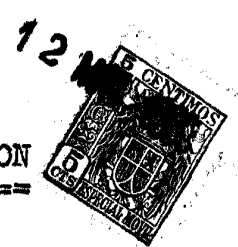


220641

PATENTE DE INVENCION



220641

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento perfeccionado de hidrogenación catalítica"

=====

SOLICITANTES: LAPORTE CHEMICALS LIMITED, entidad
inglesa, domiciliada en Kingsway,
Luton, Bedfordshire, Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para la reducción catalítica y se refiere más especialmente a la reducción de antraquinonas alquiladas o ariladas, a antraquinhidronas alquiladas o ariladas o antraquinoles y a la aplicación de aquellos a la fabricación de peróxido de hidrógeno o agua oxigenada.

Es ya bien sabido que el peróxido de hidrógeno puede prepararse por un procedimiento en el que se emplea la auto-oxidación de ciertos compuestos orgánicos.



- Así, por ejemplo, la memoria descriptiva de la patente nº 465.070 del Reino Unido describe un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno, en el que una antraquinona alquilada se hidrogena en un disolvente por medio de hidrógeno, en presencia de un catalizador, para pasar al antraquinol alquilado correspondiente que, después de la separación del catalizador, se oxida con oxígeno para producir peróxido de hidrógeno con regeneración de antraquinona alquilada. El procedimiento, es por tanto, cíclico ya que la antraquinona alquilada pasa de nuevo a la etapa de hidrogenación, después de extraer el peróxido de hidrógeno, por ejemplo, por medio de extracción acuosa.
- 15.
- 20.

- Ya se han propuesto varios catalizadores para emplearlos en la etapa de reducción y la memoria de la patente del Reino Unido nº 508.081 indica el empleo de paladio activo como un catalizador de hidrogenación en la reducción de antraquinona a antraquinol, pero en esta memoria no se describe el modo en que se emplea o prepara el catalizador. La memoria de la patente del Reino Unido nº 686.574 describe un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno en el que una antraquinona alquilada se hidrogena en solución por medio de hidrógeno en presencia de un catalizador que consiste en paladio metálico en soporte de alúmina activada, conteniendo el catalizador de preferencia 0,01% a 10% en peso de paladio. La presente memoria describe también el empleo de un catalizador de paladio en un soporte de sílice-alúmina, produciéndose el paladio por reducción de una solución de cloruro de paladio con formaldehído. Este
- 25.
- 30.
- 35.
- 40.

220641

12 MAR



- 3 -

catalizador, cuando se emplea para la producción de peróxido de hidrógeno, se indica en la memoria haber demostrado tener solamente alrededor de un tercio de actividad por unidad en peso de paladio de un catalizador de paladio sobre alumina activada.

45. La presente invención tiene por objeto establecer un catalizador perfeccionado para emplearlo en la etapa de hidrogenación del procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno por reducción cíclica y oxidación de antraquinonas alquiladas o ariladas.

50. Se ha descubierto con arreglo al presente invento que se obtienen resultados satisfactorios en la hidrogenación de antraquinonas alquiladas o ariladas a antraquinhidronas/^{alquiladas o} ariladas o antraquinoles, empleando como catalizador paladio metálico soportado en un soporte de sílice-alúmina, preparándose este catalizador impregnando el soporte con un compuesto de paladio por adsorción de una solución acuosa de una sal de paladio, preferentemente un nitrato de paladio o una solución de cloruro y después reducir el compuesto de paladio a paladio

55. metálico. La referencia a una solución de cloruro de paladio incluye soluciones de sustancias tales como cloro-paladito sódico, el cual en solución reacciona como cloruro de paladio. Así, pues, el cloro-paladito en solución reacciona como una mezcla de cloruro de

60. paladio y cloruro sódico pero es más soluble que el cloruro de paladio solo.

65. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, la presente invención establece un procedimiento para la

70. producción de antraquinhidronas alquiladas o ariladas o

220641

- 4 -



- entraquinoles, de antraquinonas alquiladas o ariladas, en el que una antraquinona alquilada o arilada en solución en un disolvente o mezcla disolvente se reduce por medio de hidrógeno en presencia de un material catalizador de
75. paladio que consiste en paladio metálico soportado en un soporte de sílice-alúmina, habiéndose preparado este catalizador por impregnación con un compuesto de paladio por adsorción de una solución acuosa de una sal de paladio, preferentemente un nitrato de paladio o una
80. solución de cloruro, y después se reduce el compuesto de paladio a paladio metálico. Si se desea, después de la adsorción de la sal de paladio, el catalizador puede tratarse con una solución acuosa de un álcali tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Este tratamiento
85. es para fijar la sal de paladio en el soporte, con objeto de formar un óxido hidratado de paladio. Así, pues, después de tratamiento con solución alcalina, el catalizador puede tratarse de nuevo con líquido madre del
90. previo tratamiento, conteniendo sal de paladio, y este segundo tratamiento permite que aumente el contenido de paladio del catalizador. Después de este
- segundo tratamiento, el catalizador puede tratarse de nuevo con una solución de un álcali seguido de un tercer tratamiento con la solución de líquido madre.
95. Este tratamiento puede aplicarse hasta que se absorba todo el paladio de la solución.

Preferentemente, el soporte contiene de 80 a 95% de SiO_2 y 5 a 20% de Al_2O_3 empleándose convenientemente un soporte comercial de sílice-alúmina que contenga

100. 85% de SiO_2 y 15% de Al_2O_3 en forma de gel, pero pueden

220641

12



- 5 -

emplearse soportes que contengan otras porciones de SiO_2 y Al_2O_3 , por ejemplo, un soporte que contenga 40% SiO_2 y 40% Al_2O_3 y 20% de agua.

105. El material catalizador se puede preparar convenientemente mediante agitación de un material catalizador comercial de sílice-alúmina, con un nitrato de paladio acuoso o solución de cloruro que haga que el compuesto sea absorbido en el material de soporte. El soporte se lava después y se seca y el compuesto de paladio se reduce a paladio metálico por medio de un agente reductor tal como hidrógeno.

115. Como ejemplo de preparación del material catalizador se pusieron en suspensión 10 gramos de sílice-alúmina en una solución de nitrato de paladio conteniendo 0,2 gramos de paladio y la suspensión se agitó hasta obtener la adsorción completa. El material catalizador se lavó después por decantación con agua, se secó a 120°C y el compuesto adsorbido se redujo con hidrógeno o paladio metálico.

120. Así, pues, se ha descubierto que se puede emplear/^{como} catalizador un compuesto de paladio metálico en un soporte de sílice-alúmina con resultados de gran eficacia para la producción de antraquinonas alquiladas o ariladas o antraquinoles de las correspondientes
125. antraquinonas, siempre que el compuesto de paladio esté formado en el soporte por adsorción de una solución acuosa de una sal de paladio preferentemente un nitrato de paladio o solución de cloruro y después se reduce a paladio metálico. No solamente un catalizador con arreglo a la presente invención funcionará tan
- 130.



eficazmente como un catalizador de paladio sobre alumina activada, sino que en efecto se ha descubierto que muestra una actividad aumentada en comparación con él. Esto está en contraoposición a lo que se indica en la patente 135. del Reino Unido nº 686.574.

La presente invención incluye tambien un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno por hidrógenación de una antraquinona alquilada o arilada en un disolvente o mezcla disolvente por medio de hidrógeno 140. en presencia de un material catalizador de paladio a la correspondiente antraquinona alquilada o arilada o antraquinol, el cual, después de separación del catalizador se oxida por medio de oxígeno u oxígeno que contiene gas a peróxido de hidrógeno con regeneración de antraquinona 145. alquilada o arilada, comprendiendo el material catalizador de paladio - paladio metálico depositado sobre un soporte de sílice-alúmina, habiéndose preparado este catalizador por adsorción de paladio de una solución acuosa de una sal de paladio, preferentemente un nitrato 150. de paladio o solución de cloruro, con subsiguiente reducción de compuesto de paladio a paladio metálico.

El catalizador es capaz de ser regenerado, como se explica en el Ejemplo 4 citado más adelante.

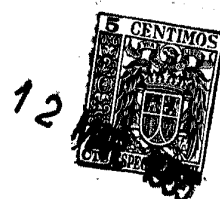
Los ejemplos siguientes ilustran la invención:

155. EJEMPLO 1.

Se preparó un catalizador de paladio sobre sílice alúmina, según se ha descrito anteriormente, por adsorción de una solución de nitrato de paladio y el compuesto de paladio se redujo al estado metálico con hidrógeno antes 160. de usarle. El catalizador (que contenía 2.3% de Pd) se

220641

- 7 -



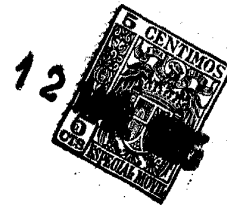
- puso en suspensión en un recipiente de hidrogenación en una solución que contenía 100 gramos por litro de 2-etilo-antraquinona en una mezcla disolvente que contenía iguales volúmenes de bencol y acetato de metilo-ciclohexanol,
165. siendo la concentración de 10 grs./litro. La proporción de formación de 2-etilo-antraquinol se determinó y el resultado se expresó como la proporción equivalente de formación de peróxido de hidrógeno por gramo, de catalizador por hora. Con un catalizador de paladio, preparado como se expresa anteriormente, el resultado fué de 5,5 gramos de peróxido de hidrógeno por gramo de catalizador por hora. Cuando se emplea un catalizador de paladio sobre alúmina activada, el resultado correspondiente fué 2,5 gramos de peróxido de hidrógeno por gramo de catalizador por hora.
- 170.
- 175.

EJEMPLO 2.

- Material catalizador, preparado según queda descrito, se redujo con hidrógeno in situ en una solución de 100 gramos de 2-etilo-antraquinona en cada litro de una mezcla de iguales volúmenes de bencol y acetato de metilo-ciclohexanol. El catalizador tenía una gran actividad, siendo la proporción de formación de 2-etilo-antraquinol como la equivalente a peróxido de hidrógeno 4,6 gramos por hora en las mismas condiciones que en el
- 180.
185. Ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

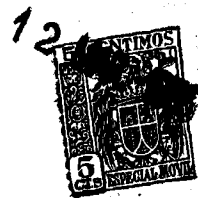
- Se preparó una solución que contenía 70 grs. de 2-etilo-antraquinona en cada litro de una mezcla de iguales volúmenes de acetato de metilo-ciclohexanol y de un disolvente aromático. Este contenía un 20% de compuestos,
- 190.



de parafina y la fracción aromática consiste en un 62% de 1:3:5 trimetilo-benzol y 38% de 1:2:4-trimetilo-benzol. Este se pasó a un aparato de hidrogenación segun se describe en la patente española nº 208.937 y contenía un volumen de solución de 11 litros, en la proporción de 30,5 litros por hora. Se pasó hidrógeno en la proporción de 60 cc. por segundo. El catalizador de hidrogenación utilizado se preparó segun se describe anteriormente, mediante adsorción de paladio de la solución en ácido nítrico con 100-240 mesh (B.S.S. sílice-alúmina) y contenía 2,3% de paladio. El soporte inicial contenía aproximadamente 74% de SiO_2 , 14% de Al_2O_3 y 12% de H_2O .

Al empezar el procedimiento, se añadió el catalizador a la solución en el hidrogenador, de modo que su concentración media fué de 2.7 gramos por litro. Se efectuó la reducción del paladio adsorbido a metal en el hidrogenador. Se efectuaron nuevas adiciones de catalizador en el hidrogenador segun fué descendiendo la actividad del catalizador, de modo que la concentración media de 2-etilo-antraquinhidrona en la solución que abandonaba el hidrogenador se mantuvo a 52.3 gramos por litro (equivalente a peróxido de hidrógeno con concentración de 3.8 gramos por litro, después de oxidación de la solución).

El catalizador se retuvo en el recipiente de hidrogenación retirando la solución hidrogenada, a través de un filtro tosco construido de tamaño de mallas 325 (Tyler). Después de nueva filtración para extraer cualquier polvo catalizador activo, la solución se auto-oxidó mediante insuflación de aire a través de él reformando la quinona con simultánea formación de peróxido de hidrógeno.



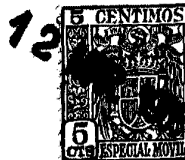
El peróxido de hidrógeno se extractó de la solución pasándola a través de una columna de placa convencional de contracorriente a una corriente de agua; sobre 97% de peróxido de hidrógeno fué extractado y la concentración media en el extracto acuoso fué 161 gramos por litro. Después de secado parcial, la solución fué devuelta al hidrogenador.

225. El procedimiento se terminó después de 595 horas, cuando se había añadido un total de 400 grs. de catalizador al hidrogenador y la concentración media fué de 36,4 grs. por litro. Durante este tiempo, se extractó de la solución orgánica un peso total de 62,6 Kg. de peróxido de hidrógeno, calculado al 100% H_2O_2 . En condiciones similares, empleando un 2% de paladio sobre catalizador de alúmina activada, se extrajeron 25,4 Kgs. de peróxido de hidrógeno de la solución orgánica.

EJEMPLO 4.

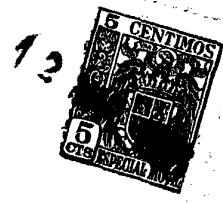
Un catalizador similar al que se describe en el anterior Ejemplo 3 y el cual había sido desactivado en un experimento similar al descrito en el mismo ejemplo, se secó, libre de disolventes. Después se trató dos veces con una solución de 40 grs. por litro de NaOH en agua, tratándose 100 grs. del catalizador con 150 cm³ de solución. El catalizador se lavó después, libre de álcali (hasta que el pH de los lavados fué 7) con agua, y se secó a 120° C.

240. Una solución consistente en 50 grs. de 2-etil-
250. entraquinona por cada litro de una mezcla de igual volumen de benzol y acetato de metilo ciclohexanol, se pasó a través de un recipiente de hidrogenación auto-



- oxidado y se extractó con agua, según se describe en el ya citado Ejemplo 3 , antes de ser devuelto al hidrogenador. La proporción de paso de la solución fué de 5,4 litros por hora y el volumen del recipiente de hidrogenación fué de 2,6 litros. 5 grs. del catalizador tratado en la forma que queda indicada, se añadieron al hidrogenador, y la hidrogenación se llevó a cabo hasta que el catalizador fué prácticamente desactivado por completo. El peso total de peróxido de hidrógeno formado durante este procedimiento fué de 450 grs. En un experimento similar, el mismo peso de nuevo catalizador formó 355 grs. de peróxido de hidrógeno. Se puede observar que este tratamiento conduce ,por lo menos, a la completa reactivación del catalizador empleado.
- 255.
- 260.
265. Tambien se pueden emplear otros métodos de reactivación del catalizador, tales como calcinar o quemar en una corriente de aire, a 250° C., o tratar con agentes oxidantes alcalinos, en una solución acuosa a un pH 9. Dichos agentes podrán ser superiores a la reactivación de la sosa cáustica según se ha descrito anteriormente, puesto que a un elevado pH, el soporte puede ser atacado y la sílice disuelta.
- 270.
- EJEMPLO 5.
- 10 grs. de sílice-alúmina (tamiz normalizado británico de 200 a 240 mallas) se pusieron en suspensión durante 5 minutos en 50 moleculas de una solución que contenia 0,2 grs. de paladio, como PdCl₂ y 0,1 mol. de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla producida se filtró después, se lavó con 10 mols. de agua y se secó por aspiración. Se añadieron, como cantidad suficiente,
- 275.
- 280.

220641

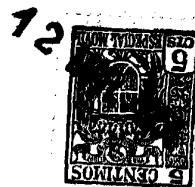


- 11 -

- 10 grs./l. de solución de hidróxido sódico acuoso para dar un pH permanente de 10. El sólido se lavó hasta un pH 8 y se secó por aspiración. La solución de paladio residual se añadió de nuevo a la sílice de alúmina y se agitó hasta que la sal de paladio se absorbió completamente. El catalizador resultante se secó a 120° C. Al someterse a ensayo como en el ejemplo 1, la proporción de formación de 2-etilo-antraquinol como el equivalente peróxido de hidrógeno fué de 4.15 gr. por hora.
- 285.
290. EJEMPLO 6.
Se pusieron en suspensión durante 5 minutos, en 50 mols. de solución que contenía 0,2 grs. de paladio como cloropaladito sódico, 10 grs. de sílice-alúmina (tamiz normalizado británico de 100 - 240 mallas).
295. La mezcla se filtró después, se lavó con 10 mols. de agua y se secó por aspiración. Se añadió la suficiente cantidad, 10 grs. por litro, de solución de hidróxido sódico acuoso, para dar un pH permanente de 10. El sólido se lavó hasta un pH 8 y se secó por aspiración. La solución de paladio residual se añadió de nuevo a la sílice alúmina y se agitó hasta que la sal de paladio quedó completamente absorbida. El catalizador resultante se secó a 120° C. Cuando se sometió a ensayo, como en el ejemplo 1, la proporción de formación de 2-etilo-antraquinol, como el equivalente peróxido de hidrógeno fué de 3,65 grs. por hora.
- 300.
- 305.

- 5 grs. de este catalizador se sometieron a ensayo en la forma descrita en el ejemplo 4. El rendimiento de peróxido de hidrógeno fué 69 grs. de H₂O₂ / gr. de catalizador mientras que el rendimiento de un catalizador
- 310.

220641



- 12 -

de paladio similar sobre alumina activada fué de 71 grs. de H_2O_2 /gr. de catalizador.

EJEMPLO 7.

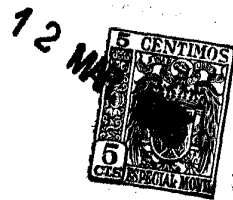
315. 10 grs. de sílice alumina (tamiz normalizado británico de 100- 240 mallas) se trataron con 20 mols. (2 grs./litro) de solución de hidróxido sódico acuoso, se secaron en vacío y se lavaron hasta un pH 8. El soporte se puso en suspensión con 50 mols. de solución que contenía 0,2 grs. de paladio, como cloropaladito sódico, hasta que se observó que no se absorbía mas cloruro de paladio. La mezcla se filtró, se lavó con 10 mols. de agua y se secó por aspiración. Se añadió la suficiente cantidad (10 grs. por litro) de hidróxido de sodio acuoso, para dar un pH permanente de 9. El sólido se lavó hasta pH 8 y se secó por aspiración. La solución de cloropaladito sódico no absorbida, se añadió de nuevo al catalizador y se agitó hasta que no se apreció color alguno. El catalizador se secó en vacío y se añadió la suficiente cantidad, 10 gramos por litro, de hidróxido sódico acuoso para dar un pH permanente de 9. El catalizador resultante se lavó hasta un pH 7 ,se secó por aspiración , siendo el secado a 120° C. Cuando se sometió a ensayo, como en el ejemplo, 1, la proporción de formación de 2-metilo-antraquinol, como el equivalente peróxido de hidrógeno fué de 3,3/grs./hora.
- 320.
- 325.
- 330.
- 335.

N O T A

- 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,
- 340.

220641

- 13 -



345. en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 23 de marzo de 1954, n^o 8495/54, acogíéndose, 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 veinte años en España:
- "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE HIDROGENACION CATALITICA";
350. caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a.- Procedimiento perfeccionado de hidrogenación catalítica, caracterizándose porque para la producción de antraquinhidronas alquiladas o ariladas o antraquinoles de antraquinonas alquiladas o ariladas, se reduce una antraquinona alquilada o arilada, en solución en una mezcla disolvente, o agente disolvente, por medio de hidrógeno en presencia de un material catalizador de paladio que consiste en paladio metálico soportado en un soporte de sílice-alúmina, preparándose este catalizador mediante impregnación con un compuesto de paladio por adsorción de una solución acuosa de una sal de paladio, preferentemente nitrato de paladio, o solución clorurada y subsiguiente reducción de compuesto de paladio, a paladio metálico.
- 355.
- 360.
365. 2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizándose porque la obtención de peróxido de hidrógeno se obtiene mediante hidrogenación de una antraquinona alquilada o arilada en un disolvente, o mezcla disolvente, por medio de hidrógeno, en presencia de un material catalizador de paladio, a la
- 370.

220641



- 14 -

375. correspondiente antraquinhidrona alquilada o arilada, o antraquinol, el cual, después de separación del catalizador, se oxida por medio de oxígeno, u oxígeno que contenga gas en peróxido de hidrógeno, con regeneración de antraquinona alquilada o arilada, comprendiendo el material catalizador de paladio, paladio metálico depositado en un soporte de sílice-alúmina preparándose este catalizador mediante la adsorción de paladio de una solución acuosa de una sal de paladio, preferentemente un nitrato de paladio o solución clorurada con subsiguiente reducción del compuesto de paladio a paladio metálico.

385. 3ª.- Procedimiento según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizándose porque después de la adsorción del paladio se trata el catalizador con una solución acuosa de un álcali.

390. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 3ª, caracterizándose porque después del tratamiento con solución alcalina, el catalizador se trata de nuevo con el líquido madre del previo tratamiento que contiene la sal de paladio.

5ª.- PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE HIDROGENACION CATALITICA"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 de marzo de 1955.

LAPORTE CHEMICALS LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P.