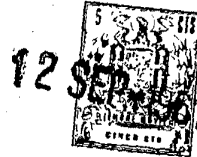


270327



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

en favor de

T O R R E T, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada
en Calle Marina, nº 6 - B A R C E L O N A.

por:

"Un procedimiento para la regeneración de antraquinonas en
la producción de peróxido de hidrógeno".

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

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno mediante etapas alternadas de reducción de antraquinonas y oxidación del producto reducido otra vez a antraquinona, en el cual el peróxido de hidrógeno se produce durante la

270627



etapa de oxidación, y constituye una mejora o modificación del proceso, descrito en la patente española nº 842.246.

Más concretamente, el proceso de la presente invención está relacionado con un procedimiento para regenerar la capacidad productora de peróxido de hidrógeno de las soluciones cuya capacidad haya resultado reducida por degradación durante su empleo en tal proceso. Se refiere también a un proceso mediante el cual se detiene la degeneración por el empleo continuo del procedimiento de regeneración durante la marcha del proceso de fabricación del peróxido de hidrógeno.

El término "antraquinona" tal y como se emplea aquí quiere decir la propia antraquinona y también las antraquinonas alquil o aril sustituidas, y/o antraquinonas hidrogenadas que posean la estructura de la quinona.

Han sido propuestos varios procedimientos que emplean antraquinonas disueltas en disolventes adecuados. Así, por ejemplo, la Patente nº 185.070 describe un proceso para la producción de peróxido de hidrógeno en el cual una alquil antraquinona se hidrogena en un disolvente por medio de hidrógeno en presencia de un catalizador, para formar el correspondiente alquil antraquinol o antraquinhidrona, el cual, después de su separación del catalizador, se oxida con oxígeno para producir el peróxido de hidrógeno y resultando la regeneración de la alquil antraquinona.

El proceso puede hacerse cíclico mediante el reciclado de la alquil antraquinona en la etapa de hidrogenación después de separar el peróxido de hidrógeno por extracción acuosa.

El reciclado continuo de la solución con que se opera en tal proceso trae como consecuencia eventualmente

- 2 - 270027



una degradación considerable de la antraquinona y, como consecuencia, una disminución de la capacidad productora de peróxido de hidrógeno de la solución. En parte puede conseguirse una reducción de la degradación mediante la conversión de solo una parte, por ejemplo alrededor de la mitad, del contenido en antraquinona de la solución de trabajo, a antrahidroquinona. Sin embargo esto no elimina la formación de sub-productos degradados que no poseen valor como productores de peróxido. El funcionamiento continuo produce eventualmente como resultado la formación de una relativamente alta concentración de material inerte el cual no tiene valor al fin propuesto. Debe observarse, también, que la tetrahydroantrahidroquinona, formada durante el proceso cíclico, no debe considerarse como un producto inerte. La forma tetrahydro, lo mismo que el compuesto original, posee capacidad productora de peróxido de hidrógeno aunque la tetrahydroantrahidroquinona se oxida algo más lentamente que la antrahidroquinona.

La patente mencionada describe y reivindica un proceso para la regeneración de una solución degradada en el curso de la operación y que comprende una antraquinona disuelta en un disolvente, cuya solución ha resultado degradada a través de su uso en un proceso continuo o discontinuo para producir peróxido de hidrógeno lo cual supone una alternada hidrogenación de la mencionada antraquinona y oxidación de antrahidroquinona la cual se recicla después de la separación del peróxido de hidrógeno simultáneamente formado, en la que la solución degradada se pone en contacto con hidróxido de calcio u óxido de calcio.

Este proceso de regeneración es así, en efecto,

270627



3
5
10
15
20
25
30

llevado a cabo con reactivos sólidos alcalinos y se ha encontrado que puede mejorarse el grado de regeneración mediante aumento de la alcalinidad. No obstante la adición de álcali libre puede provocar o hacer surgir problemas de emulsificación. Se ha encontrado como mejora del proceso principal que puede conseguirse un deseable aumento en la alcalinidad tratando la sustancia sólida como más adelante se define, antes de ponerla en contacto con la solución degradada, con una solución acuosa de un álcali. El tratamiento alcalino incrementa marcadamente la actividad de regeneración de estas sustancias sólidas.

15
20

Las "sustancias sólidas" a las que se hace referencia en este texto son productos granulados o en forma de lentejas de naturaleza porosa, que poseen el poder de absorber álcali de soluciones acuosas por cambio de base o de otra forma.

20
25
30

Conforme a esto la presente invención proporciona un procedimiento para la regeneración de antraquinonas a partir de las antraquinonas degradadas constituyentes de una solución de trabajo que comprende una antraquinona disuelta en un disolvente cuyo constituyente antraquinona degradada ha sido formado en el curso de un proceso continuo o discontinuo para producir peróxido de hidrógeno el cual supone hidrogenación alternada de la dicha antraquinona y oxidación de la antrahidroquinona la cual se recicla después de la separación del peróxido de hidrógeno formado simultáneamente, en el que la solución que contiene el dicho constituyente antraquinona degradada se pone en contacto con una sustancia sólida como aquí mismo antes se ha indicado, cuya sustancia, antes de ponerse en contacto, ha sido tratada con uno

270327

12 SEP



solución acuosa de un álcali.

Con preferencia la sustancia sólida posee un
 área superficial de al menos 30 m. cuadrados por gramo en-
 tes del tratamiento con álcali. Particularmente adecuados
 o convenientes son ciertos materiales silíceos tal como el
 5 de sílice, kieselguhr, sílice : úmina y los silicatos de
 aluminio artificiales, por ejemplo: silicato de sodio y
 aluminio. El término "gel de sílice" como se emplea aquí
 se refiere a una forma activada de sílice gelatinosa. El
 10 silicato de sodio y aluminio preparado artificialmente
 puede obtenerse con un área superficial de alrededor de
 200 m. cuadrados por gramo mientras que algunas sílice-alúmina
 puede poseer áreas superficiales por encima de 200 m2 por
 gramo.

15 Con preferencia el álcali empleado es un carbonato
 alcalino o bicarbonato u hidróxido, tal como carbonato sódico,
 bicarbonato u hidróxidos sódicos. Después del tratamiento
 con la solución acuosa alcalina el sólido tratado se lava
 preferentemente por ejemplo, por decantación. El sólido im-
 20 pregnado debe alternativamente secarse antes de ponerlo en
 contacto con la solución degradada. Esto debe efectuarse
 a alrededor de 110 - 140°C.

El término "álcali" tal y como se emplea aquí no
 está restringido a bases inorgánicas y sales básicas y si se
 25 desean pueden emplearse bases orgánicas tales como trietanol-
 amina y piridina. Preferiblemente la solución de trabajo de-
 gradada se pone en contacto con el sólido tratado con álcali
 a por lo menos 75°C. y mejor en el intervalo de 95° a 140°C.

30 El tratamiento puede llevarse a cabo, en la solu-
 ción oxidada, en la solución reducida, o en la solución por

270627



cialmente reducida (ej. cuando la hidrogenación se lleva
solamente a 50%). Se obtienen los mejores resultados por
tratamiento de la solución oxidada obtenida después de la
extracción del peróxido de hidrógeno. Cuando el tratamien-
5 to se lleva a cabo sobre la solución reducida o parcial-
mente reducida, la reconocida reconversión puede no ser
completa hasta que la solución haya pasado a través del
oxidador. Si se desea, la solución de trabajo degradada
puede concentrarse primero y luego ser sometida al proce-
10 dimiento de la presente invención.

De acuerdo con una modificación del invento la
antraquinona degradada constituyente de la solución de trabajo
se recupera y trata en una solución que no es la solución
de trabajo.

15 Al aplicar el tratamiento al proceso continuo, una
porción del 10% de la solución de trabajo procedente prefe-
riblemente de la etapa de extracción del peróxido de hidró-
geno se separa del flujo principal de la misma, se trata en
un lecho o capa que contiene la sustancia sólida y se de-
20 vuelve al flujo o corriente principal antes de la entrada
de la misma en el hidrogenador. Alternativamente la porción
tratada puede ser una mezcla (ej. 9 : 1) de la solución ex-
tractada y solución a punto de ser extractada. Mediante
tales tratamientos se reduce la concentración de los materia-
25 les degradados en la solución de trabajo y de esta forma
con tal tratamiento continuo, puede detenerse el crecimiento
de dichos productos inertes incluso en tratamientos a
temperatura ambiente. El operar mediante operaciones dis-
continuas es, claro está, una alternativa, pero no es tan
30 conveniente como cuando se opera en forma continua. El

12 SE



tamaño al tamiz del sólido tratado por el álcali es importante, dado que se ha descubierto que cuando menor sea el tamaño de la partícula mayor parece ser el porcentaje de conversión que se determina como sigue:

$$5 \quad \text{Conversion} = 100 \times \frac{\frac{\text{Final}}{\text{Inicial}} - \frac{\text{Final}}{\text{Inicial}}}{\frac{\text{Final}}{\text{Inicial}} - \frac{\text{Final}}{\text{Inicial}}}$$

(sólidos totales) - (quinonas totales) (quinonas totales)

en cada caso "total" significa "peso total".

10 Debe notarse que existe en la práctica un límite situado en el límite más bajo del tamaño de las partículas, allí donde se producen las dificultades de filtración encontradas al filtrar soluciones que contienen partículas muy pequeñas.

15 La cantidad de sólido, tratado de álcali, que se emplea no es exacta aunque es conveniente emplear alrededor de 5 a 10% calculado sobre el peso de la solución de trabajo cuando se emplea para operaciones discontinuas de reconversión. Cuando el tratamiento se efectúa en forma continua es únicamente necesario que las dimensiones del lecho o columna sobre o a través de la cual se pasa la solución 20 debe ser tal que proporcione el tiempo adecuado de contacto que dé o proporcione el necesario grado de regeneración.

El procedimiento de la presente invención puede aplicarse a soluciones de trabajo de los varios isómeros de 25 etil-antraquinona y otras antraquinonas alquil y aril sustituidas, por ejemplo, metil, propil y butil antraquinonas en solución en una variedad de disolventes. Mezclas adecuadas de disolventes consisten en hidrocarburos aromáticos en combinación con ésteres de ciclohexanol y de alquil ciclohexa 30 noles. No obstante cualquiera de los disolventes ya conoci-

270627



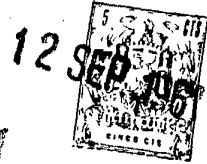
Los útiles en este tipo de procedimiento pueden aplicarse en el procedimiento del invento.

El procedimiento de la presente invención puede aplicarse al proceso continuo aun cuando las condiciones obtenidas durante el proceso cíclico, y especialmente, el catalizador empleado, como en los ejemplos dados más abajo es paladio sobre un soporte.

La tabla que se da se refiere al tratamiento de mezclas de disolventes 1 : 1, de xileno y acetato de metil-ciclohexanol conteniendo 2 - etil-entraquinona (E₂Q), tetra-hidroetilentraquinona (H₂E₂Q) y los productos inertes degradados de aquellos, denominados "material no identificado". La substancia de contacto, en todos excepto el último experimento, fué silicato sódico aluminico (Doucil). El tratamiento del Doucil consiste en tomar 500 grs. del producto y sumergirlo o empapararlo en un litro de solución de hidróxido de sodio de la concentración indicada, decantar el líquido después de 30 minutos, lavar con 1/10 litros de agua y secar al aire.

En el último experimento la sustancia de contacto era Kieselguhr.

En todos los experimentos se pusieron en un frasco 500 milímetros de solución degradada y 50 grs. de Doucil y se calentaron a la temperatura indicada.



27 06 27

Trata- miento (NaOH Conc.)	Tamaño partícula (nºs malla)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo de con- tacto (Horas)	Quino- nas gra- litro	No identi- ficados grs./litro	Rever- sión.
	-----Inicialmente -----			56	43	-
	N 200	130	1/2	70,5	28,5	34
5	N/10 200	130	1/2	66,5	32,5	24
	N 100-200	130	1/2	70	29	32,5
	N/10 100-200	130	1/2	66	33	23
	N 35-44	130	1,2	62	37	13,5
	N/10 35-44	130	1/2	60	39	9
10	Ninguno 35- 200	130	1/2	58,5	40,5	6
	(como se suministra)					
	N 200	130	1/2	66,5	32,5	24

N O T A

15 Se reivindica como objeto de esta Patente de
Invencción:

1.- Un procedimiento para la regeneración de antra-
quinonas en la producción de peróxido de hidrógeno partiendo
de las antraquinonas degradadas constituyentes de una solu-
ción de trabajo que comprende una antraquinona disuelta en un
disolvente, cuyo constituyente antraquinona degradada ha sido
formada en el curso de un proceso continuo o discontinuo
para producir peróxido de hidrógeno, lo cual supone hidrogena-
ción alterada de la dicha antraquinona y oxidación de la
antrahidroquinona que se recicla después de la separación del
peróxido de hidrógeno formado simultáneamente, caracterizado
en que la solución que contiene dicho constituyente antraqui-
nona degradada se pone en contacto con una sustancia sólida
absorbente cuya sustancia, antes de ponerse en contacto ha

270627



sido tratada con una solución acuosa de un álcali.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de trabajo se pone en contacto con el sólido tratado al álcali a una temperatura de por lo menos 75°C.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 2 en el que la temperatura está comprendida en el intervalo de 85°C. a 140°C.

4.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la sustancia sólida tiene un área superficial de por lo menos 30 m². por gra. antes del tratamiento con el álcali.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4 en el que la sustancia sólida es un silicato sódico aluminico artificial de kieselguhr.

6.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el álcali empleado es un carbonato o hidróxido de metal alcalino.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6 en el que se emplea hidróxido de sodio.

8.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que después del tratamiento con el álcali la sustancia sólida se lava y/o seca antes de su empleo.

9.- Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones en el que en un proceso continuo una porción de la solución de trabajo se separa continuamente y se pone en contacto con la sustancia sólida tratada con álcali y se devuelve a la parte principal de la solución de trabajo.

12 SEP.



270627

10.- Un procedimiento según reivindicación 8, en el que la porción o parte superior de la solución de trabajo obtenida después de la extracción del período de hidrógeno.

11.- Un proceso según las reivindicaciones 9 ó 10 en el que se separa hasta un 20% de la solución de trabajo.

12.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los constituyentes degradados de la solución de trabajo se separan en una solución que no es la solución de trabajo.

13.- Un procedimiento para la regeneración de catalizadores en la producción del período de hidrógeno.

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

12 SEP. 1961

BARRACLOUGH,

P. A.

19619 K. S. P. 12 SEP 61