

PATENTE DE INVENCION

FMC No. 1551.

| |
|---------------|
| Int. Cl. COIF |
| |
| |



417704

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR ALUMINA AGOTADA

=====

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en
633 Third Avenue, New York, New York 10017, EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la regeneración de alúmina que ha sido empleada para tratar soluciones de procesado de antraquinona utilizadas en la fabricación de peróxido de hidrógeno.

5. Los compuestos antraquinónicos, por ejemplo 2-



- etil-antraquinona y sus derivados tetrahidro, se utilizan como compuestos de procesado en un proceso para producir peróxido de hidrógeno. En este proceso, conocido normalmente como el proceso antraquinona, el compuesto de procesado se disuelve en un disolvente adecuado o en una mezcla de disolvente y se reduce y oxida alternativamente. Durante la etapa de reducción, el compuesto de procesado se hidrogena en presencia de un catalizador para reducirlo a su forma hidroquinona. En la ulterior etapa de oxidación, el compuesto de procesado se oxida con aire, oxígeno u otro gas que contenga oxígeno, para convertirlo a su forma quinona con la formación concomitante de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno producido se separa entonces de la solución de procesado, con preferencia por extracción con agua, y la restante solución de procesado se recicla al hidrogenador para volver a comenzar el proceso cíclico de producción de peróxido de hidrógeno. La operación detallada de este proceso se describe completamente en las patentes USA Nos. 2.158.525 y 2.215.883.

- Durante la hidrogenación y oxidación cíclicas de la solución de procesado en el proceso anterior, y en particular durante la etapa de hidrogenación catalítica, el compuesto de procesado antraquinónico se convierte gradualmente a productos de degradación que son incapaces de producir peróxido de hidrógeno. La velocidad de formación de estos productos de degradación incrementa a medida que se eleva la temperatura de la solución de procesado que se hidrogena y oxida. En adición, a medida que se incrementa la proporción del compuesto de procesado que se hidrogena por paso a través del sistema (denominado también "profundidad de hidrogenación"), se eleva fuertemente también la cantidad de productos de degradación.



- Durante el procesado cíclico, estos compuestos antraquinónicos de trabajo experimentan también la hidrogenación de otros grupos distintos a los quinónicos durante la etapa de hidrogenación catalítica. Esto se traduce en la formación gradual de los correspondientes derivados tetrahydroantraquinónicos de los compuestos de procesado o trabajo. Estos compuestos, al contrario que los productos de degradación anteriormente citados, producirán peróxido de hidrógeno tras la reducción y oxidación cíclicas de la misma forma que el compuesto de procesado antraquinónico original. Por consiguiente, el término "productos de degradación" tal como aquí se utiliza, no se aplica a los derivados tetrahydro del compuesto de procesado antraquinónico.

- En la Patente USA No. 2.739.875, concedida a Jerome W. Sprauer el 27 de marzo de 1.956, se describe un proceso para tratar una solución de procesado antraquinónica que contiene productos de degradación, mediante el cual la solución puede ser regenerada para restaurar su capacidad de síntesis de peróxido de hidrógeno. De acuerdo con este proceso, la solución de procesado antraquinónica se calienta en presencia de alúmina activada o de magnesia activada, con lo cual se regenera su capacidad de síntesis de peróxido de hidrógeno.

- A pesar de que este proceso ha resultado ser útil y eficaz para regenerar soluciones de procesado, después de un ciclo repetido de la solución de procesado a través de la alúmina activada, la alúmina pierde actividad y deja de mantener la productividad de peróxido de hidrógeno de la solución de procesado; pudiéndose denominar dicha alúmina de aquí en adelante como "alúmina agotada". Como resultado, existe la necesidad de encontrar un método para regenerar la alúmina



utilizada para tratar soluciones de procesado antraquinónicas, de modo que la alúmina regenerada, es decir, la alúmina restaurada a sus propiedades y concentración originales, pueda reutilizarse para restaurar la capacidad de síntesis eficaz de peróxido de hidrógeno de las soluciones de procesado.

5.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para regenerar alúmina que ha estado en contacto con una solución de procesado antraquinónica y que ha sido utilizada para mantener la productividad de peróxido de hidrógeno de la solución durante la hidrogenación y oxidación

10.

cíclicas de la misma, mediante tostación de la alúmina a una temperatura aproximada de 300 - 400°C hasta que se separe la materia orgánica y carbonácea adsorbida sobre la misma; puesta en contacto de la alúmina tostada con los contenidos en Na_2O de una solución acuosa de hidróxido sódico; y de nuevo tostación de la alúmina tratada con cáustico a una temperatura aproximada de 300 - 400°C hasta que la reacción de los restantes contenidos en Na_2O y de la alúmina se haya completado, efectuándose con ello la regeneración de la alúmina.

15.

20.

La alúmina tratada de acuerdo con la presente invención se refiere a cualquier alúmina activada obtenida a partir de alúmina hidratada natural o sintética tanto contenga como si no proporciones menores de sílice u otros materiales y que haya sido deshidratada por calentamiento para convertir la alúmina a una forma menos hidratada, tal como monohidrato de α -alúmina o monohidrato de ω -alúmina, sin llegar a corundum, el cual es inactivo.

25.

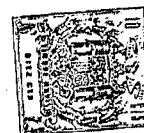
30.

La alúmina hidratada se activa calentándola a temperaturas del orden de 300 - 800°C con el fin de convertirla a una alúmina microporosa que posee un área superficial extensiva.

47⁵7704



- Convencionalmente, la alúmina se utiliza para tratar soluciones de procesado antraquinónicas que han sido sometidas a ciclos repetidos de hidrogenación catalítica y oxidación para producir peróxido de hidrógeno. Las soluciones de procesado
5. que entran en contacto con la alúmina son aquellas que contienen un compuesto de procesado antraquinónico, tal como 2-etil-antraquinona o los derivados 2-isopropil-, 2-sec-butil-, 2,5-butil-, 2-sec-amil-, 2-metil- ó 1,3-dimetil- de antraquinona así como otras antraquinonas ya conocidas en la técnica del
10. peróxido de hidrógeno. Estos compuestos de procesado se disuelven en al menos un disolvente para formar las soluciones de procesado antraquinónicas; pueden emplearse 2 ó más disolventes mezclados para realzar la solubilidad del compuesto de procesado antraquinónico tanto en su forma hidrogenada (la forma hidroquinona) como su forma oxidada (la forma quinona).
15. Los productos de degradación que son incapaces de producir peróxido de hidrógeno se forman en la solución de procesado antraquinónica durante las reacciones químicas que tienen lugar en la etapa de hidrogenación catalítica y en la oxidación de la solución de procesado a medida que ésta se hace circular en un sistema cíclico para producir peróxido de hidrógeno. La alúmina se utiliza para adsorber los compuestos
20. deseados y también para invertir dichos productos de degradación a compuestos antraquinónicos activos utilizables que pueden producir peróxido de hidrógeno.
25. La eficacia del tratamiento de alúmina se evalúa analizando la solución de procesado antraquinónica con respecto al contenido en antraquinona y tetrahydroantraquinona, las cuales producen peróxido de hidrógeno tras la reducción y
30. oxidación cíclica. En adición, la solución de procesado antra-



quinónica se analiza también con respecto a su contenido epoxi. El epóxido es un producto de degradación del derivado tetrahidroquinónico; es decir, tiene un átomo de oxígeno enlazado a dos átomos de carbono vífinales de la tetrahidroantraquinona.

5. Puesto que el epóxido no produce peróxido de hidrógeno tras la reducción y oxidación cíclica en la solución de procesado antraquinónica, deberá convertirse a compuestos antraquinónicos utilizables mediante el tratamiento con alúmina.

10. El tratamiento con alúmina se efectúa pasando la solución de procesado antraquinónica a través de un lecho de alúmina a una velocidad suficiente para conseguir la regeneración deseada. El lecho de alúmina puede estar colocado aguas abajo del hidrogenador de modo que las formas hidrogenadas de la solución de procesado (forma hidro) puedan tratarse en el
15. lecho de alúmina. Alternativamente, el tratamiento con alúmina puede tener lugar una vez que la solución de procesado ha sido pasada a través del oxidador de modo que la solución de procesado se encuentra en estado oxidado (forma neutra). A pesar de que se prefiere regenerar la alúmina que ha sido utilizada para
20. tratar la forma hidro de la solución de procesado, es decir, después del hidrogenador, la presente invención es aplicable igualmente a la regeneración de alúmina que ha sido utilizada para tratar soluciones de procesado neutras, es decir, después de la etapa de oxidación.

25. En la práctica de la presente invención, la alúmina agotada se trata inicialmente mediante una etapa de tostación. La etapa de tostación puede efectuarse a cualquier temperatura desde 300 a 400°C aproximadamente, prefiriéndose las temperaturas próximas a 400°C. Las temperaturas inferiores de la
30. gema anterior requieren un calentamiento prolongado mientras

417704



que las temperaturas próximas a 400°C son eficaces en unas 4 horas aproximadamente. El calentamiento se efectúa hasta que la alúmina está libre de materia carbonácea y orgánica adsorbida. Las temperaturas sustancialmente superiores a 400°C, por ejemplo superiores a 450°C, son indeseadas ya que las mismas causan aparentemente cambios de trimentales en la estructura cristalina de la albúmina.

5.

Esta etapa inicial de tostación puede efectuarse en cualquier instalación siempre y cuando esté presente aire o cualquier gas que contenga oxígeno para facilitar la oxidación de la materia orgánica y carbonácea. Esta etapa de tostación inicial libera los espacios vacíos microscópicos dentro de la alúmina de materia orgánica y carbonácea adsorbida y expone la superficie intersticial de los cristales para el ulterior tratamiento de la presente invención. En la práctica, se ha encontrado que el periodo de tostación deberá continuarse hasta que la alúmina esté esencialmente libre de colores oscuros. En este punto las impurezas carbonáceas y orgánicas han sido esencialmente eliminadas mediante la etapa de tostación.

10.

15.

20.

En la segunda etapa del presente proceso, la alúmina tostada, después de un enfriamiento, se trata con una solución acuosa de hidróxido sódico. La concentración de la solución acuosa de hidróxido sódico empleada para tratar la alúmina tostada no constituye un factor crítico y son convenientes para trabajar con la mismas las concentraciones de 0,5 a 5 %. Se prefiere emplear una concentración de aproximadamente 1,5 % en peso de hidróxido sódico. La alúmina se pone en contacto con la solución de hidróxido sódico con preferencia sumergiendo la alúmina en la solución. Alternativamente, la solu-

25.

30.



ción puede pasarse sobre la alúmina de modo que humecte totalmente la superficie entera y penetre en los poros de la superficie de la alúmina.

5. Durante este tratamiento con la solución de hidróxido sódico, es normal un pequeño aumento de temperatura en la solución, por ejemplo, unos 25°C. Durante este tratamiento, parte del hidróxido sódico se adsorbe y/o reacciona, preferentemente, con la alúmina, ya que la solución desaguada contiene un porcentaje inferior de hidróxido sódico al de la solución
10. fresca que se pone en contacto con la alúmina. La alúmina tratada se separa de la solución cáustica y contiene contenidos residuales en Na_2O de la solución cáustica. El término "contenidos en Na_2O " se utiliza debido a que tras la eliminación del agua, éste es el camino convencional de expresar el contenido
15. en sodio con respecto a la alúmina residual. La alúmina tratada, que contiene contenidos residuales en Na_2O se calienta entonces en una etapa de tostación adicional a temperaturas de 300 a 400°C aproximadamente en presencia de aire o de un gas que contenga oxígeno. Esta etapa de tostación se efectúa con
20. preferencia calentando gradualmente la alúmina para separar todo el exceso de agua a temperaturas inferiores a 100°C y, a continuación, incrementando la temperatura a la gama de 300 - 400°C, y con preferencia 400°C, en donde se mantiene hasta completarse la reacción de los contenidos residuales en Na_2O
25. y la alúmina. La tostación a 300 - 400°C, requiere normalmente un periodo del orden de unas 2 horas. La reacción de los contenidos en Na_2O con la alúmina se considera que se debe a la fijación del Na_2O sobre las superficies internas y externas de la alúmina. Entonces, la alúmina regenerada y enfriada
30. puede reemplazarse del mismo modo exactamente como un nuevo pro-

417704



ducto para tratar soluciones de procesado antraquinónicas.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la invención. Todas las proporciones indicadas en los ejemplos y en la memoria se expresan en peso a menos que se especifique lo contrario.

5.

EJEMPLO 1

Los siguientes experimentos fueron realizados reciclando totalmente una solución de procesado antraquinónica a través de un lecho vertical de alúmina. La eficacia de la alúmina se mide por su capacidad para mantener a un alto nivel los derivados antraquinónicos utilizables.

10.

Se preparó una solución de procesado antraquinónica mezclando conjuntamente 25 % en volumen de tris(2-etilhexilfosfato) y 75 % en volumen de un disolvente mixto aromático disponible en el comercio que contiene aproximadamente 99,6 % de aromáticos, que tiene una gama de ebullición de 182 a 204°C, obtenido de Shell Chemical Company e identificado como Cyclosol 63[®]. Este tenía un contenido en aromáticos de aproximadamente 82,3 % de C₈-C₁₂ alquilbenceno, el 80 % del cual es C₁₀-C₁₁ alquilbenceno, 13,3 % de cicloalquilbenceno y 3,5 % de diaromáticos C₁₀ (naftaleno). A continuación, se disolvió 2-etil-antraquinona en el disolvente mezclado en cantidades de un 11 a un 12 %.

15.

20.

25.

30.

Se preparó del siguiente modo un lecho fijo de alúmina para tratar la solución de procesado antraquinónica. Una columna de vidrio Pirex de 25,4 mm de diámetro, con una longitud de 45,72 cm, fué cerrada en cada extremo con placas terminales de acero inoxidable. Las placas terminales fueron adaptadas para alojar una tubuladura de Teflon de 6,35 mm y una válvula de desagüe adecuada. Al fondo de la columna ver-

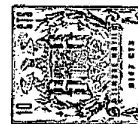


- tical se conectó la puerta exterior de la bomba de circulación, la cual fué calibrada para transferir 30 ml/minuto. La puerta interior de la bomba fué conectada a un recipiente Pirex de 500 ml, agitado. El recipiente, el cual fué ventilado a través de un condensador de agua fría, fué conectado a su vez a la parte superior de la columna de 25,4 mm. La columna fué calentada con una cinta de calentamiento controlado con transformador variable.
- 5.
- Todos los experimentos fueron realizados utilizando
10. 300 ml de la solución de procesado anteriormente identificada en el recipiente y 40 g de la alúmina a ensayar, la cual se mantuvo en su sitio en la columna de 25,4 mm de diámetro con capas de perlas de cristal de soporte por encima y por debajo de la alúmina para mantenerla en posición. Se colocó un termómetro en la columna cerca del lado que se extendía al interior de la alúmina. La circulación o ciclado de la solución de procesado se efectuó a 70°C durante 20 horas bajo una atmósfera de nitrógeno para la solución que se encontraba en la forma hidrógeno, es decir, que previamente había sido pasada a través de un hidrogenador, pero no de un oxidador. La solución resultante fué analizada polarográficamente con respecto al contenido en tetraetilanttraquinona (TEAQ), etilanttraquinona (EAQ) y epóxido de la tetraetilanttraquinona (epóxido).
- 15.
- 20.
- En el presente ejemplo se efectuaron dos experimentos,
25. uno con alúmina regenerada de acuerdo con esta invención y en el segundo con alúmina que fué agotada en su uso anterior. La alúmina regenerada fué preparada tomando aproximadamente 200 g de una alúmina agotada, colocándola en un plato de porcelana y tostándola en un horno de mufla a 400°C durante unas 4 horas.
30. La inspección de la alúmina tostada indicó que estaba libre

417704



- de materia carbonácea y orgánica. La alúmina tostada fué enfriada entonces y colocada en una sección de 40,64 cm de un tubo de vidrio Pyrex que tenía placas de acero inoxidable sobre el fondo el cual estaba conectado a una válvula cerrada.
5. Sobre la alúmina se vertió una solución de 1,5 % en peso de hidróxido sódico hasta que la capa acuosa estuvo justamente por encima del nivel de alúmina. Después de la adición de la solución de hidróxido sódico se presentó un aumento en la temperatura de unos 25°C. A continuación, se abrió la válvula y
10. se evacuó y analizó el exceso de la solución de hidróxido sódico. Se encontró que la solución evacuada contenía solamente 0,7 % en peso de hidróxido sódico.
- Después de dejar evacuar la alúmina, se transfirió a un plato de porcelana y de nuevo se colocó en un horno de mufla en donde se calentó a una temperatura inferior a 100°C hasta que se evaporara la totalidad del agua de la restante solución acuosa de hidróxido sódico. Entonces, la temperatura se incrementó a 400°C manteniéndose en este valor durante 2
15. horas. Durante esta última etapa se permite que el contenido residual en Na_2O , restante de la solución de hidróxido sódico, reaccione con la alúmina de modo que se "fije" sobre las superficies externas e internas de la alúmina. La alúmina regenerada se enfría entonces y se coloca en la columna de alúmina anteriormente descrita. Los resultados de la utilización
20. de esta alúmina regenerada para tratar la solución de procesado, se registran en la Tabla I, como un porcentaje en peso de TEAQ, EAQ y epóxido en la solución de procesado.
25. El segundo experimento, o comparativo, fué realizado también utilizando una porción de la solución de procesado pero el tratamiento con alúmina agotada, sin regeneración, para
- 30.



mostrar la comparación entre la alúmina agotada y la alúmina regenerada. Estos resultados se indican en la Tabla A.

TABLA I

| | <u>Solución sin tratar (% en peso)</u> | <u>Tratada con alúmina regenerada (% en peso)</u> |
|---------|--|---|
| TEAQ | 10,1 | 9,6 |
| EAQ | 0,4 | 1,6 |
| Epóxido | 1,0 | 0,1 |

TABLA A

| | <u>Solución de trabajo sin tratar</u> | <u>Tratada con alúmina agotada</u> |
|---------|---------------------------------------|------------------------------------|
| TEAQ | 8,7 | 9,0 |
| EAQ | 1,3 | 1,3 |
| Epóxido | 1,3 | 1,2 |

5. Como se muestra en la Tabla I, la cantidad combinada de compuestos antraquinónicos utilizables, en especial TEAQ y EAQ, fué incrementada por el tratamiento con la alúmina regenerada. En adición, se redujo sustancialmente la cantidad de epóxido, el cual no es utilizable en la solución de procesado. Por comparación, en la Tabla A, la alúmina agotada no incrementó materialmente los niveles de TEAQ y EAQ y lo que es más importante no produjo los niveles de epóxido en la solución de procesado a casi el mismo grado que la alúmina regenerada.

15. EJEMPLO 2

20. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la solución de procesado se encontraba en estado oxidado (forma neutra) en lugar de en estado hidrogenado. Los experimentos fueron realizados bajo una atmósfera de aire en lugar de nitrógeno y la circulación de la solución de procesado se

417704



efectuó a 83°C durante 20 horas. La alúmina fué regenerada tal y como se indica en el ejemplo 1. Los resultados se muestran a continuación.

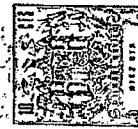
TABLA II

| 5. | <u>Solución de trabajo sin tratar</u> | <u>Tretada con alúmina regenerada</u> |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| TEAQ | 10,1 | 10,5 |
| EAQ | 0,4 | 0,6 |
| Epóxido | 1,0 | 0,0 |

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
15. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº de Ser. 279.117 de 9 de agosto de 1.972, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente
20. de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR ALUMINA AGOTADA; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1.- Procedimiento para regenerar alúmina agotada, que ha sido puesta en contacto con una solución de procesado antraquinónica y que ha sido utilizada para mantener la productividad de peróxido de hidrógeno de la misma durante la hidrogenación y oxidación cíclicas de dicha solución de procesado antraquinónica, conteniendo dicha solución de procesado un compuesto de antraquinona disuelto en al menos un disolvente; caracterizado porque comprende tostar la alúmina agotada

ME



- a una temperatura de 300 a 400°C aproximadamente hasta eliminar la materia orgánica y carbonácea adsorbida; poner en contacto la alúmina tostada con valores Na_2O contenidos en una solución acuosa de hidróxido sódico; tostar la alúmina tratada con Na_2O a temperaturas de 300 a 400°C aproximadamente hasta completarse la reacción de los valores residuales de Na_2O y de la alúmina; y recuperar una alúmina regenerada adecuada para mantener la productividad de peróxido de hidrógeno de una solución de procesamiento antraquinónica.
- 5.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa de hidróxido sódico tiene una concentración de 0,5 a 5 %.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la tostación inicial se efectúa a unos 400°C durante 4 horas aproximadamente y la retostación se efectúa a una temperatura de unos 400°C durante unas 2 horas aproximadamente.
- 15.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la alúmina tratada con Na_2O se calienta a una temperatura inferior a 100°C para eliminar el agua antes de la segunda tostación a 300 - 400°C.
- 20.
- 5.- Procedimiento para regenerar alúmina agotada, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
25. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 5 - 1973

Madrid,

FMC CORPORATION.

J. GOMEZ ACEBS Y MONEX
p. p. Firmador L. Gesta Fernández

ME