

18 OCT. 1963

P - 24.979

Caso S. 62/29



289973

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 13 de Julio de 1.963, con el Núm. 289.973

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION DE LAS SOLUCIONES CIRCULANTES"

5 El presente invento se refiere a un procedimiento de regeneración de las soluciones circulantes utilizadas para la fabricación de peróxido de hidrógeno por el procedimiento que incluye ciclos repetidos de hidrogenación catalítica de un alcoholantrequinona y de oxidación de la alcoholantrehidroquinona así producida.

10 Los procesos de reducción y de oxidación son efectuados en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos en el cual la alcoholantrequinona y la alcoholantrehidroquinona son ambas solubles. Después de la fase de oxidación, el peróxido formado es extraído de la solución orgánica por agua.



En el curso de la hidrogenación catalítica del compuesto antraquinónico se produce igualmente una transformación parcial de la alcohilantraquinona en alcohiltetrahidroantraquinona correspondiente. Esta última, que resulta de la hidrogenación del núcleo -aromático, no es inerte, sino que posee, como la alcohilantraquinona, una cierta capacidad de producción de peróxido de hidrógeno.

Además esta reacción de hidrogenación sobre el núcleo, se producen también en el curso del reciclado continuo de la solución orgánica -que se denomina por esta razón la solución circulante- reacciones secundarias indeseables que conducen a la formación de sustancias inertes, es decir, no aptas para producir peróxido de hidrógeno. Con el tiempo, estas sustancias inertes se acumulan en la solución circulante, mientras que el contenido en antraquinonas activas disminuye, con lo que se originan perturbaciones importantes en el ciclo de fabricación.

Estas sustancias inertes son de dos tipos: Por una parte, - las regenerables, es decir, aquellas que se pueden retransformar por tratamientos apropiados en compuestos antraquinónicos utilizables para la síntesis del peróxido de hidrógeno, y por otra parte las no regenerables, que es ventajoso por consiguiente eliminar.

La solicitante ha hallado que la regeneración de las soluciones circulantes degradadas puede ser realizada ventajosamente tratándolas en su totalidad o en parte por un halogenuro elegido entre los halogenuros de aluminio, de amonio, de bario, de boro, de estano, de hierro, de magnesio, de fósforo, de potasio y de cinc.

Pruebas efectuadas con ayuda de los halogenuros de sodio y de calcio no son negativas, pero no dan resultados tan buenos como los obtenidos con los halogenuros citados más arriba.

Este tratamiento de regeneración puede ser aplicado a una solución circulante degradada en no importa qué fase de ciclo de fa-

289973



28 OCT. 1933

bricación del peróxido de hidrógeno, De preferencia, se aplica a una solución circulante después de la fase de oxidación y de extracción por el agua del peróxido de hidrógeno formado.

5

El tratamiento por los halogenuros conforme al invento permite transformar una fracción importante de los productos de degradación inertes en alcoholtetrahydroantraquinona.

10

Aunque esta última posee una cierta capacidad de producción de peróxido de hidrógeno, se tiene interés sin embargo en limitar su contenido en la solución circulante; en efecto, siendo su velocidad de oxidación inferior a la de la quinona no hidrogenada sobre el núcleo, se comprueba una reducción del grado de conversión y por consiguiente de la capacidad de producción del peróxido de hidrógeno. Además, siendo su solubilidad en general menor que la de la quinona correspondiente no hidrogenada sobre el núcleo, es de temer, si la concentración llegara a ser demasiado importante, que se separará en el curso del proceso de fabricación del peróxido de hidrógeno. Es ventajoso, por consiguiente, separar la alcoholtetrahydroantraquinona formada durante el tratamiento de regeneración y tratarla separadamente, por ejemplo por oxidación en medio alcalino, con vistas a transformarla en quinona correspondiente, que puede ser reciclada después. Esta separación puede ser efectuada por destilación fraccionada; otro medio particularmente ventajoso consiste en operar por refrigeración y precipitación subsiguiente.

15

20

25

La regeneración de la solución circulante puede ser realizada tanto de modo continuo como de modo discontinuo; se puede aplicar el tratamiento a toda la solución o a una parte solamente de ésta.

30

La cantidad de halogenuro a emplear no es crítica. La regeneración se efectúa ya cuando el halogenuro está presente a razón

280973



de 1% en peso de la solución circulante tratada; en general, se opera en presencia de 2,5 a 10% en peso o más.

El halogenuro puede ser empleado en estado sólido o en solución acuosa.

5 A la temperatura ambiente, las reacciones son muy lentas. Ventajosamente, se opera a temperaturas más elevadas, de preferencia del orden de la temperatura de ebullición del medio de reacción.

10 El procedimiento es aplicable cualquiera que sea la naturaleza de los sustituyentes alcoholos de la antraquinona y cualesquiera que sean los disolventes o mezclas de disolventes utilizados.

15 En los ejemplos siguientes, la alcoholantraquinona, por ejemplo la 2 etil-, la 2 isopropil-, la 2 tero.butil-, la 2 amil-, la 2 octil-antraquinonas, fué puesta en solución en una mezcla con volúmenes sensiblemente iguales de un hidrocarburo aromático y de un alcohol secundario con 9 átomos de carbono. Soluciones preparadas por medio de otros disolventes pueden sin embargo ser tratadas de la misma manera con vistas a la regeneración de las alcoholantraquinonas degradadas.

Ejemplo 1

20 A 100 gr de una solución circulante degradada que contiene 11,4 gr de alcoholabtraquinona, 3,5 gr de alcohol tetrahidroantraquinona y 9,0 gr de sustancias inertes regenerables, se añaden 5 gr de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y luego se calienta a reflujo durante 4h30.

25 Se filtra luego el halogenuro, y luego se lava la solución circulante con agua.

Después del tratamiento, la solución circulante contiene 11,2 gr de alcoholantraquinona, 7,8 gr de alcohol tetrahidroantraquinona y 1,8 gr de sustancias inertes regenerables.

30

289973



Ejemplo 2

A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 1, se añaden 5 gr de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y luego se opera como en el ejemplo 1.

5 Después del tratamiento, la solución circulante contiene 10,8 gr de alcoholantraquinona, 9,2 gr. de alcoholtetrahydroantraquinona y 1,0 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 3

10 A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 1, se añaden 5 gr de NH_4Br y luego se opera como en el ejemplo 1.

15 Después del tratamiento, la circulante contiene 11,3 gr de alcoholantraquinona, 9,7 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 2,8 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 4

20 A 100 gr de una solución circulante degradada que contiene - 12,3 gr de alcoholantraquinona, 3,3 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 7,8 gr de sustancias inertes regenerables, se añade 2,5 gr de AlCl_3 anhidro, y luego se calienta a reflujo durante 4 h 30.

20 Después de la separación del cloruro y lavado con agua de la solución circulante, esta última contiene 12,1 gr de alcoholantraquinona, 9,9 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 0,5 gr de sustancias inertes regenerables.

Se enfría luego la solución circulante a -45°C y se recuperan por precipitación 7,0 gr de alcoholtetrahydroantraquinona.

30 Se oxida esta última por aire según el método DIELS, ALDER y STEIN (Bar. Deutsch. Chem. Ges., 1929, 62, p. 2337-372) y la alcoholantraquinona correspondiente es reintroducida en la solución circu-

289973



lante.

Ejemplo 5

5 A 100 gr de una solución circulante degradada de composición
idéntica a la del ejemplo 4, se añaden 50 cc de una solución saturada de $AlCl_3$, y luego se calienta a reflujo y bajo agitación durante 1 h.

10 Después de separación de las fases y lavado con agua de la fase orgánica, esta última contiene 12,3 gr de alcoholantraquinona, 91, gr de alcohol tetrahydroantraquino y 1,9 gr de sustancias inertes regenerables.

15 Cuando la misma solución circulante degradada es tratada en las mismas condiciones pero calentando durante 4 h 30, contiene, después del tratamiento, 12,3 gr de alcoholantraquinona, 10,6 gr de alcohol-tetrahydroantraquinona y 0,5 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 6

20 A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 4, se añaden 2,5 gr de $ZnCl_2$ anhidro, y luego se trata como en el ejemplo 1.

Después del tratamiento, la solución circulante contiene 11,4 gr de alcohol/antraquinona, 9,3 gr de alcohol/tetrahydroantraquinona y 0,4 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 7

25 A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 4, se añaden 50 cc de una solución saturada de $ZnCl_2$, y se opera como en el ejemplo 5 (duración de caldeo: 1 h).
30



Después del tratamiento, la solución circulante contiene 12,5 gr de alcoholantraquinona, 10,2 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 0,7 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 8

5.

A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 4, se añaden 2,5 gr de $MgCl_2$ y se calienta a reflujo durante 48 h.

Después de separación del cloruro y lavado con agua de la fase orgánica esta última contiene 12,5 gr de alcoholantraquinona, 8,1 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 0,5 gr de sustancias inertes regenerables.

10

Ejemplo 9

15

A 100 gr de una solución circulante degradada que contiene 11,2 gr de alcoholantraquinona, 3,4 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 8,5 gr de sustancias inertes regenerables, se añaden 5 gr de $BaCl_2$ y luego se opera como en el ejemplo 1.

20

Después del tratamiento, la solución circulante contiene 10,7 gr de alcoholantraquinona, 5,9 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 6,5 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 10

25

A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 9, se añaden 5 gr de PCl_5 y luego se trata como en el ejemplo 1.

Después del tratamiento, la solución circulante contiene 10,7 gr de alcoholantraquinona, 11,1 gr de alcoholtetrahydroantraquinona y 1,3 gr de sustancias inertes regenerables.



Ejemplo 11

A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 9, se añaden 5 gr de NH_4Cl y luego se trata como en el ejemplo 1.

5 Después de tratamiento, la solución circulante contiene 10,4 gr de alcoholantraquinona, 7,3 gr de alcoholtetrahidroquinona y 5,4 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 12

10 A 100 gr de una solución circulante degradada que contiene 11,4 gr de alcoholantraquinona, 3,2 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 8,7 gr de sustancias inertes y regenerables, se añaden 2,5 gr de ZnBr_2 y luego se calienta a reflujo durante 2 h.

15 Después del tratamiento, la solución circulante contiene 11,0 gr de alcoholantraquinona, 7,9 de alcoholtetrahidroantraquino y 4,4 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 13

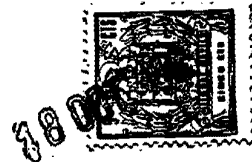
20 A 100 gr de una solución circulante degradada que contiene 12,0 gr de alcoholantraquinona, 3,2 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 12,3 gr de sustancias inertes regenerables, se añaden 5 gr de KI y luego se opera como en el ejemplo 1.

25 Después del tratamiento, la solución circulante contiene 12,5 gr de alcoholantraquinona, 10,2 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 4,6 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 14

30 A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 13, se añaden 5 gr de NaF y luego se opera como en el ejemplo 1.

284973



Después del tratamiento, la solución circulante contiene 11,7 gr de alcoholantraquinona, 5,5 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 7,9 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 15

A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del Ejemplo 13, se añaden 10 cc de una solución a - 36,8% de BF_3 en ácido acético y luego se opera como en el ejemplo 1.

Después del tratamiento, la solución circulante contiene 11,4 gr de alcoholantraquinona, 13,0 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 1,5 gr de sustancias inertes regenerables.

Ejemplo 16

A 100 gr de una solución circulante degradada de composición idéntica a la del ejemplo 13 son calentados a reflujo durante 4 h 30, en ausencia de halogenuro.

Después del tratamiento, la solución circulante contiene 12,6 gr de alcoholantraquinona, 4,2 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 10,6 de sustancias inertes regenerables.

Se comprueba que un tratamiento térmico en ausencia de halogenuro no modifica sensiblemente la composición de la solución circulante degradada.

Ejemplo 17

100 gr de una solución circulante degradada que contiene 12,1 gr de alcoholantraquinona, 3,4 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 7,2 gr de sustancias inertes regenerables son calentados a reflujo durante 4 h 30 con burbujeo de aire.

Después de tratamiento, la solución circulante contiene 12,5

289973



gr de alcoholantraquinona, 4,1 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 5,7 gr de sustancias inertes regenerables.

Después de un tratamiento idéntico en el cual se sustituye el aire por argón, la solución circulante contiene 12,3 gr de alcoholantraquinona, 4,2 gr de alcoholtetrahidroantraquinona y 5,5 gr de sustancias inertes regenerables.

Este ejemplo muestra que la ebullición de la solución circulante en presencia de aire o bajo atmósfera inerte no da prácticamente regeneración.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 21 de Septiembre de 1.962, bajo el Número 497.672, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- Procedimiento para la regeneración de las soluciones circulantes utilizadas para la fabricación de peróxido de hidrógeno según un proceso que comprende fases sucesivas de hidrogenación y de oxidación caracterizado por que se trata la solución circulante degradada por medio de un halogenuro elegido entre los halogenuros de aluminio, amonio, bario, boro, estaño, hierro, magnesio, fósforo, potasio y cinc.

2º.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado por que la solución circulante es tratada después de la fase de oxidación y extracción con agua del peróxido de hidrógeno.

289973



3º.- Procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por que después del tratamiento de la solución circulante por medio de los halogenuros, se refrigera esta última a una temperatura inferior a la temperatura ambiente para precipitar una fracción de la -
 5 alcoholotetrahidroantraquinona que es oxidada en la alcoholantraqui-
 nona correspondiente, volviendo a introducirse esta última a conti-
 nuación en la solución circulante.

4º.- Procedimiento para la regeneración de las soluciones cir-
 culantes.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 18 OCT. 1963

P. A.

Alberto de Eizaburu
 Por Poder

289973

~~MCR/.~~