



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 058**

51 Int. Cl.:
C01B 21/14 (2006.01)
B01D 3/16 (2006.01)
B01J 19/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02745423 .0**
86 Fecha de presentación : **02.07.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1406832**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2004**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de una disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales.**

30 Prioridad: **04.07.2001 DE 101 31 787**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Wostbrock, Karl-Heinz;**
Thiel, Joachim;
Krüger, Heinz;
Ströter, Eckhard;
Weber, Markus;
Gerber, Bernd;
Rumpf, Bernd;
Sachweh, Bernd y
Kerth, Steffen

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la elaboración de una disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales.

5 La presente invención está relacionada con un procedimiento para la elaboración de una disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales por destilación de una disolución acuosa de una sal de hidroxilamonio y una base en una columna de platos con por lo menos dos platos mecánicos, caracterizado porque los cuerpos de relleno se encuentran por encima de por lo menos un plato de la columna de platos a lo largo de la sección transversal de la columna.

10 Las disoluciones acuosas de hidroxilamina de alta pureza, concentradas, se emplean entre otros en la industria electrónica, por ejemplo en cooperación con otras sustancias para la limpieza de platinos o células de silicio. Para el empleo en la industria electrónica se exigen habitualmente concentraciones de las impurezas, particularmente de iones metálicos, muy por debajo de 1 ppm, llamada mercancía de "grado electrónico". En este caso aumentan constantemente los requisitos de pureza de las disoluciones acuosas de hidroxilamina.

15 La hidroxilamina se elabora industrialmente como sal de hidroxilamonio, habitualmente como sulfato de hidroxilamonio. Para la elaboración de disoluciones acuosas de hidroxilamina libres de sales se mezcla una disolución acuosa de una sal de hidroxilamonio con una base y se separa una disolución acuosa de hidroxilamina de la mezcla habitualmente mediante destilación, por ejemplo conforme a las US-A-5,472,679, WO 97/22551, WO 98/57886, DE 20 1954775.8, WO 99/07637.

La destilación de disoluciones acuosas que contienen hidroxilamina, incluso a escala de laboratorio, se califica como una operación especialmente peligrosa: véase Roth-Weller: Reacciones Químicas Peligrosas, Información sobre la Sustancia Hidroxilamina, Página 3, 1984, 2, Editorial Ecomed.

25 Conforme a esto, la mencionada destilación requiere un alto coste técnico y una gran demanda de tiempo.

Las disoluciones acuosas de hidroxilamina contienen además, a pesar de la destilación, impurezas de la elaboración, como sulfato sódico u otros compuestos metálicos en grandes concentraciones no deseadas.

30 La presente invención toma por eso por base el objetivo de facilitar un procedimiento para la elaboración de disoluciones acuosas de hidroxilamina libres de sales por destilación, en la que se obtengan las disoluciones acuosas de hidroxilamina con menos impurezas sin aumento del coste técnico, de la demanda de tiempos o de un riesgo de seguridad.

35 El procedimiento definido inicialmente se encontró conforme a esto.

En el procedimiento conforme a la invención se introduce una disolución acuosa de una sal de hidroxilamonio y una base. La disolución puede contener otras sustancias, que no afecten negativamente al procedimiento conforme a la invención, como hidroxilamina, o estabilizador, como la ciclohexanodiamina del ácido 1,2-trans-(N,N,N',N'-tetracético) o sus sales, por ejemplo sales sódicas o de amonio, o los estabilizadores descritos en la WO 97/22551.

40 Como sales de hidroxilamonio entran en consideración sales de ácidos orgánicos, como los ácidos fórmico y acético, y preferentemente las sales de ácidos inorgánicos, como los ácidos sulfúrico, fosfórico y clorhídrico, o mezclas de estas sales.

45 Estas sales de hidroxilamonio así como su elaboración se conocen realmente.

50 Para la elaboración de la disolución de una sal de hidroxilamonio y una base se pueden emplear las sales de hidroxilamonio favorablemente como disolución acuosa con un contenido en sal de hidroxilamonio del 1 al 50, particularmente del 25 al 38% en peso.

55 Como base entran en consideración los óxidos o hidróxidos de los metales alcalinos, como los hidróxidos de litio, sódico y potásico; de los metales alcalino-térreos, como los hidróxidos cálcico, de estroncio y de bario; el amoníaco; las aminas, como las mono-, di- o triaminas (por ejemplo, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, mono-), di- o trialcanolaminas, como la dietanolamina, y aminas cíclicas, como la pirrolidina o piperidinaa, así como mezclas de estas bases.

60 La base puede usarse favorablemente como disolución acuosa, preferentemente en una concentración de 1 a 30, particularmente de 8 a 14 moles de funcionalidad básica por litro.

La cantidad de base debería seleccionarse de forma que la sal de hidroxilamonio se transforma completamente o al menos en su mayor parte en hidroxilamina libre. Esto puede realizarse de forma continua o discontinua y a temperaturas en la zona de aproximadamente 10°C a 120°C.

65 La disolución acuosa de una sal de hidroxilamonio y una base utilizada en el procedimiento conforme a la invención debería presentar un contenido en hidroxilamina del 2 al 25, preferentemente del 8 al 12% en peso.

ES 2 268 058 T3

La elaboración de la disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales se lleva a cabo, acorde a la invención, por destilación en una columna de platos con por lo menos 10 platos reales.

La columna debería presentar favorablemente un número de platos reales en el intervalo de 10 a 80. Como platos entran en consideración los platos de flujo transversal como los platos de tamiz, de válvulas, de campana y acanalados o platos de flujo dual, preferentemente los platos de tamiz. Las distancias entre los platos deberían hallarse en el intervalo de 200 a 900 mm, preferentemente de 300 a 600 mm.

La columna y los platos se pueden fabricar de materiales no metálicos, como cristal, cerámica y plásticos. De esta forma se imposibilita la descomposición iniciada por los iones metálicos. Sorprendentemente se ha demostrado, sin embargo, que la columna también se puede fabricar a partir de materiales metálicos especiales, como platino, plata o zirconio, sin que se observe una descomposición significativamente mayor de la hidroxilamina.

La proporción de reflujo en la zona de rectificación puede regularizarse favorablemente de forma que se sitúe en el intervalo de 0,2 a 2.

Acorde a la presente invención hay por encima de por lo menos un plato de la columna de platos a lo largo de la sección transversal de la columna cuerpos clásicos de relleno como anillos Raschig, anillos Pall, sillares, cuerpos de relleno modernos de alto rendimiento como los anillos Hiflow (Empresa Rauschert (Steinwiesen, Alemania)), superanillos -Raschig (Empresa Raschig (Ludwigshafen, Alemania)), mini-anillos Cascade (Empresa Koch-Glitsch (Wichita, USA)), anillos IMTP (Empresa Norton (Akron, USA) o anillos Nutter (Empresa Sulzer Chemtech (Wintherthur, Suecia)) o empaquetamientos estructurados como Mellapak, Mellapak Plus o empaquetamiento textil, preferentemente cuerpos de relleno modernos de alto rendimiento.

Los cuerpos de relleno deberían ser inertes frente a la disolución a destilar, por ejemplo, materiales de plástico o metálicas especiales preferentemente de plásticos perfluorados (por ejemplo: TFM, PFA, Teflon).

La altura de llenado de los cuerpos de relleno entre los platos debería ascender a entre 50 y 300 mm, preferentemente de 100 mm a 200 mm. La distancia entre la carga de cuerpos de relleno y el plato, por encima del cual está instalada la carga de cuerpos de relleno, se halla entre 0 y 600 mm, preferentemente de 100 mm a 300 mm. La distancia entre la carga de cuerpos de relleno y el plato, por debajo del cual está instalada la carga de cuerpos de relleno asciende a de 0 a 300 mm, preferentemente de 30 a 100 mm.

La presión en la columna de platos asciende generalmente a de 5 a 200 kPa (0,05 a 2 bar), preferentemente de 10 a 110 kPa (0,1 a 1,1 bar). Prefiriéndose especialmente operar la columna de platos a una presión en el intervalo de 50 a 110 kPa (0,5 a 1,1 bar) y particularmente a presión normal. La presión se refiere en este caso a la presión en la cabeza de la columna de platos.

Las temperaturas dominantes en la columna de platos dependen de la presión, a la que opera la columna de platos. Se hallan generalmente en el intervalo de 30 a 130°C, preferentemente de 80 a 130°C.

La energía necesaria para la destilación puede obtenerse favorablemente mediante la introducción de vapor de agua en el calderín. La temperatura del vapor de agua introducido debería encontrarse en este caso generalmente en el intervalo de 80 a 180°C, preferentemente en el intervalo de 80 a 140°C.

La disolución acuosa de una sal de hidroxilamonio y un base utilizada en el procedimiento conforme a la invención puede realizarse en la cabeza de la columna de platos, en uno de los platos superiores o favorablemente en uno de los platos medios. En caso necesario puede instalarse sobre el plato de alimentación incluso un dispositivo para la separación de las gotitas acompañantes, por ejemplo un Demister.

En el procedimiento conforme a la invención se obtiene como producto de cola una disolución acuosa que contiene una sal del anión de la sal de hidroxilamonio y del catión de la base.

En un modo de ejecución preferido se puede emplear como columna de platos una columna de extracción lateral.

En este caso entra en consideración una extracción de la disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales por la extracción lateral. Por la cabeza de la columna se obtiene man entonces generalmente agua.

La disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales obtenida acorde a la invención presenta generalmente un contenido en hidroxilamina de 10 a 200, preferentemente de 80 a 120 g/litro.

La disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales obtenida según el procedimiento conforme a la invención presenta una mayor pureza que una disolución obtenida acorde a procedimientos conocidos de destilación. Además, el tiempo de permanencia de la mezcla de destilación en la columna es menor y, con ello, la carga térmica es menor que en el caso de los procedimientos conocidos. Además se aumenta la capacidad de la columna para el mismo tamaño de columna y la misma retención de la columna. En el caso de que la columna contenga un Demister, éste se descarga por un procedimiento conocido.

ES 2 268 058 T3

La disolución de hidroxilamina obtenida puede reconcentrarse en caso deseado en una columna de destilación. Puede resultar favorable añadir un estabilizador antes de la destilación. La disolución de hidroxilamina se puede alimentar favorablemente a una altura de aproximadamente un tercio del número teórico de platos de la columna de destilación. Se obtiene por la cabeza agua considerablemente libre de hidroxilamina y en el calderín una disolución de hidroxilamina, cuya concentración es función de las condiciones de destilación.

Generalmente se opera en la columna de destilación con una presión en el intervalo de 1 a 200 kPa (0,01 a 2 bar), preferentemente de 5 a 120 kPa (0,05 a 1,2 bar), prefiriéndose especialmente de 30 a 110 kPa (0,3 a 1,1 bar), refiriéndose la presión en cada caso a la presión en la cabeza de la columna. Cuanto más alto se deba reconcentrar la hidroxilamina, con tanto más cuidado (baja presión y bajo temperatura) tiene que destilarse. La destilación puede realizarse de forma continua o discontinua.

Las temperaturas dominantes en la columna de platos dependen de la presión, a la que opera la columna de platos. Se hallan generalmente en el intervalo de 10 a 160°C, preferentemente de 60 a 120°C.

El agua y/o el vapor sustraídos por la cabeza de la columna de destilación pueden introducirse de nuevo directamente o tras compresión o sobrecalentamiento como vapor de agotamiento en el calderín de la columna utilizada en el procedimiento conforme a la invención o como agua de desecho del tratamiento de agua de desecho.

En caso necesario puede instalarse sobre el plato de alimentación un dispositivo para la separación de las gotitas acompañantes, por ejemplo un Demister.

Como columna de destilación se pueden emplear de forma conocida columnas comunes. Favorablemente se puede usar como columna de destilación una columna de platos con por lo menos dos platos.

La columna debería presentar favorablemente un número de platos reales en el intervalo de 4 a 60. Como platos entran en consideración los platos de flujo transversal como los platos de tamiz, de válvulas, de campana y acanalados o platos de flujo dual, preferentemente los platos de tamiz. Las distancias entre los platos deberían hallarse en el intervalo de 200 a 900 mm, preferentemente de 300 a 600 mm.

La columna y los platos se pueden fabricar de materiales no metálicos, como cristal, cerámica y plásticos. De esta forma se imposibilita la descomposición iniciada por los iones metálicos. Sorprendentemente se ha demostrado, sin embargo, que la columna también se puede fabricar a partir de materiales metálicos especiales, como platino, plata o zirconio, sin que se observe una descomposición significativamente mayor de la hidroxilamina.

Se utiliza favorablemente un evaporador de película descendente para el calentamiento del calderín de la columna, pudiéndose emplear naturalmente también otros calentadores comunes de calderón, como el evaporador de circulación forzada Naturoder, intercambiadores planos de calor.

La proporción de reflujo en la zona de rectificación puede regularizarse favorablemente de forma que se sitúe en el intervalo de 0,2 a 2.

Acorde a la presente invención hay por encima de por lo menos un plato de la columna de platos a lo largo de la sección transversal de la columna cuerpos clásicos de relleno como anillos Raschig, anillos Pall, sillares, cuerpos de relleno modernos de alto rendimiento como los anillos Hiflow (Empresa Rauschert (Steinwiesen, Alemania)), super-anillos -Raschig (Empresa Raschig (Ludwigshafen, Alemania)), mini-anillos Cascade (Empresa Koch-Glitsch (Winthertur, USA)), anillos IMTP (Empresa Norton (Akron, USA)) o anillos Nutter (Empresa Sulzer Chemtech (Winthertur, Suecia)) o empaquetamientos estructurados como Mellapak, Mellapak Plus o empaquetamiento textil, preferentemente cuerpos de relleno modernos de alto rendimiento.

Los cuerpos de relleno deberían ser inertes frente a la disolución a destilar, por ejemplo, materiales de plástico o metálicas especiales preferentemente de plásticos perfluorados (por ejemplo: TFM, PFA, Teflon).

La altura de llenado de los cuerpos de relleno entre los platos debería ascender a entre 50 y 300 mm, preferentemente de 100 mm a 200 mm. La distancia entre la carga de cuerpos de relleno y el plato, por encima del cual está instalada la carga de cuerpos de relleno, se halla entre 0 y 600 mm, preferentemente de 100 mm a 300 mm. La distancia entre la carga de cuerpos de relleno y el plato, por debajo del cual está instalada la carga de cuerpos de relleno asciende a de 0 a 300 mm, preferentemente de 30 a 100 mm.

La disolución acuosa reconcentrada de hidroxilamina, que presenta preferentemente un contenido en hidroxilamina en el intervalo del 20 al 60% en peso, se obtiene generalmente como producto de cola.

Ejemplo comparativo 1

En una columna de platos con 60 platos, un diámetro de 1,5 m y un Demister Kimre (Demister textil monofilamento desarrollado en dos etapas, donde la primera etapa opera en estado fluido) por encima del plato 30 (contados desde abajo) se introdujeron en el plato 30 2,5 t/h de una disolución al 8% en peso de hidroxilamina (base libre), con 17,5 ppm en peso de sulfato sódico y al 1% en peso de hidróxido sódico en agua.

ES 2 268 058 T3

Por la cabeza se extrajeron 5,5 t/h de agua con una impureza de 1000 ppm en peso de hidroxilamina para una cantidad de reflujo de 2,2 t/h y una adición de 10 kg/h de estabilizador.

5 Por la extracción lateral del plato 31 se extrajeron 2,2 t/h de una disolución al 8,9% en peso de hidroxilamina en agua con una impureza de 10 ppm en peso de Na^+ (como sulfato o hidróxido).

Por el calderín se introdujeron 7,6 t/h de vapor (1,5 bar) y se extrajeron 2,5 t/h de una disolución de sulfato sódico e hidróxido sódico residuales en agua con una impureza de 3000 ppm en peso de hidroxilamina.

10 La caída de presión a lo largo de la la columna fue de 230 mbar.

El tamaño de gota por encima del Demister fue de aproximadamente $50\ \mu\text{m}$.

Ejemplo 1

15 Se procedió como en el Ejemplo comparativo 1 con la excepción de que en cada caso había sobre los platos una carga de anillos Hiflow 38/1 de 150 mm de altura (Empresa Rauschert, Steinwiesen, Alemania).

20 El producto de cabeza contenía sólo 800 ppm en peso de hidroxilamina como impureza.

El producto obtenido en la extracción lateral contenía sólo 2 ppm de Na^+ (como sulfato o hidróxido) como impureza.

25 El producto de cola contenía sólo 1500 ppm en peso de hidroxilamina como impureza.

La caída de presión a lo largo de la la columna fue de 240 mbar.

El tamaño de gota por encima del Demister fue de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$.

30 Ejemplo 2

Se procedió como en el Ejemplo 1 con la excepción de que se introdujo una cantidad de 3,5 t/h.

35 Por la cabeza se extrajo una cantidad de 7,7 t/h agua con un contenido en impurezas de 800 ppm en peso de hidroxilamina para una cantidad de reflujo de 3,1 t/h y una adición de 14 kg/h de estabilizador.

A través de una extracción lateral en el plato 31 se extrajeron 3,1 t/h de una disolución al 8,9% en peso de hidroxilamina en agua con una impureza de 2 ppm en peso de Na^+ (como sulfato o hidróxido).

40 Por el calderín se introdujeron 10,7 t/h de vapor (1,5 bar) y se extrajeron 3,5 t/h de una disolución de sulfato sódico e hidróxido sódico residuales en agua con una impureza de 1500 ppm en peso de hidroxilamina.

La caída de presión a lo largo de la la columna fue de 350 mbar.

45 El tamaño de gota por encima del Demister fue de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$.

Ejemplo comparativo 2

50 Se procedió como en el Ejemplo 2 con la excepción de que no había sobre los platos de la columna ninguna carga de cuerpos de relleno.

Bajo las altas condiciones de carga del Ejemplo 2 no se logró ninguna separación significativa.

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la elaboración de una disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales por destilación de una disolución acuosa de una sal de hidroxilamonio y una base en una columna de platos con por lo menos un plato mecánico, **caracterizado** porque el cuerpo de relleno o empaquetamiento estructurado se encuentra por encima de por lo menos un plato de la columna de platos a lo largo de la sección transversal de la columna.
- 10 2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, presentando la columna de platos de 10 a 80 platos reales.
- 10 3. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1 ó 2, empleándose cuerpos de relleno clásicos, cuerpos de relleno de alto rendimiento o empaquetamientos estructurados como cuerpos de relleno.
- 15 4. Procedimiento acorde a las Reivindicaciones 1 a 3, estando la temperatura en la columna de platos comprendida en el intervalo de 80°C a 130°C.
- 15 5. Procedimiento acorde a las Reivindicaciones 1 a 4, obteniéndose como producto de cola una disolución acuosa que contiene una sal del anión de la sal de hidroxilamonio y del catión de la base.
- 20 6. Procedimiento acorde a las Reivindicaciones 1 a 5, siendo la columna de platos una columna de extracción lateral.
- 20 7. Procedimiento acorde a la Reivindicación 6, obteniéndose la disolución acuosa de hidroxilamina libre de sales en la extracción lateral.
- 25 8. Procedimiento acorde a la Reivindicación 6 ó 7, obteniéndose agua como producto de cabeza.

30

35

40

45

50

55

60

65