



18

400763

Int. Cl.:	C07C

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de una

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

Solicitante: LAPORTE INDUSTRIES LIMITED

Residencia: HANOVER HOUSE, 14 HANOVER SQUARE,
LONDRES, W.1.- INGLATERRA

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACION
DE COMPUESTOS UTILES DE QUINONA

Prioridad: de la solicitud inglesa nº 59029/71
y 59030/71 ambas del 20-12-71



1 Esta invención se refiere a peróxido de hidrógeno y
especialmente a un procedimiento para la regeneración de com-
puestos útiles de quinona a partir de productos degradados de
quinona, formados durante el funcionamiento continuo de un pro-
5 ceso cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno.

 Al referirnos aquí a un proceso cíclico para la pro-
ducción de peróxido de hidrógeno hablamos de un procedimiento
en el que una solución de trabajo que comprende uno o más com-
puestos útiles de quinona en un sistema disolvente es sometida
10 a un ciclo de fases de proceso que comprende, en este orden,
reducción por hidrogenación catalítica de los compuestos de qui-
nona para producir compuestos de quinol, oxidación de los com-
puestos de quinol para producir compuestos de quinona y peróxi-
do de hidrógeno y extracción del peróxido de hidrógeno.

15 Los compuestos útiles de quinona que pueden ser utili-
zados en este proceso cíclico son, por ejemplo, compuestos de
antraquinona y compuestos de naftoquinona, como 2-etilantraqui
na, 2-amilantraquinona, 2-terc-butyl-antraquinona, 2-metil-3-n-
butilnaftoquinona, 2,3-dietilnaftoquinona o derivados de anillo
20 hidrogenado de los compuestos de antraquinona mencionados, cuyos
derivados durante el funcionamiento prolongado del proceso cí-
clico forman, por ejemplo, 2-etiltetrahydroantraquinona.

 El sistema disolvente utilizado comprende con frecuen-
cia una mezcla de disolventes, a saber un disolvente para los
25 compuestos de quinona y un disolvente para los compuestos de

1 quinol. Los disolventes para los compuestos de quinona son ha-
 bitualmente hidrocarburos aromáticos o mezclas de estos hidro-
 carburos con hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebulli-
 ción. Preferimos utilizar una mezcla de hidrocarburos obtenida
 5 como fracción del petróleo con un intervalo de ebullición com-
 prendido entre 145° y 210°C, que se encuentra en el mercado pro-
 cedente de I.C.I. (Inglaterra) y vendida bajo el nombre comercial
 de "AROMASOL". Otros disolventes posibles son los compuestos arí-
 licos como xileno o compuestos alquilarílicos como dimetilnafta-
 leno o difenilmetano.
 10

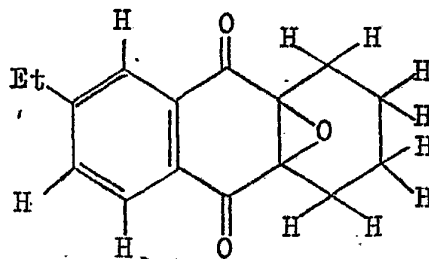
Los disolventes para los compuestos de quinona son ha-
 bitualmente ésteres, alcoholes alifáticos o cetonas. Preferimos
 utilizar ésteres de un alcohol ciclohexílico con un ácido alifá-
 tico de cadena corta, especialmente el acetato de metilciclohexi-
 lo que se encuentra en el mercado introducido por Laporte Indus-
 tries Limited (Inglaterra) y vendido bajo el nombre comercial de
 15 "SEXIMATE". Alternativamente, los disolventes pueden ser seleccio-
 nados entre los ésteres fosfóricos, alcoholes como octanol o di-
 isobutilcarbinol, cetonas como acetofenonas o di-isobutilcetona
 20 y éteres.

El funcionamiento continuo del procedimiento cíclico
 para la producción de peróxido de hidrógeno conduce a la forma-
 ción de una solución degradada que contiene una mezcla compleja
 de productos de degradación, que pueden no tomar ninguna parte
 25 en la producción de peróxido de hidrógeno. Algunos de estos pro-



1 ductos de degradación derivan de la quinona útil de la solución
 de trabajo. Una clase de estos productos de degradación ha sido
 aislada y puede ser descrita como epóxidos de quinona. El epóxi-
 do principal resultante de la degradación de 2-etilantraquinona
 5 en el proceso cíclico de producción de peróxido de hidrógeno es
 el epóxido de 2-etiltetrahidroantraquinona y responde a la fór-
 mula:

10



15

Hasta ahora, se han descrito procedimientos para rege-
 nerar las quinonas útiles a partir de los epóxidos de quinona
 y otros procedimientos para regenerar quinonas útiles a partir
 de algunos otros compuestos de degradación.

20

De acuerdo con esta invención, se proporciona un proce-
 dimiento para la regeneración de compuestos de quinona útiles
 en una solución de trabajo degradada por el uso en un procedi-
 miento cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno, que
 consiste en someter la solución de trabajo degradada a una combi-
 nación de por lo menos dos tratamientos de regeneración diferen-
 tes, comprendiendo cada uno de los tratamientos el contacto con
 un agente de regeneración.

25

De acuerdo con una característica de la invención, se



1 proporciona un procedimiento en el que un tratamiento consiste
 en poner en contacto la solución de trabajo oxidada con un
 agente de regeneración y el otro tratamiento consiste en poner
 en contacto la solución de trabajo por lo menos parcialmente
 5 reducida con un agente de regeneración.

De acuerdo con otra característica de la invención, se
 proporciona un procedimiento en el que la combinación comprende
 tratamientos con dos agentes de regeneración como mínimo, que
 difieren por lo menos en una característica importante. Debe en-
 10 tenderse que la combinación no incluye un doble tratamiento de
 la solución de trabajo en el mismo estado, v.g. oxidado, con
 el mismo agente de regeneración.

Adecuadamente, el agente de regeneración puede ser un
 sólido o un líquido. En un caso especialmente adecuado, el agen-
 15 te de regeneración sólido está seleccionado entre el grupo for-
 mado por agentes de reacción alcalina como aluminosilicatos de
 metales alcalinos (especialmente aluminosilicatos de sodio), alú-
 mina activada, hidróxidos y óxidos de metales alcalino-térreos
 y resinas cambiadoras de ión básicas que, en general, presentan
 20 una alcalinidad que puede ser expresada como hasta alrededor del
 5 % en peso de hidróxido sódico y agentes de reacción no alcali-
 na como alúmina activada no alcalina.

Quando la solución de trabajo se trata en estado redu-
 cido u oxidado con dos o más agentes de regeneración sólidos,
 25 puede utilizarse un lecho que comprende capas de diferentes



1 agentes.

Adecuadamente, el agente de regeneración líquido puede ser una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, como hidróxido sódico acuoso.

5 En las realizaciones especialmente preferidas, por lo menos en uno de los tratamientos el agente de regeneración es una alúmina activada, preferiblemente una alúmina no alcalina que se puede adquirir de la Laporte Industries Limited bajo el nombre comercial de "ACTAL".

10 Cuando la combinación comprende los tratamientos con dos agentes de regeneración que difieren por lo menos en una característica importante, esta característica puede ser la alcalinidad, es decir, un agente de reacción alcalina y el otro de reacción no alcalina o puede ser una característica química, por
15 ejemplo un agente es alúmina y el otro es un aluminosilicato de metal alcalino o una característica física, es decir un agente sólido y el otro líquido.

20 En ciertas realizaciones, la combinación comprende tanto un cambio de estado de la solución de trabajo y también el uso de por lo menos dos agentes de regeneración que difieren en una característica importante, por ejemplo cuando se utiliza un agente, v.g. alúmina activada, sobre la solución reducida y otro agente, v.g. hidróxido sódico acuoso, sobre la solución oxidada.

25 Las soluciones de trabajo que contienen cantidades sustanciales de productos de degradación que comprenden epóxidos de



1 antraquinona son especialmente susceptibles al tratamiento de
acuerdo con esta invención.

5 El procedimiento de esta invención es especialmente
adecuado para el tratamiento de las soluciones de trabajo degra-
dadas resultantes de la operación continua de un proceso cícli-
co que emplea una solución de trabajo que comprende inicialmente
2-etilantraquinona disuelta en una mezcla de "AROMASOL" y SEX-
TATE".

10 El procedimiento de esta invención se lleva a cabo ade-
cuadamente sobre un líquido o líquidos sangrados de la solución
de trabajo procedente del proceso cíclico para la producción de
peróxido de hidrógeno, de forma que se trate en cada ciclo del
5 al 15 % del volumen total de la solución de trabajo. Cuando
se realizan dos tratamientos de regeneración diferentes sobre
15 la solución de trabajo oxidada o reducida, un solo líquido de
sangrado de la solución de trabajo puede ser sometido a tratamien-
tos sucesivos o bien puede ser dividido en porciones, siendo tra-
tadas las porciones en paralelo. Cuando la combinación de trata-
mientos comprende el uso de solución de trabajo oxidada y reduci-
20 da, un solo líquido de sangrado puede ser tratado sucesivamente,
siendo efectuado un cambio en el estado de la solución de traba-
jo entre los tratamientos sucesivos mediante oxidación con aire
o por hidrogenación, según lo que sea más adecuado, pero preferi-
blemente la combinación emplea por lo menos dos líquidos de sangra-
25 do, comprendidos uno de solución de trabajo oxidada y otro de so



1 solución de trabajo reducida.

Cada tratamiento con agente sólido puede ser realizado poniendo en contacto la solución de trabajo degradada con un lecho del agente de regeneración sólido, a cualquier temperatura comprendida entre la ambiente y el punto de ebullición del sistema disolvente y preferiblemente entre 80° y 165°C. En términos generales, cuanto mayor sea la temperatura mayor es la velocidad de regeneración. La cantidad utilizada de agente de regeneración no es crítica. Cuando se utilizan métodos de tratamiento continuo, el lecho de agente de regeneración debe ser de dimensiones adecuadas para dar un tiempo de contacto adecuado para conseguir el grado de regeneración requerido; por ejemplo, de 0,2 a 5,0 %, preferiblemente de 1 a 2 % en peso, calculado sobre la solución de trabajo total, puede proporcionar un lecho de dimensiones adecuadas. En algunas circunstancias, puede ser preferible proporcionar diferentes tiempos de contacto para los diferentes tratamientos - por ejemplo, utilizando un tiempo de contacto hasta dos veces mayor para el tratamiento de las soluciones de trabajo oxidadas que para el tratamiento de las soluciones de trabajo reducidas. Cuando se utilizan tratamientos discontinuos, es conveniente emplear alrededor del 5 al 25 % calculado sobre el peso de la solución de trabajo en tratamiento.

Cada tratamiento con agente líquido debe ser realizado mezclando íntimamente el agente con la solución de trabajo degradada a cualquier temperatura hasta unos 60°C, cuando un éster fá-



1 cilmente saponificable forma parte de la solución de trabajo o
hasta unos 140°C cuando se emplean ésteres difícilmente saponi-
ficables. Las cantidades adecuadas de agente están comprendidas
aproximadamente entre 0,1 y 1 % en peso de agente, calculado
5 sobre la cantidad de solución de trabajo en tratamiento. Un pe-
riodo adecuado de tratamiento es alrededor de 10 a 15 minutos a
una temperatura de 60°C, empleando alrededor de 0,5 % en peso
de hidróxido sódico disuelto en agua. En términos generales, pro-
longando el periodo de contacto del agente de regeneración con
10 la solución de trabajo se obtiene una regeneración que se apro-
xima asintóticamente a un valor máximo.

Quando debe realizarse el tratamiento de la solución de
trabajo reducida, se trata la solución de trabajo parcialmente
reducida resultante de la fase de hidrogenación de un proceso cí-
15 clico para la producción de peróxido de hidrógeno o, alternati-
vamente, esta solución de trabajo parcialmente reducida o inclu-
so la solución oxidada, pueden ser reducidas después de extraer-
las del proceso cíclico para la producción de peróxido de hidró-
geno. En cada caso, el tratamiento de acuerdo con este procedi-
20 miento se realiza preferiblemente en ausencia de gas oxidante.

Una forma alternativa de poner en práctica esta invención
consiste en pasar alternativamente la solución de trabajo en los
estados oxidados y reducido a través de un lecho único de agente
o agentes de regeneración. Los periodos de tiempo durante los cua-
25 les cada solución es pasada a través del lecho pueden ser varia-



1 dos con objeto de que la regeneración sea máxima. Así, los pe-
riodos pueden ser iguales, por ejemplo 3 días o, preferiblemen-
te, el periodo de tiempo de tratamiento de la solución de traba-
jo reducida puede ser varias veces mayor que el de tratamiento
5 de las soluciones de trabajo oxidadas: por ejemplo 1 semana a
10 días sobre la solución reducida y alrededor de 3 días sobre
la oxidada.

Se cree que cuando se tratan las soluciones de trabajo re-
ducidas, los compuestos de quinona son regenerados prácticamente
10 solo a partir de los epóxidos de quinona mientras que cuando se
tratan las soluciones de trabajo oxidadas, los compuestos de qui-
nona útiles pueden ser regenerados a partir de epóxidos de qui-
nona aunque posiblemente a una velocidad menor y también a par-
tir de otros productos de degradación de la quinona.

15 A continuación describiremos con más detalle, a título
de ejemplos solamente, varias realizaciones particulares de es-
ta invención.

Los Ejemplos 1, 2, 5, 8 y 9 son de acuerdo con la inven-
ción. Los Ejemplos 3, 4, 6, 7 y 10 se incluyen solamente con fi-
20 nes comparativos.

EJEMPLO 1

En el Ejemplo 1 la solución de trabajo utilizada ha sido
recuperada de un proceso cíclico para la producción de peróxido
de hidrógeno y contiene
25



1 nombre comercial de ACTAL.

El grado de regeneración conseguido fué medido como sigue.
Se determinaron analíticamente los siguientes factores, utilizando técnicas polarográficas corrientes.

5 Sólidos totales en la solución de trabajo antes del
tratamiento = TS_i
Sólidos totales en la solución de trabajo después
del tratamiento = TS_f
Concentración de quinona antes del tratamiento = Q_i
10 Concentración de quinona después del tratamiento = Q_f

Los factores se aplicaron a la siguiente ecuación:

$$\% TR_1 = \frac{Q_f (TS_i / TS_f) - Q_i}{TS_i - Q_i} \times 100$$

siendo TR_1 la regeneración total alcanzada.

15 El $\% TR_2$ para la segunda fase se calcula como antes, pero se expresa como porcentaje de la regeneración de la primera fase.

Los resultados del ejemplo se encuentran en la siguiente Tabla I.

TABLA I

20

Ej. nº	Primer tratamiento		Segundo tratamiento	
	Estado de la solución	Regeneración $\% TR_1$	Estado de la solución	Regeneración $\% TR_2$
1	Reducido	8,0	Oxidado	65,0

De acuerdo con esta invención, como puede verse en este
25 ejemplo, se obtiene una regeneración en la segunda fase muy buena.



1 EJEMPLO 2

En el Ejemplo 2, la solución de trabajo utilizada y el método de tratamiento fueron los mismos que en el Ejemplo 1. Los agentes de regeneración utilizados fueron un aluminosilicato só-
5 dico sintético conteniendo una pequeña cantidad de base absorbida, conocido con el nombre comercial de DOUCIL y una alúmina activada conocida con el nombre comercial de ACTAL.

El grado de regeneración conseguido fué medido como en el Ejemplo 1.

10 Los resultados se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

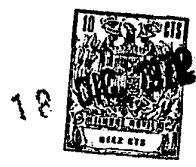
Ej. n°	Primer tratamiento			Segundo tratamiento		
	Agente de regeneración	Estado de la solución	Regeneración % TR ₁	Agente de regeneración	Estado de la solución	Regeneración % TR ₂
15 2	ACTAL	Reducido	8,0	DOUCIL	Oxidado	92,4

De acuerdo con esta invención como puede verse en este Ejemplo, se obtiene una regeneración en la segunda fase muy buena.

EJEMPLOS 3 a 8

En los Ejemplos 3 a 8, la solución de trabajo en tratamiento ha sido empleada en un proceso cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno y contiene

2-etilanttraquinona	95 g/l
2-tetrahydroetilanttraquinona	
epóxidos de anttraquinona	14 g/l
25 otros productos de degradación	103 g/l



1 En cada tratamiento, un litro de solución de trabajo se
mantuvo a 140°C durante 2 horas con 200 g de agente de regenera-
ción, con agitación mecánica y atmósfera de nitrógeno. Para evi-
tar la pérdida de disolvente por evaporación se utilizó un con-
5 densador enfriado con agua. El segundo tratamiento se realizó
utilizando una muestra limpia de agente de regeneración. Las so-
luciones de trabajo reducidas se obtuvieron reduciendo la forma
oxidada en una atmósfera no oxidante, hasta un grado del 50 %
del máximo teórico.

10 La concentración de epóxido de antraquinona fué medida uti-
lizando una técnica polarográfica corriente y el % de epóxido
eliminado fué calculado utilizando la ecuación:

$$\text{Epóxido separado} = \frac{E_i - E_f \cdot (TS_i - TS_f)}{E_i} \times 100\%$$

15 donde E_i y E_f son respectivamente la concentración de epóxido
antes y después del tratamiento.

Los resultados se encuentran en la Tabla III.

20

25



1

TABLA III

Ej. nº	Agente de re generación	Tratamiento		% de epóxido separado
		1º	2º	
3	ACTAL	Red.	Red.	70
4	"	Ox.	Ox.	71
5	"	Ox.	Red.	80
6	DOUCIL	Red.	Red.	58
7	"	Ox.	Ox.	57
8	"	Ox.	Red.	71

EJEMPLOS 9 y 10

10

En los Ejemplos 9 y 10, la solución de trabajo empleada y el método de tratamiento fueron los mismos descritos en los Ejemplos 3 a 8. La solución de trabajo tenía una acidez inicial de 13,6 meq/l (miliequivalentes/litro) que descendió durante el tratamiento a 2,0 y 0,5 meq/l respectivamente.

15

La regeneración de quinona indicada tiene en cuenta el cambio en el contenido en sólidos totales de la solución de trabajo.

Los resultados se encuentran en la Tabla IV.

TABLA IV

Ej. nº	Agente	Tratamiento		% de regeneración de quinona
		primero	segundo	
9	ACTAL	Ox.	Red.	19,6
10	"	Red.	Red.	9,3

25

Puede observarse que en el Ejemplo 9 se regeneraron más quinonas que la cantidad de epóxidos de quinona presentes ini-



1 cialmente en la solución.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para la regeneración de compuestos útiles de quinona en una solución de trabajo degradada por el uso en un proceso cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno, cuyo procedimiento consiste en efectuar un tratamiento de la solución de trabajo
 10 degradada por contacto de la misma con un agente de regeneración, caracterizado por utilizar una combinación de por lo menos dos tratamientos de regeneración diferentes, en los cuales uno de los tratamientos de la combinación consiste en poner en contacto la solución de trabajo
 15 oxidada con el agente de regeneración y el otro tratamiento de la combinación consiste en poner en contacto la solución de trabajo reducida con un agente de regeneración; o un tratamiento en la combinación comprende poner en
 20 contacto la solución de trabajo en un tratamiento con un agente solido de regeneración alcalina seleccionado entre el grupo formado por aluminio silicatos de metales alcalinos, alumina activada alcalina, óxidos e hidróxidos de metales alcalino-térreos y resinas cambiadoras de ión básicas, o un hidróxido de metal alcalino acuoso y en otro
 25 tratamiento poner en contacto la solución de trabajo con una alumina sólida no alcalina.

