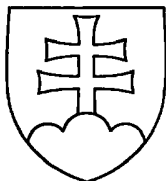


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 02.03.1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 198 08 939.2
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 03.03.1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: DE
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 09.04.2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade
vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/EP99/01338
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO 99/44938

(21) Číslo dokumentu:

1228-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷.

**C 01B 21/14,
C 01B 21/24**

(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Heineke Daniel, Maikammer, DE;
Schneider Heinz-Walter, Ludwigshafen, DE;
Thome Alfred, Speyer, DE;
Achhammer Günther, Mannheim, DE;
Müller Ulrich, Neustadt, DE;
Hofstadt Otto, Altrip, DE;

(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob prípravy hydroxylamóniových solí**

(57) Anotácia:
Spôsob prípravy katalytickou redukciou oxidu dusnatého vodíkom za prítomnosti kyseliny a hydrogenačného katalyzátora, pri ktorom sa oxid dusnatý pred katalytickou redukciou čistí aspoň jedným pôsobením poréznymi oxidmi na báze kremíka a/alebo hliníka alebo aktívnym uhlím.

Príprava hydroxylamóniových solí

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka postupu na prípravu hydroxylamóniových solí katalytickou redukciou oxidu dusnatého vodíkom za prítomnosti kyseliny a hydrogenačného katalyzátora.

Doterajší stav techniky

Hydroxylamín má rozsiahle použite najmä pri príprave kaprolaktámu. V súčasnosti sa pripravuje v priemyselnom meradle medzi iným aj redukciou oxidu dusnatého vodíkom. Oxid dusnatý sa zasa získava reakciou amoniaku a kyslíka Ostwaldovým procesom a používa sa priamo v syntéze hydroxylamínu. Tu sa oxid dusnatý čistí v práčke plynov a konvertuje sa na hydroxylamín reakciou s vodíkom pod 50 °C pomocou vhodného katalyzátora na báze drahého kovu v suspenzii kyseliny sírovej. Takto vznikajú malé množstvá síranu amónneho a oxidu dusného ako vedľajšie produkty. Vo všeobecnosti sa používajú platinové katalyzátory na nosiči, ktorých selektivita na hydroxylamín sa maximalizuje čiastočnou otravou katalyzátora.

DE-A-956 038 opisuje postup na prípravu hydroxylamóniových solí, v ktorom sa uskutočňuje redukcia oxidu dusnatého na platinovo/grafitových katalyzátoroch, ktoré sa získavajú redukčným zrážaním platiny na suspendované grafitové nosiče, v prípade potreby s prídavkom katalytických jedov, ako sú napríklad zlúčeniny síry, selénu, arzénu alebo telúru. Tieto katalyzátory majú tú nevýhodu, že ich reaktivita a selektivita rýchlo pri dlhšom používaní klesá.

DE-A-40 22 851 opisuje platinovo/grafitové katalyzátory na hydrogenáciu oxidu dusnatého, ktorých selektivita súvisí so zdanlivou hustotou, pevnosťou v tlaku a poréznosťou grafitového nosiča.

DE-A-40 22 853 opisuje platinovo/grafitové katalyzátory, v ktorých má grafitový nosič istú distribúciu veľkosti častíc v intervale od 1 do 600 μm . Pri použití

týchto katalyzátorov sa selektivita tvorby hydroxylamínu v hydrogenácii oxidu dusnatého môže zvýšiť.

V známych spôsoboch prípravy hydroxylamínu sa selektivita tvorby oxidu dusnatého, priestorovo-časové výťažky a prevádzkové životnosti katalyzátorov dajú zlepšiť.

Oxid dusnatý pripravený spaľovaním amoniaku obsahuje ďalšie zlúčeniny NO_x , ako napríklad NO_2 a N_2O , ako aj mnohé ďalšie nečistoty v množstvách ppm, z ktorých najdôležitejšie sú H_2S , CO_2 , CO , CH_4 a ďalšie uhľovodíky. DE-A-15 42 628 už opísal postup na selektívne odstraňovanie oxidu dusnatého a/alebo molekulárneho kyslíka katalytickou redukciou s redukčnými plynmi pomocou katalyzátorov, ktoré obsahujú striebro a prípadne mangán vo forme ich oxidových zlúčenín ako aktívne zložky. Tento postup je však príliš komplikovaný na priemyselné využitie, pretože vyžaduje dodatočný hydrogenačný krok a dodatočný katalyzátor. Okrem toho odstraňovanie NO_2 je nedostatočné a koncentrácia oxidu dusného sa zvyšuje.

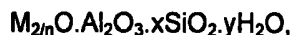
Podstata vynálezu

Cieľom predloženého vynálezu je poskytnúť zlepšený postup na prípravu hydroxylamóniových solí redukciou NO vodíkom, ktorý je technicky jednoduchý a dáva vysoké selektivity a priestorovo-časové výťažky. Okrem toho by katalyzátor mal mať pomerne dlhú prevádzkovú životnosť.

Zistili sme, že tento cieľ možno dosiahnuť čistením oxidu dusnatého jednoduchým spôsobom pôsobením poréznych oxidov na báze kremíka alebo hliníka alebo aktívnym uhlím, keďže sme zistili, že čistota použitého oxidu dusnatého ovplyvňuje vyššie uvedené parametre.

Predložený vynález teda poskytuje postup na prípravu hydroxylamóniových solí katalytickou redukciou oxidu dusnatého vodíkom za prítomnosti kyseliny a hydrogenačného katalyzátora, pri ktorom sa oxid dusnatý pred katalytickou redukciou čistí aspoň jedným spracovaním poréznymi oxidmi na báze kremíka a/alebo hliníka alebo aktívnym uhlím.

Poréznymi oxidmi, ktoré možno použiť, sú najmä oxidy kremičité ako napríklad silikagél a molekulové sitá. Molekulové sitá sú, ako je známe, prírodné alebo syntetické zeolity, teda alumíniumsilikáty obsahujúce katióny alkalického kovu alebo kovu alkalických zemín a majúce vzorec



kde M je alkalický kov alebo kov alkalickéj zeminy, n je mocenstvo katiónu a $x \geq 2$. Priemer pórov molekulových sít sa často udáva v Å, teda molekulové sito označené ako 3 Å má priemer pórov 3 Å (0,3 nm).

Podľa predloženého vynálezu sa uprednostňujú molekulové sitá 5Å a najmä molekulové sitá 4Å.

Oxidy, najmä molekulové sitá, sa často používajú v stave s obsahom len malého množstva vody alebo v zásade bezvodom stave.

Aktívne uhlie, ktoré možno použiť, sú komerčné aktívne uhlia ako Degusorb, Contarbon BA, Supersorbon K alebo Desorex A.

Podľa predloženého vynálezu sa zistilo, že je osobitne výhodné oxid dusnatý pred čistením vysušiť. Na tento účel možno použiť zvyčajné materiály, ale zistilo sa, že na krok sušenia je osobitne užitočné použiť jeden z vyššie uvedených poréznych oxidov, najmä silikagél. V osobitne výhodnom uskutočnení sa teda oxid dusnatý najprv spracúva silikagélom s cieľom vysušenia (a počiatočného čistenia) a potom molekulovým sitom, aby sa ďalej vyčistil.

Sušenie aj čistenie možno uskutočniť v jednom alebo viacerých štádiách a pomocou jedného alebo viacerých sušiacich alebo čistiacich prostriedkov. Vo všeobecnosti sa sušenie a čistenie uskutočňuje v zvyčajných aparatúrach, ale zistilo sa, že je výhodné uskutočniť sušenie a čistenie vo vhodne dimenzovaných vežiach.

Na čistenie asi 10 štandardných 1/h NO sa obyčajne používa od 1000 do 1500 ml čistiaceho prostriedku a asi také isté množstvo sušidla. Čistiace veže sa vo všeobecnosti regenerujú vypekaním po asi 8 až 12 prevádzkových hodinách. Sušiace veže sa vypekajú po asi 300 až 400 prevádzkových hodinách.

Teplota aj tlak použitý pri čistení a sušení oxidu dusnatého sa môže meniť v širokom rozmedzí. Vo všeobecnosti sa sušenie a/alebo čistenie uskutočňuje pri 20 až 500 °C, najmä od 20 do 150 °C, a pri tlaku v intervale od 100 milibarov do 100 barov, najmä od 800 milibarov do 2 barov, ale najvýhodnejšie pri približne atmosférickom tlaku.

Analýza oxidu dusnatého pred a po čistení ukazuje, že najmä obsah iných oxidov dusíka ako N_2O a NO_2 , ktoré sa objavujú v množstve niekoľkých percent, a obsah H_2S , ktorý sa objavuje v množstve niekoľkých ppm, sa značne znižuje. Toto možno vidieť z tabuľky 3 v príklade 3.

Hydrogenácia, ktorá nasleduje po kroku čistenia, sa uskutočňuje známym spôsobom. Vodík a oxid dusnatý sa s výhodou nechajú reagovať v molárnom pomere v intervale od 1,5:1 do 6:1. Osobitne dobré výsledky sa získavajú, keď sa v reakčnej zóne udržiava molárny pomer vodíka k oxidu dusnatému od 3,5:1 do 5:1.

Používané hydrogenačné katalyzátory sú tie, ktoré sa zvyčajne používajú na tento účel. Uprednostňujú sa katalyzátory typu platina na grafit, ktoré sú opísané v DE-A-40 22 853. Konkrétnejšie, katalyzátor sa pred hydrogenáciou spracuje v roztoku kyseliny, s výhodou v kyseline, v ktorej sa uskutočňuje hydrogenácia. Toto vedie k aktivácii katalyzátora.

Hydrogenácia sa uskutočňuje za prítomnosti kyseliny, s výhodou silnej minerálnej kyseliny, napríklad kyseliny dusičnej, kyseliny sírovej alebo kyseliny fosforečnej, alebo alifatickej C_1 - C_5 -monokarboxylovej kyseliny, napríklad kyseliny mravčej, octovej, propiónovej, butánovej alebo valérovej, s výhodou mravčej alebo octovej. Vhodné sú aj soli kyselín, ako je napríklad hydrogensíran amónny. Vo všeobecnosti sa používajú 4 až 6 N vodné roztoky kyselín a dbá sa na to, aby koncentrácia kyseliny v priebehu hydrogenácie neklesla pod 0,2 N. V prípade potreby sa pridá ďalšia kyselina.

Pomer kyseliny ku katalyzátoru výrazne závisí od použitého katalyzátora. Vo všeobecnosti je v intervale od 1 do 150 g katalyzátora na liter minerálnej kyseliny. V prípade vyššie uvedeného platinového katalyzátora opísaného v DE-A-40 22 853 je

pomer s výhodou v intervale od 1 do 100 g, najmä od 20 do 80 g katalyzátora na liter minerálnej kyseliny.

Hydrogenácia sa vo všeobecnosti uskutočňuje od 30 do 80 °C, s výhodou od 35 do 60 °C. Tlak počas hydrogenácie sa obvyčajne volí v intervale od 1 do 30 barov, s výhodou od 1 do 20 barov (absolútny).

Postup podľa predloženého vynálezu na prípravu hydroxylamóniových solí dáva výrazne vyššie hydroxylamóniové selektivity a nižšie selektivity na oxid dusný. Okrem toho priestorovo-časový výťažok katalyzátorov, ktoré sú vystavené čistenému oxidu dusnatému v súlade s postupom podľa predloženého vynálezu, sa v porovnaní s použitím neošetreného oxidu dusnatého značne zvyšuje. Navyše sa zvyšuje aj prevádzková životnosť použitých katalyzátorov. V dôsledku toho treba katalyzátor regenerovať menej často, čo zlepšuje ekonomiku procesu.

Ďalej uvedené príklady vynález ilustrujú bez toho, aby obmedzovali jeho rozsah.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

a) 40 g grafitu od Asbury s veľkosťou častíc od 2 do 50 μm a 0,5310 g hexahydrátu kyseliny hexachloroplatičitej sa miešalo cez noc pri 80 °C vo vodnom roztoku obsahujúcom 3,87 ml koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej a 0,87 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej. Do získanej suspenzie sa pridával uhličitan sodný, kým pH nebolo 2,75. Potom sa pridalo 2,5 g octanu sodného ako tlmivého prvku. Potom sa pridalo 5 mg elementárnej síry a po 2 minútach čakania sa získaná suspenzia zmiešala so 14,1 g 40 % hmotnostných vodného roztoku mravčanu sodného (83 mmol) a miešala sa pri 80 °C počas 4 hodín. Po uplynutí tohto času sa už platina nedala zistiť pomocou hydrazín hydrátu (za prítomnosti platiny dáva v alkalickom roztoku čiernu zrazeninu).

Takto pripravený katalyzátor sa separoval od reakčnej zmesi filtráciou cez sklenenú fritu a premyl sa destilovanou vodou, kým pH oplachu neprestalo byť kyslé. Vysušený katalyzátor obsahoval 0,5 % hmotnostných platiny.

b) 3,6 g katalyzátora pripraveného v a) sa suspendovalo v 120 ml 4,3 N kyseliny sírovej a pri 40 °C sa do suspenzie počas intenzívneho miešania (3500 ot./min) vhaňalo 7,75 l/h zmesi 35 % objemových oxidu dusnatého, ktorý sa predtým pretláčal cez sušiacu vežu naplnenú 800 ml silikagélou a potom cez čistiacu vežu naplnenú 1200 ml molekulových sít 4A (Carl Roth GmbH, Karlsruhe), a 65 % objemových vodíka. Po 4 hodinách sa katalyzátor oddelil a kvapalná fáza sa analyzovala. Katalyzátor, ktorý sa oddelil, sa zmiešal so 120 ml 4,3 N kyseliny sírovej a reakcia pokračovala. Tento postup sa opakoval každé štyri hodiny a bude označovaný ako várka. Katalyzátor sa testoval, kým sa syntéza hydroxylamínu od dávky k dávke nelíšila o menej ako 0,5 % (aktivačná fáza). Toto vyžadovalo prebehnutie 20 várok. V 21. várke sa použil nečistený NO; v 22. várke sa znova použil čistený NO ako v predchádzajúcich várkach. V každom prípade sa analyzovala kvapalná fáza. Selektivity dosiahnuté v týchto várkach sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Várka	20	21	22
Čistenie NO	Molekulové sitá 4A	-	Molekulové sitá 4A
Selektivita na NH_2OH [%]	90,93	87,17	90,76
Selektivita na NH_3 [%]	8,47	8,40	8,92
Selektivita na N_2O [%]	0,60	4,42	0,32
Konverzia NO [%]	95,16	94,75	94,79
Priestorovo-časový výťažok	0,872	0,833	0,867

Z tabuľky 1 možno vidieť, že použitie nečisteného NO vedie k podstatnému nárastu selektivity NO_2 , najmä na úkor hydroxylamínovej selektivity. Ak sa v nasle-

dujúcej várke znova použije čistený NO, znova sa dosiahnu hodnoty predchádzajúcej várky.

Príklad 2

Pretláčanie NO cez sušiacu vežu

3,6 g katalyzátora pripraveného v príklade 1a) sa suspendovalo v 120 ml 4,3 N kyseliny sírovej a pri 40 °C sa do suspenzie počas intenzívneho miešania (3500 ot./min) vháňalo 7,75 l/h zmesi 35 % objemových oxidu dusnatého, ktorý sa predtým pretláčal cez sušiacu vežu naplnenú 800 ml silikagélom a 65 % objemových vodíka. Po 4 hodinách sa katalyzátor oddelil a kvapalná fáza sa analyzovala. Katalyzátor, ktorý sa oddelil, sa zmiešal so 120 ml 4,3 N kyseliny sírovej a reakcia pokračovala. Tento postup sa opakoval každé štyri hodiny. Reakcia sa zastavila, keď selektivita na oxid dusný prekročila vopred určený horný limit 5 %. Experimentálne výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Príklad 3

Pretláčanie NO cez sušiacu vežu a čistiacu vežu

3,6 g katalyzátora pripraveného v príklade 1a) sa suspendovalo v 120 ml 4,3 N kyseliny sírovej a pri 40 °C sa do suspenzie počas intenzívneho miešania (3500 ot./min) vháňalo 7,75 l/h zmesi 35 % objemových oxidu dusnatého, ktorý sa predtým pretláčal cez sušiacu vežu naplnenú 800 ml silikagélom a potom cez čistiacu vežu naplnenú 1200 ml molekulových sít 4 A (Carl Roth GmbH, Karlsruhe), a 65 % objemových vodíka. Po 4 hodinách sa katalyzátor oddelil a kvapalná fáza sa analyzovala. Katalyzátor, ktorý sa oddelil, sa zmiešal so 120 ml 4,3 N kyseliny sírovej a reakcia pokračovala. Tento postup sa opakoval každé štyri hodiny. Reakcia sa zastavila po 50 várkach. Selektivita na oxid dusný bola v tomto bode 0,41 %. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

	Príklad 2	Príklad 3
Čistenie NO	Sušiacca veža	Sušiacca veža, čistiaca veža
Selektivita na NH_2OH [%]	89,70	90,05
Selektivita na NH_3 [%]	7,87	9,27
Selektivita na N_2O [%]	2,43	0,68
Konverzia NO [%]	97,34	95,88
Priestorovo-časový výťažok	0,880	0,871
Prevádzková životnosť [počet várok]	30	>54

Z tabuľky možno vidieť, že katalyzátor vystavený pôsobeniu NO, ktorý bol predtým pretláčaný len cez sušiacu vežu, má pri porovnateľných hydroxylamínových selektivitách a priestorovo-časových výťažkoch kratšiu prevádzkovú životnosť. Je preto jasné, že molekulové sitá odstraňujú z NO dodatočné nečistoty, ktoré vedú k zrýchlenému starnutiu katalyzátora. Aby sme jasne ukázali účinok čistenia, obsah nečistôt v nečistenom NO a v NO čistenom rôznymi spôsobmi (sušiacca veža obsahujúca silikagél alebo molekulové sitá 4A) je uvedený v tabuľke 3.

Tabuľka 3

NO	N_2 [%]	O_2 [ppm]	CO [ppm]	CO_2 [ppm]	CH_4 [ppm]	C_2H_4 [ppm]	N_2O [%]	NO_2 [%]	H_2S [ppm]
Oceľová fľaša	0,82	1,0	<1	<5	<2	1	0,6677	0,7942	4,1
cez sušiacu vežu	0,57	1,2	<1	<5	<2	1	0,6883	0,0090	1,1
cez molekulové sitá 4A	0,62	1,2	<1	<5	<2	<1	0,2574	0,0044	0,4

Hodnoty sa získali separáciou NO, ktorý sa mal analyzovať, v kolónach nižšie uvedeného typu alebo pomocou uvedených metód.

Molekulové sitá 5A; 50 m; 0,32 mm; (inertné plyny)

Aktívne uhlie; 2 m; 4 mm; (vodík)

Poraplot Q; 50 m; 0,53 mm; (oxid uhličitý)

Al₂O₃/KCl; 100 m; 0,53 mm; (uhľovodíky)

plynová chromatografia, atómová emisná technika (H₂S)

Infračervená spektroskopia (N₂O, NO₂)

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Postup na prípravu hydroxylamóniových solí katalytickou redukciou oxidu dusnatého vodíkom za prítomnosti kyseliny a hydrogenáčného katalyzátora, vyznačujúci sa tým, že oxid dusnatý pripravený spaľovaním amoniaku pred katalytickou redukciou sa čistí aspoň jedným spracovaním poréznymi oxidmi na báze kremíka a/alebo hliníka.
2. Postup podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že použitým poréznym oxidom sú molekulové sitá alebo silikagél.
3. Postup podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúci sa tým, že oxid dusnatý sa pred čistením podrobí kroku sušenia.
4. Postup podľa nároku 2 alebo 3, vyznačujúci sa tým, že oxid dusnatý sa najprv pretláča cez silikagél a potom cez molekulové sitá, najmä molekulové sitá s veľkosťou pórov 4A.
5. Postup podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že čistenie sa uskutočňuje pri 20 až 500 °C, najmä od 20 do 150 °C.
6. Postup podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že čistenie sa uskutočňuje pri tlaku v intervale od 100 milibarov do 100 barov, najmä od 800 milibarov do 2 barov.
7. Postup podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že katalytická redukcia sa uskutočňuje pri 30 až 80 °C a tlaku v intervale od 1 do 30 barov.
8. Postup podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, vyznačujúci sa tým, že hydrogenácia sa uskutočňuje s použitím molárneho pomeru vodíka k oxidu dusnatému v intervale od 3,5:1 do 5:1.