

361385

Memoria descriptiva

FNE 1969



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES DE HIDRO
XILAMINA" (Clase Internacional C07c).



La presente invención se refiere a la preparación de sales de hidroxilamina por reducción de ácido nítrico con hidrógeno en un medio ácido con ayuda de un catalizador que contiene al menos un metal del grupo del platino.

5

La invención se refiere también a un sistema catalítico a utilizar en la preparación de hidroxilamina por reducción de ácido nítrico con hidrógeno en un medio ácido y a sales de hidroxilamina preparadas por el procedimiento de acuerdo con la invención con ayuda de un sistema catalítico de acuerdo con la invención.

10

Sabido es que pueden prepararse de una manera similar sales de hidroxilamina, a partir de óxido de nitrógeno o ácido nitroso. Estos procedimientos tienen, entre otras, las desventajas de que los compuestos arriba mencionados son más caros en la forma pura requerida que el ácido nítrico, que el uso de óxido de nitrógeno implica dificultades tecnológicas y que el ácido nitroso es inestable. Por estas razones es preferible partir del ácido nítrico en tales procedimientos.

15

20

Una desventaja del método de preparación utilizando ácido nítrico es que se obtiene un rendimiento relativamente pequeño de hidroxilamina por unidad de peso del metal noble contenido en el catalizador. Para obtener un buen rendimiento, es de gran importancia que la reducción se lleve a cabo en un medio adecuado. Preferiblemente se efectúa en un medio tamponado obtenido haciendo que la solución de partida, además de los iones nitrato, contenga una mezcla de un ácido del grupo del ácido fosfórico y/o del grupo del ácido sulfúrico y, una sal soluble deriva-

25

30



da de uno de dichos ácidos. En dicho caso, se utiliza pre-
feriblemente paladio como catalizador.

5 En este sentido, sabido es que, si se lleva a
cabo el procedimiento partiendo de óxido de nitrógeno y
un catalizador de platino, puede obtenerse un mayor ren-
dimiento si se aumenta la selectividad efectuando la reduc-
ción en presencia de uno o más de los elementos S, Se,
Te, As, Sb, Bi, Pb ó Hg. Esta adición tiene apenas algu-
no o ningún efecto en absoluto sobre la actividad del ca-
talizador.

10 Las investigaciones que han conducido a la pre-
sente invención, han mostrado que en la preparación de sa-
les de hidroxilamina a partir de ácido nítrico --el cual,
como es evidente, se encuentra en un estado de oxidación
15 distinto que el óxido de nitrógeno-- la selectividad es
apenas afectada por la presencia de los elementos As, Sb,
Bi, Pb ó Hg. Por el contrario, se ha encontrado que los
elementos S, Se y Te producen una disminución de la ac-
tividad.

20 De acuerdo con la invención, la reducción de á-
cido nítrico con hidrógeno en un medio ácido con ayuda
de un catalizador que contiene un metal del grupo del pla-
tino aumenta la producción de sales de hidroxilamina por
unidad de peso de catalizador, y en caso de que se lleve
25 a cabo en presencia de uno o más de los elementos de los
grupos 1 b, 2 b, 3 a, 4 a ó 5 a del sistema periódico de
los elementos (sistema periódico según el "Handbook of
Chemistry and Physics", edición 44ª, páginas 448 y 449;
véase la Figura A adjunta), ello tiene apenas alguno o
30 ningún efecto en absoluto sobre la selectividad. Además

28 FNE.



de las ventajas técnicas arriba mencionadas ofrecidas por el empleo de ácido nítrico como producto de partida, existe también la ventaja de que el procedimiento permite obtener ahora una producción que justifica su aplicación en escala industrial.

5

Ninguno de los elementos de los grupos arriba mencionados del sistema periódico de los elementos ocasiona una disminución de la selectividad de la reacción. Esto no debe considerarse como un fenómeno general. Existen realmente elementos que, cuando se añaden al sistema de reacción, ocasionan un aumento de la actividad (que se deduce de la absorción de hidrógeno). Dicho aumento de la actividad va acompañado, no obstante, de una disminución de la selectividad, como resultado de lo cual se forma mucho más amoníaco. Elementos de este tipo son, p.ej., Mo, Rh, y Ru. Teniendo en cuenta los requerimientos de selectividad, se prefiere el Pd al resto de los metales del grupo del platino para su empleo como catalizador en la preparación de una sal de hidroxilamina a partir de ácido nítrico en presencia de los elementos arriba mencionados.

10

15

20

Los elementos de los grupos 1 b, 2 b, 3 a, 4 a y 5 a pueden estar presentes en el sistema de reacción como tales, en forma de un compuesto o como una combinación o una mezcla de compuestos. Por compuesto debe entenderse aquí un óxido, una sal en la que el elemento forme parte del catión y/o del anión (p.ej., nitratos, fosfatos, sulfatos, halogenuros, acetatos, estannatos, arseniados, etc), o un compuesto complejo. Los elementos o compuestos pueden aplicarse a las partículas del catalizador y/o estar pre

25

30



sentos en el medio de reacción.

La capacidad de los diversos elementos para au-
mentar la actividad del catalizador puede, en orden de-
creciente, indicarse disponiendo los elementos como sigue:
5 Cu, Ge, Cd, In, Sn > Ga, Ag > As, Tl > Sb, Au, Hg, Pb,
Bi. La invención se refiere, por tanto, en particular a
la aplicación de uno o más elementos de los períodos IV
y/o V de los grupos 1 b, 2 b, 3 a ó 4 a del sistema perió-
10 dico de los elementos (véase el sistema periódico según
el "Handbook of Chemistry and Physics", edición 44ª, pá-
ginas 444 y 445, sistema que se muestra en la figura B
adjunta).

La cantidad de activador requerida para alcan-
zar la actividad máxima del catalizador depende del ele-
15 mento empleado. Como la actividad puede verse afectada
también por el medio, es difícil indicar límites absolu-
tos para esta cantidad. Pequeñas cantidades del activador
con respecto a la cantidad de catalizador pueden causar
ya un gran aumento de la actividad. En el caso de un ca-
20 talizador de paladio, será suficiente añadir unos pocos
átomos por ciento del elemento activador con respecto a
la cantidad de Pd. Los límites prácticos para Ge y In son,
por ejemplo, 0,2 y 5 átomos por ciento, para Cu 1 y 10 á-
tomos por ciento, y para Ag 5 y 20 átomos por ciento.

25 La invención se ilustrará por medio de ejemplos.
El reactor utilizado fué un recipiente de vidrio con una
capacidad de 250 ml. que estaba provisto de un agitador,
una entrada de gas y un dispositivo para la introducción
de sustancias sin permitir que el contenido del reactor
30 se ponga en contacto con la atmósfera que lo rodea. Me-



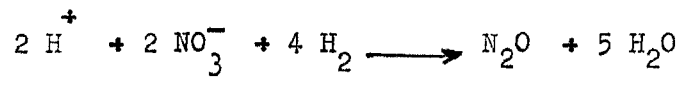
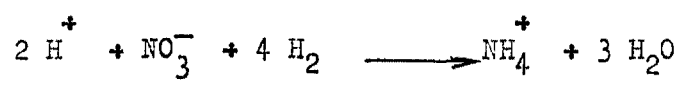
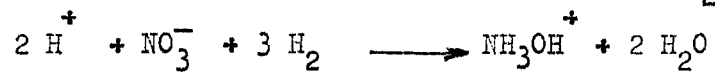
28

diante un capilar, la entrada de gas se conectó a la suministradora de hidrógeno a presión constante. Durante el experimento, el reactor se aisló de la atmósfera circundante. El catalizador (en la mayoría de los experimentos 5% en peso de paladio sobre carbono), fué, durante unas cuantas horas, sometido a una corriente de hidrógeno en el reactor. Después de ello, se introdujeron en el reactor 100 ml. de una solución acuosa ácida que contenía iones nitrato, la cual había de someterse al tratamiento de reducción, con paso simultáneo de hidrógeno. Se aisló el reactor de la atmósfera circundante y se puso en marcha el agitador. Antes o después del comienzo de la reacción, un compuesto a examinar en cuanto a su capacidad para aumentar la actividad del procedimiento, el cual en la mayoría de los casos se ha disuelto previamente en una pequeña cantidad de la solución tampón empleada, puede introducirse en el reactor mediante el dispositivo arriba mencionado. Una vez terminada la reacción, se determinó la cantidad de hidrógeno absorbida por el sistema, lo cual se hizo con ayuda de un manómetro de líquido dispuesto a través del capilar. Se determinaron regularmente las cantidades de hidroxilamina y amoníaco formadas en la masa de reacción --los principales productos de la reacción--. La temperatura a la que se realizaron los experimentos fué normalmente de 25°C.

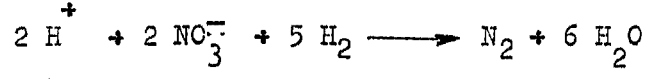
Las ecuaciones globales que se refieren a las reacciones que tienen lugar en la reducción del ácido nítrico sobre paladio son:

30

23.1.69



5



En este sentido, la selectividad se define como:

10

$$\frac{\text{iones-gramo de } \text{NH}_3\text{OH}^+ \text{ formados}}{\text{iones-gramo de } \text{NO}_3^- \text{ reducidos}} \times 100$$

En las condiciones arriba mencionadas, la selectividad en una solución tampón de ácido fosfórico-fosfato de dihidrógeno (pH 1,5 - 2) se eleva a 85 - 90%.

15

Los experimentos muestran que los elementos antes mencionados pueden aumentar la velocidad de la reducción del NO_3^- sin motivar una disminución de la selectividad. El aumento de la actividad depende notablemente del elemento añadido. Véanse los ejemplos 1,2 y 3, en particular los experimentos 4, 7, 8 y 10 del ejemplo 1, el experimento 13 del ejemplo 2, y los experimentos 16, 17 y 18 del ejemplo 3. Se ha demostrado para un elemento dado que la actividad del procedimiento aumenta a medida que se añade más cantidad del mismo, existiendo, no obstante, la limitación de que hay una cantidad óptima por encima de la cual la actividad aumenta apenas o no aumenta en absoluto; véase el ejemplo 6. Esta cantidad óptima de elemento viene determinada también por la cantidad de catalizador empleada en la reacción, lo cual se ve en el ejemplo 7.

20

25

30

El medio en el que se lleva a cabo la reacción

25



puede afectar al factor de aumento de la actividad, que se define como:

$$\frac{\text{actividad después de la adición de activador}}{\text{actividad antes de dicha adición}}$$

5 Compárense los ejemplos 1 y 3 con el ejemplo 5 para el elemento Cd. En el caso de los elementos Ge y As, por ejemplo, dicho factor parece depender mucho menos o nada en absoluto del medio; compárense el ejemplo 1 con el ejemplo 6, y los ejemplos 1, 2 y 3 con el ejemplo 4.

10 Que la invención no se limita a la adición de un único elemento simple para aumentar la actividad se ve claramente en los ejemplos 8 y 9. En el experimento del ejemplo 8, se añadió una combinación de compuestos que contenía unos cuantos de los elementos arriba mencionados.

15 En el experimento del ejemplo 9, se añadió una mezcla de compuestos que contenía unos cuantos elementos cuya capacidad para aumentar la actividad del sistema de reacción, en el caso de que se utilizasen aisladamente, no se conocía.

20 En la mayoría de los experimentos, los elementos se añadieron a la mezcla de reacción en la forma de una solución de un compuesto que contenía el elemento en cuestión (solución acuosa, solución en líquido tampón). Dichos elementos pueden añadirse también en alguna otra
25 forma, sin embargo. En el ejemplo 10 se subraya que el catalizador se impregna con una solución de dióxido de germanio en agua y posteriormente se seca antes de someterlo al líquido de reacción. Este procedimiento, asimismo, da
30 lugar a una elevada actividad cuando se compara con el uso de un catalizador no activado.



Las actividades mencionadas en los ejemplos se han expresado en ml. de H_2 (P y T normales) por gramo de catalizador y por hora. Se sugiere esta medida de la actividad por el procedimiento seguido para llevar a cabo los experimentos. Por lo demás, se tomaron regularmente muestras del reactor para determinar la formación de hidroxilamina y la selectividad del procedimiento para el propósito de comparar el comportamiento de los diversos activadores. Como la selectividad es apenas afectada o no lo es en absoluto por los distintos activadores, la cantidad de hidrógeno absorbida es una medida directa de la producción de hidroxilamina. El hecho de que los experimentos se realizasen a $25^{\circ}C$ y a la presión atmosférica no implica que los elementos encontrados posean su capacidad para aumentar la actividad exclusivamente a esta temperatura o cerca de la misma; dichos elementos darán lugar también a un aumento de la actividad a temperaturas y presiones más altas (véase ejemplo 11).

El grado de acidez del sistema de reacción tiene un efecto acusado sobre la velocidad de reacción. Las diferencias en los niveles de actividad entre las diversas tablas pueden explicarse en gran parte por este hecho. Por el contrario, si el grado de acidez es constante, la velocidad se ve afectada por la composición del líquido de reacción. En los experimentos se ha hecho uso invariablemente de ácido fosfórico para análisis.

Ejemplos.

1. Determinación de la capacidad de unos cuantos elementos para acelerar la reducción de NO_3^- a hidroxilamina.



Medio de reacción: Los experimentos se realizaron en 100 ml. de un líquido que tenía la composición siguientes:

	H_3PO_4	254 g
5	$NH_4H_2PO_4$	523 g
	NaH_2PO_4	253 g
	$(NH_2OH)_2H_2SO_4$	266 g
	H_2O	2760 g
	NH_4NO_3	788 g

10 Catalizador: 1,8 g de paladio al 5% en peso sobre carbono activado utilizado como material soporte.

15 Procedimiento: Después de la determinación de la actividad del catalizador (medida de la absorción de hidrógeno), se añadió una solución que contenía el elemento a examinar, después de lo cual se midió la actividad una vez más.

Expe- rimen- to Num.	Ele- men- to a añadi- do	Añadido en forma de	Cantidad (mg.) del ele- mento a añadido por 100 m. de lí- quido de reacción	Actividad antes de la adición en ml. de H_2 (P y T normales) por hora y gramo de cataliza- dor	Actividad des- pués de la adi- ción en ml. de H_2 (P y T nor- males), por ho- ra y por gra- mos de catali- zador.	
20	1	As	Na_2HAsO_4	4,0	400	900
25	2	Sb	$SbCl_3$	2,0	400	600
	3	Sb	SbF_3	4,0	400	750
	4	Ge	GeO_2	0,3	400	2100
	5	Sn	$SnCl_2$	2,0	400	1900
	6	Pb	PbO	11,0	400	700
30	7	Ga	$Ga_2(SO_4)_3$	15,0	450	1250

5

10

Expe- rimen- to Núm.	Ele- men- to a ñadi- do	Añadido en for- ma de	Canti- dad (mg) del ele- mento a ñadido a por 100 ml. de lí- quido de reacción	Actividad antes de la adición en ml. de H ₂ (P y T normales) por hora y gramo de cataliza- dor	Actividad des- pués de la adi- ción en ml. de H ₂ (P y T nor- males), por ho- ra y por gra- mos de catali- zador.
8	In	In ₂ (SO ₄) ₃	1,0	400	2350
9	Tl	Tl(NO ₃) ₃	7,5	500	900
10	Cd	Cd(NO ₃) ₂	3,0	500	2900
11	Ag	AgNO ₃	32,0	400	1200

15

2. Similar al ejemplo 1, con las diferencias siguientes:
Medio de reacción: los experimentos se realizaron en 100 ml. de una solución acuosa que contenía 2 moles de H₃PO₄ y 1 mol de NaNO₃ por litro. Catalizador: 300 mg. de carbono activado con 5% en peso de paladio depositado sobre el mismo.

20

25

Expe- rimen- to Núm.	Ele- men- to a ñadi- do	Añadido en for- ma de	Canti- dad (mg) del ele- men- to aña- dida por 100 ml. de líquido de reac- ción	Actividad antes de la adición en ml. de H ₂ (P y T nor- males) por hora y por gramo de catalizador	Actividad des- pués de la adi- ción en ml. de H ₂ (P y T nor- males) por ho- ra y por gra- mo de catali- zador
12	As	Na ₂ HAsO ₄	2,0	1200	1800
13	Cu	CuO	4,0	1000	3900
14	Au	AuCl ₃	3,2	1000	1150



3. Similar al ejemplo 1 con las diferencias siguientes.

Medio de reacción: los experimentos se realizaron en 100 ml. de un líquido que tenía la composición siguiente:

- 5 H_3PO_4 0,44 moles
- NaH_2PO_4 1,56 moles
- H_2O 31,7 moles
- $NaNO_3$ 1,97 moles

Catalizador: 1,8 gramos de carbono activado con 5% en peso de paladio depositado sobre el mismo.

10

15

Expe- rimen- to Núm.	Ele- men- to a ñadi- do	Añadido en for- ma de	Canti- dad (mg.) del e- lemen- to aña- dida p por 100 ml. de líqui- do de reac- ción.	Actividad antes de la adición en ml. de H_2 (P y T nór- males) por hora y por gramo de catalizador	Actividad después de la adición en ml. de H_2 (P y T nór- males) por hora y por gramo de ca- talizador
20 15	As	Na_2HASO_4	5,0	400	850
16	Sn	$SnCl_2$	0,4	200	1520
17	In	$In_2(SO_4)_3$	0,8	200	1250
18	Ca	$Ca(NO_3)_2$	1,2	200	1250
19	Hg	$Hg(NO_3)_2$	4,2	300	550

25

4. Determinación de la capacidad de As para acelerar la reducción de NO_3^- a hidroxilamina en un medio de reacción que contiene 2 moles de H_2SO_4 y 1 mol de $NaNO_3$ por litro de solución acuosa. El experimento se realizó en 100 ml. de este líquido. El catalizador se

30

25 FM



componía de 5% en peso de paladio sobre carbono activo; en este experimento se utilizarón 300 mg. de dicho catalizador.

5 La actividad inicial del catalizador ascendió a 2000 ml. de H₂ (P y T normales) por hora y por gramo de catalizador. Por adición de 3,6 mg. de As en forma de Na₂HAsO₄ la actividad aumentó a 3500 ml. de H₂ (P y T normales) por hora y por gramo de catalizador.

10 5. Determinación de la capacidad de Cd para acelerar la reducción de NO₃⁻ a hidroxilamina en un medio de reacción que contiene 2 moles de H₂SO₄ y 1 mol de NaNO₃ por litro de solución acuosa. El experimento se realizó en 100 ml. de este líquido. El catalizador consistía en 5% en peso de paladio sobre carbono activado; en este experimento se utilizaron 600 mg. del mismo.

20 La actividad inicial del catalizador ascendió a 1700 ml. de H₂ (P y T normales) por hora y por gramo de catalizador. Por adición de 0,7 mg. de Cd en forma de Cd(NO₃)₂, la actividad aumentó a 2300 ml. de H₂ (P y T normales) por hora y por gramo de catalizador.

25 6. Efecto de la cantidad de activador sobre la actividad en el caso de una cantidad constante de catalizador.

Medio de reacción: los experimentos se realizaron en 100 ml. de una solución acuosa que contenía 2 moles de H₂SO₄, 3 moles de NaOH y 1 mol de NaNO₃ por litro.

30 Catalizador: 200 mg. de carbono activado con 5% en



peso de paladio depositado sobre el mismo.

Activador: Germanio, añadido en forma de dióxido de germanio.

5

mg de Ge añadidos	nada	0,05	0,2	0,3	0,4
Actividad en ml. de H ₂ (P y T normales) (hr) (g. de cat.)	450	1400	2200	2750	2800

10

7. La cantidad de Ge a añadir para alcanzar la máxima actividad en la reducción de NO₃⁻ como función de la cantidad de catalizador.

Medio de reacción: los experimentos se efectuaron en 100 ml. de una solución acuosa que contenía 1 mol de KHSO₄ más 1 mol de NaNO₃ por litro.

15

Catalizador: 5% en peso de paladio sobre carbono activado.

Activador: Ge, añadido en la forma de GeO₂

20

Cantidad de catalizador (mg.)	100	300	600
Cantidad de Ge requerido para alcanzar la actividad máxima (mg.)	0,1	0,3	0,65

25

8. Determinación de la capacidad para acelerar la reducción de NO₃⁻ a hidroxilamina de una mezcla de compuestos, cada uno de los cuales contenía un componente activador como los mencionados en los ejemplos 1-3.

30

La reacción se efectuó en 100 ml. del líquido de reacción descrito en el ejemplo 3. El catalizador estaba constituido por 5% en peso de paladio sobre car-

bono activado; la cantidad de catalizador fué de 1,8 g. La actividad inicial del catalizador ascendía a 300 ml. de H₂ (P y T normales) por hora y por gramo de catalizador. Por adición de una solución que contenía CuSO₄, In₂(SO₄)₃, GeO₂ y Na₂HAsO₄ en las cantidades correspondientes a 3,2 mg. de Cu, 0,64 mg. de In, 0,17 mg. de Ge y 5,7 mg. de As, se alcanzó una actividad de 1100 ml. de H₂ (P y T normales) por hora y por gramo de catalizador.



5
10 9. Determinación de la capacidad para acelerar la reducción de NO₃⁻ a hidroxilamina de una mezcla de compuestos que contenía uno o más elementos activadores (como los mencionados en los ejemplos 1, 2 y 3).

15 La reacción se efectuó en 100 ml. del líquido de reacción descrito en el ejemplo 1. El catalizador estaba constituido por 5% en peso de paladio sobre carbono activado; la cantidad de catalizador fué 1,8 gramos.

20 La actividad inicial del catalizador era de 400 ml. de H₂ (P y T normales por hora y por gramos de catalizador. Por adición de una solución que contenía los elementos Ni (1,6 mg), Cr (2,4 mg), Fe (32 mg), Cu (3,2 mg) y Pb (3,2 mg), la actividad se elevó a 2000 ml. de H₂ (P y T normales) por hora y por gramo de catalizador.

25 Nota: una solución que contenía únicamente Ni + Cr + Fe no produjo aumento alguno de la actividad.

30 10. Comparación de la actividad de dos catalizadores en las mismas condiciones de reacción. Uno de los cata

26



5

10

15

20

25

30

lizadores se había cargado previamente con el elemento Ge. Medio de reacción: los experimentos se efectuaron en 100 ml. de una solución acuosa que tenía la composición indicada en el ejemplo 3. Catalizador 1: 5% en peso de paladio sobre carbono; cantidad, 1,8 gramos. Catalizador 2: igual al catalizador 1; 10 gramos de este catalizador se impregnaron con 100 ml. de agua que contenía 40 mg de GeO_2 , secándose luego. Se empleó una cantidad de 1,8 gramos, exactamente igual que en el caso del primer catalizador.

Catalizador	1	2
Velocidad de reacción en ml. de H_2 (P y T normales)/(hr) (g. de cat.)	300	2000

11. En un reactor de ensayos que operaba continuamente con una capacidad de 30 lt., y que estaba provisto de agitador, se pusieron en suspensión 17,5 gramos de catalizador por litro de solución. La masa de catalizador estaba constituida por carbono activado al que se había incorporado un 5% en peso de paladio.

Cada kg. de la solución contenía:

- 0,50 moles de ácido fosfórico
- 0,69 moles de dihidrofosfato de hidroxilamonio
- 0,98 moles de hidrofosfato amónico,
- 2,08 moles de nitrato amónico

Por kg. de catalizador, se añadieron 100 mg. de germanio a la suspensión en forma de dióxido de germanio. La alimentación a este procedimiento continuo

29FN



5 para la preparación de hidroxilamina estaba consti-
tuída por efluente del reactor recirculado, del cual
se habían separado la masa de catalizador así como
la sal de hidroxilamonio, el agua y el nitrato amó-
nico formados en el procedimiento, y al que se habían
añadido ácido fosfórico y nitrato amónico en canti-
dades de 2,15 moles y 2,85 moles por kg., respecti-
vamente. La cantidad de catalizador separado se hi-
zo volver también al reactor.

10 A una temperatura de reacción de 75°C y una presión
parcial de hidrógeno de 6,5 atmósferas absolutas, se
obtuvo un rendimiento de 66,5 gramos de hidroxilami-
na por hora y por gramo de paladio, siendo la selec-
tividad del 75%. Si no se hubiese añadido dióxido
15 de germanio, el rendimiento habría sido únicamente
de unos 30 g. de hidroxilamina por gramo de paladio.
Debe observarse que en las condiciones arriba mencio-
nadas, la transferencia de masa del hidrógeno al ca-
talizador afectó desfavorablemente a la producción.

20 En el caso del catalizador activado con ayuda de dió-
xido de germanio, el efecto limitativo de la transfe-
rencia de masa sobre el rendimiento en hidroxilami-
na es por supuesto más intenso que en el caso del
catalizador que no se había activado de esta manera.

25 12. Reducción de NO_3^- por medio de un catalizador que
contiene platino. En un líquido de reacción que con-
tenía 2 moles de ácido fosfórico (para análisis) y
1 mol de nitrato sódico por litro, se pusieron en
suspensión 3 g de masa catalítica que contenía 5%
30 en peso de platino sobre carbón por litro de líquido



a 1 atmósfera de presión y 25°C. No se observó reducción alguna de NO_3^- . Por adición de 5 mg. de dióxido de germanio, la reducción del NO_3^- se inició inmediatamente.

5

Actividad antes de la adición de $\text{GeO}_2 = 0$ ml. de H_2 (P y T normales)/
(hr) (cat.g)

Actividad después de la adición de $\text{GeO}_2 = 600$ ml. H_2 (P y T normales)/
(hr) (cat.g.)

10

La relación molar en el producto de reacción fué

$$\frac{\text{Hidroxilamina}}{\text{amoníaco}} = 1$$

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 14 de Diciembre de 1967, Nº 67-17085, 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 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención por VEINTE años en España, son los siguientes:

30

1.- Procedimiento para la preparación de sales de hidroxilamina por reducción de ácido nítrico con hi-



drógeno en un medio ácido con ayuda de un catalizador que contiene al menos un metal del grupo del platino, ca racterizándose dicho procedimiento por el hecho de que la re ducción se efectúa en presencia de uno o más de los ele mentos de los grupos 1 b, 2 b, 3 a, 4 a ó 5 a del siste-
5 ma periódico de los elementos (sistema periódico según el Handbook of Chemistry and Physics, 44ª edición, páginas 448 y 449).

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindi-
10 cación 1, caracterizado por el hecho de que en presencia de uno o más de los elementos de los grupos 1 b, 2b, 3 a, 4 a ó 5 a del sistema periódico de los elementos se utili za paladio como catalizador.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindica-
15 ción 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que los elemen tos de los grupos 1 b, 2 b, 3 a, 4 a ó 5 a del sistema periódico de los elementos están presentes en el sistema de reacción como tales, en forma de un compuesto o como una combinación o una mezcla de compuestos.

4.- Procedimiento de acuerdo con la reivindi-
20 cación 3, caracterizado por el hecho de que uno o más de los elementos de los grupos 1 b, 2 b, 3 a, 4 a 'o 5a del sistema periódico de los elementos se han aplicado a las partículas del catalizador.

5.- Procedimiento de acuerdo con la reivindica-
25 ción 3, caracterizado por el hecho de que uno o más de los elementos de los grupos 1 b, 2 b, 3 a, 4 a ó 5 a del sistema periódico de los elementos están presentes en el medio de reacción.

6.- Procedimiento de acuerdo con las reivindi-
30 caciones 1-5, caracterizado por el hecho de que la reduc

29 ENF 1969



5 ción se efectúa en presencia de uno o más de los elementos de los períodos IV y/o V de los grupos 1 b, 2 b, 3 a ó 4a del sistema periódico de los elementos (sistema periódico según el "Handbook of Chemistry and Physics", edición 44ª, páginas 444 y 445 y páginas 448 y 449, respectivamente).

7.- Procedimiento para la preparación de sales de hidroxilamina.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

29 ENF 1969

P.A.

Alonso de Eizaguirre
P. A. P. A.