

430826

14 OCT 1974

P - 58.724

OZ 469

Memoria descriptiva

Int. Cl.: B01J

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de INVENTA A.G. für Forschung und
Patentverwertung, Zürich

entidad suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38,
Zürich, Suiza.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
CATALIZADORES QUE CONTIENEN PLATINO
METALICO" (Clase Internacional B01j)

- 1 -

7.10.74

El presente invento concierne a nuevos catalizadores que contienen platino metálico, a un procedimiento para su preparación, y a la utilización de estos catalizadores para la preparación de sales de hidroxilamonio mediante hidrogenación catalítica de óxido nítrico en medio ácido.

Es sabido que catalizadores que contienen platino metálico catalizan la hidrogenación de óxido nítrico en un medio ácido para formar sales de hidroxilamonio. Además de las deseadas sales de hidroxilamonio, una parte del óxido nítrico es reducida para formar sales amónicas, nitrógeno y gas hilarante. Estos subproductos indeseables empeoran el rendimiento de hidroxilamina y perjudican la rentabilidad de formas de realización técnica del procedimiento.

Se conocen propuestas que hacen posible una reducción más selectiva de óxido nítrico para formar hidroxilamina en medio ácido con utilización de catalizadores que contienen platino metálico, y estas propuestas consisten, entre otras cosas, en que se contaminan los catalizadores mediante los elementos As, Se, Sb, Te, S ó Bi de acuerdo con la memoria de patente alemana 956.038, o mediante los elementos Hg, As, Sb, Bi de acuerdo con la memoria de patente japonesa 54.750/1966.

Se ha encontrado ahora que al efectuar el tratamiento de catalizadores que contienen platino metálico, con

sales de ácido sulfuroso o con compuestos sulfurados que en medio ácido liberan ácido sulfuroso, y en presencia de sales de hidroxilamonio en medio ácido, en ausencia de agentes reductores que puedan reducir el ácido sulfuroso a sulfuro, (tales como ácido fórmico, hidrógeno), se obtienen catalizadores que permiten realizar la hidrogenación de óxido nítrico con una selectividad y una actividad sorprendentemente más elevadas - en comparación con catalizadores de Pt no tratados - para formar sales de hidroxilamonio.

10 Correspondientemente, el presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de catalizadores que contienen platino metálico, el cual está caracterizado porque se tratan estos catalizadores con compuestos sulfurados que contienen 15 a 150 % en átomos de azufre referido a la cantidad del Pt metálico, y que en medio ácido liberan ácido sulfuroso, en presencia de sales de hidroxilamonio en medio ácido y en ausencia de agentes reductores que puedan reducir ácido sulfuroso a sulfuro.

15 En calidad de catalizadores entran en consideración en primer término preparados usuales, tales como platino sobre carbón activo o grafito. No obstante, pueden utilizarse también otros preparados catalíticos a base de Pt.

20 Los catalizadores que contienen platino metálico pueden ser tratados, de acuerdo con el invento, también en primer término con los compuestos sulfurados en medio ácido

y luego con las sales de hidroxilamonio, siendo necesaria también en este caso la ausencia de agentes reductores, con el fin de conservar las deseadas actividades y selectividades del catalizador.

5 Después del tratamiento, los catalizadores pueden ser aislados de modo usual, o también pueden ser utilizados inmediatamente a continuación del tratamiento en el medio presente, especialmente para efectuar la hidrogenación catalítica de óxido nítrico para formar hidroxilamina, en solución ácida.

10 Como compuestos sulfurados que liberan H_2SO_3 en medio ácido, se prefieren las sales del ácido sulfuroso, del ácido ditionoso y del ácido tiosulfúrico. En este caso entran en empleo preferiblemente en todos los casos sales de metales alcalinos, a saber ventajosamente la sal sódica.

15 La cantidad de los compuestos sulfurados añadidos contiene ventajosamente 30-100% en átomos de azufre, referido a la cantidad del platino metálico utilizado.

20 El tratamiento de los catalizadores se efectúa convenientemente en una solución, que tiene una concentración 1-5 n de sales de hidroxilamonio y 0-5 n de ácido sulfúrico.

25 La forma de realización preferida del tratamiento se efectúa en una solución con una concentración 2 a 4 n de sales de hidroxilamonio en ácido sulfúrico 0,5 - 2 n, y

por consiguiente la sal de hidroxilamonio preferida es el sulfato de hidroxilamonio.

5 Cuando los catalizadores son tratados en primer término con los compuestos sulfurados en medio ácido, la concentración preferida de ácido sulfúrico es 1-5 n. Para la concentración de las sales de hidroxilamonio sirven los datos que antes se han dado.

La temperatura es mantenida entre 15° y 100°C durante el tratamiento.

10 Para lograr los efectos deseados es aconsejable realizar el tratamiento a lo largo de un tiempo de 0,1 a 15 horas, prefiriéndose tiempos de 0,5 a 5 horas, antes de que el catalizador sea aislado o utilizado directamente para la reacción de reducción.

15 El tratamiento del catalizador se lleva a cabo preferiblemente bajo un gas protector (por ejemplo argón o nitrógeno).

20 Ventajas especiales de los catalizadores que contienen platino metálico obtenidos de acuerdo con esta descripción, en comparación con catalizadores no tratados, son la actividad y la selectividad fuertemente acrecentadas, especialmente en la hidrogenación de NO a hidroxilamina, lo cual puede verse también en los subsiguientes Ejemplos.

Los siguientes Ejemplos explican el invento.

Ejemplo 1.

En un reactor con sistema de agitación, de 2 litros, se introducen 2 litros de una solución acuosa con la siguiente composición:

- 5 sulfato de hidroxilamonio 3,1 n;
sulfato de amonio 0,4 n;
ácido sulfúrico 1,0 n.

7 g de platino al 1,0 % sobre carbón activo en calidad de soporte por 1 litro de solución del reactor se añaden en calidad de catalizador. La suspensión es cubierta con nitrógeno gaseoso durante 5 minutos. Los aditivos especificados en la Tabla 1 son añadidos, y la suspensión es agitada bajo atmósfera de N_2 a 25-30°C de modo correspondiente a los tiempos indicados en la Tabla 1.

- 15 Después del tratamiento se introduce una mezcla gaseosa a base de 25 N l de óxido nítrico y 75 N l de hidrógeno por hora a 40°C. (N l = litros en condiciones normales). La duración de la reacción es de 8 horas. La concentración de ácido es mantenida constante por medio de
20 una retirada horaria de producto y por una adición de ácido sulfúrico (aproximadamente 4,8 n).

- La Tabla 2 reproduce las correspondientes actividades, selectividades y rendimientos de los catalizadores tratados, así como, a título de comparación, los datos correspondientes para un catalizador no tratado.
- 25

Tabla 1

Designación del catalizador	Aditivo	mg de aditivo	% en átomos de azufre referido a Pt	Tiempo de reacción (horas)
		100 g de catalizador		
K ₁	Na ₂ S ₂ O ₄ ·H ₂ O	75	15,3	0,5
K ₂	"	150	30,6	0,5
K ₃	"	300	61,2	1
K ₄	"	490	100	14
K ₅	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	196	30,6	1
K ₆	Na ₂ SO ₃	198,5	30,6	1

Como comparación

K ₀	Sin adición			
K ₇	Na ₂ S ₂ O ₄ ·H ₂ O	15,0	3,06	1
K ₈	Na ₂ S _g ·H ₂ O	378	30,6	1

Tabla 2

Designación del catalizador (de la Tabla 1)	Moles de in-tro-duc-ción de NO/hora	Grado de re-acción de óxi-do ní-trico (%)	Selectividad		Rendimiento (%)			Rendimiento de espacio-tiempo g de $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ / 1 . h
			Val. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	Val. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$	
K ₁	1,12	77,6	4,55		69,0	15,0	16,0	24,6
K ₂	1,1	75,5	7,3		79,3	10,9	9,8	27,0
K ₃	1,08	82,2	6,88		78,9	11,5	9,6	28,7
K ₄	1,06	77,7	22,4		91,6	4,1	4,3	31,1
K ₅	1,1	72,7	6,81		79,4	11,7	8,9	26,1
K ₆	1,14	77,4	6,4		83,0	13,2	3,8	30,0

Como Comparación

K ₀	1,08	70,5	1,09		42,8	39,4	17,8	13,4
K ₇	1,1	72,5	0,5		27,4	55,0	17,6	9,0
K ₈	1,11	37,3	6,39		53,1	8,3	38,6	9,0

Ejemplo 2

En un reactor con sistema de agitación de 2 litros se introducen 2 litros de una solución acuosa con la siguiente composición:

- 5 sulfato de hidroxilamonio 3,1 n;
 sulfato de amonio 0,4 n;
 ácido sulfúrico 1,0 n.

Se añaden 7 g de platino al 1,0 % sobre carbón activo en calidad de soporte por 1 litro de solución de reactor. Se añaden luego 490 mg de ditionito de sodio (Na₂S₂O₄·H₂O)/100 g de catalizador (corresponde a 100 % en átomos de azufre referido a platino). La solución es agitada bajo corriente de N₂ a 40°C durante 4 horas. Luego el catalizador es separado por filtración y lavado hasta que las aguas de lavado están libres de anión sulfato.

10
15

El catalizador tratado es empleado para la hidrogenación de óxido nítrico de acuerdo con el Ejemplo 1.

Las actividades, selectividades y rendimientos del catalizador tratado y del catalizador no tratado son los siguientes:

20

Grado de trans formación de NO (%)	(Catalizador) tratado	(Catalizador) no tratado
		76,4
Moles de intro ducción de NO/hora	1,12	1,08
Selectividad Val de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ <hr/> Val de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10,63	1,09
Rendimiento (%) $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (%) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%) $\text{N}_2 / \text{N}_2\text{O}$ (%)	78,6 7,4 14,0	42,8 39,4 17,8
Rendimiento de espacio-tiempo $\text{g } (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ <hr/> 1 . h	27,6	13,4

Ejemplo 3.

Este Ejemplo muestra el comportamiento de los catalizadores sometidos a tratamiento, en el caso de utilización repetida.

5 El tratamiento del catalizador y la hidrogenación de NO se llevan a cabo de acuerdo con el Ejemplo 1. Cada período de trabajo duraba 8 horas. Los catalizadores no son aislados entre los períodos de trabajo sino que son mantenidos en la solución existente en el reactor.

10 Las actividades, selectividades y rendimientos de los catalizadores tratados y de los catalizadores no tratados se especifican en la Tabla 3.

Tabla 3	K ₉ 1)			
	1	2	3	4
Periodo de trabajo	1,1	1,08	1,1	1,06
Moles de Introducción de NO/hora	77,2	74,3	75,0	70,0
Grado de reacción de NO (%)				
Selectividad				
Val. de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	16,3	17,4	41,1	2)
Val. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$				
Rendimiento (%)				
$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (%)	82,9	83,0	83,0	92
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%)	5,1	4,77	2,0	0
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ (%)	12	12,23	15,0	8
Rendimiento de espacio-tiempo				
$\frac{\text{E} (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4}{\text{l} \cdot \text{h}}$	28,8	27,4	28,0	28,0

- 1) Tratado con 650 mg de $\text{Na}_2\text{SO}_3/100$ g de catali
El tratamiento se efectuó durante 14 horas a
- 2) Con otras palabras: en el presente caso resu
de hidroxilamonio.

K ₁ (véase Tabla 1)	K ₀ (catalizador no tratado)		
	1	2	3
1,12	1,11	1,1	0,99
77,6	73,4	73,5	68,4
4,55	7,24	8,33	1,58
69,0	81,2	79,8	52,2
15,0	11,2	9,6	33,0
16,0	7,6	10,6	14,76
24,6	27,2	26,4	13,4
			16,7
			16,0

zador (100 % en átomos de azufre referido a Pt)
270g.

lta prácticamente de modo exclusivo sulfato

Tabla 3	K ₉ 1)				(véase
Período de trabajo	1	2	3	4	1
Moles de Introducción de NO/hora	1,1	1,08	1,1	1,06	1,12
Grado de reacción de NO (%)	77,2	74,3	75,0	70,0	77,6
Selectividad Val. de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ Val. de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	16,3	17,4	41,1	2)	4,55
Rendimiento (%)					
$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (%)	82,9	83,0	83,0	92	69,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%)	5,1	4,77	2,0	0	15,0
$\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ (%)	12	12,23	15,0	8	16,0
Rendimiento de espacio-tiempo $\frac{\text{g } (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4}{\text{l} \cdot \text{h}}$	28,8	27,4	28,0	28,0	24,6

- 1) Tratado con 650 mg de Na_2SO_3 /100 g de catalizador (El tratamiento se efectuó durante 14 horas a 270°C.
- 2) Con otras palabras: en el presente caso resulta preferible el uso de hidroxilamonio.

K ₉ 1)			
	2	3	4
.1	1,08	1,1	1,06
.2	74,3	75,0	70,0
.3	17,4	41,1	2)
.9	83,0	83,0	92
.1	4,77	2,0	0
	12,23	15,0	8
.8	27,4	28,0	28,0

SO_3 /100 g de catali
 s durante 14 horas a
 l presente caso resu

K ₁ (véase Tabla 1)			K ₀ (catalizador no tratado)		
1	2	3	1	2	3
1,12	1,11	1,1	1,08	1,14	0,99
77,6	73,4	73,5	70,5	68,4	69,0
4,55	7,24	8,33	1,09	1,58	1,98
69,0	81,2	79,8	42,8	52,2	57,4
15,0	11,2	9,6	39,4	33,0	29,0
16,0	7,6	10,6	17,8	14,76	13,6
24,6	27,2	26,4	13,4	16,7	16,0

zador (100 % en átomos de azufre referido a Pt)
 270°C.

lta prácticamente de modo exclusivo sulfato

Ejemplo 4.

Este Ejemplo muestra las influencias de agentes reductores (hidrógeno) sobre el comportamiento de los catalizadores sometidos a tratamiento.

5 El tratamiento del catalizador y la subziguiente hidrogenación de óxido nítrico se llevan a cabo de modo análogo al Ejemplo 1. Los aditivos son añadidos a la suspensión existente en el reactor durante una cubrición con H_2 gaseoso y durante la cubrición con la mezcla gaseosa de
10 NO/H_2 .

La Tabla 4 indica el comportamiento de los catalizadores sometidos a tratamiento durante la correspondiente cubrición gaseosa.

Tabla 4

Aditivo	mg/ de aditivo 100 g de cata- lizador	% en átomos de azufre referido a Pt	Durante el tratamiento se cubre con gas	Rendimiento (%)		
				(NH ₃ OH) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	N ₂ O/N ₂
Na ₂ S ₂ O ₄ ·H ₂ O	150	30,6	H ₂	0	0	0
	300	61,2	H ₂	0	0	0
	300	61,2	HO/H ₂	0	0	0
Na ₂ SO ₃	198,5	30,6	H ₂	50,7	8,8	40,4
	150	30,6	N ₂	79,3	10,9	9,8
	300	61,2	N ₂	78,9	11,5	9,6
Na ₂ SO ₃	198,5	30,6	N ₂	83,0	13,2	3,8

Tabla 4

Aditivo	mg/ de aditivo 100 g de cata- lizador	% en átomos de azufre referido a Pt	Durante el tratamiento se cubre con gas	Grado transi- mación de NO
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150	30,6	H_2	Cero
	300	61,2	H_2	Cero
	300	61,2	NO/H_2	12
Na_2SO_3	198,5	30,6	H_2	60
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150	30,6	N_2	75
	300	61,2	N_2	82
Na_2SO_3	198,5	30,6	N_2	77

Tabla 4

% en átomos de azufre referido a Pt	Durante el tratamiento se cubre con gas	Grado de transformación de NO (%)	Rendimiento (%)		
			$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$
30,6	H_2	Cero	0	0	0
61,2	H_2	Cero	0	0	0
61,2	NO/H_2	12	0	0	0
30,6	H_2	60	50,7	8,8	40,4
30,6	N_2	75,5	79,3	10,9	9,8
61,2	N_2	82,2	78,9	11,5	9,6
30,6	N_2	77,4	83,0	13,2	3,8

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, el 10 de Octubre de 1.973, bajo el N° 14457/73, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para la preparación de catalizadores que contienen platino metálico, caracterizado porque se trata a estos catalizadores con compuestos sulfurados que contienen 15 a 150 % en átomos de azufre, referido a la cantidad del Pt metálico, y que liberan ácido sulfuroso en medio ácido, en presencia de sales de hidroxilamonio
20 en medio ácido, y en ausencia de agentes reductores, que puedan reducir ácido sulfuroso a sulfuro.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en calidad de compuestos sulfurados se utilizan sales de ácido sulfuroso, de ácido ditionoso y de ácido tiosulfúrico.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utilizan compuestos sulfurados que contienen 30 a 100% en átomos de azufre, referido al Pt metálico.

5 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque en calidad de sales de hidroxilamonio se utilizan las de ácido sulfúrico, y el medio ácido se produce mediante ácido sulfúrico.

10 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª; caracterizado porque la reacción se lleva a cabo bajo un gas protector.

6ª.- Procedimiento para la preparación de catalizadores que contienen platino metálico.

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

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

Madrid, - 1 MAR. 1976
P.A.

Alberte de Alameda
Por Poder
