

328399



328399

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una PATENTE DE INVENCION a favor de:  
KNAPSACK AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en KNAPSACK BEI KÜLN (Alemania), por "PROCEDIMIENTO DE REGENERACION DE CATALIZADORES PORTADORES DE PALADIO PARA LA FABRICACION DE ACETATO DE VINILO".

-----

El presente invento se refiere a un procedimiento de regeneración de un catalizador para la fabricación de acetato de vinilo, el cual contiene como material de soporte paladio metálico, y en caso dado cobre, plata, oro, rutenio, rodio, osmio, iridio o platino sobre ácido silícico ( $\text{SiO}_2$ ).

Es conocido el hecho de fabricar acetato de vinilo a partir de etileno, ácido acético, oxígeno o aire en la fase gaseosa, en catalizadores que consisten en soportes tales como gel de sílice, óxido de aluminio, piedra pómez, amianto, carbón activo, etcétera, y que como constituyente activo contiene --

328399



5. paladio metálico, mezclado eventualmente con elementos activados. Debido al elevado precio de los catalizadores es de gran importancia económica que su rendimiento de tiempo y capacidad sea alto y que vaya disminuyendo lo más despacio posible. Sin embargo de vez en cuando es también necesario someter dichos contactos a una regeneración, por la que se restablecen los elevados rendimientos de tiempo y capacidad iniciales.

10. Se puso a punto un procedimiento de regeneración de un catalizador para la fabricación de acetato de vinilo, el cual contiene paladio metálico, y en caso dado cobre, plata, oro, rutenio, rodio, osmio, iridio o platino sobre ácido silícico ( $\text{SiO}_2$ ) como material de soporte, el cual procedimiento está caracterizado según el presente invento porque el catalizador a regenerar es tratado con un ácido y un oxidante, 15. o con gas cloro húmedo, la masa del catalizador se trata luego con hidrato de hidrazina, se lava con agua, se la vuelve a tratar con solución acuosa al 1 a 30 % de formiato alcalino o acetato alcalino, y después se decanta y se seca. Para 20. el tratamiento con hidrato de hidrazina se puede introducir aquí la masa del catalizador en una solución acuosa de hidrato de hidrazina calentada a unos  $35^\circ$  hasta  $50^\circ$  C, y decantar la seguidamente. El tratamiento con solución de formiato alcalino o acetato alcalino puede durar por ejemplo 1 hora, y 25. el secado final se hace de preferencia a unos  $50^\circ$  hasta  $70^\circ$  C y a presión reducida.

30. El invento consiste también principalmente en que el catalizador a regenerar se recubre, por ejemplo, con ácido clorhídrico acuoso al 1 a 30%, bajo remoción simultánea se añade agua oxigenada hasta que el color gris oscuro del -

328399



- catalizador haya virado a amarillo pardo, luego se concentra por evaporación a sequedad y se le introduce en la solución de hidrato de hidrazina. Este catalizador a regenerar puede ser sometido, según la idea del invento, exactamente igual a
5. una corriente de gas cloro saturada con vapor de agua hasta que el color gris oscuro del catalizador haya virado a amarillo pardo, y la masa se libera luego del exceso de cloro haciendo pasar aire y se introduce en la solución de hidrato de hidrazina.
10. Es evidente que el método que se describe sólo puede ponerse en práctica con catalizadores, cuyos soportes sean en gran modo o completamente resistentes a los ácidos o al gas cloro, tal como por ejemplo el ácido silícico. Por otra parte no se puede regenerar el contacto como tal, sino
15. recuperar únicamente el valioso paladio.
- Como se ha señalado anteriormente, los catalizadores regenerados no se diferenciaban, en cuanto a capacidad y duración, de los contactos recién preparados. Sin embargo se pudo comprobar que después de repetidas regeneraciones se
20. llegaba cada vez menos a los rendimientos de tiempo y capacidad primitivos, sobre todo si los catalizadores permanecían inactivos debido a un tiempo de servicio demasiado largo. Estos catalizadores contenían entonces elevadas proporciones de productos conteniendo carbono. Estos compuestos orgánicos
25. que contaminan el catalizador son insolubles en la mayoría de los disolventes, por ejemplo ácido acético diluido o acetona. Con la cloración señalada, a temperatura ambiente entre unos 15° a 30° C no podían eliminarse ya por completo los compuestos perjudiciales, aunque después de una cloración
30. de catalizadores inactivos y de la reducción subsiguiente

328399



con hidrato de hidrazina, al realizar el siguiente lavado con agua se pudieron reconocer en ésta compuestos orgánicos clorados.

- Ahora se ha descubierto sorprendentemente un procedimiento muy eficaz de regeneración de los mencionados catalizadores para la fabricación de acetato de vinilo, el cual está caracterizado porque el catalizador a regenerar se lava con agua, a continuación se le expone a una corriente de gas cloro conteniendo vapor de agua a altas temperaturas hasta unos 500° C, de preferencia 100° hasta 200° C, hasta que el color gris oscuro del catalizador haya virado a amarillo pardo, la masa se libera entonces del exceso de cloro haciendo pasar aire y, como se ha descrito anteriormente, se la introduce en una solución acuosa de hidrato de hidrazina calentada hasta unos 35° a 50° C, se la decanta, se lava con agua, seguidamente se la trata con solución acuosa de acetato alcalino al 1 a 30 %, se decanta y se seca a unos 50° hasta 70° C y con presión reducida. La cloración a "altas temperaturas", tiene lugar por encima de la temperatura ambiente supuesta entre 15° y 30° C, o sea por ejemplo a partir de 31° C. Por otra parte, la masa del catalizador de color amarillo pardo, clorada y liberada del exceso de cloro, se puede gasear también a unos 100° hasta 200° C con una mezcla de hidrazina y vapor de agua, lavarla con agua caliente, tratarla como se ha señalado más arriba con solución de acetato alcalino y secarla. En la mezcla de hidrazina y vapor de agua se puede añadir de paso un gas portador inerte, de preferencia nitrógeno. Sin embargo el gaseado con hidrazina-vapor de agua, en lugar del tratamiento con una solución acuosa de hidrato de hidrazina está asimismo muy indicado a continuación del tratamiento
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

328399



descrito en primer lugar anteriormente, del catalizador a regenerar, con un ácido y un oxidante, por ejemplo ácido clorhídrico acuoso y agua oxigenada.

5. Según otra idea del invento se puede deflagrar a unos  $150^{\circ}$  a  $500^{\circ}$  C el catalizador a regenerar, después del lavado con agua, pero todavía antes del gaseado con cloro conteniendo vapor de agua o antes del tratamiento con ácido y un oxidante, en una corriente de nitrógeno que contenga oxígeno.

10. El catalizador a regenerar se puede deflagrar así mismo en una corriente de nitrógeno conteniendo oxígeno a una temperatura por encima de  $500^{\circ}$  hasta unos  $800^{\circ}$  C, después del lavado con agua, pero antes todavía del gaseado con cloro conteniendo vapor de agua o antes del tratamiento con ácido y un oxidante, y reducir con solución acuosa de hidrato de hidrazina el óxido de paladio resultante al estado de paladio metálico. La corriente de nitrógeno debería contener ventajosamente al principio sólo un poco oxígeno, el cual se va sustituyendo luego poco a poco por aire. Sin embargo este último tratamiento con hidrato de hidrazina no debería confundirse con el otro tratamiento con hidrazina que, como se ha expuesto anteriormente, se efectúa solamente después del tratamiento con ácido y un oxidante, o bien con gas cloro conteniendo vapor de agua.

25. Una regeneración que conduzca en todos los casos al rendimiento primitivo de contactos recientes, puede conseguirse por el mencionado tratamiento a alta temperatura con aire, del catalizador liberado del acetato alcalino por lavado con agua, en donde los compuestos que contienen carbono son quemados. El catalizador deflagrado es seguidamente clorado ( $\text{PdCl}_2$ ),  
30. reducido con hidrazina ( $\text{Pd}^0$ ), lavado, impregnado con solución



- de acetato alcalino y secado. Si la deflagración se hace a -  
temperaturas por encima de  $500^{\circ}$  C, a partir del paladio metá-  
lico ( $\text{Pd}^{\circ}$ ) se forma óxido de paladio ( $\text{PdO}$ ), el cual no es sus-  
ceptible de cloración, sino que antes hay que volverlo a redu-  
cir al estado de  $\text{Pd}^{\circ}$  con solución acuosa de hidrato de hidra-  
zina. Si el catalizador se impregnase en este estado con solu-  
ción de acetato alcalino y se le utilizase, sólo se conseguiría  
entonces como un 70 % del rendimiento de tiempo y capaci-  
dad primitivo. Por lo mismo es necesario clorar ( $\text{PdCl}_2$ ) el -  
contacto regenerado primero parcialmente y volverlo a reducir  
con hidrato de hidrazina al estado de  $\text{Pd}^{\circ}$ .

En los ejemplos siguientes se explica con más deta-  
lle el procedimiento sugerido por el invento.

Ejemplo 1:

15. 400 cc de un catalizador, obtenido por reducción de  
cloruro de paladio aplicado sobre cordones de ácido silícico  
(3 mm diámetro,  $180 \text{ m}^2$  de superficie según BET) con formiato  
sódico/ácido fórmico a  $60^{\circ}$  C y que contenía como un 6,5 % en  
peso de paladio metálico, se echaron en un tubo de acero al  
cromoníquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del -  
cual se encontraba un núcleo tubular del mismo material de 14  
mm de diámetro exterior para el alojamiento de resistencias  
térmicas para la medición de la temperatura. Por el tubo en  
posición vertical, conservado en un baño de líquido a  $180^{\circ}$  C,  
se hizo pasar a una presión de 6 ata, cada hora, una mezcla  
gaseosa compuesta de 90 NI de etileno, 50 NI de aire y 100 g  
de ácido acético. La mezcla procedente del tubo de reacción  
fué enfriada hasta  $-70^{\circ}$  C y el condensado se analizó por des-  
tilación. En los primeros 10 días el catalizador permitió al  
canzar un rendimiento de tiempo y capacidad de 20 a 30 g de



acetato de vinilo/l catalizador . h. después del tratamiento con aire y nitrógeno, este rendimiento de tiempo y capacidad ascendió por término medio a 50 g de acetato de vinilo/l catalizador . h, y se conservó así desde el 10º hasta el 40º día.

5. Hasta el 57º día de su servicio el rendimiento del catalizador disminuyó a 20 g/l . h, y hasta el 63º día alcanzó una disminución de rendimiento hasta 6 g/l . h. En este estado no utilizable para una aplicación técnica se sacó el catalizador del tubo de reacción y, según la idea del invento, fué regenerado
10. de la siguiente manera:

La masa del contacto se recubrió a temperatura ambiente (15º a 30º C) con ácido clorhídrico al 10 % en un recipiente de porcelana. Por adición de agua oxigenada (3 al 30 %) a temperatura ambiente (15º a 30º C), el paladio metálico/SiO<sub>2</sub>
15. gris oscuro se convirtió bajo remoción simultánea en cloruro de paladio/SiO<sub>2</sub> amarillo pardo. La cantidad necesaria de agua oxigenada podía reconocerse por el aclaramiento de la masa de soporte del contacto.

A continuación toda la masa se concentró por evaporación a sequedad bajo remoción simultánea. Introduciendo la
20. masa obtenida de esta manera en una solución acuosa al 3 % de hidrato de hidrazina calentada a 40º C, el PdCl<sub>2</sub> absorbido sobre los granos fué reducido al estado de Pd metálico. Después de la decantación de la solución de reducción y del lavado con
25. agua, los granos del contacto se echaron en una solución acuosa al 10 % de acetato sódico donde se dejaron una hora a temperatura ambiente (15º hasta 30º C). Después de verter la solución de acetato sódico se secó la masa del contacto a 60º C en una estufa de vacío. El catalizador regenerado preparado de esta
30. manera está a punto de uso. Su rendimiento asciende, lo mismo

328399 23 JU



que el contacto original, a 45 g hasta 50 g de acetato de vinilo/1 . h.

Ejemplo 2:

5. Un catalizador que se había vuelto inactivo después de una larga utilización se pudo regenerar a su rendimiento primitivo de la siguiente manera: El catalizador inactivo del ejemplo 1 se echó en un tubo de vidrio por el que se hizo pasar a temperatura ambiente ( $15^{\circ}$  a  $30^{\circ}$  C) cloro gaseoso humedecido. Era necesario un escaso contenido de agua en el contacto o en la corriente de cloro, dado que el paladio metal no reacciona con cloro en el estado seco. Aplicando cloro saturado con vapor de agua a temperatura ambiente, la transformación del Pd en  $\text{PdCl}_2$  terminó al cabo de 1 hora aproximadamente. El color del catalizador viró ahí de gris oscuro a amarillo pardo. Una vez terminada la cloración se liberó la masa del catalizador del cloro restante haciendo pasar aire, y se la introdujo -como se ha descrito en el ejemplo 1- en solución de hidrazina y solución de acetato sódico.

10. El catalizador regenerado de este modo está a punto de uso después del secado. Los rendimientos de tiempo y capacidad alcanzados eran de 50 a 60 g de acetato de vinilo/1 . h. En cuanto a capacidad y duración, los contactos regenerados no se diferencian de los contactos frescos.

Ejemplo 3:

25. Un catalizador preparado por reducción de cloruro de paladio aplicado sobre cordones de ácido silícico (3 mm diámetro,  $180 \text{ m}^2$  de superficie según BET) y ácido auroclorhídrico con solución de hidrato de hidrazina al 3 % a  $40^{\circ}$  C y que además de 0,04 % en peso de oro contenía aproximadamente 1 % en peso de paladio, tenía después de la impregnación con solución

30.

328399



de acetato sódico al 10 % un rendimiento de 50 g de acetato de vinilo/l contacto . h. Después de quedar inactivo el contacto al cabo de varias semanas de trabajo, se llevó a cabo una regeneración del mismo, del modo que se describe en el ejemplo 2.

5. Después de haber vuelto a ser puesto en servicio, el catalizador regenerado alcanzó del 1º al 6º día los rendimientos siguientes:

|     |                     |      |   |
|-----|---------------------|------|---|
|     | 1 <sup>er</sup> día | 53   | g |
|     | 2º día              | 59   | g |
| 10. | 3 <sup>er</sup> día | 65,3 | g |
|     | 4º día              | 76   | g |
|     | 5º día              | 78,5 | g |
|     | 6º día              | 82   | g |

Ejemplo 4:

15. 1 kg de cordones de ácido silícico de 3 mm de diámetro se mezclaron e impregnaron a fondo con una solución acuosa que contenía 10,7 g de paladio en forma de  $\text{PdCl}_2$  y 9 g de oro en forma de  $\text{H} [\text{AuCl}_4]$ . Seguidamente se secaron bajo remoción simultánea para conseguir una distribución uniforme de las sales de metal noble sobre el soporte. La masa seca se introdujo lentamente a  $40^\circ \text{C}$  en una solución de hidrato de hidrazina al 3 %. Se produjo al momento la reducción del cloruro de paladio y del ácido auroclorhídrico desprendiéndose al mismo tiempo nitrógeno. Una vez terminada la reducción se vertió el agua que quedaba encima, se lavó con agua destilada, y el contacto todavía húmedo se introdujo en una solución de acetato sódico al 10 % aproximadamente. Después de la decantación del exceso de solución de acetato sódico se secó el contacto en vacío a unos  $60^\circ \text{C}$ . El catalizador obtenido de esta manera contenía 1,03 % en peso Pd además de 0,86 % en peso Au y 1,8 % en
- 20.
- 25.
- 30.

328399



25 JUN 1955

- peso Na en forma de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . El contenido en oro del catalizador, calculado sobre los átomos-gramo de paladio más oro, ascendía al 30 % atómico. Este catalizador estaba a punto de uso sin ningún tratamiento posterior. 350 cc de la masa de
5. contacto preparada de esta manera se echaron en un tubo de acero al cromoníquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del cual se encontraba un núcleo tubular del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior para el alojamiento de resistencias térmicas destinadas a la medición de temperatura,
10. y se conservaron a  $170^\circ\text{C}$  regulando la temperatura del tubo. Por este tubo colocado en posición vertical se hizo pasar a una presión de 6 ata una mezcla gaseosa, compuesta de 120 g de ácido acético, 90 Nl de etileno y 65 Nl de aire. Por enfriamiento hasta  $-70^\circ\text{C}$  se eliminaron por condensación, de la
15. mezcla gaseosa que salía del tubo de reacción, las porciones condensables y se analizaron por destilación. Los rendimientos de tiempo y capacidad de este contacto ascendían al principio a 110 hasta 120 g de acetato de vinilo/l contacto . h.

Ejemplo 5:

20. El catalizador del ejemplo 4 fué regenerado por cloración a temperatura ambiente después de 3 y de 6 semanas de trabajo. Después de la disminución del rendimiento del contacto hasta unos 70 g de acetato de vinilo/l contacto . h, el catalizador fué liberado del acetato alcalino por lavado y seguidamente fué sometido a una cloración con cloro conteniendo
25. vapor de agua a una temperatura entre  $150^\circ$  y  $180^\circ\text{C}$ . La transformación de  $\text{Pd}^0$  y  $\text{Au}^0$  en  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{AuCl}_3$  había terminado al cabo de 1 hora aproximadamente. El color del catalizador viró ahí de gris oscuro a pardo amarillo. Después de expulsar el
30. exceso de cloro con aire se hizo pasar por la masa del con -



- tacto, asimismo a 150° C hasta 180° C, una mezcla de hidrazina-vapor de agua con nitrógeno como gas portador con el fin de producir la reducción de los cloruros de metal noble al estado metálico. Al cabo de pocos minutos había terminado la reducción,
5. la masa del contacto fué lavada con agua caliente, reimpregnada con solución de acetato alcalino al 10 % durante 1 hora aproximadamente, secada a 60° C en vacío y nuevamente utilizada como catalizador. El rendimiento de este último aumentó hasta 104 g de acetato de vinilo/1 contacto . h. Este método de regeneración es particularmente ventajoso si no interesa desmontar los
10. contactos inactivos en hornos debidamente contruídos para acetato de vinilo.

Ejemplo 6:

- Después de una disminución del rendimiento del contacto regenerado en el ejemplo 5 hasta 25 g de acetato de vinilo/1 contacto . h, el catalizador fué lavado con agua para eliminar las sales alcalinas, y clorado seguidamente a 100° C. Después de la cloración se expulsó el exceso de cloro con aire y se introdujo el catalizador en una solución acuosa el 3 hasta 4 % de
15. hidrato de hidrazina caliente a 40° C. La solución de la reducción fué decantada al cabo de cierto tiempo, se lavó el catalizador con agua y se reimpregnó con una solución acuosa al 10 % de acetato sódico. Después de 1 hora se decantó y el contacto
20. fué secado a 60° C en la estufa de vacío. Con este tratamiento aumentó su rendimiento hasta 70 g de acetato de vinilo/1 contacto . h.
- 25.

Ejemplo 7:

- Después de otro período de trabajo de 12 días, el rendimiento del catalizador del ejemplo 6 había disminuído de 70 g hasta 40 g de acetato de vinilo/1 contacto . h. Al objeto de
- 30.

328399



- eliminar todos los compuestos que contenían carbono se deflagró el catalizador, después de un lavado con agua para eliminar el acetato alcalino, por calentamiento en la corriente de aire a 400° hasta 500° C. Al comienzo de la oxidación de los
5. compuestos conteniendo carbono se utilizó convenientemente ni trógeno con un contenido en oxígeno de menos del 5% en volumen con el fin de evitar temperaturas de combustión demasiado altas; el nitrógeno pobre en oxígeno fué sustituido poco a poco por aire al ir aumentando el contenido de oxígeno.
10. También es posible deflagrar las impurezas orgánicas a altas temperaturas, por ejemplo hasta 800° C. Pero como a temperaturas por encima de 500° C se forma PdO, el cual no se puede transformar directamente con cloro o ácido clorhídrico en PdCl<sub>2</sub>, es preciso reducir este PdO con solución acuosa de
15. hidrato de hidrazina a paladio metálico.
- El contacto deflagrado por debajo o por encima de 500° C, el cual contenía todos los metales nobles en estado me tállico, fué gasificado a 100° C con corriente de cloro húmedo, con lo cual todos los metales nobles se convirtieron en cloruros. El tratamiento posterior se hizo lo mismo que en el ejemplo 6. Con el catalizador regenerado se volvieron a alcanzar los rendimientos primitivos de 110 g de acetato de vinilo/1
20. contacto . h.
- Ejemplo 8:
25. 1 kg. de un soporte de ácido silícico en forma de bolas de 4 mm de diámetro fué impregnado con una solución acuosa que contenía 8 g Pd en forma de PdCl<sub>2</sub> y 3 g Au en forma de H [AuCl<sub>4</sub>], y secado bajo remoción simultánea con el fin de conseguir una distribución uniforme de las sales de metal noble
30. sobre el soporte. La masa seca se introdujo lentamente a

328399



- 40° C en una solución de hidrato de hidrazina al 4 hasta 5 %. Después de terminada la reducción de los compuestos de metal noble se vertió el líquido que quedaba encima, se lavó minuciosamente con agua destilada y el contacto todavía húmedo se echó en una solución de acetato sódico al 10 % aproximadamente. Después de decantar el exceso de solución de acetato sódico se secó el contacto en vacío a 60° C. El catalizador preparado de esta manera contenía aproximadamente 0,8 % en peso Pd y 0,3 % en peso Au así como aproximadamente 1,8 % en peso Na en forma de CH<sub>3</sub>COONa.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 350 cc de la masa del contacto se echaron en un tubo de acero al cromoníquel 18/8 de 25 mm de diámetro interior, dentro del cual se encontraba un núcleo tubular del mismo material y de 14 mm de diámetro exterior destinado al alojamiento de resistencias térmicas para la medición de temperatura, y se conservaron a 170° C regulando la temperatura del tubo. Por este tubo colocado verticalmente se hizo pasar a una presión de 6 ata una mezcla gaseosa compuesta de 120 g de ácido acético, 90 Nl de etileno y 65 Nl de aire. De la mezcla gaseosa que salía del tubo de reacción se condensaron por enfriamiento hasta -70° C las porciones condensables y se analizaron por destilación. Los rendimientos de tiempo y capacidad de este contacto ascendieron al principio a 83 g, y en el curso de 24 horas subieron hasta 110 g de acetato de vinilo/l contacto . h, para volver a disminuir en el transcurso de 17 días de trabajo hasta un rendimiento de 70 g de acetato de vinilo/l contacto . h. La disminución media diaria de rendimiento se calculó en 2,35 g de acetato de vinilo/l contacto . h.
- Después de 17 días se sacó el catalizador del reactor para su regeneración, se lavó con agua, se deflagró como



- en el ejemplo 7 en corriente de aire y a 100° C se gasificó con una corriente de cloro húmedo, se redujo igual que en el ejemplo 6 con solución de hidrato de hidrazina y después de lavarlo con agua fué reimpregnado con una solución de potasio-acetato sódico al 11 % (relación molar  $\text{CH}_3\text{COOK} : \text{CH}_3\text{COONa} = 1 : 1$ ). El catalizador contenía ahora aproximadamente 0,8 % Pd; 0,3 % Au ; 0,8 % Na en forma de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  y 1,5 % K en forma de  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . El rendimiento de tiempo y capacidad ascendió a 120 g de acetato de vinilo/l contacto . h, no observándose en el
5. transcurso de 28 días de trabajo ninguna disminución apreciable del rendimiento de tiempo y capacidad.
- 10.

.o.o.o. N O T A .o.o.o.

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

- 1.- Procedimiento de regeneración de catalizadores portadores de paladio para la fabricación de acetato de vinilo, que contiene paladio metálico y en caso dado cobre, plata, oro, rutenio, rodio, osmio, iridio o platino sobre ácido silícico ( $\text{SiO}_2$ ) como material de soporte, caracterizado porque el catalizador a regenerar es tratado con un ácido y un oxidante
15. o con gas cloro húmedo, la masa del catalizador es tratada luego con hidrato de hidrazina, lavada con agua, y seguidamente tratada con solución acuosa al 1 hasta 30 % de formiato alcalino o acetato alcalino, decantada y secada.
- 20.
- 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto
25. 1, caracterizado porque el catalizador a regenerar se lava con agua, y antes del tratamiento posterior es deflagrado en una corriente de nitrógeno conteniendo oxígeno a 150° hasta 500° C.

328399



- 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador a regenerar se lava con agua y antes del tratamiento posterior es deflagrado a una temperatura por encima de 500° C hasta unos 800° C en una corriente de nitrógeno conteniendo oxígeno, y el óxido de paladio resultante es reducido con solución acuosa de hidrato de hidrazina a paladio metálico.
- 5.
- 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la corriente de nitrógeno contiene al principio sólo poco oxígeno, que luego es sustituido paulatinamente por aire.
- 10.
- 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador a regenerar y eventualmente deflagrado es recubierto con ácido clorhídrico acuoso al 1 hasta 30 %, bajo remoción simultánea se añade agua oxigenada, hasta que el color gris oscuro del catalizador haya virado a amarillo pardo, se concentra a sequedad y se le somete al tratamiento con hidrato de hidrazina.
- 15.
- 6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador a regenerar y eventualmente deflagrado es sometido a la acción de una corriente de gas cloro conteniendo vapor de agua, a temperatura ambiente o elevada, hasta que el color gris oscuro del catalizador haya virado a amarillo pardo, la masa se libera del exceso de cloro haciendo pasar aire y se la somete al tratamiento con hidrato de hidrazina.
- 20.
- 25.
- 7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque la corriente de gas cloro está saturada con vapor de agua.

328399



- 8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el catalizador a regenerar y eventualmente deflagrado se lava con agua, y seguidamente se le expone a una corriente de gas cloro conteniendo vapor de agua a altas temperaturas hasta unos 500° C, de preferencia a 100° hasta 200° C, hasta que el color gris oscuro del catalizador haya virado a amarillo pardo.
- 5.
- 9.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque para el tratamiento con hidrato de hidrazina, la masa del catalizador se echa en una solución acuosa de hidrato de hidrazina calentada hasta unos 35° C a 50° C, y luego se decanta.
- 10.
- 10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque para el tratamiento con hidrato de hidrazina, la masa del catalizador se gasifica a unos 100° hasta 200° C con una mezcla de hidrazina y vapor de agua, se lava con agua caliente y luego se trata con solución de acetato alcalino y se seca.
- 15.
- 11.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque a la mezcla de hidrazina y vapor de agua se añade todavía un gas inerte portador, de preferencia nitrógeno.
- 20.
- 12.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el tratamiento con solución de formiato alcalino o acetato alcalino dura aproximadamente una hora.
- 25.
- 13.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos anteriores, caracterizado porque el secado final se hace a unos 50° hasta 70° C y a presión reducida.

328399 25 JUN. 1966



14.- PROCEDIMIENTO DE REGENERACION DE CATALIZADORES PORTADORES DE PALADIO PARA LA FABRICACION DE ACETATO DE VINILO.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 JUN. 1966

*Lejuaudy*