
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7902291**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van een hydroxylaminezout en daarbij te gebruiken katalysator.**
- ⑤1 Int.Cl.³: B01J35/10, B01J23/40.
- ⑦1 Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7902291.
- ②2 Ingediend 23 maart 1979.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 25 september 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN HYDROXYLAMINEZOUT EN DAARBIJ TE
GEBRUIKEN KATALYSATOR

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een hydroxylaminezout door in een zuur reactie-medium nitraationen of stikstofmonoxide met waterstof te reduceren in aanwezigheid van een fijn verdeelde platina- en/of palladium-bevattende katalysator.

Hydroxylaminezouten worden tegenwoordig op grote schaal toegepast bij de bereiding van caprolactam uit cyclohexanon. De bereiding van deze zouten door reductie van stikstofmonoxyde is bijvoorbeeld beschreven in de Britse octrooischriften 772.693 en 1.463.857 en het Amerikaanse octrooischrift 2.628.889. De bereiding van deze zouten uit nitraationen is onder andere bekend uit de Amerikaanse octrooischriften 2.827.362, 3.514.254 en 3.767.758.

Voor het uitvoeren van deze bekende werkwijze zijn geschikte edelmetaal-katalysatoren, met als dragermateriaal bijvoorbeeld actieve kool of graphiet, in de handel verkrijgbaar. Om de activiteit van deze katalysatoren te verhogen kunnen bekende activatoren, zoals bijvoorbeeld GeO_2 bij de reductie van nitraat en SeO_2 bij de reductie van stikstofmonoxyde, worden toegepast.

Er is nu gevonden dat de activiteit van het edelmetaal verder kan worden verhoogd indien men een edelmetaal-katalysator op drager toepast waarbij tenminste 90 % van de totale hoeveelheid edelmetaal (platina en/of palladium) aanwezig is in de katalysator-deeltjes met een diameter beneden 20 micron. Tevens is gebleken dat ook de selectiviteit van een dergelijke katalysator gunstiger is dan die van de overeenkomstige katalysator met de gebruikelijke deeltjes-grootte.

De werkwijze volgens de uitvinding voor de bereiding van een hydroxylaminezout door in een zuur reactie-medium nitraationen of stikstofmonoxyde met waterstof te reduceren in aanwezigheid van een fijn verdeelde platina- en/of palladium-bevattende katalysator is hierdoor gekenmerkt, dat men een katalysator toepast waarbij tenminste 90 % van de totale hoeveelheid edelmetaal aanwezig is in de katalysator-deeltjes met een diameter beneden 20 micron.

Het katalysator-materiaal voor toepassing bij de werkwijze volgens de uitvinding kan worden verkregen door, bij de bereiding van de katalysator op bekende wijze, uit te gaan van een drager-materiaal met de gewenste hoeveelheid deeltjes met een diameter beneden 20 5 micron. Men kan ook het betreffend katalysator-materiaal verkrijgen door van op zichzelf bekend katalysator-materiaal de gewenste hoeveelheid edelmetaal-bevattende deeltjes met een diameter kleiner dan 20 micron af te scheiden.

Bij voorkeur wordt bij de werkwijze volgens de uitvinding 10 een katalysator toegepast waarbij tenminste 60 % van de totale hoeveelheid edelmetaal aanwezig is in de katalysator-deeltjes met een diameter beneden 10 micron.

Bij de praktische uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding kan het voorkomen dat, gezien de fijnheid van het katalysator-materiaal, het affiltreren van de katalysator moeilijk verloopt. 15 Door toevoeging van een hoeveelheid inert materiaal, bijvoorbeeld toegepast drager-materiaal, met een deeltjes-diameter groter dan die van het katalysator-materiaal, bijvoorbeeld 20-100 micron, kan een normaal verloop van de filtratie worden bereikt zonder nadeel voor 20 de activiteit en selectiviteit van de katalysator. Per gram katalysator-materiaal is een hoeveelheid van 0,3-10 g inert materiaal zeer geschikt.

Bij de katalysator volgens de uitvinding kan elk inert drager-materiaal waarmee de gewenste deeltjes-grootte van het katalysator-materiaal kan worden verkregen worden toegepast. Als drager is 25 actieve kool of graphiet zeer geschikt. De hoeveelheid edelmetaal in de katalysator volgens de uitvinding kan worden gevarieerd bijvoorbeeld tussen 0,1 en 20 gew.-% van het totale katalysator-materiaal. Gewoonlijk bevat de katalysator volgens de uitvinding 1-12 gew.-% 30 edelmetaal.

De uitvinding wordt in de volgende voorbeelden nader toegelicht. De korrelverdeling van de katalysatoren in de voorbeelden en vergelijkingsvoorbeelden is bepaald in waterig milieu met Nonidet P40 (handelsmerk) als dispersiemiddel met behulp van een Retsch- 35 ultrasoonbad en microzeven variërend in gatdiameter van 10 tot 100 micrometer in stappen van 5 micrometer.

Voorbeeld I

In een reactor met een effectieve inhoud van 1 liter, voorzien van een turbineroerder met een diameter van 4 cm, werd 750 milliliter waterige oplossing, die per liter 2,5 mol natriumnitraat en 2,2 mol fosforzuur bevatte en waarvan de pH met behulp van NaOH op 1,5 was ingesteld, 0,75 g katalysator en 0,225 mg GeO_2 (activator) gebracht)

Vervolgens werd gedurende 120 minuten bij een temperatuur van 30 °C en een roersnelheid van 1500 omwentelingen per minuut waterstof met een druk van 100 kPa door de waterige oplossing geleid. Als katalysator werd palladium op actieve kool (10 gew.-% palladium) met 100 % deeltjes kleiner dan 10 micron toegepast. Elke 30 minuten werd een monster van het reactiemengsel genomen.

Uit de analyse van de monsters bleek dat de activiteit van de katalysator gemiddeld 37 g hydroxylamine per g palladium per uur bedroeg en de selectiviteit gemiddeld 90 %.

Vergelijkingsvoorbeeld 1

Voorbeeld I werd herhaald met alleen een andere korrelverdeling van de katalysator. Van de katalysator was 95 % der deeltjes kleiner dan 85 micron, 50 % kleiner dan 20 micron en 30 % kleiner dan 10 micron.

De activiteit bedroeg nu 18 g hydroxylamine per g palladium per uur en de selectiviteit 80 %.

Voorbeeld II

Voorbeeld I werd herhaald met 0,375 g van een palladium-platina katalysator op actieve kool als drager. De katalysator bevatte 8 gew.-% palladium en 2 gew.-% platina. Als activator werd een hoeveelheid GeO_2 toegepast waarbij de activiteit van de katalysator het hoogste was (2,5 mg). Van de katalysator was 100 % der deeltjes kleiner dan 15 micron.

De activiteit van de katalysator bedroeg 100 g hydroxylamine per gram edelmetaal per uur en de selectiviteit 80 %.

790 2291

Herhaling van dit experiment met een extra toevoeging van 5 g actieve kool had geen nadelige invloed op de activiteit en selectiviteit van de katalysator.

Vergelijkingsvoorbeeld 2

5 Voorbeeld II werd herhaald met alleen een andere korrelverdeling van de katalysator. Deze was:
99 % kleiner dan 80 micron, 73 % kleiner dan 20 micron en 32 % kleiner dan 10 micron.

De activiteit bedroeg nu 40 g hydroxylamine per g edel-
10 metaal per uur en de selectiviteit 70 %.

Voorbeeld III

In een reactor als beschreven in voorbeeld I werd 1 liter fosforzuur (35 gew.-%), 0,375 g platina op kool katalysator (5 gew.-% platina, deeltjes-grootte: 100 % kleiner dan 10 micron) en, als
15 activator, 2,5 mg SeO_2 . Vervolgens werd gedurende 30 minuten waterstof doorgeleid, waarna gedurende 120 minuten bij een temperatuur van 30°C en een roersnelheid van 1500 omwentelingen per uur en waterstof-stikstofmonoxyde-bevattend gasmengsel bij atmosferische druk doorgeleid. Per uur werd 120 liter van het waterstof-stikstofmonoxyde-bevattend gasmengsel doorgeleid. De verhouding waterstof : stikstof-
20 monoxyde werd zodanig ingesteld dat in het afgevoerde gas, dat 10 vol.-% inert gas bevatte (hoofdzakelijk stikstof en N_2O), deze verhouding 8 : 1 bedroeg. Elke 30 minuten werd een monster van het reactiemengsel geanalyseerd en de hoeveelheid verbruikt stikstof-
25 monoxyde bepaald.

De activiteit van de katalysator bedroeg 450 g hydroxylamine per g platina per uur en de selectiviteit 87 %.

Vergelijkingsvoorbeeld 3

Voorbeeld III werd herhaald met alleen een andere korrelver-
30 deling van de katalysator. Deze was: 99 % kleiner dan 100 micron, 75 % kleiner dan 30 micron en 45 % kleiner dan 15 micron.

De activiteit bedroeg in dit geval 220 g hydroxylamine per g platina per uur en de selectiviteit 79 %.

7902291

Voorbeeld IV

In een reactor met een effectieve inhoud van 3 liter, voorzien van een roerder en aangesloten op een filtratievat met 4 filterkaarsen van gesinterd staal, werd bij een temperatuur van 60 °C en een waterstofdruk van 1000 kPa continu nitraat met behulp van een katalysator gereduceerd tot hydroxylamine. Aan de reactor werd per uur 17 kilogram waterige oplossing toegevoerd die per kilogram 2 mol fosforzuur en 2,3 mol ammoniumnitraat bevatte. In de reactor bevond zich 50 gram palladium op actieve kool (10 gew.-% palladium) met 100 % deeltjes kleiner dan 20 micron. Om de filtratie te vergemakkelijken was 70 gram actieve kool met een deeltjes-grootte tussen 20 en 100 micron aan het reactiemengsel toegevoegd. De roersnelheid bedroeg 2000 omwentelingen per minuut. Per gram katalysator werd 2,5 milligram GeO_2 als activator toegepast. De verkregen reactievloeistof werd via de filterkaarsen afgevoerd. De vaste stof die zich op de filterkaarsen verzamelde werd om de 10 minuten door middel van korte drukstoten naar het reactiemengsel teruggevoerd. Na een periode van 100 uur werd het experiment beëindigd.

De activiteit van de katalysator bedroeg 80 g hydroxylamine per gram palladium per uur en de selectiviteit 88 %.

Vergelijkingsvoorbeeld 4

Voorbeeld IV werd herhaald met een andere korrelverdeling van de katalysator, zonder toevoeging van actieve kool en onder overigens gelijke omstandigheden. Van de katalysator was 100 % der deeltjes kleiner dan 100 micron, 53 % kleiner dan 20 micron en 31 % kleiner dan 10 micron.

De activiteit bedroeg nu 40 g hydroxylamine per g Palladium per uur en de selectiviteit 85 %.

7902291

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een hydroxylaminezout door in een zuur reactiemedium nitraationen of stikstofmonoxyde met waterstof te reduceren in aanwezigheid van een fijn verdeelde platina- en/of palladium-bevattende katalysator, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast waarbij tenminste 90 % van de totale hoeveelheid edelmetaal aanwezig is in de katalysator-deeltjes met een diameter beneden 20 micron.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men een katalysator toepast waarbij tenminste 60 % van de totale hoeveelheid edelmetaal aanwezig is in de katalysator-deeltjes met een diameter beneden 10 micron.
3. Werkwijze volgens een der conclusies 1-2, met het kenmerk, dat men, naast het drager-materiaal in de katalysator, een hoeveelheid drager-materiaal als zodanig toepast met een diameter der deeltjes van 20-100 micron.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men als drager-materiaal actieve kool toepast.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, zoals in hoofdzaak is beschreven en in de voorbeelden nader is toegelicht.
6. Hydroxylaminezout verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies.
7. Fijn verdeelde platina en/of palladium bevattende katalysator op een drager, geschikt voor toepassing bij de werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat tenminste 90 % van de totale hoeveelheid edelmetaal aanwezig is in de katalysator-deeltjes met een diameter beneden 20 micron.
8. Katalysator volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat tenminste 60 % van de totale hoeveelheid edelmetaal aanwezig is in de katalysator-deeltjes met een diameter beneden 10 micron.
9. Katalysator volgens conclusie 7, zoals in hoofdzaak is beschreven en in de voorbeelden nader is toegelicht.

790 2291