

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 129 185

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 09 03 /P. 232 897/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 03 14

Opis patentowy opublikowano: 1985 08 30

Int. Cl.³ C01B 21/14

Twórcy wynalazku: Stanisław Grzelczyk, Marian Popowicz, Józef M. Berak,
Kazimierz Balcerzak, Józef Grzegorzewicz, Marek Pochwalski,
Zbigniew Schimmelpfennig, Marian Góra
Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa;
Zakłady Azotowe "Puławy", Puławy /Polska/

SPOSÓB OTRZYMYWANIA SIARCZANU HYDROKSYLOAMINY

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarczanu hydroksyloaminy, z tlenku azotu i wodoru, w roztworze kwasu siarkowego, w obecności katalizatora platynowego, na nośniku węglowym.

Siarczan hydroksyloaminy stosuje się do oksymowania cykloheksanonu w technologii produkcji kaprolaktamu, przerabianego na włókno syntetyczne. Stosowany do syntezy katalizator, zawierający zwykle 1 % wagowy platyny osadzonej na nośniku węglowym jest z natury swej nie w pełni selektywny, to znaczy że, obok produktu głównego - siarczanu hydroksyloaminy, powstają na nim pewne ilości produktów ubocznych, między innymi, podtlenku azotu. Zjawisko to jest niekorzystne gdyż nie tylko, zwiększa zużycie surowców ale stwarza także niebezpieczeństwo, ponieważ podtlenek azotu tworzy z gazowymi substratami - tlenkiem azotu i wodorem, mieszaniny wybuchowe.

Ze względu na znaną wrażliwość katalizatora platynowego na zatrucie metalami ciężkimi /ołów, rtęć/ jak też niemetalami /siarka, selen, arsen/, panuje przekonanie że, około 20 % wagowo roztwór kwasu siarkowego, stanowiący środowisko syntezy siarczanu hydroksyloaminy, musi być bardzo czysty. Odnosi się to również do zawartości żelaza, którego stężenie nie może jakoby przekraczać 5 mg w 1 dm³ używanego do syntezy roztworu kwasu siarkowego. Z tych powodów kwas siarkowy przed użyciem do syntezy poddaje się starannemu oczyszczaniu, na przykład w sposób podany w opisie patentowym RFN nr 1 124 024, za pomocą węgla aktywnego, siarkowodoru i wody utlenionej, lub też w innej znanej technologii, z zastosowaniem jonitów.

Stosowanie do syntezy siarczanu hydroksyloaminy, oczyszczonego kwasu siarkowego zabezpiecza wprawdzie katalizator platynowy przed zatruciem, nie ma jednak wpływu na selektywność katalizatora, to znaczy na ilość powstającego podtlenku azotu.

Fewne dodatnie efekty uzyskuje się, w tym zakresie postępując w sposób znany z polskiego opisu patentowego nr 114 024, a polegający na dodawaniu do roztworu kwasu siarkowego kontrolowanej określonej ilości roztworu siarki w dwumetyloformamidzie. Obniżenie konwersji tlenu azotu na podtlenek azotu następuje, jak podano w opisie patentowym PRL nr 120 914, także wskutek rozwijania powierzchni kontaktu gazowych reagentów z zawieszoną katalizatorem w kwasie siarkowym, a co osiąga się przez zastosowanie do mieszania, mieszadła specjalnej konstrukcji.

Okazało się nieoczekiwanie, że można łatwo i skutecznie obniżyć konwersję tlenu azotu na podtlenek azotu, jak również uprościć sposób oczyszczania kwasu siarkowego, w odniesieniu do żelaza, postępując według wynalazku.

Sposób otrzymywania siarczanu hydroksyloaminy z tlenu azotu i wodoru, w roztworze kwasu siarkowego, w obecności katalizatora platynowego, na nośniku węglowym, polega według wynalazku na tym, że stosuje się do syntezy roztwór kwasu siarkowego o zawartości żelaza w ilości od 5 do 200 mg w 1 dm³ roztworu. Obecność żelaza w roztworze kwasu siarkowego w podanych ilościach jest wbrew dotychczasowym przekonaniom nie tylko nieszkodliwa, ale nawet korzystna, gdyż obniża konwersję tlenu azotu na podtlenek azotu i równocześnie podnosi wydajność siarczanu hydroksyloaminy, nie obniżając aktywności katalizatora. Synteza siarczanu hydroksyloaminy staje się dzięki temu bezpieczniejsza, a oczyszczanie kwasu siarkowego prostsze, tańsze i mniej uciążliwe dla obsługi.

P r z y k ł a d. Przez 20 % wagowo roztwór kwasu siarkowego zawierający 5 gramów, w przeliczeniu na 1 dm³ roztworu, katalizatora platynowego złożonego z 1 procenta wagowego platyny osadzonej na węglu aktywnym przepuszczano w temperaturze 40°C, intensywnie mieszając, gazową mieszaninę złożoną z tlenu azotu i wodoru w stosunku objętościowym 1 : 3, w ilości wynoszącej 0,45 dm³ na minutę gazów, w przeliczeniu na 1 dm³ roztworu kwasu siarkowego.

W tabeli podano, w procentach, wyniki konwersji tlenu azotu, podczas jednokrotnego przepływu gazów przez reaktor, na: HX - siarczan hydroksyloaminy, SA - siarczan amonowy, N₂O - podtlenek azotu, w zależności od zawartości żelaza w roztworze kwasu siarkowego.

Zawartość Fe w roztworze H ₂ SO ₄ w mg/dm ³	Konwersja tlenu azotu w % na:		
	HX	SA	N ₂ O
0	72	11	17
3	72	11	17
5	77	11	12
10	82	10	8
20	82	11	7
30	83	10	7
50	84	10	6
100	84	11	5
200	85	10	5

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania siarczanu hydroksyloaminy, z tlenu azotu i wodoru w roztworze kwasu siarkowego, w obecności katalizatora platynowego, na nośniku węglowym, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się do syntezy roztwór kwasu siarkowego o zawartości żelaza w ilości od 5 do 200 mg w 1 dm³ roztworu.