



341400 PA 35.180

Serie 1358

341400

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de OXYSYNTHESE

~~scottdok/da xnnntowu tpatk~~ sociedad anónima francesa

con domicilio en 6 rue Cognac-Jay, Paris, Francia

por: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE FABRICACION CICLICA  
DE AGUA OXIGENADA"



El presente invento se refiere a la fabricación de agua oxigenada.

5 Se sabe que el procedimiento cíclico de fabricación de agua oxigenada emplea uno o varios compuestos quinónicos isómeros y/o homólogos, disueltos en un disolvente, o en una mezcla apropiada de disolventes, Las operaciones que conducen a la obtención de agua oxigenada consisten, sucesivamente, en reducir las quinonas a hidroquinonas, oxidar después estas últimas a peróxidos, y extraer  
10 finalmente el agua oxigenada con un agente mineral antes que la solución sea reciclada a la etapa de reducción.

Cuando los disolventes de los compuestos quinónicos son de naturaleza orgánica, no miscibles con agua, el agente de extracción del agua oxigenada es agua.

15 La reducción de las quinonas a hidroquinonas se realiza generalmente con hidrógeno en presesencia de un catalizador a base de níquel o paladio. No obstante, en estas condiciones, esta reacción no es la única que se produce; se producen otras reacciones más lentas que no conducen a la hidroquinona. La más rápida de estas reacciones secundarias consiste en la fijación de hidrógeno  
20 sobre los núcleos de la antraquinona, para dar los siguientes derivados hidrogenados: tetrahydroantraquinona y octahydroantraquinona.

25 Estos derivados poseen todavía la función quinónica y en la práctica se comportan, sobre todo el primero, como generadores de agua oxigenada. Por el contrario, otras reacciones afectan a la función quinónica; la reducción ataca a uno o dos grupos CO. Los productos formados no son generadores de agua oxigenada, lo cual dismi-  
30



nuye, por consiguiente, la productividad o capacidad de producción de la solución. Estos productos degradados corresponden a una pérdida de quinonas, y habitualmente se busca limitar su aumento en la solución de trabajo, ya sea reduciendo su velocidad de formación por mejora de la selectividad del catalizador o cualquier otro medio, ya sea realizando, en una etapa aneja del ciclo, su "reconversión" a quinonas productivas.

Sin embargo, en general, la acumulación de estos productos degradados tiene lugar de manera más o menos rápida. Esto se traduce en la necesidad de compensar, mediante adiciones, las pérdidas de quinonas correspondientes, y por otra parte, en una evolución de las propiedades de la solución de trabajo.

Según lo que se ha expuesto precedentemente sobre las reacciones que acompañan a la reducción a hidroquinonas, una de estas reacciones que se producen a una velocidad relativamente elevada, es la formación del derivado tetrahidrogenado. La concentración de este derivado aumenta en detrimento de la de la quinona, permaneciendo constante su suma en ausencia de reacciones que den productos degradados. En la práctica, la concentración del derivado tetrahidrogenado aumenta hasta un cierto valor, que depende de las condiciones de trabajo del conjunto del ciclo.

Con mayores productividades (reducción del 90% o más de las quinonas), la capacidad de producción se encuentra limitada bastante rápidamente por la solubilidad del derivado tetrahidrogenado en el disolvente. En efecto, el disolvente es en general una mezcla de dos constituyen-



tes, uno de los cuales es un buen disolvente de la forma de quinona, y el otro es un buen disolvente de la forma de hidroquinona. Una proporción razonable o juiciosa de los dos constituyentes permite obtener la máxima productividad, es decir la casi saturación en el estado de quinona, así como en el estado de hidroquinona, para las temperaturas de funcionamiento del ciclo. Por lo tanto se está limitando en la productividad por la solubilidad de las quinonas, y en particular, del derivado tetrahidrogenado, que en general es menos soluble que la quinona de origen.

Un medio de aumentar la productividad consiste en aumentar la concentración de la quinona de origen, lo cual, gracias a las propiedades asociativas de las mezclas de quinona e hidroquinona, mejora la solubilidad del estado hidrogenado. Aumentando simultáneamente la proporción del mejor disolvente de la forma quinona en el disolvente binario, se mejora la solubilidad de la tetrahidroetilanttraquinona al estado no reducido.

Sin embargo, se ha observado que este medio no puede ocasionar mas que una limitada ganancia de solubilidad de la forma no reducida de la tetrahidroetilanttraquinona, con relación a la que asegura el presente invento.

La patente belga número 672.419 del 17 de Noviembre de 1965 por: "Procedimiento de preparacion de agua oxigenada", a nombre de Laporte Chemicals, señala que la presencia de sustancias degradadas es ventajosa bajo ciertas condiciones, ya que tiende a aumentar la solubilidad de las formas hidroquinónicas, y por lo tanto la capacidad de producción de agua oxigenada de la solución de tra-

341400



bajo, y permite reducir la temperatura de hidrogenación al mismo tiempo que se obtiene la misma capacidad que en ausencia de "compuestos degradados", Según el procedimiento conocido se ha determinado como interesante una cantidad  
5 de 20 a 120 g por litro de sólidos distintos de los compuestos quinónicos e hidroquinónicos, formados a partir de etil-2-antraquinona y etil-2-tetrahidroantraquinona durante los reciclados continuos de la solución de trabajo. El procedimiento de latécnica anterior indica que según  
10 esta realización se puede considerar una producción de 6,5 g por litro, de 9 g ú 11 g por litro de agua oxigenada, hidrogenando a una temperatura de hidrogenación inferior a la que corresponde a la misma capacidad de producción en ausencia de "compuestos degradados".

15 Según lo que antecede, resulta que la capacidad de producción está limitada por la solubilidad del derivado tetrahidrogenado al estado no reducido, que en general es menos soluble que la quinona de origen.

20 Las temperaturas habituales de funcionamiento de un ciclo son tales que es en la etapa de extracción donde la temperatura es la más baja, lo cual define la solubilidad de las quinonas.

25 Se ha descubierto según el invento un procedimiento que permite aumentar sensiblemente la solubilidad del derivado tetrahidrogenado no reducido.

30 Este procedimiento está caracterizado porque la solución de trabajo tiene una concentración elevada, superior a 120 g por litro, de productos sólidos distintos de los compuestos quinónicos e hidroquinónicos formados a partir de la quinona y la tetrahidro-hidroquinona, durante los

341400



recluidados de la solución de trabajo.

En el origen, la solubilidad de las quinonas empleadas en el disolvente escogido representa el máximo de productividad. Se ha observado que esta solubilidad aumenta correspondientemente con la cantidad de sustancias sólidas degradadas y, correlativamente, que también aumenta la productividad de la solución que esta definida como la cantidad de agua oxigenada que puede producir en cada ciclo la unidad de solución de trabajo.

El procedimiento del presente invento permite lograr capacidades de producción superiores a las de los anteriores procedimientos. Con una concentración de 250 g por litro de sustancias degradadas, se puede considerar una producción de aproximadamente 15 g de agua oxigenada por litro, lo cual representa un perfeccionamiento muy apreciable.

Este procedimiento perfeccionado se puede aplicar a cualquier sistema de quinona y disolventes. Es particularmente conveniente para el procedimiento cíclico de fabricación de agua oxigenada, en el cual se somete a hidrogenación a una solución de trabajo de etil-2-antraquinona y etil-2-tetrahidroantraquinona, disueltas en un disolvente binario que comprende un hidrocarburo aromático, preferentemente C<sub>9</sub>, y un ester de cicloalcanol, tal como acetato de metil ciclohexilo.

El grado de hidrogenación es elevado, al menos igual al 80% del máximo teórico, y puede llegar ventajosamente a 90% o más, y la temperatura esta comprendida entre 50 y 100°C, siendo favorables los 70°C para la realización del procedimiento.

341400

8-5-67



La mayor parte de las quinonas sometidas a hidrogenación esta constituida por etil-2-tetrahidro antraquinona.

5 La evolución de las propiedades de la solución con el aumento del soluto total da un límite práctico para el invento, límite el cual depende de las condiciones de realización del procedimiento. En este límite, se debe mantener la composición de la solución procediendo a purgas periódicas de solución, compensadas por adiciones de solución sin "compuestos degradados".

10 Se dan seguidamente ejemplos que ilustran el invento a título no limitativo.

15 En estos ejemplos se trabaja con soluciones constituidas por 2-etil 9,10-antraquinona, su derivado tetrahidrogenado 2-etil-5,6,7,8-tetrahidro-9,10-antraquinona y sus productos de degradación, disueltos en un disolvente binario: acetato de metil ciclohexilo e hidrocarburo aromático C<sub>9</sub>.

20 Para cada solución, se ha escogido arbitrariamente la concentración de productos degradados, obteniéndose las diferentes soluciones sometidas a experimento a partir de una solución madre. Seguidamente, se ha saturado cada solución con tetrahidroetil antraquinona a la temperatura de 17°C y, finalmente, se ha ajustado la concentración de etil antraquinona al 10% de la de la tetrahidroetil-antraquinona.

25 El disolvente contiene, en todos los casos, 57% en volumen de acetato de metil ciclohexilo y 43% en volumen de hidrocarburo aromático C<sub>9</sub>, con el fin de no hacer intervenir al disolvente como parámetro en los resultados obtenidos.

341100



Por hidrogenación catalítica, se reducen en estas diferentes soluciones, una cantidad de quinonas equivalentes a la tetrahydroetil antraquinona disuelta, o sea aproximadamente 90% del total de las quinonas.

5                    Ejemplo 1.- Sobre catalizador de paladio, a 70°C, se hidrogenan 400 cm<sup>3</sup> de una solución del tipo anteriormente descrito, preparada sintéticamente sin compuestos inertes, a título de referencia, y que contiene: 66,8 g/l de tetrahydroetil-antraquinona; 6,7 g/l de etil antraquinona, o sea 73,5 g/l en total de soluto, en el disolvente constituido por 57% en volumen de acetato de metil ciclohexilo y 43% en volumen de hidrocarburo aromático C<sub>9</sub>, y designado en los ejemplos siguientes como disolvente 57/43.

15                    Se absorbe el hidrógeno correspondiente a 9,55 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución. El análisis da, en efecto, 9,56 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución.

La temperatura de insolubilización, en la solución hidrogenada, es de 58 a 60°C.

20                    Ejemplo 2.- Bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, se hidrogena una solución del mismo tipo, que contiene : 28,4 g/l de "compuestos degradados"; 79,2 g/l. de tetrahydroetil antraquinona; 7,9 g/l de etil antraquinona; o sea 115,5 g/l en total de soluto en el disolvente 57/43.

25                    Se absorbe el hidrógeno correspondiente a la formación de 11,3 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución. El análisis da, en efecto, 11,19 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución.

La temperatura de insolubilidad en la solución hidrogenada es de 56 a 58°C.

30                    Ejemplo 3.- Bajo las condiciones precedentes, se



hidrogenan 400 cm<sup>3</sup> de una solución que contiene : 63,1 g/l de "compuestos degradados" ; 83,8 g/l de tetrahidroetil antraquinona y 8,4 g/l de etil antraquinona; o sea 155,3 g/l de soluto en total en el disolvente 57/43.

5 Se absorbe el hidrógeno correspondiente a la formación de 11,95 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución. El análisis da en efecto 12,10 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución.

La temperatura de insolubilización, en la solución hidrogenada, es de 56 a 58°C.

10 Ejemplo 4.- Siempre bajo las mismas condiciones, se hidrogena una solución que contiene : 119,7 g/l de "compuestos degradados" ; 92,2 g/l de tetrahidroetil antraquinona; 9,2 g/l de etil antraquinona; o sea 221,1 g/l de soluto en total.

15 Se absorbe el hidrógeno correspondiente a la formación de 13,16 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución. El análisis da, en efecto, 13,04 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución.

La temperatura de insolubilización, en la solución hidrogenada, es de 52 a 54°C.

20 Ejemplo 5.- En una solución que contiene 154,1 g/l de "compuestos degradados" 92,4 g/l de tetrahidroetil antraquinona; 9,2 g/l de etilantraquinona, o sea 255,7 g/l de soluto total, se absorbe el hidrógeno correspondiente a 13,20 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución. El análisis da, en efecto, 13,20 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución.

25 La temperatura de insolubilización en la solución hidrogenada es de 43 a 45°C.

30 Este ejemplo en el cual la reducción es la misma que en el ejemplo 3, muestra la influencia única de los "compuestos degradados" sobre la temperatura de inso-



lubilización.

5 Ejemplo 6.- En una solución que contiene : 190,9 g/l de "compuestos degradados"; 97,7 g/l de tetrahydroetil antraquinona; 14,2 g/l de etil antraquinona, o sea en total 302,8 g/l de soluto, se absorbe el hidrógeno correspondiente a 13,95 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución. El análisis da, en efecto, 13,80 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución.

10 Ejemplo 7.- En una solución que contiene: 228,0 g/l de "compuestos degradados" 104,7 g/l de tetrahydroetil antraquinona; 11,3 g/l de etilantraquinona; o sea en total 344, g/l de soluto, se absorbe el hidrógeno correspondiente a 14,95 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución. El análisis da, en efecto, 14,93 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución.

15 La temperatura de insolubilización en la solución hidrogenada es de 33 a 35°C.

Las figuras 1 y 2 del dibujo anejo ilustran el conjunto de los resultados de los ejemplos 1 a 7.

20 La figura 1 muestra la evolución de la solubilidad de la tetrahydroetilantraquinona en función de la concentración de la solución de trabajo en "compuestos degradados". Esta concentración de sustancias degradadas, expresada en gramos por litro, designada por C, es llevada a las abscisas, y la solubilidad de la tetrahydroetilantraquinona a 17°C, expresada en gramos por litro, es llevada a ordenadas, y es designada por S H<sub>4</sub> EAQ.

25 La curva de la figura 1 pone en evidencia especialmente la influencia particularmente favorable de las sustancias degradadas sobre la solubilidad de las tetrahydroetilantraquinonas y la capacidad de producción, en 30 gramos de agua oxigenada por litro de solución de trabajo.

8-5-67

341400



Esta capacidad, expresada en g/l, es llevada al segundo eje de las ordenadas y es designada por  $P.H_2O_2$ .

Se desprende del estudio de esta curva que una concentración de 120 g por litro de "compuestos degradados" permite alcanzar una capacidad de producción superior a 13 g/l, expresada como agua oxigenada, mientras que una concentración de 200 g permite alcanzar una capacidad de producción de agua oxigenada superior a 14 g por litro, y con una concentración que llega a los 250 g de "compuestos degradados", la producción se aproxima a los 15 g/l de agua oxigenada.

La figura 2 de los dibujos anejos muestra la evolución de la temperatura de insolubilización en las soluciones después de la hidrogenación, bajo las condiciones precedentemente descritas, es decir concentraciones crecientes a la vez de sustancias "degradadas" y de hidroquinona.

La concentración de sustancias "degradadas", expresada en gramos por litro, y designada por la letra C, es llevada a las abscisas, y la temperatura de insolubilización, designada por  $T^{\circ}C$ , expresada en grados centígrados, es llevada a las ordenadas. Esta curva pone en evidencia la influencia particular favorable de los "compuestos degradados" a concentraciones superiores a 120 g/l.

Ejemplo 8.- Una solución constituida por 95 g/l de tetrahidroetil antraquinona 15 g/l de etil antraquinona o sea 110 g/l de quinonas, y 150 g/l de "compuestos degradados", disuelta en una mezcla al 57% en volumen de acetato de metil ciclohexilo y 43% de hidrocarburo aromático  $C_9$ , es aprovechada o explotada en un ciclo de fabricación de agua oxigenada del tipo ya descrito.

341400



75 litros de esta solución son sometidos sucesivamente a hidrogenación sobre catalizador de paladio, a la temperatura de 70°C, y después a oxidación con aire a 70°C, y finalmente a una extracción con agua a 25°C.

5                    Además, el ciclo comprende, entre la extracción y la hidrogenación, una etapa de reconversión de los "compuestos degradados" a quinona.

10                    Se regula la hidrogenación gracias a adiciones convenientes de catalizador, para mantener un nivel de producción equivalente a 14,0 y después a 14,4 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/l de solución orgánica, lo cual corresponde respectivamente a 98,0 y 101,5 g/l de hidroquinona.

15                    En el curso del funcionamiento, se ha visto aumentar progresivamente el contenido de tetrahidroetil-antraquinona, y después estabilizarse entre 100 y 105 g/l. Simultáneamente, la degradación de las quinonas se traducía en un aumento de aproximadamente 15 g/l de los "compuestos degradados", compensado por adiciones de quinonas.

20                    Aunque se haya estado más allá de los límites de solubilidad, que se desprenden de las curvas anejas, no ha habido, como consecuencia de las temperaturas de trabajo, insolubilización en el ciclo en el curso de varias semanas de funcionamiento.

25                    En la hidrogenación, se ha obtenido una productividad superior a la que podía esperarse de una concentración de 150 a 170 g/l de "compuestos degradados", según los ejemplos precedentes:

La temperatura de insolubilización en la solución hidrogenada era de 52 a 54°C.

30                    La curva de la figura 2 del dibujo anejo de las



temperaturas de insolubilización, representa el límite inferior de explotación de la solución hidrogenada, para el equivalente considerado de agua oxigenada.

5 El equivalente obtenido de  $H_2O_2$  es función de la solubilidad de las tetrahidroetilantraquinonas. En los ejemplos 1 a 7, se ha estado basado sobre la solubilidad a 17°C. Sin embargo, tal como lo muestra el ejemplo 8 para un ciclo en que la temperatura mínima es superior (25°C) se puede tener una productividad superior; sin embargo, 10 la temperatura de insolubilización en la solución hidrogenada es entonces mas elevada.

Los ejemplos citados utilizan, bajo las condiciones dadas, soluciones de un tipo dado (naturaleza y proporción de los constituyentes). Sin embargo, el invento 15 no se limita ni a este tipo de solución, ni al modo descrito de realización. Dentro del marco del procedimiento de la antraqinona, cualquier otro sistema de quinonas y disolventes, en el cual se haga crecer el contenido de productos "degradados", ve aumentar sus posibilidades de productividad máxima, y con este motivo, entra dentro del marco 20 del invento.

Este solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 27 de Junio de 1966 N° 67.102, se acoge a los beneficios del art° 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial. 25



N O T A

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

5                   1.- Procedimiento perfeccionado de fabricación  
cíclica de agua oxigenada, en el cual se somete a reacciones  
de oxidación-reducción a una solución de trabajo de quino-  
nas y tetrahidroquinonas disueltas en un disolvente bina-  
rio, que comprende un hidrocarburo aromático y un éster de  
10 cicloalcanol, y se elimina el agua oxigenada formada en ca-  
da etapa de oxidación, en el cual el grado de hidrogenación  
es al menos de 80% del máximo teórico, y las quinonas some-  
tidas a hidrogenación están constituidas en su mayor parte  
por tetrahidroquinonas, caracterizado porque la solución  
15 de trabajo tiene una concentración elevada, superior a 120  
g/l, de productos sólidos degradados formados a partir de  
las quinonas y tetrahidroquinonas, durante los reciclados  
de la solución de trabajo.

20                   2.- Procedimiento de fabricación cíclica de agua  
oxigenada según la reivindicación 1, caracterizado porque  
las quinonas son etil-2-antraquinona y tetrahidroetil-2-  
antraquinona.

25                   3.- Procedimiento de fabricación de agua oxige-  
nada según la reivindicación 1, caracterizado porque la  
concentración de productos sólidos degradados formados a

8-5-67

341400



partir de las quinonas y tetrahidroquinonas durante los  
reciclados de la solución de trabajo, está comprendida en-  
tre 120 y 250 g/l de esta solución.

5 4.- Procedimiento de fabricación de agua oxige-  
nada según la reivindicación 1, caracterizado porque la  
temperatura de hidrogenación esta comprendida entre 50 y  
110°C, y preferentemente es próxima a 70°C.

10 5.- Procedimiento de fabricación de agua oxige-  
nada según la reivindicación 1, caracterizado porque el  
grado de hidrogenación está comprendido entre 80 y 100%  
del máximo teórico, y preferentemente es próximo a 90%.

15 6.- Procedimiento de fabricación de agua oxige-  
nada según la reivindicación 1, caracterizado porque la  
proporción de tetrahidroantraquinona está comprendida en-  
tre 80 y 100% del peso total de las quinonas, y preferen-  
temente es próxima a 90%.

20 7.- Procedimiento de fabricación de agua oxige-  
nada según la reivindicación 1, caracterizado porque la  
mezcla disolvente contiene acetato de metil ciclohexilo y  
un hidrocarburo aromático que contiene 9 átomos de carbono  
en la molécula.

8.- Procedimiento perfeccionado de fabricación  
ciclica de agua oxigenada.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

341400



5

Esta Memoria consta de quince hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 JUL. 1967

Alberto de Lizasoain  
Euzkadi

341480

