

328229

11 JUN. 19



PATENTE DE INVENCION

a favor de

FORET, S. A. - de nacionalidad española - domiciliada en  
calle Marina, nº 6, BARCELONA,

por:

"Procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno".

====:oOo:=====

Memoria descriptiva.

La presente invención se refiere a la manufactura de peróxido  
de hidrógeno.

Como es sabido, el peróxido de hidrógeno se puede fabricar  
por procedimientos que se basan en la reducción y oxidación alter-  
nadas de ciertos compuestos orgánicos. En tales procedimientos el



compuesto orgánico puede ser una antraquinona ó un derivado de ésta y tambien se utilizan mezclas de antraquinonas y sus derivados, como tetrahidroantraquinonas. Esos compuestos se disuelven en un sistema de disolventes, para obtener una "solución de trabajo"; dicho sistema de disolventes puede constar de uno ó más componentes, pero 5 suele ser de dos. La solución de trabajo que contiene quinona se somete primero a hidrogenación en presencia de un catalizador, para formar el correspondiente quinol, y luego, una vez separado el catalizador, se oxida, normalmente con aire y/u oxígeno. El peróxido de hidrógeno se forma en la fase de oxidación, y la quinona se regenera. 10 Se retira el peróxido de hidrógeno, normalmente por extracción acuosa, y la solución de trabajo se recicla a la etapa de hidrogenación.

En tal proceso cíclico, se desea naturalmente producir y extraer la mayor cantidad posible de peróxido de hidrógeno por ciclo. Sin embargo, son muchos los factores químicos y físicos que pueden 15 afectar la producción y/ó extracción del peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, la quinona y sus derivados deben ser muy resistentes a la degradación durante la reciclación continua; el sistema disolvente ha de ser capaz de mantener formas reducidas y oxidadas del compuesto orgánico en solución (evitando así la complicación de manejar una 20 suspensión pastosa de una u otra); lo ideal es que el sistema no se disuelva en el agua (y viceversa) empleada para extraer el peróxido de hidrógeno; y el coeficiente de reparto del peróxido de hidrógeno entre agua y solución de trabajo debe inclinarse en lo posible hacia la extracción. 25

Se han propuesto varias soluciones de trabajo para uso en tales procesos cíclicos, con propósito de aumentar la producción de peróxido de hidrógeno por ciclo pero adolecen de uno ó varios inconvenientes que reducen e incluso anulan con creces cualquier aumento 30 de producción. Por ejemplo, se ha sugerido emplear sistemas disol-



ventes con fosfatos de trialquilo, pero estos ésteres son materiales caros, algo viscosos, y pueden plantear problemas de emulsificación, además de dar un coeficiente de reparto desfavorable (véase el párrafo anterior). En otras proposiciones, se indican soluciones de trabajo de antraquinonas sustituidas con alquilos superiores, en disolventes que contienen un alcohol alifático pesado. Tales antraquinonas pueden ser muy caras, de incierta resistencia a hidrogenaciones y oxidaciones continuas, y sus derivados oxigenados en el núcleo no son muy solubles en sus formas reducidas. Además, el alcohol es bastante soluble en agua, y, por consiguiente, son apreciables las pérdidas con el agua de extracción.

Sin embargo, existe un conocido procedimiento cíclico que se practica satisfactoriamente a escala industrial y que no es afectado ó muy poco por los diversos inconvenientes apuntados; se trata de aquel en que la solución de trabajo contiene 2-etilantraquinona en un sistema disolvente que comprende una mezcla de no menos de un hidrocarburo aromático (como xileno ó una mezcla de xilenos y/u otros bencenos alquilsustituidos) y no menos de un éster cicloalcanólico sustituido (un éster de ciclohexanol alquilsustituido con un ácido levialifático monobásico saturado). Como es notorio, durante el uso continuo de tal solución se forma cierta cantidad de 2-etiltetrahydroantraquinona a expensas del compuesto primitivo, y se disuelve en el sistema disolvente, donde se hidrogena y oxida a semejanza del mismo.

No obstante, la capacidad productiva de tal procedimiento ha sido hasta ahora, mucho menor de la mencionada antes. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que es posible aumentar de modo notable esa capacidad y, en forma inesperada, mantenerla así durante lapsos prolongados, siempre que se elijan diversos parámetros de acuerdo con el presente invento.

11 JUN. 1965



El invento proporciona, pues, un procedimiento cíclico para la fabricación de peróxido de hidrógeno a partir de una solución de trabajo que contiene 2-etilantraquinona y 2-etiltetrahydroantraquinona disueltas en un sistema compuesto de una mezcla de no menos de un hidrocarburo aromático y no menos de un éster de cicloalcanol, en el cual :

5 a) el grado de hidrogenación es tal que al menos 35 % de la quinona total en la solución de trabajo se convierte a la forma quinólica; b) al menos un 35 % en peso de las quinonas sometidas a hidrogenación, es 2-etiltetrahydroantraquinona; c) un 25 a 80 % v/v

10 de la mezcla de disolventes se compone de no menos de un éster de cicloalcanol; y d) la proporción real de éster y la temperatura de hidrogenación se eligen de modo que la capacidad de la solución de trabajo para producir peróxido de hidrógeno sea al menos de 6,5 g/lit. y mejor de 9 u 11 g/litro.

15 Por razones de conveniencia y claridad, frases tales como "del contenido total de la solución de trabajo se convierte en la forma quinólica", se abreviarán así: "del máximo teórico".

Es preferible elegir valores muy similares (normalmente con menos de 10 % de diferencia) para los parámetros (a) y (b), pues es-

20 to parece corresponder a condiciones de estado constante prolongadas durante la ejecución de un procedimiento conforme al invento.

Con preferencia, el éster del sistema disolvente es un éster alquilciclohexanólico del ácido acético, aunque puede serlo del butírico ó del propílico. Tambien se prefiere que el componente hidro-

25 carburo aromático tenga un punto de ebullición como el de xileno ó más alto. Operando de acuerdo con el invento, conviene elegir la temperatura de hidrogenación para un sistema disolvente determinado, de manera que quede bastante por debajo del punto de ebullición de dicho sistema.

30 Un éster preferido para uso en el sistema disolvente conforme



al invento, es acetato de metilciclohexanol, denominado en adelante "MCA". El MCA del comercio es una mezcla de los isómeros 2-metil-, 3-metil- y 4-metil-, con una pequeña cantidad de dimetil-isómeros. Un hidrocarburo muy adecuado para el sistema disolvente es la mezcla de hidrocarburos aromáticos obtenida como fracción de petróleo con zona de ebullición entre unos 145-150 °C y unos 210 °C. Esta fracción se expende en el comercio con el nombre de "Aromasol".

Es conveniente que la relación éster:hidrocarburo sea de 2:3 a 3:2 en volumen, y mejor de 1:1.

Se ha comprobado que cuando los parámetros (a) y (b) se eligen dentro de los límites indicados, la variación de (c) del margen correspondiente en combinación con el cambio de la temperatura de hidrogenación, puede dar lugar, a menudo, a procedimientos con productividades de 10-15 g/lit. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La combinación requerida para lograr el resultado perseguido se ajusta a una pauta compleja, pero, a modo de guía, las curvas que figuran en la hoja de dibujos anexa, ilustran muchos de los resultados que se pueden alcanzar, de acuerdo con la invención, empleando, por ejemplo, mezclas disolventes de los productos "Aromasol" y MCA. Las ordenadas indican valores de temperatura mínima de hidrogenación requeridos para solubilizar por completo quinonas y quinoles totales cuando el grado de hidrogenación es de 35 a 100 %, y cuando las tetrahidroquinonas en el total de quinonas y quinoles es del orden de 35-100 %. Las abscisas marcan la proporción v/v de MCA en el sistema de disolventes. Las curvas muestran cómo cambian esas temperaturas mínimas en tales condiciones con la proporción v/v de MCA en el sistema disolvente, para dar solubilidades de quinoles equivalentes a 6,5 g/litro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (curva AB), de 9,0 g/litro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (curva CDE), y de 11 g/litro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (curva FGH). Aún con la combinación más adversa de parámetros (a) y (b) - que normalmente se da cuando el grado



de hidrogenación es máximo, y mínima la proporción de tetrahidroan-  
traquinonas en el total de quinonas y quinoles, ó sea de 35 % -, pue-  
de lograrse una solubilidad de quinoles equivalente a la indicada por  
cada curva en particular, si se eligen valores de temperatura mínima  
5 y composición de la solución indicados por tal curva. Combinaciones  
más favorables de parámetros (a) y (b) permiten emplear temperaturas  
más bajas que las indicadas por las curvas, y conseguir así resulta-  
dos similares.

De conformidad con un aspecto del invento, se proponen proce-  
10 dimientos cíclicos con las características (a), (b) y (c), en los que  
el valor de la última y de la temperatura de hidrogenación se eligen  
combinadas de manera que se puedan representar por un punto situado  
en la curva AB ó a la derecha de ella, para una capacidad no inferior  
a 6,5 g/litro.

15 Sin embargo, debe entenderse que no todos los procedimientos  
que dan una capacidad no menor de 6,5 g/litro caen dentro del área  
de la curva AB ó a su derecha. La tabla I del ejemplo 4 ilustra pro-  
cedimientos, conforme al presente invento, que proporcionan una capa-  
cidad de 6,5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por litro de solución de trabajo, pero caen a  
20 la izquierda de la curva AB de la gráfica. Esto concuerda con el  
aserto anterior de que los resultados obtenibles con los datos ilus-  
trados por las curvas se logran también con las peores combinaciones  
posibles de parámetros (a) y (b). El efecto de elegir valores rela-  
tivos más favorables de esos parámetros se expone en la tabla I del  
25 ejemplo 4 mediante la facultad de llegar a índices dados de producti-  
vidad a temperaturas en combinación con composiciones particulares  
de solución menores que las esperadas de tales curvas.

De conformidad con otro aspecto del invento, se sugieren pro-  
cedimientos cíclicos con las características (a), (b) y (c), en los  
30 que el valor de la última y la temperatura de hidrogenación se eligen



en combinación de modo que puedan representarse por un punto situado en la curva CDE ó a la derecha de ella para una capacidad no menor de 9 g/litro.

5 Ha de entenderse tambien que no todos los procedimientos conducentes a una capacidad no menor de 9 g/litro caen dentro de la zona de la curva CDE ó a su derecha. La tabla II del ejemplo 4 ilustra este punto a semejanza de lo dicho antes respecto a la curva AB.

10 De conformidad con otro aspecto del invento, se indican procedimientos cíclicos con las características (a), (n) y (c), en los cuales el valor de la última y la temperatura de hidrogenación se escogen en combinación de manera que puedan representar por un punto situado en la curva FGH ó a la derecha, para una capacidad no menor de 11 g/litro. Observaciones similares a las hechas respecto a las curvas AB y CDE sirven para esta otra curva.

15 Otro modo muy importante de conseguir capacidad productiva con los tres niveles señalados, a temperaturas de hidrogenación más bajas que las esperadas de las curvas referidas, se expone a continuación, antes de los ejemplos.

20 Debe entenderse que en todo procedimiento de acuerdo con el invento, la solución de trabajo debe contener una cantidad suficiente de quinonas para poder alcanzar bien la capacidad productiva. Suponiendo, por ejemplo, que se emplee etilanttraquinona sola, una mol.-gramo (236 g) producirá 34 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (para un 100 % hidrogenado y el quinol resultante oxidado por completo). Por tanto, para obtener quinones en solución equivalentes a 10 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por litro, empleando un  
25 grado de hidrogenación equivalente a 50 % del máximo teórico, se re-

$$\text{quieren } 236 \times \frac{100}{50} \times \frac{10}{34} \text{ g/litro de etilanttraquinona, ó sea } 139 \text{ g/}$$

litro.

30 No obstante, no se trata sólo de tomar la cantidad calculada



de quinonas. Es esencial asegurarse de que las quinonas y los quino-  
les resultantes de ellas durante la hidrogenación, están completamen-  
te disueltos. Por ejemplo, a menos que estos compuestos se disuelvan  
por completo al terminar la hidrogenación, revestirán el catalizador  
5 empleado durante la fase correspondiente, y lo inactivarán poco a po-  
co. Sin embargo, eligiendo parámetros de acuerdo con el presente in-  
vento, se conseguirá una disolución completa, se evitará el inconve-  
niente precitado y se logrará la capacidad productiva que interesa.

Se ha comprobado que aún empleando grados reducidos de hidro-  
10 genación, por ejemplo, 35-45 % del máximo teórico, se consigue una  
solubilidad sorprendente de la mayor parte de las quinonas y los qui-  
noles implicados, siempre que se elijan parámetros de conformidad con  
el invento.

Tambien se ha comprobado que existen máximos inesperados de  
15 solubilidad de quinonas y quinoles a temperaturas de 70 °C y mayores:  
1º) cuando el grado de hidrogenación es de 65 % del máximo teórico y  
la proporción  $H_4EAQ$  de las quinonas sometidas a hidrogenación es por  
lo menos de un 75 %, ó 2º) cuando el grado de hidrogenación es al me-  
nos de 65 % del máximo teórico, y de 85 % aproximadamente la propor-  
20 ción  $H_4EAQ$  de las quinonas sometidas a hidrogenación.

En consecuencia, de acuerdo con características preferidas,  
el presente invento propone procedimientos cíclicos según aquí se de-  
finen: I) con una temperatura de hidrogenación no menor de 70 °C,  
un contenido en  $H_4EAQ$  de 70-80 %, con preferencia de 75 %, y un gra-  
25 do de hidrogenación de 65 % del teórico; y II) con una temperatura  
de hidrogenación no menor de 70 °C, un contenido en  $H_4EAQ$  de 85 %,  
y un grado de hidrogenación superior a 65 %, y mejor hasta 85 %. En  
cada caso, la temperatura preferida de hidrogenación oscila entre  
70° y 150 °C, y mejor entre 70° y 120 °C.

30 Otros procedimientos ventajosos de acuerdo con el invento



son: 1ª) aquellos en que la temperatura de hidrogenación es de 70°  
a 90 °C, el contenido en H<sub>4</sub>EAQ mayor de 60 %, y el grado de hidrogenación de 45 a 90 %; y 2ª) aquellos en que el grado de hidrogenación es de 72 a 73 %; un 50 a 65 % en peso de las quinonas hidrogenadas es H<sub>4</sub>EAQ; el sistema de disolventes es éster:hidrocarburo a 1:1, y la temperatura de hidrogenación es de 100 a 110 °C, con preferencia a 105 °C. Este último procedimiento tiene una capacidad productiva de 18 a 20 g/litro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En ocasiones, puede encontrarse ventajoso, de acuerdo con el invento, emplear soluciones de trabajo en las que todo el contenido en quinonas sea H<sub>4</sub>EAQ. Esto será útil más probablemente a temperaturas de hidrogenación de 70 °C ó más. Sin embargo, en general, conviene un límite superior de 90 a 95 % de H<sub>4</sub>EAQ.

La marcha continua de un procedimiento cíclico según queda definido origina material inerte sin valor intrínseco en la producción de peróxido de hidrógeno. Ese material no se puede analizar fácilmente, y por eso se ha denominado "material sin identificar", aunque se sabe que contiene normalmente productos de degradación del soluto de la solución de trabajo, formados principalmente en el curso de la fase de hidrogenación. Sin embargo, el H<sub>4</sub>EAQ y su derivado hidrogenado no deben considerarse como productos de degradación. Las formas tetrahidro tienen capacidad productiva de peróxido de hidrógeno. Por tanto, la expresión "material sin identificar" empleada aquí denota los sólidos presentes en la solución de trabajo después de un periodo de reciclación continua, prescindiendo de su contenido en quinonas (EAQ + H<sub>4</sub>EAQ) y de los quinoles derivados de ellas. El contenido en quinonas y quinoles de una muestra de la solución de trabajo se determina con facilidad, por ejemplo, mediante polarografía, de modo que es sencillo calcular el material sin identificar presente en la muestra.



Hemos comprobado, en contraste absoluto con lo previsible, que a temperaturas elevadas de hidrogenación, por ejemplo, de 50 °C y superiores, más concretamente de 60 °C y por encima, la formación de material sin identificar no sube mucho más aprisa que a 40-50 °C, por ejemplo. Es posible, por tanto, operar continuamente a esas temperaturas de hidrogenación tan altas sin necesidad de medidas especiales para regenerar material sin identificar; pueden emplearse los procedimientos habituales de regeneración para reducir considerablemente ó eliminar ese material.

Sin embargo, y de acuerdo con una particularidad muy importante de este invento, se ha comprobado que, al menos en ciertas ocasiones, la presencia de cantidades muy grandes de material sin identificar es ventajosa en cuanto tiende, en realidad, a aumentar la solubilidad de las formas quinólicas de EAQ y H<sub>4</sub>EAQ, y aumenta por ello la capacidad productiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la solución de trabajo. La amplitud del efecto varía con la temperatura de hidrogenación, la cantidad del material sin identificar, y la proporción de H<sub>4</sub>EAQ presente. En general, con hidrogenaciones de hasta 55 % del máximo teórico, se observa que los mayores beneficios derivados de la presencia de material sin identificar se obtienen con temperaturas elevadas y escaso contenido en H<sub>4</sub>EAQ; pero por encima de esos grados de hidrogenación, se ha comprobado que los resultados más ventajosos se obtienen con contenidos más altos en H<sub>4</sub>EAQ. En general, conviene emplear unos 20-100 g de material sin identificar por litro de solución de trabajo.

Por tanto, son procedimientos ventajosos, de acuerdo con esta peculiaridad del invento, aquellos en que la mezcla disolvente es 2:2 a 3:2 en volumen de hidrocarburos aromáticos (con preferencia, Aromasol) y acetato de metilciclohexanol, con 20 a 100 g/litro (mejor 40 a 80, y con preferencia 50 a 65 g/litro) de material sin identificar como aquí se define, y en los que la proporción de H<sub>4</sub>EAQ de



Las quinonas sometidas a hidrogenación es de 35 a 85 % (mejor 50 a 70 %, y con preferencia 65 %), y el grado de hidrogenación no baja de 65 % del máximo teórico.

Otros procedimientos ventajosos de acuerdo con el invento,  
5 y que implican el empleo de dicho material sin identificar, son aquellos en que la mezcla disolvente es de volúmenes iguales de Aromasol y MCA, y contiene 50 a 100 g/litro del material sin identificar, y en los que la proporción de  $H_4EAQ$  de las quinonas sometidas a hidrogenación es de 60 a 85 %, con preferencia de 65 %, con un grado de hidrogenación de 50 a 85 %, y mejor de 65 a 70 %.

En procedimientos que utilizan ese material sin identificar, la temperatura de hidrogenación es de 50 a 110 °C, y convienen especialmente las de 50 a 90 °C y de 50 a 70 °C.

Se apreciará que, como alternativa importante del aprovechamiento de la presencia del material sin identificar como aumento de la capacidad productiva de una solución, es posible reducir la temperatura de hidrogenación y mantener la misma capacidad productiva que cuando no existe dicho material (en igualdad de circunstancias). Así, por ejemplo, operando de acuerdo con esta característica del invento,  
15 será posible obtener una producción de 6, 9 u 11 g/litro de  $H_2O_2$  con una temperatura de hidrogenación inferior a la deducida de la curva respectiva trazada en la gráfica anexa. Como pauta, con unos 50 g/lit. de material sin identificar en la solución de trabajo, y parámetros (a), (b) y (c) fijados, la temperatura de hidrogenación necesaria para producir 6,5 g/lit es unos 5 a 10 °C más baja que la requerida en el sistema correspondiente si no hubiera material sin identificar.  
25

En todos los procedimientos cíclicos conforme al invento descritos hasta ahora, la fase de hidrogenación se efectuará en presencia de un catalizador de hidrogenaciones, compuesto ventajosamente de  
30

328229

11 JUN 1951



5 paladio depositado sobre un substrato adecuado, por ejemplo, aluminio ó silicato de aluminio sintético. Despues de hidrogenar, el catalizador se separa de la solución filtrando, y ésta última se someterá a oxidación. La fase de oxidación se llevará a cabo a una temperatura de 40 a 60 °C, ó más alta, si se quiere, aunque puede estar comprendida entre 25 y 40 °C. Despues de oxidar, el peróxido de hidrógeno se extraerá de un modo conocido.

10 Los ejemplos siguientes ilustran diversos particulares del invento. En ellos, la hidrogenación se efectuó con un catalizador de paladio depositado sobre silicato de aluminio sintético, y la oxidación, a una temperatura del orden de 25 a 40 °C.

EJEMPLO I

=====

15 La capacidad productiva aumentada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de procedimientos conforme al invento se ilustra por medio de las siguientes tablas. En este ejemplo, la fase de hidrogenación se efectuó en cada caso a 50 °C, hasta 50 % del máximo teórico, con MGA:Aromasol a 50:50 v/v como disolvente. La última columna indica la capacidad productiva máxima de cada procedimiento, en las condiciones comunes ya mencionadas, y con el contenido en H EAQ y la concentración de material sin  
20 identificar que se indican.



	H <sub>4</sub> EAQ (%) de la mezola de quinona sometida a hidrogenación	Concentración de material sin identificar (g/lit)	Total de quinonas y quinoles solubilidad a 55 °C (g/lit)	= H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/lit)
5	35	0	168	11.8
	50	0	148	10.4
	65	0	132	9.3
10	35	25	186	13.6
	50	25	160	11.2
	65	25	152	10.7
15	35	50	197	13.5
	50	50	165	11.6
	65	50	152	10.7

EJEMPLO II

Las dos tablas siguientes exponen los resultados obtenidos con parámetros variables.

NOTA - Para fines comparativos, se agregan los resultados a 30 °C con los sistemas a 70/30 v/v, y también los distintos datos marcados con (x).



T A B L A I

	Temperatura de hidrogenación.	H EAQ (%) en la mezcla de quinonas sometida a hidrogenación	Hidrogenación (% del máximo teórico)	Quinonas y quinoles totales, solubilidad (g/lit. de solución)	Solubilidad = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g/lit.
5	<u>Aromasol/MCA, 50/50 v/v</u>				
	30	59	62	49	4.3
		64	80	47	5.3
		86	63	56	5.0
10	50	56	57	73	5.8 (x)
		69	66	79	7.3
		82	81	51	5.8 (x)
		87	91	53	6.8
15	70	66	65	113	10.3
		55	65	73	6.7
		86	68	110	10.5
		87	87	88	10.8
20	90	66	64	163	14.7
		67	80	103	11.6
		77	69	185	18.0
		86	90	129	16.3
	<u>Aromasol/MCA, 70/30 v/v</u>				
25	30	56	57	27	2.2
		79	85	19	2.3
	50	59	69	34	3.3
		78	78	27	2.9
30	70	97	52	83	6.1



En la tabla I, la columna 4 indica la máxima solubilidad de quinonas + quinoles en las condiciones particulares señaladas en las columnas 1 a 3, y con el sistema disolvente mencionado. La columna 5 da las cifras de solubilidad de la columna 4 en términos de la capacidad productiva de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspondiente.

T A B L A II

=====

Con "material sin identificar" = "UM"

10	Temperatura de hidrogenación	H <sub>2</sub> EAQ (%) en la mezcla de quinonas sometida a hidrogenación.	Hidrogenación (% del máximo teórico)	Concentración de UM (g/litro de solución.	Quinonas y quinoles, solubilidad (g/lit.)	Solubilidad = (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g/litro)
<hr/>						
Sistema disolvente, Aromasol/MCA, 50/50.						
	50	59	51	63	134	9.6
15		63	75	58	80	8.4
		68	85	51	72	8.6
		63	67	109	87	8.2
		64	56	107	105	8.3
<hr/>						
	70	77	76	62	104	11.1
20		82	65.5	57	125	11.5
<hr/>						

En la tabla II, las columnas 5 y 6 han de leerse lo mismo que las columnas 4 y 5 de la tabla I.

EJEMPLO III

=====

La siguiente tabla expone los resultados obtenidos en el procedimiento cíclico de producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con un grado de hidrogenación de 50 % del máximo teórico y una solución de trabajo que contenía 45 g/litro del material sin identificar, excepto en los últimos cuatro casos, en los que había 75 g/litro. También se utilizó una mezcla de Aromasol/



MCA como disolvente.

La columna 4 muestra la solubilidad máxima de quinonas y quinoles en las condiciones comunes ya dichas y las particulares indicadas en las columnas 1 a 3. La columna 5 expresa la solubilidad en términos de capacidad de producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

	MCA V/V- en el di- solvente	H <sub>4</sub> EAQ (%) en la mezcla de quinonas so- metida a hi- drogenación.	Temperatura de hidrogenación. (°C)	Quinonas + quinoles totales g/lit = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/litro)
10	50	50	28	60 4.29 (x)
			45	90 6.44 (x)
			50	116 8.30
40	60	50	28	56 4.00 (x)
			50	104 7.44
15	50	65	28	74 5.29 (x)
			45	112 8.01
			50	134 9.57
20	50	75	28	70 5.00 (x)
			45	110 7.87
			50	134 9.57
25	50	50	45	124 8.86
			50	140 10.00
			65	114 8.15
			50	130 9.30

N O T A : Los datos marcados con (x) se agregan con fines comparativos, y no entran en la finalidad del invento.

328229



EJEMPLO IV

Las siguientes tablas exponen otros ejemplos de tratamientos conforme al invento. La tabla I ilustra procesos que requieren temperaturas de hidrogenación más bajas (para lograr una capacidad productiva de 6,5 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por litro de solución de trabajo), que las deducidas de la curva AB. La columna 4 indica la temperatura efectiva de hidrogenación requerida; la columna 5, la temperatura prevista; y la columna 6, la capacidad productiva real posible a esta última temperatura.

La tabla II expone procesos que requieren temperaturas de hidrogenación más bajas (para lograr una capacidad productiva de 9 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por litro de solución de trabajo) que las deducidas de la curva CDE. La columna 4 indica la temperatura efectiva de hidrogenación requerida; y la columna 5, la temperatura prevista.

T A B L A I

MCA (%)	H <sub>2</sub> EAQ (%) en las quinonas sometidas a hidrogenación	Grado de hidrogenación (%)	Temp.mín.efectiva de hidrogenación, que indica la solubilidad de quinonas + quinoles equival. a 6,5 g/litro de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	Temperatura de hidrogenación deducida de la curva AB, para indicar la solubilidad equival. a 6,5 g/lit. de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	Solubilidad efectiva a la temp.de la columna 5, g/lit de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	
15	40	65	100	68	77	7.2
			85	67	77	7.2
			65	60	77	8.2
			50	54	77	10.0
	25	85	100	62	77	8.8
			85	64.5	77	8.25
			65	60	77	8.55
			50	56	77	10.0
	30	100	100	68	77	7.6
			85	72.5	77	6.6
			65	71	77	7.2
			50	51.5	77	19.4
35			59	77	9.7	
35			50	44	77	15.0



MCA (%)	H <sub>4</sub> EAQ (%) en las quinonas sometidas a hidrogenación	Grado de hidrogenación (%)	Temp.mín.efectiva de hidrogenación, que indica la solubilidad de quinonas + quinoles equival. a 6,5 g/litro de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	Temperatura de hidrogenación deducida de la curva AB, para indicar la solubilidad equival. a 6,5 g/lit. de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	Solubilidad efectiva a la temp.de la columna 5, g/lit de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	
50	65	100	40	59.5	7.8	
		85	45.5	59.5	7.5	
		65	44.5	59.5	8.6	
		50	39.5	59.5	10.5	
	85	100	46.0	59.5	8.4	
		85	49.0	59.5	8.3	
		65	49.0	59.5	8.2	
		50	40.5	59.5	10.6	
	100	100	54.5	59.5	7.6	
		85	58.5	59.5	7.1	
		65	52.5	59.5	7.8	
		50	42.0	59.5	11.0	
		35	48.0	59.5	8.95	
	35	50	33.5	59.5	14.1	
	60	65	100	30	44.5	8.8
			85	30	44.5	7.6
65			35	44.5	8.0	
50			33	44.5	9.4	
85		100	30	44.5	7.3	
		85	37	44.5	7.4	
		65	36	44.5	8.0	
		50	33	44.5	9.8	
100		100	100	41	44.5	7.0
			85	43.5	44.5	6.8
			65	37.5	44.5	7.2
			50	33	44.5	9.8
	35		41.5	44.5	7.1	
	35	50	24.5	44.5	12.0	



T A B L A II

MCA (%)	H <sub>4</sub> EAQ (%) en las quinonas sometidas a hidrogenación	Grado de hidrogenación (%)	Temp.mín.efectiva de hidrogenación, que indica la solubilidad de quinonas + quinoles equival. a 9.0 g/litro de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	Temperatura de hidrogenación deducida de la curva CDE para indicar la solubilidad equival. a 9.0 g/lit. de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	
5	40	65	60	74	106
		85	85	81	106
10	50	65	85	73	85
		65 a 100	50	52	85
15	60	85	100	55	57
			50	41	57

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente :

1. - Procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno sometiendo una solución de trabajo que contiene 2-etilantraquinona y 2-etiltetrahidroantraquinona disueltas en una mezcla disolvente de no menos de un hidrocarburo aromático y no menos de un éster cicloalcanólico, a fases alternadas de hidrogenación y oxidación, y retirando el peróxido de hidrógeno formado en cada fase de oxidación, en el cual: a) el grado de hidrogenación no baja de 35 % del máximo teórico; b) no menos de 35 % en peso de las quinonas sometidas a hidrogenación es 2-etiltetrahidroantraquinona; c) de 25 a 80 % v/v de la mezcla disolvente consiste en un éster cicloalcanólico por lo menos; y d) la cantidad efectiva de éster y la temperatura de hidrogenación se eligen en combinación de modo que la capacidad de la solución de trabajo para producir peróxido de hidrógeno es por lo menos

328229



de 6,5 g/litro.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el valor de (c) entre 25 y 80 % v/v y la temperatura de hidrogenación se eligen en combinación de modo que la capacidad de la solución de trabajo para producir peróxido de hidrógeno es por lo menos de 9 g/litro.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el valor de (c) entre 25 y 80 % v/v y la temperatura de hidrogenación se eligen en combinación de modo que la capacidad de la solución de trabajo para producir peróxido de hidrógeno es por lo menos de 11 g/litro.

4. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual los valores de (c) entre 25 y 80 % v/v y la temperatura de hidrogenación se eligen en combinación de modo que, con referencia a la gráfica anexa, se representan por un punto situado en la curva AB ó a su derecha.

5. - Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual los valores de (c) entre 25 y 80 % (v/v) y la temperatura de hidrogenación se eligen en combinación de modo que, con referencia a la gráfica anexa, se representan por un punto situado en la curva CDE ó a su derecha.

6. - Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual los valores de (c) entre 25 y 80 % (v/v) y la temperatura de hidrogenación se eligen en combinación de modo que, con referencia a la gráfica anexa, se representan por un punto situado en la curva FGH ó a su derecha.

7. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual los valores de (a) y (b) son respectivamente 65 % del máximo teórico y 70-80 %, con preferencia 75 %, en peso del tetrahidrocompuesto, y la temperatura de hidrogenación no baja de 70 °C.



8. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual los valores de (a) y (b) son respectivamente 65-85 % del máximo teórico y 85 % en peso del tetrahidrocompuesto, y la temperatura de hidrogenación no baja de 70 °C.

5 9. - Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, en el cual la temperatura de hidrogenación es de 70 a 150 °C, y con preferencia de 70 a 125°.

10 10. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual (a) es 45 a 90 % del máximo teórico; (b) es no inferior a 60 % en peso del tetrahidrocompuesto; y la temperatura de hidrogenación es de 70-90 °C.

11. - Procedimiento según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual (c) es 40-60 % v/v.

15 12. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual (a) es 72-73 % del máximo teórico; (b) es 50-65 % en peso de tetrahidrocompuesto; (c) es 50 % v/v; y la temperatura de hidrogenación es de 100-110 °C.

20 13. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la solución de trabajo contiene, también, 20 a 120 g/litro de sólidos, distintos de compuestos de quinonas y quinoles, constituidos a expensas de 2-etilantraquinona y 2-etiltetrahydroantraquinona durante la reciclación continua de la solución de trabajo.

25 14. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual (a) es no menos de 65 % del máximo teórico; (b) es 35-85 % en peso de tetrahidrocompuesto; (c) es 40-60 % v/v, y la solución de trabajo contiene 20-110 g/lit de sólidos distintos de compuestos de quinona y quinol, procedentes de 2-etilantraquinona y 2-etiltetrahydroantraquinona durante la reciclación continua de la solución de trabajo.

30 15. - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual (a) es 50-85 % del máximo teórico; (b) es 60-85 % en peso del tetrahidro-



compuesto; (c) es 50 % v/v, y la solución de trabajo contiene 50-100 g/litro de sólidos distintos de compuestos de quinona y quinol, procedentes de 2-etilantraquinona y 2-etiltetrahydroantraquinona durante la reciclación continua de la solución de trabajo.

5           16. - Procedimiento según las reivindicaciones 14 ó 15, en el cual la temperatura de hidrogenación es de 50-110 °C.

17. - Procedimiento según la reivindicación 16, en el cual la temperatura de hidrogenación es de 50-90 °C, mejor de 50-70 °C.

10           18. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el sistema disolvente contiene acetato de metilciclohexanol.

15           19. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el sistema disolvente contiene una mezcla de hidrocarburos aromáticos, compuesta de una fracción de petróleo que hierve entre unos 145° y 210 °C.

20. - Procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno.

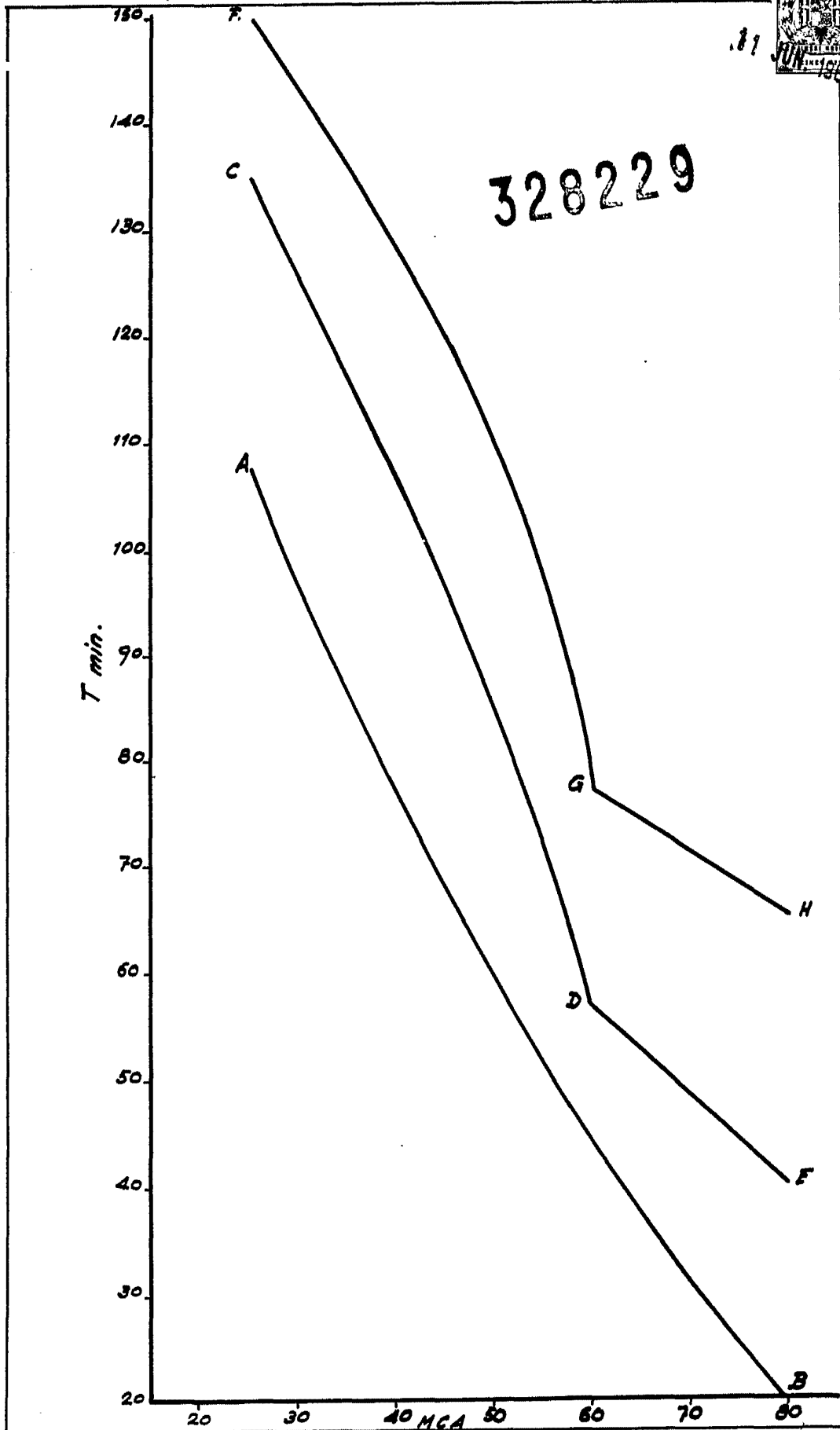
Esta memoria consta de veintidós páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

11 JUN. 1966

P. A.

FORET, S.A. 328228 Hoja única



*[Handwritten signature]*