



PATENTE DE INTRODUCCION

O.Z. 22 359.

319842

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OBTENCION DE SALES
HIDROXILAMONICAS".

Solicitante: BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

INVENTORES: Dr. KURT JOCKERS, Dr. ERNST EBERHARDT,
y Dr. LUDWIG TAGLINGER.

Es conocida la obtención de sales hidro-
xilamónicas por reducción de óxido nítrico con hi-
drógeno con ayuda de catalizadores de platino, en
presencia de ácidos inorgánicos diluídos. Son varios
5. los métodos propuestos para mejorar y perfeccionar es-



te proceso, refiriéndose la mayor parte de ellos al empleo de catalizadores especiales y a procedimientos para la producción o regeneración de tales catalizadores.

En la producción discontinua de sales hidro-

5. xilamónicas conforme a los métodos arriba mencionados, una suspensión del catalizador en un ácido diluído, por ejemplo ácido sulfúrico o clorhídrico en concentración comprendida entre los 5 y 25 %, es tratada con una mezcla gaseosa de óxido nítrico e hidrógeno hasta que el
10. ácido resulte casi completamente neutralizado por la acción de los productos de reacción formados, es decir hidroxilamina y amoníaco. Entonces se separa el catalizador de la disolución salina obtenida para mezclarlo con ácido diluído nuevo y tratarlo nuevamente con óxido nítrico e
15. hidrógeno.

Una de las grandes desventajas de este procedimiento discontinuo reside en la separación del catalizador—por filtración, sedimentación o centrifugación— de la disolución de reacción y la renovación consecutiva del

20. ácido, operaciones que hacen indispensable una interrupción de la reacción principal. La experiencia adquirida en una fábrica técnica ha permitido calcular que el tiempo requerido por estas operaciones es aproximadamente el 25 % de la duración total de la reacción, lo cual significa una reducción al 80 % aproximadamente, de la capacidad de una instalación existente, siendo esta reducción debida a la mencionada interrupción de la reacción.
- 25.

- En vista de este inconveniente del procedimiento discontinuo, surgió la idea de la realización continua del proceso.
- 30.

319842



Se ha propuesto por ejemplo el método conocido de sacar del sistema de reacción de vez en cuando ó continuamente una cantidad suficiente de la mezcla de reacción e introducir la misma cantidad de ácido nuevo de modo que el pH del medio de reacción no ascienda a un valor superior a 2,5.

Encontróse, sin embargo, con cierta sorpresa que la realización continua del procedimiento en cuestión no conduce en absoluto al aumento esperado del 20 % de la capacidad de la instalación respectiva, teniendo incluso por consecuencia que la capacidad baja a un valor inferior al registrado en el caso de la operación discontinua. El rendimiento de hidroxilamina, respecto a las cantidades empleadas de hidrógeno, óxido nítrico y ácido diluído, baja igualmente. A este inconveniente se añade la necesidad de mantener el pH a un valor comprendido entre 1,2 y 1,8, para que el consumo de ácido sulfúrico sea lo más reducido posible; lo cual significa que la disolución de sal hidroxilamónica obtenida presenta todavía una concentración en ácido libre comprendida entre 0,15 y 0,25 N.

Encontróse, empero, un método para impedir que aparezcan los citados inconvenientes en la producción continua de sales hidroxilamónicas por reducción catalítica de óxido nítrico con hidrógeno en presencia de ácidos inorgánicos diluídos, método que consiste en realizar la reducción en varias etapas sucesivas, introduciéndose en la primera etapa el ácido nuevo y sacándose de la última la disolución de sal hidroxilamónica formada y operando en cada etapa con una concentración en ácido

319842



algo más baja que en la etapa anterior. En cuanto al catalizador, existen las dos posibilidades de dejarlo en las diversas etapas o de transportarlo, junto con el líquido de reacción, de etapa a etapa. En el caso de elegir la segunda posibilidad es preciso separar el catalizador de la disolución de sal hidroxilamónica producida y, convenientemente, recircularlo a la primera etapa.

5. Conviene realizar la reducción en tres etapas como mínimo. En el caso de operar con mas de seis etapas, es recomendable disponerlas en dos series paralelas estando formada cada serie por la mitad de etapas previstas, conforme al esquema 1.

10. Partiendo de un ácido 4,0 N, en el caso de emplear 4 etapas, se opera en la primera etapa a una concentración en ácido comprendida preferentemente entre 2,5 y 3,5 N y en la última, a una concentración de 0,2 a 0,5 N. La concentración en ácido de la primera etapa depende del grado de concentración del ácido de partida. La recirculación de parte de la disolución de hidroxilamina a la primera etapa tiene el mismo efecto que el empleo de un ácido de concentración reducida. La concentración en la última etapa es tanto mayor cuanto más reducido deba ser el consumo específico de ácido, siendo, sin embargo preciso que se mantenga una determinada concentración mínima. La aplicación de un número de etapas superior o inferior a cuatro motiva una elevación o bien una disminución de la concentración en ácido de la primera etapa.

15. Mientras que, en cuanto al líquido de reacción, es preciso que las etapas estén colocadas una tras otra, la corriente de gas no requiere esta disposición en serie, sien



do en este respecto muy apropiada una disposición combinada de manera que algunas etapas se dispongan en paralelo y que los gases residuales salientes de estas etapas puedan conducirse a una etapa que tenga una concentración más elevada de ácido. Para comprender mejor el sistema arriba mencionado, véase el esquema 2 con las siguientes explicaciones detalladas.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El esquema 2 representa un sistema con cinco etapas de reacción, I hasta V. En la etapa I se introduce el ácido diluido (1) cuya mayor parte es consumida en su camino hacia la etapa V. En el dispositivo de separación T, el catalizador (2) es separado -por filtración, sedimentación o centrifugación- de la disolución de sal hidroxilamónica formada (3) y recirculado entonces a la primera etapa, delante de la cual es añadido a ácido nuevo (1). La mezcla gaseosa de hidrógeno y óxido nítrico (4) atraviesa paralelamente las etapas V, IV y III, mientras que los gases de escape (5), de estas etapas son conducidos paralelamente a través de las etapas II y I.
- En lo que se refiere a la corriente de gas la citada disposición de las etapas constituye sólo una de las diversas posibilidades de su colocación. Si por motivos económicos se desea hacer funcionar determinadas etapas con los gases residuales salientes de otras etapas, hay que tener presente el requisito importante de que los gases residuales no pueden conducirse sino a las partes del sistema de reacción de mayor concentración en ácido. Esta condición necesaria se explica por el hecho de que el hidrógeno técnico y el óxido nítrico técnico contienen - el primero, la mayoría de las veces, el segundo, siempre - cierta porción de nitrógeno el



5. cual se encuentra enriquecido en el gas residual de una etapa y, por lo tanto, reduce las presiones parciales de hidrógeno y óxido nítrico, lo cual conduce a una disminución de los rendimientos, en el caso de emplear tales gases residuales. Se ha mostrado, sin embargo, que en las etapas de elevada concentración en ácido esta disminución de los rendimientos es mucho menos importante que en las etapas de concentración ácida mediana o pequeña.

10. De estas observaciones se deduce que en el procedimiento de varias etapas según la presente invención la cantidad de gases inertes contenida en el gas residual del sistema total puede mantenerse a un valor considerablemente más elevado que en los procedimientos continuos realizados en una sola etapa, con los consiguientes rendimientos más elevados en hidroxilamina, respecto al hidrógeno y óxido nítrico. Con porciones constantes de nitrógeno en el hidrógeno y el óxido nítrico empleados -condición cumplida por regla general por los gases técnicos- y con relación constante de hidrógeno a óxido nítrico, resulta que el contenido en nitrógeno de la mezcla gaseosa llevada a la síntesis es igualmente constante. La porción de nitrógeno contenida en el gas residual depende de las cantidades de hidrógeno y óxido nítrico transformadas durante la reacción, siendo la citada porción tanto mayor cuanto más elevado es el grado de conversión de hidrógeno y óxido nítrico. El contenido de nitrógeno en el gas residual constituye, pues, una medida directa de la cantidad de hidrógeno y óxido nítrico transformada.

30. En comparación con el procedimiento continuo conocido realizado en una sola etapa, el procedimiento continuo

319842



de la presente invención para la obtención de sales hidroxilamónicas realizado en varias etapas de concentración decreciente en ácido, presenta, entre otras, las siguientes ventajas:

5. a) La capacidad de una instalación ya existente resulta aumentada gracias a la más elevada actividad de los catalizadores de platino empleados o sea la mayor cantidad de óxido nítrico convertida por gramo de platino y hora, en comparación con el procedimiento conocido que se lleva a cabo en una sola etapa.
10. b) Se obtienen rendimientos más elevados en hidroxilamina, respecto al hidrógeno, el óxido nítrico y el ácido diluido, porque el "índice específico" de los catalizadores de platino empleados no baja tan rápidamente como bajo las condiciones del procedimiento conocido. Por "índice específico" del catalizador se entiende la relación molar de hidroxilamina formada a óxido nítrico transformado, siendo la cantidad, en moles, de óxido nítrico convertido equiparable a la suma de hidroxilamina, en moles, y el amoníaco, en moles, formados. Esto significa que el procedimiento conforme a la presente invención dificulta considerablemente la formación indeseable de amoníaco.
15. c) Los rendimientos aumentados en hidroxilamina, respecto a hidrógeno y óxido nítrico, se explican además por el hecho de que el procedimiento de la presente invención facilita un mejor aprovechamiento de gases técnicos.
- 20.
- 25.

En cuanto a los ácidos diluidos, entran en consideración por ejemplo el ácido sulfúrico diluido, el ácido clorhídrico diluido o el ácido fosfórico diluido. Conviene emplear estos ácidos en concentración suficiente para

30.



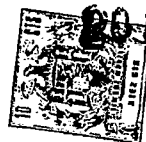
obtener disoluciones de sal hidroxilamónica lo más concentradas posible. Empleando ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, se parte de una concentración de normalidad comprendida entre 4 y 5, para obtener el resultado deseado.

5. Conviene realizar el procedimiento según la presente invención a temperaturas que permitan sustraer sin dificultades el calor de reacción producido, con ayuda de agua refrigerante, siendo por ejemplo apropiadas las temperaturas comprendidas entre 40 y 50°C.
10. En lo que se refiere a la presión a aplicar en el procedimiento de la presente invención, ya se obtienen resultados satisfactorios, en cuanto al grado de conversión, a presión normal. En el sistema representado en el esquema 2 la mezcla de óxido nítrico e hidrógeno puede por ejemplo mantenerse en las etapas V, IV y III a una presión que permita que los gases residuales se descarguen de estas etapas directamente a las etapas II y I. Sin embargo, no hay tampoco inconveniente en mantener las etapas V, IV y III a presión normal y comprimir los gases residuales salientes de estas etapas, antes de introducirlos en las etapas II y I.
15. Los catalizadores de platino generalmente empleados contienen un porcentaje de platino comprendido entre 0,3 y 5. Se opera convenientemente con catalizadores que contienen -conforme a propuestas conocidas hechas en otra ocasión por los mismos solicitantes de la presente invención- uno o varios elementos del V y/ VI grupo principal del Sistema Periódico con peso atómico superior a 31 o que están envenenados con plomo y/o mercurio.
20. Han dado también muy buenos resultados los cata-
- 25.
- 30.



- lizadores obtenidos - también conforme a una propuesta conocida presentada igualmente por los solicitantes de la presente invención - por reducción en medio débilmente ácido de un compuesto de platino tetravalente a una disolución de un compuesto de platino bivalente con ayuda de
5. un agente reductor selectivo, y precipitación consecutiva del platino a partir de la citada disolución del compuesto de platino bivalente, sobre un soporte, con ayuda de un agente reductor más fuerte.
10. Una operación importantísima y decisiva para la buena realización del procedimiento conforme a la presente invención la constituye el tratamiento periódico del catalizador con óxido nítrico exento de hidrógeno o una mezcla de óxido nítrico y nitrógeno o una mezcla de óxido nítrico y anhídrido carbónico, ambas igualmente exentas de hidrógeno. Conviene efectuar este tratamiento en el período entre la etapa y la separación del catalizador de la disolución de sal hidroxilamónica formada, en el dispositivo de separación T (véase el esquema 2).
15. En el siguiente ejemplo se comparará el procedimiento continuo de varias etapas de la presente invención con el procedimiento discontinuo conocido y con el procedimiento continuo de una etapa, realizándose los tres procesos en un sistema de cuatro recipientes de reacción.
20. Las sustancias de partida son: Oxido nítrico al 95 %, hidrógeno al 98 % y ácido sulfúrico 4,5N. Se prepara una disolución de sulfato hidroxilamónico cuya concentración en ácido sulfúrico libre asciende todavía a 0,3N. Se emplea un catalizador de platino y carbón al 1 %. Con ayuda de agua de río sin purificar, el calor de reacción
- 25.
- 30.

319842



se sustrae de manera que la temperatura en el sistema de reacción asciende a un valor constante de 43°C. En cuanto a los volúmenes de los gases indicados, se trata de volúmenes a condiciones normales (0°C, 760 mm Hg) y en estado seco.

5.

A. Procedimiento discontinuo.

En cada uno de cuatro recipientes de reacción idénticos con dispositivo de refrigeración exterior se introducen 6000 l de disolución de ácido sulfúrico 4,5N y 150 kg de catalizador de platino al 1 %. El contenido de los cuatro recipientes se trata ahora con cantidades iguales de una mezcla gaseosa de hidrógeno y óxido nítrico. La formación de hidroxilamina y de pequeñas cantidades de amoníaco origina la neutralización progresiva del ácido sulfúrico. La carga de gas del sistema se reduce lentamente con la alteración de la actividad del catalizador debida a la disminución de la concentración de iones hidrógeno. Después de efectuar la medición, se deja escapar el gas no absorbido y se quema en el momento de salir del recipiente. Al cabo de 8,25 horas, ha sido consumido tanto ácido que la concentración en ácido libre de la disolución asciende sólo a 0,3N. En este momento se interrumpe la reacción. Hasta ahora se han introducido en total:

10.

15.

20.

25.

2680 m³ de óxido nítrico al 95 % (2545 m³ de NO al 100 % + 135 m³ N₂)

4460 m³ de hidrógeno al 98 % (4370 m³ H₂ al 100 % + 90 m³ N₂).

Por medición de los gases residuales se determina una cantidad de 1350 m³ que se compone de

30.

840 m³ de hidrógeno



285 m³ de óxido nítrico y
225 m³ de nitrógeno.

El consumo de óxido nítrico asciende, por lo tanto, a 2260 m³, o sea 3030 kg. A base de estos valores

5. se calcula la actividad media del catalizador:

$$\frac{3\ 030\ 000}{8,25 \cdot 6000} \text{ g NO por gramo de platino.}$$

y hora = 61,2 g NO por gramo de platino y hora.

10. La producción de hidroxilamina ascendió a 3120 kg, la de amoníaco, a 105 kg. El "índice específico" del catalizador calculado a partir de estos valores se eleva al 94 % aproximadamente.

15. Después de terminar el tratamiento con gases de la suspensión del catalizador, este último es separado por filtración y mezclado nuevamente con 24.000 l de disolución de ácido sulfúrico 4,5N. Esta operación efectuada en el período entre el final del último tratamiento con la mezcla de gases y el principio del tratamiento siguiente tarda 2,5 horas. Por lo tanto, el número de horas de una
20. operación entera, incluida la interrupción mencionada, asciende a 8,25 + 2,5 = 10,75 horas. La capacidad de producción horaria del sistema discontinuo se eleva por lo tanto a

291 kg de hidroxilamina.

25. La producción de 100 kg de hidroxilamina requiere:

81,5 m³ de óxido nítrico, calculado como gas al 100%

140,0 m³ de hidrógeno, calculado como gas al 100 %

169,0 kg de ácido sulfúrico, calculado como ácido al 100 %.

30. B. Procedimiento continuo realizado en una etapa.



- En el sistema de reacción descrito bajo A se introducen las cantidades indicadas de ácido sulfúrico diluido y de catalizador, para tratar el conjunto con la mezcla gaseosa de óxido nítrico e hidrógeno hasta ascender la
5. concentración en ácido sulfúrico libre del líquido en cada recipiente de reacción a 0,3N. La actividad del catalizador no pasa ahora de 41 g NO por gramo de platino y hora, habiendo bajado su "índice específico" al 90 % aproximadamente, es decir que el 90 % del óxido nítrico empleado es convertido
10. por la hidrogenación en hidroxilamina, y el 10 % restante, en amoníaco. La mezcla gaseosa presente en cada recipiente se mantiene ahora constante y, descargando continuamente la cantidad necesaria de disolución de sulfato hidroxilamónico y añadiendo al mismo tiempo ácido sulfúrico diluido, la
15. concentración en ácido sulfúrico libre del líquido de cada recipiente de reacción se eleva al valor constante de 0,3N. El sistema permanece en equilibrio si se le aplica cada hora una mezcla de 220 m³ de óxido nítrico (al 95 %) y 365 m³ de hidrógeno (al 98 %). Se escapan por hora 107 m³ de gas, el
20. cual se compone -según queda determinado por análisis- de 25 m³ de óxido nítrico, 62 m³ de hidrógeno y 20 m³ de nitrógeno. Se sacan del sistema por hora 242 kg de hidroxilamina en forma de la disolución de sulfato y 14 kg de amoníaco formado como subproducto, mientras que se introducen 1960
25. l horarios de ácido sulfúrico diluido nuevo.

La capacidad de producción horaria de este procedimiento continuo realizado en una etapa asciende a

242 kg de hidroxilamina.

30. La producción de 100 kg de hidroxilamina requiere por lo tanto:



86,5 m³ de óxido nítrico, calculado como gas al 100 %
 148,0 m³ de hidrógeno, calculado como gas al 100 %
 178,0 kg de ácido sulfúrico, calculado como ácido al 100 %.

C. Procedimiento continuo de varias etapas conforme a la presente invención.

5.

Los cuatro recipientes de reacción descritos bajo A se disponen conforme al esquema 3.

10.

Introdúcense primero en cada caldera de reacción 6000 l de disolución de ácido sulfúrico 4,5N y 150 kg de catalizador de platino al 1 %. Con los conductos de conexión cerrados, el contenido de los recipientes de reacción se trata entonces directamente con la mezcla gaseosa de hidrógeno y óxido nítrico hasta ascender la concentración en ácido libre, en los cuatro recipientes, a los siguientes valores aproximados.

15.

Caldera	Normalidad del ácido sulfúrico
I	3,20
II	2,00
III	0,95
IV	0,30

20.

Ahora se abren los conductos de conexión entre las calderas.

25.

El ácido sulfúrico al 20 % (1) se introduce, junto con el catalizador (2) de platino separado, en el dispositivo de separación T, de la disolución de sulfato hidroxilamónico formada (3), en el recipiente de reacción I y, pasando las calderas II, III y IV, es conducido al separador T, obteniéndose de esta manera a partir del ácido sulfúrico una disolución de sulfato hidroxilamónico (3),



la cual sale del sistema por el dispositivo T. La mezcla de óxido nítrico e hidrógeno (4) es conducida paralelamente a través de las calderas IV, III y II. Los gases de escape salientes de estos recipientes son reunidos y conducidos a continuación a través de la caldera I. Se quema el gas residual (5) que se escapa de esta última caldera.

El sistema se equilibra bajo las siguientes condiciones:

10. En las calderas de reacción IV, III y II se introducen, por hora, en total 305 m³ de óxido nítrico al 95 % y 510 m³ de hidrógeno al 98 %, siendo la corriente de gas llevada al recipiente IV la más pequeña y la corriente llevada al recipiente II, la más grande. Después de comprimir los gases residuales salientes de estas calderas con una bomba anular de agua, se los lleva a la caldera I. El gas residual que se escapa de esta etapa es quemado.

20. La cantidad horaria de estos gases se compone de

- 14 m³ de óxido nítrico
- 71 m³ de hidrógeno y
- 26 m³ de nitrógeno.

25. La actividad media del catalizador se eleva a 61,6 g de NO por gramo de platino y hora. A partir de la cantidad de 370 kg de óxido nítrico convertidos por hora se forman, con un "índice específico" del catalizador del 94 % aproximadamente, 380 kg de hidroxilamina y 12 kg de amoníaco, los cuales salen del sistema por el

30. dispositivo separador T, en forma de una disolución de



sulfato. Para reemplazar la cantidad eliminada, es preciso introducir en el sistema 2940 l horarios de disolución de ácido sulfúrico 4,5N nuevo.

5. El rendimiento horario de este procedimiento continuo realizado en varias etapas asciende, por lo tanto, a

380 kg de hidroxilamina.

La producción de 100 kg de hidroxilamina requiere:

- 10. 76,2 m³ de óxido nítrico, calculado como gas al 100 %
- 131,5 m³ de hidrógeno, calculado como gas al 100 %
- 170,5 kg de ácido sulfúrico, calculado como ácido al 100 %.

La siguiente tabla representa los resultados obtenidos en los tres procedimientos referidos:

15.	Proced. discontinuo	Proced. continuo	
		En una etapa	en cuatro etapas
	Rendimiento horario de NH ₂ OH en kg	291,0	380,0
20.	Cantidades empleadas por 100 kg NH ₂ OH:		
	m ³ NO al 100 %	81,5	76,2
	m ³ H ₂ al 100 %	140,0	131,5
	kg H ₂ SO ₄ al 100 %	170,0	170,0

25. Esta tabla pone claramente de manifiesto las ventajas del procedimiento de varias etapas, comparado con los métodos conocidos. El progreso técnico ofrecido por el procedimiento conforme a la presente invención se manifiesta en un aumento de los rendimientos horarios y en las

30. cantidades reducidas de óxido nítrico e hidrógeno neces-



- rias para obtener el resultado deseado. La superioridad del procedimiento de la presente invención la muestra también muy bien una comparación del grado de conversión del óxido nítrico (relación de óxido nítrico empleado a óxido nítrico convertido). El grado de conversión del NO, calculado a base de los valores arriba indicados, se eleva al 88,7 %, en el caso del procedimiento discontinuo, al 87,8 %, en el caso del procedimiento continuo realizado en una sola etapa, y al 95 %, en el caso del procedimiento continuo realizado en cuatro etapas, conforme a la presente invención.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "Procedimiento continuo para la obtención de sales hidroxilamónicas"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento continuo para la obtención de sales hidroxilamónicas por reducción catalítica de óxido nítrico con hidrógeno con ayuda de catalizadores de platino, en presencia de ácidos inorgánicos diluidos, caracterizado porque la reducción se realiza en varias etapas sucesivas, introduciéndose en la primera etapa el ácido nuevo y sacándose de la última la disolución de sal hidroxilamónica formada y manteniendo en cada



etapa una concentración en ácido algo más baja que en la etapa anterior.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reducción se realiza en tres etapas como mínimo.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado por tratar el catalizador periódicamente con óxido nítrico exento de hidrógeno o una mezcla gaseosa de óxido nítrico y nitrógeno o una mezcla de óxido nítrico y anhídrido carbónico, ambas exentas de hidrógeno.

15. 4.- Procedimiento continuo para la obtención de sales hidroxilamónicas; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria, y dibujos.

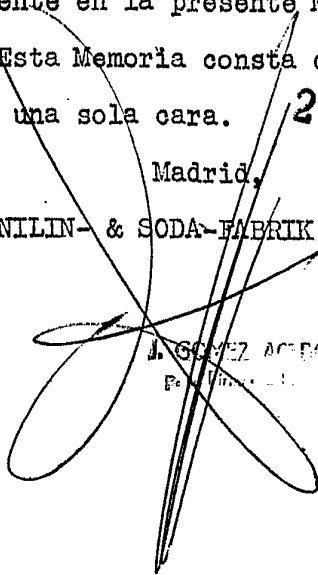
Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20 NOV. 1933

Madrid.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ACEBO Y MODET
Per. V. 11. 11. 1933



20 NOV 1900

FIG. 1

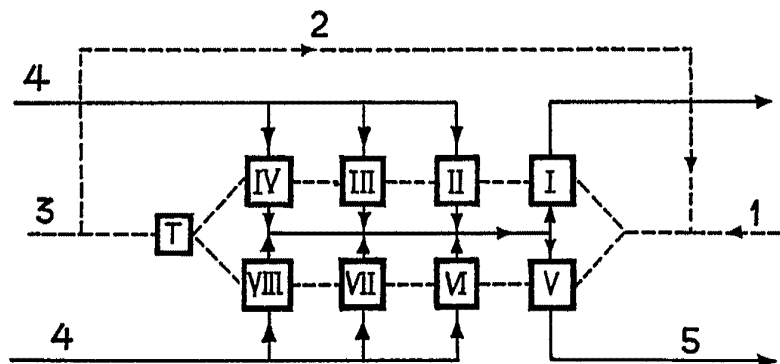


FIG. 2

ESCALA
VARIABLE

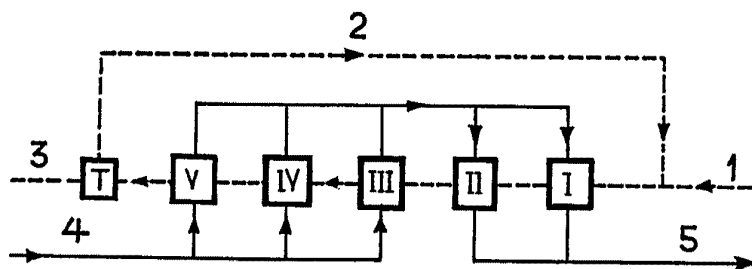
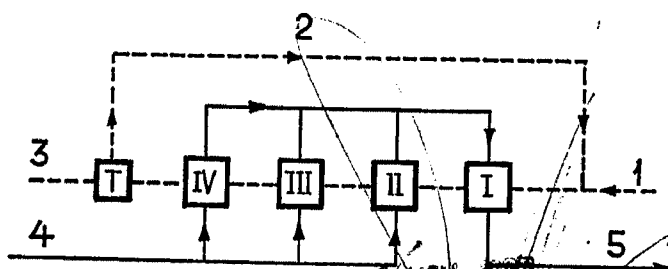


FIG. 3



20 NOV 1900

MADRID.
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.