

337000

P.- 34.131

Caso S.66/3



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 SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en
33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:
"PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE
PEROXIDO DE HIDROGENO QUE CONTIENEN IMPUREZAS ORGANICAS"

El presente invento concierne a un procedi-
miento de purificación de soluciones acuosas de peróxido
de hidrógeno, en particular a un procedimiento de separa-
ción de las impurezas orgánicas contenidas en estas solu-
ciones.

Es conocido fabricar peróxido de hidrógeno
por un procedimiento cíclico que comprende la hidrogena-
ción catalítica de una alcohilanttraquinona disuelta en un

9.2.67.



medio orgánico no miscible con agua, para dar la alcohil-
lantrahidroquinona correspondiente, la oxidación de esta
última con aire o con oxígeno para formar peróxido de hi-
drógeno y regenerar la alcohilanttraquinona, la extracción
5 del peróxido de hidrógeno por medio de agua y el recicla-
do de la alcohilanttraquinona a la fase de hidrogenación.

Este procedimiento proporciona soluciones a-
cuosas de peróxido de hidrógeno que contienen impurezas
orgánicas que provienen de la solución de elaboración del
10 peróxido de hidrógeno, por ejemplo alcohilanttraquinonas,
disolventes arrastrados en el curso de la extracción con
agua, o también productos de degradación de estos compues-
tos, difíciles de identificar.

Estas impurezas orgánicas, incluso en concen-
15 traciones relativamente pequeñas, son molestas y hacen a
las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno inadecua-
das o inapropiadas para diversas utilizaciones; por lo
tanto conviene separarlas.

Medios de separación bien conocidos son, por
20 ejemplo, la destilación, la extracción con disolventes,
etc... pero para ciertas aplicaciones, las soluciones
acuosas de peróxido de hidrógeno purificadas por estas
diversas maneras contienen todavía demasiada cantidad de
impurezas orgánicas.

25 Con el fin de obtener una purificación más
completa, se han propuesto diversos tratamientos, basa-
dos en la adsorción de las impurezas orgánicas con car-
bón activo. No obstante, dichos tratamientos, incluso
cuando las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno
30 son estabilizadas antes de la purificación, están acompa-

9.2.67.

18 FEB



ñados por una importante descomposición del peróxido de hidrógeno, la cual, en ciertos casos, especialmente cuando el carbón está bajo forma de gránulos, puede resultar peligrosa.

5 La solicitante ha encontrado ahora que es posible purificar las soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno que contengan impurezas orgánicas, por absorción de estas impurezas sobre carbón activo, incluso granulado, sin descomposición apreciable del peróxido de hidrógeno.

10 En efecto, la solicitante ha comprobado que la descomposición del peróxido de hidrógeno en contacto con carbón activo, muy violenta al principio, se modera o desacelera muy rápidamente para alcanzar valores aceptables después de menos de 2 horas. Ciertamente, la adsorción de las impurezas orgánicas sobre el carbón activo disminuye también al cabo del tiempo, pero de una manera mucho más lenta, de forma que la capacidad de adsorción del carbón activo permanece satisfactoria durante un tiempo relativamente largo, mientras que ha desaparecido todo el peligro de descomposición intempestiva del peróxido de hidrógeno.

15 La solicitante ha verificado que la disminución rápida de la actividad catalítica de descomposición del carbón activo es debida principalmente a una adsorción parcial de las impurezas contenidas en la solución acuosa de peróxido de hidrógeno que ha de ser purificada, y que, en consecuencia, interesa utilizar, desde el comienzo de la operación de purificación, carbón activo que haya perdido una parte principal de su actividad catalítica.

30
9.2.67.



ca de descomposición con relación al peróxido de hidrógeno.

5 Por lo tanto, el procedimiento que constituye el objeto del invento consiste en purificar soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno que contengan impurezas orgánicas, por adsorción de estas impurezas sobre carbón activo que haya sido sometido de manera previa a una desactivación parcial por adsorción de materias orgánicas.

10 Un medio muy simple de desactivar el carbón activo consiste en tratarlo con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contenga impurezas orgánicas, hasta que se compruebe una disminución sensible de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

15 Esto se produce cuando el carbón activo ha adsorbido, por cada kilogramo, aproximadamente 3 g de impurezas orgánicas, expresado en gramos de carbono.

20 Después de separación de la fase acuosa, el carbón activo, parcialmente desactivado de esta manera, puede servir para purificar cantidades importantes de solución acuosa de peróxido de hidrógeno, sin riesgo de una descomposición demasiado viva o rápida.

25 Este modo de funcionamiento puede parecer a primera vista bastante sorprendente, dado que llega a redundar en sacrificar una parte de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno que se ha de purificar. No obstante, dicha pérdida es despreciable porque no se produce más que una sola vez; en efecto, el carbón parcialmente desactivado adsorbe las impurezas orgánicas, hasta perder toda su capacidad de adsorción; basta entonces someterle a una reactivación incompleta por medios de por sí conoci-

30
9.2.67.

337000



dos, por ejemplo un tratamiento con vapor de agua bajo presión, para poder utilizarlo de nuevo en una nueva operación de purificación.

5 Otro modo de desactivación parcial, que goza de la preferencia de la solicitante, consiste en impregnar el carbón activo por medio de un disolvente orgánico inerte no miscible con agua.

10 Disolventes particularmente apropiados son los hidrocarburos, eventualmente sustituidos, por ejemplo heptano, tetracloruro de carbono, etc.

Se utiliza preferentemente el tetracloruro de carbono, que proporciona en general una mejor purificación que el heptano, y presenta además la ventaja de no ser in flamable.

15 No obstante, conviene hacer observar que se pueden utilizar igualmente, con éxito, hidrocarburos tales como hexano, tricloroetileno, percloroetileno, etc.

20 Aunque la impregnación previa del carbón activo con ayuda de disolventes orgánicos inertes provoca una cierta disminución de la capacidad de adsorción del carbón activo, se llega no obstante a un grado de purificación conveniente, superior a los límites considerados generalmente como suficientes.

25 Para cada uno de los carbones activos considerados, la descomposición del agua oxigenada es netamente inferior cuando el carbón activo ha sido tratado previamente con un disolvente inerte.

30 El grado de impregnación varía con la naturaleza del disolvente utilizado, y puede llegar a 20-40% de disolvente relativamente ligero con relación al peso de

9.2.67.



carbón activo seco empleado. Incluso dentro de estos límites, la mayor parte del disolvente permanece adsorbido sobre el carbón activo en el curso de la purificación, y solo vestigios, o pequeñas cantidades, de disolvente ligero son arrastradas por la solución acuosa de peróxido de hidrógeno purificada. Para desembarazarse de ellas, es suficiente someter a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno purificada a un borboteo por medio de aire o de un gas inerte.

5
10 La técnica seguida para impregnar el carbón activo es muy simple: consiste en sumergir a éste en el agente impregnante, y después en escurrirlo al aire hasta obtener el grado de impregnación deseado.

15 Se pueden utilizar indiferentemente carbones activos en forma de polvo, granos, trozos o escamas, a condición, bien entendido, de lavarlos previamente con ayuda de un ácido para eliminar de los mismos los iones metálicos, que son catalizadores de descomposición, bien conocidos, del peróxido de hidrógeno.

20 La purificación de impurezas orgánicas es generalmente mejor con los carbones activos en polvo. No obstante, por razón de las dificultades de separación de tales carbones después del tratamiento, la solicitante concede la preferencia al modo de funcionamiento que consiste en hacer pasar a la solución que se ha de purificar a través de una columna rellena de carbón activo granulado o en trozos (o pellas), impregnado previamente con el disolvente orgánico; este modo de trabajo permite evitar las dificultades de separación, y presenta además la ventaja de poder ser aplicado de manera continua.

30
9.2.67.



El procedimiento del presente invento puede servir para purificar soluciones acuosas brutas de peróxido de hidrógeno tal como provienen del procedimiento cíclico de fabricación, soluciones acuosas destiladas de peróxido de hidrógeno, o también soluciones acuosas que ya han sido sometidas a otros tratamientos de purificación o separación.

El procedimiento que constituye el objeto del invento está ilustrado con detalle por los ejemplos siguientes; éstos no limitan, no obstante, de ninguna manera el alcance del invento, el cual es susceptible de variantes que no salgan de su marco ni de su espíritu.

En los ejemplos seguidamente descritos, se han utilizado diversos carbones activos vendidos por la firma CECA, bajo los nombres comerciales GP, 50 S, APC-3, ACL 40/3 y SA 1342.

Los carbones GP y 50S son polvos; su composición granulométrica está dada seguidamente. Los carbones APC-3 y ACL 40/3 son carbones granulados, de diámetro medio de granos de aproximadamente 3 mm, y con peso específico aparente por asentamiento o compactación del orden de 0,40 a 0,50 kg/dm³. El carbón SA 1342 es vendido en forma de escamas de 2 a 10 mm.

En la tabla siguiente, se dá además la clasificación granulométrica de los carbones APC-3 y SA 1342, después de trituración en el laboratorio, y utilizados en este estado en el curso de los ensayos.

337000

9.2.67.

COMPOSICION GRANULOMETRICA DE LOS CARBONES

	GP	50 S	APC-3 triturado	SA 1342 triturado
> 0,250 mm			666	506
clasificado entre 0,250 y 0,149			92	78
clasificado entre 0,149 y 0,125			32	24
clasificado entre 0,125 y 0,088	35	70	44	30
clasificado entre 0,088 y 0,062			39	30
clasificado entre 0,062 y 0,044			37	43
clasificado entre 0,044 y 0,030	35	20		
clasificado entre 0,030 y 0,020	70	60		
clasificado entre 0,020 y 0,010	255	160	90	289
clasificado entre 0,010 y 0,005	305	260		
< 0,005	300	430		



9.2.67.

1 00 1

337000



Ejemplos de ensayos discontinuos.

5 En un recipiente de vidrio de 750 cm³ previamente pasivado con ácido nítrico 14 N, se introduce una cantidad de adsorbente que corresponde a 15 g de carbón activo seco y 300 cm³ de solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Se coloca el recipiente en un recinto regulado termostáticamente a 25°C, y se agita durante una hora por medio de un agitador de vidrio igualmente pasivado. Se se para seguidamente el carbón activo por filtración.

10 Las soluciones acuosas purificadas por tratamiento mediante carbón activo, impregnado por medio de un disolvente inerte ligero, son sometidas seguidamente a un borboteo con nitrógeno con el fin de eliminar los vestigios de disolvente arrastrados.

15 Los resultados de los ensayos efectuados en estas condiciones están reunidos en la Tabla I siguiente.

20 En esta tabla, el contenido de impurezas orgánicas, expresado en carbono total, está dado en miligramos por kilogramo de solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

25 La solución acuosa de peróxido de hidrógeno a purificar contenía, antes del tratamiento, 215 g de H₂O₂ por kilogramo de solución; su contenido de impurezas orgánicas era de 154 mg de carbono total por kilogramo de solución.

337000

TABLA I

Variedad y aspecto del carbón activo	Ensayos sin impregnante		Ensayos con impregnante (CCl ₄)		
	Concentración de H ₂ O ₂ en g/Kg	C total, en mg/Kg	Grado de impregnación, en g de CCl ₄ /100 g de carbón seco	Concentración de H ₂ O ₂ en g/Kg	C total, en mg/Kg
GP (polvo)	187,5	2	33,9	213,5	39,5
50 S (polvo)	202	3	34,7	207	14,5
APC-3 tal como está (granos)	183	7,5	34,5	203	31,5
APC-3 triturado	179	1,5	34,7	208,5	18,5
SA 1342 tal como está (escamas)	184,5	2	35,0	200,5	22
SA 1342 triturado	179,5	0,5	35,0	198	19,5





Ejemplos de ensayos dinámicos en columna.

Se han efectuado los ensayos en una columna de vidrio Pyrex de 650 mm de altura y 20 mm de diámetro, rellena de 55 g de carbón activo APC-3 granulada.

5 La temperatura de la columna se mantenía en $\pm 20^{\circ}\text{C}$, salvo en los ensayos 6 y 7 (-10°C).

10 La columna de carbón activo ha estado continuamente sumergida, y la puesta en marcha se ha efectuado con agua pura, para evitar un desprendimiento demasiado violento de gas (O_2 que proviene de una descomposición inicial bastante importante de H_2O_2 y gases adsorbidos por el carbón activo).

15 El caudal de agua oxigenada era variable. Todas las muestras tomadas a la salida de la columna purificadora han sido filtradas sobre vidrio fritado y han sido sometidas a un borboteo con nitrógeno puro y seco durante 30 minutos. Evidentemente, este último tratamiento no ha sido aplicado en los ensayos sin agente impregnante.

20 Los resultados de los ensayos están agrupados en la Tabla II siguiente.

En esta tabla, T representa la concentración de H_2O_2 , expresada en g de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{kg}$ de solución acuosa de H_2O_2 , y C representa el contenido de impurezas orgánicas, expresado en mg de carbono/kg de solución acuosa de H_2O_2 .

337000

TABLA II (Continuación)

Ensayo n°	Impregnante		Caudal en l/h.	Temperatura del ensayo en °C	Valores iniciales, en la columna	Valores obtenidos con el producto purificado después de												
	Naturaleza	Grado de impregnación, en % en peso del carbono seco empleado				1/2	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
6	-	-	0,5	-10	T: 225 C: 180	207	212		215		215		215		215		215	
							20	20		20		20		20		20		20
7	CCl ₄	31	0,5	-10	T: 225 C: 180	216	220		222		222		222		222		222	
							50	70		110		120		120		120		120
8	-	-	0,5	20	T: 514 C: 190	109	380	447	475	480	487	481	486	485				
						30	10	10	10	20	40	50	60					
9	CCl ₄	31	0,5	20	T: 514 C: 190	419	488	505	507	504	505	510	510					
						20	20	50	60	80	80	100						



1961



Ejemplos de ensayos en cascada o en serie.

5 Se ha instalado en cascada una serie de tres columnas de vidrio (diámetro 20 mm, altura útil: 1 m) rellenas de carbón activo y reguladas termostáticamente en $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Se han efectuado todos los ensayos con ayuda del carbón ACL 40/3, tal como está o impregnado.

10 Los resultados están dados en la Tabla III siguiente. Para la parte A de esta tabla, que corresponde a los ensayos sin impregnación, se ha trabajado de la siguiente manera:

- Cantidad de carbón en: la primera columna = 68 g
- la segunda columna = 69 g
- la tercera columna = 65 g

15 Altura del lecho de carbón en cada columna : $\sim 0,45$ m
Caudal de las soluciones a purificar: 2,5 litros por hora

20 Para la parte B de la tabla, que se refiere a ensayos con impregnación por CCl_4 , las condiciones de trabajo eran las siguientes:

Grado de impregnación del carbón: 38 g de $\text{CCl}_4/100$ g de carbono seco

Cantidad de carbón impregnado en:

- 25 la primera columna = 90 g
- la segunda columna = 90 g
- la tercera columna = 90 g

o sea en total 270 g de carbón impregnado, lo cual corresponde a 195 g de carbón seco, o sea un poco menos que durante los ensayos A.

30 9.2.67. Altura del lecho de carbón en cada columna: $\sim 0,45$ m



Caudal de las soluciones a purificar: 2,71 litros
por hora

En la Tabla III, las letras T y C tienen el
mismo significado que en la Tabla II.

337000

TABLA III

	Litros trata- dos	H ₂ O ₂ , entrada		H ₂ O ₂ , salida de la primera columna		H ₂ O ₂ , salida de la segunda columna		H ₂ O ₂ , salida de la tercera columna	
		T	C	T	C	T	C	T	C
A carbón activo no impregnado	2,5	212	103	195	15	175	2	147	2
	12,5	212	103	207	54	199	19	188	12
	22,5	212	103	210	62	205	34	199	15
	32,5	212	103	210	71	206	48	203	30
	42,5	217	98	214	76	211	61	208	42
52,5	217	98	214	76	213	68	210	46	
B carbón activo impregnado con CCl ₄	2,7	234	121	224	28	220	16	215	10
	13,5	234	121	228	67	225	38	224	22
	24,3	234	121	230	91	227	58	224	34
	35,1	234	121	232	96	230	62	228	46
	45,9	234	121	234	96	232	72	231	58
62,1	234	121	234	109	233	94	233	85	





La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 24 de Febrero de 1.966, bajo el número 50944, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 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:

10 1.- Procedimiento de purificación de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno que contienen impurezas orgánicas, por adsorción de estas impurezas orgánicas sobre carbón activo, caracterizado porque se utiliza carbón activo parcialmente desactivado por adsorción de materias orgánicas inertes con relación al peróxido de hidrógeno.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza carbón activo parcialmente desactivado por puesta en contacto previa con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene impurezas orgánicas, proveniente del procedimiento de fabricación.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza carbón activo parcialmente desactivado por impregnación previa por medio de un di

24 9.2.67.



solvente orgánico inerte no miscible con agua.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza carbón activo parcialmente desactivado por adsorción de 20 a 40 partes en peso de CCl_4 por 100 partes de carbón activo.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la purificación se efectúa por paso continuo de la solución acuosa de peróxido de hidrógeno por al menos dos columnas de adsorción colocadas en serie en el circuito de líquido.

6.- Procedimiento de purificación de soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno que contienen impurezas orgánicas.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 18 FEB 1967

P. A.

Alberto de Elzabara
Por Elzabara

337000