

4 1 2 7 4 1



P.- 53.792
1.990 AL (LN/ab)

REG. NO. CO 1 B

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C. 13-12-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de L'AIR LIQUIDE-SOCIETE ANONYME POUR L'
ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE

entidad francesa

establecida en 75, quai d'Orsay, Paris, Francia

por: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE OBTENCION DE
HIPOXIDO ALCALINO"
(Clase Internacional 00d)

412741



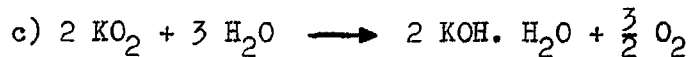
La presente invención se refiere a la preparación de hiperóxidos alcalinos, y más particularmente a la del hiperóxido de potasio, apto para su transformación directa en pastillas, y al equipo que permite poner en práctica el procedimiento de preparación.

El principio de obtención del hiperóxido de potasio, de fórmula KO_2 , a partir del peróxido de hidrógeno y del hidróxido de potasio, es muy conocido. Según los trabajos de Karzarnovkii y Nieding, Doklady. Akad. Nauk. U.R.S.S. 86, 717 (1952), el H_2O_2 con KOH conduce a un dihidroperoxidato de peróxido de potasio, según: a) $2 KOH + 3 H_2O_2 \longrightarrow K_2O_2 \cdot 2 H_2O_2 + 2H_2O$.

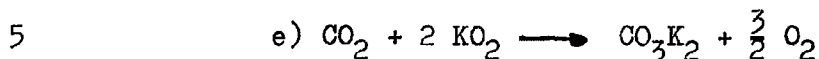
La dismutación del dihidroperoxidato de peróxido de potasio conduce, sin precaución especial, a la reacción siguiente: d) $3 K_2O_2 \cdot 2 H_2O \longrightarrow 2 KO_2 + 4 (KOH \cdot H_2O) + 3 O_2$; pero esta ecuación de dismutación es el resultado global de dos reacciones; la primera, que corresponde a la formación del hiperóxido de potasio, de acuerdo con



va seguida de la reacción del agua sobre el hiperóxido de potasio formado, según la ecuación:



Además, en una atmósfera que contiene anhídrido carbónico, hay reacción del CO_2 con el hiperóxido de potasio:



Los autores soviéticos citados anteriormente efectúan la reacción (b) y deshidratan empleando el medio clásico de laboratorio: desecador bajo vacío con sulfúrico o fosfórico a la temperatura ambiente.

10 La Patente de los ESTADOS UNIDOS Nº 3.120.997 no hace sino reformar la técnica que se acaba de describir, sin aportar una solución tecnológica que permita la explotación industrial del procedimiento. Además, la técnica descrita en esta patente es delicada, y los resultados indicados son difícilmente reproducibles.

15 Las principales dificultades de la obtención del hiperóxido de potasio a partir de hidróxido de potasio se deben fundamentalmente al fuerte carácter exotérmico de la adición del peróxido de hidrógeno sobre el hidróxido de potasio, que conduce a un desprendimiento y una pérdida importante de oxígeno. Por otro lado, la acción del agua sobre el hiperóxido hace necesario efectuar la reacción de dismutación del dihi-

412741-9



droperoxidato de peróxido de potasio en un aparato que permita separar, tan rápidamente como sea posible, el hiperóxido de potasio del agua de reacción o de dilución. Una tercera dificultad se debe a la acción del gas carbónico, lo que obliga a efectuar todas las operaciones en una atmósfera descarbonatada.

En la patente francesa Nº 1.460.717, del 29 de septiembre de 1965, la sociedad solicitante ha descrito un procedimiento en el que: la reacción (a) es efectuada introduciendo de modo cuidadoso el peróxido de hidrógeno en estado dispersado en un medio orgánico inerte frente a los reactivos en presencia, y que no los disuelva; se separa la fase acuosa, y después se prepara, a partir de ésta, el hiperóxido alcalino, por pulverización y secado rápido. La puesta en práctica de este procedimiento es difícilmente aplicable a una fabricación industrial, porque hace intervenir 3 fases heterogéneas, y por tanto está limitado a operaciones discontinuas; además, a pesar de todas las precauciones tomadas, las pérdidas de disolventes son inevitables, lo que aumenta el coste de la operación. Por otro lado, a pesar del empleo de potasa pura con alcohol, la estabilidad de la disolución obtenida es pequeña e insuficiente

412741



1973

para pensar en una explotación industrial.

Para la puesta en práctica de la reacción (b), se ha descrito un aparato del tipo de se
cador descamador, en el que la pared exterior del
5 cilindro está constituida de zirconio, porcelana,
vidrio o politetrafluoroetileno. De hecho, los mate-
riales no metálicos no son compatibles con un empleo
industrial de este tipo, y el zirconio es un metal
raro, caro, cuya metalurgia es difícil, y que pre-
10 senta el inconveniente de ser blando, disminuyendo
mucho su dureza ya a la temperatura de funcionamien-
to.

Se ha encontrado, según la invención, un
procedimiento que permite paliar los inconvenientes
15 de los procedimientos conocidos, y obtener un hipe-
róxido alcalino, en particular el hiperóxido de po-
tasio, en forma pulverulenta, apta directamente para
su transformación en pastillas.

Este procedimiento, en el que se hace reac-
20 cionar en medio acuoso el peróxido de hidrógeno sobre
un hidróxido alcalino, se caracteriza por preparar en
continuo una disolución acuosa concentrada de hidróxi-
do alcalino y de peróxido de hidrógeno, añadiendo los
dos reactivos a una mezcla previamente formada de es-
25 tos, efectuar la adición continua de hidróxido alcali-

412741



no y de peróxido de hidrógeno de una concentración al menos igual a 85%, a caudales tales que la proporción molar H_2O_2/MOH esté comprendida entre aproximadamente 1,5 y 1,75 (designando M un metal alcalino), y la temperatura de la disolución inferior a 10°C, y después preparar, a partir de la disolución citada, el hiperóxido/alcalino, por deshidratación continua exacta y rápida.

Según un objeto de la invención, se prepara para la mezcla previamente formada de los reactivos por adición de hidróxido alcalino sólido a peróxido de hidrógeno relativamente diluido, de concentración comprendida entre 50 y 80%, hasta que la proporción molar H_2O_2/MOH sea inferior a 1,5, y después se añade de peróxido de hidrógeno de concentración superior a 90%, preferiblemente comprendida entre 94 y 98%, hasta que la proporción molar H_2O_2/MOH está comprendida entre 1,5 y 1,75, siendo mantenida la temperatura de la mezcla preformada por debajo de 10°C.

La preparación de la mezcla preformada, llamada "pie de cuba", según el procedimiento de la invención, permite obtener una mezcla estable y evitar cualquier cristalización a la temperatura considerada.

Sobre el pie de cuba así realizado se puede

412741

-9



de efectuar la adición continua de potasa sólida y peróxido de hidrógeno de concentración superior a 85%, a caudales escogidos de tal manera que la proporción molar $H_2O_2/KOH = R$ quede comprendida entre 1,5 y 1,75, y que la capacidad de intercambio calorífico del aparato de mezcla permita mantener la temperatura de la disolución entre 0 y 5°C, efectuándose la descarga de la disolución obtenida, de manera continua, por la base del aparato, con ayuda de un dispositivo que permita mantener un nivel constante de líquido.

El procedimiento de la invención es compatible con el empleo de una materia prima barata y fácilmente disponible, como la potasa en escamas del tipo de bajo contenido de hierro, pudiendo contener hasta 10 p.p.m. de cationes Fe^{++} y/o Fe^{+++} .

Se ha encontrado que se puede obtener una disolución acuosa concentrada de $K_2O_2 \cdot 2 H_2O_2$, estable durante varios días a una temperatura inferior a 10°C, comprendida preferiblemente entre 0 y 5°C, empleando como reactivo peróxido de hidrógeno de contenido al menos igual a 85%, en el que se incorpora el catión Mg^{++} en forma, por ejemplo, de sulfato heptahidratado, preferiblemente a una concentración comprendida entre 10 g. y 50 g. de $SO_4Mg \cdot 7 H_2O$ por litro

412741

-9 MAYO 1973



de peróxido de hidrógeno.

Es ventajoso mantener una temperatura comprendida entre 0 y 5°C durante las diferentes fases del procedimiento: preparación de la mezcla preformada, preparación de la disolución acuosa concentrada de $K_2O_2 \cdot 2 H_2O$, y su almacenamiento.

Se ha encontrado que la puesta en práctica de la reacción (b) de dismutación o deshidratación de la disolución de $K_2O_2 \cdot 2 H_2O$ por secado continuo rápido y exacto, es efectuada de manera particularmente ventajosa con ayuda de un secador descamador, cuyo cilindro está revestido exteriormente de una capa de níquel electrolítico. Esta dismutación es efectuada a temperatura comprendida entre 100 y 400°C, y preferiblemente entre 140 y 180°C.

Por otro lado, se ha encontrado que no es necesario emplear una atmósfera perfectamente inerte y seca para efectuar el conjunto de las operaciones del procedimiento. Una atmósfera constituida por aire, desprovisto al menos parcialmente de anhídrido carbónico, es conveniente para la realización satisfactoria del procedimiento.

El procedimiento de la invención permite obtener de manera industrial un polvo de granulometría y densidad aparente convenientes para una operación

-5- 1973



412741

ción de transformación en pastillas. El producto así acondicionado es particularmente apto para la realización de cartuchos para aparatos respiratorios de salvamento.

5 Se da a continuación, de modo no limitativo, un ejemplo de realización y del aparato.

EJEMPLO

10 a - Fabricación continua de la disolución acuosa concentrada de potasa y de peróxido de hidrógeno.

En un reactor (1) compuesto de un cilindro de acero inoxidable provisto de una doble envoltura (2), un serpentín (3) de enfriamiento, de un fondo (4) de poli(cloruro de vinilo) equipado con una rejilla (5) hecha del mismo material, se introduce peróxido de hidrógeno de concentración superior a 85% y que contiene $SO_4Mg.7H_2O$, en proporción de 16,5 g por litro. El peróxido de hidrógeno es almacenado primero en el recipiente (6) antes de ser introducido en el recipiente (7), donde recibe, por la conducción (8), la cantidad de sulfato de magnesio heptahidratado conveniente; es llevado después al reactor (1) por la bomba (9) y la tubería (10). Simultáneamente, se envía, con ayuda del distribuidor de sólido (11) y de la tubería (12), potasa sólida industrial en escamas



412741

de 85-88% de KOH, y que puede contener hasta 10 ppm de iones de hierro. Estos dos reactivos son enviados continuamente al reactor ya lleno de la mezcla de KOH-H₂O₂ (véase más adelante el llenado inicial);
5 el contenido del reactor es agitado por el aparato (12) a dos niveles, de tal manera que las partículas sólidas de potasa caen a la superficie del líquido, siendo dispersadas inmediatamente; la rejilla (5) tiene por objeto impedir la salida de partículas gruesas de potasa del reactor, que no habrían reaccionado
10 totalmente.

La disolución se descarga por la conducción (13), dispuesta de manera que se mantiene en el aparato un nivel constante que enrasa con el nivel del serpentín (3); la disolución citada se almacena en el recipiente (14). El reactor (1) y el recipiente (14) están provistos de un dispositivo de seguridad que permite un vaciado rápido de la disolución que contienen, cuando la temperatura excede de un cierto valor, lo
15 que es señal de un comienzo de descomposición, por las tuberías (15) y (16), hacia un recipiente (17) que contiene agua, que a su vez se vacía al exterior. Si la operación de vaciado se pone en marcha, los recipientes (1) y (14) reciben agua por las tuberías (18)
20 y (19).
25



1973

412741

Los caudales ponderales de H_2O_2 del 85% y de KOH 85-88% son iguales, y tales que la temperatura está comprendida entre 0 y 5°C. Los aparatos (1), (11) y (14) son lavados por el aire desprovisto de CO_2 .

b - Llenado inicial del reactor

Esta operación se efectúa una vez por cada campaña de fabricación, añadiendo al reactor (1), que contiene peróxido de hidrógeno diluido de aproximadamente 70% en peso, potasa sólida a un caudal tal que la temperatura no excede de 10°C, y en cantidad tal que el contenido final de KOH de la mezcla esté dentro del intervalo de concentraciones empleada normalmente y superiores a éstas, o sea hasta una razón $R = \text{moles de } H_2O_2 / \text{moles de KOH} < 1,5$. Después se buscan las proporciones convenientes ajustando la concentración de oxígeno activo de la disolución por medio de peróxido de hidrógeno de 98% ($1,5 < A < 1,75$).

c- Fabricación del hiperóxido

La disolución contenida en el recipiente (14) se lleva por la conducción (20) al recipiente (21) mantenido a una temperatura comprendida entre 0 y 5°C. En este recipiente (21) desembocan uno o varios

412741

-9



tubos de politetrafluoroetileno, que sirven para la alimentación de líquido de los pulverizadores (23) que funcionan por aspiración. Estos aparatos, del tipo de chorro aplastado, proyectan la disolución en gotitas finas contra un cilindro giratorio (24), revestido exteriormente por una capa de níquel depositado por vía electrolítica. Por encima de la pendiente de pulverización llega, por la tubería (25), una corriente de aire descarbonatado y calentado a 180-200°C. El cilindro es calentado por circulación interior de vapor, de tal manera que su temperatura superficial, antes de cualquier pulverización, sea de 160°C. El cilindro se coloca en un recinto (26) cilíndrico estanco provisto de un dispositivo de aspiración del aire húmedo (27). El hiperóxido de potasio formado sobre el cilindro es desprendido de éste por rascado con ayuda de una hoja de acero (28) y extraído del aparato por paso a una tolva (29); el deflector (30) separa, en el aparato, la zona húmeda de reacción de la zona seca de extracción del hiperóxido.

Con un aparato de este tipo, que comprende un reactor (1) de 8 l., se prepara, a un caudal de 3 kg/h, una disolución de composición cuya concentración de oxígeno activo es de 19,5%, y la relación

412741



molar $H_2O_2/KOH = 1,65$. Después de su pulverización con un caudal de líquido de 3 kg/h y un caudal de gas caliente de $40 m^3/h$, se obtiene un producto pulverulento amarillo, a un caudal de 1.350 g/h, que
5 contiene 80 a 85% de KO_2 y que tiene una densidad aparente, tras ligera trituración, de $0,45 g/cm^3$. Este polvo puede ser transformado directamente en pastillas sin coadyuvante de ninguna clase, con ayuda de un aparato clásico; la presión necesaria para esta
10 aglomeración es pequeña.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 17 de Marzo de 1.972, bajo el número EN 7209323, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad
15 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 años,
20 son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento perfeccionado de obtención de hiperóxido alcalino, en el que se hace reac-

mfe

2-5-73

-9 MAR 1973

412741

5 cionar en medio acuoso peróxido de hidrógeno con un hidróxido de metal alcalino, caracterizado porque se prepara en continuo una disolución acuosa concentra- da de hidróxido alcalino y de peróxido de hidrógeno
10 añadiendo los dos reactivos a una mezcla preformada de los mismos, se efectúa la adición continua de hidróxido alcalino y de peróxido de hidrógeno de concentración al menos igual a 85%, a caudales tales que la proporción molar H_2O_2/MOH esté comprendida entre aproximadamente 1,5 y 1,75 y la temperatura de la di- solución sea inferior a $10^{\circ}C$, y se prepara después, a partir de dicha disolución, el hiperóxido alcalino por deshidratación continua exacta y rápida.

15 2^a.- Un procedimiento perfeccionado según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se prepara la mezcla preformada por adición de hidróxido al- calino sólido a peróxido de hidrógeno relativamente diluído, de concentración comprendida entre 50 y 80%, hasta que la proporción molar $H_2O_2/MOH < 1,5$, añadir
20 después peróxido de hidrógeno de concentración superior a 90% hasta que la relación molar H_2O_2/MOH esté comprendida entre 1,5 y 1,75, siendo mantenida la temperatura de la mezcla preformada por debajo de $10^{\circ}C$.

25 3^a.- Un procedimiento según la reivindi-

ME

2-5-73



11 JUL

412741

cación 1ª, caracterizado porque el peróxido de hidrógeno de concentración al menos igual a 85% contiene ión Mg^{++} , eventualmente en forma de sulfato heptahidratado.

5 4ª.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la temperatura de la mezcla preformada de hidróxido alcalino y de peróxido de hidrógeno está comprendida entre 0 y 5°C.

10 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el hidróxido alcalino es el hidróxido de potasio, eventualmente en forma de escamas, con una concentración de 88-90% de KOH, y que pueden contener hasta 10 ppm de cationes Fe^{++} y/o Fe^{+++} .

15 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la deshidratación se realiza a una temperatura de 100 a 400°C, preferiblemente entre 140 y 180°C.

20 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª, 4ª y 6ª, caracterizado porque se efectúan las diferentes operaciones bajo aire descarbonatado.

25 8ª.- Procedimiento perfeccionado de obtención de hiperóxido alcalino.

mle

8-7-75

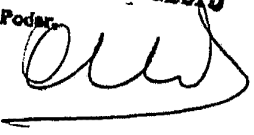



412741

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.

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

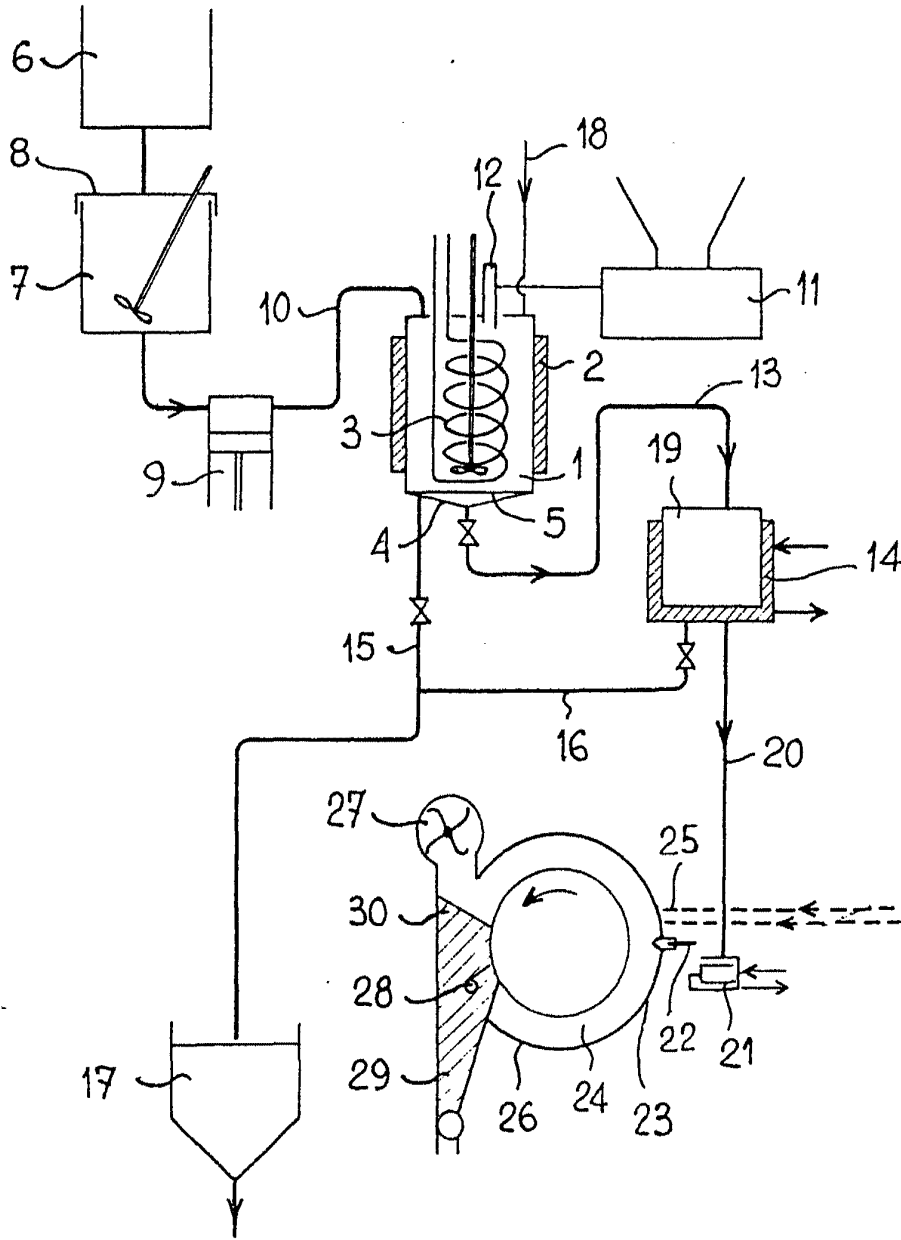
Madrid, 11 JUL. 1975
P.A.

Alberto de Euzkadi
Por Poder



8-7-75
VGD.

412741

-9



Alberto He Elchuru
Per Poder