

333558

P.- 33.176

D 48828 IVa/12g



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD- UND SILBER- SCHEIDEANSTALT VOR-
MALIS ROESSLER, entidad alemana establecida en Weissfrauen-
strasse 9, Frankfurt (Main), República Federal Alemana,
por:

"METODO DE SEPARACION POR UTILIZACION DE FILTROS DE CARBON"

=====

Este invento concierne a la hidrogenación cata-
lítica de compuestos orgánicos, especialmente a presiones
hasta de como máximo 15 atmósferas manométricas y a tem-
peraturas inferiores a 150°C en presencia de catalizado-
res en suspensión puramente metálicos a base de metales
nobles.

Es conocido utilizar diversas clases de catali-
zadores para hidrogenaciones, especialmente a presiones
bajas. A estos pertenecen los catalizadores soportados en
lecho sólido, los catalizadores soportados en suspensión,



los catalizadores Raney y los catalizadores en suspensión de metal noble. En la técnica industrial a gran escala, se utilizan hasta ahora generalmente los tres grupos sólo primeramente citados de catalizadores. Sin embargo, éstos, en muchos casos, muestran considerables desventajas en lo que se refiere a propiedades especiales. En masas de contactos de lechos sólido o de soporte, de paladio sobre óxido de aluminio, la pequeña selectividad, a pesar de la gran superficie activa y de la buena actividad producida por ella, actúa frecuentemente de forma perturbadora, ya que en los poros interiores del material de soporte pueden desarrollarse reacciones secundarias incontrolables. Por el contrario, si se mantiene pequeña la superficie de los materiales de soporte utilizados, se obtiene en efecto una mayor selectividad, la cual, sin embargo, se efectúa a costa de la actividad del catalizador. Una nueva desventaja, especialmente de los catalizadores soportados en lecho sólido, consiste en que su actividad disminuye en el transcurso del tiempo de trabajo por envejecimiento, y especialmente por contaminaciones o envejecimientos, o por penetraciones de agua. A pesar de una posibilidad de regeneración, el estado de actividad varía, sin embargo, en el transcurso del tiempo de trabajo, de manera que las condiciones de reacción de la etapa de hidrogenación deben ser ajustadas al correspondiente estado de actividad del catalizador, lo cual, especialmente en procedimientos continuos, es molesto y frecuentemente imposible. Finalmente, precisamente en los catalizadores con soporte, el tratamiento global está ligado con un considerable lujo de instalaciones.

También los catalizadores Raney muestran el defecto de una mala selectividad, la cual debe ser elevada, según numerosos procedimientos conocidos, mediante contaminaciones previas especiales. También aquí, sin embargo, una mejora de la selectividad se logra a costa de la actividad del catalizador y de la duración de la masa de contacto. Los catalizadores Raney no son en general regenerables, por lo tanto, y después de disminuir la actividad, resultan prácticamente sin valor.

Estas desventajas de los catalizadores conocidos se pueden evitar de manera amplia efectuando las hidrogenaciones de compuestos orgánicos con catalizadores de metal noble puramente metálicos, tales como negro de platino, o especialmente, negro de paladio. Dichos catalizadores son fáciles de fabricar y de renovar. A causa de su alta actividad, ya en pequeñas concentraciones son activos y tan selectivos que pueden ser utilizados también sin contaminación previa, y de esta manera pueden desarrollar toda su actividad. Finalmente, están exentos en gran parte de poros interiores, de manera que se excluye en gran parte la aparición de reacciones o de fenómenos de adsorción selectiva. Generalmente, dichas masas de contacto de metal noble puramente metálicas son fácilmente suspendibles y por lo tanto pueden ser alimentados en el medio de reacción mediante bombas u otros medios.

A causa de estas ventajas, los catalizadores de metal noble son utilizados en la industria química ya en medida extensa. Sin embargo, a escala técnica, en instalaciones mayores no han podido en contrar aceptación, ya que a la separación de la masa de contacto suspendida des-



de el medio de reacción líquido se oponían considerables dificultades. Los catalizadores de metal noble muestran tal como se puede comprobar en el microscopio electrónico, partículas de metal noble de aproximadamente 0,5 micras, y se componen de una multiplicidad de partículas primarias cuyo diámetro está dentro del orden de magnitud de aproximadamente 0,01 micras.

Las suspensiones en disolventes orgánicos por ejemplo, de una densidad de 0,9 y de una viscosidad de 5 cp, a 20°C, permanecen invariables durante días enteros. Una separación mediante centrifugación es sólo posible con las mayores velocidades. El alto consumo de corriente, por sí sólo haría antieconómico a este procedimiento. Además, son graves las consecuencias de la centrifugación sobre la estructura de metal. A partir del catalizador en suspensión se forma en el separador una chapa de metal noble dúctil. A partir del catalizador, la separación haría necesario un tratamiento continuo de esta chapa para obtener negro de metal noble.

La filtración sobre filtros de placas horizontales o verticales, o sobre filtros prensa, es también económicamente irrealizable. El alto precio del catalizador exige la presencia del metal noble en el circuito o fase de hidrogenación y no sobre las placas de filtro. Además, para la filtración finísima necesaria, se debería trabajar con auxiliares de filtración muy activos. El negro de metal noble no sólo se encuentra por lo tanto después de corto tiempo sobre las superficies de los filtros, sino que también se habrá mezclado además con los auxiliares de filtración. También aquí sería necesario adicionalmente



para la parte antieconómicamente alta del metal noble sobre el filtro, un tratamiento continuo y una recuperación también continua de metal noble.

5 Para demostrar la actividad y selectividad superiores de un catalizador de negro de paladio sobre otros tipos de catalizadores podrán servir los siguientes ensayos, que muestran la importancia que poseen los catalizadores de metal noble exentos de soporte para las hidrogenaciones técnicas.

10 Un aparato de agitación, se hidrogenó en cada caso, una solución de 2,4 g de óxido de estireno en 80 ml de isopropanol en presencia de diversos catalizadores en suspensión a una temperatura de 35°C. Como medida para la actividad se determinaron y compararon las cantidades de catalizador que producen una absorción de hidrógeno de 50
15 ml entre los minutos segundo y tercero.

<u>Tipo de catalizador</u>	<u>Cantidad de catalizador necesaria para lograr una absorción de H₂ de 50 ml/min.</u>
Negro paladio	0,04 g
Niquel Raney no contaminado previamente	4,66 g
Niquel Raney contaminado previamente con formiato de sodio	13,25 g
2% de paladio sobre dolomita con tamaño de partícula de 1 a 2 mm	21,30 g



En la fabricación de peróxido de hidrógeno según el procedimiento denominado de la antraquinona, junto a la hidrogenación por ejemplo de etil-antraquinona a etil-antrahidroquinona transcurre una reacción que consiste en una hidrogenación en el núcleo y conduce finalmente a tetrahidroantrahidroquinona. En la realización técnica del procedimiento es de especial importancia evitar estas reacciones secundarias y la deshidrogenación del tetraderivado resultante.

Tal como lo muestra la exposición que sigue, esta "formación de tetraderivado" es muy dependiente de la clase del catalizador utilizado. Se puede medir la selectividad de un catalizador relacionando la velocidad de la transferencia de hidrógeno en la reacción principal (formación de antrahidroquinona) con la velocidad de absorción de hidrógeno, que tiene lugar todavía después de acabada la reacción principal. Para los precedentes ensayos se hidrogenó una solución de 2-etil-antraquinona con distintas cantidades de catalizador, de manera que la reacción principal (con una absorción de H_2 de 50 ml/minuto) estaba acabada en 9 minutos. Después se prosiguió la ulterior absorción de H_2 en cada caso durante 3 horas. Si se hace igual a la velocidad de absorción de H_2 en las reacciones secundarias, la relación seguidamente dada indica cuantas veces mayor es la velocidad con que se revestira la reacción principal.



<u>Tipo de catalizador</u>	<u>Relación de reacción principal:reacción secundaria</u>		
Negro de paladio	175	:	1
Pd sobre dolomita	66	:	1
Ni-Raney no contaminado previamente	11	:	1
Ni-Raney contaminado previamente con formiato	40	:	1

De acuerdo con el invento se excluyen ahora las desventajas de la utilización de los métodos de separación usuales utilizando para la separación de catalizadores en suspensión de metal noble desde líquidos orgánicos en la hidrogenación, filtros de carbón que muestran poros relativamente gruesos en relación con la magnitud de las partículas primarias del catalizador. De esta manera se logra también el metal noble en particular finas pueda ser filtrado cuantitativamente manteniendo su actividad y su estructura.

El tamaño de los poros del filtro de carbón puede ser mucho mayor que el diámetro medio partícula de las partículas primarias de la masa de contacto, por ejemplo con tamaños de partícula primaria de 1 micra, el tamaño de poros debe ser como máximo de 15 micras. Sin embargo, también se pueden separar mediante estos filtros de carbón, todavía con buen éxito, partículas primarias de un tamaño de 0,01 micras.

De la manera conveniente se utiliza el material



de filtración en forma de bujias o cilindros, para alcanzar en el espacio de filtración una superficie de filtro lo más grande posible. El volumen libre de poros de dichas bujias de carbón debe ser al menos de 15%, y preferiblemente al menos de 30%. Para lograr resistencia mecánica, el espesor de pared no deberá ser menos de 10 mm.

De forma sorprendente se ha mostrado que, incluso después de una utilización de 4 años del filtro de carbón a utilizar según el invento en forma de bujias no se pudo encontrar analíticamente metal noble en las capas más profundas del filtro. Torneando interiormente las bujias en tramos de 0,5 mm se comprobó que solo en la capa más exterior estaba presente metal noble. Tiene lugar por lo tanto prácticamente una "filtración superficial", que transcurre sin auxiliar de filtración incorporado adicionalmente. Cuando los filtros de carbón utilizados según el invento fueron lavados por retorno, entre lapsos de tiempo no demasiado grandes de aproximadamente 20 a 30 minutos, en cada caso por ejemplo durante 3 a 10 segundos, dichos filtros pudieron ser hechos trabajar con un rendimiento de filtración que no disminuyó practicamente durante espacios de tiempo hasta 4 años. Aunque las cargas o solicitudes de variaciones de presión en las etapas de filtración y de lavado por retorno plantean considerables exigencias sobre la resistencia y la elasticidad de los filtros de carbón, estos se muestran también a este respecto muy superiores a los materiales metálicos o ceramicos sinterizados. Para la duración de filtros de carbon o de las bujias o tacos de filtros de carbon no se pudo alcanzar hasta ahora ningún límite incluso trabajando durante años. En este



trabajo permaneció también el negro de metal noble: practicamente invariable en su estructura y en su actividad.

5 Mientras que en general penetraciones de agua libre actuan de manera muy perjudicial sobre la actividad del catalizador, ya que conducen a una coagulación de las partículas pequeñas de catalizador en el filtro, en las cuales se acumuló el agua no disuelta, este fenomeno no aparece en la utilización de filtros de carbón de acuerdo con el invento, ya que el agua libre pasa a través del material de filtro de carbón sin que tengs lugar, como en 10 los filtros metálicos o cerámicos un humedecimiento del filtro, que activa considerablemente la coagulación de la masa de contacto suspendida.

15' La utilización de filtros de carbón de acuerdo con el invento para la separación de catalizadores en suspensión se puede llevar a cabo con éxito en reacciones de hidrogenación de todo tipo. Especialmente importante es el presente invento para el procedimiento en circuito cerrado para producir peróxido de hidrógeno por hidrogenación y subsiguiente oxidación de antraquinona. Después de 20 la hidrogenación del derivado de antraquinona disuelto, con hidrógeno en el catalizador, en la que se forma principalmente antrahidroquinona, el catalizador de hidrogenación debe ser separado cuantiativamente en la segunda etapa, ya que de otra manera descompondría cataliticamente añ peróxido de hidrógeno en las subsiguientes etapas de oxidación y de extración. La combinación del filtro de 25 carbón utilizado según el invento con un catalizador en suspensión utilizado en la primera etapa parcial del procedimiento en circuito cerrado significa una considera- 30



ble mejora en el procedimiento denominado de la antraqui-
nona ya que hace posible utilizar a escala técnica catali-
zadores en suspensión de metal noble que están exentos de
soporte y separarlos cuantitativamente después de la etapa
5 de hidrogenación. De esta manera se puede hacer aprovecha-
ble para el procedimiento de la antraquinona la alta acti-
vidad y selectividad de los catalizadores en suspensión
de metal noble de manera técnicamente y económicamente
ventajosa.

10 El invento es explicado más aún en los siguientes
ejemplos.

EJEMPLO I

15 En una instalación técnica se comprobó en un en-
sayo continuo el rendimiento de filtración de bujías o ta-
cos de filtros de carbón con una longitud de 50 cm, un
diámetro exterior de 7 cm y un espesor de pared de 1,5 cm.
Cada vez tres de dichas bujías fueron reunidas en una uni-
dad, que mostró una superficie de filtro de 3300 cm². En
20 la instalación de filtración se encontraban tres de dichas
unidades con una superficie total de filtración de 1 m².
La solución modelo a filtrar ($D_{4}^{20} = 0,96$, viscosidad a
20°C = 3,1 cp.) fué mantenida bajo una presión de 0,3 at-
mosferas manométricas, su contenido en sólidos fué de 0,9
25 de negro de paladio por litro. Durante un tiempo de ensa-
yo de 3 años pasó a través del filtro un filtrado absolu-
tamente exento de material sólido en una cantidad de
750/hora, sin que variase el rendimiento de filtración
durante ese espacio de tiempo. Los filtros fueron lavados



dos veces por hora en contracorriente con filtrado, cada vez durante 5 segundos.

5 Con otra solución modelo, la cual con la misma densidad mostró una viscosidad de 6,5 cp. y un contenido en sólidos de 1,8 gramos de negro de paladio por filtro de solución, se logró un rendimiento constante de filtración de 0,45 m³/m² de superficie de filtración. Tampoco aquí se observó durante el ensayo de 3 años disminución del rendimiento de filtración.

10

EJEMPLO II

15 En un aparato industrial para la realización del procedimiento de la antraquinona para la fabricación de peróxido de hidrógeno a una temperatura de trabajo de 40°C en la etapa de hidrogenación, se utilizó una solución de antraquinona que contenía 0,07% en peso de negro de paladio. La superficie de filtración del filtro de carbón fué de 130 m², lo cual correspondía, con un caudal de 60 m³/hora, a un rendimiento de filtración de 0,46 m³/m² de superficie de filtración por hora, Para el lavado por retorno periódico se mantuvo también, igual que en la operación de filtración propiamente dicha, una diferencia de presión de 3,5 a 4,0 atmosferas manometricas, Este rendimiento de filtración de 0,46 m³/m² de superficie de filtración pudo ser mantenido invariable por una duración de trabajo de 4 años.

20

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 4 de Diciembre de 1.965, bajo el número D 48.828 IVa/12g, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-

trial.



- 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.

5

1.- Método para la separación de catalizadores de metal noble sin soporte suspendidos, desde líquidos orgánicos, caracterizado por la utilización de filtros de carbón con un tamaño máximo de poros de 15 micras.

10

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de filtros de carbón para la separación de catalizadores de metal noble con tamaño de partículas primarias de 0,01 a 1 micra.

15

3.- Método, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de filtros de carbón para la separación de negro de paladio desde líquidos.

20

4.- Método, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por la utilización de filtros de carbón para la etapa de filtración del procedimiento de la antráquina para la fabricación de peróxido de hidrógeno.

5.- Método de separación por utilización de filtros de carbón.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

19



tecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

19 NOV. 1960

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu
Alberto de Eizaburu
Por Poderes