

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

224566



224566

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 209.869 concedida en 16 de Junio de 1954, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE "PEROXIDO DE HIDROGENO".

=====

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

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para la obtención de peróxido de hidrógeno y se refiere más especialmente a un perfeccionamiento o modificación en el invento que constituye el objeto de la patente española n^o 209.869.

5. En la memoria de la expresada patente n^o 209.869 se describe y reivindica un procedimiento cíclico para la obtención de peróxido de hidrógeno mediante la auto-oxidación de una antraquinhidrona en una mezcla disolvente con la subsiguiente extracción del peróxido

10.

224566



15. de hidrógeno seguida de reducción de la antraquinona a antraquinhidrona nuevamente que vuelve a auto-oxidarse y en el que el componente de la mezcla disolvente que es el disolvente para la antraquinhidrona, es un éster alifático de ciclohexanol o de un ciclohexanol alquílico. Preferentemente, el grupo, o grupos, alquílicos, contienen un total no menor de ocho átomos de carbono.

20. Se ha descubierto ahora, según la presente invención, que el procedimiento de la patente nº 209.869 puede ejecutarse en la práctica empleando un acetato o propionato de ciclohexanol o de un ciclohexanol alquílico como disolvente, sin emplear ningún otro disolvente.

25. Con arreglo al presente invento se establece un procedimiento cíclico para la obtención de peróxido de hidrógeno por auto-oxidación de una antraquinhidrona o antraquinol en un disolvente que consiste en uno o más acetatos y/o propionatos de ciclohexanol o de un ciclohexanol alquílico con la subsiguiente extracción del peróxido de hidrógeno seguido de la reducción de la antraquinona a antraquinhidrona nuevamente o antraquinol.

30. Preferentemente el grupo o grupos alquílicos del ciclohexanol alquílico contiene un total no menor de 8 átomos de carbono.

35. Ejemplos de ésteres apropiados para emplearlos en el procedimiento de la presente invención, son el ácido acético o ácido propiónico, ésteres de ciclohexanol o de ciclohexanol metílico (en este último caso el 1, 2 o 3 isómeros o una mezcla de ellos).

40. El uso de un solo disolvente como forma distinta



de una mezcla disolvente tiene cierto número de ventajas, a saber:

45. 1. Es más sencillo emplear un solo disolvente que una mezcla de disolventes. Evita la molestia de mantener la proporción de los dos disolventes en una mezcla de disolvente.

50. 2. Evita el empleo de benceno y disolventes similares de bajo punto de inflamación, pues los ésteres de ciclohexanol tienen un punto de inflamación más elevado.

55. 3. Debido a la solubilidad más elevada de la forma quinol en un solo disolvente, puede emplearse una mayor concentración de quinol, y por ello hay menos solución que tratar que cuando sea una mezcla disolvente para el mismo rendimiento de peróxido de hidrógeno.

60. Además, los acetatos y propionatos de ciclohexanol y de ciclohexanoles alquílicos tienen la ventaja sobre otros disolventes únicos, como se demuestra en los siguientes experimentos comparando el succinato de di-metilciclohexanol y el acetato de metilciclohexanol.

65. Se preparó una solución de 60 gm. de 2-etilo antraquinona en un litro de acetato de metilciclohexanol y su densidad a 20° C., se halló ser de 0,959 gm./cc.

70. Se preparó una solución de 60 gm. de 2-etilo antraquinona en un litro de succinato de di-metilciclohexanol y su densidad a 20° C. se halló ser 1.038 gm./cc. Estos resultados demuestran que el succinato de dimetilciclohexanol es inadecuado como único disolvente porque la densidad de la solución sería un inconveniente para la



extracción del agua del peróxido de hidrógeno.

La viscosidad del disolvente o mezcla de disolventes^{es}/de gran importancia, debido a que una elevada viscosidad conduce a una proporción más reducida de hidrogenación, una filtración más lenta, mayor dificultad en el bombeado, etc. La viscosidad del acetato de metilciclohexanol es 2,19 centipoises a 20° C., mientras que la viscosidad del succinato de dimetilciclohexanol es 70.1 centipoises a 20° C.

75.

80.

Se llevaron a cabo experimentos comparativos, en los cuales, para la mezcla disolvente se tomó una solución que contenía 90 gm./litro de 2-etilo antraquinona en una solución de xileno-éster 50 : 50 y se hidrogenó empleando 1 g. de 2% de paladio en catalizador de alúmina

85.

en 100 cc. de la solución. La entrada de hidrógeno, en el caso en que el éster fuera acetato de metilciclohexanol fué 27 cc. de hidrógeno por minuto, mientras que en el caso en que el éster fuera succinato de dimetilciclohexanol fué de 11 cc. de hidrógeno, por minuto.

90.

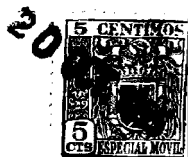
La solubilidad de la forma reducida de la quinona en mezclas disolventes, conteniendo cada uno de los dos ésteres, es también importante. Estos se determinaron del siguiente modo: La solubilidad de la 2-etilo-antraquinhidrona se determinó hidrogenando una solución de quinona

95.

en la mezcla disolvente con una catalisis de hidrogenación apropiada hasta que tuvo lugar la precipitación de la quinhidrona. La solución se filtró y se agitó con oxígeno hasta que se oxidó la quinhidrona disuelta. La concentración de peróxido de hidrógeno en la solución

100.

oxidada se determinó entonces del siguiente modo:



ésta fué equivalente a la concentración de quinhidrona o a la solubilidad de quinhidrona. Los resultados se obtuvieron empleando una mezcla disolvente de xileno-éster 50 : 50 a 20° C. y los resultados para la solubilidad de la quinhidrona se expresaron como equivalente a gm/litro de peróxido de hidrógeno, y son como sigue:

Para acetato de dimetilciclohexanol	2.8 gm/litro
Para succinato de dimetilciclohexanol	1.9 gm/litro

De este modo, claramente se vé que la solubilidad de la quinhidrona es menor en la mezcla que contiene el succinato que en la mezcla que contiene el acetato.

Otro factor adicional y más importante que favorece el acetato de metilciclohexanol es que se obtiene a un precio comercial razonable, mientras que el succinato di-metilciclohexanol no puede obtenerse comercialmente y de poder ser lo sería a un precio más elevado que el acetato.

La solubilidad de un disolvente para utilizarle en el procedimiento de auto-oxidación para la obtención de peróxido de hidrógeno puede medirse en parte determinando ,primeramente la solubilidad de la antraquinona, en segundo lugar, la solubilidad de la forma reducida de la antraquinona y en tercer lugar el coeficiente de división de peróxido de hidrógeno entre agua y el disolvente.

Los valores de estas determinaciones indican el volumen de la solución orgánica que tiene que ser ciclada a través de la instalación para dar un rendimiento de peróxido de hidrógeno y la concentración máxima de peróxido de hidrógeno acuoso que puede obtenerse directa-

224566



mente del ciclo.

Así, por ejemplo, ^{en} el caso en que se emplee acetato de metilo ciclohexanol en unión de 2-etilo-antraquinona, el empleo de acetato metilo ciclohexanol solo difiere del empleo de mezclas del expresado éster con un hidrocarburo como un disolvente, porque en el disolvente único, la solubilidad de la quinona es más cercana a la solubilidad del quinol equivalente que fué cuando se trató de la mezcla disolvente. Esto significa

135.

140.

145.

150.

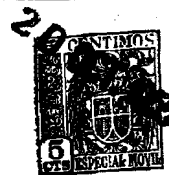
que la reducción de una solución saturada de quinona puede tomarse más allá de la mitad de la fase (quinhidrona) sin precipitación de los compuestos reducidos antes de conseguirse esta fase, de modo que la solución saturada reducida contiene quinhidrona y exceso de quinol, o la antraquinona puede convertirse completamente en quinol. En la Tabla siguiente las solubilidades de la forma reducida se representan como la concentración de peróxido de hidrógeno equivalente en la solución. Los resultados comparativos que se obtuvieron para las soluciones a 20° C. con los siguientes.

	<u>96% Acetato metilo ciclohexanol</u>	<u>96% acetato benceno metilo ciclohexanol (1 : 1)</u>
155. Contenido en éster de éster componente.	98%	97%
1. Solubilidad de 2-etilo antraquinona (gms por litro)	70	118
2. Solubilidad de forma reducida de 2-etilo antraquinona (= gms. por litro H ₂ O ₂)	7.3	2.2
3. Coeficiente de división de H ₂ O ₂ entre agua y disolvente	30	95
165. Máxima concentración de H ₂ O ₂ que puede extractarse. (El producto de H ₂ O ₂ concentración x coeficiente de división)	219	209



Notas sobre la tabla anterior.

170. 1. Los valores señalados son en gramos por litro de solución.
175. 2. Se hicieron determinaciones de las solubili-
dades de la forma reducida de 2-etilo antraquinona,
como sigue: Se prepararon soluciones de 2-etilo
antraquinona en el disolvente y la mezcla disolvente
anteriormente descrita. La 2-etilo-antraquinona disuel-
ta se hidrogenó/en presencia de un catalizador de
paladio depositado en alúmina activada. El proce-
dimiento de hidrogenación continuó hasta que la
2-etilo antraquinona se completó convirtiéndose en
2-etilo antraquinol. Después de permanecer 24 horas
a 25^o C. el catalizador y el antraquinol precipitado
se separaron de ambas soluciones y se determinó la
concentración de antraquinol restante en cada mezcla.
180. 3. Determinaciones del coeficiente de división
de peróxido de hidrógeno entre agua y disolventes
fueron determinadas del modo siguiente: Se agitaron
porciones de 95% de acetato metilo ciclohexanol y una
mezcla de acetato de metilo ciclo hexanol y benceno
(1:1) con un volumen igual de 15% de peróxido de
hidrógeno acuoso a 25^o C. hasta que se llegó a una
compensación. Las dos fases se separaron después
y se determinó en cada una el peróxido de hidrógeno.
El coeficiente de división del peróxido de hidrógeno
entre las dos fases se calculó después dividiendo
la concentración en la fase acuosa por la concentra-
ción en la fase acuos.
185. El ejemplo siguiente ilustra la invención:
- 190.
- 195.



200 Se preparó una solución conteniendo 46,8 gramos de 2-etilo antraquinona por litro de acetato de metilo ciclohexanol. Esta solución se hidrogenó con hidrógeno en presencia de un catalizador que consiste en paladio soportado en alúmina activada, de modo que el catalizador estaba libre suspensión en el hidrogenador. Solución hidrogenada se retiró a través de un filtro y se

205. auto-oxidó por medio de insuflación de aire. Cuando el entraquinol formado durante la fase de hidrogenación se oxidó, se renovó la antraquinona con la formación simultánea de peróxido de hidrógeno. La solución oxidada pasó después a través de una columna con placa de extracción

210. convencional a contracorriente a una corriente de agua, de modo que el peróxido de hidrógeno se extrajo en la fase acuosa. La solución orgánica extractada fué devuelta después al hidrogenador y reciclada.

215. El volumen total de solución en el sistema fué 80 litros, el volumen de solución en el hidrogenador fué 10 litros y la proporción de circulación de la solución orgánica fué 0,3 litros por minuto. Durante la fase de hidrogenación, 67,5% de quinona se convirtió en quinol, y la media concentración como gramo por litro de peróxido de hidrógeno equivalente fué 4,4l. Durante la fase de oxidación el promedio de conversión de quinol en peróxido de hidrógeno fué de 97%, y el peróxido de hidrógeno se extrajo como una solución acuosa conteniendo 10,95% de peróxido de hidrógeno con una extracción eficaz total de

220.

225. 91%.

20 OCT. 1954
224566
5 CENTIMOS
ESPANIA

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

230. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 21 de Octubre de 1954, nº 30371, acogiéndose, por lo tanto, a los

235. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 209.869 concedida en 16 de

240. Junio de 1954, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:

245. 1ª.- Mejoras en el procedimiento para la obtención de peróxido de hidrógeno ,objeto de la patente principal, caracterizándose por la auto oxidación de una entraquinhidrona o antraquinol en un disolvente que consiste en uno o más acetatos y/o propionatos de ciclohexanol o de un ciclo-hexanol alquílico con la subsiguiente extracción de peróxido de hidrógeno seguida de reducción de entraquina nuevamente a entraquinhidrona o antraquinol.

250. 2ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el ciclo-hexanol alquílico es metilciclohexanol.

255. 3ª.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 209.869 concedida en 16 de junio

20
224566



de 1954, sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de diez hojaz escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 20 de octubre de 1955.

LAPORTE CHEMICALS LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
P. R.