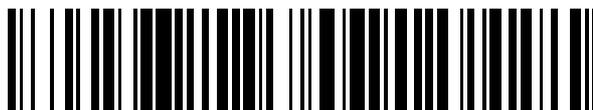


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 801**

51 Int. Cl.:
C01B 21/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07007205 .3**

96 Fecha de presentación: **05.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1977995**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **MÉTODO PARA PREPARAR HIDROXILAMINA.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.12.2011

73 Titular/es:
**CHINA PETROCHEMICAL DEVELOPMENT
CORPORATION
10-11 F., NO.12, DONGSING ROAD
SONGSHAN DISTRICT TAIPEI CITY, TW**

72 Inventor/es:
**Yang, Shu-Hung;
Hsieh, Cheng-Fa y
Hung, Yi-Bau**

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

ES 2 370 801 T3

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

Método para preparar hidroxilamina

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para preparar hidroxilamina, en particular a un método que utiliza gas hidrógeno como agente reductor para reducir los iones nitrato y producir así hidroxilamina.

2. Descripción del estado de la técnica

10 Las etapas de preparación relacionadas con la hidroxilamina se combinan generalmente con otras etapas de preparación para constituir un sistema de reciclo en la aplicación industrial, por ejemplo, el sistema de reciclo de oximación de hidroxilamina, es decir, utilizando sal fosfato como medio de reacción acuoso y utilizando ácido nítrico, gas hidrógeno como materias primas en una reacción catalítica para reducir iones nitrato a hidroxilamina, seguido por adición de ciclohexanona a la hidroxilamina producida para proceder a la reacción de oximación y formar así ciclohexanonoxima. Después de la reacción de oximación anterior, la mezcla de reacción resultante fue suplementada con ácido nítrico o sometida a adsorción de gas nitroso para generar ácido nítrico con el fin de
15 incrementar la cantidad requerida de iones nitrato, los cuales fueron transferidos consecuentemente al reactor de hidroxilamina para la síntesis de hidroxilamina. Las reacciones podrían ser ilustradas como sigue:

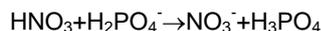
Reacción de hidroxilamina para producir fosfato de hidroxilamina



Reacción de oximación para producir ciclohexanonoxima



Suplementación de ión nitrato a la solución de preparación de fosfato inorgánico



25 Durante el procedimiento de preparación, el medio de reacción acuoso fue reciclado a través de la zona de reacción de hidroxilamina y de la zona de síntesis de ciclohexanonoxima. El contenido y el nivel de calidad del medio de reacción afectan directamente a la eficiencia de la producción de hidroxilamina. La Patente US 3767758 describe que el medio de reacción acuoso que contiene metales tales como Mo, Rh y Ru hace descender el grado de selectividad de la producción de hidroxilamina. La Patente US 4062927 describe que la solución ácida corroe la instalación y dispositivos para incrementar la cantidad de contaminación por metales pesados en el medio de reacción acuoso, en particular, la contaminación generada por metal Mo puede hacer descender el grado de
30 selectividad en 5 a 15%. Dicha patente describe el uso de fosfato amónico férrico como precipitante para separar los iones metálicos en el medio de reacción mediante co-precipitación. Sin embargo, el grado de selectividad de la producción de hidroxilamina se encuentra todavía por debajo del 87% de acuerdo con la descripción de dichas patentes.

35 La Patente US 370755 describe un procedimiento para la reducción catalítica de ácido nítrico a hidroxilamina con hidrógeno molecular en un medio acuoso que contiene ácido fosfórico. La cantidad de contaminantes en la solución de partida de ácido fosfórico tamponada se reduce a menos de 0,2 mg/l de Cu por tratamiento de la misma con un catalizador de Pd sobre carbón activo e hidrógeno.

Por tanto, realmente se requiere un método en donde el procedimiento sea simple e incremente eficazmente el grado de selectividad de la producción de hidroxilamina.

40 Resumen de la invención

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para preparar hidroxilamina con un alto grado de selectividad.

Con el fin de conseguir el anterior y otros fines, la presente invención proporciona un método para preparar hidroxilamina. El presente método se lleva a cabo en un medio de reacción acuoso que contiene agentes tampón

5 ácidos e iones nitrato en presencia de pocas impurezas metálicas tales como Fe o Cu en presencia de un catalizador y utilizando gas hidrógeno como agente reductor para reducir iones nitrato a hidroxilamina. El método de la presente invención utiliza el medio de reacción acuoso que contiene una baja cantidad o nada de impurezas metálicas en la realización de la reacción de síntesis de hidroxilamina con el fin de incrementar el grado de selectividad de producción de hidroxilamina.

EJEMPLOS

La presente invención es explicada adicionalmente mediante el uso de modalidades ejemplificativas para clarificar las características y efectos de la presente invención.

10 El método de la presente invención se efectúa en un medio de reacción acuoso que contiene agentes tampón ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sus sales, e iones nitrato con pocas o sin impurezas metálicas, en presencia de un catalizador, mediante reducción de hidroxilamina con gas hidrógeno como agente reductor para reducir iones nitrato a hidroxilamina. Este método puede elevar el grado de selectividad de producción de hidroxilamina al disminuir la cantidad de impurezas metálicas en el medio de reacción acuoso. En la presente invención, el grado de selectividad de producción de hidroxilamina se define como sigue:

15 grado de selectividad de producción de hidroxilamina = 2 veces el rendimiento en hidroxilamina/cantidad de consumo de ión hidrógeno X 100%.

20 En una modalidad, el método de la presente invención proporciona una solución de fosfato inorgánico utilizada como el medio de preparación acuoso para sintetizar fosfato de hidroxilamina. Los componentes del medio de reacción acuoso incluyen ión fosfato, ión amonio, ión nitrato e impurezas metálicas tales como Fe, Mo, Ni, Bi, Co, Cu, Mn, Sn, W y Zn, etc. Con el fin de prevenir el descenso del grado de selectividad de producción de hidroxilamina causado por las impurezas metálicas en el medio de reacción acuoso. Esta modalidad ilustra que el medio de reacción acuoso fue tratado previamente con el fin de disminuir la cantidad de impurezas metálicas en el mismo e introducirlo entonces en la zona de síntesis de hidroxilamina para proceder a la reacción de síntesis de hidroxilamina. El pretratamiento puede ser efectuado, pero no de forma limitativa, por ejemplo, añadiendo un precipitante para que reaccione con las impurezas metálicas y formar así complejos metálicos precipitados que son separados posteriormente, o bien empleando resina para adsorber las impurezas metálicas, o bien por cualesquiera métodos adecuados que puedan hacer descender o separar las impurezas metálicas.

30 En el método de la presente invención, las condiciones de reacción para proceder la síntesis de hidroxilamina en el reactor de síntesis de hidroxilamina no quedan restringidas de un modo particular. Resultarán adecuadas las condiciones de reacción empleadas generalmente para la reducción de iones nitrato a través de la adición de gas hidrógeno como agente reductor. Por ejemplo, se puede llevar a cabo preferentemente a una temperatura de 20 a 100° C, más preferentemente de 30 a 90° C, todavía más preferentemente de 40 a 65° C, y con preferencia bajo una presión de 10 a 30 kg/cm², más preferentemente de 18 a 26 kg/cm², todavía más preferentemente de 18 a 24 kg/cm²; con preferencia a un pH de 0,5 a 0,6, más preferentemente de 1 a 3,5. En cuanto a la constitución del gas que entra en la reacción de hidroxilamina, basado en la cantidad total de gas hidrógeno y gas nitrógeno, el contenido en gas hidrógeno es con preferencia del orden de 30 a 70%, más preferentemente del orden de 45 a 55%. El catalizador usado en la reacción de hidroxilamina incluye, pero no de forma limitativa, el catalizador de metal noble que contiene Pd o Pd-Pt. El soporte para el catalizador incluye, pero no de forma limitativa, carbón u óxido de aluminio. En general, basado en el peso total de soporte catalítico y catalizador, la cantidad de catalizador de metal noble es con preferencia del orden de 1 a 25% en peso, más preferentemente del orden de 5 a 15% en peso. La cantidad de catalizador empleado en la reacción de hidroxilamina, basado en la cantidad total de la solución tampón ácida, es normalmente del orden de 0,2 a 5% en peso.

45 En otra modalidad, la etapa de reacción se lleva a cabo empleando una solución de preparación inorgánica de fosfato como medio de reacción acuoso en el sistema de reciclo de oximación de hidroxilamina, para preparar fosfato de hidroxilamina. Las impurezas metálicas, tal como Cu, en el medio de reacción acuoso pueden ser separadas mediante el uso de resina. En esta modalidad, la cantidad de impurezas metálicas, tal como Cu, en el medio de reacción a través del procedimiento de la síntesis de hidroxilamina en el reactor de síntesis de hidroxilamina es con preferencia menor de 0,9 ppm, más preferentemente menor de 0,09 ppm, todavía más preferentemente menor de 0,05 ppm. El grado de selectividad al producto de hidroxilamina es con preferencia mayor del 90%, más preferentemente del 91,5%, todavía más preferente mayor del 94%.

55 En esta modalidad, el medio de reacción acuoso puede ser tratado previamente para separar las impurezas metálicas, tal como Cu. El sistema de reacción es suplementado con los iones nitrato antes de proceder a la síntesis de hidroxilamina. Basado en la cantidad total de medio de reacción acuoso, el contenido en ión nitrato en la solución tampón ácida es con preferencia de 13 a 18% en peso, más preferentemente de 14 a 16,5% en peso. Las condiciones de reacción para proceder a la síntesis de hidroxilamina no están restringidas de un modo particular. Resultarán adecuadas las condiciones de reacción efectuada generalmente mediante el uso de gas hidrógeno como

agente reductor para reducir iones nitrato. Por ejemplo, se puede llevar a cabo preferentemente a una temperatura de 20 a 100° C, más preferentemente de 30 a 90° C, todavía más preferentemente de 40 a 65° C, y con preferencia bajo una presión de 10 a 30 kg/cm², más preferentemente de 18 a 26 kg/cm², todavía más preferentemente de 18 a 24 kg/cm²; con preferencia a un pH de 0,5 a 0,6, más preferentemente de 1 a 3,5. En cuanto a la constitución del gas que entra en la reacción de hidroxilamina, basado en la cantidad total de gas hidrógeno y gas nitrógeno, el contenido en gas hidrógeno es con preferencia del orden de 30 a 70%, más preferentemente del orden de 45 a 55%. El catalizador usado en la reacción de hidroxilamina incluye, pero no de forma limitativa, el catalizador de metal noble que contiene Pd o Pd-Pt. El soporte para el catalizador incluye, pero no de forma limitativa, carbón u óxido de aluminio. En general, basado en el peso total de soporte catalítico y catalizador, la cantidad de catalizador de metal noble es con preferencia del orden de 1 a 25% en peso, más preferentemente del orden de 5 a 15% en peso. La cantidad de catalizador empleado en la reacción de hidroxilamina, basado en la cantidad total de la solución tampón ácida, es normalmente del orden de 0,2 a 5% en peso.

El método de la presente invención se efectúa utilizando un medio de reacción acuoso con una baja cantidad de impurezas metálicas, en donde el contenido en Cu se encuentra particularmente por debajo de 0,9 ppm, de manera que el grado de selectividad a hidroxilamina producto se eleva a un valor mayor de 87% o incluso mayor de 90% e incluso hasta 94% o más.

La invención se ilustra adicionalmente por los detalles de los siguientes ejemplos con el fin de clarificar las características y efectividad de la presente invención. Las modalidades detalladas se emplean meramente para clarificar las características de la presente invención.

La presente invención no queda limitada a las modalidades particulares ilustradas.

Ejemplo 1

En la zona de síntesis de hidroxilamina se introdujeron el medio de reacción acuoso, gas hidrógeno y gas nitrógeno. La síntesis de hidroxilamina se llevó a cabo en presencia de catalizador de Pd-Pt, a una temperatura de 50° C bajo una presión de 24 kg/cm². El contenido en metal Cu fue analizado por plasma acoplado inductivamente-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) para dar un resultado de contenido en metal Cu de 0,83 ppm. El grado de selectividad de producción de hidroxilamina fue de 90,5%. Basado en la cantidad total del medio de reacción acuoso, los componentes del medio de reacción de hidroxilamina introducido en la zona de síntesis de hidroxilamina fueron como sigue:

[H⁺] 0,298% en peso

[H₂PO₄⁻] 20,13% en peso

[NH₄⁺] 4,19% en peso

[NH₃OH⁺] 0,082% en peso

[NO₃⁻] 15,6% en peso

Ejemplo 2

En la zona de síntesis de hidroxilamina se introdujeron el medio de reacción acuoso, gas hidrógeno y gas nitrógeno. La síntesis de hidroxilamina se llevó a cabo en presencia de catalizador de Pd-Pt, a una temperatura de 50° C bajo una presión de 24 kg/cm². El contenido en metal Cu fue analizado por plasma acoplado inductivamente-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) para dar un resultado de contenido en metal Cu de 0,08 ppm. El grado de selectividad de producción de hidroxilamina fue de 91,50%. Basado en la cantidad total del medio de reacción acuoso, los componentes del medio de reacción de hidroxilamina introducido en la zona de síntesis de hidroxilamina fueron como sigue:

[H⁺] 0,295% en peso

[H₂PO₄⁻] 20,13% en peso

[NH₄⁺] 4,15% en peso

[NH₃OH⁺] 0,082% en peso

[NO₃⁻] 15,8% en peso

Ejemplo 3

5 En la zona de síntesis de hidroxilamina se introdujeron el medio de reacción acuoso, gas hidrógeno y gas nitrógeno. La síntesis de hidroxilamina se llevó a cabo en presencia de catalizador de Pd-Pt, a una temperatura de 50° C bajo una presión de 24 kg/cm². El contenido en metal Cu fue analizado por plasma acoplado inductivamente-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) para dar un resultado de contenido en metal Cu de 0,03 ppm. El grado de selectividad de producción de hidroxilamina fue de 94,20%. Basado en la cantidad total del medio de reacción acuoso, los componentes del medio de reacción de hidroxilamina introducido en la zona de síntesis de hidroxilamina fueron como sigue:

[H⁺] 0,304% en peso

10 [H₂PO₄⁻] 20,18% en peso

[NH₄⁺] 4,08% en peso

[NH₃OH⁺] 0,064% en peso

[NO₃] 16,4% en peso

Ejemplo comparativo 1

15 En la zona de síntesis de hidroxilamina se introdujeron el medio de reacción acuoso, gas hidrógeno y gas nitrógeno. La síntesis de hidroxilamina se llevó a cabo en presencia de catalizador de Pd-Pt, a una temperatura de 50° C bajo una presión de 24 kg/cm². El contenido en metal Cu fue analizado por plasma acoplado inductivamente-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) para dar un resultado de contenido en metal Cu de 1,05 ppm. El grado de selectividad de producción de hidroxilamina fue de 85,21%. Basado en la cantidad total del medio de reacción acuoso, los componentes del medio de reacción de hidroxilamina introducido en la zona de síntesis de hidroxilamina fueron como sigue:

[H⁺] 0,290% en peso

[H₂PO₄] 20,11% en peso

[NH₄⁺] 4,17% en peso

25 [NH₃OH⁺] 0,079% en peso

[NO₃] 14,34% en peso

Ejemplo comparativo 2

30 En la zona de síntesis de hidroxilamina se introdujeron el medio de reacción acuoso, gas hidrógeno y gas nitrógeno. La síntesis de hidroxilamina se llevó a cabo en presencia de catalizador de Pd-Pt, a una temperatura de 50° C bajo una presión de 24 kg/cm². El contenido en metal Cu fue analizado por plasma acoplado inductivamente-espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) para dar un resultado de contenido en metal Cu de 0,97 ppm. El grado de selectividad de producción de hidroxilamina fue de 86,8%. Basado en la cantidad total del medio de reacción acuoso, los componentes del medio de reacción de hidroxilamina introducido en la zona de síntesis de hidroxilamina fueron como sigue:

35 [H⁺] 0,293% en peso

[H₂PO₄] 20,13% en peso

[NH₄⁺] 4,15% en peso

[NH₃OH⁺] 0,074% en peso

[NO₃] 15,2% en peso

40 La tabla 1 muestra las relaciones entre los contenidos en metal Cu en el medio de reacción acuoso y los grados de selectividad de la producción de hidroxilamina en los ejemplos anteriores.

Tabla 1

	Contenido en metal Cu (ppm)	Grado de selectividad (%)
Ejemplo 1	0,83	90,50
Ejemplo 2	0,08	91,50
Ejemplo 3	0,03	94,20
Ejemplo Comparativo 1	1,05	85,21
Ejemplo Comparativo 2	0,97	86,80

5 A partir de los resultados de la breve comparación de los ejemplos anteriores con los ejemplos comparativos, se comprueba que una baja cantidad de impurezas metálicas contenidas en el medio de reacción acuoso para la reacción de síntesis de hidroxilamina podría promover de manera importante el grado de selectividad de la producción de hidroxilamina.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar hidroxilamina, que comprende las etapas de:
- 5 tratar previamente un medio de reacción acuoso tomado de una reacción de oximación en un proceso de ciclación de hidroxilamina-oxima, para reducir la cantidad de metal Cu en el medio de reacción acuoso a menos de 0,09 ppm, en donde el medio de reacción acuoso comprende un agente tampón ácido, iones nitrato, hidroxilamina e impurezas metálicas;
- introducir el medio de reacción acuoso en un reactor de síntesis de hidroxilamina; y
- reducir los iones nitrato a hidroxilamina en presencia de un catalizador en el medio de reacción acuoso.
- 10 2. Método para preparar hidroxilamina según la reivindicación 1, en donde la cantidad de metal Cu es menor de 0,05 ppm.
3. Método para preparar hidroxilamina según la reivindicación 1, en donde el agente tampón acuoso se elige del grupo consistente en ácido sulfúrico, ácido fosfórico y sales de los mismos.
4. Método para preparar hidroxilamina según la reivindicación 1, en donde el agente tampón ácido es fosfato.
- 15 5. Método para preparar hidroxilamina según la reivindicación 1, en donde la etapa de reducción de los iones nitrato a la hidroxilamina se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 100° C.
6. Método para preparar hidroxilamina según la reivindicación 1, en donde la etapa de reducción de los iones nitrato a la hidroxilamina se efectúa a una presión de 10 a 30 kg/cm².
- 20 7. Método para preparar hidroxilamina según la reivindicación 1, en donde la etapa de reducción de los iones nitrato a la hidroxilamina se lleva a cabo a un pH de 0,5 a 6.
8. Método para preparar hidroxilamina según la reivindicación 1, en donde el catalizador se elige del grupo consistente en metales nobles Pd y Pd-Pt.