



La fabricación de la hidroxilamina se hace aún por procedimientos no catalíticos, como el procedimiento Rashig, con rendimientos reducidos y con la obtención de productos secundarios, de difícil valoración. Durante los últimos años los procedimientos catalíticos, mas ventajosos, se imponen mas cada día.

En el estado actual de la técnica se conocen varios procedimientos de fabricación de la hidroxilamina por reducción catalítica del monóxido de azóe, del bióxido de azóe, del trióxido de azóe, del ácido azótico ó del ión azoado, en un medio de ácido mineral fuerte.

Los catalizadores utilizados son a base de platino ó de aleaciones de platino. Los principales productos de reacción son la hidroxilamina y el amoniaco. Las conversiones y los rendimientos son obtenidos con catalizadores depositados sobre un soporte inerte, como el carbón, el grafito, la silicagel ó alúmina, en proporción de 0,3 a 15% de platino, en medio ácido clorhídrico ó sulfúrico, de 10 a 20%. La temperatura de trabajo varía de 5°C a 100°C y la presión de 1 atmósfera a 10 atmósferas. La proporción entre el hidrógeno y el monóxido de azóe varía también entre los límites de 1:10, y la relación entre el catalizador y el ácido es de alrededor de 0,1 g platino por 300 cm³ de solución ácida.

La activación y la regeneración del catalizador son efectuadas en el sitio mismo, por calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 10 a 40°, mas elevada que aquella a la cual se desarrolla el proceso, acompañado por el borbollage, durante 5 minutos hasta una hora,

.../...



de una corriente de hidrógeno ó de monóxido de azóe, después de lo cual se reemprende la producción corriente de la hidroxilamina, por la alimentación con la mezcla de hidrógeno y de monóxido de azóe.

5 Se sabe igualmente que la selectividad del catalizador puede ser mejorada por aditivos reducidos de metales, como el mercurio, el plomo, ó por el azufre, el selenio, etc., en su preparación ó añadidos al medio de reacción. Se sabe, paralelamente que, para prolongar la duración de la vida del catalizador, el ácido utilizado como medio de reacción es sometido a un tratamiento de oxidación con perhidrol, ácido monopersulfúrico, permanganato de potasio etc.

10

En estas condiciones el rendimiento en hidroxilamina, la conversión del monóxido de azóe y la actividad del catalizador, alcanzan respectivamente, de acuerdo con los datos mas favorables, los siguientes valores: 90% 95% y 64,7 g NO/g Pt.h.

15

Los datos menos completos muestran que la activación y la regeneración del catalizador se hacen habitualmente a intervalos de algunas horas.

Por otra parte, no se conocen procedimientos eficientes para la activación de los catalizadores, en su envenenamiento con los iones metálicos.

20

Los catalizadores conocidos de platino, para la síntesis de la hidroxilamina, presentan las desventajas de las actividades y selectividades reducidas, de una resistencia reducida al envenenamiento con iones metálicos. Por otra parte, su activación y su regeneración, efectuadas a temperaturas acrecentadas y a intervalos cortos, interrumpen frecuentemente los procesos de fabricación y conducen a modificaciones

25

.../...

404159



- 4 -

en su estructura íntima y, por consiguiente, al acortamiento del ciclo de recuperación.

La presente invención se refiere a un procedimiento empleando un catalizador a base de platino, eventualmente con aditivos reducidos de metales nobles, catalizador depositado sobre un soporte inerte, destinado a la fabricación de la hidroxilamina por la reducción habitual del monóxido, eventualmente del bióxido de azóe, del ácido azótico, del ión de azóe ó de los nitritos de alquilos, con el hidrógeno, que aparta las desventajas de los catalizadores conocidos en este campo.

El catalizador, conforme a la invención, es producido por la reducción con formaldehído en exceso, en medio alcalino, de una solución concentrada de ácido hexacloroplatínico, en presencia del soporte inerte, de preferencia el grafito en polvo, siendo estabilizada la suspensión por un coloide de protección como la gelatina, el gluten, la goma arábica etc. La reducción se hace sobre una mezcla que se encuentra a la temperatura de 30°C a + 100°C, durante por lo menos 5 minutos. Se utiliza alrededor de 0,05 g. coloide de protección y 1 a 300 g de soporte inerte para 1 g. de platino.

Después de la reducción, la pasta resultante se deja en reposo a la temperatura de + 10 a + 100°C, durante por lo menos 5 minutos, después es filtrada, y el catalizador es lavado con agua, sobre el filtro.

El catalizador puede contener aditivos de metales nobles, como el oro, el rutenio, el rodio, el paladio, el osmio ó el iridio, que se encuentran conjuntamente con el platino, en la solución inicial de ácido hexacloroplatínico.

El catalizador lavado y húmedo es activado por la

.../...



puesta en contacto intensiva con hidrógeno, en medio ácido preferentemente ácido sulfúrico diluido, a una temperatura de + 20 a 105°C, durante un mínimo de 5 minutos, en presencia de pequeñas cantidades de cloruro férrico. Se utiliza
5 de 0,1 mg. a 0,1 g. de cloruro férrico para 1 g. de platino.

La activación se hace, preferentemente, en el aparato de síntesis de la hidroxilamina. Resultados rápidos y favorables, para la activación y la síntesis, son obtenidos por la puesta en contacto continua de las fases, -
10 por medio de movimientos planetarios, dentro del aparato horizontal dotado de árboles satélites de paletas y con los mecanismos planetarios de la memoria descriptiva de la Patente de Invención del mismo titular y de la misma fecha que esta.

15 A continuación damos 3 ejemplos: 1) de la preparación del catalizador, con su activación; 2) de la utilización del catalizador en la síntesis de la hidroxilamina y 3) de la reactivación y la regeneración del catalizador .

Ejemplo 1.- Se prepara, para la reducción con -
20 formaldehído, en medio alcalino, una solución de 24 ml. de ácido hexacloroplatinico con un contenido de 6 g. de platino, que es calentada a ebullición, y a la cual se añaden 54 g. de grafito en polvo, como soporte y 4,1 g. de gelatina alimentaria, como coloide de protección. La pasta obteni-
25 da es mantenida en un horno a 60°C durante al menos 30 minutos. La reducción se hace después a la temperatura de 0°C, durante 30 minutos, con formaldehído 40%, en exceso, en proporción a la cantidad teóricamente necesaria, en medio - hidróxido de sodio, fuertemente alcalino. Al final de la re

.../...

404159



- 6 -

ducción ya no se constata la presencia del ión cloroplatí-
nico.

Después de la reducción, la pasta resultante es de-
5 da en reposo a la temperatura de 50°C, durante 2 horas, -
después es filtrada, y el catalizador impregnado sobre el
soporte, es lavado sobre el filtro con agua, hasta la desa-
parición del ión cloro del filtrado.

El catalizador lavado es activado por la puesta en
contacto intensivo con hidrógeno, en medio de ácido sulfú-
10 rico 23%, con aditivo de 1,5 mg. cloruro férrico, a la tem-
peratura de 60°C, durante 30 minutos. La activación es efec-
tuada en el aparato de síntesis de la hidroxilamina, tal -
como vamos a mostrar con mas detalle en el ejemplo siguien-
te:

15 Ejemplo 2.- Utilizamos un aparato cilíndrico horizon-
tal de la puesta en contacto de las fases, con agitador pla-
netario, con un eje central de accionamiento, sin paletas -
y con tres ejes satélites, dotados de paletas, que tiene -
la capacidad de 22 l; se introducen 12 litros de solución
20 de ácido sulfúrico 23%, 60 g. catalizador de platino 10% de-
positada sobre polvo de grafito, con aditivo de 1,5 mg. de -
cloruro férrico; el catalizador ha sido preparado de acuerdo
con el ejemplo 1, y ahora es activado.

25 El aire del aparato es evacuado por lavado con -
hidrógeno; la presión es mantenida a 1,4 atmósfera; la tem-
peratura de la mezcla de reacción es elevada lentamente, por
calentamiento a través de la camisa del aparato, a la tempe-
ratura de 60°C y se empieza el agitado por un intervalo de
30 minutos. El catalizador ha sido activado. Seguidamente es

.../...

404159



- 7 -

enfriado, por la misma vía, a 25°C, después de lo cual se empieza la alimentación continua a los gases reactantes, de hidrógeno y de monóxido de azóe, en la proporción volumétrica de 1,8/1, al igual que la evaporación continuada
5 de los gases no reaccionados, manteniendo dentro del aparato una presión de régimen de 2 atmósferas.

Al alcanzar, en la mezcla líquida del aparato, una concentración de 97 g. de hidroxilamina/l, se empieza la alimentación continua con ácido sulfúrico 25% y la evacuación
10 continua de la solución de sulfato de hidroxilamina, de tal manera que la cantidad de la mezcla de reacción del aparato sea mantenida constante.

El aparato es dejado en función continua durante 20 días. En este periodo se obtiene un rendimiento medio -
15 de hidroxilamina de 90%, en relación con el monóxido de azóe consumido y una actividad media del catalizador de 118,0 g. NO/g pt.h; la actividad inicial del catalizador sufre, en este periodo, una reducción de solamente el 35%.

Después de separar el catalizador, por decantación de la mezcla extraída del aparato, el catalizador es reactivado y regenerado de acuerdo con el ejemplo 3. Trata-
20 do de esta manera y con la actividad llevada a la inicial, el catalizador es introducido de nuevo en el aparato, en el cual es comenzada la síntesis de la hidroxilamina y -
25 vuelta a conducir como anteriormente, durante 10 días. En el catalizador, separado después de esto, se constata una reducción de la actividad de solamente el 18%.

Se efectúan seguida y sucesivamente, con el mismo catalizador, dos activaciones y regeneraciones, respectiva-

.../...

404159



- 8 -

mente utilizaciones en la síntesis, con periodos de síntesis de 7 días. Cada vez la actividad del catalizador y su rendimiento en hidroxilamina se han reproducido prácticamente en las condiciones arriba mencionadas.

5 Ejemplo 3.- El catalizador usado, separado por decantación de la mezcla ácida extraída del aparato de síntesis de la hidroxilamina, conforme al ejemplo 2, ha sido tratado, bajo agitación, con 30 cm³ de agua oxigenada 15%, que ha sido sacada después de esto. El catalizador ha sido en-
10 seguida mezclado intensamente con 80 g. de intercambiador de cationes fuertemente ácido, del tipo 1 producto Merck, tratamiento necesario al catalizador envenenado por los iones metálicos.

15 Después de la separación del intercambiador de cationes, el catalizador ha sido de nuevo sometido al tratamiento de activación-regeneración, en las condiciones de la activación inicial, descrita en el ejemplo 1.

20 El catalizador preparado y activado respectivamente reactivado y regenerado de acuerdo con la invención, tiene la selectividad y la actividad iniciales acrecentadas, que conducen a rendimientos acrecentados de hidroxilamina, de mas del 95%, en relación al óxido de azoe consumido

25 Aparte de esto, el catalizador presenta una resistencia acrecentada al envenenamiento y una reducción lenta de la actividad, durante el desarrollo de la síntesis, lo - que le permite una larga duración de utilización, de 20 a 40 días, hasta su reactivación y a su regeneración.

Después de un número de periodos de trabajo, se ha constatado que el nuevo catalizador recupera, después de

.../...



5 cada nueva reactivación y regeneración, la actividad y el rendimiento en hidroxilamina y conserva la misma curva, - lentamente decreciente en tiempo de éstas, como en su primera utilización, teniendo una reproductibilidad satisfactoria.

Por implicación de la invención obtenemos un catalizador para la síntesis de la hidroxilamina, por hidrogenación del monóxido de azóe etc., que aporta las ventajas siguientes:

- 10 - presenta cualidades superiores de selectividad de actividad, de resistencia al envenenamiento y de resistencia mecánica, con una larga duración de utilización;
- permite la reactivación y la regeneración en las calidades iniciales de su preparación, con las mismas
- 15 largas duraciones de reutilización.

NOTA REIVINDICATORIA

= = = = =

En esta Patente de Invención se reivindica.

1.- Procedimiento para la fabricación de un catalizador para la fabricación de la hidroxilamina, consistente

20 te en el empleo de un catalizador de platino, eventualmente con aditivos de metales nobles, depositado sobre un soporte inerte, destinado a la fabricación de hidroxilamina, por reducción, habitualmente, del monóxido, eventualmente del bióxido ó del trióxido de azóe, del ácido azótico, del

25 ión azoado ó de los nitritos de alkilo, con hidrógeno, caracterizado por lo que sigue:

.../...

404159



- 10 -

- en la solución concentrada de ácido hexa-
cloroplatinico, llevado a la ebullición, se añade un coloi-
de de protección, como la gelatina, el gluten ó la goma
arábica y enseguida, al soporte inerte, preferentemente
5 gráfita en polvo;

- en la pasta resultante se reduce el ácido
hexacloroplatinico a la temperatura de 30 a 100°C, -
durante un mínimo de 5 minutos con formaldehido en ex-
ceso, en medio fuertemente alcalino, preferentemente el
10 hidrógeno de sodio después de lo cual la pasta es deja-
da en reposo a la temperatura de + 10 a + 100°C du-
rante, al menos, 15 minutos, filtrando después, y el ca-
talizador es lavado con agua, sobre el filtro;

- el catalizador lavado y húmedo es activa-
15 do por la puesta en contacto intensiva, con hidrógeno,
en medio ácido, preferentemente ácido sulfúrico dilui-
do, a la temperatura de + 20 a 105°C, durante 5 minu-
tos, al menos, en presencia de una pequeña cantidad de
cloruro férrico.

20 2.- Procedimiento para la fabricación de un
catalizador para la fabricación de la hidroxilamina,
consistente en el empleo de un catalizador de platino,
conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque pa-
ra la preparación se utilizan 0,05 a 5 g de coloides de
25 protección y 1 a 300 g soporte inerte, preferentemente
grafita en polvo, para un gramo de platino.

3.- Procedimiento para la fabricación de un
catalizador para la fabricación de la hidroxilamina, -

.../...



consistente en el empleo de un catalizador de platino, conforme a la reivindicación 2, caracterizado porque el cloruro férrico presente en la activación es de 0,1 mg. a 0,1 g. para 1 g. de platino.

5

4.- Procedimiento para la fabricación de un catalizador para la fabricación de la hidroxilamina, consistente en el empleo de un catalizador de platino, conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque la reactivación y la regeneración, después de su utilización en la síntesis, se hacen en tres etapas:

10

- el catalizador sobre el soporte, separado del medio ácido del aparato de síntesis, es tratado, - bajo agitación, con un mínimo de 0,5cm³ de agua oxigenada 15% por gramo, la cual se escurre;

15

- en los casos de envenenamiento con iones metálicos, el catalizador sobre el soporte es mezclado intensamente con alrededor de 1,25 a 1,5 g. de intercambiador de cationes fuertemente ácido, por gramo, del cual es separado seguidamente;

20

- el catalizador es tratado enseguida, para la reactivación y la regeneración, por la puesta en contacto intensivo con hidrógeno, en medio ácido, preferentemente ácido sulfúrico, diluido tal como se ha descrito en la reivindicación 1, relativa a su activación inicial.

25

5.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN

.../...



404159



- 12 -

CATALIZADOR PARA LA FABRICACION DE LA HIDROXILAMINA,
de conformidad en un todo en lo esencial y fines in-
dustriales a lo descrito en la precedente memoria des-
criptiva.

5

Esta memoria consta de DOCE hojas escritas ó
mecnografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid, 2 DIC 1900

Por autorización de la interesada.