

P-31.730

OZ 270

Rehecha I

326205



326205

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SULFATO DE HIDRO
XILAMINA".

Es conocido que el óxido nítrico, se puede
reducir por medio de hidrógeno en presencia de catalizado-
res que contienen platino en solución acuosa de ácido sul-
fúrico para obtener hidroxilamina.

5 La velocidad de formación del sulfato de
hidroxilamina aumenta con la temperatura creciente, lo
cual hace deseable una temperatura elevada. Por otra par-
te, con temperatura creciente crece también la velocidad
de formación de subproductos, especialmente de sulfato de
10 amonio. De forma sorprendente se ha encontrado ahora que

326205



se puede obtener sulfato de hidroxilamina de la manera antes descrita también bajo temperaturas relativamente elevadas con un rendimiento correspondientemente elevado sin una aparición aumentada de subproductos, si en la mezcla de reacción en la proporción molar de ácido sulfúrico libre a la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato de amonio predomina claramente el ácido sulfúrico libre.

El aumento de la formación de sulfato de amonio que aparece según la previsiones al crecer la temperatura de reacción puede ser impedido por tanto prácticamente según el procedimiento de acuerdo con el invento seguidamente descrito, de manera que incluso con un rendimiento elevado de volúmen-tiempo, la proporción de hidroxilamina a sulfato de amonio permanece casi invariable, lo que significa que también en la preparación de hidroxilamina por reducción de óxido nítrico se obtiene un rendimiento volúmen-tiempo hasta ahora no alcanzado.

El procedimiento conforme al invento para la preparación de sulfato de hidroxilamina por reducción de óxido nítrico por medio de hidrógeno en presencia de catalizadores que contienen platino y en solución acuosa de ácido sulfúrico se caracteriza porque la temperatura de reacción se escoge en función de la proporción molar de ácido sulfúrico libre a la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato amónico.

En una variante de realización preferida del procedimiento se escoge la temperatura de reacción en función de la proporción molar de ácido sulfúrico libre a la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato amónico de tal manera que una temperatura decreciente de

326205



80° a 35°C. corresponda a una proporción molar decreciente de 1,5:1 a 0,3:1.

5 El valor de pH que aparece en la mezcla de reacción bajo las condiciones indicadas, carece prácticamente de importancia en este caso.

10 Se ha mostrado que en la mezcla discontinua la proporción del rendimiento instantáneo en sulfato de hidroxilamina y sulfato de amonio alcanza un máximo para un determinado contenido en ácido sulfúrico libre. Según el contenido escogido en ácido sulfúrico libre hay que mantener según el invento una determinada temperatura. Cuanto más baja se escoja la temperatura de reacción, tanto menos pueden ser los contenidos en ácido sulfúrico libre con el mismo rendimiento en sulfato de hidroxilamina.

15 Es especialmente importante el hecho de que el descubrimiento según el invento de las relaciones entre la proporción molar de ácido sulfúrico libre y la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato de amonio y la temperatura de reacción permite una ejecución especialmente
20 ventajosa no solamente del proceso de preparación discontinua, en el que la temperatura de reacción se escoge correspondientemente a la proporción molar anteriormente citada, sino sobre todo el hecho de que en una ejecución continua del procedimiento, la temperatura de reacción para lograr
25 un rendimiento óptimo en producto principal y una aparición mínima de subproductos, pueda ser hecha concordar con las condiciones presentes en cada caso, es decir también a la proporción molar indicada. De la forma mejor y más sencilla se puede llevar a cabo una tal regulación de la temperatura
30 según el grado de reacción cuando las diversas etapas de

326205



reacción se ejecutan separadas entre sí en el espacio, es decir en distintos recipientes (véase ejemplo 2).

5 A partir de las siguientes tablas se desprende claramente el avance técnico logrado al mantener la marcha según el invento. Estas tablas muestran los rendimientos, los rendimientos volúmen-tiempo y la proporción de sulfato de hidroxilamina HX en el producto final a sulfato de amonio (AS) dependiendo de la temperatura de reacción y de la proporción molar del ácido sulfúrico libre a la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato de amonio. Los ensayos en los que se basan las tablas fueron ejecutados en un reactor de ensayo (véase los subsiguientes ejemplos).

10 La solución de reacción de ácido sulfúrico contenía por litro 3 g. de catalizador de platino (2% de Pt. sobre carbón activo). La temperatura de reacción fué escogida escalonadamente según la proporción molar de ácido sulfúrico libre a la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato de amonio entre 75 y 45°C. Durante diversos períodos se condujeron óxido nítrico e hidrógeno en la proporción de 1:1,8 a través de la citada solución. En este caso se obtuvieron, al disminuir la proporción de ácido a producto en los diversos ensayos, los rendimientos y rendimientos volumen-tiempo mostrados en las tablas. Las tablas 2 y 3 muestran los rendimientos en la marcha isotérmica a 55 y 65°C. respectivamente.

326205 24 NOV 1954



TABLA I

	Temperatura °C.	Rendimiento volúmen-tiem- po y sulfato HX/14	H_2SO_4		<u>HX</u> AS
				Rendimiento	
5			HX+AS		
	75	55	1,5	83 %	8,0
	65	34	0,7	84 %	8,5
	55	27	0,4	84 %	9,2
10	45	24	0,3	85 %	10,0

TABLA II

	Temperatura °C.	Rendimiento volúmen-tiempo y sulfato HX/14	H_2SO_4		<u>HX</u> AS
				Rendimiento	
15			HX+AS		
	65	34	1,5	83 %	8,4
	65	34	0,7	84 %	8,5
20	65	4	0,4	10 %	0,12

TABLA III

	Temperatura °C.	Rendimiento volumen-tiempo y sulfato HX/14	H_2SO_4		<u>HX</u> AS
				Rendimiento	
25			HX+AS		
	55	27	1,5	85 %	9,5
	55	27	0,7	83 %	9,3
	55	27	0,4	84 %	9,2
30	55	13	0,3	40 %	0,8

326205 24 NOV



Ejemplo 1: En el reactor de ensayo según la figura 1; es decir en un recipiente 1 provisto con una doble cubierta 2 se encuentra 1 litro de ácido sulfúrico acuoso 4-normal, que contiene 3 g. de catalizador de platino (2% de Pt sobre carbón activo). Por medio de un agitador 3 se mantiene el catalizador en suspensión. La temperatura es mantenida en la magnitud deseada por un equipo de regulación. A través de la conducción 4 se introducen los gases, mezclados en el recipiente 4 a, de óxido nítrico e hidrógeno en la proporción en volumen de 1: 1,8. Después de acabada la reacción se retira a través de la conducción 6 la solución de reacción. A través de la conducción 7 se sacan los gases de escape.

Después de un primer período de tratamiento con gases de 2 horas, en el que se introdujeron por hora 17,7 litros en condiciones normales de óxido nítrico y 32 litros en condiciones normales de hidrógeno a 75°C. la solución de reacción contiene 123 g. de ácido sulfúrico, 100 g. de sulfato de hidroxilamina y 11 g. de sulfato de amonio. Esta solución es sometida a un nuevo período de tratamiento con gases a 65°C. La carga de óxido nítrico es sin embargo de 10,9 litros en condiciones normales por hora y el de hidrógeno de 19,6 litros en condiciones normales por hora. Después de dos horas más la solución de reacción contiene 78 g. de ácido sulfúrico, 176 g. de sulfato de hidroxilamina y 17 g. de sulfato de amonio.

En otro nuevo período de reacción la anterior solución de reacción es tratada con gases a 45°C. con 7,9 litros en condiciones normales por hora de óxido nítrico y 14,2 litros en condiciones normales por hora de hidrógeno.

326205²⁴



Después de un período de tratamiento con gases de 2 horas, la solución contiene 45 g. de ácido sulfúrico, 226 g. de sulfato de hidroxilamina y 21 g. de sulfato de amonio.

5 Esto corresponde a un rendimiento total de 85% de sulfato de hidroxilamina. La proporción de sulfato de hidroxilamina a sulfato de amonio es de 8,7:1.

Ejemplo 2: Para la marcha discontinua del proceso se conectan en serie 3 reactores de los mostrados en la figura 1. En el primer reactor es retirado el producto resultante, tal como lo muestra la figura 1, a través de la conducción 6 y es introducido en el segundo reactor a través de la conducción 5. Igualmente se procede desde el segundo al tercer reactor. Finalmente en el tercer reactor se retira el producto resultante a través de la conducción 6.

15 Todos los reactores tienen una propia regulación de la temperatura, para que puedan ser operados independientemente entre sí a diversas temperaturas. El ácido sulfúrico nuevo, 250 ml. por hora de solución acuosa con un contenido de 98 g. en ácido sulfúrico puro, es mezclado e introducido con el catalizador recuperado en el tercer reactor.

25 En el primer reactor del aparato descrito se coloca 1 litro de una solución acuosa de 244 g. de ácido sulfúrico, 222 g. de sulfato de hidroxilamina y 22 g. de sulfato de amonio, así como 3 g. de catalizador de platino (2% de Pt sobre carbón activo).

30 La temperatura es mantenida en 75°C. El segundo reactor contiene 1 litro de una solución acuosa de 162 g. de ácido sulfúrico, 344 g. de sulfato de hidroxilamina y 34 g. de sulfato de amonio, así como la misma

326205



cantidad de catalizador que en el reactor 1. La temperatura es mantenida en 65°C. El tercer reactor contiene 1 litro de una solución acuosa de 99 g. de ácido sulfúrico, 438 g. de sulfato de hidroxilamina y 42 g. de sulfato de amonio, así como la misma cantidad de catalizador que en reactor 1. La temperatura es mantenida en 45°C.

Entonces se introduce en el primer reactor, bajo agitación, una mezcla gaseosa que contiene 17,7 litros en condiciones normales por hora de óxido nítrico y 32 litros en condiciones normales por hora de hidrógeno. El segundo reactor es alimentado con una mezcla gaseosa de 10,1 litros en condiciones normales de óxido nítrico y 18,2 litros en condiciones normales por hora de hidrógeno.

El tercer reactor es tratado con gases con una mezcla de 7,6 litros en condiciones normales por hora de óxido nítrico y 13,6 litros en condiciones normales por hora de hidrógeno.

Desde el primer reactor se retira por hora una solución acuosa que contiene 61 g. de ácido sulfúrico, 55,5 g. de sulfato de hidroxilamina y 5,5 g. de sulfato de amonio, y se introduce en el reactor 2, del que a su vez se retira por hora una solución acuosa que contiene 40,5 g. de ácido sulfúrico, 86 g. de sulfato de hidroxilamina y 8,5 g. de sulfato de amonio, que es conducida o introducida al reactor 3.

Desde el reactor 3 finalmente resulta por hora una solución acuosa que contiene 24,75 g. de ácido sulfúrico, 109,5 g. de sulfato de hidroxilamina así como 10,5 g. de sulfato de amonio.

Esto corresponde a un rendimiento total de

326205



85% g. de sulfato de hidroxilamina. La proporción de sulfato de hidroxilamina a sulfato de amonio es de 8,4:1.

5 La presente solicitud , que corresponde a la presentada en Suiza con fecha 1 de Mayo de 1965, y completada el 10 de Agosto de 1965, bajo el nº 6170/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

10

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

15

1.- Un procedimiento para la preparación de sulfato de hidroxilamina por reducción de óxido nítrico con ayuda de hidrógeno en presencia de catalizadores que contienen platino y en solución acuosa de ácido sulfúrico, caracterizado porque la temperatura de reacción se escoge en función de la proporción molar de ácido sulfúrico libre a la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato de amonio.

20

25

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción se elige en función de la proporción molar de ácido sulfúrico libre a la cantidad total de sulfato de hidroxilamina y sulfato de amonio de tal manera que una temperatura decreciente de 80°C a 35°C. corresponde a una proporción molar decreciente de 1,5:1 a 0,3:1.

30

3.- Un procedimiento según la reivindicación

326205 24 NOV.



1, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo de una manera continua en varios reactores conectados con secutivamente, regulándose por separado la temperatura de reacción en cada reactor individual.

5

4.- Un procedimiento para la preparación de sulfato de hidroxilamina.

Tal y como se ha descrito en La Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10

La presente Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

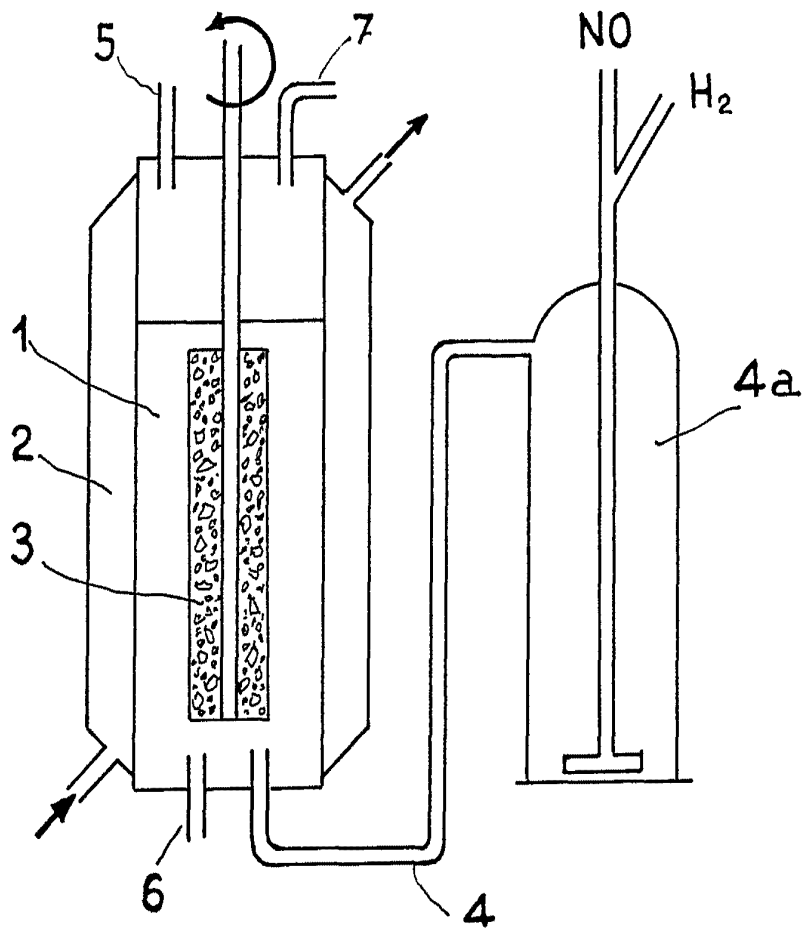
Madrid, 24 NOV. 1966

P.A.

Alberto de Elzabur
Esp. Pol. 

fb.

32.6205



ESCALA VARIABLE

Dr. E. W. ...
[Handwritten signature]