

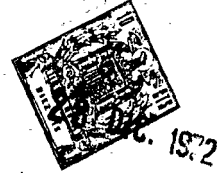
PATENTE DE INVENCION

Case 150-3093.

1050/HW/EA.

382192

SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. C.
CLASE <u>20</u>
SUBCLASE <u>B</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PERBORATOS

Solicitante: SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,
Suiza.

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de perboratos mediante la reacción de boratos, cuyas partículas tienen una superficie interna de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ como mínimo, con peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico.

5.



5. Por las patentes belgas nº 681.366 y 689.834 ya se conoce que los perboratos, preferentemente el perborato sódico, se puede obtener por reacción de boratos anhidros con peróxido de hidrógeno, en un disolvente orgánico. Aquí es importante que la reacción se realice en presencia de cantidades muy reducidas de agua. El agua puede estar ligada en forma de agua de cristalización al borato, pero también se puede presentar disuelta en un disolvente orgánico. Para la obtención de perboratos se emplea, en este procedimiento, especialmente el metaborato sodio anhidro.

10. A partir de soluciones acuosas de metaborato de sodio se cristaliza, a temperaturas de alrededor de 20°C, el tetrahidrato. De este producto se obtenían hasta ahora, por secado a temperaturas de hasta 90°C, el dihidrato, y los productos más pobres en agua a temperaturas superiores a 90°C.

15. Sin embargo, una deshidratación completa de metaborato sódico solamente se puede lograr de esta manera a temperaturas superiores a 250°C. Con esta clase de secado, el agua de cristalización se elimina solo muy lentamente y el producto anhidro no se diferencia del producto de partida en forma esencial con

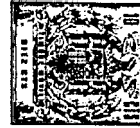
20. respecto a la superficie interna y con ello tampoco con respecto al peso específico a granel. Así se emplean, según un procedimiento conocido, utilizado en la industria, cristalizadores, dispositivos deshidratadores mecánicos y hornos de calcinación, según otro procedimiento, se calientan soluciones de metaborato sódico hasta que en la solución (propriadamente dicho ya fusión) solo se encuentren 2 moles de agua por mol de borato. Esta fusión se enfría entonces en un tambor y se

25. deja solidificar. El contenido en agua de los boratos así obtenidos es siempre superior a 1,75 moles de H₂O por mol de

30.



- NaBO₂. Finalmente, se obtienen boratos de sodio con 1 hasta 4 moles de agua de cristalización por mol de borato, rociando, sobre tetraborato sódico, lejía sódica acuosa en una cantidad estequiométrica, con lo que, sin embargo, no se puede lograr una composición química homogénea del producto. En todos los casos se obtiene, según los procedimientos conocidos, un material de grano muy basto que para su ulterior utilización se ha de someter en la mayoría de los casos a un proceso de molturación. Aquí se obtiene siempre una granulometría con una distribución de tamaño de grano bastante amplia con gránulos individuales compactos.
- 5.
- 10.
- Como la reacción de los boratos sólidos con el peróxido de hidrógeno se realiza en la superficie cristalina de los boratos, se ha intentado hasta ahora lograr, mediante una finísima molturación de los boratos, un óptimo en velocidad de reacción y rendimiento en perborato de alto porcentaje. Sin embargo, en cuestión de tiempos de reacción casi no se logran tiempos industrialmente satisfactorios.
- 15.
- Se ha intentado ahora obtener el metaborato de sodio con un contenido en agua de cristalización de como máximo 2 moles de H₂O por mol de NaBO₂ mediante pulverización de una solución acuosa de metaborato sódico en una corriente de gas caliente para obtener de esta manera productos con una gran superficie interna. En estos ensayos se obtuvieron finalmente, de forma fácil, productos con un contenido en agua de cristalización cuyo límite inferior se encontraba en aproximadamente 0,25 moles de H₂O por mol de NaBO₂ y límite superior en aproximadamente 1,1 moles de H₂O por mol de NaBO₂. La superficie interna de los boratos así secados por pulverización se encuentran en la mayoría de los casos por encima de 1 m²/g.
- 20.
- 25.
- 30.



382192

5. fácilmente se logran valores entre 1,5 y 2,5 m²/g. Al secar metaboratos sódicos por calor de contacto, bajo aplicación de vacío, se obtienen fácilmente productos con una superficie interna entre 0,5 y 0,7 m²/g. También los así llamados secadores de lecho fluidificado son adecuados para suministrar productos unitarios con gran superficie interna.

10. Las condiciones en el secado de borax usual en el mercado y otros boratos, que asimismo se pueden emplear para la obtención de perboratos, son similares a las del metaborato.

15. Se ha descubierto ahora que para la obtención de perboratos, donde un compuesto orgánico, que contiene como mínimo dos átomos de hidrógeno oxidables, bajo formación de peróxido de hidrógeno se oxida en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes y simultaneamente o a continuación se hace reaccionar en presencia de reducidas cantidades de agua con boratos sódicos, son especialmente adecuados aquellos boratos cuya superficie interna es superior a 0,4 m²/g. En especial son adecuados los boratos con una superficie interna entre 1,5 y 2,5 m²/g.

20. Los productos con una superficie interna tan grande reaccionan en disolventes orgánicos más rápidamente con peróxido de hidrógeno que los boratos de partículas finas obtenidos por molturación. Con un tiempo de reacción igual se obtienen con estos productos de partículas extremadamente finas, en la mayoría de los casos, productos escamosos, unos perboratos en rendimiento destacadamente mejor; en relación con esto se obtienen menos productos de descomposición, lo que es importante para volver a emplear el disolvente y finalmente

25. tienden menos los perboratos obtenidos a descolorearse que

30.

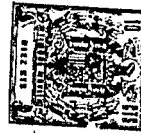


Los perboratos que se obtuvieron de boratos con mayor peso específico a granel.

5. Para el secado según el procedimiento de secado por pulverización se puede emplear por ejemplo, una solución de metaborato sódico con una concentración de unos 1,8 hasta 10 moles de agua por mol de borato; económicamente ventajosa es una concentración de 2,5 hasta 4 moles de agua por mol de borato. Esta solución se obtiene preferentemente por evaporación de soluciones diluidas y se introduce en la mayoría de los casos en caliente, es decir, a una temperatura alrededor de los 95°C en el dispositivo pulverizador. Por lo tanto, el aparato pulverizador deberá estar construido de manera que se puedan introducir soluciones (o bien fusiones) con temperaturas hasta unos 100°C.
- 10.
15. La forma del cristal del metaborato obtenido depende de la temperatura de la mencionada corriente de gas caliente. Con temperaturas de entrada del gas superiores a unos 150°C y temperaturas de salida superiores a unos 120°C se obtienen por lo general cuerpos de cristal con una estructura escamada, desgarrada. Estos productos tienen por lo tanto una superficie muy grande y por lo tanto un peso específico a granel muy reducido que, en la mayoría de los casos, es inferior a 0,3 g y preferentemente se encuentra entre 0,04 y 0,1 g/cm³. El tamaño de partícula de estos productos de burbuja basta se encuentra en alrededor de 1 cm. Los productos obtenidos son aquí muy higroscópicos.
- 20.
25. En el caso del tetraborato sódico se emplea ventajosamente una solución con una concentración de 10 moles de agua como mínimo por mol de tetraborato, como límite superior se pueden indicar unos 200 moles de agua por mol de tetrabora-
- 30.

382192

- 6 -



- to; industrialmente ventajoso es una concentración de 21 hasta 60 moles de H_2O por mol de $Na_2B_4O_7$. Estas soluciones se obtienen, por ejemplo, por adición de agua a los minerales usuales en el mercado y filtración y se introducen en caliente, es decir, a temperaturas superiores a unos $40^\circ C$ y hasta unos $150^\circ C$ en el dispositivo pulverizador. La corriente de gas puede conducirse en este procedimiento en igual dirección, es decir, paralela a la salida del líquido fuera del dispositivo de pulverización, pero también en contracorriente.
5. A la corriente de gas caliente empleada para el secado se le imponen por lo general pocas exigencias: su grado de humedad debe ser reducido y debe estar libre de polvo.
10. En la práctica es suficiente una corriente de aire, en caso dado filtrado. Como se desean obtener los tamaños de partícula más pequeños se puede conducir la corriente de gas caliente de manera que las partículas sólidas, por efecto de remolino, se deshagan por fricción entre sí y/o contra las paredes del aparato (separación en un ciclón y/o con transporte neumático). Por lo general se obtiene de esta manera un producto de reducida granulometría y distribución igualada de los gránulos. Así dieron una serie de ensayos un producto con una media aritmética del tamaño del grano de menos de 40μ y un parámetro de gránulos según DIN 4190 (Boceto de marzo 1966) η superior a 2,1, especialmente aproximadamente 2,3.
15. EJEMPLO 1
20. Una solución caliente de unos $95^\circ C$ de metaborato de sodio en agua (en proporción 4 moles H_2O /mol de $NaBO_2$) se introduce, a través de un dispositivo pulverizador en sí conocido, en un secador por pulverización. Con la corriente de aire paralela, temperatura del aire alimentado de $200^\circ C$, temperatu-
- 25.
- 30.



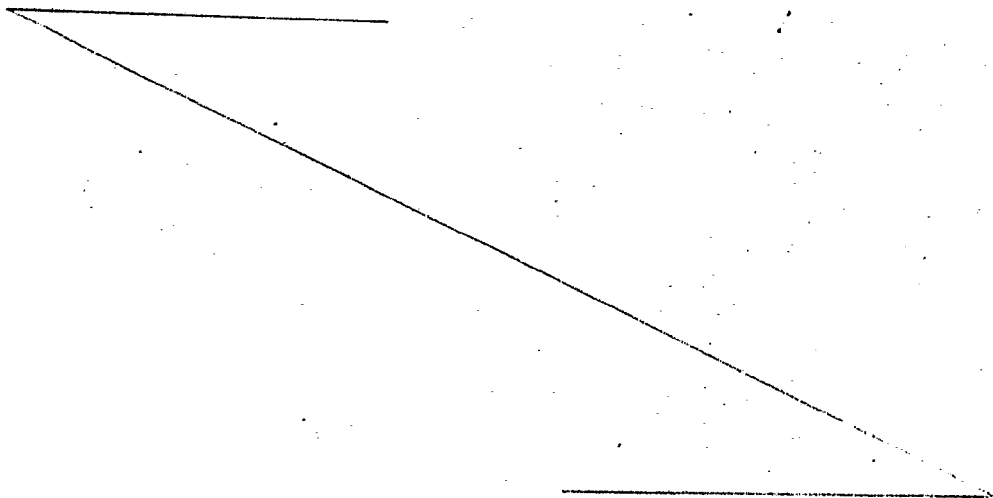
382192

- ra del aire de salida 150°C, se obtiene un producto burbujoso, en forma de copos de nieve, de reducido peso específico a granel con un contenido en agua de cristalización de 0,6 moles de H₂O / mol de NaBO₂. Terminada la separación en un ciclón se
5. obtiene un producto con un peso específico a granel de 52 kg/m³ y una superficie interna de 1,8 m²/g.

EJEMPLO 2

- Una solución de 95°C aproximadamente de metaborato de sodio en agua (2,9 moles de H₂O/mol de NaBO₂) se introduce
10. en un dispositivo pulverizador de un aparato secador por pulverización. La temperatura del aire de entrada asciende a 190°C, la temperatura del aire de salida a 140°C, el aire se conduce en corriente paralela. Para enfriar y desmenuzar el producto obtenido se sopla aire frío al final de la zona de
15. secado. Se obtiene un producto final muy fino que contiene 0,8 moles de agua de cristalización por mol de metaborato de sodio. El peso específico a granel de este producto es de 65 kg/m³, la superficie interna de 1,0 m²/g.

20. Ulteriores ensayos se efectuaron como descrito en el ejemplo 1, las variaciones en relación con este ejemplo fueron las siguientes.

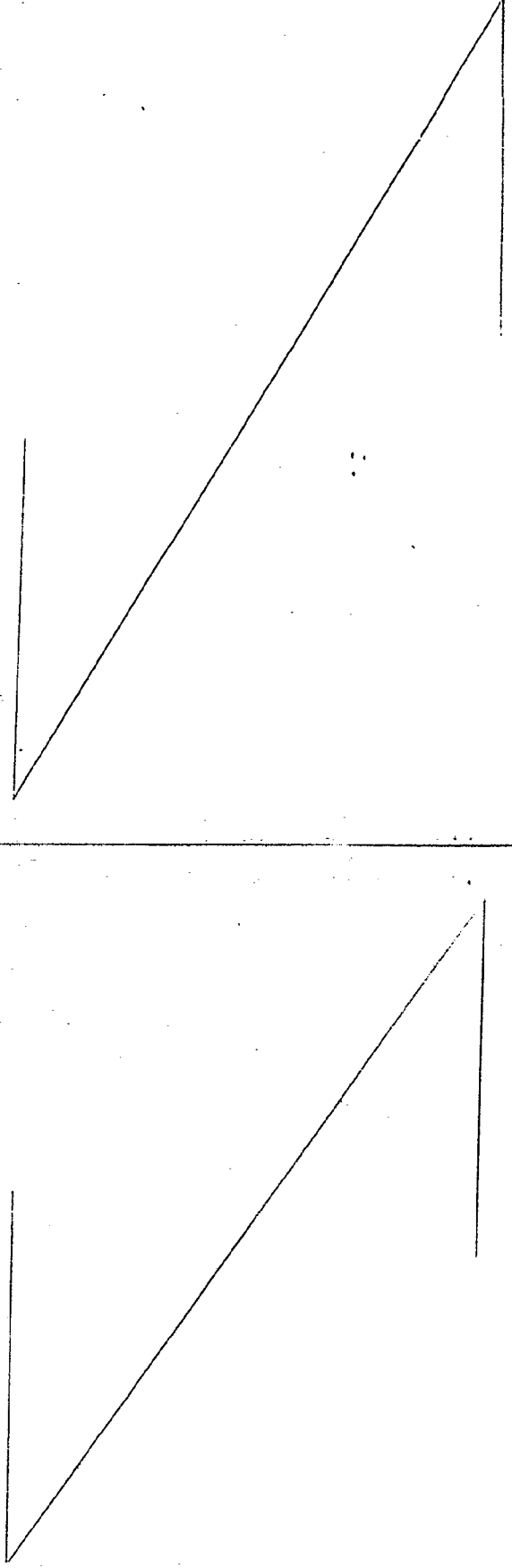


382192

382192

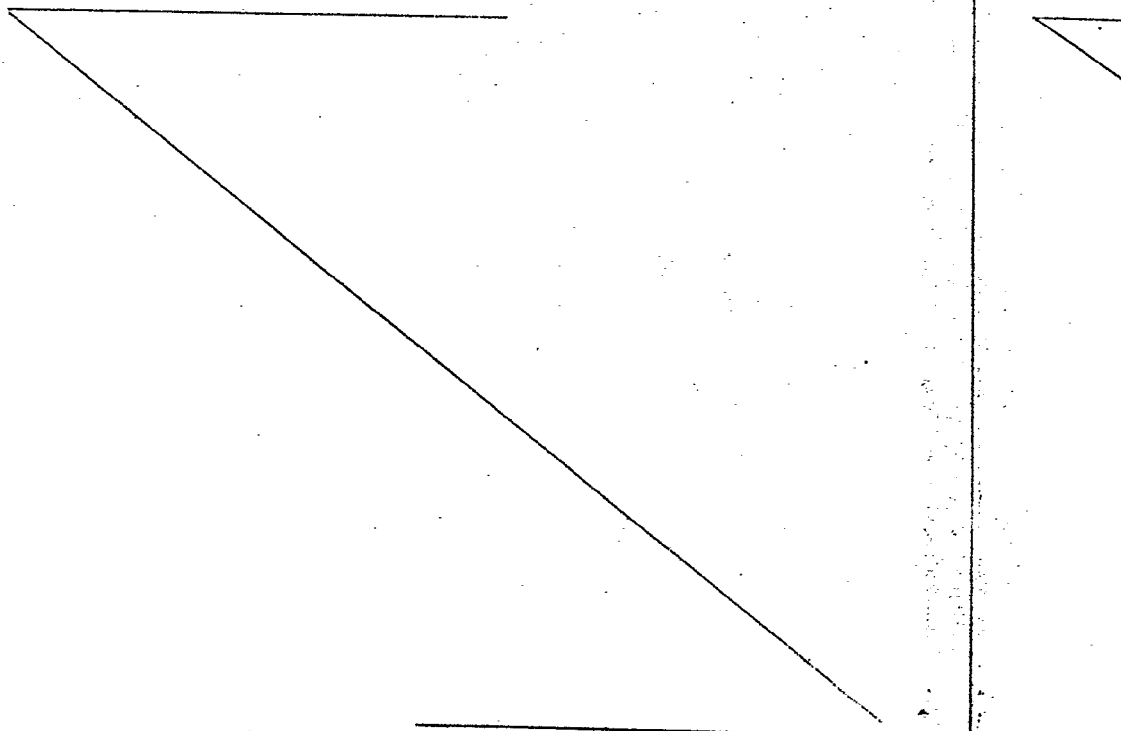


Ejemplo No	Temperatura de la solución	Contenido en agua de la solución Moles H_2O /Moles $NaBO_2$	Aire entrada	Temperatura Aire salida	Contenido de agua	Conducción del aire	Peso específico a granel kg/m^3	Superficie interior m^2/g
3	110°C	4	150°C	120°C	1,1 Moles por mol $NaBO_2$	igual sentido	85	0,6
4	110°C	2,6	360°C	200°C	0,4 Moles por mol $NaBO_2$	igual sentido	40	2,9
5	110°C	2,8	600-660°C	270°C	0,3 Moles por mol $NaBO_2$	contra-corriente	32	3,5



382192

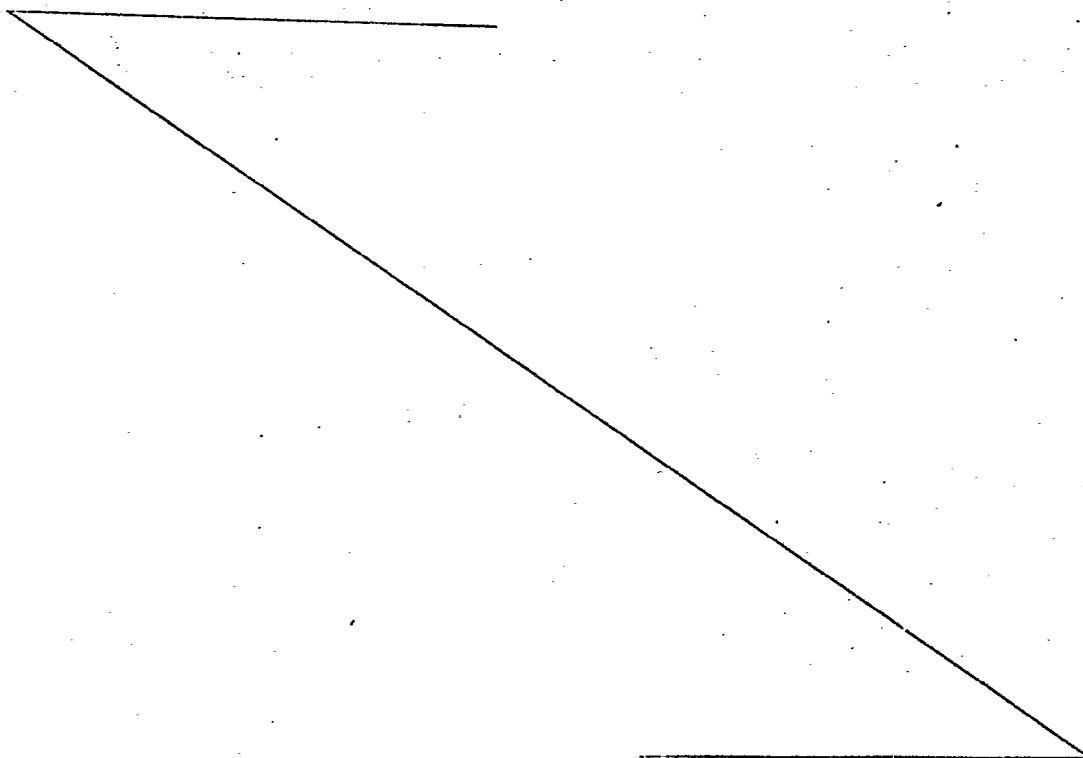
Ejemplo Nº	Temperatura de la solución	Contenido en agua de la solución Mo- les H ₂ O/Moles NaBO ₂	Temperatura		Contenido de agua
			Aire entrada	Aire salida	
3	110°C	4	150°C	120°C	1,1 Mol por mol
4	110°C	2,6	360°C	200°C	0,4 Mol por Mol
5	110°C	2,8	600- 660°C	270°C	0,3 Mol por Mol





382192

da	Contenido de agua	Conducción del aire	Peso específico a granel kg/m^3	Superficie interior m^2/g
20	1,1 Moles por mol NaBO_2	igual sentido	85	0,6
20	0,4 Moles por Mol NaBO_2	igual sentido	40	2,9
20	0,3 Moles por Mol NaBO_2	contra-corriente	32	3,5





EJEMPLO 6

382192

5. En una solución calentada a unos 100°C de tetraborato sódico en agua (proporción 23,1 moles de H₂O por mol de Na₂B₄O₇) se introduce a través de un dispositivo pulverizador, en un secador por pulverización. Con la corriente de aire en contracorriente, temperatura de entrada del aire de 600°C, temperatura de salida del aire 370°C se obtiene un producto burbujoso, en forma de copo de nieve, que después de separar en un ciclón tiene un peso específico a granel de 30 kg/m³, una superficie interna de 3,5 m²/g, un contenido en agua de 0,56 moles de H₂O por mol de Na₂B₄O₇ y un tamaño de gránulo promedio de unas 37 μ.
- 10.

EJEMPLO 7

15. Una solución calentada a unos 100°C de tetraborato de sodio en agua (23 moles de H₂O por mol de Na₂B₄O₇) se introduce a través de un dispositivo pulverizador en un secador por pulverización. La temperatura del aire de entrada asciende a 310°C, la temperatura del aire de salida a 210°C, el aire se conduce en corriente paralela. Después de la separación del producto en un ciclón se obtiene un producto muy fino que contiene 1,2 moles de H₂O por mol de Na₂B₄O₇.
- 20.

El peso específico a granel de este tetraborato de sodio es de 45 kg/m³ y la superficie interna de 2,9 m²/g.

EJEMPLO 8

25. Una solución calentada a unos 85°C de tetraborato de sodio en agua (33,8 moles de H₂O por mol de Na₂B₄O₇) se introduce a través de un dispositivo pulverizador en un secador por pulverización. La temperatura del aire de entrada asciende a 210°C, la temperatura del aire de salida a unos 130°C, el aire se conduce en corriente paralela. El tetraborato
- 30.



secado se separa en un ciclón. Se obtiene así un producto muy fino que contiene 2,2 moles de N_2O por mol de $Na_2B_4O_7$. El peso específico a granel es de 85 kg/m^3 y la superficie interna de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

EJEMPLO 9

5. En 150 partes de una solución en circuito con acetato de ciclohexilo como disolvente, que contiene 0,297 moles de 2-etilantrahidroquinona, 0,103 moles de 2-etilanttraquinona y 0,290 moles de agua por kilogramo, se introducen 3,49 partes de metaborato obtenido por secado por pulverización y la suspensión se gasifica con aire a una temperatura de reacción de 52°C . La velocidad de corriente del aire asciende a 520 lN/h.

10. La humedad del aire se dimensionó de manera que el contenido en agua se mantenga constante. El metaborato sódico empleado contenía por mol 0,70 moles de agua (valor de análisis 12,77 gramo-átomos de sodio por kilogramo).

15. Después de un tiempo de reacción de 20 minutos se separa la sustancia sólida, la solución en circuito contenía entonces solo 0,006 moles de peróxido de hidrógeno por kilogramo. El residuo se lava varias veces con benceno y mediante una breve evacuación se libera de los restos bencénicos adheridos.

20. Finalmente se presentan 4,66 partes de producto que contiene 9,55 gramo-átomos de sodio y 9,28 gramo-átomos de peróxido de hidrógeno (lo que corresponde a un contenido de un 14,8 % de oxígeno activo). Esto corresponde, referido a la 2-etilantrahidroquinona empleada, a un rendimiento de aproximadamente un 97 % y a una pérdida de aproximadamente un 1 %.

25. 30.



Ejemplo Comparativo

382192

5. Según el procedimiento y las condiciones del ejemplo 9 se reaccionaron 3,49 partes de metaborato de sodio. Este metaborato de sodio se secó mediante tratamiento en un armario secador a 250°C a 0,70 moles de agua por mol de borato (valor de análisis 12,75 gramo-átomos de sodio por kilogramo) y se molturó a un tamaño medio de gránulo de 45 μ .

10. Se presentaron finalmente 4,09 partes de producto que contenía 10,88 gramo-átomos de Na y 6,87 gramo-átomos de peróxido de hidrógeno (lo que corresponde a un contenido de un 12,6 % de oxígeno activo). Esto corresponde, referido a la 2-etilantrahidroquinona empleada, a un rendimiento de aproximadamente un 63 % y a una pérdida de aproximadamente un 6 %.

N O T A

=====

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento

20. corresponde a tres solicitudes de patente presentadas en Suiza con los nos. y fechas: 11519/69 de 29 de julio de 1969, 13484/69 de 5 de septiembre de 1969, y 13650/69 de 10 de septiembre de 1969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo

25. que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PERBORATOS; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento para la obtención de perboratos, por oxidación de un compuesto orgánico que contiene como mín

382192



mo dos átomos de hidrógeno oxidables, bajo formación de per-
 óxido de hidrógeno, en un disolvente orgánico o mezcla de di-
 solventes y por reacción, simultáneamente o a continuación,
 en presencia de reducidas cantidades de agua, con boratos só-
 lidos, caracterizado porque se emplean boratos sólidos seca-
 dos por pulverización cuya superficie interna es superior
 a 0,4 m²/g, especialmente entre 1,5 y 2,5 m²/g.

5.

2.- Procedimiento para la obtención de perboratos,
 tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Me-
 moria.

10.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina
 por una sola cara.

Madrid, 28 DIC. 1972
 SANDOZ, A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
 P.º y E.º Madrid La Granja Ferretería