

P.- 44.426

Ha
9177 AO

378822

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C.01</u>
SUBCLASE <u>B</u>

Memoria descriptiva

378822

20 ABR 1930



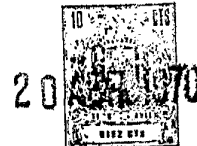
para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VOR-
MALS ROESSLER

entidad ~~alemana~~ alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PEROXIDO DE
HIDROGENO" (Clase Internacional C01b)

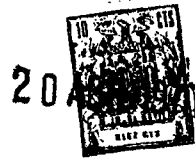


El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno según el denominado procedimiento de la antraquinona, utilizando catalizadores de metal noble con soporte regenerados.

5 Según es sabido en el procedimiento de preparación de peróxido de hidrógeno citado, en primer lugar un derivado de quinona - el denominado "portador de la reacción" - es disuelto en un disolvente, y la "solución de trabajo" así obtenida es hidrogenada a continuación, en
10 presencia de un catalizador, hasta que aproximadamente 50% de la quinona ha sido transformada en la correspondiente hidroquinona. En la etapa de oxidación, la solución de hidroquinona es tratada con un gas que contiene oxígeno, formándose de retorno la quinona y resultando al mismo -
15 tiempo peróxido de hidrógeno, el cual es separado de la fase orgánica (solución de trabajo) por lavado con agua. Por devolución de la solución de trabajo a la etapa de hidrogenación y repetición por turnos de las operaciones enumeradas - hidrogenación, oxidación, extracción -, se
20 llega a un proceso cíclico en el que la etapa de hidrogenación constituye la operación individual técnicamente más difícil y económicamente más importante, dado que se debe llevar a cabo en presencia de caros catalizadores.

25 En instalaciones técnicas de preparación de peróxido de hidrógeno se emplean los siguientes catalizadores de hidrogenación:

- 30 Níquel Raney, en forma de catalizador en suspensión.
- Negro de paladio, en forma de catalizador en suspensión
- Paladio sobre soportes, en forma de catalizador en



suspensión

Paladio sobre soportes, en forma de catalizador en lecho sólido.

5 No obstante, el procedimiento de la antraquinona sólo puede ser realizado de modo rentable si los caros catalizadores de hidrogenación proporcionan elevadas productividades, tienen largas duraciones o, sencillamente, pueden ser activados de nuevo. Ahora bien, todos los catalizadores empleados disminuyen en la realización continua del procedimiento en cuanto a la productividad (kg de peróxido de hidrógeno/kg de catalizador x hora) con mayor o menor rapidez, es decir la actividad del catalizador de contacto se hace cada vez peor en el transcurso del tiempo. La rentabilidad del procedimiento de la antraquinona depende, por lo tanto, de que haga posible, con medios sencillos, transformar de nuevo a un estado activo el catalizador que ha resultado inactivo.

15 Para la nueva activación de catalizadores que se han vuelto inactivos ya se han conocido muchas propuestas de procedimientos.

20 Los catalizadores de níquel Raney deben poder ser reactivados, de acuerdo con la patente alemana federal 1.120.432, por tratamiento con una solución alcohólica de un ácido carboxílico.

25 En la patente alemana federal 1.112.501 se propone llevar de nuevo a un estado activo a catalizadores de metal noble en suspensión (tales como negro de paladio) por extracción con amoníaco líquido. Para la nueva activación de catalizadores de paladio con soporte en suspensión se han efectuado varias propuestas de procedimientos.

3 0

20 APR 1970

5 Así, de acuerdo con la patente USA 2.692.240, se pueden reactivar catalizadores de paladio con soporte mediante un tratamiento con compuestos peroxídicos en el margen de pH por encima de 7 ó, de acuerdo con la patente canadiense 635.870, mediante un tratamiento con oxígeno a temperaturas de 250 a 550°C.

10 En la memoria de patente USA 2.925.391 la reactivación de catalizadores de paladio con soporte se lleva a cabo mediante un tratamiento con agentes alcalinos que no tienen efecto oxidante, dentro del margen de pH por encima de 12 y, finalmente los catalizadores de paladio con soporte deben poder ser activados de nuevo tratándolos de acuerdo con la patente USA 3.004.831 con un gas inerte (por ejemplo nitrógeno).

15 Los catalizadores en lecho sólido, que contienen paladio en calidad de metal activo, deben ser susceptibles de regeneración, de acuerdo con la patente USA 3.112.278 por un tratamiento con vapor saturado dentro del margen de temperaturas de 80 a 200°C.

20 La aplicabilidad de un catalizador de hidrogenación empleado en el procedimiento de la antraquinona depende, no sólo de factores tales como el precio, la productividad, la selectividad, la duración, la regenerabilidad, etc. de un catalizador, sino especialmente también
25 de las posibilidades técnicas de una separación cuantitativa del catalizador desde la solución de trabajo después de la etapa de hidrogenación. En la etapa de oxidación y en la etapa de extracción, porciones de catalizador arrastradas desde la etapa de hidrogenación producirían
30 descomposiciones del peróxido de hidrógeno formado y ha-

378822

20 AB



rían dudosa por lo tanto la rentabilidad y la seguridad de todo el procedimiento.

5 A causa de la fácil intercambiabilidad de los catalizadores de hidrogenación de un único componente (níquel Rāney o negro de paladio) se concede la preferencia a tales catalizadores, en muchas instalaciones a gran escala técnica, para el procedimiento de la antraquinona, y se aceptan para ello ciertas dificultades técnicas en la separación del catalizador por filtración después de la etapa de hidrogenación. Estas desventajas no aparecen en el caso de procedimientos de catalizadores con soporte y especialmente con catalizadores en lecho sólido. Sin embargo, en este caso el intercambio de catalizador conduce a grandes interrupciones de producción, con tanta más razón cuanto que también por los métodos de nueva activación de catalizadores con soporte hasta ahora propuestos sólo se podían orillar de modo insuficiente las desventajas conocidas, es decir que los catalizadores nuevamente activados ya no alcanzaban las productividades y las duraciones de los catalizadores recientemente preparados. Sorprendentemente, se ha mostrado que es posible reactivar con cualquier frecuencia deseada los catalizadores de paladio con soporte que se han hecho inactivos en el procedimiento de la antraquinona, y obtener de este modo duraciones y productividades que no se diferencian de las de los catalizadores recientemente preparados, si se someten los catalizadores que se han hecho inactivos en la etapa de hidrogenación - eventualmente después de un tratamiento previo por sí conocido -, a un tratamiento oxidativo en un margen de pH por debajo de 7, y después a un tratamiento

10

15

20

25

30

378822

20 ABR



reductivo.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento con-
cierne, por consiguiente, a la preparación de peróxido de
hidrógeno de acuerdo con el procedimiento de la antraqui-
10 nona utilizando catalizadores con soporte que se han he-
cho inactivos después de ser utilizados en la etapa de
hidrogenación y que a continuación han sido regenerados,
los cuales constan de paladio sólo o en mezcla con los
restantes metales del grupo de metales del platino, en ca-
15 lidad de porción activa de catalizador, y de soportes que
- eventualmente después de un tratamiento previo - habían
sido sometidos sucesivamente a un tratamiento oxidativo.
con valores de pH por debajo de 7 y a un tratamiento re-
ductivo.

15 Los catalizadores regenerados utilizados en el
procedimiento de acuerdo con el invento, en calidad de me-
tal activo, en cantidad predominante, paladio, el cual es-
tá presente preferiblemente en una concentración por deba-
jo de 1% en peso, referida al peso total del catalizador.

20 En calidad de materiales de soporte inertes, se
consideran las sustancias que prácticamente no son atacadas
bajo las condiciones de reactivación y poseen una superfi-
cie según BET que se encuentra por debajo de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Es-
25 pecialmente, los materiales de soporte deben tener un con-
tenido de dióxido de silicio que se encuentre por encima
de 5% (preferiblemente por encima de 50%). Los soportes
pueden emplearse no configurados, por ejemplo en forma de
cuerpos de relleno (anillos Raschig, sillas de montar de
Berl, bolas, etc.), de cuerpos moldeados por extrusión,
30 tabletas, etc. El tamaño de los catalizadores con soporte

378822



carece de importancia en la reactivación, es decir pueden utilizarse de nuevo en forma regenerada, con el procedimiento de acuerdo con el invento, tanto pequeños catalizadores de contacto (tamaños de grano de aproximadamente 20-100 μ), que se emplean en forma de catalizadores en suspensión con soporte, como grandes catalizadores de contacto (tamaños de grano de 1-10 mm), los cuales encuentran utilización en el procedimiento de la antraquinona en forma de catalizadores en lecho sólido.

Las mezclas de efecto oxidante, que se encuentran en el margen de pH por debajo de 7, deben ser volátiles hasta 150°C o deben formar productos de transformación volátiles hasta 150°C. Tales medios son, por ejemplo: mezclas gaseosas de cloro-cloruro de hidrógeno; cloro húmedo; peróxido de hidrógeno en mezcla con ácido clorhídrico; ácido nítrico en mezcla con ácido clorhídrico.

La mezcla volátil hasta 150°C tiene la misión de transformar el paladio (o el metal que contiene Pd), de modo más cuantitativo que sea posible, en sus sales, sin que en este caso sea atacado el material de soporte. La concentración y la cantidad de la mezcla de oxidación ácida se escogen de tal modo que éstas son al menos suficientes para la formación de sales. Por ejemplo, si se trabaja con mezclas gaseosas, se puede hacer cesar la introducción de gas cuando el material de soporte esté revestido de modo uniforme con la sal metálica. Si se trabaja con líquidos ácidos de efectos oxidante, se dosifica la cantidad de líquido de tal modo que se garantiza un humedecimiento y una formación de sal totales. Con ello se evita que en el proceso de reducción o de secado, que se

378822



ha de realizar a continuación, la carga de catalizador se haga heterogénea y resulten tiempos de reactivación impracticablemente largos.

5 Entonces, la sal metálica resultante, precipitada sobre el soporte, es transformada de nuevo en el metal activo. Esta operación, designada como reducción, puede tener lugar, según procedimientos conocidos, por vía seca (por ejemplo con un gas que contiene hidrógeno) o por vía húmeda (por ejemplo con ácido fórmico, formaldehído, hidrazina). En el último caso, es necesario un nuevo secado del catalizador reactivado, de modo que se ha de preferir la reducción por vía seca. Los catalizadores a utilizar en la preparación de peróxido de hidrógeno son regenerados en los más diferentes aparatos, que por si mismos consisten en material resistente a la corrosión o están revestidos con éste. Como material resistente a la corrosión se entienden materiales de trabajo que no son atacados por los medios ácidos de efecto oxidante y las soluciones de sales de metales nobles que se han citado. Entre 10 los materiales de trabajo metálicos son apropiados para ello sólo los metales relativamente caros, tales como tantaló, que en la serie de tensiones son más nobles que el metal precipitado sobre el soporte. Por lo tanto, se prefieren los aparatos provistos con revestimientos resistentes a la corrosión. Revestimientos preferidos son materiales sintéticos (tales como Teflón, poliésteres, resinas de fenolformaldehído, etc.), o esmaltados. Las etapas de procedimiento individuales - que pertenecen al proceso de reactivación -.

30 tratamiento previo

378822



transformación del metal inactivo en su sal
reducción (y secado),

5 pueden realizarse individualmente en aparatos separados.
Ahora bien, por ejemplo, el tratamiento previo del cata-
lizador con soporte inactivo por tratamiento con vapor de
agua puede llevarse a cabo ya en el aparato en el que tie-
ne lugar la reacción catalítica. El catalizador previa-
mente tratado puede ser tratado a continuación, por ejem-
plo, sobre una bandeja rotatoria - provista con cubierta
10 de extracción - con el medio ácido de efecto oxidante, y
finalmente puede ser sometido a la reducción en otro apa-
rato (torre, horno, etc.).

15 La transformación, reducción y secado del cata-
lizador gastado procedente de la etapa de hidrogenación
pueden tener lugar en un aparato especialmente sencillo
técnicamente. Las operaciones citadas pueden llevarse a
cabo, en efecto, en una única etapa, en tambores rotato-
rios, secadores de doble cono, secadores oscilantes, sus-
ceptibles de ser calentados y usuales en el comercio, si
20 éstos están provistos con revestimientos resistentes a la
corrosión y están equipados, además de con piezas de cone-
xión (por ejemplo tubos para la carga de catalizador, man-
guitos de acoplamiento para termómetro), con juntas de es-
tanqueidad con cojinetes giratorios. Si el calentamiento
25 del aparato rotatorio tiene lugar eléctricamente (por ejem-
plo mediante contactos de anillo rozante), entonces es su-
ficiente que el aparato rotatorio esté provisto con una
única junta de estanqueidad con cojinete para la entrada
y salida de los gases. Cuando el calentamiento del aparato
30 rotatorio tiene lugar con un agente de calefacción (por

378822

20 ABR 1970

ejemplo vapor de agua), entonces son necesarias dos juntas de estanqueidad con cojinete (a saber, una para la entrada y salida de los gases y otra para la entrada y salida del agente de calefacción). Ejemplos de aparatos rotatorios, que son calentados con vapor de agua, se encuentran en las figuras números 1 y 2. En estas figuras, el número de referencia 1 significa siempre un tubo de carga o de vaciado (para los catalizadores y las soluciones de reactivación). La entrada de vapor de agua para la calefacción por envolvente tiene lugar siempre por 2, y la salida de material condensado por 3 en la junta de estanqueidad con cojinete 4, que por ejemplo está constituida por un prensaestopas automático usual en el comercio. Los gases necesarios para la reactivación (tales como gases inertes, cloro, cloruro de hidrógeno e hidrógeno) son introducidos en el aparato rotatorio a través del rotámetro 5. El gas de escape que abandona el aparato rotatorio 6 puede ser enfriado, purificado o absorbido en instalaciones conectadas a continuación (no dibujadas aquí). También la junta de estanqueidad con cojinete para la entrada y salida de gases puede consistir en un prensaestopas automático 7 usual en el comercio. El accionamiento del aparato tiene lugar por ejemplo, mediante transmisiones de velocidad regulable 8.

La presión, a la que se lleva a cabo la reactivación de acuerdo con el invento, puede oscilar dentro de amplios límites. Puede encontrarse, por ejemplo, entre vacío y 6 atmósferas manométricas. También las temperaturas utilizadas en la reactivación, cuando los materiales de trabajo resisten las condiciones de temperatura, pueden

378822



oscilar dentro de amplios límites. Se prefieren temperaturas que se encuentran entre 20 y 250°C, especialmente entre 40 y 150°C.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento es especialmente apropiado para la utilización en formas de realización del procedimiento de la antraquinona que trabajan con catalizadores en lecho sólido. A causa de la fácil reactivabilidad de los catalizadores en lecho sólido, en el procedimiento de acuerdo con el invento resultan mejoras económicas considerables de todo el procedimiento cíclico característico del procedimiento de la antraquinona. Entre los catalizadores en lecho sólido, tienen una actividad y selectividad (producción reducida de sub-
10 productos) especialmente elevadas los catalizadores que poseen una pequeña superficie según BET. De modo sorprendente se ha mostrado que también estos catalizadores son fácilmente susceptibles de reactivación de acuerdo con el invento, si el soporte de catalizador consiste en un material que contiene dióxido de silicio. En las torres de
15 hidrogenación de una instalación de antraquinona, se puede intercambiar con rapidez por catalizador reactivado un catalizador en lecho sólido gastado con solo cortas interrupciones de producción. Si no se admite ninguna interrupción del trabajo, se aconseja trabajar por ejemplo con
20 dos torres conectadas en paralelo, estando las torres alternativamente en funcionamiento. El contenido de la torre que no se encuentra en funcionamiento es reactivado.

25 Las medidas designadas como tratamiento previo se muestran algunas veces ventajosas para eliminar la cantidad principal de la solución de trabajo adsorbida sobre
30

20 APR 1970

el catalizador que ha resultado inactivo.

El tratamiento previo abarca operaciones tales como:

Lavados con agua de los catalizadores con soporte.

Tratamientos con vapor de agua de los catalizadores con soporte.

Extracción de los catalizadores con disolventes orgánicos (por ejemplo acetona, isopropanol, tricloroetileno, xileno, etc.)

Secado de los catalizadores con soporte a temperaturas por debajo de 250°C, etc.

Ejemplo 1.- En la etapa de hidrogenación del procedimiento de la antraquinona para la preparación de peróxido de hidrógeno, se empleó un catalizador que consistía en 0,2% de Pd, precipitado sobre grava de filtración con un tamaño de partículas de unos pocos mm. Este catalizador en lecho sólido proporcionó en el procedimiento de la antraquinona una productividad inicial de 26 kg de H_2O_2 /kg de Pd x hora. En el curso de un tiempo de funcionamiento de 3 meses la citada productividad disminuyó finalmente a un valor de 13 kg de H_2O_2 /kg de Pd x hora. Después de esto, el catalizador fue descargado, fue liberado de porciones orgánicas adheridas por extracción con agotamiento con 1,1,1-tricloroetano, y fue cargado en cargas de 1,6 toneladas en un tambor rotatorio 1 revestido con material sintético, que está representado en la figura 1. En el tambor rotatorio - susceptible de ser calentado por la envolvente con vapor de agua de 6 atmósferas manométricas - se roció el catalizador con 20 litros de una solución al 15% de HCl y con 5 litros de una solución de H_2O_2 al 60%. Después de cerrar el tambor y de conectar

378822



la calefacción con vapor de agua, el tambor fue puesto en rotación (a 4 rpm), y se hizo pasar a través del contenido del tambor una corriente de N_2 ($3 m^3$ en condiciones normales/hora) a través de 7. Después de media hora, el contenido del tambor había alcanzado una temperatura de $100^\circ C$ y en 2 horas más la grava de filtración, ahora revestida con $PdCl_2$, estaba seca y tenía una temperatura de $110^\circ C$. A esta temperatura se introdujeron primero $3 m^3$ en condiciones normales/hora de N_2 , y adicionalmente a esto, durante 2 horas, una cantidad de $4 m^3$ en condiciones normales/hora de N_2 , hasta que el revestimiento de la grava, inicialmente pardo, hubo adoptado el color negro aterciopelado del paladio. Después de un lavado adicional con N_2 durante 1 hora el contenido del tambor fue vaciado. El catalizador reactivado proporcionó una productividad inicial de $26 kg$ de H_2O_2/kg de $Pd \times hora$ y una duración durante el trabajo, que no se diferencian de las del catalizador recientemente preparado. Tampoco la resistencia a la abrasión del catalizador fue afectada por la reactivación.

La reactivación arriba especificada fue repetida en total tres veces, sin que se hiciera apreciable después de ella un empeoramiento de los valores característicos del catalizador.

Ejemplo 2. - Un catalizador - que ha resultado inactivo como en el Ejemplo 1 - fue tratado con vapor de agua, para la liberación de porciones orgánicas adheridas. El catalizador, todavía húmedo fue cargado a continuación, en cargas de 1,6 toneladas, en el tambor rotatorio de acuerdo con el Ejemplo 1 y allí fue tratado, con rotación

20 ABR 1970

(a 2 rpm), a una temperatura de 85°C, durante 3 horas, con una mezcla gaseosa de HCl/Cl₂ (0,7 m³ en condiciones normales de Cl₂/hora y 0,8 m³ en condiciones normales de HCl/hora). Entonces a la misma temperatura el tambor fue lavado con N₂, y a continuación el catalizador pudo ser reducido con hidrógeno igual que en el Ejempló 1, - pero a una temperatura de 85°C.

El catalizador reactivado de este modo no se diferenciaba, al ser empleado de nuevo en la etapa de hidrogenación del procedimiento de la antraquinona, en cuanto a sus valores característicos (productividad, duración, resistencia a la abrasión), de un catalizador recientemente preparado.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 12 de Julio de 1.969, bajo el número P 19 35 478.0, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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 ₂afios, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de peróxi-

378822

13.4.70

20



do de hidrógeno según el procedimiento de la antraquinona
utilizando catalizadores con soporte que han resultado
inactivos en la etapa de hidrogenación del procedimiento
cíclico y han sido regenerados a continuación, en los cua-
5 les, en calidad de metal activo está precipitado paladio
- eventualmente en mezcla con otros metales del grupo de
metales del platino del Sistema Periódico, sobre materia-
les de soporte que contienen ácido silícico - caracteri-
zado porque se emplean catalizadores con soporte, que -
10 eventualmente después de un tratamiento previo - habían
sido sometidos sucesivamente a un tratamiento oxidativo
con valores de pH por debajo de 7 y a un tratamiento reductivo
a temperaturas por debajo de 200°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
15 caracterizado porque se utilizan catalizadores regenera-
dos, en los cuales, para el tratamiento oxidativo en el
margen de pH por debajo de 7, se emplea una mezcla gaseo-
sa de cloro-cloruro de hidrógeno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,
20 caracterizado porque se utilizan catalizadores regenera-
dos, en los cuales, para el tratamiento oxidativo en el
margen de pH por debajo de 7, se emplea una mezcla de pe-
róxido de hidrógeno y un ácido mineral fuerte - especial-
mente ácido clorhídrico.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 3, caracterizado porque se utilizan catalizadores re-
25 generados, en los cuales, para el tratamiento reductivo
se emplea un gas que contiene hidrógeno.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones
30 1 a 4, caracterizado porque los catalizadores empleados

13.4.70

378822

20 APR 1970

son reactivados a presión normal o a presión ligeramente elevada (hasta de 2 atmósferas manométricas), y a temperaturas que se encuentran entre 20 y 250°C, especialmente entre 40 y 150°C.

5 6.- Dispositivo para la regeneración de los catalizadores utilizados en el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 5, que consta esencialmente de un recipiente rotatorio y susceptible de ser calentado, el cual está equipado con al menos una pieza o tubo de conexión y
10 con al menos una junta de estanqueidad con cojinete rotatoria.

15 7.- Dispositivo según la reivindicación 6, que consta de un recipiente de doble envolvente, calentado con vapor de agua, en forma de tambor, el cual está equipado con al menos una pieza de conexión y con dos prensaestopas rotatorios, teniendo lugar a través de uno de los prensaestopas la entrada y salida de vapor de agua para el espacio de envolvente, y a través del segundo prensaestopas la entrada y salida de gases para el espacio.
20 interno.

8.- Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

13.4.70

378822

20 ABR 1970



La presente Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 20 ABR. 1970

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

378822



13.4.70

A.A.B.

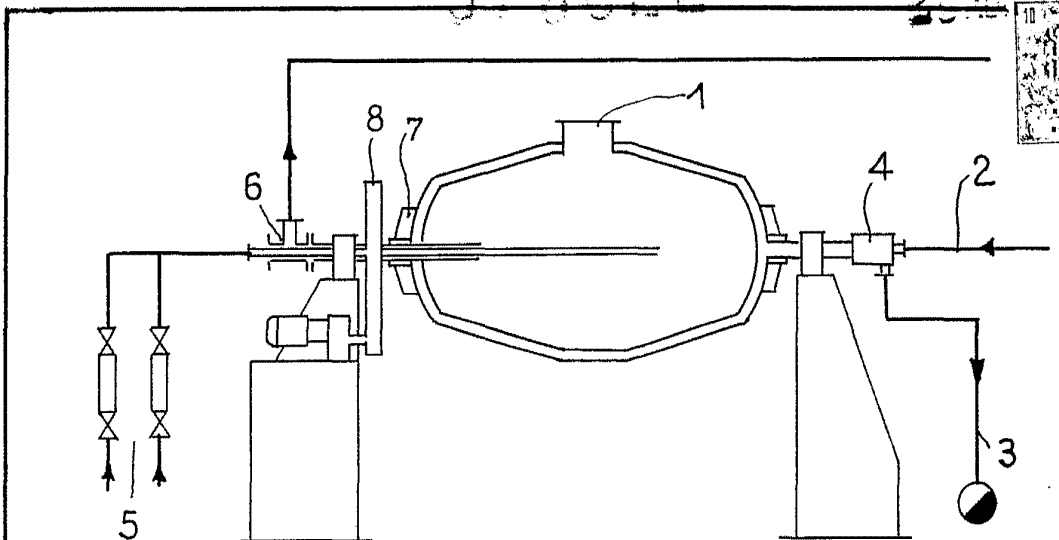


Fig: 1

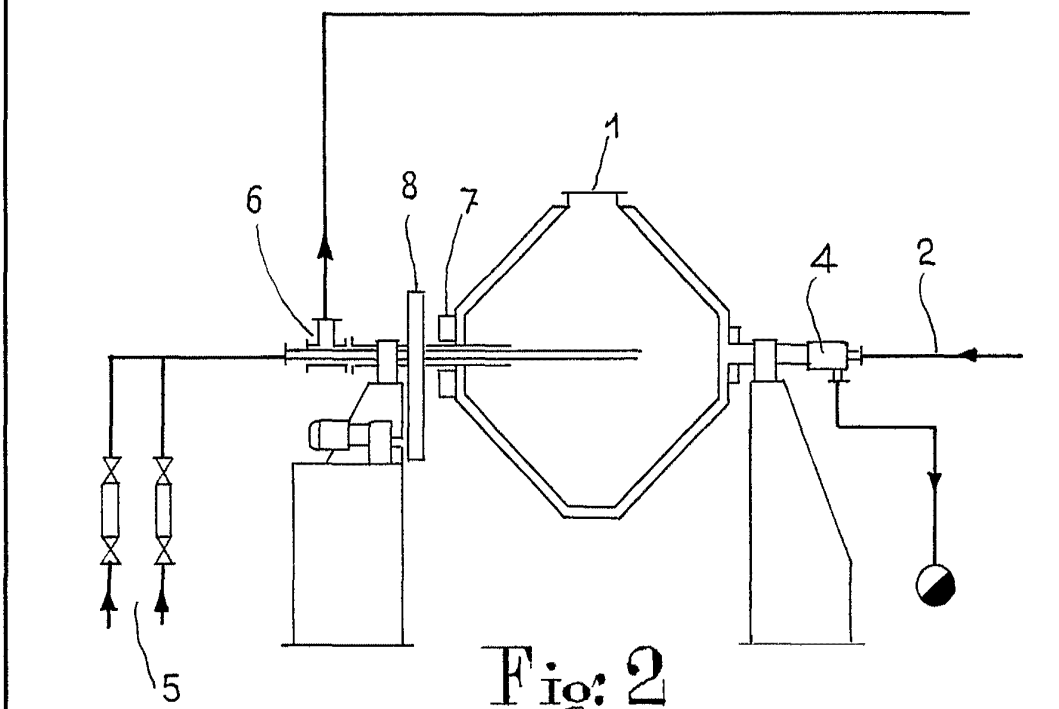


Fig: 2

ESCALA VARIABLE

ADONIC 1000...
Por FAVOR