

441155

16 OCT. 1975

P.- 61.412

2710 ES

Int. Cl.: C 01 C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en P.O. Box 10, Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA SOLUCION DE SAL  
DE HIDROXIL-AMONIO".

- 1 -

10.10.75

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una disolución de sal de hidroxilamonio por reducción catalítica de iones nitrato en un medio ácido, en presencia de un catalizador que consta de paladio, o que lo contiene.

5

En tal procedimiento, el catalizador es activado por la presencia de uno o más de los elementos Cu, Ge, Cd, In, Sn, Ga, Ag, As, Ti, Sb, Au, Hg, Pb y Bi. En la práctica, sin embargo, al usar tales activadores tiene lugar una pérdida de activador durante la reducción, en tal cantidad que la reacción se perjudica.

10

Estas desventajas se evitan, según la invención, empleando una combinación activadora de dos grupos de elementos, constanding el primer grupo de Cd, Ge, In y Sn. Otra ventaja de la combinación activadora empleada según la invención es que se aumenta la selectividad del catalizador, y que el (los) elemento(s) de dicho primer grupo pueden usarse en proporción menor que hasta ahora para alcanzar un efecto dado.

15

La invención proporciona un procedimiento para preparar una disolución de sal de hidroxilamonio por reducción catalítica de iones nitrato en un medio ácido, en presencia de un catalizador que consta de paladio o que lo contiene, en el que la reacción se efectúa en presencia de una combinación activadora, comprendiendo dicha combinación al

20

25

10.10.75

menos un elemento del primer grupo, Cd, Ge, In y Sn o un compuesto de los mismos, junto con al menos un elemento del segundo grupo, Sb, As, Pb, Cu, Ag, S, Se, Te, Tl, Hg y Bi o un compuesto de los mismos, excluyéndose de dicha combinación la combinación Cu, In, Ge y As.

El efecto favorable de la combinación activadora en el procedimiento según la invención es particularmente sorprendente con relación a las exposiciones de la Memoria descriptiva de la Patente de los EE.UU. nº 3.767.758, columna 2, líneas 12-15, ya que la selectividad no es afectada de modo importante por la presencia de los elementos As, Sb, Bi, Pb ó Hg, y porque la presencia de S, Se ó Te causa en realidad una disminución de actividad.

Una combinación activadora preferida para uso según la invención es Ge y/o In, o un compuesto de los mismos, juntamente con Sb y/o As o un compuesto de ellos. Se consigue un resultado particularmente bueno con la combinación activadora de Ge, Sb y As, o un compuesto de ellos. Preferiblemente, la combinación activadora consta de una cantidad por gramo de catalizador, calculada como metal de catalizador, de desde 0,1 a 50 miligramos de elementos en total del primer grupo citado, y de 0,1 a 100 miligramos en total de dicho segundo grupo, basándose dichos pesos en el metal elemental de los activadores.

Los activadores de los dos grupos citados pueden

5 estar en forma elemental y/o pueden estar presentes en forma de compuestos, por ej. óxidos, nitratos, fosfatos, sulfatos, halogenuros, tartratos, oxalatos, formiatos y acetatos. Los elementos o sus compuestos pueden aplicarse sobre el catalizador para dar una composición catalizadora activada preformada, o pueden incorporarse en el medio de reacción, de modo que se forma in situ una composición catalizadora activada.

10 El catalizador empleado en el procedimiento según la invención puede ser paladio elemental, o puede estar total o parcialmente presente en forma de óxido de paladio, y además el paladio u óxido de paladio pueden estar asociados, por ejemplo en una cantidad de hasta 30% en peso, con platino. El catalizador está aplicado en general sobre un soporte, por ej. carbono activado.

15 La invención se describe particularmente a continuación por medio de los siguientes Ejemplos y experimentos comparativos.

20 Ejemplo: I

25 En un matraz de 3 litros, provisto de agitador y medios de filtración de bujía filtrante, se redujo catalíticamente de modo continuo nitrato de amonio formando hidroxilamina, a una temperatura de 60°C bajo una presión de hidrógeno de 10 atmósferas. La reacción se efectuó introduciendo conti-

nuamente en el reactor una disolución acuosa que contenía 2 moles de ácido fosfórico y 2,3 moles de nitrato de amonio por kilogramo de disolución. La disolución se introdujo a la velocidad de 10,5 kg por hora, y el agitador se hizo funcionar a 2000 revoluciones por minuto. La reacción se efectuó en presencia de un catalizador de paladio/platino soportado sobre carbono activado, empleándose una proporción en peso de 4:1 de paladio a platino. A intervalos de diez minutos, el catalizador acumulado sobre las bujías filtrantes se hizo volver al líquido de reacción por medio de un breve impulso de presión generado en el medio líquido. La cantidad de disolución de nitrato suministrada por unidad de tiempo puede determinarse por medio de la actividad del catalizador. El líquido de reacción se descargó a través de las bujías de filtración. El catalizador se activó introduciendo en el reactor 2 miligramos de indio (en forma de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ) y 2 miligramos de antimonio (en forma de tartrato de potasio y antimonio,  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) por gramo de metal del catalizador. Esto dió una producción constante de 120 gramos/hora de hidroxilamina (presente en forma de fosfato de monohidroxilamonio disuelto) por gramo de metal del catalizador, a una selectividad del 80%. Este nivel de actividad se mantuvo continuamente durante una semana.

Como comparación, se repitió el experimento pero empleando sólo indio como activador, introduciéndose en el

reactor 2 miligramos de indio, en forma de  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ , por gramo de metal del catalizador. Al principio de este experimento comparativo se produjeron 120 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador, pero al cabo de 24 horas este nivel de producción descendió a aproximadamente 45 gramos. Aunque la adición subsiguiente de 1 miligramo de compuesto de indio por gramo de metal del catalizador determinó un aumento temporal hasta aproximadamente 105 gramos, para mantener esta producción fué necesario añadir una cantidad más de aproximadamente 0,75 miligramos de compuesto de indio por gramo de metal del catalizador cada 48 horas. La selectividad era sólo de aproximadamente 72,5%.

#### Ejemplo II

De la misma manera que en el Ejemplo I, se redujo nitrato de amonio en presencia de 40 gramos del catalizador, empleando 0,7 miligramos de germanio (en forma de  $\text{GeO}_2$ ) y 1,5 miligramos de arsénico (en forma de  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), por gramo de metal del catalizador. Se mantuvo durante 5 días, a una selectividad de 88%, una producción constante de 160 gramos de hidroxilamina por hora por gramo de metal del catalizador.

Como comparación se repitió el procedimiento con germanio como único activador, añadiéndose 0,7 miligramos de germanio (en forma de  $\text{GeO}_2$ ) por gramo de metal de catalizador.

5

Para que se mantuviera la producción durante 5 días al nivel indicado fué necesario añadir una nueva cantidad de 0,2 miligramos de germanio (en forma de  $\text{GeO}_2$ ) por gramo de metal del catalizador cada 48 horas, siendo la selectividad de aproximadamente 72,5%.

#### Ejemplo III

10

15

Del mismo modo que en el Ejemplo I, se redujo nitrato de amonio en presencia de 40 gramos de un catalizador que constaba de 10% en peso de paladio soportado sobre carbono activado. Como activador, se introdujeron en el líquido de reacción 1 miligramo de germanio (en forma de  $\text{GeO}_2$ ) y 1 miligramo de antimonio (en forma de tartrato de potasio y antimonio) por gramo de metal del catalizador, Se alcanzó una producción constante de 60 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador por hora, a una selectividad de 88%.

20

Como comparación, se repitió el procedimiento empleando antimonio como único activador, empleándose 2 miligramos de antimonio, en forma de tartrato de potasio y antimonio, por gramo de metal del catalizador, sólo se obtuvieron 40 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador por hora, a una selectividad del 82%.

25

#### Ejemplo IV

Del mismo modo que en el Ejemplo I, se redujo nitrato de amonio en presencia de 20 gramos de catalizador de paladio-platino en proporción de 4:1 en peso, soportado sobre carbón activado; como activador, se añadieron al líquido de reacción 2 miligramos de plomo (en forma de  $Pb(NO_3)_2$ ), 0,5 miligramos de germanio (en forma de  $GeO_2$ ) y 1 miligramo de antimonio (en forma de tartrato de potasio y antimonio) por gramo de metal del catalizador. Se obtuvo una producción de 140 gramos de hidroxilamina por gramo de metal de catalizador por hora, a una selectividad de 87,5%, durante un período de una semana.

Como comparación, se repitió el procedimiento con empleo de sólo compuesto de plomo como activador, empleando 2,5 miligramos de plomo en forma de  $Pb(NO_3)_2$  por gramo de metal del catalizador. Se produjeron 40 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador por hora, a una selectividad de 62%.

#### Ejemplo V:

De la misma manera que en el Ejemplo I, se redujo nitrato de amonio en presencia de 20 gramos de catalizador de paladio-platino en proporción de 4:1 en peso, soportado sobre 0,3 miligramos de estaño (en forma de  $SnSO_4$ , preparado a partir de  $CuSO_4$  y Sn), y añadieron al líquido de reacción 1 miligramo de antimonio (en forma de tartrato de potasio y antimonio)

y 1,5 miligramos de arsénico (en forma de  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ) por gramo de metal de catalizador. Se obtuvo una producción de 100 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador por hora, a una selectividad de 83%, durante un período de dos semanas.

5

Como comparación, se repitió el experimento usando sólo estaño como activador, usando 0,3 miligramos de estaño (en forma de  $\text{SnSO}_4$ ) por gramo de metal del catalizador. Se obtuvo una producción de 120 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador por hora, pero para mantener este nivel fue necesario añadir una cantidad adicional de 0,2 miligramos de compuesto de estaño por gramo de catalizador cada 48 horas. La selectividad fué de sólo 70%.

10

15

#### Ejemplo VI

40 gramos de catalizador que comprendía 10% en peso de paladio soportado sobre carbono activado se pusieron en suspensión en un reactor agitado que contenía 2 litros de agua. Se añadieron a la suspensión 0,5 miligramos de germanio (en forma de  $\text{GeO}_2$ ), 0,5 miligramos de telurio (en forma de  $\text{TeO}_2$ ) y 0,5 miligramos de cobre (en forma de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) por gramo de metal del catalizador, y se hizo burbujear hidrógeno a través de la suspensión agitada durante 24 horas, y el catalizador se separó por filtración y se secó. La cantidad de catalizador

25

así activado se ensayó del mismo modo que el descrito en el Ejemplo I, dando como resultado una producción de 60 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador por hora, a una selectividad de 86%.

5

#### Ejemplo VII

Del modo descrito en el Ejemplo I, se redujo nitrato de amonio en presencia de 20 gramos de catalizador de paladio-platino en proporción de 4:1 en peso, soportado sobre carbono activado, añadiéndose como activador al líquido de reacción 2 miligramos de cadmio (en forma de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), 0,5 miligramos de cobre (en forma de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) y 1 miligramo de selenio (en forma de  $\text{SeO}_2$ ) por gramo de metal del catalizador. Se produjeron 110 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del catalizador por hora, a una selectividad de 80%.

10

15

Como comparación, se repitió el experimento usando sólo compuesto de cadmio como activador. Se añadieron 2,5 miligramos de compuesto de cadmio por gramo de metal del catalizador. Se produjeron inicialmente los 100 gramos de hidroxilamina por gramo de metal de catalizador por hora. Este nivel de actividad sólo pudo mantenerse por posterior adición de 1,5 miligramos de compuesto de cadmio por gramo de metal de catalizador cada 48 horas. La selectividad era de 70%.

20

25

### Ejemplo VIII

5 Del mismo modo que en el Ejemplo I, se redujo ni-  
trato de amonio con 20 gramos de paladio-platino en proporción  
4:1 en peso, soportado sobre carbono activado, añadiéndose  
como activador al líquido de reacción 1,5 miligramos de germa-  
nio (en forma de  $\text{GeO}_2$ ), 1 miligramo de antimonio (en forma  
de tartrato de potasio y antimonio) y 1 miligramo de arséni-  
co (en forma de  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) por gramo de metal del catalizador.  
10 Durante un período de un mes se mantuvo una producción constan-  
te de 150 gramos de hidroxilamina por gramo de metal del ca-  
talizador por hora, a una selectividad de 88%.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presen-  
tada en Holanda el 23 de Septiembre de 1974, bajo el número  
7412507, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigen-  
te Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

## REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una solución de sal de hidroxil-amonio por reducción catalítica de iones nitrato en un medio ácido, en presencia de un catalizador que consta de paladio o que lo contiene, en el que la reacción se efectúa en presencia de una combinación activadora, comprendiendo dicha combinación activadora al menos un elemento del primer grupo que consta de Cd, Ge, In y Sn o uno de sus compuestos, juntamente con al menos un elemento del segundo grupo que consta de Sb, As, Pb, Cu, Ag, S, Se, Te, Tl, Hg y Bi, o uno de sus compuestos, excluyendo de dicha combinación la combinación de Cu, In, Ge y As.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha combinación activadora es Ge y/o In o un compuesto de los mismos, juntamente con Sb y/o As o un compuesto de los mismos.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicha combinación activadora es Ge, Sb y As, o compuestos de los mismos.

5 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que dicha combinación activadora está presente en una cantidad, por gramo de catalizador calculado como metal del catalizador, de desde 0,1 a 50 miligramos en total de dicho primer grupo, y desde 0,1 a 100 miligramos en total de dicho segundo grupo, basándose los pesos citados en el metal elemental de los activadores.

10 5ª.- Un procedimiento para preparar una solución de sal de hidroxil-amonio.

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

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

Madrid, 16 OCT. 1975  
Alberto de Eizaburu  
P.A. *Arle*

20

25