

2

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

54545

Patent dodatkowy  
do patentu: \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 07. V. 1965 (P 108 708)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 8. III. 1968

Kl. 12 i, 21/14

MKP C 01 b ,

21/14

UKD  
661.717 : 546.172

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

## Sposób wytwarzania roztworu zawierającego sól hydroksyloaminy

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania roztworu zawierającego sól hydroksyloaminy na drodze katalitycznej redukcji jonów azotanowych za pomocą molekularnego wodoru.

Znany jest sposób wytwarzania roztworów zawierających sól hydroksyloaminy przez katalityczną redukcję jonów azotanowych za pomocą molekularnego wodoru, polegający na tym, że wodny roztwór kwasu azotowego, który ewentualnie może zawierać inne kwasy, z wyjątkiem kwasu solnego, poddaje się redukcji wodorem w obecności katalizatora ze szlachetnego metalu, takiego jak pallad, platyna lub rod, umieszczonego na nośniku lub bez nośnika. Warunkiem braku zakłóceń w wyżej wymienionym procesie jest nieprzerwany kontakt warstwy wodoru z powierzchnią katalizatora, ponieważ w przeciwnym razie, na przykład przez nagłe wstrzymanie doprowadzenia wodoru lub złe mieszanie mogą wystąpić niepożądane zjawiska uboczne, takie jak: miejscowy rozkład hydroksyloaminy i wskutek tego spontaniczne wydzielanie się azotu lub par tlenków azotu, dezaktywacja katalizatora, samorozpuszczenie się katalizatora — w przypadku katalizatora palladowego.

Występowanie tych zakłóceń zależy od stężenia kwasu azotowego poddanego redukcji. Im wyższe jest stężenie tego kwasu w roztworze reakcyjnym, tym większa jest możliwość ich występowania.

Z drugiej strony w celu uzyskania niezbyt rozcieńczonego roztworu hydroksyloaminy konieczne

2

jest dodawanie do środowiska reakcyjnego stężonego kwasu azotowego, na przykład 40—60%-owego (wagowo). Stwierdzono, że można uniknąć niedogodności występujących w znanym sposobie postępowania z jednoczesnym uzyskiwaniem stężonych roztworów hydroksyloaminy, jeżeli przy zwiększonym stężeniu jonów azotanowych zmniejszy się stężenie jonów wodorowych.

Według wynalazku, katalityczną redukcję wodoru jonów azotanowych prowadzi się w wodnym roztworze reakcyjnym o pH = 0—3, zawierającym jony azotanowe, pochodzące z rozpuszczalnych w wodzie azotanów, na przykład azotanu amonowego, azotanu hydroksyloaminy lub azotanu metalu alkalicznego, kwasu fosforowego i kwaśny siarczan amonowy lub metalu alkalicznego oraz ewentualnie fosforany i siarczany amonowe lub metali alkalicznych.

Stwierdzono, że redukcja jonów azotanowych do hydroksyloaminy przy wartości pH = 0—3 zachodzi bez zakłóceń, gdyż nie następuje rozpuszczanie się katalizatora palladowego oraz wydzielanie się azotu i par tlenków azotu. Nie występuje również dezaktywacja katalizatora i ewentualne przerywanie dopływu wodoru do powierzchni katalizatora.

Zastąpienie kwasu fosforowego i kwaśnego siarczanu, np. innymi słabymi nieorganicznymi lub organicznymi kwasami, dzięki którym można osiągnąć środowisko reakcyjne o odpowiednim

pH nie jest wskazane, ponieważ są albo za drogie albo — co dotyczy szczególnie kwasów organicznych — wpływają szkodliwie na aktywność stosowanego katalizatora.

Sposób według wynalazku umożliwia wytwarzanie roztworów hydroksyloaminy o wyższym stężeniu, aniżeli w przypadku gdy wychodziło się z roztworów kwasu azotowego, ponieważ przy takim samym stężeniu jonów wodorowych, stężenie jonów azotanowych może wielokrotnie przewyższać stężenie tych jonów w roztworze kwasu azotowego. Roztwór reakcyjny zawierający jony azotanowe, w którym pH wynosi 0—3 można przyrządzać w różny sposób, np. przez rozpuszczenie azotanu i kwasu fosforowego lub kwaśnego siarczanu amonowego lub metali alkalicznych i ewentualnie monofosforanu lub obojętnego siarczanu amonowego i metali alkalicznych lub np. przez dodanie kwasu azotowego do roztworu kwasu fosforowego lub kwaśnego siarczanu zawierającego monofosforan lub obojętny siarczan w ilości co najmniej równoważnikowej w stosunku do ilości dodawanego kwasu azotowego.

Najkorzystniejsze jest wprowadzanie do roztworu soli amonowych. Podczas redukcji jonów azotanowych otrzymuje się oprócz hydroksyloaminy przeważnie amoniak tak, że uzyskiwany roztwór soli hydroksyloaminy w przypadku wprowadzania do roztworu wyjściowego jonów amonowych, nie zawiera oprócz tych jonów innych jonów dodatnich.

Redukcja w słabo kwaśnym środowisku  $\text{pH} > 3$  jest prawie nie do przeprowadzenia, ponieważ prędkość reakcji znacznie spada lub reakcja w ogóle nie zachodzi. W środowisku kwasu fosforowego lub kwaśnego siarczanu o wartości pH poniżej 0, występują znowu zakłócenia, takie same jak te, które związane są ze stosowaniem kwasu azotowego.

W sposobie według wynalazku, tak jak w znanych metodach, można stosować katalizator na nośniku lub bez nośnika. Rodzaj nośnika i ilość osadzonego na nim katalizatora może być bardzo różna w zależności od stosowanego nośnika i katalizatora.

Jako nośnik można stosować na przykład silikażel, siarczan baru, korzystnie jednak stosuje się węgiel aktywny lub tlenek glinu, przy czym ilość katalizatora w stosunku do łącznej ilości katalizatora i nośnika wynosi w tym przypadku 5% wagowych. Stężenie katalizatora może się wahać w szerokich granicach. Do szybkiej redukcji stosuje się np. 0,001—0,1 g metalu szlachetnego na 1 g azotanu. Również warunki temperatury i ciśnienia, w których prowadzi się redukcję, mogą się

wahać w szerokich granicach. Można stosować temperatury w granicach między temperaturą zamrażania i np. 125°C. Korzystnie stosuje się temperaturę otoczenia lub nieco wyższą, a więc temperaturę 20—40°C. Ciśnienie powinno być wyższe od atmosferycznego. Korzystnie wynosi ono około 5 atn, ponieważ przy takim ciśnieniu koszty inwestycyjne nie podnoszą się bardzo, podczas gdy wydajność procesu znacznie wzrasta.

W celu uzyskania możliwie najbardziej stężonego roztworu hydroksyloaminy należy stosować możliwie wysokie stężenie azotanu w roztworze poddawanym redukcji lub w procesie ciągłym uzupełniać stale roztwór azotanem. Dopuszczalne stężenie azotanu jest jednak uwarunkowane temperaturą i stosowanym kwasem. W temperaturze pokojowej stężenie azotanu wynosi 1—5 moli.

Przykład. Do naczynia reakcyjnego zaopatrzonego w płaszcz chłodzący i mieszadło, w którym utrzymuje się ciśnienie około 5 atn i temperaturę 40°C, wprowadza się w obecności katalizatora paladowego roztwór składający się z: 1960 kg  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 2200 kg  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5400 kg  $\text{H}_2\text{O}$  i 75 kg wodoru, a z naczynia odprowadza się roztwór zawierający hydroksyloaminę, o następującym składzie: 441 kg  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1058  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 825 kg  $\text{NH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ , 1560 kg  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 5714 kg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Przez przewód do odgazowania usuwa się 25,6 kg głównie wodoru, a poza tym azotu i tlenków azotu.

Otrzymany roztwór fosforanu hydroksyloaminy nadaje się już bez żadnej obróbki do reakcji z cykloheksanonem.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworu zawierającego sól hydroksyloaminy na drodze katalitycznej redukcji jonów azotanowych za pomocą molekularnego wodoru, **znamienny tym**, że redukcję jonów azotanowych prowadzi się w roztworze wodnym o wartości  $\text{pH} = 0-3$  zawierającym jony azotanowe, pochodzące z rozpuszczalnego w wodzie azotanu, kwasu fosforowego i kwaśny siarczan amonowy lub metali alkalicznych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu poddawanego redukcji wprowadza się dodatkowo taką ilość fosforanu lub obojętnego siarczanu amonowego lub metali alkalicznych, żeby wartość pH środowiska reakcyjnego wynosiła 0—3.