(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 577 T2** 2006.07.06

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 427 669 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 577.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/09811**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 776 962.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/022738**
(86) PCT-Anmeldetag: **03.09.2002**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.03.2003**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.06.2004**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **04.01.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.07.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C01B 21/14*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
317651 P **06.09.2001** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
CHANG, Chin-Hsiung, Palatine, IL 60067, US

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG HOCHKONZENTRIERTER HYDROXYLAMINLÖSUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin und insbesondere ein derartiges Verfahren unter Verwendung eines Ionenaustauscherharzes zur Herstellung von gereinigten und in einigen Fällen konzentrierten Lösungen von Hydroxylamin in Form der freien Base.

Stand der Technik

[0002] Hydroxylamin wird in technischem Maßstab nach dem Raschig-Verfahren oder Varianten davon hergestellt. Hierbei wird Ammonium- oder Natriumnitrit in wäßriger Lösung mit Ammonium- oder Natriumhydrogensulfit und Schwefeldioxid zu Disulfonatsalzen umgesetzt, die danach zu einer Lösung hydrolysiert werden, die im wesentlichen Hydroxylammoniumsulfat, Schwefelsäure, Ammoniumsulfat und/oder Natriumsulfat sowie kleine Mengen der entsprechenden Nitrate enthält. Diese Lösung kann nach Neutralisation mit Ammoniak als Quelle von Hydroxylamin oder reine Hydroxylammoniumsalze aus dem Gemisch verwendet werden.

[0003] Bei einem Verfahren zur Herstellung reiner Hydroxylammoniumsalze verwendet man ein Hydroxylammoniumionen enthaltendes Gemisch zur Synthese eines Oxims aus einem Keton, trennt das Oxim von der verbrauchten Lösung ab und hydrolysiert dieses Oxim mit einer starken Mineralsäure, wodurch man das Hydroxylammoniumsalz und das Keton, das recycliert werden kann, zurückgewinnt. Bei diesem Verfahren sind lange Erhitzungszeiten für die Hydrolyse und teure Einrichtungen zur Abtrennung des Oxims aus der verbrauchten Lösung und des Hydroxylammoniumsalzes von dem Keton erforderlich. Außerdem können nach diesem Verfahren keine Salze von Hydroxylamin mit schwachen oder oxidierenden Säuren hergestellt werden, da diese Säuren entweder Oxime nicht hydrolysieren oder das gebildete Hydroxylammoniumsalz während der Hydrolyse zersetzen. Salze derartiger Säuren können durch Neutralisation kalter Lösungen von Hydroxylamin mit der entsprechenden Säure hergestellt werden.

[0004] In Z. Anorg. und Allg. Chemie, Band 288, Seite 28 (1956), beschreibt Heinz Holzapfel die Herstellung von Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumsalzen unter Verwendung eines Anionenaustauscherharzes in der OH-Form. Diese Veröffentlichung bezieht sich nicht auf die Abtrennung von Hydroxylamin aus Lösungen, die andere Kationen enthalten. Gemäß der am 28. April 1970 an Wallace T. Thompson et al. ausgegebenen US-PS 3,508,864 kann man zur Herstellung von Hydroxylammoniumperchlorat entweder ein Hydroxylammoniumsalz durch ein Anionenaustauscherharz hindurchleiten und das dabei anfallende Hydroxylamin mit Perchlorsäure neutralisieren oder Hydroxylammoniumionen an einem Kationenaustauscherharz absorbieren und dann Perchlorsäure durch das Harz leiten. Bei diesem Verfahren wird Hydroxylamin nicht von anderen Kationen abgetrennt. In Industrial Engineering Chemistry Process Design Development, Band 16, Nr. 2 (1977), Seite 220, beschreibt Earl J. Wheelwright ein Kationenaustauschverfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumnitrat. Bei diesem Verfahren wird Hydroxylamin nicht von anderen Kationen abgetrennt, und außerdem enthält die erhaltene Lösung von Hydroxylammoniumnitrat beträchtliche Mengen an Salpetersäure.

[0005] In der Technik sind auch noch andere Verfahren zur Herstellung, Rückgewinnung und Aufkonzentrierung von Hydroxylaminlösungen und Hydroxylammoniumnitrat bekannt. In der US-PS 5,213,784 wird ein Verfahren zur Herstellung von konzentriertem gereinigtem Hydroxylammoniumnitrat beschrieben. Hierbei versetzt man überschüssiges Hydroxylamin enthaltende Lösungen mit Salpetersäure mit einer Konzentration von weniger als etwa 70%. Bei diesem Verfahren wird die spontane Zersetzung des Produkts vermieden.

[0006] In der US-PS 4,725,360 wird ein Verfahren zur Rückgewinnung von Hydroxylamin aus Abwasser in Form von Hydroxylammoniumsulfat beschrieben. Hierbei wird das Abwasser über einen stark sauren Ionenaustauscher geleitet und dann an den Ionenaustauscher gebundenes Hydroxylamin mit Schwefelsäure eluiert.

[0007] In der US-PS 4,202,765 wird ein Verfahren zur Reinigung von Hydroxylamin unter Verwendung eines Anionenaustauschers beschrieben. Hierbei wird eine Hydroxylamin enthaltende Lösung über eine Bett von Kationenaustauscherharz geleitet und absorbiertes Hydroxylamin mit einer einwertigen Amin- oder Hydroxidbase desorbiert.

[0008] Im Stand der Technik werden zwar Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin und Hydroxylammoniumsalzen beschrieben, jedoch besteht nach wie vor Bedarf an einem einfachen, kostengünstigen und kon-

tinuierlichen Verfahren zur Abtrennung von Hydroxylamin aus ionische Verunreinigungen enthaltenden Lösungen. Außerdem besteht großer Bedarf an einem Verfahren, mit dem man eine Hydroxylaminlösung herstellen kann, die im wesentlichen keine anionischen Verunreinigungen, wie Sulfate, enthält.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin und insbesondere ein derartiges Verfahren unter Verwendung von Ionenaustausch. Außerdem kommen bei dem Verfahren verschiedene Verarbeitungsschritte zum Einsatz, durch die man eine konzentrierte Lösung von Hydroxylamin in gereinigtem Zustand erhält.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Zeichnung in Verbindung mit der näheren Beschreibung besser verständlich. Es zeigen:

[0011] Fig. 1 eine graphische Darstellung der Austragsstromkonzentrationen von Hydroxylamin (HA) und NH_3 unter Anwendung der vorliegenden Erfindung mit einer 1-Zoll-Ionenaustauschersäule;

[0012] Fig. 2 eine graphische Darstellung der mit der vorliegenden Erfindung erhaltenen Konzentration an Hydroxylamin-Produktkonzentration (Hydroxylamin = HA) über die Zeit, die den Effekt eines Schritts mit zurückgeführter wäßriger HA-Lösung widerspiegelt;

[0013] Fig. 3 eine graphische Darstellung der Säuleninnentemperatur über die Zeit während der Herstellung von HA unter Anwendung der vorliegenden Erfindung mit und ohne Verwendung einer zurückgeführten HA-Lösung;

[0014] Fig. 4 eine graphische Darstellung der Austragsstromkonzentrationsprofile bei der Herstellung von HA unter Anwendung der vorliegenden Erfindung;

[0015] Fig. 5 eine graphische Darstellung, die den Effekt von CDTA-Satbilisator auf die Selbsterhitzungsgeschwindigkeit einer 57 gew.-%igen HA-Lösung illustriert.

NÄHERE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ionenaustauschverfahren zur Herstellung von Hydroxylamin aus einer wäßrigen Lösung, die Hydroxylammoniumionen und ionische Verunreinigungen, wie H^+-, NH_4^+-, Metall- und Sulfationen, enthält.

[0017] Das erfindungsgemäße Ionenaustauschverfahren eignet sich zur Herstellung einer hochreinen wäßrigen Hydroxylaminlösung zur anschließenden Herstellung von Hydroxylaminsalzen, wie Hydroxylaminnitrat sowie Hydroxylaminsulfat und anderen Hydroxylaminsalzen für verschiedene Zwischen- und Endverwendungszwecke. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gereinigtes wäßriges Hyroxylaminprodukt hergestellt werden kann, das im wesentlichen frei von kationischen Verunreinigungen sowie anionischen Verunreinigungen wie Sulfationen ist. Im Rahmen der Erfindung bezieht sich „im wesentlichen frei" auf ein gereinigtes wäßriges Hydroxylaminprodukt, das weniger als 400 ppm anionische Verunreinigungen wie Sulfate und vorzugsweise höchstens 200 ppm anionische Verunreinigungen enthält. Im Rahmen der Beschreibung von ionischen Verunreinigungen sind unter „im wesentlichen frei" weniger als 200 ppb ionische Verunreinigungen einschließlich aller Metallkationen zu verstehen.

[0018] Das erfindungsgemäße Ionenaustauschverfahren eignet sich zur Reinigung und Aufkonzentrierung von Hydroxylamin aus Hydroxylammoniumionen, die nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Derartige Verfahren werden beispielsweise in den US-Patentschriften 5,213,784 und 4,491,567 offenbart und beschrieben, in denen Verfahren zur Herstellung von Hydroxylammoniumsalzen wie Hydroxylammoniumnitrat (HAN) und Hydroxylammoniumsulfat (HAS) beschrieben werden und auf die hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird. Ein übliches Verfahren zur Herstellung einer Hydroxylammoniumionen enthaltenden Lösung ist das Raschig-Verfahren. Beim Raschig-Verfahren erhält man eine wäßrige Lösung, die Hydroxylammoniumionen, Wasserstoffionen, Ammoniumionen und Sulfate enthält.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung einer gereinigten und in einigen Fällen

konzentrierten wäßrigen Hydroxylaminlösung aus einer beliebigen wäßrigen, Hydroxylammoniumionen enthaltenden Lösung, einschließlich u.a. Raschig-Lösungen, HAN-Lösungen und HAS-Lösungen. Das erfindungsgemäße Verfahren wird jedoch im Zusammenhang mit der Reinigung und Aufkonzentrierung von Hydroxylamin aus der beim Raschig-Verfahren anfallenden wäßrigen, Hydroxylammoniumionen enthaltenden Lösung und HAS-Lösungen allgemein beschrieben.

[0020] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man für die Hydroxylaminreinigung und -aufkonzentrierung ein Ionenaustauscherharz in einem Behälter, z.B. in Säulenform, der mit einem Kationenaustauscherharz zur Bindung an die Hydroxylammoniumionen beladen ist. Hierfür wird ein geeignetes Kationenaustauscherharz ausgewählt. Es eignen sich alle Arten von Kationenaustauscherharzen, z.B. Sulfonsäure-, Phosphorsäure- oder Carbonsäuretypen. Sulfonsäureharze sind bevorzugt, da sie eine hohe Selektivität für Hydroxylammoniumionen gegenüber anderen Kationen und Anionen aufweisen.

[0021] Bei diesem erfindungsgemäßen Ionenaustauschverfahren müssen die Hydroxylammoniumionen von dem in dem Austauscherharz enthaltenen Harz desorbiert werden. Dies geschieht in der Regel mit einer geeigneten Basenlösung, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid usw., mit höherer Affinität zu dem Kationenaustauscherharz als Hydroxylamin.

[0022] Zur Verdrängung von Hydroxylammoniumionen aus dem Harz kann man jede beliebige wasserlösliche einwertige Amin- oder Hydroxidbase verwenden. Mehrwertige Basen sind nicht so gut geeignet, da ihre Kationen eine große Affinität zu den Austauschstellen des kationischen Harzes aufweisen und daher in einem nachfolgenden Ionenaustausch-Beladungszyklus nicht leicht durch Hydroxylammoniumionen verdrängt werden können.

[0023] Beispiele für geeignete einwertige Basen sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid und dergleichen; Methylamin, Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin und dergleichen. Die bevorzugte Base ist Ammoniumhydroxid, da es vorteilhafterweise verhältnismäßig billig, nicht toxisch und flüchtig ist und ein geringes Molekulargewicht aufweist. Außerdem fällt bei Verwendung von Ammoniak als Base zur Rückgewinnung von Hydroxylamin aus einem Gemisch von Sulfatsalzen Ammoniumsulfat an, das als Düngemittel wertvoll ist. Ein ganz besonders bevorzugtes Desorptionsmittel ist eine wäßrige Ammoniaklösung mit einer Ammoniakkonzentration von mindestens 30% und vorzugsweise einer Konzentration von mindestens 40%.

[0024] Aufgrund der Flüchtigkeit des Ammoniaks kann man im Desorptionsschritt einen leichten Ammoniaküberschuß verwenden, damit das Hydroxylamin vollständig aus dem Harz verdrängt wird, da kleine Mengen an Ammoniak, die hierbei das Hydroxylaminprodukt verunreinigen werden (weniger als etwa 3%), leicht durch Abdampfen entfernt werden können. Des weiteren kann jedes Produkt, das unannehmbar stark mit Ammoniumionen verunreinigt ist, in den Einsatzstrom zurückgeführt werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß im wesentlichen ammoniakfreie und von ionischen Verunreinigungen freie Hydroxylaminlösungen direkt aus dem Harz dadurch erhältlich sind, daß man zur Verdrängung des Hydroxylamins eine unzureichende Menge an Ammoniak verwendet.

[0025] Die zur Desorption des Hydroxylamins von dem Ionenaustauscherharz bei dem Desorptionsschritt verwendete wäßrige Basenlösung kann gegebenenfalls Hydroxylamin enthalten. In diesem Fall enthält der Ionenaustauschersäulen-Austragsstrom, der danach schließlich durch anschließendes Waschen des Harzbetts mit Wasser erhalten wird, Hydroxylamin in einer Konzentration, die wesentlich höher ist als die Konzentration, die man erhielte, wenn in der wäßrigen Basenlösung kein Hydroxylamin vorhanden wäre. Hierdurch kann man in einem zyklischen und/oder kontinuierlichen Ionenaustauschverfahren verhältnismäßig konzentrierte Hydroxylaminlösungen zurückgewinnen, indem man einfach einen Teil der Hydroxylaminproduktlösung nach Mischen mit einer Base in den Entladeschritt des nächsten Zyklus zurückführt.

[0026] Das Ionenaustauschverfahren der vorliegenden Erfindung wird im wesentlichen in fünf Schritten durchgeführt. Die ersten beiden Schritte sind als die „Beladeschritte" definiert und bestehen aus: (1) einem Ionenaustauschschritt, bei dem man eine Hydroxylammoniumionen enthaltende Lösung über das Kationenaustauscherharz leitet, damit die Hydroxylammoniumionen an das Kationenaustauscherharz binden können; und (2) einem Waschschritt, bei dem entionisiertes Wasser oder eine andere Waschlösung über das Kationenaustauscherharz geleitet wird, damit die Assoziation der Hydroxylammoniumionen mit dem Kationenaustauscherharz maximiert wird. Durch den Wasserwaschschritt werden auch jegliche nicht ausgetauschte ionische Verunreinigungen, wie Wasserstoffionen, Ammoniumionen, und anionische Verunreinigungen, wie anionische Sulfate, und Metallionen, wie Calciumionen, Natriumionen, Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen, aus der die Hohlräume zwischen den Kationenaustauscherharzteilchen ausfüllenden Lösung entfernt, d.h. das Waschwasser „as-

soziiert" sich mit dem Harz. Außerdem kann das Waschwasser auch zur Einstellung der Temperatur der Harzsäule vor dem nachfolgenden Desorptionsschritt verwendet werden.

[0027] Der nächste Schritt ist ein Temperaturhalte- und Konzentrationserhöhungsschritt, bei dem man die Harzsäule zur Verdrängung mindestens eines Teils des Wassers aus den Poren des Harzes und im Hohlraum zwischen den Harzteilchen mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylamin (HA) wäscht. Es hat sich herausgestellt, daß für den Erhalt reiner wäßriger HA-Lösungen in Konzentrationen von mehr als 12–13% die Verwendung des Rückführungs-HA und das Eintragen eines hochkonzentrierten Desorptionsmittels von essentieller Bedeutung sind. Die Verwendung von hochkonzentriertem Desorptionsmittel wird aufgrund der Verdünnungswärme des Desorptionsmittels die Desorptionstemperatur erhöhen. Durch die Verwendung von Rückführungs-HA werden die Verarbeitungstemperaturen, d.h. die Temperatur der Harzsäule, über das gesamte Verfahren hinweg bei maximal 50°C bis 80°C gehalten. Bei Einhaltung dieser Temperatur wird die thermische Zersetzung des anfallenden HA auf ein Minimum beschränkt und das anfallende reine HA-Produkt in mehr als 50 gew.-%iger wäßriger Lösung erhalten.

[0028] Des weiteren ist anzumerken, daß die Temperatursteuerung, z.B. 50–80°C, die Zersetzung des anfallenden HA verhindert und dadurch zu einem reineren Produkt führt. Schließlich wird durch die Anwendung des Schritts der Rückführung von wäßrigem HA die Verfahrenstemperatur bei der Durchführung der nachfolgenden Desorption der Hydroxylammoniumionen gemäß nachstehenden Erläuterungen von dem Harz beibehalten. Eine derartige Desorption involviert eine exotherme Austauschwärme, die somit durch die Rückführung von wäßrigem HA moduliert wird.

[0029] Es ist anzumerken, daß die wäßrige HA-Lösung in der Regel durch Rückführung eines Teils des Hydroxylaminprodukts nach den im folgenden beschriebenen Entladeschritten erhalten wird.

[0030] Die letzten Schritte des Verfahrens sind unter der Bezeichnung „Entladeschritte" bekannt. Dabei handelt es sich um: (4) einen Desorptionsschritt und (5) einen Spülschritt. Wie oben erörtert, verwendet man bei dem Desorptionsschritt konzentrierte wäßrige Basenlösung, die eine lösliche Amin- oder Hydroxidbase mit einer höheren Affinität zu dem Kationenaustauscherharz als das Hydroxylammoniumion enthält. Die lösliche Amin- oder Hydroxidbase ersetzt die Hydroxylammoniumionen an dem kationischen Harz, wodurch Hydroxylamin desorbiert wird und zum Auffangen im Ionenaustauschersäulen-Austragsstrom verfügbar ist. An den Desorptionsschritt schließt sich ein Spülschritt an, bei dem das desorbierte Hydroxylamin mit entionisiertem Wasser oder einer anderen wäßrigen Spüllösung aus der Ionenaustauschersäule eluiert wird und in einem gereinigten und konzentrierten Produkt aufgefangen wird. Durch den Spülschritt wird auch das Harzbett so gut gereinigt, daß zwischen dem Desorptionsmittel oder eluierten Produkten und dem nachfolgenden Einsatzstoff keine Flüssigphasenreaktionen ablaufen.

[0031] Es ist hervorzuheben, daß das als Produkt anfallende wäßrige HA im Gegensatz zu früheren Ionenaustauschverfahren Metallionenverunreinigungen im Bereich von etwa 10–20 ppb oder darunter enthält, was mit anderen Verfahren, die ein Produkt mit etwa 5 ppm ergeben, zu vergleichen ist. Außerdem erhält man, wie oben bereits angegeben, im Gegensatz zu anderen Ionenaustauschverfahren eine Konzentration an derartigem Produkt im Konzentrationsbereich von 50 Gew.-% und höher, was mit dem Erhalt einer Konzentration von 12–13 Gew.-% zu vergleichen ist.

[0032] Im folgenden werden alle Schritte ausführlicher beschrieben.

Ionenaustauschschritt

[0033] Beim Ionenaustauschschritt wird eine Hydroxylammoniumionen und ionische Verunreinigungen, wie Sulfat- oder Nitratverunreinigungen, enthaltende Einsatzlösung einer Säule von Kationenaustauscherharz zugeführt und durch diese hindurchgeführt. Die Einsatzlösung kann andere ionische Verunreinigungen, wie Wasserstoffionen, Ammoniumionen, Metallionen, Sulfationen, Nitrationen, Chloridionen und Phosphationen, enthalten. Die Art und Menge vorhandener Einsatzstoffverunreinigungen hängt größtenteils von dem zur Herstellung des Hydroxylammoniumionen enthaltenden Einsatzstoffs angewandten Verfahren ab. In der Regel wird jedoch zur Bildung eines mit Hydroxylamin beladenen Harzes eine wäßrige Einsatzlösung mit 20 bis 40 Gewichtsprozent eines Hydroxylammoniumsalzes, z.B. eine 30- bis 35 gew.-%ige Lösung von Hydroxylammoniumsulfat (HAS) der Harzsäule zugeführt und durch diese hindurchgeführt.

[0034] Die der harzgefüllten Säule zugeführten Hydroxylammoniumionen werden durch das Kationenaustauscherharz zurückgehalten, bis das Harz zumindest teilweise mit Hydroxylammoniumionen gesättigt ist. Zu die-

sem Zeitpunkt beginnen die Hydroxylammoniumionen im Säulenaustragsstrom zu erscheinen, und Durchbruch wird erreicht. Dieses erste Verfahren zur Beladung des Harzes mit Hydroxylammoniumionen bis zum Erreichen des Durchbruchspunkts repräsentiert die Höchstmenge an Hydroxylammoniumionen, die unter gleichzeitiger Minimierung des Verlusts von Hydroxylammoniumionen im Säulenaustragsstrom des Austauschschritts durch das Kationenaustauscherharz quantitativ aus der Einsatzlösung entfernt werden kann. Die Fortsetzung der Hydroxylammoniumionenzufuhr zu der harzgefüllten Säule nach Durchbruch von Hydroxylamin repräsentiert ein zweites Verfahren der Harzbeladung, bei dem Hydroxylammoniumionenn im Säulenaustragsstrom in immer größeren Konzentrationen auftauchen, bis der Molenbruch an Hydroxylammoniumionen im Austragsstrom gegen den Molenbruch an Hydroxylammoniumionen in der Einsatzlösung geht. Zu diesem Zeitpunkt steht das Harz im wesentlichen mit der Einsatzlösung im Gleichgewicht, und die Hydroxylammoniumionenbeladung des Kationenaustauscherharzes repräsentiert die Gleichgewichtskapazität des Harzes für Hydroxylammoniumionen in Gegenwart von überschüssiger Einsatzlösung.

[0035] Das oben beschriebene zweite Verfahren zur Beladung des Kationenaustauscherharzes mit Hydroxylammoniumionen maximiert die Beladbarkeit des Kationenaustauscherharzes mit Hydroxylammoniumionen, ergibt aber einen ungereinigten Austragsstrom, der große Mengen der gewünschten Hydroxylammoniumionen enthält. Dieser Strom kann nötigenfalls zum Einsatzstrom zurückgeführt werden.

[0036] Vorzugsweise wird die Konzentration an Hydroxylammoniumionen im Säulenaustragsstrom bei dem Ionenaustauschschritt minimiert, während die Beladung des Kationenaustauscherharzes mit Hydroxylammoniumionen maximiert wird. Zu diesem Zweck werden verschiedene Parameter des bei dem Ionenaustauschschritt aus der Ionenaustauschersäule austretenden Austragsstroms sorgfältig überwacht, wie in der US-PS 5,762,897 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0037] Wie oben erörtert, hängen die Reinheit und Konzentration des anfallenden HA-Produkts von der während des Verfahrens eingehaltenen Temperatur der Harzsäule ab. Hydroxylaminprodukt mit etwa 10–20 ppb oder weniger an Metallionenverunreinigung ist nur erhältlich, wenn die Ionenaustauscherharzsäule bei einer Temperatur von 40 bis 100°C und vorzugsweise etwa 50 bis etwa 70°C gehalten wird.

[0038] Die Lineargeschwindigkeit des Einsatzstoffs zu und von der Ionenaustauscherharzsäule beträgt in der Regel 2,0 bis 5,0 cm/min. Wird die Lineargeschwindigkeit des Einsatzstoffs nicht bei dieser Rate gehalten, ist möglicherweise die Maximalbeladung des Harzmaterials mit Hydroxylammoniumionen nicht erreichbar.

[0039] Bei dem in eine zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Ionenaustauschersäule geladenen Kationenaustauscherharz handelt es sich in der Regel um Teilchen in Form von Körnern oder kugelförmigen Perlen. Infolgedessen gibt es zwischen den Teilchen Hohlräume, die durch jedes Fluid eingenommen oder assoziiert werden, das der Ionenaustauschersäule während der verschiedenen Verfahrensschritte zugeführt wird. Beim Ionenaustauschschritt nimmt der Hydroxylammoniumionen, anionische Verunreinigungen und kationische Verunreinigungen enthaltende Einsatzstoff die Hohlräume zwischen den Kationenaustauscherharzteilchen ein und muß vor der Desorption von Hydroxylammoniumionen von dem Harz aus der Säule gespült werden, damit das im wesentlichen reine wäßrige Hydroxylaminprodukt nicht durch anionische Verunreinigungen und andere Einsatzstoff-Verunreinigungen verunreinigt wird.

[0040] Daher behandelt man das anfallende mit Hydroxylammoniumionen beladene Harz zur Entfernung jeglichen Überschusses von Hydroxylammoniumionen, z.B. HAS-Lösung, und der ionischen Verunreinigungen (anionisch und kationisch) aus dem Harz in einem Waschschritt mit Waschwasser, wobei man ein gereinigtes mit Hydroxylammoniumionen beladenes Harz erhält. Eine derartige Wasserwäsche wird in der Regel nach dem in der US-PS 5,762,897 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Temperaturhalte- und Konzentrationserhöhungsschritt

[0041] Wie oben bereits angegeben, muß die Temperatur der Ionenaustauschersäule wegen der bei der letztendlichen Desorption von Hydroxylamin mit einer Basenlösung auftretenden exothermen Austauschwärme gesteuert werden. Hierzu wäscht man das anfallende gereinigte mit Hydroxylammoniumionen beladene Harz mit der wäßrigen Hydroxylaminlösung (HA-Lösung). Die wäßrige HA-Lösung hat eine geringe Konzentration, in der Regel 25–34 Gewichtsprozent HA.

[0042] Die HA-Lösung wird dem Ionenaustauscherharz zum Ersatz des in den Hohlräumen zwischen den Kationenaustauscherharzteilchen enthaltenen oder assoziierten Wassers in der Regel mit einer Lineargeschwindigkeit von 2,0 bis 5,0 cm/min zugeführt, wobei man ein HA-beladenes Harz erhält. Die HA-Waschlö-

sung wird in der Regel aus dem nach dem Desorptions- und Waschschritt erhaltenen HA-Produkt zurückgeführt.

[0043] Wiederum ist hervorzuheben, daß dieser Verfahrensschritt eine niedrigere Temperatur bei dem nachfolgenden Desorptionsschritt ergibt, was wiederum die Zersetzung des HA bei seiner Herstellung verringert und letztendlich zu einem sehr reinen HA-Produkt führt.

Desorptionsschritt

[0044] Der Desorptionsschritt bezweckt die Zufuhr einer Desorptionsmittellösung zur Ionenaustauschersäule, die Ionen enthält, die bevorzugt Hydroxylammoniumionen an den Bindungsstellen des Kationenaustauscherharzes ersetzen, wodurch Hydroxylamin aus dem Harz und der Säule eluiert wird. Wie oben bereits ausgeführt, eignen sich als Desorptionsmittel vorzugsweise einwertige Aminbasen, Hydroxidbasen oder beliebige Kombinationen davon.

[0045] Ein bevorzugtes Desorptionsmittel ist wäßriges Ammoniumhydroxid mit einer Konzentration von etwa 40 bis etwa 55 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt hat die wäßrige Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von mindestens 45%. Die wäßrige Ammoniumhydroxidlösung wird der mit wäßriger HA-Lösung gewaschenen Ionenaustauschersäule mit einer Lineargeschwindigkeit von 1,5 bis 3,5 cm/min zugeführt. Es ist wichtig, diese geringe Lineargeschwindigkeit der Desorptionsmittellösung beizubehalten, um zu gewährleisten, daß das Hydroxylamin effizient und vollständig von dem Kationenaustauscherharz desorbiert wird. Es ist auch bevorzugt, der mit HA-Lösung gewaschenen Ionenaustauschersäule eine vorbestimmte Desorptionsmittelmenge zuzuführen. Die verwendete Menge hängt von dem verwendeten Ionenaustauscherharz, dem Desorptionsmittel und der Desorptionsmittelkonzentration ab. So sollte man beispielsweise bei Verwendung einer 48 gew.-%igen Ammoniaklösung von wäßrigem Ammoniumhydroxid als Desorptionsmittel bei dem Desorptionsschritt eine Desorptionsmittelmenge zuführen, die 4,5 bis 4,7 Milliäquivalenten Ammoniumhydroxid pro Milliliter Harz entspricht. Die Temperatur des Desorptionsmittelstroms kann auch zur thermischen Steuerung der bei der Desorption erzeugten Wärme eingestellt werden.

[0046] Am Ende des Desorptionsschritts enthält die Ionenaustauschersäule genug Desorptionsmittelmaterial, um gebundenes Hydroxylammonium von dem Kationenaustauscherharz zu desorbieren. Das der Ionenaustauschersäule zugeführte Desorptionsmittelvolumen ist jedoch im allgemeinen sehr klein, und normalerweise erscheint während der Zuführung von Desorptionsmittel zur Ionenaustauschersäule im Ionenaustauschersäulen-Austragsstrom kein Hydroxylamin. Daher ist ein Spülschritt notwendig, um das Desorptionsmittel durch die Säule zu befördern, so daß das Hydroxylamin vollständig von dem Kationenaustauscherharz desorbiert wird, und das Kationenaustauscherharz für einen nachfolgenden Ionenaustauschschritt vorzubereiten.

Spülschritt

[0047] Der Spülschritt erfüllt zwei Funktionen. Er bewegt Hydroxylamin aus der Säule und in den Austragsstrom aus der Ionenaustauschersäule und bereitet die Ionenaustauschersäule für eine nachfolgende Sequenz von Ionenaustauschschritten vor. Der wichtigste Aspekt der Steuerung des Spülschritts besteht darin, zu bestimmen, wann mit dem Auffangen des Hydroxylamin enthaltenden Ionenaustauschersäulen-Austragsstromprodukts zu beginnen und damit aufzuhören ist, um das Volumen und die Konzentration des Hydroxylaminprodukts zu maximieren und gleichzeitig jegliche Verunreinigungen in dem aufgefangenen Produkt zu minimieren. Es wurde entdeckt, daß man durch genaue Steuerung von Spülparametern, wie Temperatur und Lineargeschwindigkeit des Spülwassers, und durch Überwachung der Parameter des Ionenaustauschersäulen-Austragsstroms, wie Dichte, Leitfähigkeit und pH-Wert, die Reinheit maximieren kann und auch die Konzentration von Hydroxylamin in dem bei dem Spülschritt aus der Ionenaustauschersäule austretenden Austragsstrom maximieren kann.

[0048] Vorzugsweise wird der Spülschritt mit entionisiertem Wasser mit einer Temperatur von etwa 15°C bis etwa 30°C durchgeführt. Das warme Wasser verbessert die Kinetik und Löslichkeit von nicht gebrauchtem Desorptionsmittel und verbessert auch die Desorptionskinetik. Die Lineargeschwindigkeit des der Ionenaustauschersäule beim Spülschritt zugeführten Spülwassers sollte bei etwa 2,0 bis etwa 5,0 cm/min gehalten werden.

[0049] Vorzugsweise wird der bei dem Spülschritt aus der Ionenaustauschersäule austretende Austragsstrom aufgefangen, sobald darin Hydroxylamin detektiert wird. Dies erfolgt durch Messung der Dichte, Leitfähigkeit des Austragsstroms und/oder der Betthöhe der Ionenaustauschersäule und/oder des pH-Werts des Austragsstroms, wie in der US-PS 5,762,897 beschrieben.

[0050] Das Kationenaustauscherharz kann bei dem Verfahren in Form eines dichten kompakten Festbetts eingesetzt werden, das alternierend mit dem Einsatzgemisch und dem Desorptionsmittel in Berührung gebracht wird. Nach der einfachsten Ausführungsform der Erfindung wird das Ionenaustauscherharz in Form eines einzigen statischen Betts in einem halbkontinuierlichen Verfahren verwendet. Nach einer anderen Ausführungsform verwendet man zwei oder mehr und vorzugsweise vier statische Ionenaustauscherharzbetten in Kombination mit entsprechender Ventilausrüstung, so daß die Einsatzlösung durch ein oder mehrere Ionenaustauscherharz enthaltende Betten geleitet werden kann, während die Desorptionslösung durch ein oder mehrere der restlichen statischen Betten geleitet wird. Die Einsatzlösung und die Desorptionsmittellösung können entweder von unten nach oben oder von oben nach unten durch das Harzbett strömen. Des weiteren kann man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle bei der Fluid-Feststoffkontaktierung in statischen Betten üblichen Apparaturen verwenden.

[0051] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man vorzugsweise Gegenstrom-Fließbett- oder Gegenstrom-Simulated-Moving-Bed-Systeme, da sie eine viel größere Trennwirksamkeit als Festbett-Adsorptionsmittelsysteme aufweisen. Beim Fließbett- oder Simulated-Moving-Bed-Verfahren laufen die Adsorptions- und Desorptionsoperationen kontinuierlich ab, was sowohl die kontinuierliche Produktion eines Extrakt- und eines Raffinatstroms als auch die kontinuierliche Verwendung von Einsatz- und Desorptionsmittelströmen ermöglicht. Der Raffinatstrom enthält Einsatzstoff-Verunreinigungen, Desorptionsmittel usw. und ist mit dem Austrag aus dem oben beschriebenen Ionenaustauschschritt und dem Austragsstrom aus dem Wasserwaschschritt vergleichbar.

[0052] Bei einer bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens verwendet man das sogenannte Gegenstrom-Simulated-Moving-Bed-System, wie es allgemein in der US-PS 5,762,897 beschrieben wird, unter Abänderung der Zonenzahl.

[0053] Ist das anfallende HA-Produkt mit NH_3, z.B. 2–3 Gewichtsprozent NH_3, verunreinigt, so behandelt man das HA-Produkt durch Abstreifen des NH_3 aus der Lösung. Das Abstreifen kann durch Spülen mit Stickstoff oder durch Vakuumstrippen, z.B. bei 35–45°C bei einem Vakuum von 60–15 mm Hg, erfolgen.

[0054] Für Anwendungen in der Halbleiterindustrie, bei denen Metallverunreinigungen <5 ppb gefordert sind, wendet man ein Nachbehandlungsverfahren an. Bei herkömmlichen Methoden zur Entfernung von Metallionen verwendet man Kationenaustauscherharze. Für den Erhalt eines hochreinen Produkts sind jedoch möglicherweise mehrere Arten von Kationenaustauscherharzen erforderlich, und es werden Mehrschrittverfahren angewandt. Es wurde entdeckt, daß Metallchelatbildner, wie Cyclohexandiaminotetraessigsäure (CDTA) und andere, für die Komplexierung von Metallionen in Gegenwart von hochkonzentrierten HA-Lösungen effektiv sind. Außerdem sind die Chelatbildner negativ geladen.

[0055] Daher können diese Komplexe und Metallionen mit einem Anionenaustauscherharz aus der HA-Lösung entfernt werden. Das allgemeine Verfahren kann auf die Reinigung von Kühlmitteln, wie Propylenglykol, die zum Kühlen von HA-Prozeßströmen zum sicheren Betrieb des HA-Verfahrens verwendet werden, angewandt werden.

[0056] Des weiteren wird zur Entfernung von Alkalimetallen, wie Na und K, in Gegenwart von hochkonzentriertem HA eine NH_4-Form eines üblichen stark sauren Kationenaustauscherharzes, z.B. Amberjet 1500 von Rohm & Haas, verwendet, wobei die Schwierigkeit der Verwendung der H^+-Form eines Kationenaustauscherharzes, die eine Menge Wärme erzeugt, welche eine schnelle Zersetzung von HA verursacht, entfällt.

BEISPIELE

Beispiele 1 und 2

[0057] Unter Verwendung einer Säule (PFA) mit einem Innendurchmesser von 1 Zoll und einer Länge von 37,7" mit 485 cm^3 Amberjet-Harz Marke 1500 von Rohm & Haas illustrieren die Beispiele 1 und 2 die Erfindung. Das Harz wurde zur Entfernung von Metallen an dem Harz mit 40%iger Schwefelsäure vorbehandelt und mit 14%iger wäßriger NH_3-Lösung in die NH_4^+-Form überführt. Ein 35 gew.-%iger wäßriger HAS-Einsatzstrom wurde über einen Zeitraum von 14 Minuten mit einer Strömungsrate von 16 cm^3/min in die Säule gepumpt. Danach wurde über einen Zeitraum von 54 Minuten bei einer Strömungsrate von 17 cm^3/min mit Wasser gewaschen. Danach wurde der Säule über einen Zeitraum von 8 Minuten eine zurückgeführte wäßrige HA-Lösung (34 gew.-%ig) zugeführt, wonach über einen Zeitraum von 5 Minuten eine wäßrige NH_3-Lösung (45 gew.-%ig) mit einer Strömungsrate von 17 cm^3/min eingetragen wurde. Unmittelbar danach wurde über einen Zeitraum von

53 Minuten bei einer Strömungsrate von 16 cm^3/min mit Wasser gespült. Alle 2 Minuten wurden Austragsstromproben entnommen. Die Konzentrationen von HA und NH_3 im Produktgewinnungsbereich wurden gegen das Bettvolumen aufgetragen, wie in Fig. 1 gezeigt. Als Vergleich wurde nach der obigen allgemeinen Verfahrensweise ein Testlauf durchgeführt, jedoch ohne Zusatz der zurückgeführten HA-Lösung. Die Austragsstromkonzentrationen mit und ohne zurückgeführtes HA wurden verglichen, wie in Fig. 2 gezeigt. Eine Abnahme der Säuleninnentemperatur mit der zurückgeführten HA-Lösung wird in Fig. 3 illustriert.

[0058] Wie in Fig. 1 gezeigt, erhält man reine Produkte mit 48–50 Gew.-% HA und mehr, ohne daß ein oder mehrere Aufkonzentrierungsschritte erforderlich sind.

Beispiele 3–6

[0059] Nach der in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen allgemeinen Verfahrensweise wurde eine 4-Zoll-Säule mit PFA-Auskleidung verwendet. Die Strömungsrate des HAS-Einsatzstroms betrug 240 cm^3/min, die des Wasch- und Spülwassers 240 cm^3/min, die des zurückgeführten HA 220–240 cm^3/min und die des wäßrigen NH_3 160–220 cm^3/min. Das HAS wurde über eine Zeitraum von 16 Minuten zugeführt, wohingegen Wasch- und Spülwasser über einen Zeitraum von 52 bzw. 50 Minunten zugeführt wurden. Zur Überwachung der für das zurückgeführte HA und das wäßrige NH_3 verwendeten Gewichte wurde eine Waage verwendet. Für diese Beispiele verwendete Parameter sind nachstehend in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Effizienz der HA-Produktausbeute mit einer einzigen 4-Zoll-Säule mit PFA-Auskleidung

Beispiel	3	4	5	6
Harzvolumen (cm^3)	8617	8770	8641	8641
HA-Beladung (g)	568,7	578,8	570,3	570,3
Zurückgeführtes 34%iges HA (g)	2240	2220	2210	2200
Wäßriges 50%iges NH_3 (g)	1330	1361	1330	1283
Produkt (49%), cm^3	1006,6	980,85	1017,2	910,2
Gramm	1115,0	1066,5	1114,3	993,3
HA netto (g)	546,4	522,6	546,0	486,7
Zurückgewinnbares (40% HA, 2-3% NH_3), cm^3	433,0	538,1	375,0	767,9
Gramm	459,8	501,3	416,4	777,3
HA netto (g)	183,9	200,0	166,5	310,1
Zurückgeführtes HA (23-34%), cm^3	1438,5	1635,3	1200,1	1079,1

Gramm	1526,6	1718,5	1284,5	1141,2
HA netto (g)	458,0	378,1	436,7	365,2
Zurückgewinnbares HA gesamt (g)	1188,3	1100,7	1149,2	1162,0
Produziertes HA netto (g)	242,8	145,9	231,3	103,9
Effizienz (%)	42,7	25,2	40,6	18,2

[0060] Alle zwei Minuten wurden Austragsstromproben zur chemischen Identifizierung und Analyse entnommen, während jede Minute Produkte zur Bestimmung der Produktkonzentration und -ausbeute entnommen wurden. Die für die vier Proben aufgefangenen Produkte sind nachstehend in Tabelle 2 aufgeführt, während die Konzentrationen von HA und NH_3 in den Produktproben in Fig. 4 dargestellt sind. Auf der Basis des Produktkonzentrationsprofils wurden Proben von reinem HA mit einem durchschnittlichen Gehalt von 48–50 Gewichtsprozent als Produktfraktion vereinigt. Produktproben, die reines HA mit durchschnittlichen Konzentrationen von 22–34% enthielten, wurden als Rückführungs-HA-Fraktion aufgefangen. Schließlich wurden Proben mit einem durchschnittlichen HA-Gehalt von 40 Gew.-% und 2–3 Gew.-% NH_3 als potentiell HA-rückgewinnbares Produkt vereinigt.

Tabelle 2

Pro Minute aufgefangenes Produkt (cm^3)

Beispiel	3	4	5	6
Aufgefangenes Produkt zum Zeitpunkt (min)				
95	242,11			207,52
96	243,71	246,28		199,25
97	217,76	251,64	230,68	206,57

98	207,85	244,94	232,28	227,4
99	176,98	245,56	224,85	238,34
100	156,3	231,02	211,5	230,26
101	193,79	203,6	205,37	225,26
102	192,55	230,57	193,93	228,1
103	199,95	230,79	192,96	226,54
104	213,93	245,4	192,96	263,2
105	187,48	258,68	203,36	243,5
106	212,71	245,98	203,89	261,24
107	207,34	224,63	209,82	253,67
108	225,66	313,42	199,15	
109			197,18	
110			207,96	
111			186,15	
112			188,8	

[0061] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von konzentriertem Hydroxylamin in Form der freien Base mit hoher Reinheit. In der nachstehenden Tabelle 5 sind die Ergebnisse in Teilen pro Milliarde (ppb) mit Analyse (ICP-AES) des Einsatzstoffs und des HA-Produkts der Beispiele 3–6 zusammengestellt. Die Tabelle illustriert, daß man mit der vorliegenden Erfindung aus einem HAS-Einsatzstoff mit Metallgehalten von etwa 1 ppm konzentriertes HA mit Metallgehalten im ppb-Bereich herstellen kann.

Tabelle 5

Herstellung von hochreinem HA mit der vorliegenden Erfindung

	HAS-Einsatz-stoff	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Metall-gehalt (ppb)					
Ca	710	<10	<10	<10	<10
Fe	850	<10	52	73	70
Ni	1200	<10	60	11	<10

Beispiele 7–13

[0062] Die rückgewinnbare Produktfraktion mit einer HA-Konzentration von 38–42 Gew.-% und einer NH_3-Konzentration von 2–3 Gew.-% wurde in einen 2-Liter-Rotationsverdampfer überführt. Für diese Beispiele wurden zunächst etwa 1200–1400 Gramm der Lösung mit 70 ppm CTDA als Stabilisator versetzt und in den Verdampfer überführt. Das System wurde mit einer mechanischen Pumpe evakuiert, während ein Kühler im Verdampfer mit Wasser als Kühlmittel bei einer Temperatur von etwa 4°C gekühlt wurde. Nach dem Abstreifen war auch die HA-Konzentration etwas erhöht. Die Ergebnisse der Abstreiftests sind nachstehend in Tabelle 3 aufgeführt. Durch Kombinieren von Produkten sowohl aus der Produktfraktion als auch dem aus dem Abstreifverfahren zurückgewonnenen HA nimmt die Netto-Produkteffizienz beträchtlich zu, wie nachstehend in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 3

Vakuumstrippen von NH_3 aus der mit NH_3 verunreinigten Produktfraktion

Beispiel Nr.	HA Anfang (Gew.-%)	NH_3 Anfang (Gew.-%)	Anfangsgew. (g)	HA netto (g)	HA Ende (g)	Endgew. (g)	Gesamtgew. (g)
7	41,89	3,13	1173	491,5	53,97	882	881,5
8	41,89	3,13	1235	517,22	53,45	848	1729,7
9	39,48	1,97	1350	532,98	55,83	733	4451,5
10	39,48	1,97	1239	489,32	52,67	760	5211,1
11	39,24	2,696	1350	529,7	47,91	1060	9732
12	39,24	2,696	1163	456,17	50,07	835	10567
13	39,24	2,696	1229	482,34	49,33	913	11479

Beispiel Nr.	HA netto Ende (g)	HA Kondensat (%)	NH_3 Kondensat (%)	Kondensat (Gew.)	Rückgewinnung HA (%)	Tem. (°C)	Vakuum (Torr)	Zeit (min)
7	475,75	13,63	1,193	253,8	103,92	37-38,5	66-12,7	90
8	453,36	13,63	1,193	213,5	93,28	37-38	62-12,9	90
9	409,46	12,61	1,106	412,2	86,58	37-38	62-12,8	140
10	400,08	12,61	1,106	382,8	91,63	37-38	52-12,9	120
11	507,8	9,65	1,2	346,7	102,18	38-39	70-13	120

DE 602 08 577 T2 2006.07.06

12	417,88	11,5	1,2	297,7	98,66	38,5	79-13	120
13	450,19	12,2	1,2	264,5	100,02	35-38,5	70-13	120

Tabelle 4

Verbesserte Effizienz der HA-Produktausbeute mit einer einzigen 4-Zoll-Säule mit PFA-Auskleidung

Beispiel	3	4	5	6
Harzvolumen (cm^3)	8617	8770	8641	8641
HA-Beladung (g)	568,7	578,8	570,3	570,3
Zurückgeführtes 34%iges HA (g)	2240	2220	2210	2200
Wäßriges 50%iges NH_3 (g)	1330	1361	1330	1283
Produkt (49%), cm^3	1006,6	980,85	1017,2	910,2
Gramm	1115,0	1066,5	1114,3	993,3
HA netto (g)	546,4	522,6	546,0	486,7
Zurückgewinnbares (40% HA, 2-3% NH_3), cm^3	433,0	538,1	375,0	767,9
Gramm	459,8	501,3	416,4	777,3
HA netto (g)	183,9	200,0	166,5	310,1
Zurückgeführtes HA (23-34%), cm^3	1438,5	1635,3	1200,1	1079,1
Gramm	1526,6	1718,5	1284,5	1141,2
HA netto (g)	458,0	378,1	436,7	365,2
Zurückgewinnbares HA gesamt (g)	1188,3	1100,7	1149,2	1162,0
Produziertes HA netto (g)	426,7	345,9	397,8	414,0
Effizienz (%)	75,0	59,8	69,8	72,6

Beispiele 14–15

[0063] Gemäß den obigen Ausführungsformen hergestellte Hydroxylaminlösungen wurden mit einem Kationenaustauscherharz in NH_4^+-Form (Amberjet 1500 von Rohm & Haas) behandelt. Die HA-Lösung wurde mit CDTA in einer Konzentration von 100 ppm stabilisiert. Diese Lösung wurde mit einer Strömungsrate von 15 cm^3/min in eine 1-Zoll-Säule mit 300 cm^3 Anionenaustauscherharz (Amberjet 4200 von Rohm & Haas) gepumpt. Das Harz wurde zur Entfernung von Metallen mit Schwefelsäure vorbehandelt, wonach die Cl-Form in die OH-Form umgewandelt wurde. Der HA-Austragsstrom wurde mit einer ICP-MS-Methode analysiert (Beispiel 14). Die Ergebnisse der Analyse wurden mit HA-Ausgangslösung, dem Austraggstrom durch ein Kationenaustauscherharz (Amberjet 1500 (NH_4^+) von Rohm & Haas) und 19-Megohm-Wasser verglichen und sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Zusammenfassung der ICP-Analyse an Proben aus der Kationen-/Anionenaustausch-Studie

Beispiel			14	14	15	15
Probe	18-Megohm-H_2O	57%iges HA	nur mit dem erfindungsgemäßen Anionenaustauscherharz gereinigtes 57%iges HA	nur mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	zuerst mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500) und dann mit der vorliegenden Erfindung behandeltes 57%iges HA
Metallgehalte (ppb)						
Al	<0,20	40	15,45	9,71		
Sb	<0,10		<1,00	<1,00		
As	<0,10		<1,00	<1,00		
Ba	<0,10		<1,00	<1,00		
Be	<0,10		<1,00	<1,00		
Bi	<0,10		<1,00	<1,00		

DE 602 08 577 T2 2006.07.06

Beispiel			14	14	15	15
Probe	18-Megohm-H_2O	57%iges HA	nur mit dem erfindungsgemäßen Anionenaustauscherharz gereinigtes 57%iges HA	nur mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	zuerst mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500) und dann mit der vorliegenden Erfindung behandeltes 57%iges HA
B	1,72		14,81	28,22		
Cd	<0,10		<1,00	<1,00		
Ca	<0,20	110	20,22	85,87	61	<10
Cr	<0,10	0,99	<1,00	<1,00		
Co	<0,10		<1,00	<1,00		
Cu	<0,10	99	19,11	17,29		
Ga	<0,10		<1,00	<1,00		
Ge	<0,10		<1,00	<1,00		
Au	<0,10		<1,00	<1,00		
Fe	<0,20	140	<1,00	114,17	170	<10
Pb	<0,10	84	<1,00	6,72		

Beispiel			14	14	15	15
Probe	18-Megohm-H_2O	57%iges HA	nur mit dem erfindungsgemäßen Anionenaustauscherharz gereinigtes 57%iges HA	nur mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	zuerst mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500) und dann mit der vorliegenden Erfindung behandeltes 57%iges HA
Li	<0,20		<1,00	<1,00		
Mg	<0,29	15	7,21	8,28		
Mn	<0,10	<0,5	<1,00	<1,00		
Mo	<0,10		<1,00	<1,00		
Ni	<0,36	5,1	<1,00	5,19		
Nb	<0,10		<1,00	<1,00		
K	<0,64	330	139,81	16,17		
Si	<0,50		<1,00	<1,00		
Ag	<0,10		<1,00	<1,00		
Na	5,40	2500	1314,42	43,12	<10	<10
Sr	<0,50		<1,00	<1,00		

Beispiel			14	14	15	15
Probe	18-Megohm-H_2O	57%iges HA	nur mit dem erfindungsgemäßen Anionenaustauscherharz gereinigtes 57%iges HA	nur mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	zuerst mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500 NH_4^+) behandeltes 57%iges HA	mit einem Kationenaustauscherharz (R&H 1500) und dann mit der vorliegenden Erfindung behandeltes 57%iges HA
Ta	<0,10		<1,00	<1,00		
Th	<0,10		<1,00	<1,00		
Sn	<0,10	0,78	<1,00	<1,00		
Ti	<0,10		10,99	9,18		
V	<0,20		<1,00	<1,00		
Zn	0,32	18	<1,00	32,59		
Zr	<0,10		<1,00	<1,00		

[0064] Durch wiederholte Zugabe des Komplexbildners und Behandlung des restabilisierten HA mit dem Anionenaustauscherharz kann die Reinheit des in Form der freien Base vorliegenden HA weiter verbessert werden. Die Kombination der Behandlung mit NH_4^+-Form von Kationenaustauscherharz und dem Anionenaustauscherharz ist ebenfalls in Tabelle 6 illustriert (Beispiel 15).

Beispiel 16

[0065] Bei der Herstellung von HA in Form der freien Base wird zum Kühlen verschiedener Prozeßströme ein Kühlmittel, wie Propylenglykol, verwendet. Eine Leckage des Kühlmittels in den ein konzentriertes HA enthaltenden Prozeßstrom kann unerwünschte Auswirkungen haben, wenn das Kühlmittel einen hohen Gehalt an Metallverunreinigungen hat. Ein handelsübliches Propylenglykol wurde auf einige Schlüsselmetalle analysiert, wonach das Kühlmittel mit CDTA versetzt und nach der in den Beispielen 14–15 beschrieben allgemeinen Verfahrensweise mit Anionenaustauscherharz behandelt wurde. Die Ergebnisse der Metallanalyse an dem Ausgangskühlmittel und erfindungsgemäß gereinigten Proben sind nachstehend in Tabelle 7 aufgeführt. Wie in Tabelle 7 gezeigt, enthält die mit einem Kationenaustauscherharz behandelte Probe (PG(USP)/+ Austausch) noch hohe Gehalte an Cu und Fe. Durch die Anwendung der vorliegenden Erfindung wird der Metallgehalt nach drei Behandlungen (PG(USP)/+/–/–/– Austausch) auf <10 ppb Cu und 140 ppb Fe herabgesetzt.

Tabelle 7

Metallgehalte eines handelsüblichen Propylenglykols und gereinigter Proben

Probe	PG(USP) in Liefer-form	PG(USP)/+ Austausch	PG(USP)/+/- Austausch	PG(USP)/+/- /- Austausch	PG(USP)/+/- /-/- Austausch
Me-tall (ppb)					
Ca	8800	14	<10	<10	11
Cu	3600	1200	<10	<10	<10
Fe	22000	10000	780	210	140
Ni	190	<30	<30	<30	<30
Na	4500	<10	<10	<10	36
Ti	<10	<10	<10	<10	<10

Beispiel 17

[0066] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Zusatz von CDTA als Stabilisator zum Rückführungsstrom zur Erhöhung der Sicherheit des Herstellungsverfahrens und die Zugabe des Stabilisators zum Produktbehälter zur Verbesserung der Sicherheit der Produktlagerung und des Produkttransports. Die Stabilität von Hydroxylamin in Form der freien Base wurde mit einer ARC-Einheit (Accelerating Rate Calorimeter) untersucht. Für den ARC-Test wurden etwa 5 Gramm des HA und HA mit Stabilisator in eine Testzelle aus Pyrexglas eingetragen, nachdem die Zelle mit Salpetersäure gewaschen und mit entionisiertem 18-Megohm-Wasser gespült worden war. Die Testzelle wurde an der Luft in der ARC-Einheit mit einem kleinen Kopfraum verschlossen. Die Testzelle war mit einem den Boden der Zelle berührenden Thermoelement ausgestattet. Zum Erhitzen der Umgebung der Probenzelle und zum Halten der Umgebung der Zelle bei der gleichen Temperatur wie die Probenzelle war eine Heizbaueinheit vorgesehen. Nach Einstellung einer einheitlichen Temperatur wurde ein Computersoftwareprogramm für das Erhitzen-Warten-Suchen-Protokoll gestartet. Nach Detektion einer Selbsterhitzung der Probe wurde das Heizprogramm gestartet, um eine adiabatischen Zustand für die Testprobe aufrechtzuerhalten. Temperatur- und Druckdaten wurden erfaßt, und die Selbsterhitzungsgeschwindigkeit wurde bestimmt.

[0067] 57%iges HA in Form der freien Base mit einem Eisenmetallgehalt von 140 ppb wurde in einer ARC-Einheit untersucht. Eine ähnliche HA-Lösung wurde mit 100 ppm CDTA versetzt und ebenfalls mit derselben ARC-Einheit untersucht. Die Ergebnisse der Messungen der Selbsterhitzungsgeschwindigkeit wurden verglichen, wie in **Fig. 5** gezeigt. Diese Figur illustriert die erhöhte Stabilität des konzentrierten HA durch Zugabe des Metallchelatbildner CDTA.

[0068] Die Zugabe von CDTA zum Rückführungsstrom stabilisiert das konzentrierte HA im vorliegenden Verfahren bei seiner Herstellung. Außerdem wurde bei der Herstellung des konzentrieren HA zur Erhöhung der HA-Stabilität bei Transport und Lagerung CDTA zugegeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin, bei dem man:
(a) einem mindestens ein Kationenaustauscherharz enthaltenden Behälter eine Hydroxylammoniumionen und Verunreinigungen enthaltende wäßrige Einsatzlösung zuführt, wobei man ein mit Hydroxylammoniumionen beladenes Harz erhält;
(b) dem Behälter Waschwasser zum Waschen des beladenen Harzes zwecks Entfernung der Verunreinigungen zuführt, wobei man ein gereinigtes mit Hydroxylammoniumionen beladenes Harz mit damit assoziiertem Waschwasser erhält;
(c) vor dem nachfolgenden Desorptionsschritt d) dem Behälter eine Hydroxylamin enthaltende wäßrige Lösung zur Verdrängung mindestens eines Teils des assoziierten Waschwassers aus dem gereinigten beladenen Harz zuführt, wobei man ein mit Hydroxylaminlösung assoziiertes Harz erhält;
(d) dem Behälter ein wäßriges Desorptionsmittel zur Desorption der Hydroxylammoniumionen von dem assoziierten Harz zuführt, wobei man eine ungebundenes Hydroxylamin enthaltende wäßrige Lösung erhält;
(e) dem Behälter Spülwasser zur Entfernung von ungebundener Lösung aus dem Behälter zuführt, wobei man eine reine konzentrierte wäßrige Lösung, die das Hydroxylamin enthält, erhält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man die Schritte (a) bis (e) bei einer Säulentemperatur im Bereich von 50 bis 70°C durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wäßrige Einsatzlösung Hydroxylaminsulfat enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Harz um ein sulfoniertes Kationenaustauscherharz handelt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man das Desorptionsmittel aus der Gruppe bestehend aus einer einwertigen Aminbase, einer einwertigen Hydroxidbase und einer Mischung davon auswählt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem es sich bei dem Desorptionsmittel um wäßriges Ammoniumhydroxid handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem das Ammoniumhydroxid eine Ammoniakkonzentration von mindestens 40 Gew.-% aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem Behälter um eine Ionenaustauscherharzsäule handelt und die Oberflächengeschwindigkeit des der Säule in den Schritten (d) und (e) zugeführten wäßrigen Desorptionsmittels und Spülwassers weniger als etwa 3,5 cm/min beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man ferner die reine und konzentrierte Lösung mit einem Metallchelatbildner aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexandiaminotetraessigsäure, Thioharnstoff, Tetramethylthiuramdisulfid, 4,8-Dihydroxychinolin-2-carbonsäure und einer Mischung von beliebigen dieser Mittel behandelt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man während der Schritte (a) bis (e) ferner den Behälter durch Behandlung mit einem unter Propylenglykol, Ethylenglykol, Propylenglykol mit Wasser, Ethylenglykol mit Wasser und einer Mischung davon ausgewählten Kühlmittel zur Kühlung des Behälters bei einer Temperatur von 10 bis 70°C hält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem man vor dem Kühlen das Kühlmittel mit einem Metallchelatbildner aus der Gruppe bestehend aus Cyclohexandiaminotetraessigsäure, Thioharnstoff, 4,8-Dihydroxychino-

lin-2-carbonsäure und einer Mischung von beliebigen dieser Mittel zur Bindung von Metallionenverunreinigungen daran und zur Entfernung von Verunreinigungen aus dem Kühlmittel behandelt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man:
(a) einer mindestens ein sulfoniertes Kationenaustauscherharz enthaltenden Ionenaustauschersäule eine wäßrige Hydroxylammoniumionen, Wasserstoffionen, Ammoniumionen, Metallionen und anionische Verunreinigungen enthaltende Einsatzlösung zuführt;
(b) mit der Zufuhr der wäßrigen Einsatzlösung aufhört und mit der Zufuhr von Wasser in die Ionenaustauschersäule beginnt, wenn die Leitfähigkeit des Ionenaustauschersäulen-Austragsstroms über etwa 200 mMhos/cm ansteigt, wobei man einen ersten Ionenaustauschersäulen-Waschwasser-Austragsstrom erhält;
(c) mit der Wasserzufuhr gemäß Schritt b) aufhört, wenn die Leitfähigkeit des Ionenaustauschersäulen-Austragsstroms einen Wert von etwa 0 mMhos/cm erreicht;
(d) vor dem nachfolgenden Desorptionsschritt e) der Ionenaustauschersäule eine wäßrige Hydroxylaminlösung zur Verdrängung praktisch des gesamten zugeführten Wassers aus der Säule zuführt;
(e) der Ionenaustauschersäule eine wäßrige Ammoniumhydroxidlösung mit einer Ammoniakkonzentration von mindestens 40% zuführt;
(f) mit der Zufuhr der wäßrigen Ammoniumhydroxidlösung zur Ionenaustauschersäule aufhört, wenn eine zur vollständigen Desorption des Hydroxylamins ausreichende Menge zugegeben worden ist;
(g) der Ionenaustauschersäule Spülwasser zuführt;
(h) einen aus der Ionenaustauschersäule austretenden Produktstrom auffängt, wenn die Dichte des Austragsstroms über etwa 1,085 g/cm^3 ansteigt, wobei es sich bei dem Produktstrom um einen wäßrigen Strom von im wesentlichen reinem Hydroxylamin, der im wesentlichen keine anionischen Verunreinigungen enthält, handelt;
(i) mit dem Auffangen des Produkts aufhört, wenn die Dichte des Austragsstroms unter etwa 1,075 g/cm^3 sinkt; und
(j) mit der Spülwasserzufuhr zur Ionenaustauschersäule aufhört.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem man die Schritte (a) bis (j) bei einer Säulentemperatur von 10 bis 70°C durchführt.

14. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin nach Anspruch 12, bei dem man die Schritte (a) bis (j) nach dem Aufhören mit der Spülwasserzufuhr in Schritt (j) in einem zyklischen Prozeß wiederholt.

15. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylamin nach Anspruch 14, das man in einer kontinuierlich arbeitenden "Simulated-Moving-Bed"-Ionenaustauschapparatur durchführt.

16. Verfahren nach Anspruch 1 unter Verwendung einer kontinuierlich arbeitenden "Simulated-Moving-Bed"-Ionenaustauschapparatur mit mindestens fünf Ionenaustauschzonen, wobei jede Ionenaustauschersäule mit einem sulfonierten Kationenaustauscherharz beladen ist, bei dem man:
(a) einer ersten Ionenaustauschzone eine wäßrige Einsatzlösung mit einer ersten Konzentration von Hydroxylammoniumionen, Wasserstoffionen, Ammoniumionen, Metallionen und anionischen Verunreinigungen zuführt, wobei man ein mit Hydroxylammoniumionen beladenes sulfoniertes Kationenaustauscherharz erhält;
(b) einer zweiten Ionenaustauschzone mit einem mit Hydroxylammoniumionen beladenen sulfonierten Kationenaustauscherharz Waschwasser zuführt, wobei man einen ersten Ionenaustauschersäulen-Waschwasser-Austragsstrom erhält;
(c) einer dritten Ionenaustauschzone mit einem mit Wasser assoziierten sulfonierten Kationenaustauscherharz eine wäßrige Hydroxylaminlösung zuführt, wobei man einen zweiten Ionenaustauschersäulen-Austragsstrom erhält;
(d) einer vierten Ionenaustauschzone mit einem mit Hydroxylammoniumionen assoziierten sulfonierten Kationenaustauscherharz eine wäßrige Ammoniumhydroxidlösung mit einer Ammoniakkonzentration von mindestens 40% zuführt und einen dritten Ionenaustauschzonen-Austragsstrom auffängt;
(e) einer fünften Ionenaustauschzone Spülwasser zuführt, wobei man einen vierten Ionenaustauschzonen-Austragsstrom erhält; und
(f) den Austragsstrom der vierten Ionenaustauschzone auffängt, wenn die Dichte des Austragsstroms über etwa 1,085 g/cm^3 ansteigt, und mit dem Auffangen des vierten Ionenaustauschzonen-Austragsstroms aufhört, wenn die Dichte des Austragsstroms unter etwa 1,075 g/cm^3 sinkt, wobei man ein wäßriges Hydroxylaminprodukt mit einer zweiten Hydroxylaminkonzentration, die größer als die erste Hydroxylaminkonzentration in der wäßrigen Einsatzlösung ist und im wesentlichen keine anionischen Verunreinigungen enthält, erhält.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 12 oder 16, bei dem man das Hydroxylaminprodukt unter Ver-

wendung eines Anionenaustauscherharzes nachbehandelt.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig 1

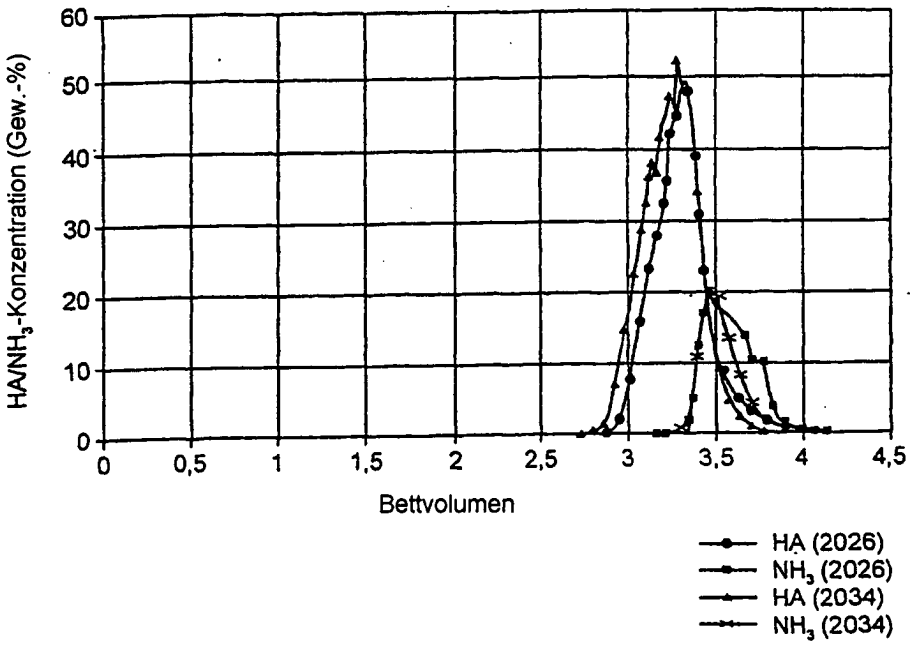


Fig 2

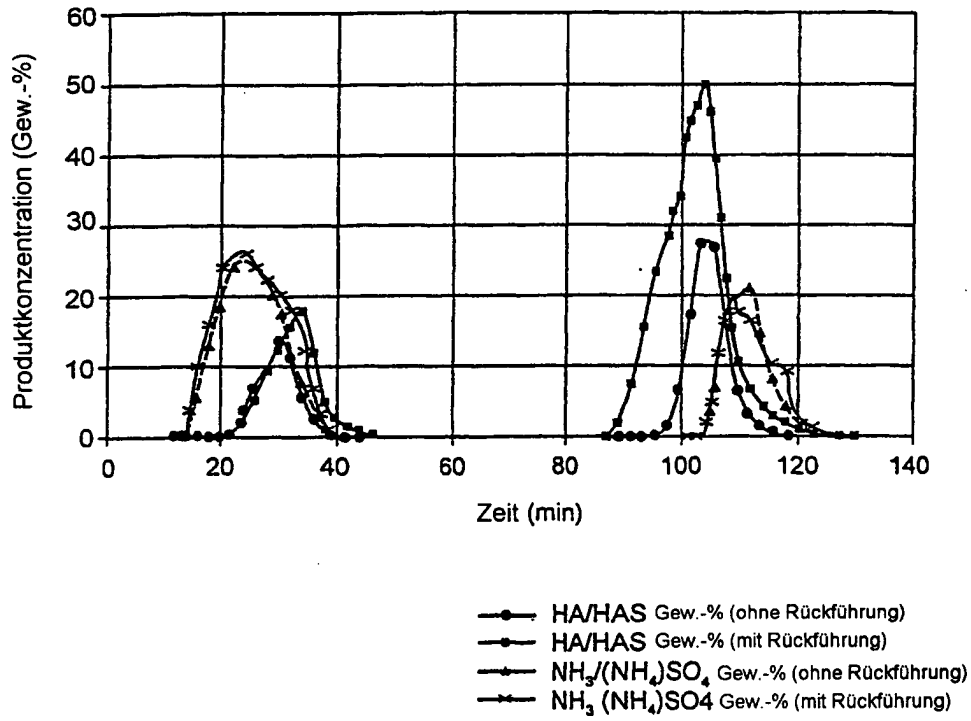

Produktkonzentration (Gew.-%)
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
140
Zeit (min)
HA/HAS Gew.-% (ohne Rückführung)
HA/HAS Gew.-% (mit Rückführung)
NH3/(NH4)SO4 Gew.-% (ohne Rückführung)
NH3 (NH4)SO4 Gew.-% (mit Rückführung)

Fig 3

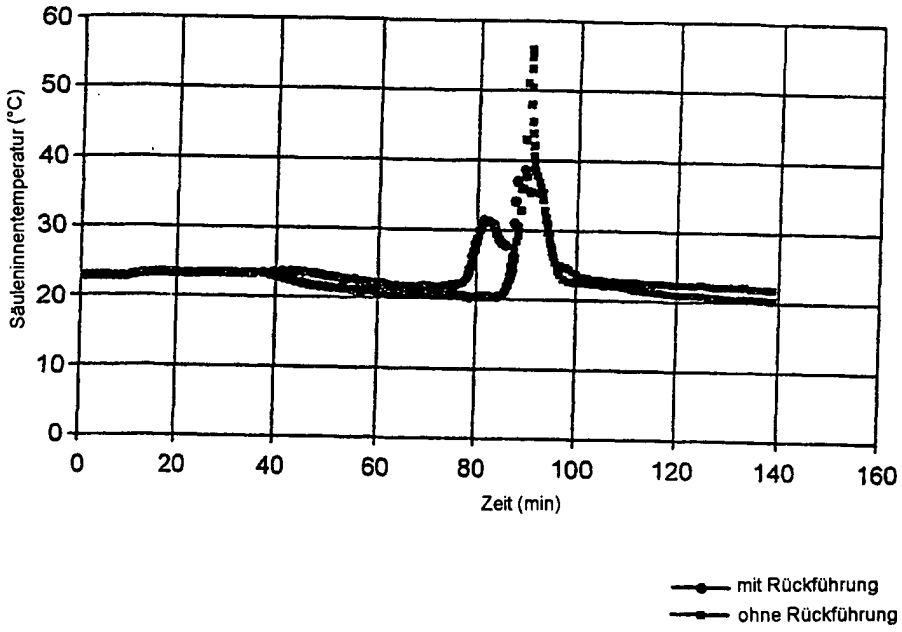

60
50
40
30
20
10
0
Säuleninnentemperatur (°C)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Zeit (min)
mit Rückführung
ohne Rückführung

Fig 4

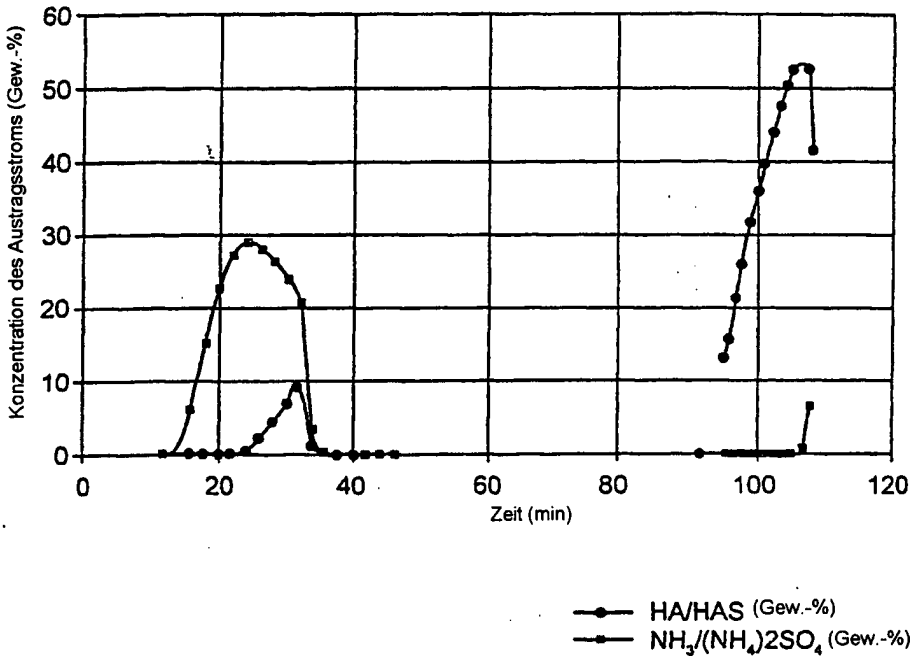
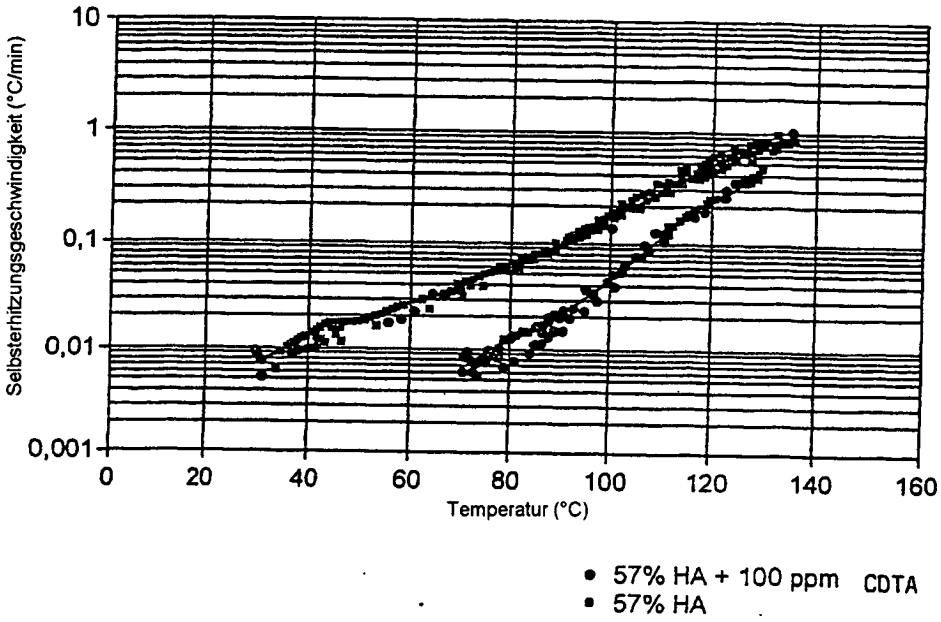

Konzentration des Austragsstroms (Gew.-%)
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
120
Zeit (min)
HA/HAS (Gew.-%)
NH3/(NH4)2SO4 (Gew.-%)

Fig 5


Selbsterhitzungsgeschwindigkeit (°C/min)
10
1
0,1
0,01
0,001
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Temperatur (°C)
• 57% HA + 100 ppm CDTA
• 57% HA