

MG.

255280

15



255288

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

---

a favor de

F O R E T, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada  
en Calle Marina, núm. 6 - BARCELONA.

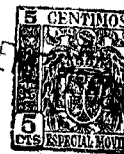
por:

"MEJORAS EN LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE PEROXIDO DE  
HIDROGENO"

-----:oOo:-----

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

La presente invención tiene por objetos unas mejoras en los procesos de producción de peróxido de hidrógeno mediante etapas alternas de reducción de antraquinonas y



oxidación del producto reducido de nuevo a antraquinona, produciéndose peróxido de hidrógeno durante la etapa de oxidación. Más particularmente, se refiere a un proceso para regenerar la capacidad productora de peróxido de hidrógeno de soluciones cuya capacidad de producción ha disminuido por degradación a causa de su empleo en tales procesos. También se refiere a un proceso en el que la degeneración se detiene por el uso continuo del proceso de regeneración durante la ejecución del proceso de producción de peróxido.

Se han propuesto muchos procesos en los que se emplean antraquinonas disueltas en disolventes adecuados. Así por ejemplo, la patente inglesa nº 465.070 describe un proceso para la producción de peróxido de hidrógeno en el que se hidrogena una alquil antraquinona disuelta en un disolvente, por medio de hidrógeno en presencia de un catalizador pasando al correspondiente alquil antraquinol o antrahidroquinona, la cual, después de separada del catalizador, es oxidada con oxígeno para producir peróxido de hidrógeno, con regeneración de la alquil antraquinona. El proceso puede hacerse cíclico reincorporando la alquil antraquinona a la etapa de hidrogenación, después de la separación del peróxido de hidrógeno mediante extracción acuosa.

De la continua reincorporación de la solución de trabajo en dicho proceso, se deriva eventualmente una degradación substancial de la antraquinona intermedia y, como consecuencia, una disminución de la capacidad productora de peróxido de la solución. Hasta cierto punto puede lograrse una disminución de la degradación convirtiendo solamente una parte, por ejemplo, alrededor de la mitad del contenido en antraquinona de la solución operante, en antrahidroquinona, Sin

255288<sup>75</sup>



embargo, tal proceder no elimina la formación de subproductos, lo cual supone la presencia de materiales inertes que no tienen ningún valor como productores de peróxido; la continuidad del proceso en estas condiciones acumula eventualmente una  
5 concentración relativamente elevada de material inerte, el cual carece de valor para el fin señalado. Debe hacerse observar, de paso, que la tetrahydroantrahydroquinona formada durante el proceso cíclico, no debe considerarse como un producto inerte. La forma tetrahydro al igual que el compuesto  
10 principal tiene capacidad productora de peróxido de hidrógeno aunque la velocidad de oxidación de la tetrahydroantrahydroquinona es un poco más lenta que la de la antrahydroquinona.

En la patente americana nº 2.739.875 se describe como una solución degradada en la forma anterior puede regenerarse calentando la solución degradada a una temperatura de por  
15 lo menos 55°C, en presencia de alumina activada o magnesia activa. Se expone que el tratamiento de regeneración puede aplicarse ventajosamente a la solución operante en cualquier etapa de la corriente del circuito, pero se aplica preferen-  
20 temente a la solución que ha sido oxigenada y luego extractada para separar el peróxido de hidrógeno, por ejemplo, a la solución inmediatamente antes de que sea reincorporada al hidrogenador.

En la patente española nº 242.246 se reivindica el  
25 empleo del hidróxido de calcio u óxido de calcio como agentes útiles en la reconversión de estos materiales degradados.

Se ha descubierto ahora de acuerdo con esta invención, que los silicatos de metales del grupo II de la Tabla Periódica son capaces de producir la mencionada reconversión  
30 y que en forma granular o de tabletas son mucho más adecua-

255288

15



dos para su incorporación a una instalación del susodicho proceso cíclico.

Deberá entenderse que las palabras "silicatos de metales del grupo II", como se emplean aquí, significan silicatos en los que no existe substitución de un átomo de un metal del grupo II por un átomo de un metal de cualquier otro grupo.

Por tanto, de acuerdo con lo expuesto, la presente invención proporciona un proceso para la regeneración de una solución degradada que incluye una antraquinona disuelta en un disolvente, cuya solución se ha degradado por su uso en un proceso para la producción de peróxido de hidrógeno, el cual supone alternativamente la hidrogenación de dicha antraquinona y oxidación de la antrahidroquinona, formada dando lugar a peróxido de hidrógeno y a la correspondiente antraquinona, la cual se reincorpora después de la separación del peróxido de hidrógeno, en el que la solución degradada se pone en contacto con un silicato de un metal del grupo II de la Tabla Periódica.

Preferentemente el metal es calcio, magnesio o zinc.

La solución degradada se pone en contacto con el silicato a una temperatura de por lo menos 75°C, y preferiblemente en el intervalo de 85° a 140°C.

El silicato es preferible sea en forma de tabletas o granular. El silicato preferido es el trisilicato de magnesio.

El tratamiento puede efectuarse sobre la solución oxidada, sobre la solución reducida o sobre la solución reducida parcialmente, (es decir, cuando la hidrogenación se lleva a cabo solamente al 50%), pero los mejores resultados se obtie

255288



nen tratando la solución oxidada.

Los sólidos recuperados de la solución cíclica o de la solución concentrada que contenga el producto intermedio degradado, también pueden someterse al proceso de la presente invención.

Al aplicar el tratamiento al proceso continuo, se separa una porción de la corriente principal de la solución, por ejemplo, un 10% de dicha solución operante, en la columna de extracción, y se trata en un lecho de silicato, devolviéndola a la corriente principal antes de la entrada de la misma en el hidrogenador. De esta forma se evita la acumulación de materiales degradados o inertes en la solución de trabajo. El tratamiento discontinuo es, naturalmente, una alternativa, pero no es tan conveniente cuando se opera en un proceso continuo. El grado de finura o número de malla del silicato es importante, habiéndose observado que cuando más pequeño es el tamaño de la partícula mayor es el porcentaje de conversión, el cual se determina de la siguiente forma:

$$20 \quad \% \text{ conversión} = 100 \times 1 - \frac{\text{Total sólidos Final} - \text{Total quinonas Final}}{\text{Total sólidos Inicial} - \text{Total quinonas Inicial}}$$

Debe hacerse observar que existe una limitación práctica situada en el límite inferior del tamaño de partícula, a causa de las dificultades de filtración encontradas al filtrar soluciones que contienen partículas muy pequeñas. Este límite inferior es de alrededor de 360 micrones.

La cantidad de silicato más conveniente es de alrededor de un 5 a 10% calculado sobre el peso de la solución de trabajo. Al efectuar el tratamiento continuo, solamente es necesario que las dimensiones del lecho o columna sobre o a



través de la cual se hace pasar la solución deberán ser tales como para permitir un tiempo de contacto para proporcionar el grado de regeneración necesario.

5 La tabla que se facilita a continuación se refiere al tratamiento de mezclas disolventes de xileno y acetato de metilciclohexanol 1:1, conteniendo 2- etilanttraquinona (EAQ), tetrahidroetilanttraquinona ( $H_4$ EAQ) y los productos inertes de degradación de la misma allí contenidos que llamaremos "Material no identificado". Las soluciones de trabajo que compren-  
10 den otras anttraquinonas, por ejemplo, metil-, propil, isopropil y butil-anttraquinonas y otros disolventes pueden regenerarse con eficacia de la misma forma, no obstante las condiciones que se obtienen durante el proceso cíclico y en particular, el catalizador empleado, que en este caso era paladio sobre un so-  
15 porte.

En todos los experimentos se emplearon 200 ml. de la solución orgánica cuyo contenido en sólidos se dá como "Inicial" Los experimentos se llevaron a cabo con 20% en peso de silicato y al alcanzar los 90°C. o menos, la mezcla fué agitada y a  
20 136°C. la mezcla fué destilada a reflujo. Todos los resultados se refieren a experimentos efectuados sobre solución oxidada.



255288

	Temp. (°C.)	H <sub>4</sub> EAQ	EAQ	Material no identificado	Conversión (%)
		grs./ litro			
I Inicial		21	32	58	
Silicato cálcico	136	37	36	38	35
	90	27	36	48	17
		23	39	51	
II Inicial					
Trisilicato Magnésico	136	39	41	33	35
	90	31	42	40	22
III Inicial		23	39	51	
Silicato de zinc	136	29	36	48	6
	90	38	40	35	31
	80	20	42	45	12
	20	29	51	53	cero

- 8 - 255288

N O T A



Se reivindica como objeto de este registro:

1.- Mejoras en los procesos de producción de peróxido de hidrógeno, que comprende la regeneración de una solución degradada compuesta por una antraquinona disuelta en un disolvente cuya solución se ha degradado a causa de su empleo en un proceso para producir peróxido de hidrógeno, mediante las operaciones alternadas de hidrogenación de la mencionada antraquinona y oxidación de la antrahidroquinona para producir peróxido de hidrógeno y la correspondiente antraquinona, extra-  
yéndose el primero y devolviéndose la última al ciclo, consistente en que por lo menos una porción de la solución degradada toma contacto con un silicato de un metal del Grupo II de la Tabla Periódica.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas en que a partir de la corriente principal de la solución degradada que se devuelve al ciclo despues de la extracción del peróxido de hidrógeno, se toma una porción que se pone en contacto con el silicato devolviéndola despues a la corriente principal antes de la rehidrogenación de la corriente principal.

3.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas en que se toma un 10% de la corriente principal.

4.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizadas en que se emplea un silicato de calcio, magnesio o zinc, o una mezola de dos o más de tales silicatos.

5.- Mejoras según la reivindicación 4, en según las que se emplea el trisilicato de magnesio,

6.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizada en que se emplea el silicato

255288



o mezcla de silicatos en forma de pastilla o en forma granulada.

5 7.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones según las que la cantidad del silicato empleado es de 5 a 10% calculado sobre el peso de la solución degradada que se reincorpora.

10 8.- Mejoras según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, según las que la solución degradada toma contacto con el silicato a una temperatura de 75°C como mínimo.

9.- Mejoras según la reivindicación 8, según las que la temperatura está dentro del intervalo de 85° a 150°C.

10.- Mejoras en los procesos de producción de peróxido de hidrógeno.

15 Esta memoria consta de nueve páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 15 ENE. 1960

P. A.