,7	101,5	79,0	105,0	105,0	96,2
5.3.1. — výplňový filmový reaktor — horná časť	122,7	249,0	197,3	162,3	198,0	205,0	189,4
5.3.2. (teplota steny) — spodná časť	152,0	308,7	249,3	209,7	243,5	251,0	231,8
5.4. — reakčná zmes na výstupe z reaktora	208,3	320,0	285,0	—	272,0	257,0	249,4
6. Priemerné zloženie reakčného produktu — taveniny:							
6.1. — obsah celkového dusíka (hmot. % N)	12,77	12,95	12,80	12,87	12,78	12,91	13,03
6.2. — obsah celkového fosforu (hmot. % P_2O_5)	61,95	30,28	37,88	45,43	47,38	49,15	50,19
6.3. — obsah fosforu v monofosforečnatej forme (hmot. % P_2O_5)	52,64	6,21	15,45	25,21	17,92	21,35	25,80
6.4. — obsah celk. síry (hmot. % S)	—	16,46	12,35	8,53	7,41	6,38	6,38
6.5. — stupeň premeny monofosforečnanov na kondenzované formy (α) (%)	15,0	79,5	59,2	44,5	62,2	56,6	48,6
6.6. — najvyšší stupeň kondenzácie (najvyšší počet atómov P v molekule kond. fosfor) (n)	2	6	5	3—4	4—5	4	3—4
7. Acidita 1%-ného vodného roztoku reakč. produktu — taveniny, pH ($25^{\circ}C$)	5,44 \pm 0,12	2,0 \pm 0,1	2,2 \pm 0,02	2,65 \pm 0,04	2,63	2,88 \pm 0,24	3,26 \pm 0,15
8. Trvanie kontinuálneho pokusu (min)	195	170	180	165	75	120	285

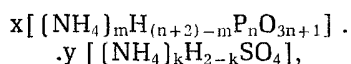
Príklad 10

V rámci kontinuálne vedeného modelového pokusu bol na prípravu vodorozpustných zlúčenín, obsahujúcich fosforečnany a sírany amónne podľa vynálezu, použitý rúrový horizontálne situovaný reaktor svetlosti 10 mm a dĺžky 350 mm zhotovený z materiálu Hastelloy C-276. Obidve spracovávané kyseliny sa privádzali do reaktora bočnými prívodmi, ktoré sa kolmo pripájali na vlastné rúrkové teleso horizontálne situovaného reaktora. Prívod koncentrovaného kvapalného amoniaku (99 % NH₃) bol vedený súosovo s rúrovým telesom reaktora a ústil do reaktora pred miestom vstupu dávkovaných kyselín. Na opačnej strane bol reaktor uzatvorený tak, aby reakčná zmes opúšťala reaktor štrbinou na spodnej časti rúrového telesa, orientovanou v smere jeho pozdĺžnej osi.

Do reaktora uvedenej konštrukcie sa kontinuálne sekundovo priemerne dávkovalo: 26,1 g tzv. extrakčnej H₃PO₄ obsahujúcej 52,4 % celkového P₂O₅ [22,87 hmot. % P]; 0,25 % Fe; 0,18 % Al; 0,31 % Mg; 0,02 % Ca a 2,10 % SO₄²⁻ (0,70 % S), ďalej 5,3 g

PREDMET VYNÁLEZU

Podvojný a/alebo zmesný vodorozpustný zlúčeniny obsahujúce fosforečnany a sírany amónne, charakterizované stechiometrickým vzorcom:



v ktorom:

$$x > 0, y > 0, \text{ pričom pre pomer } \frac{y}{x}$$

$$\text{platí, že } 5 \cdot 10^{-3} > \frac{y}{x} > 2 \cdot 10^1$$

$$\begin{aligned} n &= 1 \text{ až } 6, \\ m &= 1 \text{ až } 8 \text{ a} \\ 0 &< k \leq 2, \end{aligned}$$

obsahujúce 7,6 až 17,8 % hmotnostných celkového dusíka, 6,6 až 87,6 % hmotnostných celkového fosforu a 0,2 až 16,5 % hmotnostných síry, pripraviteľné simultánne vedenou vysokoteplotnou neutralizáciou a dehydratáciou sústavy P₂O₅ — SO₃ — H₂O v dôsledku jej reakcie s plynným a/alebo kva-

technickej kyseliny sírovej obsahujúcej 92 perc. H₂SO₄ a 5,0 g koncentrovaného kvapalného amoniaku, ktorý obsahoval min. 99 % hmotnostných NH₃.

Teplota kyselín dávkovaných do reaktora v priebehu pokusu kolísala v rozmedzí 55 až 85 °C. Z uvedených podmienok sa teplota reakčnej zmesi v reaktore ustálila na 215 °Celsia, pričom reakčná zmes na výstupe z reaktora mala charakter expandujúcej paro-kvapalinovej zmesi s objemove prevládajúcim podielom plynnej fázy. Kvapalná fáza, opúšťajúca reaktor vo forme jemne dispergovaných kvapôčiek taveniny, po ochladnutí tuhla do podoby amorfnej, vodorozpustnej látky, ktorej pH vodného roztoku bolo blízke 2,0. Paro-kvapalinová reakčná zmes na výstupe z reaktora obsahovala priemerne 16,4 % hmot. P, 4,87 % hmot. S a 11,18 % hmot. N.

Metódou chromatografickej analýzy na tenkých celulóзовých vrstvách (značky Lucefol) sa zistilo, že kvapalná-taveninová fáza pozostáva zo zmesi síranov a fosforečnanov amónnych s počtom atómov fosforu v molekule n = 1—4.

plynným amoniakom, pričom reakčná zmes obsahuje:

4,6 až 26,9 percent hmotnostných fosforu,
0,15 až 13,2 percent hmotnostných síry,
7,0 až 37,2 percent hmotnostných amoniaku a
0,1 až 81,2 percent hmotnostných vody,

pričom neutralizačno-dehydratačná reakcia prebieha formou spojitého kontaktu reagujúcich zložiek vo filmovej vrstve, ktorá sa v reakčnom prostredí vytvára postupným roztekaním kvapalnej fázy účinkom gravitačnej sily a tiež jej rozptylom plynnou fázou tvorenou prevažne zmesou postupne prehrievanej vodnej pary a postupne prehrievaného plynného amoniaku po povrchu výplne reakčného prostredia, pričom plynná zmes prúdi súprudne s tokom kvapalnej fázy, alebo neutralizačno-dehydratačná reakcia prebieha za intenzívneho miešania heterogénnej reakčnej zmesi charakterizovanej hodnotou Reynoldsovoho kritéria, Re > 1,2 · 10³, pri teplote 190 ° až 390 °C.