

P.- 27.563

02 247



304581

304581

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A. G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, entidad suiza, establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zurich, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE UNA SOLUCION DE SULFATO DE HIDROXILAMINA".

5 Es conocido que el oxido nitrico se puede reducir a hidroxilamina por medio de hidrogeno en presencia de catalizadores que contienen platino en medio de acido. También es conocido, que se puede mejorar la velocidad de reaccion con un rendimiento constante, si se ejecuta la reduccion en presencia de compuestos organicos que contienen grupos polares, con un numero medio de atomos de carbono, es decir aproximadamente 4-8 atomos C.

10 Se ha propuesto ya que se puede mantener muy elevada el rendimiento en hidroxilamina en la reduccion



catalitica de oxido nitrico en presencia de catalizado-  
res, que contienen platino en solución acida, es decir  
aproximadamente al 80 % referido al oxido nitrico emplea  
do, si se mantiene, en proceso continuo, la concentración  
5 de la hidroxilamina en la solución de reacción acida en  
aproximadamente 0,4 - 1,0 moles /litro de solución de  
reacción.

Todos los procedimientos propuestos tienen la des-  
ventaja de que la fabricación de hidroxilamina se debe  
10 ejecutar en solución muy acida muy diluida, es decir  
aproximadamente en solución acida al 10 %. Sin embargo  
en consideración a una reducción de las cantidades de  
sal resultantes seria ventajoso, en la utilizacion si-  
guiente de la solución de sal de hidrosilamina, si el  
15 procedimiento se pudiese ejecutar en solución acida con-  
centrada, Sin embargo, los ensayos para la elevación de  
la concentración acida han mostrado, que los rendimientos  
en sales de hidroxilamina, con condiciones de procedi-  
miento por lo demas constantes, pero con concentración  
20 acida creciente, referida al oxido nitrico empleado, dis-  
minuye.

Una serie de pruebas para la reducción de oxido ni-  
trico se hacen pasar en una solución de un litro, a una  
temperatura de 66° C, en presencia de 1 g. de un catali-  
zador de platino ( 10 % de platino sobre carbon activo )  
25 y 0,04 g. de nitrato de plata, 8 litros de NO y 16 litros  
de H<sub>2</sub> por hora. despues de un periodo de ensayo de una  
hora el rendimiento en sulfato de hidroxilamina, es de  
45 %, cuando la solución acuosa de acido sulfurico es 2N;

30

304581



del 40 % cuando es 3N; del 30 % cuando es 6N; del 25 % cuando es 7,5N; del 20 % cuando es 8,5 N; y solamente del 10 % cuando es 12 N, cuyo rendimiento esta referido al oxido nitrico empleado.

5                   Se ha encontrado ya sorprendentemente, que se puede elevar considerablemente la concentración en acido, sin disminuir el rendimiento en sales de hidroxilamina si, en un procedimiento continuo, simultaneamente con la elevación de la concentracion en acido, se eleva tambien la concentración en sales de hidroxilamina en la  
10                   mezcla de reacción.

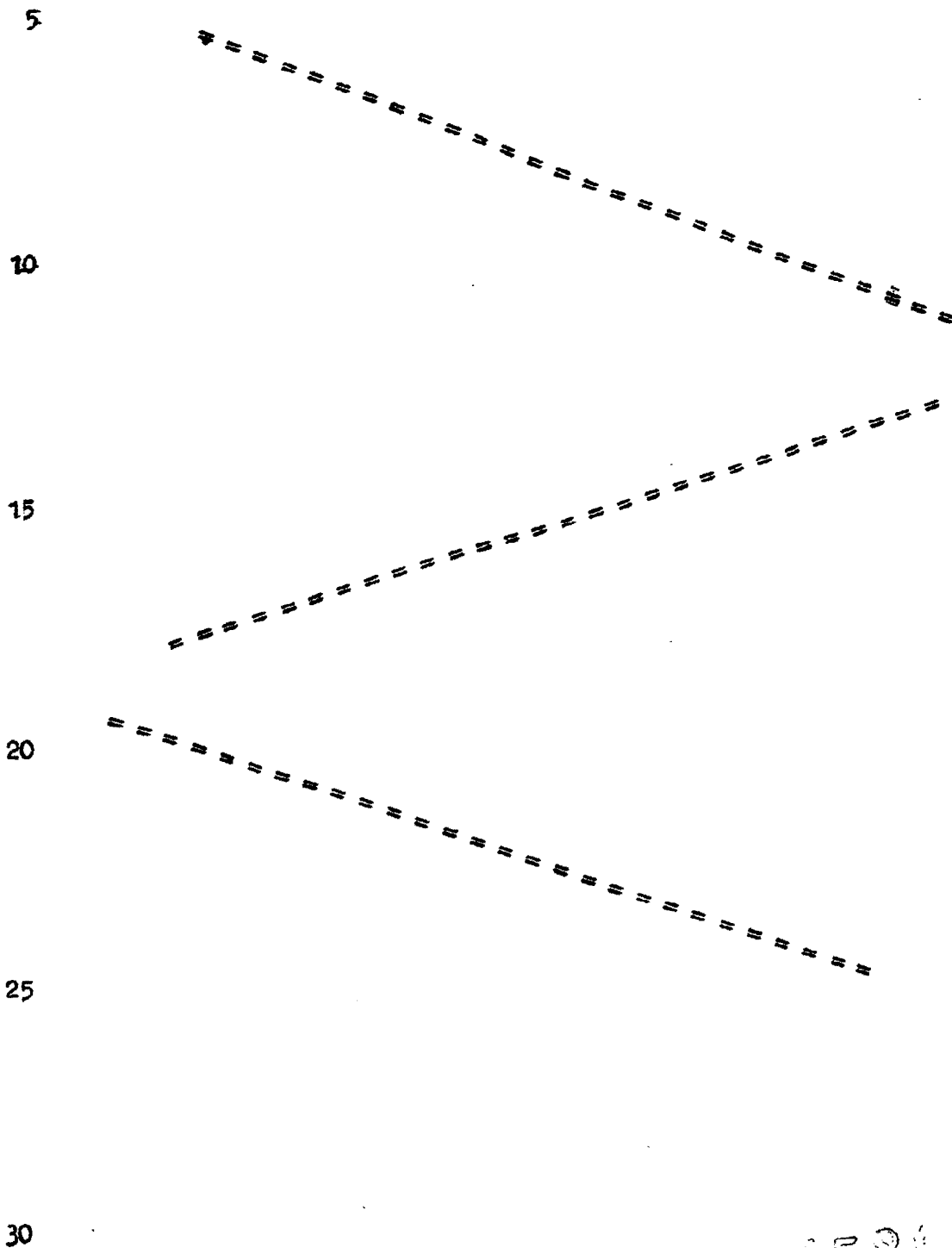
                  El objeto del presente invento es un procedimiento para la fabricación continua de solucion de sulfato de hidroxilamina por reducción de oxido nitrico por medio de hidrógeno a temperatura elevada en presencia de catalizadores que contienen platino en solución acuosa de  
15                   acido sulfurico, manteniendose la proporción entre sulfato de hidroxilamina y acido sulfurico en la mezcla de reacción entre 0,5 y 5,3 equivalentes por litro de solución de reacción.  
20                   

                  El valor del pH, que bajo las condiciones citadas aparece en la mezcla de reacción, aqui no tiene practicamente importancia.

                  Con relación a la siguiente tabla, se explicará mejor el procedimiento. La solución de reacción de ácido sulfurico, de un litro, contiene 1,0 g de catalizador de platino ( 10 % sobre carbono activo ) y 0,04 g. de nitrato de plata. La temperatura de reacción es de 66° C  
25                   Durante una hora de tiempo de reacción se hace pasar a través de la referida solución una mezcla de 8 litros  
30



de No y 16 litros de H<sub>2</sub>. Aquí se obtiene, con una concentración creciente de sulfato de hidroxilamina y ácido sulfurico en los ensayos individuales, los rendimientos en sulfato de hidroxilamina mostrados en la tabla.





Rendimiento en sulfato de hidroxilamina referido al NO en moles por %.-

Sulfato de hidroxilaminas en equivalentes por litro de solución de reacción.-

Proporción en equivalentes de sulfato de hidroxilamina a ácido sulfúrico.-

pH		
0,3	40	
0,4	80	
0,5	85	
0,7	80	
0,8	65	
-0,05	30	
0,05	40	
0,05	80	
0,05	85	
0,05	70	
0,2	25	
0,1	40	
-0,07	73	
	85	
	50	
0,2	20	
0,15	35	
0,10	45	
0,10	70	
0,10	80	
0,10	45	
0,3	15	
0,25	25	
0,25	60	
0,25	75	
0,25	55	

5

5 22

304581



El procedimiento se explicará con referencia a un aparato correspondiente a la figura 1.

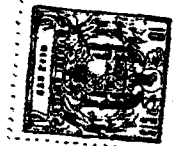
En un recipiente 1 provisto con una camisa de calentamiento 2, se encuentra ácido sulfurico acuoso, que contiene 0,04 g./l de nitrato de plata, catalizador de plitino ( 10 % Pt sobre carbon activo, 1,333 g/l ), sulfato de hidroxilamina y ácido sulfurico correspondientemente a las concentraciones citadas en la tabla 1.

Por medio de un agitador 3 se mantiene el catalizador en suspensión. La temperatura se mantiene por circulación de agua caliente a través de la camisa de calentamiento 2, a 40-85° C. A través de la conducción 4 se introducen los gases mezclados en el recipiente 4a, oxido de nitrico e hidrogeno, en proporción en volumen de 1:2. En el recipiente se introducen a través de la conducción 5, por encima, ácido sulfurico acuoso que contiene catalizador de Pt, nitrato de plata, saturado con hidrogeno. Simultaneamente se retiran en el extremo inferior, a través de la conducción 6, cantidades de la solución de reacción, correspondientes a las cantidades de ácido sulfurico acuoso introducidas a través de la conducción 5. A través de la conducción 7 se retiran los gases no reactivos reaccionados. El periodo de permanencia de la solución de reacción es de 1-15 horas. El rendimiento en sulfato de hidroxilamina es 15-95 %, referido al oxido nitrico empleado.

EJEMPLOS: ( todos los datos de porcentaje significan porcentajes en peso ).

1º.- En un recipiente 1 provisto de camisa de ca-

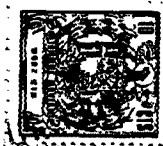
30458



lentamiento 2, correspondiente a la figura 1, se encuentran un litro de una solución acuosa que contiene 0,04 g. de nitrato de plata y 417 g. de ácido sulfúrico, en la que se mantiene, por agitación por medio de un agitador 3, en suspensión 1 g. de un catalizador de platino ( 10 % de Pt sobre carbón activo ). La temperatura se mantiene en 66° C por circulación de agua caliente a través de la camisa de calentamiento 2. A través de la conducción 4 se introducen durante una hora los gases, mezclados en el recipiente 4a, de óxido nítrico e hidrógeno ( 8 litros de NO + 16 de H<sub>2</sub> ). La solución de reacción contiene después de una hora 5,8 g. de sulfato de hidroxilamina juntamente con trazas de sulfato de amonio. Del recipiente de reacción 1 se retira entonces por hora un litro de solución de reacción a través de la conducción 6, y simultáneamente se añaden a través de la conducción 5, un litro de solución acuosa que contiene 417 g. de ácido sulfúrico, 0,04 g. de nitrato de plata y 10 g. de catalizador de platino.

Se mantienen entonces constante la concentración del sulfato de hidroxilamina en 5,8-6 g. por litro de solución de reacción. A través de la conducción 4 se introduce la mezcla de gases de 8 litros de NO y 16 litros H<sub>2</sub> por hora, mientras que por conducción 7 se retiran los gases no reaccionantes. El rendimiento del sulfato de hidroxilamina, referido al NO empleado, es del 20 % del teórico.

Simse introduce la misma cantidad de gas por hora a un litro de solución de reacción, que contiene 318 g. de ácido sulfúrico ( 6,5 equivalentes), 164 g. de sulfato



de hidroxilamina ( 3,0 equivalente), y 1,0 g. de catali-  
zador de platino ( 10 % de Pt sobre carbon activo ) y  
0,04 g. de nitrato de plata, introduciendose, para man-  
tener constante la concentración en acido sulfurico y  
5 sulfato de hidroxilamina, 80 ml. por hora de un acido  
sulfurico 8,5 N que contiene 0,08 g. del referido cata-  
lizador de platino, y se retira la misma cantidad de  
mezcla de reacción, el rendimiento en sulfato de hidro-  
xilamina, referido al N<sup>o</sup> empleado, es del 43 %. Si se in-  
10 troducen, por hora, en las mismas condiciones que las  
descritas, a una solución acuosa de 210 g. de acido sul-  
furico y 344 g. de sulfato de hidroxilamina junto con el  
catalizador, por litro, 68 ml de una solución igualmente  
concentrada, y se retiran 68 ml de solución de reacción  
15 el rendimiento del sulfato de hidroxilamina se del 80 %  
referido al No empleado.

22.- Los aparatos descritos en el ejemplo 12, que  
contienen un litros de una solución de 294 g. de acido  
20 sulfurico y 8,8 g. de sulfato de hidroxilamina y 0,04 g.  
de nitrato de plata, en que se mantiene en suspensión  
por agitación 1,0 g. de catalizador de platino ( 10 %  
Pt sobre carbon activo ), se introducen por hora 8 li-  
tros de oxido nitrico y 16 litros de hidrogeno. La tem-  
25 peratura se mantiene en 66° C. Por hora se bombea un li-  
tro de una solución acuosa que contiene acido sulfurico  
6N, en la que está suspendido 1 g. de catalizador de  
platino ( 10 % de Pt sobre carbon activo ) y disueltos  
0,04 g. de nitrato de plata, retirandose simultaneamente  
30 un litro por hora de solución de reacción.



La concentración del sulfato, de hidroxilamina-ca  
talizador y ácido sulfurico se mantiene por lo tanto cons  
tante. El rendimiento en sulfato de hidroxilamina es aquí  
del 30 %. Si, bajo condiciones por lo demás iguales, se  
5 mantiene la concentración en sulfato de hidroxilamina  
en 193 g. por litro de solución de reacción y la concen-  
tración en ácido sulfurico en 176 g. , retirandose del  
recipiente de reacción 141 ml. por hora de solución de  
reacción e introduciendose cantidades correspondientes  
10 de ácido sulfurico acuoso y de catalizadores, el ren-  
dimiento en ensayos de una duración por encima de 100  
horas, es del 95 % referido al óxido nítrico introdu-  
cido.

La presente solicitud que corresponde a la presen-  
15 tada en Suiza con fecha 23 de Octubre de 1.963, bajo el  
Número 12.997/63, se acoge a los beneficios del artículo  
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20  
  
N O T A

25  
  
Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de la presente solicitud de  
Patente de Invención en España, por VEINTE años son los  
30 siguientes:

3 1 6 5 8 1



12.- Un procedimiento para la fabricación continua de una solución de sulfato de hidroxilamina por reducción de óxido nítrico por medio de hidrógeno a temperatura elevada y en presencia de catalizadores que contienen platino en solución acuosa de ácido sulfúrico, caracterizado porque la proporción en equivalentes de sulfato de hidroxilamina a ácido sulfúrico es de 0,2 a 2, y la cantidad de sulfato de hidroxilamina, presente en la mezcla de reacción es de 0,5-5,3 equivalentes por litro de solución de reacción.

22.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la temperatura de reacción es de 30-85° C.

32.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque como catalizador se utiliza platino precipitado sobre carbón activo, el cual está impregnado con nitrato de plata.

42.- Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la proporción en equivalentes de sulfato de hidroxilamina a ácido sulfúrico en la mezcla de reacción está entre 0,2 y 1, y la cantidad de sulfato de hidroxilamina es de 0,5-5 equivalentes por litro de solución de reacción.

52.- Un procedimiento para la fabricación continua de una solución de sulfato de hidroxilamina.

4581



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

- 2 OCT. 1964

P.A.

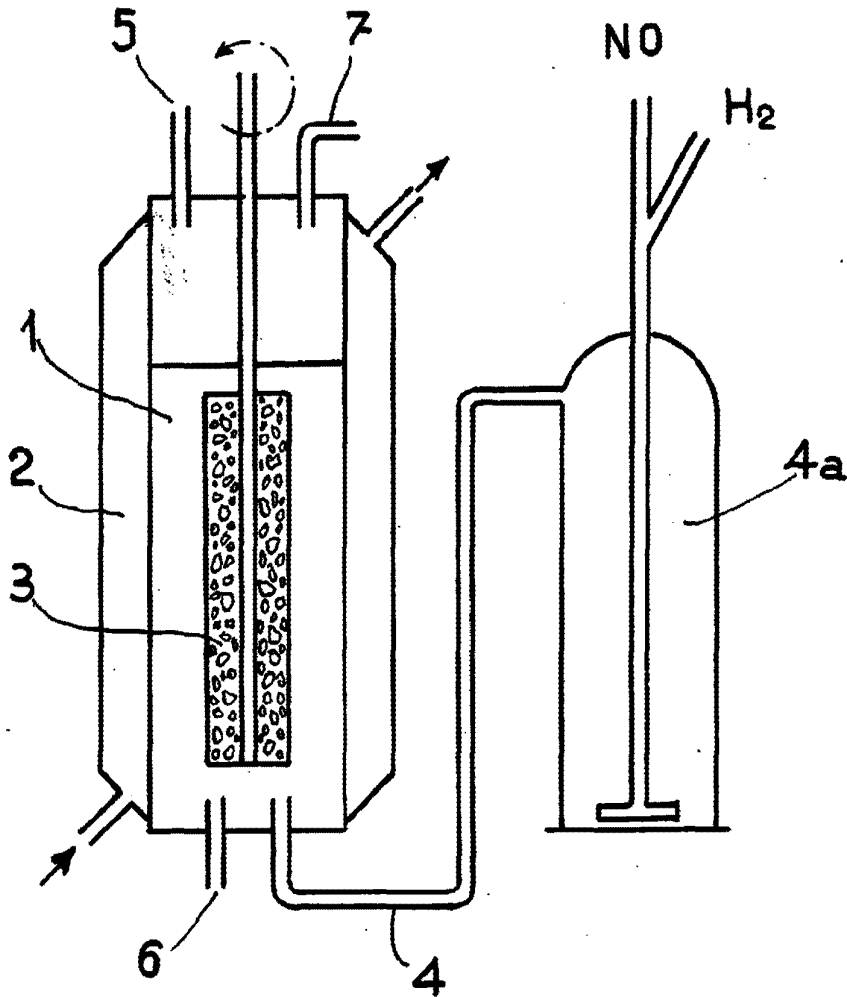
Alberto de Elizaburu  
Por Fianza

304581

mvg/..  
M. Cas



304581



Ateneo de Estudios  
Sociedad

ESCALA VARIABLE