

P. 45.564.-  
PL-El (9210 AO)

CLASE	_____
CLASIFICACION	_____
CLASE	<u>C. 01</u>
SUBCLASE	<u>B</u>

31 AGO



**Memoria descriptiva**

**383264**

**383264**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

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

entidad / ~~nacionalidad~~ alemana

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PEROXIDO DE  
HIDROGENO POBRE EN CARBONO" (Clase Internacional  
C01b)

24.8.70



El presente invento, concierne a un procedimiento para la preparación de un peróxido de hidrógeno, muy concentrado, pobre en carbono, de acuerdo con el denominado procedimiento de la antraquinona (procedimiento A0).

5 Tal como es sabido, en el procedimiento citado, un derivado de antraquinona, el vehículo de reacción, es disuelto en un disolvente y la solución de trabajo obtenida de este modo es hidrogenada entonces en presencia de un catalizador hasta que aproximadamente 50% de la quinona ha sido transformada en la correspondiente hidroquinona. En la siguiente 10 etapa del procedimiento (etapa de oxidación) la solución de hidroquinona es tratada con un gas que contiene oxígeno, formándose de vuelta la quinona, mientras que al mismo tiempo resulta peróxido de hidrógeno, que es separado por lavado con agua desde la fase orgánica en la siguiente etapa 15 del procedimiento (etapa de extracción), y entonces está presente en forma de la denominada agua oxigenada bruta en una concentración la mayor parte de las veces de aproximadamente 15 a 30% en peso. Mientras que la solución de 20 trabajo es devuelta a la etapa de hidrogenación, con lo cual el ciclo está cerrado y puede comenzar de nuevo, el agua oxigenada bruta es sometida la mayor parte de los casos a una purificación y eventualmente es llevada a mayor concentración, antes de ser tratada ulteriormente o pasar 25 al comercio.

La mayor parte de las veces, en los productos comerciales hoy día usuales el peróxido de hidrógeno está presente en una concentración de 50 a 70% en peso. Estos productos comerciales consisten exclusivamente en destilados 30 de peróxido de hidrógeno, que están impurificados más o

31 AGO



menos intensamente con sustancias orgánicas procedentes del proceso cíclico AO. Al contenido de impurezas orgánicas en el producto destilado corresponde el índice de carbono determinado analíticamente, que en los productos comerciales al 50 hasta 70% oscila dentro de los límites de aproximadamente 80 a 500 mg de C/litro de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

La preparación de la calidad comercial descrita tiene lugar, en todos los procesos llevados a cabo a escala técnica en este momento, casi de igual modo según un principio de procedimiento que está representado esquemáticamente en la figura número 1.

El agua oxigenada bruta aproximadamente al 15 hasta 30%, que sale de la columna de extracción 11, es tratada ulteriormente en un aparato 12 conectado en serie a continuación, por ejemplo por lavado con disolventes orgánicos o por purificación con agentes adsorbentes y fluye entonces a un evaporador de circulación 13, 14, en el cual se mantiene una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 60 a 70%, y allí es evaporada. Véase para ello la curva de equilibrio de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el vapor, en G. Scatghard y otros, J. Am. Chem. Soc. 74, 3.715.(1.952). Con el fin de evitar un enriquecimiento con las impurezas orgánicas no volátiles, se retira por 17 desde el evaporador de circulación, por razones de seguridad, continuamente una pequeña cantidad de líquido (aproximadamente 3 a 10% referido a la cantidad total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

La mezcla de H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O evaporada en 13,14 es fraccionada en la columna 15- provista con un re-hervidor 16 - resultando agua en la parte superior de la columna 19 y en la parte inferior de la columna 18 un H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aproximadamente al 60-70% (calidad comercial usual con un contenido

31 AGO 1970



de carbono de 80-500 mg de C litro). En el tipo especificado de tratamiento técnico usual de  $H_2O_2$  por destilación, ocurre en general que productos brutos de  $H_2O_2$  ricos en carbono proporcionan destilados de  $H_2O_2$  ricos en carbono. 5 Las calidades de  $H_2O_2$  pobres en carbono podían obtenerse hasta ahora solo con medidas económicamente costosas, tales como por ejemplo una destilación doble.

Como productos pobres en carbono se deben entender en este caso aquellas calidades cuyos contenidos de carbono en los destilados muy concentrados se encuentran por debajo de 80 mg de C/litro y especialmente por debajo de 50 mg/litro. Con índices de carbono tan bajos la calidad de  $H_2O_2$  se designa frecuentemente también como "prácticamente libre de carbono", dado que uno se encuentra entonces en un margen de carbono, con el cual ya no se puede comprobar con los métodos de determinación rápida usuales, por ejemplo en aparatos automáticos de valoración culombimétrica, si el contenido de carbono procede de impurezas orgánicas o de  $CO_2$  disuelta (procedente del aire). En los Estados Unidos de América se designan los productos de  $H_2O_2$  pobres en carbono como "calidad para alimentos", cuando el contenido de carbono en un producto al 30% se encuentra por debajo de 20 mg de C/litro.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que se llega a un producto de  $H_2O_2$  pobre en carbono muy concentrado, que puede ser diluído para formar una "calidad para alimentos", por una única destilación, si como producto de partida para la destilación se emplea un producto primeramente concentrado por expulsión de agua. En el proceso de la expulsión de agua que ahorra energía -

383264

3 AGO. 1970



- en comparación con una destilación total - se elimina además del agua expulsada al mismo tiempo también la cantidad principal de las impurezas orgánicas volátiles desde el producto de partida para la destilación. Las impurezas orgánicas volátiles ya eliminadas de antemano no pueden por lo tanto impurificar ya al destilado de  $H_2O_2$  durante la subsiguiente destilación, mientras que las impurezas orgánicas no volátiles son extraídas de modo hermético por 17, durante la destilación, desde el evaporador de circulación 13, 14 (figura 1).

La etapa de procedimiento descrita de acuerdo con el invento es importante principalmente cuando el producto bruto de extracción tiene una concentración de  $H_2O_2$  más baja (por ejemplo de 15 a 20% en peso) que la concentración de  $H_2O_2$  generalmente usual en el producto de alimentación a la destilación (20 a 30% en peso).

Sin embargo, el presente invención es especialmente importante para un modo de trabajo que es objeto de la solicitud de Patente 382.831 "procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno".

En este procedimiento, se prepara en primer lugar, en la etapa de extracción, un producto bruto de  $H_2O_2$  lo más concentrado que sea posible, prefiriéndose concentraciones que se encuentran por encima de 40% en peso de  $H_2O_2$ . El producto bruto de extracción así obtenido es concentrado entonces adicionalmente por expulsión de agua - a concentraciones por encima de 45%, preferiblemente a 55 - 75% de  $H_2O_2$  - , eliminándose, mediante la expulsión de agua, al mismo tiempo también la cantidad principal de los compuestos orgánicos volátiles desde el concentrado de

24.8.70

- 5 - 383264

31 AGO



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Estos concentrados de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pueden ser empleados entonces bien directamente para la destilación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o bien pueden ser diluídos primero con agua y luego destilados. Una destilación directa de productos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muy con-  
5 centrados es posible, por razones de seguridad, solamente cuando se cumplen condiciones especiales en cuanto a los aparatos (por ejemplo la realización de la destilación en evaporadores de película vertical). De modo técnicamente  
10 sencillo y sin peligro se realiza la preparación de calidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pobres en carbono, si a los concentrados de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obtenidos por expulsión de agua se les diluye primero con agua hasta contenidos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 20 a 30% y se destila el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluído. En comparación con los modos de tra-  
15 bajo conocidos resultan entonces dos ventajas esenciales.

1) Puede ser mantenida más pequeña la porción rica en carbono retirada del evaporador de circulación,

2) El destilado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> retirado por la parte interior de la columna de fraccionamiento es pobre en carbono.  
20

Sobre la pobreza en carbono del destilado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se base finalmente también otra forma de realización del invento. En efecto, se ha mostrado que se puede llevar sin peligro a una concentración mayor de 60% en peso - pre-  
25 feriblemente a una concentración entre 70 y 90% - al concentrado de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que resulta en la parte inferior de la columna de fraccionamiento, intercalando un re-hervidor. Tal concentración ulterior, a causa de los índices de carbono demasiado elevados del producto de colas de la colum-  
30 na de fraccionamiento, eran posibles hasta ahora solo co-

31 AGO



riendo considerables riesgos en cuanto a la seguridad.

En la realización práctica del procedimiento del invento se trabaja ventajosamente en vacio en la porción de destilación. Esta parte del invento es explicada de modo más preciso con ayuda de la figura número 2: En la columna de extracción 21 se prepara un  $H_2O_2$  de mas de 40%, el cual es lavado eventualmente, en otra columna 22, con disolventes orgánicos. En una columna 24 provista con un calentador 23, el producto de extracción de más de 40% es llevado, por expulsión de agua, hasta concentraciones de  $H_2O_2$  de 45%, preferiblemente de 55 a 75%. Mientras que en el producto de cabezas 25 de la columna se encuentra "carbono volátil", el producto de colas de  $H_2O_2$  recogido en un recipiente de reserva 26 contiene predominantemente "carbono no volátil". Este producto se corresponde cualitativamente con los productos comerciales usuales preparados por destilación, pero, a diferencia de estos, ha sido producido mediante un proceso que ahorra energía y está ampliamente exentos de compuestos de carbono volátiles.

Para la preparación de una calidad de  $H_2O_2$  prácticamente libre de carbono, el concentrado de 26 es diluido en 27 con agua y, para la destilación en vacio, es añadido dosificadamente al evaporador de circulación 28, 29 en el que se mantiene una concentración de  $H_2O_2$  de 50 a 75%. Durante la destilación en vacio, una pequeña parte de la fracción de colas rica en carbono es retirada continuamente por 30 desde el evaporador de circulación. En la columna de fraccionamiento 32 provista con un re-herbidor 31, es separada la mezcla de  $H_2O/H_2O_2$  evaporada.

24.8.70

- 7 -

383264

31 AGO. 1970



Tanto en el producto de cabezas 33 como también en el producto de colas 34 resultan en este caso condensados pobres en carbono. Mientras que el producto de cabezas 33 - agua - es eventualmente utilizado de nuevo, de modo total o parcial, en 26, para la dilución del  $H_2O_2$ , el condensado de  $H_2O_2$  retirado por 34 constituye un producto muy valioso, que se corresponde cualitativamente con un producto que hasta ahora solo se podía obtener mediante una destilación doble. En el tipo de destilación especificado, la concentración de  $H_2O_2$  en el condensado 34 corresponde aproximadamente a la concentración de  $H_2O_2$  en el evaporador de circulación 28, 29. A causa de la elevada pureza del condensado 34 se tiene, sin embargo, la posibilidad de ajustar su contenido de  $H_2O_2$  sin peligro, mediante ajuste adecuado del re-hervidor 31 a un valor más elevado, es decir a valores por encima de 75% en peso, hasta de aproximadamente 90% en peso.

El procedimiento de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo con todas las calidades de  $H_2O_2$  que eran preparadas con las soluciones de trabajo propuestas hasta ahora en el procedimiento de la antraquinona. Pueden influir perturbadoramente solamente aquellos componentes de la solución de trabajo que en el circuito del procedimiento de la antraquinona forman por reacciones de degradación (saponificación) cantidades grandes de ácido acético; así, algunas soluciones de trabajo contienen, en calidad de disolvente de la hidroquinona, ciclohexanol acetato de metilo, que no es muy estable frente a la saponificación en el circuito, de manera que el producto de extracción de  $H_2O_2$  está impurificado con ácido acético. No obstante, incluso con tales soluciones de trabajo, el procedimiento de acuerdo con el invento conduce a considerables mejoras en la calidad del  $H_2O_2$ .

31 AGO.



Las operaciones del procedimiento de acuerdo con el invento, designadas por concentración y destilación deberán ser llevadas a cabo preferiblemente a presión reducida - especialmente entre 50 y 90 Torr. En ambas operaciones, el producto acabado puede ser estabilizado inmediatamente en la columna.

El procedimiento de acuerdo con el invento es explicado con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1. Con una solución de trabajo, que consiste en 2-etilantraquinona y su tetrahidro-derivado (vehículo de reacción), bencina de compuestos aromáticos en el margen de ebullición de 180-205°C (disolvente de la quinona) y fosfato de trioctilo (disolvente de la hidroquinona), se formó, en el circuito del procedimiento de la antraquinona, peróxido de hidrógeno, cuya concentración en la solución de trabajo era de 1% en peso. En la etapa de extracción del proceso cíclico, la solución de trabajo fué extraída por lavado con agua, de manera que el contenido de  $H_2O_2$  en la fase acuosa era de 49% en peso. El índice de carbono en el producto de extracción al 49% era de 182 mg de C/litro y, después de un lavado con bencina de compuestos aromáticos (disolvente de la quinona procedente del proceso cíclico), disminuyó a 153 mg de C/litro. El producto de extracción lavado ulteriormente fué llevado, por expulsión de agua en vacío (70 Torr), a una concentración de 70% en peso de  $H_2O_2$ . En el concentrado al 70%, el contenido de carbono era de 155 mg de C/litro. El concentrado de 70% fué utilizado como producto de partida para ensayos de destilación, que son descritos en los ejemplos 2 hasta 4.

24.8.70

- 9 -

383264

31 AGO



Ejemplo 2 . El concentrado al 70% descrito en el ejemplo 1 fué alimentado a un evaporador de película vertical NW 25 calentado con vapor de agua, de 2 m de longitud. La calefacción fué ajustada de tal manera que aproximadamente 5 15 a 20% de la cantidad alimentada fué retirada en forma líquida de la parte inferior del evaporador de película vertical, mientras que el resto (80 - 85%) fué evaporado. El vapor de  $H_2O/H_2O_2$  fué conducido a través de un colector de gotitas y fué separado en una columna de fraccionamiento 10 conectada a continuación. El producto retirado por la parte inferior de la columna de fraccionamiento tenía un contenido de  $H_2O_2$  de 89% en peso y dió un índice de carbono de 88 mg de C/litro.

Ejemplo 3. El concentrado al 70% descrito en el ejemplo 1 fué diluido, en un aparato según la figura número 2, 15 primero, con agua, hasta una concentración de 25% en peso de  $H_2O_2$ . El  $H_2O_2$  al 25% (380 litros/hora) fué añadido dosificadamente a un separador de circulación de V4A 28, que tenía una superficie de calefacción de aproximadamente 20  $4 m^2$  y era calentado con vapor de agua (a 1,2 atmósferas manométricas). Desde el circuito del evaporador 28,29 se retiró una cantidad de 9 litros por hora de un concentrado de  $H_2O_2$  al 70% fuertemente impurificado. La mezcla evaporada de  $H_2O/H_2O_2$  fué separada en una columna de fraccionamiento 25 32-rellena con anillos Raschig -, añadiéndose por la parte superior de la columna, dosificadamente, una solución de estabilizador (estannato de sodio). Por la parte inferior de la columna 32 se retiraron aproximadamente 108 litros por hora de un peróxido de hidrógeno al 30 70% (contenido medio de carbono 34 mg de C/litro).



Ejemplo 4. Se repitió el ejemplo 3, con la diferencia de que el re-hervidor 31 que se encontraba en la parte inferior de la columna de fraccionamiento 32 era calentado con tal intensidad que por la parte inferior de la columna (por 34), se podían retirar 78 litros de un  $H_2O_2$  aproximadamente al 90% (índice medio de carbono 43 mg de C/litro).

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 10 de Septiembre de 1969, bajo el Núm. P 19 45 754.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

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

19.- Procedimiento para la preparación de peróxido de hidrógeno pobre en carbono de acuerdo con el proceso de la antraquinona, caracterizado porque el producto bruto de  $H_2O_2$  que resulta en la etapa de extracción del proceso cíclico es concentrado primeramente en su contenido de  $H_2O_2$  por expulsión de agua y luego es destilado.

29.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un producto de extracción eventualmente tratado ulteriormente, en el cual la concentración de

24.8.70

- 11 -

383264

31 AGO. 1970



$H_2O_2$  asciende al menos a 30% en peso - preferiblemente a 40 hasta 55% en peso - , es concentrado por expulsión de agua hasta contenidos de  $H_2O_2$  de al menos 35% en peso - preferiblemente a 55 hasta 75% en peso - y luego es destilado.

5

3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la concentración de  $H_2O_2$  en la solución de alimentación a la destilación es ajustada a concentraciones de 20 a 30% en peso por dilución de los productos muy concentrados.

10

4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque para la evaporación del  $H_2O_2$  en la destilación se emplean evaporadores de circulación.

15

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque en la destilación, se utilizan en la parte inferior de la columna de fraccionamiento re-hervidores, que hacen posible una concentración de  $H_2O_2$  hasta un contenido de aproximadamente 90% en peso.

20

6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la expulsión de agua y la destilación se llevan a cabo a presión reducida, - preferiblemente entre 50 y 90 Torr -.

25

7º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado porque en el proceso cíclico de la antraquinona, para la preparación de los productos de extracción de  $H_2O_2$  se emplean soluciones de trabajo cuyos componentes no forman ninguna cantidad grande de ácido acético en el circuito por reacciones de degradación (saponificación).

8º.- Procedimiento para la preparación de peróxido

24.8.70

383264

13-13-70

31 AGO



de hidrógeno pobre en carbono.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 31 AGO. 1970

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

383264

383264

HOJA UNICA

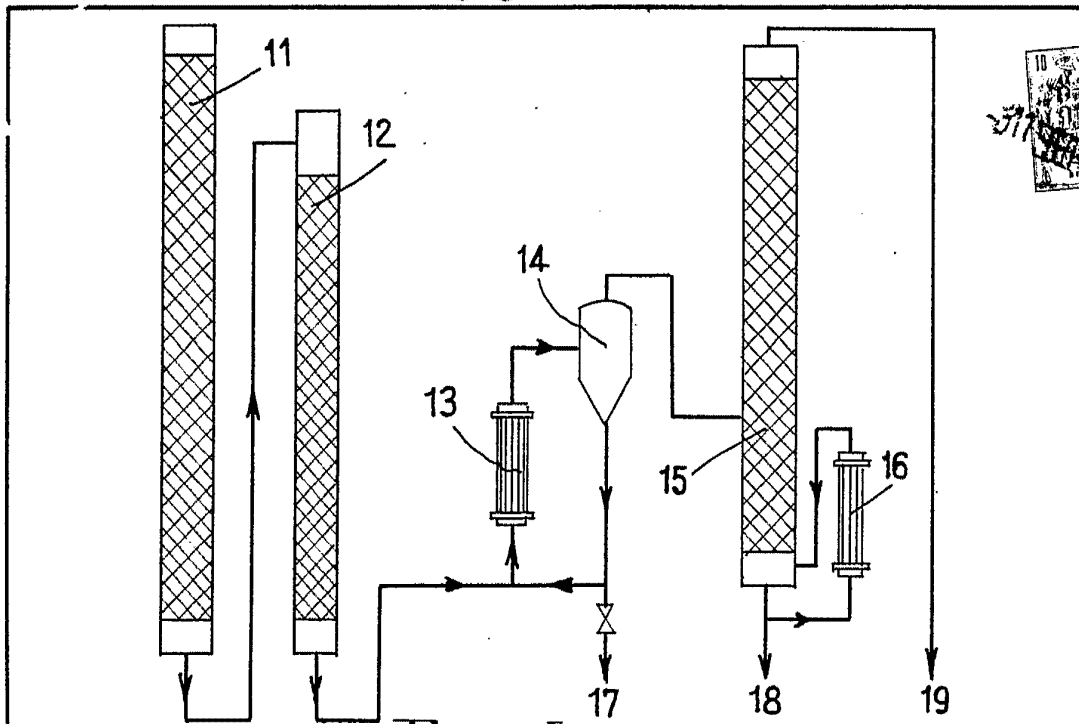


Fig: 1

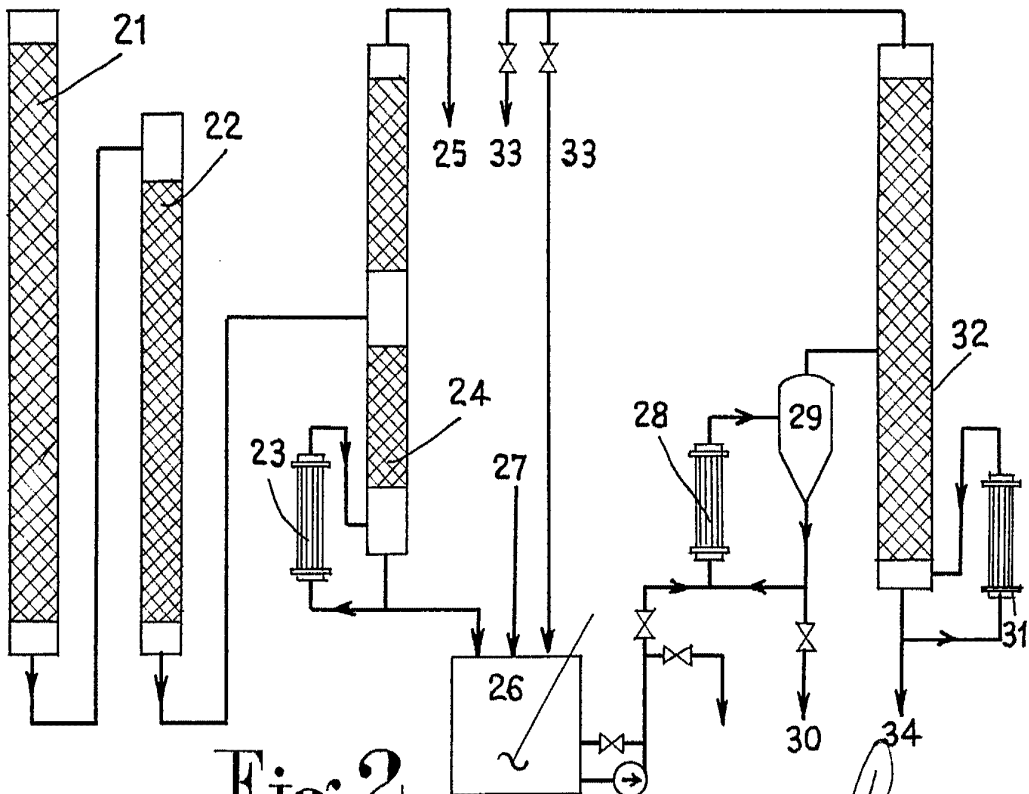


Fig: 2

ALBERTO J. ...  
Por Deber.