



(19) **UA** (11) **73 627** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 01B 21/14**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2003076526, 12.12.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.08.2005

(30) Приоритет: 14.12.2000 DE 100 62 325.5

(46) Дата публикации: 15.08.2005

(86) Заявка РСТ:
РСТ/EP01/14578, 20011212

(72) Изобретатель:

Бендер Михаэль, DE,
Вильфингер Ханс Йорг, AT,
Шенкель Альберт, DE

(73) Патентовладелец:

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ГИДРОКСИЛАММОНИЯ

(57) Реферат:

Способ непрерывного получения солей гидроксиламмония состоит в каталитическом восстановлении монооксида азота водородом в разбавленном водном растворе минеральной кислоты на нескольких последовательно включенных стадиях реакции. Поток разбавленного водного раствора минеральной кислоты перед подачей на несколько последовательно включенных стадий реакции разделяют по меньшей мере на два частичных потока, первый из частичных потоков подают на первую стадию реакции, второй из частичных

потоков подают на отличающуюся от первой вторую стадию, причем подачей разбавленного водного раствора минеральной кислоты до нескольких последовательно включенных стадий реакции руководят с помощью значения рН этой второй, отличающейся от первой стадии реакции.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **73 627** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01B 21/14**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2003076526, 12.12.2001
(24) Effective date for property rights: 15.08.2005
(30) Priority: 14.12.2000 DE 100 62 325.5
(46) Publication date: 15.08.2005
(86) PCT application:
PCT/EP01/14578, 20011212

(72) Inventor:
Bender Michael, DE,
Wilfinger Hans Jorg, AT,
Schenkel Albert, DE
(73) Proprietor:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE

(54) **a method for continuously producing hydroxylammonium salts**

(57) Abstract:

The invention relates to a method for continuously producing hydroxylammonium salts by catalytically reducing nitrogen monoxide with hydrogen in a diluted aqueous solution of mineral acid in a plurality of series-connected reaction stages. The inventive method is characterized in that the inflow of the diluted aqueous solution of mineral acid is split into at least two partial streams prior to being supplied to the plurality of series-connected reaction stages. A first partial stream is supplied to the first reaction stage. A second partial stream is

supplied to a reaction stage other than the first reaction stage, whereby the inflow of diluted aqueous solution of mineral acid into the plurality of series-connected reaction stages is controlled by the pH value of the reaction stage that is not the first reaction stage.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 8, 15.08.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **73 627** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 01B 21/14**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2003076526, 12.12.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.08.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 14.12.2000 DE 100 62 325.5

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.08.2005

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
РСТ/ЕР01/14578, 20011212

(72) Винахідник(и):

Бендер Міхаель , DE,
Вільфінгер Ханс Йорг, AT,
Шенкель Альберт , DE

(73) Власник(и):

БАСФ АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСІБ БЕЗПЕРЕРВНОГО ОДЕРЖАННЯ СОЛЕЙ ГІДРОКСИЛАМОНІЮ

(57) Реферат:

Спосіб безперервного одержання солей гідроксиламонію полягає у каталітичному відновленні монооксиду азоту воднем у розведеному водному розчині мінеральної кислоти на декількох послідовно включених стадіях реакції. Потік розведеного водного розчину мінеральної кислоти перед подачею на декілька послідовно включених стадій реакції розділяють

щонайменше на два часткових потоки, перший з часткових потоків подають на першу стадію реакції, другий з часткових потоків подають на відмінну від першої іншу стадію, причому подачею розведеного водного розчину мінеральної кислоти до декількох послідовно включених стадій реакції керують за допомогою значення рН цієї іншої, відмінної від першої стадії реакції.

Опис винаходу

Даний винахід стосується способу безперервного одержання солей гідроксиламонію шляхом каталітичного відновлення монооксиду азоту воднем у розведеному водному розчині мінеральної кислоти на декількох послідовно включених стадіях реакції, який відрізняється тим, що потік розведеного водного розчину мінеральної кислоти перед подачею на декілька послідовно включених стадій реакції розділяють щонайменше на два часткових потоки, перший з часткових потоків подають на першу стадію реакції, другий з часткових потоків подають на відмінну від першої іншу стадію, причому подачею розведеного водного розчину мінеральної кислоти до декількох послідовно включених стадій реакції керують за допомогою значення рН цієї іншої, відмінної від першої стадії реакції.

Безперервне одержання солей гідроксиламонію каталітичним відновленням монооксиду азоту воднем у розведеному водному розчині мінеральної кислоти в присутності суспендованого каталізатора з благородного металу є відомим способом і описаний, наприклад, у DE-C-1 177 118. При цьому водний розчин мінеральної кислоти, що містить суспендований каталізатор, пропускається через декілька послідовно включених стадій реакції, на кожну стадію подається суміш з монооксиду азоту і водню і з останньої стадії реакції відводиться розчин солі гідроксиламонію, що містить каталізатор. Недоліком цього способу є утворення небажаних побічних продуктів, таких, як оксид діазоту, азот і солі амонію, що приводить до зниження виходу солі гідроксиламонію і до того ж у випадку високої концентрації оксиду діазоту до вибухонебезпечних сумішей.

Для зниження утворення побічних продуктів в цій реакції в європейському патенті EP-B-0 059 366 пропонується підтримати значення рН на останній стадії менше 2,0 і за допомогою значення рН цієї останньої стадії керувати подачею свіжого водного розчину мінеральної кислоти. В цьому відомому способі незадовільним є схильність вимірюваної величини (значення рН останньої стадії реакції) і керованої величини (подача водного розчину мінеральної кислоти до першої стадії реакції) до осцилювання, що, зокрема, при високих конверсіях монооксиду азоту приводить до зменшення виходу внаслідок утворення побічних продуктів.

Задачею даного винаходу є розробка способу, що забезпечує безперервне одержання солей гідроксиламонію каталітичним відновленням монооксиду азоту воднем у розведеному водному розчині мінеральної кислоти на декількох включених послідовно стадіях реакції технічно простим чином шляхом усунення вищенаведених недоліків. У відповідність з цим був розроблений вищенаведений спосіб. Як правило, водень і монооксид азоту застосовують у молярному співвідношенні від 1,5:1 до 6:1. Особливо гарні результати одержують тоді, коли стежать за тим, щоб на окремих стадіях реакції підтримувалося молярне співвідношення водню до монооксиду азоту від 1,5:1 до 2,5:1, зокрема, 2:1.

Взагалі, як мінеральну кислоту використовують сильні мінеральні кислоти, що не відновлюються, такі, як перхлорна кислота, азотна кислота, сірчана кислота або фосфорна кислота або ж кислі солі, такі, як гідросульфат амонію або ж їх суміші.

Переважаю використовують сірчану кислоту або гідросульфат амонію або їх суміш, зокрема, сірчану кислоту.

Як правило, варто виходити з 4-6 нормальних водних розчинів мінеральної кислоти. Звичайно по стадіях реакції має місце зниження концентрації кислоти.

Взаємодію проводять переважно при підвищеній температурі, переважно при температурі в межах від 30 до 80°C, зокрема, від 40 до 60°C.

Взаємодію можна здійснювати, як правило, у діапазоні тиску від нормального тиску навколишнього середовища до підвищеного тиску, наприклад, підвищеним стосовно тиску навколишнього середовища є тиск в 10МПа, переважно до 5МПа, зокрема, до 3МПа.

Як каталізатори для відновлення монооксиду азоту придатні переважно каталізатори на основі благородних металів, переважно платини, що взагалі наносяться на носій, переважно, на вуглець, зокрема, графіт. Особливо добре виявила себе платина на вуглі, зокрема, на графіті. Каталізатори застосовуються в тонко розподіленій формі у виді суспензії. Переважаю такий каталізатор має вміст платини від 0,2 до 5ваг.%. Каталізатори містять додатково один або кілька елементів п'ятої групи Періодичної системи елементів з атомною вагою більше 31, шостої групи Періодичної системи елементів з атомною вагою більше 31 або сірковмісні сполуки як отруту. Підходящі каталізатори і їх одержання описано, наприклад, в DE-C-1 088 037, DE-C-920 963, DE-C-956 038, DE-C-945 752, EP-0 059 366.

Реакція взаємодії проводиться на декількох послідовних включених стадіях. Як правило, використовують від 2 до 10, переважно від 4 до 8 стадій реакції. Переважаю стадії зв'язані одна з одною з можливістю сполучення.

Доцільним чином до стадій реакції підводять водний розчин мінеральної кислоти, що містить суспендований каталізатор.

Потік розведеного водного розчину мінеральної кислоти перед підведенням до послідовно включених стадій реакції розділяють щонайменше на два, на три або на чотири часткових потоки, переважно на два.

Відповідно до винаходу перший частковий потік підводять до першої стадії реакції і другий частковий потік підводять до іншої стадії реакції, відмінної від першої стадії реакції, переважно, останньої стадії реакції.

Якщо використовують два часткових потоки, то співвідношення об'ємів потоків першого з приведених часткових потоків до другого з часткових потоків становить від 100:1 до 5:1, переважно, від 20:1 до 10:1.

Перший з часткових потоків протікає послідовно через окремі стадії реакції, причому вміст солі гідроксиламонію з витратою кислоти постійно підвищується.

З останньої стадії реакції відбирається реакційна суміш у тій мері, в якій до стадій реакції підводиться розведений водний розчин мінеральної кислоти.

Стадії реакції навантажують окремо сумішшю з монооксиду азоту і водню, збирають гази, що утворюються і відходять, і подають їх, переважно після видалення побічних продуктів і добавки монооксиду азоту, на стадії реакції, переважно першу стадію реакції.

Відповідно до винаходу подачею розведеного водного розчину мінеральної кислоти керують на декількох послідовно включених стадіях реакції за допомогою значення рН тієї стадії реакції, на яку подають другий частковий потік. Вимірювання значення рН може здійснюватися безупинно відомим чином, наприклад, за допомогою наявних у продажі електродів або періодично, наприклад, рН-папір або рН-вимірювальні палички.

Таке значення рН повинне бути меншим, ніж 2, переважно повинно лежати в діапазоні від 0,9 до 1,8. Якщо як мінеральну кислоту використовують сірчану кислоту, значення рН лежить особливо переважно в діапазоні від 1,0 до 1,5.

Керування згаданими значеннями рН може здійснюватися регулюванням часткових потоків технічно простим чином. В одній з переважних форм виконання перший частковий потік підтримують постійним і регулюють згадане значення рН за допомогою другого часткового потоку.

Солі гідроксиламонію, одержані способом винаходу, придатні для одержання циклогексаноноксиму, вихідної сполуки для одержання капролактаму.

Формула винаходу

1. Спосіб безперервного одержання солей гідроксиламонію шляхом каталітичного відновлення монооксиду азоту воднем у розведеному водному розчині мінеральної кислоти на декількох послідовно включених стадіях реакції, який відрізняється тим, що потік розведеного водного розчину мінеральної кислоти перед подачею на декілька послідовно включених стадій реакції розділяють щонайменше на два часткових потоки, перший з часткових потоків подають на першу стадію реакції, другий з часткових потоків подають на відмінну від першої іншу стадію, причому подачею розведеного водного розчину мінеральної кислоти до декількох послідовно включених стадій реакції керують за допомогою значення рН цієї іншої, відмінної від першої стадії реакції.

2. Спосіб за п. 1, в якому другий з часткових потоків подають на останню стадію реакції послідовно включених стадій.

3. Спосіб за пп. 1 або 2, в якому на стадії реакції, до якої підводять другий з часткових потоків, підтримують значення рН менше 2.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому як мінеральну кислоту використовують сірчану кислоту.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, в якому як мінеральну кислоту використовують сірчану кислоту, другий з часткових потоків подають на останню стадію реакції послідовно включених стадій і на цій стадії підтримують значення рН у межах від 1,0 до 1,5.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 8, 15.08.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.