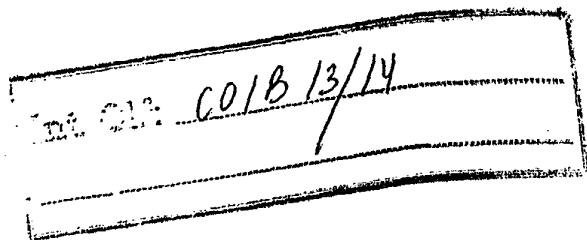


437 260

13 MAYO 1975

P.- 60.045

OZ 495



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND
PATENTVERWERTUNG, ZÜRICH

entidad suiza

establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES DE
HIDROXILANONIO"

(Clase Internacional CO1B)

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sales de hidroxilamonio.

Es conocido que catalizadores que contienen platino metálico catalizan la hidrogenación de monóxido de nitrógeno en medio ácido para formar sales de hidroxilamonio. Junto a las deseadas sales de hidroxilamonio, una parte del monóxido de nitrógeno es reducido para formar sales de amonio, nitrógeno y gas hilarante. Estos subproductos indeseados perjudican el rendimiento de hidroxilamina e influyen desfavorablemente en la economía de formas de realización técnica del procedimiento.

Son conocidas propuestas que hacen posible una reducción más selectiva de monóxido de nitrógeno para formar hidroxilamina en medio ácido, con utilización de catalizadores que contienen platino metálico, y consisten en que los catalizadores se envenenan o contaminan por los elementos As, Se, Sb, Te, S o Bi según la patente alemana 956 038, y por los elementos Hg, As, Sb, o Bi según la patente japonesa 54 750/1966.

Se ha encontrado ahora que la hidrogenación de monóxido de nitrógeno en medio ácido conduce exclusivamente a sales de hidroxilamonio, si como catalizadores se utilizan catalizadores de platino metálico modificados por selenio, y si la hidrogenación del monóxido de nitrógeno se lleva a cabo en concentraciones de ácido de por lo me-

mos 2 N.

5 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sales de hidroxilamónio por hidrogenación catalítica de monóxido de nitrógeno en medio ácido, que está caracterizado por-
que, como catalizador, se utilizan catalizadores que con-
tienen platino metálico, que contienen 15-50% en átomos
de selenio, -de preferencia 20-30% en átomos de selenio-
referido a la cantidad de platino metálico, y porque la
10 hidrogenación del monóxido de nitrógeno se lleva a cabo
en una concentración de ácido de por lo menos 2N.

15 Como catalizadores que contienen platino metá-
lico entran en consideración sobre todo los preparados
habituales para la hidrogenación catalítica de monóxido
de nitrógeno, por ejemplo, 0,5 - 5% de Pt sobre carbón
activo o sobre grafito.

20 La modificación con selenio de los catalizado-
res que contienen platino metálico se realiza convenientemente
suspendiendo el catalizador de platino metálico
en un ácido, de preferencia ácido sulfúrico, cuya norma-
lidad es 0,5-8 N, ventajosamente 3-5 N. Después, la sus-
pensión es tratada con agitación con gas, primero con ni-
trógeno y después con hidrógeno. A continuación, a la sus-
pensión agitada y tratada con hidrógeno gaseoso se le
25 añade gota a gota una solución acuosa de un compuesto de

selenio o una solución de un compuesto de selenio en ácido sulfúrico de la misma normalidad que se ha indicado anteriormente.

5 Como compuestos de selenio entran en consideración en especial el ácido selenioso o el dióxido de selenio, o sales del ácido selenioso, de preferencia sales de metales alcalinos, tales como la sal de sodio.

10 Después de un tratamiento con hidrógeno gaseoso de por lo menos 10 minutos de duración, el catalizador puede ser utilizado directamente, es decir sin aislamiento intermedio, para la hidrogenación de NO, siendo ajustada al comienzo de la reacción la normalidad del ácido presente a 3-8 N, ventajosamente a 4-6 N, y manteniéndose constante durante el curso de la reacción.
15 una concentración de ácido de por lo menos 2 N. No obstante, también se puede aislar primero el catalizador, sin observación de medidas especiales, y luego utilizarlo en un momento posterior para la reacción deseada, con mantenimiento de las condiciones antes citadas.

20 Los catalizadores de platino modificados por selenio obtenidos manifiestan en la hidrogenación de NO, junto a su efecto catalítico selectivo, también una elevada actividad de conversión frente a los catalizadores no modificados de Pt habituales (véase la siguiente Tabla
25 1 en el ejemplo 1).

La ventaja técnica del procedimiento según la invención consiste en que se ha encontrado un procedimiento específico en el que el monóxido de nitrógeno es hidrogenado exclusivamente para formar hidroxilamina, es decir por lo tanto, prácticamente sin formación de subproductos. Por consiguiente el procedimiento según la invención manifiesta una rentabilidad fuertemente acrecentada frente a los procedimientos conocidos anteriormente.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

Ejemplo 1

En un reactor de 2 litros, con mecanismo de agitación, se introducen 2 litros de ácido sulfúrico 4,6 N. Como catalizador se añaden 14 g de platino al 1,0 % sobre carbón activo. La suspensión agitada se trata a 30°C durante 0,5 horas con aproximadamente 10 litros de N₂ gaseoso y después durante 15 minutos con H₂ gaseoso (aproximadamente 20 litros). A la suspensión tratada con H₂ gaseoso y agitada se le añaden 16 mg de SeO₂ (correspondientes a 20% en átomos de selenio referido al platino), disueltos en 100 ml de ácido sulfúrico 4,6 N. Después la suspensión es tratada de nuevo durante 0,5 horas con H₂ a 30°C.

Para la hidrogenación de monóxido de nitrógeno, se introduce a continuación una mezcla de 25 NI (NI = litros medidos en condiciones normales) de monóxido de nitrógeno y 75 NI de H₂ por hora, a 40°C. Con una concentra-

ción de ácido sulfúrico de aproximadamente 2N, se mantiene luego constante la concentración de ácido en el reactor a aproximadamente 2 N por una extracción de producto y adición de ácido sulfúrico (aproximadamente 4,8 N) cada hora.

5

La tabla 1 muestra la actividad media, la selectividad y el rendimiento del procedimiento según la invención para un tiempo de funcionamiento de 40 horas y, como comparación, los datos correspondientes de un ensayo en el que se utilizó el mismo catalizador sin modificación con compuestos de selenio, pero en condiciones por lo demás iguales.

10

15

20

25

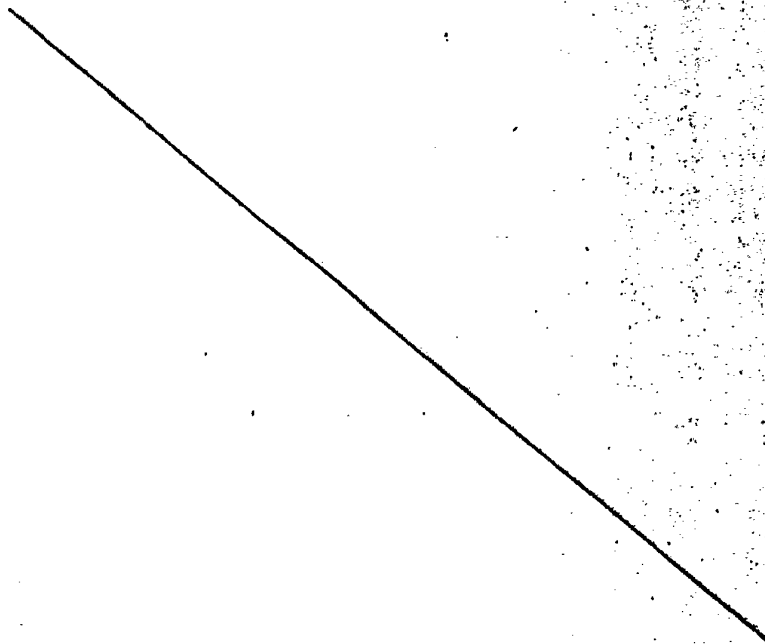


Tabla 1

	Conversión de monóxido de nitrógeno (%)	Selectividad $\frac{\text{VAL de } (\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4}{\text{VAL de } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	Rendimiento %			Rendimiento en espacio-tiempo $\frac{\text{g}(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4}{\text{l. h}}$
			$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Suma de $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$	
Catalizador de Pt modificado con selenio (20% en átomos de selenio referido a platino), según el ejemplo 1	90,5	8	99,5	0	0,5	41,0
<u>Ensayo de comparación</u> Catalizador de Pt no modificado	82,5	5,5	82,0	14,9	2,0	30,9

Ejemplo 2 (Ejemplo de comparación, con una concentración de ácido inferior a 2 N).

En condiciones por lo demás iguales a las indicadas en el ejemplo 1, la concentración del ácido durante la reacción se mantuvo constante a 1 N. Los resultados se especifican en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

	Conversión de monóxido de nitrógeno (%)	Selectividad VAL de $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ VAL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Rendimiento %			Rendimiento en espacio-tiempo $\frac{\text{g}(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4}{\text{l. h}}$
			$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Suma de $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$	
Catalizador de Pt modificado con selenio (20% en átomos de selenio referido a platino) según el ejemplo 1	75,3	6,1	83,0	13,6	3,4	28,6
<u>Ensayo de comparación</u> Catalizador de Pt no modificado	80,0	4,55	81,0	17,8	1,2	29,6

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, el 10 de mayo de 1974, bajo el Nº 6406/74, 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 sales de hidroxilamonio por hidrogenación catalítica de monóxido de nitrógeno en medio ácido, caracterizado porque como catalizador se utilizan catalizadores que contienen platino metálico, que contienen 15-50 % en átomos de selenio, referido a la cantidad de Pt metálico, y porque la hidrogenación del monóxido de nitrógeno se lleva a cabo a una concentración de ácido por lo menos 2 N.

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan catalizadores que contienen platino metálico, que contienen 20-30% en átomos de selenio, referido a la cantidad de Pt metálico.

5

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como ácido se utiliza ácido sulfúrico.

4ª.- Procedimiento para la preparación de sales de hidroxilamonió.

10

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

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

15

Madrid, 13 MAYO 1975

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

20

25

6.5.75