

P. 45.532

PL-EL (9206 A0)
P19 45 750.2

382830

CLASIFICACION TECNICA
CLASE CO1
SUBCLASE B

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS
ROESSLER

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main)
República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PEROXIDO DE HIDRO
GENO"

(Clase Internacional CO1b)

15.9.70

- 1 -

382830



El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno de acuerdo con el llamado procedimiento de la antraquinona con utilización de una nueva mezcla de disolventes en la solución de trabajo - que contiene el vehículo de reacción. Habitualmente, en el procedimiento citado se disuelve en primer lugar un derivado de quinona, el vehículo de reacción, en un disolvente, y se hidrogena la "solución de trabajo" así obtenida a continuación en presencia de un catalizador, hasta que aproximadamente 50% de la quinona haya sido transformada en la correspondiente hidroquinona. En la etapa de oxidación se trata la solución de hidroquinona con un gas que contiene oxígeno, formándose de nuevo la quinona y resultando al mismo tiempo peróxido de hidrógeno el cual es separado por lavado con agua desde la fase orgánica (solución de trabajo). Mientras que la solución de trabajo es devuelta a la etapa de hidrogenación, con lo cual el ciclo está cerrado y puede comenzar a transcurrir de nuevo, el producto de extracción acuoso (designado como agua oxigenada bruta) resulta en una concentración de aproximadamente 15 a 35% en peso, y en los procesos que se han conocido está impurificado la mayor parte de las veces con porciones orgánicas de modo tan intenso (contenidos de C de 100 a 800 mg de C/litro), que debe ser tratado ulteriormente y eventualmente concentrado, antes de que sea apropiado para ulteriores reacciones o pueda pasar al comercio. Tanto el tratamiento del agua oxigenada bruta para formar un producto comercial muy concentrado de buena calidad como también el mantenimiento de la pureza de la solución de trabajo, con lo que está íntimamente ligada la calidad del agua oxigenada bruta - tal como se mostrará más tarde -, provocan en el pro-

15.9.70



cedimiento cíclico gastos cuyos costos incidan en el cálculo del precio de fabricación total de H_2O_2 con un porcentaje superior al 25%.

5 Por esta razón, se han efectuado numerosas propuestas de procedimiento para mejorar la calidad del H_2O_2 , para evitar una degradación de la solución de trabajo o para mantener la pureza de la solución de trabajo. Las propuestas de procedimiento efectuadas para ello en la bibliografía de patentes pueden dividirse en tres grupos, según
10 las metas establecidas.

En el primer grupo están reunidos los procedimientos que proponen llevar al agua oxigenada bruta resultante en la etapa de extracción, mediante las más diversas medidas, a un elevado grado de pureza y a una concentración usual en el comercio. Ejemplo de tales medidas son:
15 Purificación de H_2O_2 con polietileno (patente alemana federal 1.047.755).
Purificación de H_2O_2 con intercambiadores de aniones (patente británica 924.625)
20 Purificación de H_2O_2 con carbón activo (DAS 1.096.882)
Purificación de H_2O_2 con ceras (DAS 1.108.191)
Purificación de H_2O_2 y concentración por destilación (muchas patentes)

25 A pesar de las numerosas propuestas, hasta ahora no se ha hecho posible poder llegar, con un gasto económicamente soportable, a un agua oxigenada diluída con elevada pureza o a un destilado de H_2O_2 con un pequeño contenido de carbono.

30 En el segundo grupo están comprendidos los procedimientos que proponen emplear en el ciclo los componen-

382830



tes de solución de trabajo que no solamente permanecen es-
tables al conducir en ciclo la solución de trabajo durante
años bajo las condiciones de reacción del proceso, sino que
también tienen una solubilidad en agua o en peróxido de hi-
5 drógeno tan pequeña que con ellos se garantiza la produc-
ción de un agua oxigenada bruta muy valiosa cualitativamen-
te. Sin embargo, las soluciones de trabajo empleadas técni-
camente en instalaciones de producción, de las cuales se
recopila en la tabla número 1 una selección , satisfacen
10 las exigencias planteadas para ellas de modo insuficiente
o por el contrario no tan completamente que no fuesen de-
seables mejoras adicionales en el sentido de la meta ante-
rior.

15

Tabla número 1.

Composición de soluciones de trabajo

Nº	Patente alemana O DAS	Vehículo de reacción	Composición en el disolvente		mg de C/l en H ₂ O bruta a 25%
		% en volumen de quinona	% en volumen de disolvente de quinona		
1	1.261.838	Etilantraquinona	75 polialcohol benceno	25 trioctil fosfato	68
2	1.112.051	Amilantraquinona	50 ter-butyl-tolueno	50-diisobutil carbi nol	171
3	953.790	Etilantraquinona	50 trimetil-benceno	50 metilciclo-hexanolacetato	285
4	888.840	Ter-butylantraquinona	40 metil naftaleno	60 diisobutil carbi nol	205

382830

18 SEP



382830



Tal como se desprende de las mediciones, cuyos resultados tambien fueron incluidos en la Tabla 1, las soluciones de trabajo de "nueva aportación" empleadas en el ciclo provocan después de aproximadamente 20 ciclos, en el
5 agua oxigenada bruta producida, el llamado índice de carbono fundamental, que se explica a partir de la solubilidad de los componentes individuales en el agua oxigenada bruta. La magnitud del índice de carbono fundamental es entre
10 otras cosas una medida para la aptitud de una solución de trabajo para ser utilizada, y apunta ya a las dificultades que se pueden esperar en el tratamiento del producto bruto de H_2O_2 .

Durante la continua conducción en ciclo de la solución de trabajo aumenta continuamente la cantidad de las
15 impurezas carbonosas en el agua oxigenada bruta y se llega entonces al llamado contenido de carbono global, cuyo valor en el caso de larga conducción en ciclo puede ser hasta 4 veces mayor que el índice de carbono fundamental. El fenómeno se debe al hecho de que a partir de los componentes
20 individuales de la solución de trabajo resultan productos de degradación que tienen una elevada solubilidad en el agua oxigenada bruta. La degradación se completa por ejemplo en la etapa de oxidación del procedimiento cíclico, donde los componentes de la solución de trabajo están sometidos a un tratamiento continuo con gases con una mezcla
25 de gases que contiene oxígeno, a temperatura elevada. Esta afirmación sirve para todos los disolventes de quinona hasta ahora conocidos, que son apropiados para un empleo técnico. Así, a partir de los disolventes de quinona citados
30 en la Tabla número 1 resultan en el ciclo los siguientes



productos de oxidación.

Ter-butiltolueno → ácido ter-butylbenzoico
Metilnaftaleno → naftol
Alcoholbencenos → ácidos benzoicos alcoholados

5 En el caso de los disolventes de hidroquinona,
entre los que se cuentan especialmente alcoholes y ésteres,
resulta con una conducción continua en ciclo de la solución
de trabajo, un cuadro similar: los alcoholes son degradados
por oxidación y los ésteres son saponificados y después de
10 esto degradados adicionalmente. Entre los ésteres, los ésteres
de ácido fosfórico y de ácido fosfónico constituyen
una excepción dado que son relativamente bien estables
frente a la saponificación.

15 Los productos de degradación de la solución de
trabajo no solamente influyen desventajosamente sobre la
calidad del peróxido de hidrógeno producido, sino que en
casi todas las etapas del procedimiento provocan perturba-
ciones o pérdidas de rendimiento indeseables, disminuyendo
por ejemplo las productividades de los catalizadores y
20 agentes de regeneración empleados en el ciclo o influyendo
negativamente sobre propiedades importantes de la solución
de trabajo (viscosidad, tensión superficial, tensioactivi-
dad, densidad, coeficiente de reparto, etc.)

25 Con las propuestas de procedimiento incluídas en
el tercer grupo se intenta por lo tanto mantener a la solu-
ción de trabajo en el estado de pureza original y eliminar
los productos de degradación de modo continuo, por ejemplo
por

30 lavados adicionales con agua de la solución de trabajo
lavados con álcalis de la solución de trabajo

382830



tratamiento de la solución de trabajo, ó
el empleo de agentes de adsorción.

Sin embargo todos los procedimientos conocidos de los grupos 1 a 3 no proporcionaron hasta ahora en todos los casos resultados satisfactorios, sobre todo en comparación con el elevado gasto técnico y económico en el tratamiento del producto bruto de H_2O_2 para formar un producto comercial muy concentrado.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se puede preparar un agua oxigenada bruta pobre en carbono, que conserva el pequeño índice de carbono inicial incluso con una larga conducción en ciclo de la solución de trabajo y que puede ser tratada adicionalmente sin gran gasto para formar un producto comercial de H_2O_2 muy concentrado, si la mezcla de disolventes para el vehículo de reacción consta de 5 a 95% de ter-butilbenceno y contiene preferiblemente al menos 20% de ter-butilbenceno. Resulta una ventajosa combinación de disolventes si en calidad de disolvente de quinona se emplea ter-butilbenceno y en calidad de disolvente de hidroquinona se emplean ésteres de ácido fosfórico o de ácido fosfónico. Los disolventes citados constituyen la combinación más favorable para la preparación de la solución de trabajo - que contiene el vehículo de reacción -, pero también en las instalaciones existentes se logran mejoras considerables si se añade ter-butilbenceno o la combinación de disolventes de acuerdo con el invento a las soluciones de trabajo hasta ahora conocidas.

Una solución de trabajo que contiene el disolvente de acuerdo con el invento hace posible hacer realidad las condiciones precedentemente descritas que en otro caso

382830



sólo se pueden alcanzar de modo muy complicado y en forma económicamente costosa mediante las propuestas de procedimiento de los grupos 1 a 3.

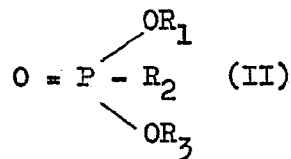
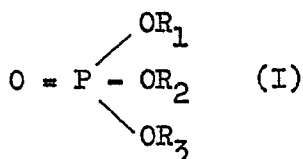
5 Con la combinación de acuerdo con el invento se hace posible la preparación de un producto bruto de H_2O_2 con elevada concentración y elevada pureza, sin que entren en utilización medidas de purificación especiales, tal como se indican en la página 2 (primer grupo).

10 La combinación de disolventes de acuerdo con el invento es ampliamente estable bajo las condiciones del ciclo, de modo que la formación de productos de degradación disminuye hasta valores muy pequeños; de este modo se conserva la eficacia de los catalizadores y agentes de regeneración empleados en el ciclo durante un tiempo más prolongado que hasta ahora y los datos característicos físicos de la solución de trabajo se modifican solo de modo insignificante. Finalmente, permanece también inalterada la calidad del peróxido de hidrógeno producido, de modo que se puede renunciar total - o ampliamente a una utilización de las medidas de procedimiento conocidas y recopiladas en los grupos 2 y 3.

15 El ter-butylbenceno, utilizado como disolvente de la quinona de acuerdo con el invento, es un producto de partida fácilmente accesible en la técnica y no es atacado en el ciclo - incluso bajo condiciones de reacción extremas -. Esta afirmación fué confirmada por los resultados de los ensayos recopilados en el Ejemplo 1.

25 También los ésteres de ácido fosfórico (I) y los ésteres de ácido fosfónico (II) con la siguiente constitución

382830



se han hecho hoy día productos fácilmente accesibles en la
 5 técnica. Son apropiados ésteres en los que R_1 , R_2 y R_3 sig-
 nifican grupos alcohilo o arilo. Se prefieren ésteres con
 radicales alifáticos, en los que el número total de átomos
 de carbono en las cadenas ($\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$) se encuentra entre
 12 y 27. En el caso de índices de carbono totales por deba-
 10 jo de 12, la solubilidad del compuesto en agua se hace de-
 masiado grande, con lo cual empeora el coeficiente de repar-
 to, y por el contrario con índices de carbono totales por
 encima de 27 aumentan la densidad y la viscosidad de los és-
 teres de tal modo que estos son menos apropiados para un em-
 15 pleo en el procedimiento de la antraquinona. Se prefieren
 especialmente radicales alifáticos, que son de cadena rec-
 ta o contienen grupos ter-butilo.

La proporción de mezcla de ter-butilbenceno/és-
 teres de ácido fosfórico o de ácido fosfónico puede osci-
 20 lar dentro de límites relativamente amplios, si los compo-
 nentes citados constituyen el único disolvente en la solu-
 ción de trabajo. Entonces, la porción de disolvente de hi-
 droquinona (ésteres de ácido fosfórico o de ácido fosfóni-
 co) puede ascender a 5-40% en volumen y la porción de di-
 25 solvente de quinona (terbutilbenceno) puede ascender a 60-
 95% en volumen en la mezcla de disolventes. El ajuste exac-
 to de la proporción de mezcla se rige en primer lugar se-
 gún la capacidad deseada de la solución de trabajo y de la
 concentración deseada del producto bruto de H_2O_2 . Se pre-
 30 fieren mezclas de disolventes en las que la porción de di-



solvente de quinona asciende a 70-85% en volumen y la porción de disolvente de hidroquinona asciende a 15-30% en volumen.

5 Con soluciones de trabajo, que contienen la mezcla de disolventes de acuerdo con el invento, no solamente se pueden producir elevadas concentraciones de H_2O_2 en el producto bruto de H_2O_2 , tal como se describió en la solicitud de patente alemana "Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno (D) del", sino que también se producen calidades de H_2O_2 muy concentradas, que son equivalentes a los destilados de H_2O_2 usuales en el comercio, gravados con un elevado gasto técnico y económico para el tratamiento. La calidad de los productos de H_2O_2 obtenidos de acuerdo con el invento permanece casi inalterada incluso en el caso de conducir en ciclo durante largo tiempo la solución de trabajo.

Como vehículos de reacción para la solución de trabajo de acuerdo con el invento son apropiados todos los derivados de quinona que se han conocido hasta ahora.

20 Ejemplo 1. En un aparato de tratamiento con gas - equipado con una frita para tratamiento con gas y con un refrigerador de reflujo intenso - se trataron con gas en cada caso 1 litro de los diferentes disolventes de quinona con 8 litros de O_2 /hora, a una temperatura de $140^\circ C$. Durante el ensayo se tomaron muestras cada hora y se ensayó la estabilidad frente a la oxidación, entre otras cosas por medición del contenido alcanzado de peróxido. Después de la terminación del ensayo se determinó la elevación de la densidad del disolvente provocada por el ataque con O_2 . Los valores determinados se desprenden de la siguiente tabla

382830

18



número 2.

Tabla número 2 Estabilidad frente a la oxidación de diferentes disolventes de quinona

5	Disolvente de quinona	Contenido de peróxido máximamente alcanzable	Densidad del disolvente de quinona D_{4}^{20}	
			Antes del tratamiento	Después del tratamiento
	Metilnaftaleno núm. 4 en la tabla 1	Después de 1,5 horas 0,9%	0,992	Después de 20 horas, 0,996
10	Polialcoholbenceno núm. 1 en la tabla 1	Después de 4 horas 5,5% (+)	0,885	Después de 4 horas, 0,903
	Ter-butiltolueno núm. 2 en la tabla 1	Después de 48 horas 1,5%	0,860	Después de 48 horas, 0,871
15	Trimetilbenceno número 3 en la tabla 1	Después de 9 horas 8,5%	0,876	Después de 9 horas, 0,896
	Ter-butilbenceno	Después de 48 horas 0,0%	0,867	Después de 48 horas, 0,867

(+) pero con 10% de ácido ter-butilbenzoico.

20 De la tabla número 2 se desprende la superioridad del disolvente de quinona de acuerdo con el invento, ter-butilbenceno, en comparación con los disolventes de quinona técnicamente usuales, en lo que se refiere a la estabilidad frente a la oxidación.

25 Ejemplo 2. Se preparó una solución de trabajo, en la cual el disolvente consistía en 80% en volumen de ter-butilbenceno y 20% en volumen de trietilhexilfosfato. En 1 litro de este disolvente se habían disuelto cada vez
30 50 g de 2-etilantraquinona y 50 g de 2-etiltetrahidro-antraquinona. En el caso de una conducción en ciclo de la solu-



ción de trabajo se obtuvo en la etapa de extracción del procedimiento un agua oxigenada bruta que tenía en promedio un contenido de H_2O_2 de 42% en peso. Durante las primeras semanas del ensayo, el contenido de carbono en este producto bruto era de 75 mg de carbono/litro, después aumentó gradualmente hasta un valor de 90 mg de carbono/litro y mantuvo este valor - incluso en el caso de conducir en ciclo la solución de trabajo durante meses -. Por expulsión del agua de acuerdo con la solicitud de patente P ("Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno" (E) 9.9.1969), se llevó al producto bruto de H_2O_2 hasta una concentración de 60% en peso, en la que los contenidos de carbono se encontraban en valores de alrededor de 100 mg de carbono/litro. En el caso de la conducción continua en ciclo de esta solución de trabajo, mejoraron los tiempos de duración de vida de los catalizadores de hidrogenación de Pd empleados en aproximadamente 55%, mientras que el consumo del óxido de aluminio empleado para fines de regeneración disminuyó aproximadamente en la mitad. Como referencia para las duraciones de vida y el consumo de Al_2O_3 , se escogió la mejor de las soluciones de trabajo citadas en la tabla 1 (disolvente de quinona: poli-alcoholbenceno).

Ejemplo 3. Se preparó una solución de trabajo, en la que el disolvente consistía en 85% en volumen de ter-butilbenceno y en 15% en volumen de tri-n-amilfosfato. En 1 litro de este disolvente se habían disuelto cada vez 27 g de 2-etilantraquinona y 63 g de 2-etiltetrahidroantraquinona. En la conducción en ciclo de la solución de trabajo se obtuvo en la etapa de extracción del procedimiento un agua oxigenada bruta al 27% con un contenido de

382830



5 carbono de 52 mg/litro. El contenido de carbono después de conducción en ciclo durante 3 meses, subió hasta 75 mg/litro y luego permaneció constante. Las duraciones de vida de los catalizadores de hidrogenación y del agente de regeneración fueron las mismas que en el Ejemplo 2.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 10 de Septiembre de 1.969, bajo el Nº P19 45 750.2, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15 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:

20 1. Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno según el procedimiento de la antraquinona en el cual un derivado de quinona en calidad de vehículo de reacción es hidrogenado y oxidado alternativamente, caracterizado porque la mezcla de disolventes para el vehículo de reacción consiste en 5 a 95% de ter-butilbenceno.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente para el vehículo de reacción contiene al menos 20% de ter-butilbenceno.

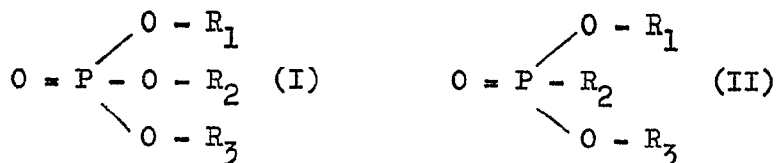
30 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en calidad de disolvente se utiliza ter-butilbenceno en mezcla con ésteres de ácido fosfóri

15.9.70

ref.



co (I) y/o ésteres de ácido fosfónico (II) con la siguiente constitución:



5

en las que los grupos R significan grupos arilo o alcoholo, y en el caso de estos últimos el número de átomos de carbono de la suma de $\text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ se encuentra entre 12 y 27.

10

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la mezcla de disolventes el terbutilbenceno está contenido en cantidad de 60 a 95% en volumen - especialmente de 70 a 85% en volumen - y los ésteres de ácido fosfórico están contenidos en cantidad de 5 a 40% en volumen - especialmente de 15 a 30% en volumen -.

15

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los ésteres de ácido fosfórico consisten en tri-n-amilfosfato, tri-n-hexilfosfato, tri-n-heptilfosfato, o en mezcla de los compuestos citados.

20

6. Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno.

25

30

15.9.70

/Lj.

382830

18 SEP 1970



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

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

18 SEP. 1970

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

10

15

20

25

30

JQ

15.9.70

ing.