

AÑO

Expediente núm.

237658

237658



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCION por 20 años, en España

a favor de FORET, S. A.

....., de nacionalidad
española domiciliado en BARCELONA
calle de Marina núm. 6

por:

« Procedimiento de purificación de peróxido de hidrógeno »

Nº 3360

Agente Sr. BOLIBAR

237658



JE.

237658

PATENTE DE INVENCION

a favor de

F O R E T, S. A., de nacionalidad española, domici-
liada en Calle Marina, núm. 6 - BARCELONA,

por

"Procedimiento de purificación de peróxido de hidrógeno".

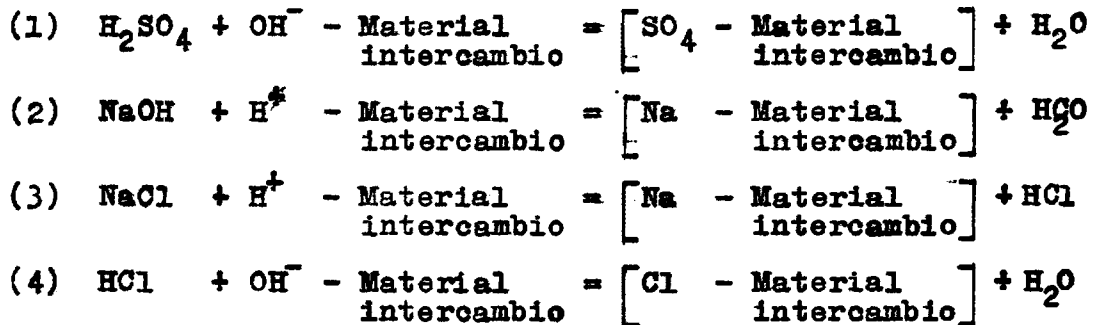
M e m o r i a d e s c r i p t i v a.

Esta invención se refiere a la purificación de las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno, y más particularmente a la separación de impurezas tales como compuestos orgánicos o inorgánicos capaces de formar iones en las soluciones de peróxido de hidrógeno.



5 Ya es conocida la purificación de las soluciones de peróxido de hidrógeno mediante sustancias cambiadoras de iones, describiéndose en la Patente Austriaca nº 167.414 un proceso de purificación del peróxido de hidrógeno por tratamiento de las soluciones con materiales de intercambio aniónico y catiónico, separadamente y a temperaturas preferiblemente por debajo de 0°C.

10 El proceso mediante el cual se obtiene un peróxido de hidrógeno prácticamente libre de ácidos y de sales, es como sigue:



15 También se conoce, por la patente inglesa núm. 695.325, la separación de impurezas de metales pesados de las soluciones de peróxido de hidrógeno mediante tratamiento con resinas de intercambio catiónico de un hidrocarburo aromático sulfonado de pH entre 0 y 3.6, estando
 20 la resina previamente lavada con una solución acuosa de ácido mineral fuerte.

Según la presente invención, se ha encontrado ahora que las soluciones de peróxido de hidrógeno que con
 25 tengan compuestos ionizados orgánicos y/o inorgánicos, pueden purificarse empleando una mezcla de resinas cambiadoras anión-catión. Al objeto de evitar la indebida descomposición del peróxido de hidrógeno la proporción de cambiador anión-catión no debe de ser mayor de 1.5:1



En los límites de la proporción especialmente, si hay un exceso del cambiador catiónico sobre el aniónico, no existen problemas de descomposición del peróxido pero el exceso de cambiador catión no debe de llevarse muy lejos, porque resultaría no haber suficiente proporción de cambiador aniónico en la resina para eliminar los aniones presentes en la solución a purificar. Se ha encontrado también que el cambiador aniónico es tan eficaz bajo la forma de carbonato como al estado de hidróxido.

Es un objeto de esta invención, el de proporcionar nuevos y mejores procedimientos para la purificación de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para la purificación de soluciones de peróxido de hidrógeno que contengan compuestos inorgánicos y/o orgánicos ionizados en el cual el peróxido de hidrógeno a purificar se pone en contacto, sea en un reactor o en forma continua, con un producto resinoso que contiene cambiadores de aniones y cationes, estando el cambiador aniónico en forma de hidróxido o de carbonato, y el cambiador catiónico en forma hidrogenada, siendo la relación: cambiador aniónico/cambiador catiónico no mayor de 1.5:1.

Preferentemente, el producto resinoso es una mezcla de resinas de cambio aniónico y catiónico. El material resinoso, debe cumplir, preferentemente, la relación de cambiador catión/cambiador anión entre los límites 1:1 a 10: 1.

Preferentemente, el contacto en forma continua del peróxido de hidrógeno con la resina tiene lugar en



una columna donde se introduce la resina, y a través de la cual fluyó el peróxido de hidrógeno con un caudal suficiente de manera que impida las descomposiciones locales del peróxido de hidrógeno por la resina.

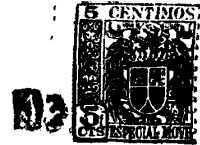
5 Cuando el contacto del peróxido de hidrógeno con la resina se lleva a cabo en un reactor, se agita continuamente la masa por cualquier procedimiento adecuado.

10 La resina de cambio catiónico elimina los iones positivos mientras que la de cambio aniónico hace lo propio con los negativos. Por tanto, con una resina que contenga ambos cambiadores se eliminan aniones y cationes en una sola operación. Las resinas de cambio aniónico causan normalmente descomposición de las soluciones de peróxido de hidrógeno pero si la proporción entre la resina aniónica y la resina catiónica no es mayor de 1.5 : 1, la descomposición no es excesiva y es marcadamente menor con respecto a los resultados que se obtienen empleando solamente resina cambiadora aniónica. El proceso objeto de la presente invención debe de llevarse a cabo a temperaturas superiores a 0°C y en la práctica, a temperatura ambiente.

20 Se logra una mayor disminución de la descomposición si la proporción de cambiador anión/ cambiador catión en la mezcla de resinas no es mayor de 1:1, mientras que si en el proceso continuo se obliga a pasar al peróxido de hidrógeno a través de la columna mediante la acción de una bomba o mecanismo similar, el riesgo de descomposiciones locales queda reducido.

25 En efecto, la presente invención prevé una resina de cambio iónico equilibrada para la purificación de

30



soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno. Por consi-
guiente aunque el peróxido de hidrógeno contenga, por
ejemplo, un gran exceso de impurezas, tales como ácido
sulfúrico, que son eliminadas ventajosamente por una re-
5 sina de cambio aniónico, el uso de una mezcla, tal como
se describe aquí, origina menos descomposición del peró-
xido de hidrógeno que la que causarían el empleo de un
exceso de producto de cambio iónico. Semejante método
requiere necesariamente mayor peso de resinas para tra-
10 tar un volumen dado de peróxido de hidrógeno impurifica-
do.

El proceso puede emplearse para la purificación
de peróxido de hidrógeno de todas concentraciones.

Para llevar a cabo este procedimiento la mezcla
15 de resinas, previamente purificada si es necesario, se
agita con la solución de peróxido de hidrógeno, o en otro
caso, situada la resina en una columna se hace circular
el peróxido de hidrógeno a través de la misma, pasando
del final de la columna a otra desde donde el producto
20 purificado se retira.

Ventajosamente, las soluciones de peróxido de
hidrógeno, se someten a agitación con una mezcla de re-
sinas de intercambio aniónico y catiónico, y separación
de las mismas, únicamente cuando la resina de cambio
25 aniónico está sustancialmente agotada.

Mediante el proceso de la presente invención es
posible trabajar a temperaturas normales sin peligro de
descomponer el peróxido de hidrógeno o de dañar la sus-
tancia cambiadora de iones, ya que existe siempre gran
30 cantidad de peróxido de hidrógeno en proporción a la can-



tidad de resina y la subida de la temperatura no es mayor
 de 1°C. Cuando el peróxido de hidrógeno no se separa de
 las resinas hasta que la resina de cambio aniónico está
 agotada, los iones hidróxidos de ésta, están ocupados por
 5 aniones inertes de forma que no pueden descomponerse el
 peróxido de hidrógeno, y puede efectuarse fácilmente y
 con rapidez la separación de la resina del peróxido de hi-
 drógeno.

Los siguientes ejemplos ilustran el proceso ob-
 jeto de esta invención:

EJEMPLO 1º.

Se sitúan en el recipiente de reacción (construí-
 da de polietileno), y provista de medidor de temperatura
 y conductividad 11.37 litros de peróxido de hidrógeno co-
 15 mercial de 38,3%, y se comienza la agitación añadiendo
 90 grs. de Permutita "Zeokarb 225" (cambiador de catióni-
 co de ácidos fuertes) con 190 g. de Permutita "De-Acidite
 F.F." cambiador aniónico base fuerte). Las lecturas de
 los valores de la conductividad específica, tomadas a in-
 20 tervalos, revelan el final del proceso.

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>Conductividad específica</u> $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	<u>% H₂O₂ en peso</u>
0	5.1 x 10 ⁻⁴	38.3
20	8.5 x 10 ⁻⁶	-
25 35	6.4 x 10 ⁻⁶	38.1

Se paró la agitación dejando sedimentar la resi-
 na. Se extrajeron de 6.82 litros del reactor añadiendo
 una cantidad igual de peróxido de hidrógeno, recomenzán-
 dose de nuevo la agitación. Los valores fueron:



<u>Tiempo en minutos</u>	<u>Conductividad específica</u> <u>ohm⁻¹ cm⁻¹</u>	<u>% H₂O₂ en peso</u>
0	2.6 x 10 ⁻⁴	36.5
40	6.4 x 10 ⁻⁶	36.5

5 Se procedió de nuevo en igual forma retirando 6.82 litros y añadiendo otro tanto de nueva solución. Resultados de las lecturas:

	<u>Tiempo en minutos</u>	<u>Conductividad específica</u> <u>ohm⁻¹ cm⁻¹</u>
10	0	2.6 x 10 ⁻⁴
	60	9.9 x 10 ⁻⁶

La conductividad iba bajando lentamente al final del tercer periodo, y se filtró el contenido del reactor y la resina se lavó con agua. Se separaron ambas resinas y se regeneraron. Una conductividad de 6.5 x 10⁻⁶ para peróxido de hidrógeno del 35% denota un elevado grado de pureza.

La estabilidad se midió por la evolución de la proporción de oxígeno en mls. por minuto en una muestra de 25 ml. mantenida a 100°C. Las cifras son muy significativas.

	<u>Conductividad específica</u> <u>ohm⁻¹ cm⁻¹</u>	<u>Evol. prop. de oxígeno en mls.</u> <u>muestra 25 ml. a 100°C.</u>
	2.6 x 10 ⁻⁴	2.0
25	6.4 x 10 ⁻⁶	0.06

EJEMPLO 22.

Un peróxido de hidrógeno de alrededor de 30% en peso fuertemente impurificado con agua de mar, teniendo un contenido en cloruros de 400 mgm./l. se purificó por



tratamiento similar al del 1^{er} ejemplos 9 litros de solución se mezclaron con 90 g. de cambiador de catión y 180 g. de cambiador de anión.

	Tiempo en minutos.	Conductividad específica. $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Análisis
5	0	1.1×10^{-3}	19	Cl 400 mgm./l.
	5	0.5×10^{-3}	19.5	
	15	0.2×10^{-3}	20	
	25	0.09×10^{-3}	20	
10	30	0.67×10^{-4}	20	
	40	0.4×10^{-4}	20	Cl trazos
	53	2.7×10^{-5}	20	Cl ligeros trazos

Se retiraron de 4.55 litros de peróxido de hidrógeno y se añadió la misma cantidad de nueva solución. La conductividad específica obtuvo un valor de 0.4×10^{-3} y permaneció en este nivel. Se separó y regeneró la resina antes de proseguir la operación

	Tiempo en minutos.	Conductividad específica. $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Análisis
20	0	0.4×10^{-3}	25	
	5	0.3×10^{-3}	25	
	10	1.0×10^{-4}	25	
	20	2.0×10^{-5}	25	Cl - libre

Se separaron y añadieron de nuevo de 4.55 litros de peróxido de hidrógeno.



Tiempo en minutos.	Conductividad específica $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	Temperatura 20	Análisis
0	0.4×10^{-3}	24	Cl 200 mgm./l.
11	1.0×10^{-4}	24	
14	0.65×10^{-4}	24	
18	0.3×10^{-4}	24	
28	0.36×10^{-4}	24	
66	2.3×10^{-5}	24	
97	2.2×10^{-5}	24	Cl - libre.

10 La resina quedaba agotada, se separó y regeneró satisfactoriamente.

El propósito de esta operación no era conseguir un elevado grado de pureza sino mas bien la separación del cloro, lo cual fué conseguido a una conductividad un tanto elevada debido posiblemente a algún tipo de selección ejercida por la resina.

EJEMPLO 3º.

20 Se trató 1 litro de peróxido de hidrógeno 83% en peso, en forma similar a la del primer ejemplo, con 1 gramo de cambiador catiónico ("Zeokarb 225") y 2 g. de cambiador aniónico ("De-Acidite F.F."). La conductividad específica se redujo de 1×10^{-5} a $2.3 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este valor representa una elevada pureza. La resina aniónica se agotó sustancialmente y se separó sin dificultad. El tiempo requerido para esta purificación fué de 25 alrededor de 1 hora, evitándose la molesta destilación.

EJEMPLO 4º.

30 Una columna de 7 cms. de diámetro y 10 cm. de alto se llenó con 250 g. de una mezcla de resina "Bio-Deminrolit".



Se pasa por la columna 1 litro de peróxido de hidrógeno residual, por ejemplo una solución con gran cantidad de impurezas, de 74% en peso, diluida con agua destilada hasta el 40%, al ritmo de 15 ml/minuto.

5 Los resultados fueron:

	<u>Antes</u> <u>tratamiento</u>	<u>Después</u> <u>tratamiento</u>
Amonio p.p.m. NH_4^+	1.483	2.8
Sulfato " SO_4^{--}	4.832	2.9
Fosfato " P_2O_5	1.163	56.0
10 Concentración % peso	43.12	42.97
pH	3.2	2.6

EJEMPLO 5º.

15 Se mezclaron, 179 g. de resina "Zeocarb 225" en su forma hidrogenada y 358 g. de resina "Teacidite F.F.", en su forma hidroxílica, para formar de 6 cm. de diámetro y 24 cm. de altura.

20 9.09 litros de solución de peróxido de hidrógeno de 35% se pasaron a través de la columna a un ritmo de 4.55 litros hora. En el final inferior de la columna se acopló en un principio, para facilitar la operación, una bomba de vacío de agua. Se tomó a intervalos la conductividad específica la cual dió una estimación exacta de la pureza.

	<u>Conductividad específica</u> <u>ohms.⁻¹/cm.⁻¹</u>	<u>Tiempo</u> <u>en minutos</u>
25 Antes tratamiento	7.3×10^{-4}	0
Durante tratamiento	5.06×10^{-6}	30
	6.4×10^{-6}	60
	6.8×10^{-6}	90
	8.5×10^{-6}	120



No hubo cambio en la concentración de la solución de peróxido de hidrógeno.

EJEMPLO 6º.

5 Una columna de 3 cm. de diámetro y 20 cm. de largo se relleno con 140 g. de mezcla de resinas cambiadoras preparadas como en el ejemplo 2º. Se agregó cloruro de sodio, a un peróxido de hidrógeno de 80% en peso diluido con agua destilada hasta 50%, hasta una proporción de 1 g. por litro.

10 Se pasaron 250 ml. de esta solución a través de la columna a razón de 50 ml./minuto. Se empleo una bomba de agua conectada al final de la columna para mantener el gasto citado. De acuerdo con el análisis mediante nitrato de plata se eliminó todo el cloruro existente.

15 Se repitió esta prueba empleando 6 litros de peróxido de hidrógeno 35-40% en peso, conteniendo de nuevo 1 g./litro de cloruro de sodio. El peróxido de hidrógeno circuló al ritmo de 1 litro cada 10 minutos a través de una columna de 6 cms. de diámetro y 30 cms. de alto, conteniendo 567 g. de mezcla de resinas preparadas según
20 ejemplo 2º. De acuerdo con el análisis se eliminó todo el cloruro de sodio.

EJEMPLO 7º.

25 271 g. de resina cambiadora mezclada en la proporción de 1 parte en peso de "Zeokarb 225" en su forma hidrogenada y 2 partes en peso de "De-Acidite F.F." en su forma hidroxílica se añadieron en un reactor a 11.37 litros de solución de peróxido de hidrógeno 35%. La conductividad específica fué como sigue:



Conductividad específica	Tiempo
<u>ohms⁻¹ cm⁻¹</u>	<u>minutos</u>
6.4 x 10 ⁻⁴	0
6.4 x 10 ⁻⁶	30

10 Se retiraron 4.55 litros y se añadieron otros tantos de solución a purificar. Los resultados fueron.

Conductividad específica	Tiempo
<u>ohms⁻¹ cm⁻¹</u>	<u>minutos</u>
2.56 x 10 ⁻⁵	0
6.9 x 10 ⁻⁶	75

15

Se mantuvo continua agitación por medio de un motor, y agitador de vidrio.

EJEMPLO 89.

Una mezcla de resinas formada por 80 g. de "De-Acidite F.F." en la forma de carbonato y 100 g. de resina "Zeokarb 225" en su forma hidrogenada se agregaron en un reactor a 2 litros de peróxido de hidrógeno 85% en peso diluido aproximadamente hasta 45%. Se agitó mecánicamente durante 1 hora a 23° de temperatura. Las lecturas de la conductividad específica fueron:

25

Conductividad específica	Tiempo
<u>ohms⁻¹ cm⁻¹</u>	<u>minutos.</u>
183.0 x 10 ⁻⁶	0
7.33 x 10 ⁻⁶	30
6.93 x 10 ⁻⁶	60

30

Este ejemplo demuestra que la resina, al estado de carbonato es tan eficaz como en su forma hidroxílica para eliminar las impurezas del peróxido de hidrógeno.



EJEMPLO 9.

Una mezcla de resinas conteniendo 40 g. de la antes mencionada "Zeokarb.225" en su forma hidrogenada y 40 g. de la también citada "De-Acidite F.F." en su forma hidroxilica se añadieron en un reactor a 2 litros de peróxido de hidrógeno 85% diluido hasta aproximadamente 43% en peso, agregados de 5 ml. de ácido acético glacial. Se agitó mecánicamente la mezcla durante 1 hora a temperatura de 23,5°C. Las lecturas de la conductividad específica fueron:

Conductividad específica		Tiempo
ohms ⁻¹	cm ⁻¹	minutos.
158	$\times 10^{-6}$	0
10.36	$\times 10^{-6}$	60

EJEMPLO 10.

Una mezcla de resinas conteniendo 40 g. de "Zeokarb 225" (forma hidrogenada) y 40 g. de "De-Acidite F.F." (forma hidroxilica) se añadieron en un reactor de 2 litros a una solución de peróxido de hidrógeno 85% diluida hasta 43% en peso, a la que se agregaron 12 c.c. de piridina. Se agitó la mezcla durante 1 hora a la temperatura de 23,5°C. Las lecturas fueron:

Conductividad específica		Tiempo
ohms ⁻¹	cm ⁻¹	minutos
9.26	$\times 10^{-4}$	0
10.91	$\times 10^{-6}$	30
8.14	$\times 10^{-6}$	60

La tabla que damos a continuación da los resultados de un ensayo llevado a cabo para demostrar la cantidad de la descomposición del peróxido de hidrógeno me -



5 mediante el empleo, para su purificación, de mezclas de resinas de diferente composición en sus proporciones de producto de cambio aniónico y producto de cambio catiónico. Los materiales usados fueron los ya citados "Zeocarb 225" y "De-acidite F.F.". La relación entre el número de cambios para un peso dado de Zeocarb 225 y de igual peso de De-acidite F.F. es de 5:2. El método de trabajo fué: añadir 80 g. de la mezcla de resinas a 2 litros de peróxido de hidrógeno 85% diluido hasta aproximadamente 46% en peso, agitando mecánicamente durante 1 hora a 23°C tomando muestras de la solución al empezar y al terminar para determinar la riqueza.

	%	Al comenzar	Después de	Pérdida después
	resina anión	% en p.de H ₂ O ₂	1 hora	de 1 hora
			% en p.de H ₂ O ₂	% en p.de H ₂ O ₂
15	0.00	46.21	45.95	0.26
	20.00	46.53	46.28	0.25
	33.33	46.34	46.20	0.14
	42.86	46.32	46.35	0.00
	63.64	47.00	46.32	0.68
20	77.78	47.45	46.50	0.95
	81.82	48.05	45.95	2.10
	87.50	47.95	46.00	1.95
	100.00	55.3	50.00	3.30

N O T A
=====

25 Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para la purificación de peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas que contengan compuestos orgánicos y/o inorgánicos, según el cual el peróxido de hidrógeno se pone en contacto, sea en un reactor



o en forma continua, con un producto resinoso que contiene componentes cambiadores de aniones y cationes, estando el componente cambiador de aniones en forma de hidróxido o de carbonato, y el cambiador aniónico en forma hidrogenada, y siendo la relación entre el cambiador aniónico y el cambiador catiónico, no superior de 1,5: 1.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el material resinoso es una mezcla de resinas de cambio aniónico y catiónico.

3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, en el que la relación de cambiador cation a cambiador anión, se encuentra entre los límites de 1 : 1 a 10:1.

4) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el contacto entre el peróxido de hidrógeno y el material resinoso se efectúa en forma continua, disponiéndose el material resinoso en el interior de una columna a través de la cual fluye el peróxido de hidrógeno con un caudal suficiente de manera que impida las descomposiciones locales del peróxido de hidrógeno por la resina.

5) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el contacto entre el peróxido de hidrógeno y el material resinoso se lleva a cabo en un reactor provisto de medios de agitación continua.

6) Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2, 3 ó 5, en el cual la solución de peróxido de hidrógeno es agitada con una mezcla de resinas de cambio aniónico y catiónico, con separación de las resinas del peróxido de hidrógeno solo cuando la resina de cambio aniónico ya ha sido esencialmente agotada por completo.

237658

- 16 -



7) Procedimiento de purificación de peróxido de hidrógeno.

Esta memoria consta de diez y seis páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 17 de Mayo de 1957

P. A.

JOSÉ M. BOLIBAR

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name "JOSÉ M. BOLIBAR". The signature consists of several sweeping, interconnected strokes.