

311343

P.- 28.778

2 ABR. 1964

P.V. 971.147
Serie 1175



2 ABR. 1964

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

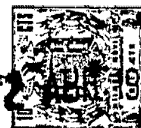
por VEINTE años

a nombre de OXYSYNTHÈSE, entidad francesa, establecida en 75,
quai d'Orsay, París, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE AGUA OXIGENADA"

El presente invento concierne a una mejora del rendimiento de oxidación y a la inhibición de la corrosión del aluminio que se encuentra en presencia de la fase oxidada en el procedimiento de producción de agua oxigenada por óxido-reducción de las qui-
5 nonas.

El procedimiento que utiliza antraquinona para la producción de agua oxigenada está constituido por una operación cíclica que comprende una hidrogenación, en presencia de un catalizador, de las antraquinonas disueltas en los disolventes, para formar an-
10 trahidroquinonas. Después, las hidroquinonas son oxidadas a qui-



nonas con formación de agua oxigenada. Este agua oxigenada es extraída por lavado con agua de la solución oxidada.

La hidrogenación de la antraquinona a antrahidroquinona da lugar, accesoriamente, a reacciones secundarias de las cuales la principal es la formación de tetrahidro-antraquinona.

Las tetrahidroantraquinonas participan en las reacciones de hidrogenación produciendo las tetrahidroantrahidroquinonas, con una velocidad de hidrogenación superior a las antraquinonas, y a la formación de agua oxigenada por oxidación en el aire de las tetrahidroantrahidroquinonas, cuya velocidad de oxidación es inferior a la de las antrahidroquinonas, lo que se traduce, en la práctica industrial, por una pérdida de eficacia de oxidación que ocasiona una disminución de la capacidad de producción de agua oxigenada de las instalaciones.

Se han preconizado diversos procedimientos para combatir la influencia indeseable de las tetrahidroantraquinonas, aumentando su velocidad de oxidación; es así como la patente francesa 1.240.174 del 5 de Octubre de 1959, describe un procedimiento caracterizado por el hecho de que la oxidación se efectúa en presencia de una sustancia alcalina mineral soluble en agua. Las patentes alemanas nº 1.118.166 del 5 de Agosto de 1960 y nº 1.144.240 del 30 de Agosto de 1961 proponen la adición de ácido fosfórico en la solución de trabajo antes de la entrada en el oxidador. Estos procedimientos no han permitido aumentar en proporciones muy notables el rendimiento en agua oxigenada.

El presente invento constituye el objeto de un perfeccionamiento más eficaz que permite simultáneamente un aumento de la capacidad de producción de agua oxigenada, la estabilización de la fase oxidada, y la supresión de la corrosión de los equipos de aluminio en contacto con esta fase.

311343



Este perfeccionamiento está caracterizado por que se introduce en la solución de trabajo, una solución acuosa de un pirofosfato ácido de metal alcalino, preferentemente pirofosfato disódico.

5 Según un modo de realización preferido del invento, la solución acuosa de pirofosfato disódico contiene un nitrato alcalino o de amonio, y esta solución se introduce a la entrada del aparato de oxidación, pudiendo efectuarse una segunda inyección a la salida de éste.

10 El procedimiento del invento aumenta la capacidad de producción de agua oxigenada por mejora del rendimiento de oxidación y por reducción de la descomposición de la fase oxidada en el aparato de oxidación, debidas a la estabilización de esta fase oxidada. La introducción en la solución de trabajo, a la entrada del aparato de oxidación, de fosfato disódico y de nitrato de amonio desempeña este doble papel.

Se ha descubierto que la inyección en la solución de trabajo, a la salida del aparato de oxidación, de una solución acuosa de fosfato disódico y de nitrato de amonio inhibía completamente la corrosión de los equipos y tuberías de aluminio situados después del aparato de oxidación.

Además, el procedimiento del invento presenta una nueva ventaja, igualmente apreciable, que es la de reducir el contenido en carbono del agua oxigenada extraída. En efecto, es conocido que el oxígeno activo, debido a la descomposición del agua oxigenada, reacciona sobre los disolventes para producir compuestos solubles en agua. La estabilización, bien de la fase oxidada orgánica, bien del agua oxigenada, conduce a una disminución del contenido en carbono del agua oxigenada producida.

30 El pirofosfato ácido de metal alcalino utilizado preferente-



mente es el pirofosfato disódico, $P_2 O_7 Na_2 H_2$. La composición de la solución acuosa de pirofosfato disódico y de nitrato de amonio, inyectada a la solución de trabajo, está comprendida entre 1,5 y 25 g por litro para el pirofosfato disódico, y entre 5 0,2 y 10 g. por litro para el nitrato de amonio.

Esta solución es introducida en la solución orgánica, a la entrada de cada aparato de oxidación por medio de bombas dosificadoras, de forma que la concentración de los productos por m^3 de solución de trabajo sea de:

10 0,15 a 2,5 g. para el pirofosfato disódico,
y de 0,02 a 1 g para el nitrato de amonio.

La segunda introducción de esta solución estabilizadora e inhibidora se efectúa a la salida de cada aparato de oxidación, en las mismas proporciones que anteriormente a la entrada de los 15 oxidadores.

Se da seguidamente un ejemplo que ilustra el invento a título no limitativo.

Ejemplo: Sometiendo a una solución de trabajo que contiene:

- 50 a 55% en volumen de acetato de metilciclohexilo;
- 20 - 45 a 50% en volumen de hidrocarburos aromáticos;
- 11 g. a 24 g/litro de etil-antraquinona;
- 43 g. a 61 g/litro del tetrahidroetil-antraquinona;
- y 21 g a 30 g/litro de productos degradados,

a un tratamiento de hidrogenación, después a una oxidación por 25 aire, de duración que varía entre 15 y 35 minutos, estando los volúmenes de aire introducidos por m^3 de solución comprendidos entre 25 y 52 m^3 , el contenido en agua oxigenada en la solución orgánica es de 5 a 9 g. por litro. El rendimiento de oxidación es de 87%, y la descomposición de la fase oxidada medida entre 30 la entrada y la salida de los aparatos de oxidación, es del 3%.



En una serie de operaciones comparativas efectuadas en las mismas condiciones de trabajo de la solución, es decir para el mismo caudal y el mismo equivalente de agua oxigenada en la hidrogenación, y al mismo régimen de temperatura, se introduce en la solución a tratar, a la entrada del aparato de oxidación, una solución acuosa que contiene 5 g. por litro de pirofosfato disódico ($P_2O_7Na_2H_2$) y 2g. por litro de nitrato de amonio. Esta introducción se efectúa por medio de bombas dosificadoras en cantidad tal que la concentración de los productos estabilizadores por m^3 de solución orgánica sea de 0,5 g. para el pirofosfato ácido disódico y de 0,2 g. para el nitrato de amonio.

La oxidación de la solución de trabajo se efectúa en las mismas condiciones que en el ensayo precedente. Se comprueba una elevación del rendimiento de oxidación, pasando este rendimiento del 87% al 90%, o sea una mejora del 3%.

Por otra parte la introducción de la solución acuosa de pirofosfato disódico y de nitrato de amonio, a la entrada de los aparatos de oxidación, aumenta la capacidad de producción de agua oxigenada por reducción de la descomposición de la fase oxidada. Esta descomposición medida entre la entrada y la salida de los aparatos de oxidación no es más que del 2%, mientras que llegaba al 3% en el ensayo sin introducción de solución estabilizadora.

Esta descomposición de la fase oxidada puede ser reducida hasta 1 a 1,5% en determinadas condiciones de trabajo.

Después de la operación de oxidación se efectúa una segunda introducción de la solución acuosa de fosfato disódico y nitrato de amonio, esta inyección se efectúa a la salida de cada aparato de oxidación, en las mismas proporciones que anteriormente a la entrada de los aparatos de oxidación.



La corrosión del aluminio era extremadamente importante antes de la introducción de la solución inhibidora. Se traducía por la formación rápida de cráteres en el aluminio. La alumina arrastrada era recogida en parte sobre el filtro, siendo la limpieza de este
5 filtro diaria, ya que la obstrucción era rápida. La otra parte de la alumina provocaba taponamientos de los orificios de los platos de las columnas de extracción, de donde resultaba la imposibilidad de hacer funcionar normalmente a éstas últimas. La limpieza de estos platos precisó varias veces incluso la parada de las ins-
10 talaciones.

Después de la introducción de la solución de pirofosfato ácido de sodio y de nitrato de amonio, a la salida de los aparatos de oxidación, la corrosión del aluminio ha desaparecido totalmente. Después de varios meses de funcionamiento, no ha habido ni
15 obstrucción del filtro ni taponamiento de los orificios de los platos de las columnas de extracción. Esta mejora muy apreciable, y de un gran interés industrial, es debida al doble papel de estabilizador e inhibidor desempeñado por la solución acuosa según el invento. En efecto, a la salida del aparato de oxidación hay una
20 separación de agua y en consecuencia de agua oxigenada. No estando estabilizada, este agua oxigenada se descompone fácilmente, y el oxígeno activo ataca el aluminio y lo corroe. El pirofosfato disódico desempeña el papel de estabilizador del agua oxigenada de la fase acuosa, y el nitrato de amonio el papel de inhibidor
25 de corrosión.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el día 16 de Abril de 1.964, bajo el número P.V. 971.147, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

3 1 1 3 4 3



- N O T A -

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

1.- Un procedimiento de producción de agua oxigenada, por reducción de un compuesto quinónico, oxidación del compuesto hidroquinónico obtenido y separación del agua oxigenada formada, caracterizado por que se introduce en la solución de trabajo, una solución acuosa de un pirofosfato ácido de metal alcalino, preferentemente pirofosfato disódico.

2.- Un procedimiento de producción de agua oxigenada según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución acuosa de pirofosfato disódico contiene un nitrato alcalino o de amonio.

3.- Un procedimiento de producción de agua oxigenada según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución acuosa de pirofosfato disódico y de nitrato de amonio está comprendida entre 1,5 y 25 g/litro para el pirofosfato disódico y entre 0,2 y 10 g. por litro para el nitrato de amonio.

4.- Un procedimiento de producción de agua oxigenada según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución acuosa de pirofosfato disódico y de nitrato de amonio es introducida en la solución de trabajo en cantidad tal que la concentración del pirofosfato disódico esté comprendida entre 0,15 y 2,5 g por m³ y la del nitrato de amonio entre 0,02 y 1 g. por m³ de solución de trabajo.

5.- Un procedimiento de producción de agua oxigenada según la reivindicación 1 caracterizado por que la solución acuosa estabilizadora es introducida en la solución de trabajo a la



entrada del aparato de oxidación.

6.- Un procedimiento de producción de agua oxigenada según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución acuosa estabilizadora e inhibidora es introducida en la solución de trabajo 5 bajo a la salida del aparato de oxidación.

7.- Un procedimiento de producción de agua oxigenada.

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

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por 10 una sola cara.

Madrid,

2 ABR. 1965

P.A.

Alberto de Euzabete
P.A. Poder
Alta

A.F.A.

M. On