

208981

208981

PATENTE DE INVENCION

=====

B.A. N° 10686/52

=====



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO DE REDUCCION CATALITICA, PARA LA
OBTENCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO".

SOLICITANTES: LAPORTE CHEMICALS LIMITED, entidad inglesa,
residente en: Kingsway, LUTON, (Berdfordshire)
Inglaterra.

Este invento se refiere a perfeccionamientos en la reducci3n catal3tica, y se relaciona especialmente con la reducci3n de antraquinonas a antraquinonhidronas o antraquinoles, y con su aplicaci3n a la obtenci3n de per3xido de hidr3geno (agua oxigenada).

5.

Es ya bien sabido que el per3xido de hidr3geno puede obtenerse por un procedimiento en el que se emplea la autooxidaci3n de determinados compuestos org3nicos. Estos compuestos org3nicos autooxidables, por ejemplo antraquinon-

10. hidronas, se someten a la oxidaci3n alternada con ox3geno u



- otro gas que contenga oxígeno libre, tal como el aire, con reducción del compuesto autooxidado a material de partida, después de haberse retirado el peróxido de hidrógeno formado por la oxidación. Este procedimiento puede hacerse
15. cíclico. Sabido es también que la fase de reducción del procedimiento puede llevarse a cabo por hidrógeno en presencia de un catalizador. Para utilizarlos en la fase de reducción se han propuesto varios catalizadores siendo el níquel activado uno de los más empleados. Sin embargo, los catalizadores de níquel son pirofóricos y pueden constituir un
20. serio peligro con el hidrógeno o si en el procedimiento se emplean disolventes inflamables. Presentan también el inconveniente de perder su actividad con gran rapidez, ya que se ha comprobado que la superficie activa se oxida por el
25. peróxido de hidrógeno o el oxígeno residuales que se encuentran, en trazas, en la solución de trabajo, y que son difíciles de eliminar. Esta superficie oxidada de los catalizadores de níquel no puede reducirse luego con hidrógeno, a las temperaturas y presiones normales.
30. La Memoria británica N° 508.081 menciona el empleo del paladio activo como catalizador de hidrogenación, pero no detalla el modo de empleo del catalizador. Para conseguir una eficiencia satisfactoria en la fase de hidrogenación es necesario que el catalizador de paladio pueda suspenderse
35. en la mezcla disolvente. Se ha comprobado que ésto se consigue cuando el material catalizador de paladio tiene un tamaño de partículas correspondientes a una abertura de tamiz comprendida entre 0,0254 mm. y 2,54 mm. Un hidrogenador adecuado para utilizarlo con el catalizador anterior,
40. es el que se describe en la Memoria de la Solicitud de pa-



tente española N° 208.937.

45. De acuerdo con el procedimiento de este invento, para la obtención de antraquinonhidronas o antraquinoles, partiendo de antraquinonas, se reduce, por medio de hidrógeno, una antraquinona -en solución en una mezcla disolvente que contenga un ester alifático de un ciclohexanol o de un alcohol-ciclohexanol- en presencia de un catalizador de paladio, de un tamaño de partículas correspondiente a una abertura de malla comprendida entre 0,0254 mm. y 2,54 mm., en suspensión libre en dicha solución, habiéndose formado el material catalizador mencionado por la reducción de uno o más compuestos de paladio, con preferencia uno o más óxidos o carbonatos básicos de este metal, preferentemente depositados en, o adsorbidos por, un soporte.
50. Este invento comprende también un procedimiento cíclico para la obtención de peróxido de hidrógeno por la autooxidación de una antraquinonhidrona o un antraquinol, en una mezcla disolvente que contenga un ester alifático de un ciclohexanol o de un alcohol-ciclohexanol, con oxígeno o con un gas que contenga oxígeno libre, con la ulterior extracción del peróxido de hidrógeno, seguida por la reducción de la antraquinona formada en la solución, al estado de antraquinonhidrona o de antraquinol, por hidrógeno, en presencia de un catalizador de paladio que tenga un tamaño de partículas correspondiente a una abertura de malla comprendida entre 0,0254 mm. y 2,54 mm., suspendido en la solución y formado por reducción de uno o más compuestos de paladio, con preferencia uno o más óxidos o carbonatos básicos de este metal, preferentemente depositados en, o adsorbidos por, un soporte, separándose la solución reducida del
- 55.
- 60.
- 65.
- 70.



catalizador, filtrándose con preferencia para eliminar cualquier polvo catalíticamente activo, y regenerándose por oxidación.

75. Se ha comprobado que resulta ventajoso el que el material catalizador contenga entre 0,1% y 10% de paladio.

80. El empleo de tamaños de partículas correspondientes a una abertura de malla inferior a 0,0254 mm. resulta indeseable, dado que el catalizador en ese caso resulta difícil de separar de la solución, y las partículas correspondientes a una abertura de malla superior a 2,54 mm. son difíciles de suspender en la solución.

85. Empleando un catalizador de un tamaño de partículas tal que se encuentre en suspensión libre en la solución a reducir, sin necesidad de aplicar una agitación enérgica, se obtiene una actividad catalítica muy superior con una mayor duración de la actividad. Además, dado que el catalizador permanece en suspensión sin agitación enérgica, existe muy poco roce en las partículas del catalizador, y disminuye considerablemente el peligro de desintegración.

90. El catalizador de paladio preferido está constituido prácticamente por paladio metálico formado por reducción de uno o más óxidos o carbonatos básicos de este metal depositados sobre alúmina, carbón vegetal, magnesia u otro soporte adsorbente adecuado, y puede prepararse tratando el soporte adsorbente con una solución acuosa de una sal de paladio para que ésta sea adsorbida por la superficie del soporte. Este último se trata luego con un hidróxido o carbonato metálico soluble en agua, formándose un óxido hidratado o un carbonato básico de paladio; después de la-

95.

100.



- varlo para separar las sales, si se desea, el soporte se seca y el óxido, óxido hidratado, o carbonato básico de paladio, se reduce. Esta reducción puede realizarse con hidrógeno u otros agentes reductores. La reducción puede
105. llevarse a cabo fuera del hidrogenador o, si se utiliza hidrógeno para la misma, puede realizarse suspendiendo la forma oxidada del catalizador en la solución de antraquinona en presencia de hidrógeno, por ejemplo, en el hidrogenador. Si como soporte se usa la alúmina, puede emplearse
110. en cualquier forma deseada, activada o inactivada. Así, puede ser gamma-alúmina, o monohidrato de gamma-alúmina, o un material hidratado obtenido precipitando hidróxido de aluminio (por ejemplo, añadiendo hidróxido amónico o hidróxido sódico a una solución de alumbre potásico, lavando con
115. agua y secando a baja temperatura, por ejemplo, una temperatura comprendida entre 60°C. y 120°C.).

- Los catalizadores empleados de acuerdo con el procedimiento a que este invento se refiere, son adecuados para utilizarse en suspensión libre en un hidrogenador. El
120. soporte elegido será de un tamaño de partículas tal que la separación de la solución pueda realizarse sencilla y prácticamente por medio de una filtración basta o de un corto período de posado. El tamaño de las partículas del soporte puede variarse de acuerdo con las necesidades y, de este
125. modo, es posible controlar el tamaño del catalizador por este método de preparación. Una elección adecuada del soporte eliminará prácticamente el material fino formado por desintegración o rotura que puede resultar difícil de
130. separar de la solución. Estos catalizadores pueden re-activarse, por ejemplo, cuando se utilizan con alúmina, por



calcinación del material orgánico depositado.

135. Los esteres alifáticos de ciclohexanol o de alcohol-ciclohexanol empleados como disolventes para la antraquinonhidrona o en antraquinol, pueden ser, por ejemplo, el acetato o el propionato de ciclohexanol o de metil-ciclohexanol. El otro componente de la mezcla disolvente no es taxativo y puede ser el benceno u otro hidrocarburo líquido, tal como el tolueno o el xileno.

140. El catalizador puede re-activarse, después de haberse utilizado durante algún tiempo, calentándolo en una corriente de oxígeno, aire u otro gas que contenga oxígeno, por ejemplo a 250°C., hasta que en los gases efluentes no se descubre bióxido de carbono.

145. Los ejemplos siguientes aclaran el modo de aplicación práctica del procedimiento de este invento.

EJEMPLO 1 -

150. Se prepararon 60 l. de una solución al 10%, peso/volumen de 2-etil antraquinona en una mezcla de volúmenes iguales de benceno y acetato de metil-ciclohexanol. El contenido de ester de éste último era de 96%. Esta solución se hidrogenó con hidrógeno en un aparato de hidrogenación, tal como el descrito en la Memoria de la solicitud de patente española Nº 208.937 en presencia de un catalizador de paladio (preparado como a continuación se indica) haciéndola pasar a través de un recipiente de 11 litros de volumen, que contenía 120 g. de catalizador.

155. Durante la reducción, se agitó el contenido. El catalizador se preparó añadiendo 120 g. de alúmina activada comercial (prácticamente gamma-alúmina) de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas (tamiz inglés normal),

160.



165. a 360 c.c. de una solución que contenía 2,4 g. de paladio, al estado de cloruro, y 3 g. de ácido clorhídrico. Se separó la alúmina, se trató con una solución al 2% de hidróxido sódico, se lavó para eliminar el álcali y las sales de metal alcalino y se añadió a la solución de paladio. Este tratamiento se repitió hasta que prácticamente se hubo adsorbido todo el paladio. La alúmina ya cubierta con una capa de óxidos hidratados de paladio, se hizo permanecer en una corriente de hidrógeno a la temperatura ambiente,
170. hasta que el paladio se hubo reducido prácticamente a metal. El catalizador resultante contenía 1,85% de paladio.

- La solución se hidrógenó durante un período de 2 horas de tal modo que el 33% de la 2-etil-antraquinona se redujo a 2-etil antraquinonhidrona. Después de separación del catalizador, la solución de quinonhidrona se auto-oxidó insuflando aire a su través, regenerándose la quinona con formación simultánea de peróxido de hidrógeno. Este último se retiró de la solución por paso de ésta a través de una columna de platillos convencional en contracorriente
175. con un chorro de agua.
- 180.

No se adoptaron precauciones especiales para la eliminación de las trazas de peróxido de hidrógeno de la solución, después de la separación del agua.

EJEMPLO 2 -

185. Se preparó una solución al 10%, peso/volumen, de 2-etil antraquinona en una mezcla de volúmenes iguales de benceno y acetato de metil-ciclohexanol. Esta solución se hidrógenó con hidrógeno en un aparato de hidrogenación, tal como el descrito en la Memoria de la solicitud de patente española Nº 208.937 en presencia de un catalizador de
- 190.



27 ABR 5

- paladio (preparado como a continuación se indicará) haciéndola atravesar un recipiente de 11 litros de volumen, a razón de 30 litros por hora. Durante la reducción, los componentes se agitaron por medio de la corriente de hidrógeno usado para la reducción. Al comenzar la operación,
195. se añadieron al recipiente 150 g. de catalizador preparado, de acuerdo con el método descrito en la Memoria de la Solicitud de patente española N° 208.938 añadiendo 150 g. de la alúmina activada empleada en el Ejemplo 1 de un tamaño
200. de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas (tamiz normal inglés) a 450 c.c. de una solución que contenía 3,0 g. de paladio al estado de cloruro y 3,75 g. de ácido clorhídrico. Se extrajo la alúmina, se trató con una solución al 2% de hidróxido sódico, se lavó para separar el álcali
205. y las sales de metal alcalino y se añadió de nuevo a la solución de paladio. Este tratamiento se repitió hasta que prácticamente se hubo adsorbido todo el paladio por la alúmina. Esta, ya cubierta con una capa de óxidos hidratados de paladio, se desecó y luego se colocó en una corriente de hidrógeno a la temperatura ambiente hasta que
210. el paladio se hubo reducido prácticamente a metal.

- El catalizador se conservó en el recipiente de hidrogenación, retirando la solución hidrogenada a través de un filtro basto de tela metálica de 325 mallas.
215. Después de ulterior filtración para eliminar cualquier polvo catalíticamente activo, la solución se autooxidó por insuflación de aire a su través, regenerándose la quinona con formación simultánea de peróxido de hidrógeno. Este se retiró de la solución haciéndola pasar a través
220. de una columna convencional de platillos, en sentido con-



225. trario a una corriente de agua. Después de secar parcialmente la solución, volvió a introducirse en el hidrogenador. No se adoptaron precauciones especiales para la eliminación de trazas, de peróxido de hidrógeno de la solución antes de introducirlo de nuevo.

230. Al principio del procedimiento, se redujo a quinonhidrona el 64% de la 2-etil antraquinona; ésto equivalía a una concentración de 4.3 g. de peróxido de hidrógeno por litro de solución. El catalizador se agotó e inactivó lentamente, hasta que, después de 250 horas, el 11% de la 2-etil antraquinona se había reducido a quinonhidrona, equivaliendo a una concentración de 0,75 g. de peróxido de hidrógeno por litro de solución.

235. Al final de este tiempo, se recuperó del recipiente de hidrogenación prácticamente todo el catalizador, y se comprobó que permanecía prácticamente inalterado el contenido de paladio o a tamaño de partículas. Se regeneró a su actividad primitiva, calentándolo en una corriente de oxígeno a 400°C. y reduciéndolo luego con hidrógeno a la temperatura ambiente.

240.

EJEMPLO 3 -

245. Una solución preparada disolviendo 80 g. de 2-etil antraquinona en cada litro de una mezcla de 4 partes en volumen de acetato de metil-ciclohexanol y 1 parte en volumen de benceno, se hizo atravesar un aparato de hidrogenación tal como el descrito en la Memoria de la Solicitud de patente española N° 208.937 a razón de 30 litros por hora. El hidrógeno se hizo pasar a razón de 60 c.c. por segundo. El catalizador de hidrogenación empleado estaba constituido por 2,02% de paladio depositado en una alúmina activada comercial (prác-

250.



255. ticamente gamma-alúmina), previamente tamizada para separar todas las partículas retenidas en el tamiz de 100 mallas y que atravesaban el de 240 mallas y preparado por el método descrito en la Memoria de la solicitud de patente española N° 208.938.

260. Al comenzar el procedimiento, se añadió catalizador a la solución del hidrogenador, en cantidad tal que su concentración media era de 9,1 g. por litro. Se realizaron ulteriores adiciones de catalizador al hidrogenador, a medida que el catalizador primitivo se agotaba o inactivaba, en condiciones tales que la concentración media de 2-etil antraquinonhidrona en la solución que salía del hidrogenador era de 56,2 g. por litro (equivalente a 4,05 g. por litro de peróxido de hidrógeno después de oxidar la

265. solución. El ritmo medio de adición de catalizador durante el procedimiento era de 15,5 g. cada 24 horas. El procedimiento se terminó al cabo de 373 horas, cuando la concentración media de catalizador en la solución del hidrogenador era de 30,9 g. por litro. Al final del procedimiento,

270. el contenido de paladio del catalizador y su tamaño de partículas se comprobó que, prácticamente, no había variado. Después de lavarlo con benceno y de calentarlo en una corriente de aire a 250°C. durante 15 horas, se regeneró prácticamente su actividad primitiva.

275. EJEMPLO 4 -

280. Se preparó una solución que contenía 80 g. de 2-etil/antraquinona disueltos en cada litro de una mezcla de 4 partes en volumen de acetato de metil-ciclohexanol y 1 parte en volumen de benceno. Se preparó un catalizador de modo análogo al descrito en el Ejemplo 1, empleando



- gamma-alúmina comercial de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas (tamiz inglés normal) y que contenía 2,02% de paladio. La solución de 2-etil-antraquinona se hizo pasar a través de un recipiente de hidrogenación como el empleado en el Ejemplo 1, que contenía el catalizador, agitándose por una corriente de hidrógeno los cuerpos contenidos en el mismo; luego se aplicaron los tratamientos de oxidación y de formación de peróxido de hidrógeno, a un ritmo tal que al cabo de 2 horas se había realizado un ciclo completo. El catalizador se introdujo en el recipiente de hidrogenación en proporciones tales que la concentración de compuestos reducidos, en la solución que abandonaba el recipiente, se conservó prácticamente constante, reduciéndose a 2-etil antraquinonhidrona alrededor del 65% de la 2-etil antraquinona. Así se continuó hasta haber añadido un total de 340 g. de catalizador. Al final de este tiempo se retiró el catalizador del recipiente de hidrogenación, se lavó con benceno y luego se re-activó calentándolo en una corriente de aire a una temperatura de 250°C. hasta que en el aire empleado no se descubría la presencia de dióxido de carbono. El catalizador se redujo luego nuevamente con hidrógeno y se repitió el ejemplo empleando este catalizador re-activado. El procedimiento se repitió dos veces más. Los rendimientos de peróxido de hidrógeno por gramos de catalizador, obtenidos en las cuatro operaciones, fueron los siguientes:

Operación nº	Gramos de H ₂ O ₂ /gramo de catalizador.
1	162
2	123
3	121
4	104



Corrientemente no es preciso calentar el catalizador usado hasta que se haya calcinado toda la manera orgánica; se obtiene una re-activación satisfactoria si el catalizador se calienta a 250°C. durante 4 horas.

315.

EJEMPLO 5 -

A través de un recipiente de hidrogenación, tal como el empleado en el Ejemplo 1, agitado por una corriente de hidrógeno, se hizo pasar una solución constituida por 50 g. de 2-etil antraquinona en cada litro de una mezcla de volúmenes iguales de benceno y de acetato de metil-ciclohexanol (contenido de ester de este último, 99%). Después de oxidarse con una corriente de aire, se extrajo de la solución con agua el peróxido de hidrógeno y la solución orgánica se volvió a introducir en la etapa de hidrogenación.

320.

325. El ritmo de circulación de la solución era de 4,44 litro/hora.

Se añadieron al hidrogenador 10 g. de un catalizador de paladio en alúmina de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas (tamiz normal inglés) y se llevó a cabo la hidrogenación hasta que el catalizador se agotó o inactivó prácticamente por completo; se determinó el peso total de peróxido de hidrógeno formado durante este proceso. De este modo se utilizaron los catalizadores siguientes:

330.

335. I - En alúmina comercial, constituida prácticamente por gamma-alúmina de tamaño comprendido entre 100 y 240 mallas (tamiz normal inglés) preparado por el método descrito en la Memoria de la solicitud de patente española N° 208.938 empleando cloruro paladioso en ácido clomídrico y conteniendo 2,02% de paladio.

340.



II - En alúmina comercial constituida prácticamente por monohidrato de gamma-alúmina de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas (tamiz normal inglés) preparado por el mismo método y conteniendo 1,3% de paladio.

345.

III - En alúmina comercial, constituida prácticamente por monohidrato de gamma-alúmina de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas (tamiz normal inglés) preparado por el método descrito en la Memoria de la Solicitud de patente española N° 208.938, utilizando acetato paladioso, y conteniendo 1,8% de paladio.

350.

Los resultados obtenidos con estos catalizadores fueron:

Catalizador N°.	Concentración inicial de antraquinonhidrona en solución hidrogenada, en gramos/l de H ₂ O ₂ equivalente.	Total de H ₂ O ₂ obtenido por gramo de catalizador.
I	4,2	104
II	3,7	122
III	3,9	153

355.

360.

EJEMPLO 6 -

El catalizador se suspendió en solución en un recipiente de hidrogenación, por agitación mecánica, y se determinó el grado de deformación de antraquinol. Los catalizadores se prepararon como se describe en la Memoria de la solicitud de patente española N° 208.938 en alúmina comercial constituida prácticamente por gamma-alúmina y en alúmina comercial constituida prácticamente por monohidrato de gamma-alúmina; ambas de un tamaño de partículas comprendidas entre 100 y 240 mallas (tamiz normal inglés). Se hidrogenaron soluciones que contenían 100 g. de 2-etil antraquinona

365.

370.



27 APR

375. en cada litro de una mezcla de volúmenes iguales de benceno y de acetato de metil-ciclohexanol, y en cada litro de una mezcla de volúmenes iguales de xileno y de acetato de metil-ciclohexanol. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla siguiente. El grado de formación de antraquinol se expresa en equivalente del peróxido de hidrógeno.

T A B L A .

Disolvente	Soporte del catalizador	% de paladio en el catalizador.	Grado de formación de H ₂ O ₂ /gramo de catalizador
Benceno-acetato de metil-ciclohexanol	gamma-Al ₂ O ₃	2,02	2,3 g/hora
Benceno-acetato de metil-ciclohexanol	gamma Al ₂ O ₃ .H ₂ O	1,3	2,5 "
Xileno-acetato de metil ciclohexanol	gamma Al ₂ O ₃	2,02	2,1 "
Xileno-acetato de metil ciclohexanol	gamma Al ₂ O ₃ .H ₂ O	1,3	2,5 "

390.

EJEMPLO 7 -

395. Se precipitó alúmina añadiendo hidróxido amónico a una solución de alumbre de potasa a una temperatura de 60°C. El precipitado se filtró, se lavó con agua y se secó a 120°C. Se lavó nuevamente con agua y se secó a 120°C.

400. Luego en un baño de agua se evaporó una solución de cloropaladiuro sódico, en presencia de esta alúmina fina, en condiciones tales que se obtuvo un sólido que contenía el equivalente de 0,7% de paladio. Sin reducción a paladio metálico, se suspendió el catalizador, por agitación mecánica, en una solución de la misma composición que en el Ejemplo 1, en un recipiente de hidrogenación. La sal de



27

405. paladio se redujo a metal y se obtuvo un grado de formación de antraquinol, en equivalente de H_2O_2 , de 0,85 gramo/hora/gramo de catalizador.

EJEMPLO 8 -

410. Se preparó un catalizador como en el Ejemplo 7, pero empleando alúmina formada mezclando soluciones de alumbre potásico y de hidróxido sódico; el precipitado se secó también a $120^{\circ}C$.

415. Ensayado como en el Ejemplo 7, el grado de formación de antranquino, expresado en equivalente de peróxido de hidrógeno, fué de 1,6 gramo/hora/gramo de catalizador. Como en el Ejemplo 7, se obtenía un catalizador activo empleando alúmina que se había tratado a una temperatura de $120^{\circ}C$.

EJEMPLO 9 -

420. Se repitió el Ejemplo 7, pero el precipitado se secó a $60^{\circ}C$. El grado de obtención de H_2O_2 fué de 0,85 gramos/hora/gramo de catalizador.

EJEMPLO 10 -

425. Se preparó un catalizador como en el Ejemplo 7, pero empleando alúmina p-precipitada al estado de trihidrato mezclado de alfa- y de gamma-alúmina, por el paso de CO_2 a través de una solución de aluminato sódico. La alúmina se lavó a continuación y luego se secó a $250^{\circ}C$. para obtener prácticamente monohidrato de gamma-alúmina.

430. Al repetir el Ejemplo 7 con este catalizador, el grado de formación de antraquinol, en equivalente de H_2O_2 fué de 3,6 gramos/hora/gramo de catalizador.

EJEMPLO 11 -

Se repitió el Ejemplo 4, empleando 10 g. de un



27

435. catalizador de paladio de partículas de un tamaño comprendido entre 100 y 240 mallas, que se añadió a un hidrogenador, aplicándose la hidrogenación hasta que el catalizador se inactivó o agotó prácticamente por completo. Se determinó el peso total de peróxido de hidrógeno formado durante este procedimiento. De este modo, se usaron los catalizadores siguientes:

440. (a) Paladio en gamma-alúmina comercial de tamaños de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas, preparado por el método descrito en la Memoria de la solicitud de patente española N^o 208.938 empleando cloruro paladioso en ácido clorhídrico y conteniendo 2,02% de paladio.

445. (b) Paladio en óxido de magnesio comercial de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas, preparado por impregnación con cloruro de paladio en ácido clorhídrico y conteniendo 1,1% de paladio.

450. (c) Paladio en carbón vegetal activado, de un tamaño de partículas comprendido entre 100 y 240 mallas, preparado por impregnación con un cloruro de paladio en ácido clorhídrico y conteniendo 1,2% de paladio.

Los resultados obtenidos con estos catalizadores, fueron:

455.	Catalizador N ^o .	Concentración inicial de antraquinonhidrona en solución hidrogenada, en gramos/l de H ₂ O ₂ equivalente.	Total de H ₂ O ₂ obtenido por gramo de catalizador.
	(a)	3,35	85
	(b)	1,45	13
460.	(c)	1,15	19

La denominación "una antraquinona" tal como en esta Memoria se emplea, comprende derivados y productos de subs-



465. titución de la antraquinona, por ejemplo, los que contienen substitutivos alcohpilico y/o arílicos, tales como la 2-etil antraquinona y la 2-butil antraquinona terciaria.

La preparación del catalizador preferido empleado en los procedimientos de este invento, se describen en la Memoria de la solicitud de patente española Nº 208.938.

- N O T A -

470. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 28 de Abril de 1952, Nº 10.686, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE REDUCCION CATALITICA, PARA LA OBTENCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO"; caracterizándose por lo siguiente:

485. 1º - Procedimiento de reducción catalítica para la obtención de peróxido de hidrógeno, caracterizado porque se parte de la preparación de antraquinonhidronas o antraquinones mediante antraquinonas, en la que una antraquinona en solución en una mezcla disolvente que contiene un ester alifático de un ciclohexanol o de un alcohol-ciclohexanol, se reduce por medio de hidrógeno en presencia de un material catalizador de paladio que tiene partículas de un tamaño correspondiente a una abertura de malla comprendida entre 0,0254 mm. y 2,54 mm. y está libremente suspendido en la

490.



solución mencionada, habiéndose preparado dicho material catalizador por la reducción de uno o más compuestos de paladio.

495. 2ª - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto o compuestos de paladio es o son uno o más óxidos o carbonatos básicos de paladio, con preferencia depositados sobre un soporte.
500. 3ª - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho proceso cíclico se realiza mediante autooxidación de una antraquinonhidrona o de un antraquinol en una mezcla disolvente, que contiene un ester alifático de un ciclohexanol o de un alcohol ciclohexanol, con oxígeno o con un gas que contenga oxígeno libre, con la eliminación subsiguiente del peróxido de hidrógeno, seguida por la reducción de la antraquinona formada en la solución, al estado de antraquinonhidrona o de antraquinol, por medio de hidrógeno, en presencia de un material catalizador de paladio de un tamaño de partículas correspondiente a una abertura de malla comprendida entre 0,0254 mm. y 2,54 mm. suspendido en la solución y preparado por reducción de uno o más compuestos de paladio, con preferencia uno o más óxidos o carbonatos básicos de paladio, preferentemente depositados en, o adsorbidos por un soporte, separándose del catalizador la solución reducida, filtrándose con preferencia para eliminar cualquier polvo catalíticamente activo, y regenerándose por oxidación.
515. 4ª - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2 o 3 caracterizado porque el soporte es una alúmina.



525. 5º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4, caracterizado porque la alúmina es un hidrato de gamma-alúmina.

530. 6º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4, caracterizado porque la alúmina es un material hidratado preparado secando un hidróxido precipitado de aluminio a baja temperatura, por ejemplo, una temperatura comprendida entre 60°C y 120°C.

535. 7º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente para la antraquinonhidrona o el antraquinol es el acetato o el propionato de ciclohexanol o de metil-ciclohexanol.

8º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la antraquinona es la 2-etil antraquinona.

540. 9º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador se reactiva o regenera después de usarlo, por calentamiento en una corriente de oxígeno, aire u otro gas que contenga oxígeno.

545. 10º - Procedimiento de reducción catalítica, para la obtención de peróxido de hidrógeno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ABR 1953

LAPORTE CHEMICALS LIMITED,

c.p. de J. GOMEZ ACERO INGENIERO,