

269320

P.- 21.477



Rehecha I

23 MAY 1962

269320

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de Julio de 1.961, con el núm. 269.320
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KALI-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
establecida en Hans-Böckler-Allee 20, Hannover, República
Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE CATALIZADORES"

5 La obtención del peróxido de hidrógeno por el proce-
dimiento de la antraquinona se realiza, como es sabido, me-
diante hidrogenación y oxidación consecutivas, en el ciclo,
de una antraquinona alcohólica o de un otro compuesto de an-
traquinona en una solución de trabajo no miscible con agua.
El peróxido de hidrógeno formado después de la fase de oxi-
dación, se extrae convenientemente con agua.

10 Para la hidrogenación se precisa generalmente en este
procedimiento, uno de los catalizadores metálicos de hidroge-
nación conocidos, tales como el paladio, platino o níquel

269320



23 MAY 1951

5 Raney. A este particular resulta muy conveniente, cuando se utilizan paladio o platino como catalizadores, aplicar éstos previamente sobre un material portador, tal como óxido de aluminio, óxido de magnesio, fosfato de calcio o carbón activo, para conseguir un mejor grado de efectividad. Por el contrario, el níquel Raney es utilizado generalmente de manera directa.

10 Después de formada la correspondiente hidroquinona y de separado el catalizador de la hidrogenación, pasa la solución a la fase de oxidación, donde se oxida con aire u oxígeno, volviendo a formarse la quinona. Esta reacción puede llevarse a cabo sin catalizador. A continuación se extrae el peróxido de hidrógeno formado con agua y se devuelve la solución de trabajo nuevamente a la fase de hidrogenación.

15 En el transcurso del proceso, llevado a cabo de manera continua, disminuye paulatinamente la actividad del catalizador de la hidrogenación, de modo que hay que agregar continuamente catalizador nuevo. Como de este modo se pueden acumular grandes cantidades de catalizador inactivo no utilizable, no resulta soportable desde el punto de vista económico, prescindir de una regeneración de este material.

20 Para la reactivación de un catalizador de la hidrogenación han sido propuestos ya diversos procedimientos. Así es conocido el tratar un catalizador de paladio o de platino, tales como encuentran aplicación en el procedimiento de la antraquinona, con una sustancia de efecto oxidante en solución acuosa neutra o también alcalina. Asimismo puede volverse a reactivar de nuevo un catalizador de paladio o de níquel Raney consumido, mediante un tratamiento con una solución acuosa alcalina
30 no oxidante, tal como sosa cáustica, a temperatura elevada.



También una solución diluida de un hidróxido alcalino en agua o en alcohol, en presencia de hidrogeno y a una temperatura de entre 40 y 150° C, actúa como regenerador del níquel Raney, lavándose posteriormente el catalizador con agua. Otro procedimiento reactiva el catalizador en un recipiente de hidrogenación, por el hecho de que se reduce periódicamente la presión del hidrógeno que se halla en contacto con la fase líquida y de que se hace pasar un gas inerte por el líquido que contiene el catalizador, o bien lo pone en contacto con el propio catalizador, mientras está reducida la presión del hidrógeno.

Quando se utiliza níquel Raney como catalizador de la hidrogenación en la obtención de peróxido de hidrógeno a través de compuestos orgánicos, no pueden satisfacer los procedimientos conocidos para la regeneración del catalizador consumido, puesto que, principalmente, no se consigue nada más que un efecto insuficiente, manteniéndose la reactivación tan sólo durante un tiempo bastante corto y provocando el tratamiento especial ulterior para conseguir un catalizador que no catalice la formación de subproductos indeseables, pérdida de tiempo y gastos.

Se ha descubierto ahora, que el níquel Raney agotado o inactivo, puede ser regenerado prácticamente por completo, sin los fenómenos citados y de manera sencilla, tratando el catalizador con una solución alcohólica de un ácido carboxílico. Es una ventaja especial, el que este catalizador regenerado no posee las propiedades, indeseables en el procedimiento de la antraquinona, de generar catalíticamente productos hidrogenados demasiado fuertemente. Mediante este tratamiento se vuelve a conseguir también una actividad del catalizador, comparable con la primitiva en su primera utilización.

268320



Debido a la propiedad del catalizador regenerado, de no engendrar productos hidrogenados demasiado fuertemente se suprimen también los correspondientes tratamientos ulteriores del catalizador. Asimismo, desaparece la molesta y costosa deshidratación del catalizador, ya que desde un principio se trabaja exclusivamente en disolventes orgánicos.

La temperatura de trabajo depende de la clase de ácido carboxílico empleado y puede, por ejemplo, ser la temperatura ambiente en un ácido carboxílico inferior, mientras que en ácidos carboxílicos de cadena larga, debe preferirse una temperatura más elevada de aproximadamente 50°C.

También la duración del tratamiento del catalizador está en cierta relación con la clase de ácido carboxílico, pero en casi todos los casos es suficiente un tiempo de 1 a 3 horas. Las concentraciones más favorables del ácido carboxílico en la solución alcohólica, oscilan entre 10 a 50%.

De todos los ácidos carboxílicos, es el ácido acético el más apropiado. Se emplea preferiblemente en forma de una solución alcohólica al 30%, en la que se introduce el níquel Raney agotado, removiéndose durante 1 a 2 horas a una temperatura de entre 20 y 50°C. Se ha comprobado también, que un pequeño contenido de agua en la solución orgánica repercute favorablemente, agregándose alrededor de 8 a 10% de agua. Después del tratamiento, se lava el catalizador con alcohol, pudiendo entonces volver a ser utilizado directamente.

Buenos resultados pudieron obtenerse no sólo con ácido acético, sino también con otros ácidos carboxílicos, por ejemplo, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido caproico, el ácido cáprico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido oléico, el ácido láctico, el ácido malónico, el ácido

269320



succínico, el ácido adípico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido tartárico, el ácido pirúvico, el ácido benzóico, etc. Menos apropiados han demostrado ser el ácido fórmico y el ácido oxálico.

5

La realización de la regeneración se lleva a cabo ventajosamente en una atmósfera inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno, para evitar el acceso de oxígeno. El catalizador regenerado tiene casi siempre que aceptar por lo pronto todavía hidrógeno, antes de alcanzar su plena actividad, de modo que también se lleva a cabo el tratamiento en una atmósfera de hidrógeno.

10

Ejemplo 1^a

50 g. de catalizador de níquel Raney agotado, que se obtuvo en el procedimiento de la antraquinona para la fabricación de H_2O_2 , se agregaron a una solución de 140 ml. de metanol, 60 ml. de ácido acético glacial y 20 ml. de agua. Bajo una atmósfera de nitrógeno se agitó durante 1 hora a $25^\circ C$, a continuación se extrajo el líquido y se lavó tres veces con un poco de metanol, hasta que el último líquido de lavado apareció incoloro. Este catalizador regenerado se pudo conservar en metanol, o bien ser recibido en cualquier otro líquido inerte, tal como benzol.

15

20

25

El examen de la actividad hidrogenante del catalizador se llevó a cabo en una solución de 500 ml. de trimetilbenzol y 400 ml. de alcohol octílico, en la que se habían disuelto 30 g. de 2-etil-antraquinona. 800 g de esta solución se vertieron en un matraz de 2 litros, se agregaron 15 g del catalizador regenerado y se substituyó el aire en el matraz por hidrógeno. Bajo una presión constante del hidrógeno de 1 atm, se agitó vigorosamente y se midió el volumen de gas absorbido. Una vez

30

269320

23 MAY.



ajustada la plena actividad del catalizador, resultó un valor de 1490 ml. de hidrógeno/20 minutos. Por el contrario se precisaron 230 minutos para la recepción de 1490 ml. de hidrógeno, cuando se utilizó la misma cantidad de catalizador no regenerado. La actividad primitiva del catalizador al ser utilizado por primera vez, con respecto a 15 g. ascendió a 1760 ml. de hidrógeno/20 minutos.

Ejemplo 2º

Al igual que en el Ejemplo 1º, se agregaron 50 g. de un níquel Raney utilizado y agotado en su mayor parte, a una solución de 140 ml. de metanol, 60 ml. de ácido acético glacial y 20 ml. de agua, si bien se mantuvo esta suspensión durante 1 hora bajo nitrógeno a 40°C, mientras se agitaba constantemente. Después del tratamiento se pudo medir una actividad de 15 g de catalizador en la solución de prueba citada en el Ejemplo 1º, equivalente a 1380 ml. de hidrógeno absorbido/15 minutos. Para la absorción del mismo volumen de hidrógeno precisó el níquel Raney, antes de su regeneración, de 100 minutos. La actividad primitiva ascendió en una carga de 15 g de catalizador en la solución de ensayo, a 1360 ml. de hidrógeno/15 minutos.

Ejemplo 3º

En una solución de 47 ml. de metanol, 20 ml. de ácido acético glacial y 6 ml. de agua, se introdujeron 50 g de un catalizador de níquel Raney agotado. Bajo nitrógeno se agitó la suspensión durante 2 horas a una temperatura de 40°C. y a continuación se siguió procediendo lo mismo que en el Ejemplo 1º. Resultó una actividad de hidrogenación del catalizador de 1580 ml. de hidrógeno/30 minutos, con relación a 15 g. El catalizador agotado, por el contrario, tenía tan só-



23 23

lo una actividad de 1560 ml. de hidrógeno/128 minutos.

En ninguno de los tres ejemplos se pudo observar formación alguna de 2-etil-tetrahidroantraquinona en la solución patrón, o bien tan sólo una formación insignificante. La relación de velocidad de hidrogenación del núcleo aromático con respecto a la de los grupos de quinona en el caso de observarse una hidrogenación del núcleo, fué siempre inferior a 1 : 150.

Ejemplo 4º

Un catalizador de níquel Raney que había sido utilizado durante un tiempo prolongado para la obtención de peróxido de hidrógeno por el procedimiento de la antraquinona alcohólica y cuya actividad de acuerdo con la solución de ensayo según el Ejemplo 1º ascendía ya tan sólo a 1000 ml. de hidrógeno/115 minutos, fué sometido a un tratamiento con ácido propiónico. Para ello se incorporaron aproximadamente 50 g del catalizador a 100 ml. de una solución al 35% de ácido propiónico en etanol, a la que se había agregado 5% en peso de agua, removiéndose en ausencia de oxígeno del aire durante 2 horas a una temperatura de 40°C. A continuación se decantó, se lavó con etanol y se midió la actividad mediante la solución de ensayos citada. La absorción de hidrógeno ascendió a 1000 ml. de hidrógeno/25 minutos, con relación a 15 g. de catalizador.

Ejemplo 5º.

50 g., del catalizador agotado mencionado en el Ejemplo 4º, fueron agregados a 200 ml. de una solución al 100% de ácido maléico en ciclohexanol y, agitando durante 1 hora, fueron tratados a 40°C bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de decantado y lavado el catalizador con alcohol, se midió una actividad de 1000 ml. de hidrógeno/35 minutos.



23 M

28 2 3 2 0

Ejemplo 6º

En 150 ml. de una solución al 20% de ácido benzóico en metanol se introdujeron, agitando, 50 g del catalizador de níquel Raney agotado, mencionado en el Ejemplo 4º. La suspensión se dejó reposar bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 horas a 40°C, siendo a continuación tratada lo mismo que en el Ejemplo anterior. Mientras que la actividad del níquel Raney empleado ascendió a 1000 ml. de hidrógeno/115 minutos, fué después del tratamiento de 1000 ml. de hidrógeno/36 minutos, con relación a 15 g del catalizador.

Ejemplo 7º

50 g del níquel Raney agotado, citado en el Ejemplo 4º, fueron agregados, removiendo, en corriente de nitrógeno a 200 ml. de una solución al 15% de ácido tartárico en i-propanol, dejándose durante 2 horas a 30°C, mientras se siguió agitando. Después de preparado el catalizador, ascendió su actividad a 1000 ml. de hidrógeno/31 minutos, con relación a 15 g de níquel Raney.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 5 de Agosto de 1.960, bajo el número K 41390 IVA/121, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para la regeneración del catalizador de níquel Raney empleado en la fase de hidrogen-

269320 23



nación para la obtención de peróxido de hidrógeno a través de compuestos orgánicos, caracterizado por que se trata el catalizador con una solución alcohólica de un ácido carboxílico.

5 2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del ácido carboxílico en el alcohol oscila entre 10 y 50%.

3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como ácido carboxílico, se emplea ácido acético.

10 4º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el tratamiento con el ácido se realiza con preferencia a entre 20 y 45° C.

15 5º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a la solución alcohólica del ácido carboxílico se le agrega aproximadamente 8 a 10% de agua.

6º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte.

20 7º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador, antes de ser vuelto a utilizar, es tratado con hidrógeno.

8º.- Procedimiento para la regeneración de catalizadores.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

269320



Esta Memoria consta de nueve hojas y la presente, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 MAR. 1962

P/A.

Alberto de Elzaburu
Por Foder