

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Edz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

68 498

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12i,21/14

Zgłoszono: 22.IV.1966 (P. 114 193)

Pierwszeństwo: 01.V.1965 Szwajcaria

MKP C01b 21/14

Opublikowano: 29.XII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Marcel Capaul, Koichi Matsuya, Max Endinger

Właściciel patentu: INVENTA A. G. für Forschung und Patentverwertung, Zurych (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania siarczanu hydroksyloaminy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczanu hydroksyloaminy.

Znane jest wytwarzanie siarczanu hydroksyloaminy przez redukcję tlenku azotu wodorem na katalizatorze zawierającym platynę w środowisku wodnym w obecności kwasu siarkowego. Szybkość tej reakcji wzrasta z temperaturą i dlatego wskazane jest stosowanie temperatury podwyższonej. Jednakże wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się znacznie bardziej szybkość powstawania produktów ubocznych, zwłaszcza siarczanu amonowego.

Stwierdzono, że możliwe jest przeprowadzenie tej redukcji w temperaturze podwyższonej bez zwiększenia ilości produktów ubocznych w stosunku do ilości otrzymanego siarczanu hydroksyloaminy, jeżeli według wynalazku w mieszaninie reakcyjnej znajduje się wolny kwas siarkowy w ilości molowej przewyższającej sumaryczną ilość siarczanów hydroksyloaminy i amonowego.

Przy utrzymywaniu w mieszaninie reakcyjnej podanego stosunku molowego składników ze wzrostem temperatury nie następuje spodziewany wzrost stosunku siarczanu amonowego do siarczanu hydroksyloaminy, lecz ten ostatni otrzymuje się z nieosiąganą dotychczas wydajnością w przeliczeniu na jednostkę objętości i jednostkę czasu.

Wytwarzanie siarczanu hydroksyloaminy przez redukcję tlenku azotu wodorem na katalizatorze zawierającym platynę w środowisku wodnym w

2

obecności kwasu siarkowego prowadzi się sposobem według wynalazku w temperaturze dostosowanej do wartości molowego stosunku wolnego kwasu siarkowego do sumarycznej ilości siarczanów hydroksyloaminy i amonowego w mieszaninie reakcyjnej.

Szczególnie korzystne okazało się utrzymywanie mieszaniny reakcyjnej najpierw w temperaturze 80°C, którą następnie obniża się do 35°C przy malejącym molowym stosunku wolnego kwasu siarkowego do sumarycznej ilości siarczanów hydroksyloaminy i amonowego, w zakresie od 1,5:1 do 0,3:1. Wartość pH mieszaniny reakcyjnej istniejąca w danych warunkach praktycznie nie ma znaczenia.

W procesie należy więc uwzględnić zależność między ilością wolnego kwasu siarkowego, oraz temperaturę. Im niższą dobiera się temperaturę reakcji, tym mniejszy może być udział wolnego kwasu siarkowego przy tej samej wydajności siarczanu hydroksyloaminy.

Szczególne znaczenie ma to, że zgodnie z wynalazkiem występująca zależność między stosunkiem molowym kwasu siarkowego do całkowitej ilości siarczanu hydroksyloaminy i siarczanu amonowego, a temperaturą reakcji umożliwia nie tylko korzystne prowadzenie procesu okresowego, (w którym temperaturę reakcji dostosowuje się odpowiednio do wymienionego wyżej stosunku mo-

lowego), lecz przede wszystkim procesu ciągłego, w którym temperaturę reakcji można wyregulować w kierunku uzyskania optymalnej wydajności produktu głównego przy minimalnej ilości produktów ubocznych w danych warunkach, to jest przy podanym stosunku molowym. Temperaturę reakcji w procesie ciągłym najłatwiej dobiera się zależnie od stadium reakcji, jeżeli poszczególne etapy reakcji prowadzi się w odrębnych reaktorach.

W tym celu w pierwszym reaktorze utrzymuje się wysoki stosunek molowy wolnego kwasu siarkowego do całkowitej ilości siarczanów hydroksyloaminy i amonowego i wysoką temperaturę, uzyskując dużą szybkość tworzenia się i wydajność siarczanu hydroksyloaminy. Otrzymany roztwór przeprowadza się do drugiego reaktora podłączonego szeregowo, w którym w niższej temperaturze i przy obniżonym stosunku molowym wymienionych komponentów uzyskuje się przy możliwie maksymalnej szybkości reakcji maksymalną wydajność siarczanu hydroksyloaminy. W trzecim reaktorze proces prowadzi się jeszcze w niższej temperaturze i przy obniżonym stosunku molowym wyżej wymienionych składników w celu idącego wykorzystania kwasu siarkowego.

Korzyści, które daje sposób według wynalazku, zwłaszcza w zastosowaniu do procesu ciągłego, a

zarazem postęp techniczny osiągalny dzięki wynalazkowi wynikają wyraźnie z następujących zestawień tabelarycznych, w których podano temperaturę, uzysk siarczanu hydroksyloaminy z jednostki objętości w jednostce czasu, stosunek molowy wolnego kwasu siarkowego do sumarycznej ilości siarczanów, wydajność reakcji oraz stosunek molowy wytworzonych ilości siarczanów hydroksyloaminy i amonowego. Dane zestawione w tabelach stanowią wyniki uzyskane w reaktorze doświadczalnym.

Roztwór kwasu siarkowego stanowiący środowisko reakcji zawierał w tych doświadczeniach w 1 litrze 3 g katalizatora w postaci platyny osadzonej na węglu aktywnym (2%Pt). Temperaturę reakcji zmieniano stopniowo w granicach 75—45°C.

W celu dostosowania stosunku molowego wolnego kwasu do sumarycznej ilości siarczanów, w poszczególnych okresach przepuszczano przez wymieniony roztwór tlenek azotu i wodór w stosunku 1:1,8. Otrzymano przy tym dane wynikające z obniżania się wartości stosunku kwasu do siarczanów w miarę postępu reakcji.

Tabele 2 i 3 podają wyniki uzyskane przy zastosowaniu stałej temperatury reakcji w doświadczeniu.

Tabela 1

Temperatura °C	Uzysk siarczanu hydroksyloaminy g/l godz.	Stosunek molowy H ₂ SO ₄	Wydajność reakcji %	Stosunek siarczanów hydroksyloaminy
		suma siarczanów		amonu
75	55	1,5	83	8,0
65	34	0,7	84	8,5
55	27	0,4	84	9,2
45	24	0,3	85	10,0

Tabela 2

Temperatura °C	Uzysk siarczanu hydroksyloaminy g/l godz.	Stosunek molowy H ₂ SO ₄	Wydajność reakcji %	Stosunek siarczanów hydroksyloaminy
		suma siarczanów		amonu
65	34	1,5	83	8,4
65	34	0,7	84	8,5
65	4	0,4	10	0,12

Tabela 3

Temperatura °C	Uzysk siarczanu hydroksyloaminy g/l godz.	Stosunek molowy H ₂ SO ₄	Wydajność reakcji %	Stosunek siarczanów hydroksyloaminy
		suma siarczanów		amonu
55	27	1,5	85	9,5
55	27	0,7	83	9,3
55	27	0,4	84	9,2
55	13	0,3	40	0,8

Przykład I. Do reaktora doświadczalnego uwidocznionego na rysunku schematycznym na fig. 1 w przekroju osiowym, stanowiącego naczynie 1 zaopatrzone w płaszcz 2 i mieszadło 3 wprowadzono przewodem 5 jeden litr 4n kwasu siarkowego oraz 3 g katalizatora, który stanowił węgiel aktywny z osadzoną platyną w ilości 2%. Katalizator utrzymywano w zawieszeniu przez mieszanie. Temperaturę ustalano na wymaganym poziomie za pomocą urządzenia regulującego. Przewodem 4 poprzez naczynie 4a doprowadzano mieszaninę tlenu azotu z wodorem w stosunku 1:1,8. Po ukończeniu reakcji roztwór siarczanu amonu i kwasu siarkowego odbierano przewodem 6. Przewodem 7 odchodziły gazy, które nie weszły w reakcję.

Po pierwszym 2-godzinny okresie, w ciągu którego doprowadzano tlenek azotu z prędkością 17 NI/godzinę i wodór z prędkością 32 NI/godzinę w temperaturze 75°C roztwór reakcyjny zawierał 123 g kwasu siarkowego, 109 g siarczanu hydroksyloaminy i 11 g amonowego. W ciągu 10 NI/godzinę tlenu azotu i 19,6 NI/godzinę wodoru. Po upływie tego okresu roztwór reakcyjny zawierał 78 g kwasu siarkowego, 176 g siarczanu hydroksyloaminy i 17 g siarczanu amonowego. W ciągu trzeciego 2-godzinnego okresu w temperaturze 45°C wprowadzano 7,9 NI/godzinę tlenu azotu i 14,2 NI/godzinę wodoru, po czym znaleziono w roztworze 45 g kwasu siarkowego, 226 g siarczanu hydroksyloaminy i 21 g siarczanu amonowego. Odpowiada to sumarycznej wydajności siarczanu hydroksyloaminy — 85% przy stosunku tego siarczanu do siarczanu amonowego 8,7:1.

Przykład II. W celu prowadzenia procesu metodą ciągłą połączono szeregowo 3 reaktory w sposób przedstawiony na fig. 2. Każdy z reaktorów miał własną regulację temperatury, aby można było w nich prowadzić reakcję w różnych, niezależnych od siebie temperaturach. W reaktorze 1 umieszczono 1 litr wodnego roztworu zawierającego 244 g siarczanu kwasu siarkowego, 222 g siarczanu hydroksyloaminy i 22 g siarczanu amonowego oraz 3 g katalizatora platynowego (2% Pt na węglu aktywnym). W reaktorze tym utrzymywano temperaturę 75°C. Do reaktora 2 wprowadzono 1 litr wodnego roztworu zawierającego 162 g kwasu siarkowego, 344 g siarczanu hydroksyloaminy i 34 g siarczanu amonowego oraz taką samą ilość katalizatora jak w reaktorze 1. W reaktorze 2 utrzymywano temperaturę 65°C. W reaktorze 3 umieszczono 1 litr wodnego roztworu zawierającego 99 g kwasu siarkowego, 438 g siarczanu hydroksyloaminy i 42 g siarczanu amonowego oraz taką samą ilość katalizatora jak w re-

aktorze 1. W reaktorze tym utrzymywano temperaturę 45°C. Następnie do reaktora 1 wprowadzono przewodem 4 stosując mieszanie, mieszaninę gazową zawierającą na godzinę 17,7 NI tlenu azotu i 32 NI wodoru. Przewodem 5 zasilano reaktor 2 mieszaniną gazową zawierającą na 1 godzinę 10,1 NI tlenu azotu i 12,2 NI wodoru.

Do reaktora 3 przewodem 6 wprowadzano mieszaninę gazów zawierającą na godzinę 7,6 NI tlenu azotu i 13,6 NI wodoru. Gazy odlotowe z poszczególnych reaktorów odprowadzano przewodami 11, 12 i 13.

Podczas doprowadzania mieszaniny gazów do reaktora 1 wprowadzano przewodem 7 w sposób ciągły na godzinę 250 ml 8 n kwasu siarkowego, zmieszanego z 0,75 g katalizatora odzyskanego z reaktora 3. Jednocześnie z reaktora 1 przewodem 8 doprowadzano do reaktora 2 wodny roztwór zawierający na godzinę 61 g kwasu siarkowego, 55,5 g siarczanu hydroksyloaminy i 5,5 g siarczanu amonowego, zaś z reaktora 2 odbierano przewodem 9 wodny roztwór zawierający na godzinę 40,5 g kwasu siarkowego, 86 g siarczanu hydroksyloaminy i siarczanu amonowego i wprowadzono go do reaktora 3. Wreszcie z reaktora 3 odbierano przewodem 10 wyprodukowany roztwór zawierający na godzinę 24,75 g kwasu siarkowego, 109,5 g siarczanu hydroksyloaminy oraz 10,5 g siarczanu amonowego.

Odpowiada to sumarycznej wydajności 85% siarczanu hydroksyloaminy. Stosunek ilości siarczanu hydroksyloaminy do ilości siarczanu amonowego wynosi 8,4:1.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania siarczanu hydroksyloaminy przez redukcję tlenu azotu wodorem w obecności katalizatora zawierającego platynę, w środowisku wodnego roztworu kwasu siarkowego w temperaturze podwyższonej i następnie obniżanej w miarę przebiegu reakcji, **znamienny tym**, że proces prowadzi się utrzymując początkowo stosunek molarowy wolnego kwasu siarkowego do sumarycznej ilości siarczanu hydroksyloaminy i siarczanu amonowego jak 1,5:1 i temperaturę reakcji 80°C, po czym w miarę obniżania się tego stosunku obniża się stopniowo temperaturę i przy stosunku molarowym wolnego kwasu siarkowego do siarczanów hydroksyloaminy i amonowego wynoszącym 0,3:1 utrzymuje się temperaturę 35°C, przy czym proces prowadzi się korzystnie w kilku szeregowo połączonych reaktorach, z których każdy zaopatrzony jest w oddzielny układ do regulacji temperatury.

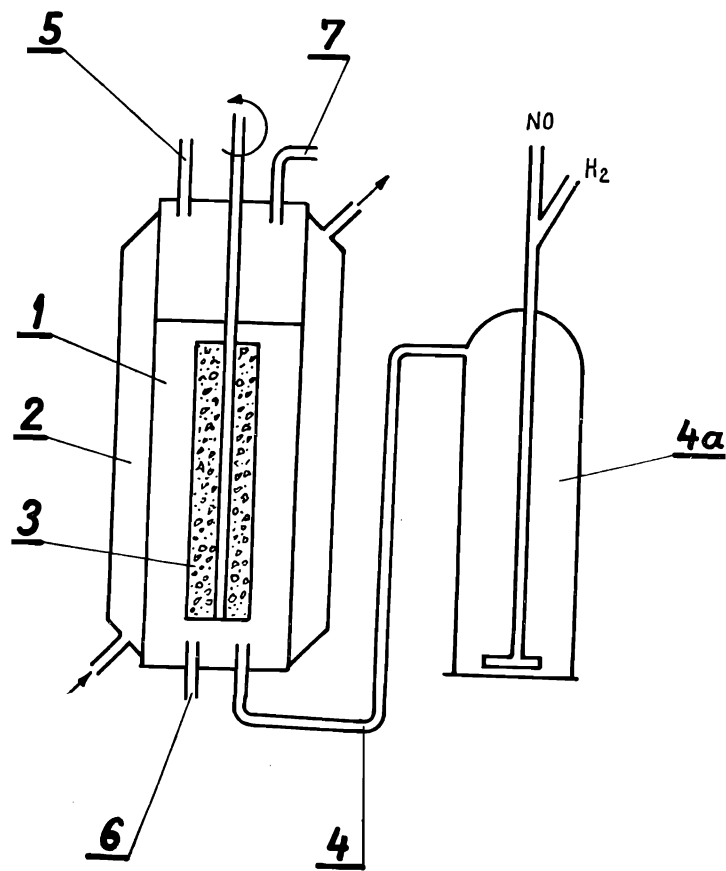


Fig.1

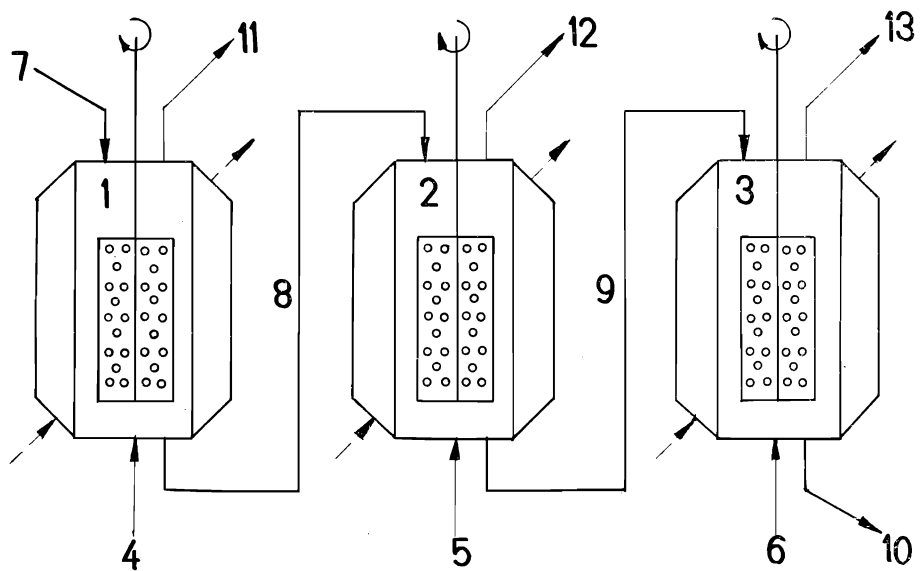


Fig. 2