

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68906

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.XII.1968 (P 130 571)

Pierwszeństwo: 14.XII.1967 Holandia

Opublikowano: 15.II.1974

Kl. 12i,21/14

MKP C01b 21/14

Współtwórcy wynalazku: Pieter Mars, Coenraad Jacob Duyverman,
Martin Johann Gorgels

Właściciel patentu: Stamicarbon N. V., Heerlen (Holandia)

Sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy przez redukcję kwasu azotowego wodorem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy przez redukcję kwasu azotowego wodorem w kwaśnym roztworze wodnym za pomocą katalizatora, zawierającego co najmniej jeden metal z grupy platynowców.

Wiadomo, że w podobny sposób można wytwarzać sole hydroksyloaminy przez redukcję tlenku azotu lub kwasu azotowego. Sposoby te mają jednak między innymi tę wadę, że otrzymane związki o żądanym stopniu czystości są droższe od kwasu azotowego, stosowanie tlenku azotu stwarza trudności technologiczne, a kwas azotowy jest związkiem nie-trwałym. Z tych też względów pożądane jest stosowanie jako surowca w tym procesie kwasu azotowego. Wadą prowadzenia procesu z zastosowaniem kwasu azotowego jest jednak to, że proces ten przebiega z dość niską wydajnością, liczoną w odniesieniu do ilości azotanu hydroksyloaminy, uzyskanej z jednostki wagowej metalu szlachetnego zawartego w katalizatorze. Czynnikiem wpływającym na wydajność jest środowisko, w którym prowadzi się redukcję, przy czym korzystnie stosuje się środowisko zbuforowane w ten sposób, że do roztworu wyjściowego, zawierającego azotany, dodaje się mieszaninę składającą się z kwasu grupy kwasu fosforowego i/lub siarkowego oraz soli rozpuszczalnej, wywodzącej się z tych kwasów. Jako katalizator stosuje się zwłaszcza pallad.

W znanych publikacjach podaje się, że stosując tlenek azotu i katalizator platynowy możliwe jest

2

uzyskanie podwyższonej wydajności, będącej wynikiem zwiększonej selektywności, jeżeli redukcję prowadzi się w obecności jednego lub kilku pierwiastków, takich jak S, Se, Te, As, Sb, Bi, Pb lub Hg, których zastosowanie nie wpływa wcale lub wpływa w nieznacznym stopniu ujemnie na aktywność katalizatora. Stwierdzono jednak, że obecność takich pierwiastków jak As, Sb, Bi, Pb lub Hg wpływa wprawdzie tylko w ograniczony sposób na selektywność procesu wytwarzania soli hydroksyloaminy z kwasu azotowego (znajdującego się jak wiadomo w innym stopniu utleniania niż tlenek azotu), jednak z drugiej takie pierwiastki jak S, Se i Te powodują spadek aktywności.

Z szwajcarskiego opisu patentowego nr 339 912 znany jest sposób wytwarzania hydroksyloaminy przez katalityczną redukcję kwasu azotowego wodorem w obecności katalizatora uwodorniania, przy czym w celu zahamowania ubocznej reakcji prowadzącej do powstawania amoniaku, w mieszaninie reakcyjnej utrzymuje się ilość miedzi powodującą zmniejszenia aktywności katalizatora.

W sposobie według wynalazku redukcję jonów azotanowych wodorem w środowisku kwaśnym prowadzi się również przy użyciu katalizatora zawierającego metal z grupy platynowców, przy czym do katalizatora wprowadza się jeden lub kilka pierwiastków z grup 1b, 2b, 3a lub 4a okresowego układu pierwiastków, za wyjątkiem miedzi, rtęci i ołowiu (okresowy układ pierwiastków według „Hand-

book of Chemistry and Physics", wydanie 44, str. 448 i 449, tablica 1), które wpływają w nieznacznym stopniu lub nie wpływają wcale na selektywność katalizatora. Pierwiastki te wprowadza się do układu katalitycznego w postaci związków. Stwierdzono, że dodatek wymienionych pierwiastków wpływa znacznie na zwiększenie wydajności hydroksyloaminy z jednostki katalizatora.

Pierwiastki z wymienionych grup układu okresowego nie powodują wprawdzie spadku selektywności reakcji, ale twierdzenia tego nie można jednak traktować jako ogólnego zjawiska. Istnieją bowiem pierwiastki, które dodane do układu reakcyjnego prowadzą do zwiększenia aktywności katalizatora. Wzrost aktywności związany jest jednak ze spadkiem selektywności, wskutek czego tworzy się daleko więcej amoniaku. Przykład takich pierwiastków stanowi molibden, rod i ruten. Ze względu na selektywność, stosowanie palladu jako katalizatora w procesie wytwarzania soli hydroksyloaminy z kwasu azotowego jest w porównaniu ze stosowaniem innych metali grupy platynowców szczególnie korzystne.

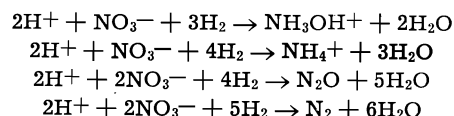
Stosowane w sposobie według wynalazku pierwiastki grup 1b, 2b, 3a lub 4a mogą występować w układzie reakcyjnym jako czyste pierwiastki, jako związki i jako kombinacje lub mieszaniny związków. Pod pojęciem związku należy rozumieć tlenek lub sól, w której pierwiastek ten stanowi kation i/lub anion, na przykład azotany, fosforany, siarczany, halogenki, octany, cyniany, arseniany, itp. lub też związek kompleksowy. Pierwiastki mogą być naniesione na cząsteczki katalizatora i/lub być obecne w środowisku reakcyjnym. Wpływ pierwiastków na wzrost aktywności katalizatora można przedstawić w postaci następującego malejącego szeregu: Ge, Cd, In, Sn > Ga, Ag > As, Tl > Au. Sposób według wynalazku dotyczy zwłaszcza zastosowania jednego lub kilku pierwiastków okresu IV i/lub V grup 1b, 2b, 3a lub 4a okresowego układu pierwiastków (patrz okresy układu „Handbook of Chemistry and Physics” — 44 wydanie str. 444—445, tablica 2).

Ilość aktywatora, niezbędna dla uzyskania maksymalnej aktywności katalizatora jest zależna od danego pierwiastka. Ponieważ jednak na aktywność katalizatora może mieć również wpływ środowisko reakcji, przeto absolutna granica ilości dodawanego aktywatora jest trudna do określenia. Mała ilość aktywatora w stosunku do ilości katalizatora powoduje już znaczne zmiany w jego aktywności. W przypadku katalizatora palladowego wystarcza dodatek aktywnego pierwiastka w ilości nieznaczej w przeliczeniu na ilość palladu. Jako praktyczne granice dla takich pierwiastków jak german i ind uważa się dodatek w wysokości 0,2—5% molowych, dla miedzi 1—10% molowych, natomiast dla srebra 5—20% molowych.

Sposób według wynalazku objaśniono za pomocą niżej przytoczonych przykładów. We wszystkich przykładach jako reaktor stosuje się naczynie szklane o pojemności 250 ml, zaopatrzone w mieszkadło, doprowadzenie gazu i urządzenie służące do wprowadzania substratów, wykluczające kontakt zawartości reaktora z otoczeniem. Wlot gazu jest połą-

czony za pomocą kapilary ze źródłem wodoru znajdującym się pod stałym ciśnieniem. W czasie doświadczeń reaktor izoluje się od otoczenia. Katalizator, najczęściej 5% wagowych palladu osadzonego na węglu aktywnym, traktuje się w reaktorze przez kilka godzin strumieniem wodoru, następnie do reaktora wprowadza się 100 ml kwaśnego roztworu wodnego, zawierającego redukowane związki, po czym reaktor zamyka się szczelnie i uruchamia mieszkadło. Związek, którego wpływ na wzrost aktywności jest badany, można wprowadzać do reaktora za pomocą odpowiedniego urządzenia przed lub po rozpoczęciu reakcji, przy czym związek ten rozpuszcza się uprzednio w niewielkiej ilości odpowiedniego roztworu buforowego. Podczas reakcji mierzy się ilość pobranego przez układ wodoru. Pomiaru dokonuje się manometrem cieczowym włączonym przez kapilarę. Regularnie kontroluje się ilość wytworzonej hydroksyloaminy i amoniaku będącymi głównymi produktami tworzącymi się w wyniku reakcji. Temperatura pomiaru wynosi 25°C.

Występujące w procesie reakcji redukcje kwasu azotowego na palladzie równania brutto przedstawiają się następująco:



Selektywność definiuje się jako:

$$\frac{g - \text{jon } \text{NH}_3\text{OH}^+}{g - \text{jon } \text{NO}_3^-} \times \frac{\text{wytworzony}}{\text{zredukowany}} \times 100$$

W roztworze buforowym zawierającym dwuwodorfosforan i kwas fosforowy (pH 1,5—2), przy zachowaniu uprzednio wymienionych warunków, selektywność wynosi 85—90%.

Z przeprowadzonych prób wynika, że wymienione pierwiastki mogą podwyższać szybkość redukcji NO_3^- bez obniżania selektywności. Wzrost aktywności uwarunkowany jest w daleko idącym stopniu dodawanym pierwiastkiem, co wykazano w przykładach I—III, a zwłaszcza w doświadczeniach 1, 3, 4 i 6 przykładu I, i doświadczeniach 9, 10 i 11 przykładu III. Stwierdzono, że dodatek większych ilości tego samego pierwiastka powoduje wzrost aktywności z tym jednak zastrzeżeniem, że dodatek wyższy od optymalnej ilości powoduje minimalny wzrost względnie nie powoduje dalszego wzrostu aktywności (patrz przykład VI). Optymalna ilość pierwiastka jest uwarunkowana równocześnie ilością stosowanego w reakcji katalizatora, co wynika z przykładu VII. Środowisko reakcji może wywierać pewien wpływ na współczynnik wzrostu aktywności. Współczynnik ten definiuje się jako:

$$\text{współczynnik wzrostu aktywności} = \frac{\text{aktywność po dodaniu aktywatora}}{\text{aktywność przed dodaniem aktywatora}}$$

Dla kadmu wykazano to w przykładach I i III i porównawczo w przykładzie IV. W przypadku germanu współczynnik ten jest niezależny, względ-

nie zależny w nieznacznym stopniu, od środowiska reakcji, co uwiadamia porównanie danych zawartych w przykładach I i VI.

Pierwiastki wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej przeważnie w postaci roztworu, zawierającego pierwiastek w postaci odpowiedniego związku (wocny roztwór, roztwór buforowany). W zasadzie możliwy jest również inny sposób wprowadzania dodatku. Na przykład, jak to szczegółowo opisano w przykładzie X, przed wprowadzeniem katalizatora do cieczy reakcyjnej, nasycy się go wolnym roztworem dwutlenku germanu, a następnie suszy. Również tą metodą uzyskuje się wysoką aktywność w porównaniu z aktywnością katalizatora nieaktywowanego.

Przytoczone w przykładach aktywności są wyrażone w ml H_2 /1 g katalizatora/1 godzinę, w warunkach normalnej temperatury i ciśnienia. Objętość ta, będąca miarą aktywności, jest oznaczona w zależności od sposobu prowadzenia doświadczenia. Regularnie pobiera się również próbki z reaktora, w celu oznaczenia zawartości wytworzonej hydroksyloaminy i określenia selektywności procesu, a także porównania zachowania się różnych aktywatorów. Ponieważ różne aktywatory nie mają wpływu, względnie wywierają minimalny wpływ na selektywność procesu, ilość przyłączonego wodoru stanowi bezpośrednią miarę wytworzonej hydroksyloaminy.

Jakkolwiek doświadczenia prowadzone były w temperaturze $25^{\circ}C$ i przy ciśnieniu atmosferycznym, nie oznacza to wcale, że wymienione pierwiastki tylko w tej temperaturze względnie zbliżonej temperaturze wpływają na wzrost aktywności.

Jak to wykazano w przykładzie VIII, powodują one również zwiększenie aktywności w podwyższonej temperaturze i podwyższonym ciśnieniu.

Stopień kwasowości układu reakcyjnego wywiera duży wpływ na prędkość reakcji. Tym też można wytłumaczyć w znacznej mierze różnice poziomu aktywności występujące w poszczególnych tabelach. Z drugiej strony, na prędkość reakcji wpływa również, przy zachowaniu tego samego stopnia kwasowości, skład cieczy reakcyjnej. W doświadczeniach stosowano stale kwas fosforowy cz.d.a.

Przykład I. Oznaczanie wpływu niektórych pierwiastków na zwiększenie prędkości reakcji redukcji NO_3^- do hydroksyloaminy. Badania prowadzi się w 100 ml cieczy o następującym składzie:

H_3PO_4	254 g
$NH_4H_2PO_4$	523 g
NaH_2PO_4	253 g
$(NH_2OH)_2H_2SO_4$	266 g
H_2O	2760 g
NH_4NO_3	788 g

Jako katalizator stosuje się 1,8 g 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym.

Po oznaczeniu aktywności katalizatora (pomiar ilości przyłączonego wodoru) dodaje się roztwór zawierający badane pierwiastki, po czym ponownie oznacza się aktywność. Wyniki podano w tablicy 1, przy czym aktywność przed i po dodaniu pierwiastka oznacza się w temperaturze pokojowej i pod normalnym ciśnieniem i wyraża w ml H_2 /1 godzinę/1 g katalizatora. Uwaga ta odnosi się również i do wyników uzyskiwanych w dalszych przykładach.

Tablica 1

Numer próby	Dodany pierwiastek	Związek, w postaci którego dodano pierwiastek	Ilość dodanego pierwiastka w mg/100 ml cieczy reakcyjnej	Aktywność przed dodaniem pierwiastka	Aktywność po dodaniu pierwiastka
1	Ge	GeO_2	0,3	400	2100
2	Sn	$SnCl_2$	2,0	400	1900
3	Ga	$Ga_2(SO_4)_3$	15,0	450	1250
4	In	$In_2(SO_4)_3$	1,0	400	2350
5	Tl	$Tl(NO_3)_3$	7,5	500	900
6	Cd	$Cd(NO_3)_2$	3,0	500	2900
7	Ag	$AgNO_3$	32,0	400	1200

Przykład II. Badania prowadzi się w 100 ml wodnego roztworu zawierającego w 1 l 2 gramocząsteczki H_3PO_4 i 1 gramocząsteczkę $NaNO_3$.

Jako katalizator stosuje się 300 mg 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym. Wyniki prób podano w tablicy 2.

Tablica 2

Numer próby	Dodany pierwiastek	Związek, w postaci którego dodano pierwiastek	Ilość dodanego pierwiastka w mg/100 ml cieczy reakcyjnej	Aktywność przed dodaniem pierwiastka	Aktywność po dodaniu pierwiastka
8	Au	$AuCl_3$	3,2	1000	1150

Przykład III. Badania prowadzi się w 100 ml cieczy o następującym składzie:

H_3PO_4	0,44 mola
NaH_2PO_4	1,56 mola

H_2O	31,7 mola
$NaNO_3$	1,97 mola

Jako katalizator stosuje się 1,8 g 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym. Wyniki podano w tablicy 3.

Tablica 3

Numer próby	Dodany pierwiastek	Związek, w postaci którego dodano pierwiastek	Ilość dodanego pierwiastka w mg/100 ml cieczy reakcyjnej	Aktywność przed dodaniem pierwiastka	Aktywność po dodaniu pierwiastka
9	Sn	$SnCl_2$	0,4	200	1520
10	In	$In_2(SO_4)_3$	0,8	200	1250
11	Cd	$Cd(NO_3)_2$	1,2	200	1250

Przykład IV. Oznaczanie wpływu kadmu na wzrost prędkości redukcji NO_3^- do hydroksyloaminy. Badania prowadzi się w 100 ml wodnego roztworu zawierającego w 1 l 2 gramocząsteczki H_2SO_4 i 1 gramocząsteczkę $NaNO_3$. Jako katalizator stosuje się 600 mg 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym. Początkowa aktywność katalizatora wynosi 1700 ml H_2 /1 godzinę/1 g katalizatora (temperatura i ciśnienie normalne). Dodatek 0,7 mg Cd w formie $Cd(NO_3)_2$ powoduje podwyższenie aktywności do

2300 ml H_2 /1 godzinę/1 g katalizatora (temperatura i ciśnienie normalne).

Przykład V. Wpływ ilości aktywatora na aktywność katalizatora. Badania prowadzi się w 100 ml wodnego roztworu zawierającego w 1 l 2 gramocząsteczki H_2SO_4 , 3 gramocząsteczki $NaOH$ i 1 gramocząsteczkę $NaNO_3$, jako katalizator stosuje się 200 mg 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym, a jako aktywator stosuje się german dodany w postaci tlenku germanu. Wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4

Ilość dodanego Ge w mg	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
Aktywność wyrażona w ml H_2 /1 godzinę/1 g katalizatora (temperatura i ciśnienie normalne)	450	1400	2200	2750	2800	2800

Przykład VI. Wpływ ilości dodanego germanu na osiągnięcie maksymalnej aktywności redukcji NO_3^- , jako funkcja ilości katalizatora. Badania prowadzi się w 100 ml wodnego roztworu zawierającego w 1 l 1 gramocząsteczkę $KHSO_4$ i 1 gramocząsteczkę $NaNO_3$, jako katalizator stosuje się 5% pallad osadzony na węglu aktywnym, a jako aktywator german w postaci GeO_2 . Wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5

Ilość katalizatora w mg	100	300	600
Ilość aktywatora wyrażona w mg Ge, konieczna dla uzyskania maksymalnej aktywności	0,1	0,3	0,65

Przykład VII. Porównywanie aktywności 2 katalizatorów w tych samych warunkach reakcji, przy czym jeden z katalizatorów zawiera dodatkowo german. Badania prowadzi się w 100 ml wodnego roztworu o składzie podanym w przykładzie III.

Jako katalizator 1 stosuje się 1,8 g 5% palladu osadzonego na węglu aktywnym, a jako katalizator 2 stosuje się również 5% pallad na węglu drzewnym, ale 10 g tego katalizatora w 100 ml wody nasycza się 40 mg GeO_2 i suszy. Ilość katalizatora 2 wynosi również 1,8 g. Wyniki podano w tablicy 6.

Tablica 6

Katalizator	1	2
Prędkość reakcji wyrażona w ml H_2 /1 godzinę/1 g katalizatora (temperatura i ciśnienie normalne)	300	2000

Przykład VIII. W reaktorze o pojemności 30 litrów, zaopatrzonym w mieszadło i pracującym w sposób ciągły miesza się 17,5 g katalizatora/1 l roztworu. Stosuje się katalizator składający się z 5% wagowych palladu osadzonego na węglu aktywnym. Skład roztworu w stosunku do 1 kg jest następujący: 0,50 gramocząsteczki kwasu fosforo-

wego; 0,69 gramocząsteczki dwuwodorofosforanu hydroksyloamonowego; 0,98 gramocząsteczki kwaśnego fosforanu amonu; 2,08 gramocząsteczki azotanu amonu.

Do otrzymanej zawiesiny dodaje się german w postaci GeO_2 w ilości 100 mg na 1 kg katalizatora. Proces ciągły wytwarzania hydroksyloaminy zasilany jest odprowadzaną z reaktora mieszaniną cyrkulującą, z której wydziela się katalizator i równocześnie sól hydroksyloamoniową, azotan amonu i wodę, przy czym na każdy kilogram odprowadzonej mieszaniny wprowadza się do reaktora 2,15 gramocząsteczki kwasu fosforowego i 2,85 gramocząsteczki azotanu amonu. Wydzieloną ilość katalizatora zwraca się ponownie do reaktora. Stosując temperaturę reakcji 75°C i ciśnienie parcjale wodoru 6,5 ata uzyskuje się z 1 g palladu/1 godzinę 66,5 g hydroksyloaminy przy selektywności 75%. Bez dodatku dwutlenku germanu uzyskuje się aktywność wynoszącą 30 g hydroksyloaminy z 1 g palladu. Należy również zaznaczyć, że przenikanie masy wodoru na katalizator, w warunkach wyżej opisanych, wpływa niekorzystnie na proces produkcyjny. Niekorzystny wpływ przenikania masy na proces tworzenia hydroksyloaminy jest w przypadku katalizatora aktywowanego dwutlenkiem germanu większy, aniżeli w przypadku katalizatora nieaktywowanego.

Przykład IX. Redukcja NO_3^- za pomocą katalizatora zawierającego platynę. W cieczy reakcyjnej, zawierającej w 1 litrze 2 gramocząsteczki kwa-

su fosforowego cz.d.a. i 1 gramocząsteczkę azotanu sodu, miesza się w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem wodoru wynoszącym 1 bar, 3 g masy katalizatora zawierającego 5% wagowych platyny osadzonej na węglu aktywnym. W tych warunkach redukcja NO_3^- nie następuje, natomiast następuje po dodaniu 5 mg dwutlenku germanu.

Aktywność przed dodaniem $\text{GeO}_2 = 0$ ml H_2 /1 godzinę/1 g katalizatora (ciśnienie i temperatura normalna).

Aktywność po dodaniu $\text{GeO}_2 = 600$ ml H_2 /1 godzinę/1 g katalizatora (ciśnienie i temperatura normalna).

Uzyskany stosunek molowy produktów reakcji przedstawia się następująco:

$$\frac{\text{hydroksyloamina}}{\text{amoniak}} = 1$$

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania soli hydroksyloaminy przez redukcję jonów azotanowych wodorem w kwaśnym roztworze wodnym w obecności katalizatora zawierającego co najmniej jeden metal z grupy platynowców, zwłaszcza pallad, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w obecności środka zwiększającego skuteczność działania katalizatora zawierającego co najmniej jeden metal lub związek metalu z grupy 1b, 2b, 3a i 4a okresowego układu pierwiastków, za wyjątkiem miedzi, rtęci i ołowiu oraz ich związków.