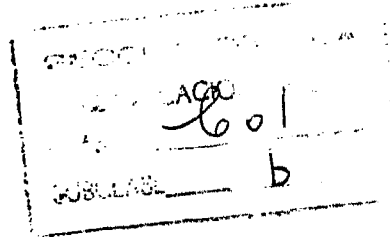




378152



P A T E N T E D E I N V E N C I Ó N

a favor de

LAPORTE INDUSTRIES LIMITED - de nacionalidad británica - con domicilio en Hanover House - 14, Hanover Square, LONDRES (Inglaterra),

por :

"Procedimiento para la recuperación de quinona de una solución de trabajo empleada en un proceso continuo para 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



Este invento se refiere a compuestos de peróxido de hidrógeno y concretamente a un procedimiento para recuperar quinona de una solución de trabajo en un proceso continuo para producir peróxido de hidrógeno.

5 El peróxido de hidrógeno se suele obtener por un procedimiento continuo, en el que una solución de trabajo que comprende uno o más compuestos adecuados de quinona en un sistema disolvente, se somete a una serie de ciclos de operaciones, cada uno de los cuales consta de hidrogenación catalítica, por la que se forma un quinol;
10 oxidación, que da una quinona y peróxido de hidrógeno, y extracción de éste. Cualquier mención de un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno se refiere al continuo mencionado.

15 Un compuesto de quinona apropiado para un procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno puede ser muy bien de antraquinona o de naftoquinona. Ejemplos de compuestos apropiados de antraquinona son alquilantraquinonas con uno o varios grupos alquilo, cada uno con 2 a 6
20 átomos de carbono, como por ejemplo 2-etilantraquinona, 2-t-butilantraquinona o 2-amilantraquinona; y ejemplos de la naftoquinona son alquilnaftoquinonas con grupos alquilo cada uno con 1 a 6 átomos de carbono al menos en las posiciones 2 y 3, como 2,3-dietilnaftoquinona, 2-metil-3-etilnaftoquinona, 2-metil-3-n-butilnaftoquinona, 2-metil-3-n-propilnaftoquinona, y 2,6-dimetil-3-etilnaftoquinona.
25 Se prefiere, como compuesto de quinona el 2-etilantraquinona.



En el curso del procedimiento para producir peróxido de hidrógeno se forman compuestos de antraquinona hidrogenados en el núcleo, tales como tetrahidroetilanttraquinona, que se puede considerar igualmente como 2,3-tetrametilen-1,4-naftoquinona. No se deshidrogenan con facilidad al usarlos, y en un procedimiento cíclico de la clase prevista se aumenta una concentración de equilibrio de esos compuestos que sirven para producir peróxido de hidrógeno. Los términos quinona o quinol comprenden aquí sus derivados hidrogenados útiles.

El sistema disolvente empleado en un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno comprende de ordinario una combinación de disolventes. Se utiliza con ventaja una mezcla de al menos un hidrocarburo aromático en el que se disuelve la quinona, y al menos un éster ciclohexanólico en el cual se disuelva el quinol. Con preferencia, el éster ciclohexanólico es acetato de metilciclohexilo, que puede usarse en cualquiera de sus formas isoméricas solas o mezcladas. Como hidrocarburo aromático se prefiere una mezcla de hidrocarburos aromáticos obtenida como fracción de petróleo con una gama de ebullición de 145-150 °C a unos 210 °C; esta fracción se expende con el nombre comercial de "Aromasol". El éster ciclohexanólico está presente con ventaja a 25 a 80 % v/v en la mezcla disolvente, y mejor a 50 % v/v. Se han sugerido otros sistemas disolventes para uso en un procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno; por ejemplo, una mezcla de uno o varios alquilnaftalenos, en particular dime-



5 tilnaftaleno, con diisobutilcarbinol, y otra de xileno, octanol y acetofenona. Tambien sirven como disolventes de quinona, en un sistema adecuado, compuestos de difenilo tales como metildifenilo, ditoliletano, difenilmetano y metildibencilo.

10 Algunos de los subproductos formados en el curso de un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno, no toman parte en el procedimiento, ni son regenerables a sus compuestos primarios útiles. Tales subproductos comprenden productos de degradación de la quinona empleada, aunque puede haber otros del disolvente. Esta pérdida de quinona pueden compensarse introduciendo más compuesto de ella en la solución de trabajo. Sin embargo, el aumento en la solución de trabajo de la concentración
15 total de sólidos hace mayor su densidad, y conviene mantener limitada esta elevación, reduciendo la cantidad de subproductos no regenerables de dicha solución. Tal cantidad se mantiene ventajosamente a menos de 250 g/l, particularmente a menos de 200 g/l, y mejor a menos de 150
20 g/l de la solución de trabajo, retirando los subproductos de parte al menos de ella, y devolviendo al ciclo el disolvente y la quinona.

25 Se han propuesto diversas técnicas para retirar de soluciones de trabajo tales subproductos no regenerables. Se puede concentrar la solución que contiene compuesto de quinona y subproductos no regenerables, y cristalizar la quinona. El disolvente que sobre se destila, y se desecha el residuo que contiene esos subproductos.



Como los cristales de quinona se forman en una solución concentrada de subproductos no regenerables, hay tendencia a contaminación de las quinonas recuperadas.

5 Alternativamente, se puede eliminar todo el sistema disolvente y redissolver el residuo en un disolvente elegido para el caso, en donde luego se cristaliza la quinona. Además de la tendencia a contaminar los cristales de quinona, el empleo de un segundo disolvente aumenta la complicación.

10 Otra técnica es retirar todo el sistema disolvente, redissolver el residuo en un disolvente elegido, hidrogenar por completo la quinona disuelta a quinol, y cristalizar éste. El uso de un segundo disolvente constituye asimismo una desventaja.

15 Otra técnica más es hidrogenar por completo la quinona en la solución de trabajo, y extractar el quinol resultante con álcali. Si el sistema disolvente empleado contiene un éster orgánico, el resultado de esta técnica será hidrólisis parcial del éster. Es posible reemplazar el sistema disolvente por otro no propenso a hidrólisis, pero también se complica así el procedimiento.

20 El invento presenta un procedimiento para recuperar un compuesto de quinona de una solución orgánica que lo contenga con subproductos no regenerables de un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno, como antes se ha definido; el cual comprende tratar la solución para transformar el compuesto de quinona que contiene por medio de intercambio iónico; poner la solución en contacto



con una resina macrorreticular intercambiadora de iones capaz de permutación iónica con esa forma de quinona; separar la resina de intercambio iónico que la contiene de la solución, y tratarla para recuperar de ella el compuesto de quinona.

Este procedimiento evita la necesidad de reemplazar el sistema disolvente usual de la solución de trabajo por otro más adecuado. Se pueden separar fácilmente de la resina subproductos no regenerables, y no contaminan la quinona recuperada, como cuando se practica una simple concentración seguida de cristalización.

La expresión "resina macrorreticular de intercambio iónico" se utiliza ampliamente para designar resinas intercambiadoras de iones con estructura física característica que contiene grandes poros discretos. Un procedimiento para producir esas resinas se expone en la patente británica nº 849.122. Por lo general, sus poros tienen un diámetro medio de al menos 100 angstroms; en las resinas comerciales este diámetro varía entre 1500 y 200 angstroms.

Las resinas de intercambio iónico del tipo gel no son útiles en este invento, porque se esponjan mucho al hidratarlas, y si entran luego en contacto con un disolvente orgánico, el shock osmótico resultante puede romper la estructura de la resina. En contraste, las resinas macrorreticulares de intercambio iónico no se hinchan ni contraen sensiblemente. Los materiales inorgánicos de intercambio iónico son catiónicos, y por ello



no sirven para recuperar quinol de una solución de trabajo.

En la práctica, se ha pensado en tratar la propia solución de trabajo que contiene quinona y subproductos no regenerables, para transformar la quinona en una forma intercambiadora iónica.

Un modo ventajoso de llevar a cabo el invento es hidrogenar la quinona a quinol y poner en contacto la solución de trabajo, todavía en su forma hidrogenada, con una resina macrorreticular aniónica intercambiadora de iones. Los iones negativos de quinóxido permutan fácilmente con la resina.

La solución de trabajo se reduce ventajosamente casi por completo, y se retira mejor del procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno después de hidrogenar y antes de oxidar. Luego se vuelve a hidrogenar hasta que no admita más hidrógeno. Si en el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno se emplea un catalizador de hidrogenación suspendido en la solución de trabajo, puede servir para seguir hidrogenando, aunque es mejor utilizar otro con ese fin. Se prefiere un catalizador de paladio o platino metálico sobre resina macrorreticular de intercambio iónico, con al menos 5 m². de superficie por gramo.

El presente procedimiento se practica con ventaja en sólo una parte de la solución de trabajo, sangrada continuamente, por ejemplo, del ciclo de producción de peróxido de hidrógeno. Como la solución de trabajo se



somete con preferencia a hidrogenación completa, según este invento, puede ser necesario introducir otra cantidad del componente que disuelve quinol no aromático en la parte de la solución de trabajo retirada para tratamiento, antes de terminar la hidrogenación, para evitar que el quinól cristalice. Una adición adecuada de ese componente varía de 15 % a 30 % en volumen de la solución de trabajo que ha de tratarse. No es imposible usar un disolvente de quinol distinto del contenido en la solución de trabajo, pero habría que separarlo del resto de la solución antes de volver a usarla en un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno.

En vista de la posible pérdida de quinona, si está presente durante el tratamiento según la invención, es preferible terminarlo después de hidrogenar y hasta que se separe la solución de subproductos no regenerables de la resina macrorreticular de intercambio iónico, en atmósfera inerte, para que no se oxide el quinol. Mantener esta atmósfera inerte constituye un factor importante para que la invención resulte eficaz. Una atmósfera inerte adecuada son el nitrógeno y el hidrógeno.

La resina macrorreticular aniónica de intercambio iónico puede ser fuertemente aniónica, mejor en la forma de hidroxilo, o débilmente aniónica mejor en la forma de base libre.

Un método particularmente ventajoso de poner en contacto la solución de trabajo con la resina es pasarla por un lecho fijo de resina, por ejemplo, una columna.



La velocidad de paso de la solución de trabajo por la columna debe ser tal que permita un total intercambio de iones. Para retirar de la resina indicios de solución con material no identificado, se lava la resina con disolvente, que puede ser una nueva cantidad del sistema disolvente para el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno, o del obtenido por destilación de la solución de subproductos no regenerables recuperada del lecho de resina macrorreticular interiónica, o disolvente nuevo de la solución de trabajo. El contacto y el lavado se efectúan en medio inerte.

El lecho de resina se puede regenerar para recuperar quinonas con una solución acuosa de amoníaco, con preferencia después de lavarlo primero con un disolvente orgánico hidrosoluble, y luego con agua. La quinona se recupera por oxidación del eluado con aire u oxígeno, y extrayéndola de la solución acuosa por métodos conocidos. Alternativamente, pueden utilizarse otros modos conocidos de regenerar la resina, por ejemplo, tratarla con KOH metanólica.

También se puede lavar el lecho de resina con un disolvente orgánico adecuado, como sistema disolvente nuevo o recuperado o disolvente simple nuevo de la solución de trabajo, haciendo pasar al mismo tiempo una corriente de aire u oxígeno por el lecho de resina. Ajustando la cantidad de disolvente, se puede obtener una concentración de quinonas adecuada para usarla en el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno.



Si la resina es fuertemente aniónica, después de recuperarla de la solución de quinonas resultante, es preferible transformarla al estado acuoso para regenerarla, lo cual se puede hacer por medio de una solución acuosa de NaOH. Luego se transforma al estado de disolvente orgánico, si ha de utilizarse de nuevo en el presente invento.

Una resina macrorreticular de intercambio iónico adecuada, fuertemente aniónica, es la conocida por el nombre registrado "Amberlyst A-27"; y otra débilmente aniónica, la de marca de fábrica "Amberlyst A-21".

La solución de subproductos no regenerables que se recupera del substrato de resina, y las lavaduras del lecho de disolvente orgánico, se destilan con preferencia; el residuo se desecha, y el disolvente recuperado se emplea para lavar el lecho de resina o para redissolver quinona recuperada conforme al invento o de otro modo.

El procedimiento conforme a este invento se realiza a una temperatura superior a la inicial de cristalización del quinol en la solución e inferior a la de disgregación de la resina. Se emplean con ventaja las de 10 a 70 °C y mejor de 15 a 50 °C.

El invento presenta además un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno, según queda definido, empleando al menos algo de quinona recuperada del modo descrito, y peróxido de hidrógeno producido así.

A continuación se ilustra el invento por medio de algunos ejemplos.



E J E M P L O 1

Una solución compuesta de una mezcla a 50 % v/v de Aromasol (nombre registrado) y Sextate (nombre registrado) con 10 g/l de etilantraquinol, se pasó bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente a través de una columna llena de Amberlyst A-21 (nombre registrado), resina macrorreticular de intercambio iónico en forma de base libre. Se lavó la resina, todavía en nitrógeno, con más mezcla disolvente, y se recuperó de la resina el quinol con un lavado de KOH metanólica. La resina había absorbido 68 % peso en peso del etilantraquinol.

E J E M P L O 2

Se redujo por completo solución de trabajo ya usada en un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno según se define en la anterior exposición. La solución reducida contenía un total de 100 g/l de etilantraquinol y tetrahydroetilantraquinol, y 90 g/l de subproductos no regenerables disueltos en una mezcla a 50 % v/v de Aromasol y Sextate. La solución reducida se diluyó a 1/10 de su concentración añadiendo más mezcla disolvente. Esta solución se filtró lentamente, en atmósfera de nitrógeno, a través de una columna de Amberlyst A-21, resina macrorreticular de intercambio iónico, a temperatura ambiente. Se separó la solución de trabajo de la resina, y ésta se lavó con metanol, todavía en atmósfera de nitrógeno. Después se lavó con agua, y seguidamente con una solución acuosa de amoníaco, para recuperar quinona. En el substrato de



resina se encontró retenido 77 % de quinol y tetrahidroquinol; 83 % de esta proporción se recuperó de la resina.

E J E M P L O 3
=====

5 Se redujo por completo la solución de trabajo usada en un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno como aquí se define. La solución reducida contenía un total de 99 g/litro de etilantraquinol y etiltetrahidroantraquinol, y 117 g/litro de subproductos no
10 degenerables, disueltos en una mezcla de Aromasol y Sextate al 50 % en volúmenes iguales; y se diluyó a 1/10 de su concentración añadiendo más mezcla disolvente. Esta solución se pasó lentamente, en atmósfera de hidrógeno, por una columna de Amberlyst A 21, resina macrorreticular de intercambio de iones a temperatura ambiente.
15 La solución de trabajo se separó de la resina, y ésta se lavó con metanol, también en atmósfera de nitrógeno. Luego se trató con solución acuosa de amoníaco, para recuperar quinona, y se lavó finalmente con metanol. El le-
20 cho de resina había retenido 77 % de etilantraquinol y etiltetrahidroantraquinol. De esta proporción se recuperó de la resina 70 % de un producto de pureza de 75 % expresado en etilantraquinol y tetrahidroetilantraquino-
na por 100 en peso de sólidos totales.

25
E J E M P L O 4
=====

Como el ejemplo 3, en lo esencial, excepto que la resina se lavó con aromasol y Sextate al 50 % en volú-



menes iguales. Luego se hizo pasar aire a través del lecho de resina durante una hora, para oxidar etilantraquinol y tetrahidroetilantraquinol a la forma de quinona.

5 La resina se lavó después con una mezcla de Aromasol y Sextato al 50 % volumen a volumen, para recuperar la quinona.

10 La resina había retenido 77 % de antraquinol y tetrahidroantraquinol. De esto, se recuperó de la resina 51 % de un producto de una pureza de 71 %, expresado en etilantraquinol y tetrahidroantraquinol por 100 en peso de sólidos totales.

N O T A
=====

15 Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

1. - Procedimiento para la recuperación de quinona de una solución de trabajo empleada en un proceso continuo para la producción de peróxido de hidrógeno que comprende uno o más compuestos de quinona adecuados disueltos en un sistema disolvente que comprende sendos componentes uno que disuelve quinol y otro que disuelve quinona, y la solución de trabajo con un contenido de subproductos no regenerables como resultado del empleo de la solución de trabajo, caracterizado por consistir en tratar la solución de trabajo de manera que transforma el compuesto de quinona que contiene en una forma capaz de intercambiar iones, poner en contacto la solución de trabajo que contiene el compuesto de quinona en forma



intercambiadora de iones, con una resina macrorreticular de intercambio iónico que tiene forma iónica la cual permite el intercambio iónico entre la forma de intercambio iónico del compuesto de quinona y la resina intercambiadora de iones, separar la resina intercambiadora de iones de la solución de trabajo y por último tratar la resina intercambiadora de iones de manera que recupere de ella compuesto de quinona.

2. - Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que el compuesto de quinona es un compuesto de antraquinona o de naftaquinona.

3. - Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado en que el compuesto de quinona es el 2 etil antraquinona o derivados hidrogenados del mismo en el núcleo.

4. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el sistema disolvente comprende un disolvente de hidrocarburo aromático en el cual es soluble la quinona y un éster ciclohexanol en el cual es soluble el quinol.

5. - Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que el disolvente de hidrocarburo aromático es una fracción de petróleo con un punto de ebullición comprendido en el intervalo de 145 a 210 °C y el éster ciclohexanol es el metil ciclohexil acetato.

6. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solución de trabajo a tratar contiene de 100 gr. a 200 gr.



por litro de subproductos no regenerables.

5 7. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solución de trabajo a tratar se retira de la mayor parte de la solución de trabajo y se hidrogena catalíticamente hasta que no admita más hidrógeno, además se añade antes de terminar la hidrogenación una cantidad de un componente que disuelve quinol.

10 8. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado en que el tratamiento de la solución de trabajo de manera que transforma el compuesto de quinona en una forma intercambiadora de iones es una hidrogenación y la resina macrorreticular de intercambio iónico está en una forma aniónica.

15 9. - Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado en que la resina intercambiadora de iones está en forma de hidroxil o de base libre.

20 10. - Procedimiento, según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado en que el proceso se lleva a cabo bajo una atmósfera no oxidante después de la hidrogenación y hasta la separación de la resina intercambiadora de iones de la solución de trabajo.

25 11. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado en que el tratamiento con la resina macrorreticular intercambiadora de iones se efectúa entre 10 y 70 °C.

12. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el

378152



tratamiento de la resina macrorreticular intercambiadora de iones para recuperar quinona de ella comprende lavar la resina con un disolvente orgánico adecuado mientras pasa a través del disolvente una corriente de aire o de oxígeno.

13. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el tratamiento de la resina macrorreticular de intercambio iónico para recuperar quinona de ella comprende tratar la resina con solución acuosa de amoníaco, separar dicha solución acuosa de amoníaco de la resina, tratar el amoníaco acuoso con aire u oxígeno y extraer la quinona por medio de un disolvente orgánico adecuado.

14. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el tratamiento de la resina macrorreticular intercambiadora de iones para recuperar quinona de ella comprende tratar la resina con un lavado de hidróxido de potasio metanólico.

15. - Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la solución de trabajo se pone en contacto pasando a través del lecho de resina macrorreticular de intercambio iónico a una velocidad de 5 a 60 volúmenes de lecho por hora.

16. - Procedimiento para la recuperación de quinona de una solución de trabajo empleada en un proceso continuo para la producción de peróxido de hidrógeno.

Esta memoria cons-

378152



ta de diecisiete páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 17 de marzo de 1970.

P. A.