



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1742207

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ получения гидрата фосфата меди-аммония"

Автор (авторы): **Фоменко Вениамин Васильевич и другие,**
указанные в описании

УКРАИНСКАЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ

Заявитель:

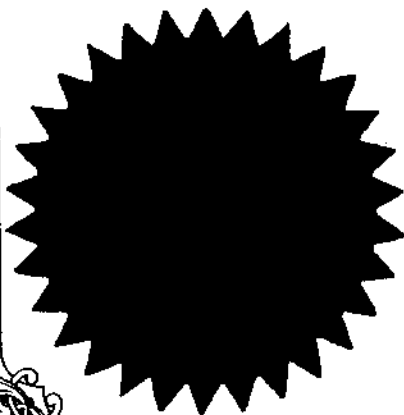
Заявка № 4840874 Приоритет изобретения 7 мая 1990г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР
22 февраля 1992г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела





СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
(ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1742207

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

"Способ получения гидрата фосфата меди-аммония"

Автор (авторы): **Фоменко Вениамин Васильевич и другие,**
указанные в описании

УКРАИНСКАЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ

Заявитель:

Заявка № 4840874 Приоритет изобретения 7 мая 1990г.

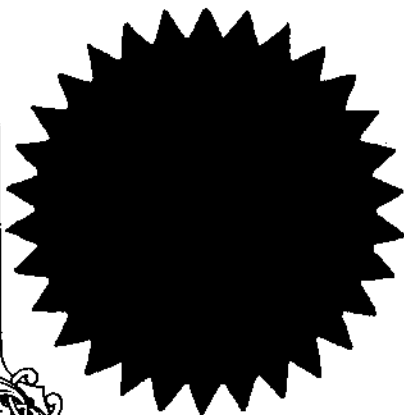
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР
22 февраля 1992г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Ю. Голосенко
Голосенко





ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4840874/26

(22) 07.05.90

(46) 23.06.92. Бюл. № 23

(71) Украинская сельскохозяйственная академия

(72) В.А.Копилевич, Л.Н.Шегров, Т.К.Панчук и В.В.Фоменко

(53) 631.89(088.8)

(56) Тураев Э., Хакимова В.К., Тухтаев С. Взаимодействие оксида меди с фосфатом аммония. - Узбекский химический журнал, 1985, № 4, 43-45.

Патент Японии № 48-12777, кл. С 05 В 7/00, опублик., 1973.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРАТА ФОСФАТА МЕДИ-АММОНИЯ

2

(57) Изобретение относится к способу получения двойного фосфата меди-аммония, используемого в различных областях техники. Целью изобретения является повышение качества и выхода продукта. Гидрат фосфата меди-аммония получают введением в раствор сульфата меди с концентрацией 1 г-ион меди/л раствора гидрофосфата аммония с концентрацией 2 г-атома фосфора/л в количестве 350-400% от стехиометрии, процесс ведут при 60-80°C в течение 1 ч, осадок продукта отделяют, промывают органическим растворителем и сушат. Целесообразно в качестве органического растворителя использовать ацетон или метилэтилкетон. Указанные отличия позволяют повысить содержание основного вещества в продукте и его вывод до 92,6-100%. 1 з.п. ф-лы, 5 табл.

Изобретение относится к технологии реактивных соединений ортофосфорной кислоты, а именно к способам получения фосфата меди состава $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который может применяться в качестве микроудобрений, составных частей люминофоров, катализаторов, антикоррозионных термостойких пигментов и других материалов современной техники, где необходимым требованием является индивидуальность состава соединения.

Известен способ получения $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ путем обработки барботажной аммиака в раствор, содержащий 200 г термической H_3PO_4 (30% по P_2O_5) и 10 г CuO , до достижения pH 6,8-7,0 с последующей многократной отмывкой примесей фосфатов аммония горячей водой.

Недостатками способа являются загрязнение целевого продукта примесями $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CuHPO_4 и $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, являющимися основными компонентами в данной технологии, сложность выделения $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из смеси и низкий его выход, не превышающий 14% от стехиометрии. Повысить выход целевого продукта нельзя из-за низкой растворимости CuO в H_3PO_4 . Содержание основного вещества в продукте 94,2%.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является способ получения удобрения, содержащего аммонийметаллофосфат. Сущность способа получения удобрения, содержащего фосфат меди-аммония, заключается в том, что смешивают 15 ч сульфата меди с 15,8 ч диаммонийфосфата с

добавлением 5 ч воды с последующей сушкой продукта (с подмешиванием 10%-ной аммиачной воды). В результате осуществления способа получают 28,5 ч готового продукта (удобрения), содержащего по расчетным данным (за основу взяты результаты химического анализа продуктов смеси на CuO и P_2O_5) 36,4% и $\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Недостатки способа заключаются в следующем: низкий выход (даже теоретический) $\text{Cu NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не превышающий 36,4%, а также получение в смеси вместо индивидуального фосфата меди-аммония (брутто-состава $2,0 \text{ CuO P}_2\text{O}_5 \cdot 2,0 \text{ NH}_3 \cdot 3,0 \text{ H}_2\text{O}$) аммиачно-аммонийного фосфата меди, имеющего брутто-состав $1,99 \text{ CuO P}_2\text{O}_5 \cdot 5,7 \text{ NH}_3 \cdot 4,2 \text{ H}_2\text{O}$. При этом содержание целевого продукта в нем не превышает 82,3%.

Цель изобретения – повышение качества и выхода продукта.

Поставленная цель достигается согласно способу получения $\text{Cu NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ путем добавления к нагретому до 80°C раствору сульфата меди, содержащему 1 г-ион Cu на 1 л, горячего раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, содержащего 2 г-атома P на 1 л, взятого в количестве 350–400% от стехиометрии. Реагенты перемешивают 1 ч, затем отделяют осадок, промывают его ацетоном или метилэтилкетонам и выдерживают на воздухе до постоянной массы. Фильтрат, содержащий избыток $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, корректируют по концентрации и используют для получения целевого продукта в следующей серии опытов, поэтому выход $\text{Cu NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по P_2O_5 составляет 95–98%.

Для обеспечения образования гидрата фосфата меди-аммония в однородном кристаллическом состоянии необходимо смешивать реагенты путем введения раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в раствор CuSO_4 .

Влияние температуры и порядка смешивания реагентов на степень кристалличности осадка представлено в табл.1.

Из данных, приведенных в табл.1, следует, что при изменении порядка смешивания реагентов, а также при понижении температуры могут вместо кристаллических осадков целевого продукта образовываться аморфные мелкокристаллические осадки, отделение которых от маточного раствора, очистка и сушка затруднены.

Установлено (табл.2), что наиболее крупные кристаллы состава $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуются путем добавления к раствору CuSO_4 раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при 60 – 80°C . При понижении температуры до 40°C качество продукта ухудшается за счет обра-

зования примеси аморфного компонента, а при 98°C – в составе целевого продукта уменьшается содержание аммиака, т.е. происходит его разложение. Одновременно по сравнению с известным способом выход целевого продукта повышается с 48,8 до 99,7–99,8%, а содержание основного вещества – с 36,1 до 99,6%.

Качество целевого продукта по его составу зависит от концентрации исходных реагентов (табл.3). Установлено, что продукт стехиометрического состава, в целом соответствующий формуле $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется при взаимодействии концентрированных растворов CuSO_4 (1 г-ион Cu на 1 л) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (2 г-атома P на 1 л).

Содержание основного вещества в продукте синтеза заметно возрастает при повышении дозы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ до 350–400% от стехиометрии (табл.4). Дальнейшее повышение дозы раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ нецелесообразно из-за непроизводительных временных и энергетических затрат при фильтровании смеси и отделении осадка целевого продукта.

Установлено также, что состав продуктов синтеза изменяется (понижается содержание основного вещества) при увеличении продолжительности перемешивания реагентов. Оптимальной продолжительностью синтеза является 1 ч (табл.5). Оптимальной температурой сушки целевого продукта является 20 – 25°C . При повышении температуры до 40°C продукт начинает разлагаться с удалением аммиака. Поэтому предлагается проводить обезвоживание продукта при комнатной температуре путем обработки органическими растворителями, например промывкой его ацетоном или метилэтилкетонам. В данном случае состав целевого продукта не изменяется в процессе обезвоживания. Оптимальной дозой ацетона или метилэтилкетона является 10–20 мас. ч на 1 мас.ч, влажного продукта. Кратность использования органических растворителей 3–5 раз.

Пример 1. В термостатированный при 80°C реактор вносят 50 об.ч. раствора CuSO_4 , содержащего 1 г-ион Cu на л, при перемешивании добавляют 100 об. ч. нагретого до 80°C раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, содержащего 32 г-атом P на 1 л. Компоненты перемешивают 1 ч., затем охлаждают смесь и отделяют осадок фильтрованием от маточного раствора. Осадок на фильтре промывают 1–2 раза ацетоном из расчета 1 мас. ч. осадка к 20 мас. ч. ацетона. Получают индивидуальное соединение $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

брутто-состава $2,0 \text{ CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,01 \text{ NH}_3 \cdot 2,9 \text{ H}_2\text{O}$, выход продукта 99,8%, содержание основного вещества 100%.

Пример 2. В термостатированный при 60°C реактор вносят 50 об.ч. раствора CuSO_4 (1 г-ион $\text{Cu}/\text{л}$). При перемешивании добавляют 100 об.ч. нагретого до 60°C раствора $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ (2 г-атома $\text{P}/\text{л}$). Перемешивают смесь 1 ч, охлаждают и отделяют осадок фильтрованием от маточного раствора. Осадок на фильтре промывают 1–2 раза метилэтилкетонем из расчета 1:20 мас.ч.

Получают соединение брутто-состава $1,99 \text{ CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,02 \text{ NH}_3 \cdot 3,0 \text{ H}_2\text{O}$, что соответствует 99,6%-ному содержанию $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при выходе продукта 99,7%.

Пример 3. В термостатированный при 80°C реактор вносят 50 об.ч. раствора CuSO_4 (1 г-ион $\text{Cu}/\text{л}$). При перемешивании добавляют 87,5 об.ч. нагретого до 80°C раствора $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ (2 г-атома $\text{P}/\text{л}$). Перемешивают смесь 1 ч, охлаждают и отделяют осадок фильтрованием. Осадок на фильтре промывают 1–2 раза ацетоном из расчета 1:(10–20) мас.ч.

Получают соединение брутто-состава $2,00 \text{ CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2,0 \text{ NH}_3 \cdot 3,0 \text{ H}_2\text{O}$, что соответствует 100%-ному содержанию $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при выходе продукта 99,8%.

Использование предлагаемого способа получения гидрата фосфата меди-аммония обеспечивает по сравнению с известным повышением выхода целевого продукта с 48,8 до 99,7 – 99,8%, повышение качества продукта, т.е. увеличение содержания в нем основного вещества с 36,1 до 99,6 – 100%, а также уменьшение трудо- и энергозатрат в осуществлении способа получения целевого продукта за счет сокращения продолжительности технологических циклов и уменьшения количества отходов производства.

Формула изобретения

1. Способ получения гидрата фосфата меди-аммония, включающий взаимодействие растворов сульфата меди и гидрофосфата аммония с последующим отделением и сушкой продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения качества и выхода продукта, в раствор сульфата меди с концентрацией 1 г-ион меди/л вводят раствор гидрофосфата аммония с концентрацией 2 г-атома фосфора/л в количестве 350–400% от стехиометрии, процесс ведут при $60\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, после отделения осадок промывают органическим растворителем.

2. Способ по п.1, отличающийся в том, что в качестве органического растворителя берут ацетон или метилэтилкетон.

Таблица 1

Исходный раствор	Титрант	t°, C	Вид осадка
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	CuSO_4	20	Аморфный
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	CuSO_4	80	"-
Одновременное смешивание реагентов		20	"-
Одновременное смешивание реагентов		80	"-
CuSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	20	Мелкокристаллический неоднородный продукт
CuSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	80	Поликристаллический однородный продукт
Известный способ			
Сульфат меди твердый (15 мас. ч.)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ твердый (15,8 мас.ч.) + 5 мас.ч. H_2O	20 (смешивание)	Кристаллический аддукт, содержащий целевой продукт и примеси
		80 (сушка)	

Т а б л и ц а 2

t, °C	Агрегатное состояние осадка	Состав продукта	Содержание основного вещества, %	Выход продукта, %
40	Неоднородная смесь аморфной и кристаллической фаз	$0,98 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,04 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	99,3	99,8
60	Однородный мелкокристаллический осадок	$0,99 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,02 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	99,6	99,7
80	Однородный поликристаллический осадок	$1,00 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})]$	100	99,8
98	Поликристаллический осадок	Соединение переменного состава	-	-
Известный состав	Поликристаллический аддукт	$0,50 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 2,0 (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	36,1	48,8

П р и м е ч а н и е. Концентрация растворов реагентов: CuSO_4 1,09 г-ион $\text{Cu}/\text{л}$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 2,02 г-атом $\text{P}/\text{л}$; доза $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 400% от стехиометрии, продолжительность реакции 1 ч.

20

Т а б л и ц а 3

Концентрация раствора		Состав продукта	Содержание основного вещества, %	Выход продукта, %
CuSO_4 , г-ион $\text{Cu}/\text{л}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, г-атом $\text{P}/\text{л}$			
0,095	0,10	$0,38 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,62 [\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 14,1\text{H}_2\text{O}]$	31,80	69,1
9,45	0,50	$0,83 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,09 [2\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4] + 0,11 [\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 11,3\text{H}_2\text{O}]$	57,7	97,9
1,09	1,01	$0,96 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,04 [\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	97,1	99,8
1,00	1,97	$0,99 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,01 [\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$	99,70	99,6
Известный способ	-	$0,50 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 2,0 (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	36,1	48,8

П р и м е ч а н и е. Доза $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 400% от стехиометрии, $t = 20^\circ\text{C}$, продолжительность реакции 1 ч.

Т а б л и ц а 4

Доза раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, % от стехиометрии	Состав продукта	Содержание целого продукта, %	Выход продукта, %
100	$0,39 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,61 [2\text{CuHPO}_4 \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}]$	40,9	83,2
200	$0,66 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,35 [2\text{CuHPO}_4 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}]$	66,2	99,8
250	$0,94 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,06 [2\text{CuHPO}_4 \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}]$	94,1	99,8
275	$0,98 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,02\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	98,5	99,8
350	$1,00 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})]$	100	99,8
400	$1,00 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})]$	100	99,8
450	$0,94 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 0,06\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 6,2\text{H}_2\text{O}$	94,2	14,2
Известный состав	$0,50 [2(\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})] + 2,0 (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	31,6	48,8

П р и м е ч а н и е. Концентрация раствора CuSO_4 1,09 г-ион $\text{Cu}/\text{л}$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,97 г-атом $\text{P}/\text{л}$; $t = 80^\circ\text{C}$; продолжительность реакции 1 ч.

Таблица 5

τ, ч	Состав продукта	Содержание основного вещества, %	Выход продукта, %
1	0,99 [2(CuNH ₄ PO ₄ · H ₂ O)]+0,01 [NH ₄ H ₂ PO ₄]	99,7	99,6
2	0,93 [2(CuNH ₄ PO ₄ · H ₂ O)]+0,07 [2NH ₄ H ₂ PO ₄ 10H ₂ O]	92,7	99,9
4	0,91 [2(CuNH ₄ PO ₄ · H ₂ O)]+0,09 [2(NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄ 8H ₂ O]	87,7	99,2

5

10

15

20

25

30

35

Редактор Н.Яцولا

Составитель В.Копилевич
Техред М.Моргентал

Корректор М.Шароши

Заказ 2255

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101