(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 808 336**

(51) Int. CI.:

C01B 15/023 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.10.2012 PCT/EP2012/069414**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13053617**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2012 E 12766674 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 2766300**

(54) Título: **Procedimiento para producir peróxido de hidrógeno**

(30) Prioridad:

11.10.2011 EP 11184576

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2021

(73) Titular/es:

SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE

(72) Inventor/es:

VANDENBUSSCHE, ALAIN;
DHAESE, PATRICK MARKUS;
BLOOMFIELD, STEPHEN y
JANSSENS, FRANCINE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir peróxido de hidrógeno

Esta solicitud reivindica la prioridad para la solicitud europea nº 11184576.4 presentada el 11 de octubre de 2011.

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno, particularmente para producir soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno para el uso directo en una aplicación industrial.

La producción de peróxido de hidrógeno es muy conocida como tal. El peróxido de hidrógeno se puede producir mediante diversos métodos, p. ej. mediante hidrogenación directa de oxígeno o más comúnmente mediante el llamado procedimiento de autooxidación de antraquinona (procedimiento AO). La presente invención se refiere particularmente al procedimiento AO más común industrialmente.

Un procedimiento AO cíclico, que incluye un paso de regeneración para la regeneración continua o periódica de la solución de trabajo, se divulga en el documento WO 2005/014471 A1.

Otro procedimiento AO cíclico, en el que la solución de trabajo se retira continuamente o periódicamente del sistema cíclico con propósitos de regeneración, se divulga en el documento GB 1.049.707.

El peróxido de hidrógeno es uno de los productos químicos inorgánicos más importantes que se producen en todo el mundo. La producción mundial de peróxido de hidrógeno creció hasta 3,2 millones de toneladas métricas (H_2O_2 al 100%) en 2009. Su aplicación industrial incluye blanqueamiento de materiales textiles, pasta papelera y papel, reciclaje de papel, síntesis orgánica (óxido de propileno), la fabricación de productos químicos inorgánicos y detergentes, aplicaciones medioambientales y otras. En el contexto de la presente invención, el blanqueamiento de pasta papelera y papel de aplicación industrial, la minería y las aplicaciones medioambientales son de particular interés.

La producción de peróxido de hidrógeno es realizada por unas pocas compañías químicas que lo producen en plantas a gran escala como un concentrado de hasta 50 - 70 por ciento en agua (% en peso). Debido a las características altamente oxidativas de ese nivel de concentración, el peróxido de hidrógeno se ajusta habitualmente hasta una concentración de 50 por ciento para un manejo y un transporte seguros, y los concentrados al 70 por ciento normalmente se usan solo para el transporte a gran distancia debido a razones de coste. Por razones de seguridad, el producto de peróxido de hidrógeno se diluye normalmente hasta al menos 50% antes de la aplicación, pero para la mayoría de las aplicaciones se aplicará en una concentración de menos de 15%. A fin de minimizar las operaciones, la dilución hasta la concentración eficaz se produce normalmente dentro de la propia aplicación al añadir la cantidad apropiadas de una solución más concentrada habitualmente de no más de 50% de peróxido de hidrógeno. Finalmente, el peróxido de hidrógeno se usa en diversas concentraciones dependiendo de la aplicación, p. ej., en una variedad de aplicaciones, el peróxido de hidrógeno se usa en una concentración de aproximadamente 1 - 15 por ciento. Algunos ejemplos particulares de estas concentraciones de peróxido de hidrógeno son, dependiendo del tipo de aplicación industrial: blanqueamiento de pasta papelera 2 - 10%; oxidación de aguas residuales 1 - 5%; limpieza de superficies de productos de consumo 1 - 8%. En otras aplicaciones tales como la desinfección, la concentración de peróxido de hidrógeno puede ser superior, p. ej. en el envasado aséptico, concentraciones típicas pueden ser 35% o 25%.

La síntesis industrial de peróxido de hidrógeno se consigue predominantemente al usar el procedimiento de Riedel-Pfleiderer (originalmente divulgado en las patentes de EE. UU. 2.158.525 y 2.215.883). Este bien conocido procedimiento de producción cíclica a gran escala de peróxido de hidrógeno hace uso de la autooxidación de un compuesto de 2-alquilantrahidroquinona hasta la correspondiente 2-alquilantraquinona que da como resultado la formación de peróxido de hidrógeno.

Antecedentes de la Invención – Técnica Anterior:

Así, el peróxido de hidrógeno se produce típicamente usando un procedimiento de la antraquinona (procedimiento AO) cíclico en dos pasos que comprende la hidrogenación de una solución de trabajo de antraquinona en un reactor catalítico y la oxidación de la solución de trabajo de antraquinona hidrogenada mediante aire en un lecho relleno de múltiples pasos o una torre de platos tamizadores mientras se produce simultáneamente peróxido de hidrógeno en la corriente orgánica, con la extracción consecutiva del peróxido de hidrógeno de la solución de trabajo de antraquinona mediante agua en un procedimiento en columna de extracción en contracorriente de múltiples pasos. Típicamente, el disolvente orgánico de elección es una mezcla de dos tipos de disolventes, siendo uno un buen disolvente del derivado de quinona (habitualmente una mezcla de compuestos aromáticos) y siendo el otro un buen disolvente del derivado de hidroxiquinona (habitualmente un alcohol de cadena larga o un éster cíclico). Después de dichas etapas del procedimiento AO principales, puede haber otras etapas de procedimiento auxiliares implicadas, tales como la separación del catalizador de hidrogenación de la solución de trabajo; la recuperación y purificación final de la solución de trabajo de antraquinona, los disolventes adjuntos y su reciclado al hidrogenador; y la recuperación, la purificación final y la estabilización del producto de peróxido de hidrógeno.

Este procedimiento AO utiliza compuestos de alquilantraquinona, tales como 2-etilantraquinona, 2-amilantraquinona y sus derivados 5,6,7,8-tetrahidroxilados como los compuestos de trabajo disueltos en un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos. Estas soluciones de alquilantraquinonas se denominan soluciones de trabajo. En el primer paso del procedimiento de la antraquinona (etapa de hidrogenación), la solución de trabajo se somete a hidrogenación a fin de reducir los compuestos de trabajo hasta su forma hidrogenada, las alquilhidroantraquinonas. La hidrogenación de los compuestos de trabajo se consigue al mezclar hidrógeno gaseoso con la solución de trabajo y poner en contacto la solución resultante con un catalizador de hidrogenación apropiado. En el segundo paso del procedimiento AO en dos pasos (etapa de oxidación), los compuestos de trabajo hidrogenados, es decir las alquilhidroantraquinonas, se oxidan usando oxígeno, aire o un compuesto que contiene oxígeno adecuado a fin de producir peróxido de hidrógeno y restaurar el compuesto de trabajo a su forma original. A continuación, el peróxido de hidrógeno producido en la etapa de oxidación se retira de la solución de trabajo, típicamente mediante extracción con agua, y la solución de trabajo restante que contiene las alquilantraquinonas se recicla a la etapa de hidrogenación para comenzar de nuevo el procedimiento. La etapa de hidrogenación se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de lecho fluido o un catalizador de lecho fijo. Se sabe que cualquier método tiene sus ventajas y desventajas particulares.

En un reactor de hidrogenación en lecho fluido, se obtiene un buen contacto entre las tres fases en el mismo y así la productividad y la selectividad son generalmente altas. Sin embargo, las partículas de catalizador se pueden disgregar por abrasión y pueden bloquear los filtros necesarios para separar el catalizador suspendido y la solución de trabajo hidrogenada. Este tipo de reactor también se somete a retromezcladura. Así, el uso de catalizador suspendido requiere frecuentemente el uso de un reactor de hidrogenación mayor y un costoso sector de filtración para obtener una forma totalmente hidrogenada.

En el reactor de hidrogenación de lecho fijo, el catalizador no se abrade tanto como el reactor de lecho fluido y, si se hace funcionar en un flujo en paralelo, no da como resultado retromezcladura. Pero la velocidad de reacción de un reactor de hidrogenación de lecho fijo está limitada por la relativamente baja velocidad de disolución de hidrógeno desde la fase gaseosa hacia la solución de trabajo, y también por la proporcionalmente inferior superficie de Pd por unidad de peso de un catalizador de lecho fijo frente a uno de lecho fluido. Por lo tanto, para disolver la cantidad requerida de hidrógeno necesaria para reducir a fondo todos los compuestos de trabajo, normalmente la solución de trabajo se tiene que reciclar varias veces. Así, se requieren una corriente de reciclado muy grande y un reactor de hidrogenación correspondientemente grande, y así aumentan a los costes de capital del procedimiento. Además, el reciclado de la solución hidrogenada da como resultado la sobrehidrogenación de los compuestos de trabajo de modo que son ineficaces en el procedimiento global.

Un tipo especial de reactores de lecho fijo son los llamados reactores de lecho percolador que generalmente se conocen en la bibliografía (véase, p. ej., NG K. M. y CHU C. F. Chemical Engineering Progress, 1987, 83 (11), p. 55-63). Aunque los reactores de lecho percolador se usan principalmente en la industria del petróleo para hidrocraqueo, hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación, y en la industria petroquímica para la hidrogenación y la oxidación de compuestos orgánicos, no obstante, el reactor de hidrogenación de lecho percolador también se encuentra en algunas versiones del procedimiento AO para la fabricación de peróxido de hidrógeno. El término lecho percolador se usa en la presente para significar un reactor en el que una fase líquida y una fase gaseosa fluyen en paralelo descendentemente a través de un lecho fijo de partículas de catalizador mientras tiene lugar la reacción. La práctica actual para hacer funcionar el reactor de lecho percolador se basa principalmente en correlaciones empíricas y, obviamente, parámetros tales como caída de presión, coeficientes de dispersión y coeficientes de transferencia de calor y masa dependen de los caudales tanto de gas como de líquido. A partir de la bibliografía también se conoce el funcionamiento de los reactores bajo diferentes patrones de flujo tales como "percolación", "pulsación", "pulverización", "burbujeo" y "burbujeo dispersado". Uno de los principales problemas en el uso del catalizador de lecho percolador, especialmente en el régimen de flujo percolador, existe la posibilidad de canalización en el reactor de hidrogenación de lecho fijo.

En Chemical Abstracts nº 19167 f-h, volumen 55 (patente japonesa nº 60 4121), se describe la fabricación de peróxido de hidrógeno, procedimiento en el cual una mezcla de una solución de alquilantraquinona con gran exceso de hidrógeno o gas que contiene hidrógeno se espuma al hacer pasar esta mezcla a través de un difusor poroso en la parte superior de una columna que contiene un catalizador de hidrogenación granular. A continuación, la mezcla espumada se hace pasar rápidamente a través de la capa de catalizador para hidrogenarse. En el fondo de la columna, se coloca un lecho que consiste en lana de vidrio, lana de roca, un tamiz metálico o un tejido filtrante para desespumación, y la solución de trabajo desespumada se retira del fondo y el gran exceso de gas separado se recicla a la columna. Aunque mediante este procedimiento se elimina la posibilidad de canalización en un reactor de hidrogenación de lecho fijo en el régimen de flujo percolador, según la referencia hecha a la patente japonesa en el documento US 4.428.922 (columna 1, líneas 55 a 68), todavía quedan algunas desventajas, como una gran caída de presión, el incremento de consumo de energía relacionado con la misma, una gran corriente de reciclado de hidrógeno de nuevo a través del reactor de hidrogenación, y el uso de un equipo adicional requerido para espumar y desespumar la solución de trabajo. Además, el rendimiento o la productividad del reactor de hidrogenación se reduce drásticamente debido al gran volumen ocupado por el exceso de hidrógeno gaseoso.

El documento WO 99/40024 se dirige a vencer las desventajas de los procedimientos descritos anteriormente y a proporcionar un procedimiento simplificado y ventajoso para la fabricación de peróxido de hidrógeno por medio de un procedimiento AO que usa un lecho fijo de partículas de catalizador en la etapa de hidrogenación con altas productividades.

Esto se consigue mediante un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO que comprende las etapas alternas de hidrogenación y oxidación de una solución de trabajo que contiene al menos una alquilantraquinona disuelta en al menos un disolvente orgánico y extrayendo el peróxido de hidrógeno formado en la etapa de oxidación, procedimiento en el que la etapa de hidrogenación se lleva a cabo en un reactor de hidrogenación que contiene un lecho fijo de las partículas de catalizador de hidrogenación al alimentar un flujo en paralelo de la solución de trabajo y un gas hidrogenante en la parte superior del reactor y al ajustar la relación de flujos de alimentación de líquido y gas y la presión del gas hidrogenante para proporcionar una mezcla autoespumante de la solución de trabajo y el gas hidrogenante en ausencia de ningún dispositivo o difusor o tobera de pulverización para formar la espuma, y al hacer pasar la mezcla espumante descendentemente a través del lecho fijo de partículas de catalizador. Opcionalmente, el procedimiento del documento WO 99/40024 se puede llevar a cabo discontinuamente o de un modo continuo. Además, la etapa de hidrogenación del procedimiento se puede llevar a cabo opcionalmente bajo un régimen de flujo de espuma pulsátil de la solución de trabajo a través del catalizador de lecho fijo. Según el documento WO 99/40024, es posible llevar a cabo la etapa de hidrogenación del procedimiento AO directamente en un reactor de hidrogenación convencional de tipo de lecho percolador bajo espumación de la solución de trabajo y el gas hidrogenante sin ningún equipo especial adicional para la generación de la espuma. Así, la solución de trabajo y el gas hidrogenante se pueden alimentar directamente al reactor de hidrogenación solo por medio de un tubo de entrada convencional y a continuación la espumación se consigue al ajustar los flujos de alimentación de líquido y gas y la presión del gas hidrogenante. Además, no existe la necesidad de proporcionar ningún equipo especial en el fondo del reactor de hidrogenación para la desespumación. El reactor de hidrogenación que contiene el lecho percolador estacionario empleado en este es de tipo convencional y puede tomar todas las formas y tamaños encontrados generalmente para la producción de reactores de hidrogenación de este tipo. Preferiblemente, el reactor de hidrogenación es un reactor tubular (columna).

Según el documento WO 99/40024, existen varias ventajas relacionadas con el uso de una solución de trabajo espumante en la etapa de hidrogenación del procedimiento AO para la fabricación de peróxido de hidrógeno. La transferencia de masa de gas/líquido se incrementa significativamente debido a la naturaleza de la espuma que consiste en una dispersión densa del gas hidrogenante en la solución de trabajo líquida. Una buena distribución de la solución de trabajo y el gas hidrogenante se mantiene a lo largo de la longitud total del reactor de hidrogenación. Por consiguiente, por ejemplo, la velocidad superficial del líquido de una solución de trabajo espumante necesaria para conseguir una buena eficacia de contacto es aproximadamente hasta de 2 a 3 veces inferior que la requerida para una solución de trabajo no espumante. Así, para la espumación de la mezcla de solución de trabajo y gas hidrogenante, las condiciones en el reactor de hidrogenación relativas a los flujos de alimentación de líquido y gas y la presión del gas hidrogenante se fijan para proporcionar una interacción significativa de líquido (L) y gas hidrogenante (G); bajo estas condiciones el régimen de flujo de espuma se puede situar entre el régimen de flujo percolador y el de flujo pulsátil. Según esto, en el procedimiento de la invención, la presión del gas hidrogenante está en el intervalo de 1,1 a 15 bar (absolutos), preferiblemente en el intervalo de 1,8 a 5 bar (absolutos). La velocidad superficial de entrada del hidrógeno es habitualmente al menos 2,5 cm/s, preferiblemente al menos 3 cm/s. Generalmente, la velocidad superficial de entrada del hidrógeno no es superior a 25 cm/s, preferiblemente no superior a 10 cm/s. Generalmente, la velocidad superficial de entrada del líquido en el reactor es generalmente al menos 0,25 cm/s, preferiblemente al menos 0,3 cm/s. Generalmente, la velocidad superficial de entrada del líquido no es superior a 2,5 cm/s, preferiblemente no superior a 1,5 cm/s y, más preferiblemente, no superior a 1 cm/s.

Los procedimientos AO descritos anteriormente basados en el concepto de Riedel-Pfleiderer original están diseñados para la producción industrial a gran escala e incluso a megaescala de peróxido de hidrógeno. Así, los procedimientos de producción de peróxido de hidrógeno convencionales normalmente se llevan a cabo en plantas de producción de peróxido de hidrógeno a de gran escala a megaescala con capacidades de producción de aproximadamente 40.000 a 330.000 toneladas (métricas) por año de peróxido de hidrógeno al año. Así, actualmente existen plantas en funcionamiento industrial con una capacidad de producción de, p. ej., 40 a 50 ktpa (kilotoneladas por año) en el extremo bajo, con una capacidad de hasta 160 ktpa, y las megaplantas más grandes del mundo proporcionan una capacidad de 230 ktpa (Antwerp) y 330 ktpa (Tailandia). En estos procedimientos, normalmente, la capacidad de producción en el caso de lechos fijos está limitada a 50 ktpa y habitualmente las plantas con capacidades de producción por encima de 50 ktpa se hacen funcionar con reactores de lecho fluido.

Estos procedimientos AO convencionales y las plantas de producción respectivas son complicados y requieren muchos y grandes pagos de equipo, un número de personal competente para el mantenimiento del equipo y el funcionamiento de las etapas de procedimiento principales y auxiliares, y protecciones especiales para manejar el peróxido de hidrógeno resultante en sus habitualmente altas concentraciones de 40 por ciento, y la concentración adicional hasta de 50 a 70 por ciento. De ahí que se requiera mucha atención de manejo y un mantenimiento frecuente. Además de la complejidad de estos procedimientos de producción a gran escala y megaescala, se apunta que una parte sustancial del peróxido de hidrógeno producido necesita ser transportada, p. ej. en tren o camión, para ser usada

por los clientes en sus propias aplicaciones industriales. Estos transportes en tren y camión necesitan precauciones especiales en vista de los problemas de protección y seguridad relacionados.

Por otra parte, una variedad de aplicaciones industriales de clientes del peróxido de hidrógeno no requieren soluciones de peróxido de hidrógeno muy concentradas para sus aplicaciones y, por lo tanto, como ya se explicó anteriormente, las soluciones de peróxido de hidrógeno que se concentraban con el propósito de un transporte económico, habitualmente hasta una concentración de peróxido de hidrógeno de aproximadamente 50 por ciento, solamente se usan en una concentración inferior de, p. ej., 1 a 15 por ciento en la instalación del cliente para su aplicación local específica, p. ej., particularmente para el uso en la industria de la pasta papelera y el papel o la industria textil, o para el uso en la industria minera o para aplicaciones medioambientales.

Además, los procedimientos AO para peróxido de hidrógeno a gran escala actuales según el concepto de Riedel-Pfleiderer típicamente son procedimientos de mucho gasto de capital y energía, y los costes asociados con ellos se trasladan a los usuarios finales de bajos volúmenes. Estos usuarios finales se beneficiarían de métodos para producir peróxido de hidrógeno más económicamente sin los costes de capital concomitantes y los problemas de manejo asociados con los esquemas de producción actuales en entornos de plantas locales más pequeñas cercanos a la instalación del usuario final.

La patente de EE. UU. 5.662.878 (expedida el 2 de septiembre de 1997 y cedida a the University of Chicago) ya analiza la necesidad de un procedimiento que permita la producción eficaz de peróxido de hidrógeno en entornos de planta pequeña en una instalación industrial "receptora". Brevemente, la patente de EE. UU. 5.662.878 describe un método para producir peróxido de hidrógeno que comprende suministrar una solución que contiene antraquinona; someter la solución a hidrógeno para hidrogenar la antraquinona; mezclar aire con la solución que contiene antraquinona hidrogenada para oxidar la solución; poner en contacto la solución oxidada con una membrana hidrófila para producir un permeado; y recuperar peróxido de hidrógeno del permeado. El método propuesto para producir peróxido de hidrógeno reivindica como una característica la utilización de tecnologías de membrana para aislar peróxido de hidrógeno del líquido de reacción del procedimiento. La enseñanza del documento US 5.662.878 se enfoca a la utilización de la tecnología de membranas para producir peróxido de hidrógeno que esté virtualmente libre de materias orgánicas, y la capacidad para retener disolventes orgánicos costosos en licores de reacción para reutilización.

Según la patente de EE. UU. 5.662.878, los procedimientos AO de Riedel-Pfleiderer se consideran inadecuados para la producción a pequeña escala de producción a escala aproximada y producción a media escala. Esto se debe a que la torre de relleno usada para la oxidación y la columna para extracción de peróxido de hidrógeno son muy grandes no se pueden aumentar o disminuir a escala fácilmente para la modularidad y la flexibilidad de funcionamiento. Además, los extractores típicos son de múltiples pasos, de volumen muy grande y se consideran difíciles de disminuir a escala y que tienden a ser muy inestables, y requieren así un alto grado de control de funcionamiento.

Aunque se podría suponer que el procedimiento AO se puede realizar a de pequeña a media escala a fin de satisfacer meramente la demanda local, en el estado de la técnica todavía se considera que estos procedimientos requieren el uso de muchas piezas de equipo, mucha atención en el manejo y un mantenimiento frecuente, y que son difíciles de disminuir a escala y es difícil que estos procedimientos lleguen a ser rentables. Pero, a pesar del procedimiento propuesto según el documento US 5.662.878 que usa una tecnología de membranas, la producción industrial de peróxido de hidrógeno todavía se basa en centros de producción a gran escala y optimizaciones de procedimiento relacionadas. Así, hasta ahora no se ha hecho funcionar un centro de producción a pequeña escala (500 – 5.000 toneladas métricas al año) o un centro de producción a media escala (5.000 – 20.000 toneladas métricas al año). Parece que la industria bien ignoraba el potencial industrial de los centros de producción de peróxido de hidrógeno a de pequeña a media escala o bien suponía obstáculos técnicos y/o económicos para aplicar estos métodos a de pequeña a media escala para producir peróxido de hidrógeno, en comparación con la producción industrial a gran escala bien establecida y la logística disponible para transportar peróxido de hidrógeno, todo a pesar de la peligrosa concentración requerida mediante destilación y la concentración final del peróxido de hidrógeno con propósitos de transporte y la dilución requerida finalmente para el uso en las instalaciones del cliente.

Por lo tanto, incluso actualmente existe una gran necesidad en la técnica de producir peróxido de hidrógeno sin los costes de capital concomitantes y los problemas de manejo asociados con los actuales esquemas de producción a de gran escala a megaescala, y de desarrollar nuevos procedimientos que permitan la producción eficaz de peróxido de hidrógeno en entornos de plantas de tamaño pequeño a medio, particularmente en una instalación industrial del cliente, en instalaciones de usuarios finales de bajos volúmenes u otras instalaciones industriales "receptoras" adecuadas. Por otra parte, estos nuevos procedimientos para peróxido de hidrógeno de pequeños a medios ("miniprocedimientos AO") deben ser tan modulares como sea posible con la capacidad de una puesta en marcha, un apagado y una inspección rápidos, mientras que también se ajusten a la variabilidad en las velocidades de producción, y tan simples y robustos como sea posible para permitir una planta beneficiosa para el usuario final que funcione continuamente con una necesidad mínima de intervención técnica y/o física local (p. ej. en las instalaciones del cliente).

De ahí que, particularmente en vista de la significación económica del peróxido de hidrógeno, todavía haya un claro deseo de plantas de producción de peróxido de hidrógeno a de pequeña a media escala que puedan producir

soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno para uso local al aplicar la tecnología del procedimiento AO bien establecido según el procedimiento de Riedel-Pfleiderer, pero que también sean procedimientos de fabricación de peróxido de hidrógeno más económicos.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de producción industrial de peróxido de hidrógeno técnicamente, funcionalmente y económicamente factible de pequeña a media escala con una capacidad de producción máxima de hasta 20 ktpa, y preferiblemente con una capacidad de producción máxima todavía inferior de hasta 15 ktpa, y más preferiblemente un procedimiento que use una miniplanta con una capacidad en el intervalo de 2 a 15 ktpa. Dichos procedimiento y planta de producción de peróxido de hidrógeno a de pequeña a media escala se denominarán en lo siguiente "miniprocedimiento AO" y "miniplanta AO", respectivamente.

Por lo tanto, otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno que sea técnicamente, funcionalmente y económicamente factible cuando se lleve a cabo en una planta de producción de peróxido de hidrógeno a de pequeña a media escala, preferiblemente en las instalaciones de un cliente que use peróxido de hidrógeno (instalaciones "receptoras"). Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que esté automatizado hasta tal punto que se pueda hacer funcionar de modo que se requiera muy poca atención y soporte, en particular con respecto a la reversión de la solución de trabajo y/o la regeneración del catalizador de hidrogenación. Este aspecto de la invención se denominará en lo siguiente reversión y/o regeneración de baja frecuencia.

Por lo tanto, un objetivo adicional es proporcionar un procedimiento industrial a de pequeña a media escala robusto, simple y modular para la producción de peróxido de hidrógeno basado en la tecnología del procedimiento AO convencional, que sea factible de instalar en las instalaciones del cliente, especialmente instalaciones (del cliente) remotas, y sea adecuado para una planta beneficiosa para el usuario final que funcione establemente durante períodos más prolongados, p. ej. durante períodos de al menos aproximadamente un mes, preferiblemente de varios meses, y preferiblemente como mínimo durante al menos 3 meses, en un funcionamiento continuo con una necesidad mínima de (p. ej. en las instalaciones del cliente) intervención técnica y/o física, en particular con respecto a la reversión de la solución de trabajo y/o la regeneración del catalizador de hidrogenación.

Descripción Detallada de la invención:

Miniprocedimiento AO y Miniplanta AO relacionados con reversión de baja frecuencia: Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que el objetivo de un procedimiento AO a de pequeña a media escala para la producción de peróxido de hidrógeno se puede conseguir cuando además de reducir a escala la capacidad del procedimiento y los centros de producción, el procedimiento AO a de pequeña a media escala para la producción de peróxido de hidrógeno también se simplifica y se realiza en un reactor modular, p. ej. en un sistema casi completamente cerrado, de una unidad de hidrogenación, una de oxidación y una de extracción y se hace funcionar son una unidad de reversión (regeneración) para la reversión continua y la reversión cíclica periódica de la solución de trabajo, de modo que la solución de trabajo y el catalizador, cada uno independientemente del otro, se reemplacen solo intermitentemente con baja frecuencia o periódicamente con baja frecuencia para regeneración o reactivación después de períodos de 3 a 12 meses en el ciclo de las etapas del procedimiento AO aplicadas en el procedimiento de la presente invención, y la extracción de peróxido de hidrógeno se lleva a cabo preferiblemente con una cantidad de agua tal que resulte una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contenga una concentración predeterminada de peróxido de hidrógeno que sea adecuada para ser utilizada en una aplicación industrial especificada. Sorprendentemente, este procedimiento AO a de pequeña a media escala simplificado para la producción de peróxido de hidrógeno también es adecuado para hacerse funcionar en instalaciones de producción del cliente o usuario final que usa peróxido de hidrógeno, p. ej. opcionalmente como una producción de peróxido de hidrógeno descentralizada o satélite que está apoyada por instalaciones de planta de producción de peróxido de hidrógeno a mayor escala o "madre" y su personal cualificado.

Según esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO que comprende las dos etapas esenciales alternas de (a) hidrogenación de una solución de trabajo en una unidad de hidrogenación (hidrogenador) en presencia de un catalizador, en donde dicha solución de trabajo contiene al menos una alquilantraquinona disuelta en al menos un disolvente orgánico, para obtener al menos un compuesto de alquilantrahidroquinona correspondiente; y (b) oxidación de dicho al menos un compuesto de alquilantrahidroquinona para obtener peróxido de hidrógeno en una unidad de oxidación; y que comprende además la etapa de (c) extraer el peróxido de hidrógeno formado en la etapa de oxidación en una unidad de extracción,

caracterizado por que las etapas de hidrogenación, oxidación y extracción se realizan en un sistema reactor que está diseñado como un sistema modular compacto de una unidad de hidrogenación, una unidad de oxidación y una unidad de extracción, y en donde dicho sistema reactor está configurado para funcionar sin una unidad de reversión (regeneración) para la reversión continua y la reversión cíclica periódica de la solución de trabajo, como procedimiento AO a de pequeña a media escala con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 20 kilotoneladas al año, en donde la solución de trabajo y el catalizador, cada uno independientemente del otro, se reemplazan y/o se tratan para la regeneración o la reactivación solo intermitentemente o periódicamente después de períodos de 3 a 12 meses en el ciclo de las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento AO. El único reemplazo y/o

tratamiento intermitente o periódico para la regeneración o reactivación de la solución de trabajo y el catalizador necesita realizarse solamente con una frecuencia baja después de períodos de 3 a 12 meses en el ciclo de las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento AO. El sistema reactor es casi completamente cerrado, p. ej., significando que solo se prevén las entradas y/o salidas mínimas necesarias para realizar el procedimiento cíclico AO de hidrogenación, oxidación y la extracción del producto de peróxido de hidrógeno acuoso.

Según la invención, se proporciona un procedimiento de producción industrial de peróxido de hidrógeno a de pequeña a media escala técnicamente, funcionalmente y económicamente factible ("miniprocedimiento AO") adecuado para el uso en una "miniplanta AO" correspondiente para la producción de peróxido de hidrógeno. El "miniprocedimiento AO" se puede hacer funcionar con una capacidad de producción máxima de hasta 20 ktpa. Preferiblemente, este miniprocedimiento AO tiene una capacidad de producción máxima todavía inferior de hasta 15 ktpa (kilotoneladas por año), más preferiblemente una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 10 kilotoneladas al año, y en particular una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 5 kilotoneladas al año. Habitualmente, el miniprocedimiento AO según la invención se hace funcionar con una capacidad en el intervalo de 2 a 15 ktpa (kilotoneladas métricas al año). El miniprocedimiento AO según la invención se puede diseñar de un modo flexible para una variedad de otros intervalos cualesquiera dentro de dicho ámbito de capacidades, p. ej. para proporcionar una capacidad que se ajuste mejor a las necesidades locales cuando se haga funcionar el procedimiento. Así, como un ejemplo y sin limitación, posibles intervalos de capacidad son de 2-5 ktpa, 2-6 ktpa, 2-7 ktpa, 2-8 ktpa, 2-9 ktpa, 2-10 ktpa, 2-11 ktpa, 2-12 ktpa, 2-13 ktpa, 2-14 ktpa, 2-15 ktpa; 3-6 ktpa, 3-7 ktpa, 3-8 ktpa, 3-9 ktpa, 3-10 ktpa, 3-11 ktpa, 3-12 ktpa, 3-13 ktpa, 3-14 ktpa, 3-15 ktpa; 4-6 ktpa, 4-7 ktpa, 4-8 ktpa, 4-9 ktpa, 4-10 ktpa, 4-11 ktpa, 4-12 ktpa, 4-13 ktpa, 4-14 ktpa, 4-15 ktpa; 5-6 ktpa, 5-7 ktpa, 5-8 ktpa, 5-9 ktpa, 5-10 ktpa, 5-11 ktpa, 5-12 ktpa, 5-13 ktpa, 5-14 ktpa, 5-15 ktpa; 6-7 ktpa, 6-8 ktpa, 6-9 ktpa, 6-10 ktpa, 6-11 ktpa, 6-12 ktpa, 6-13 ktpa, 6-14 ktpa, 6-15 ktpa; 7-8 ktpa, 7-9 ktpa, 7-10 ktpa, 7-11 ktpa, 7-12 ktpa, 7-13 ktpa, 7-14 ktpa, 7-15 ktpa; 8-9 ktpa, 8-10 ktpa, 8-11 ktpa, 8-12 ktpa, 8-13 ktpa, 8-14 ktpa, 8-15 ktpa; 9-10 ktpa, 9-11 ktpa, 9-12 ktpa, 9-13 ktpa, 9-14 ktpa, 9-15 ktpa; 10-11 ktpa, 10-12 ktpa, 10-13 ktpa, 10-14 ktpa, 10-15 ktpa; 11-12 ktpa, 11-13 ktpa, 11-14 ktpa, 11-15 ktpa; 12-13 ktpa, 12-14 ktpa, 12-15 ktpa; 13-14 ktpa, 13-15 ktpa; 14-15 ktpa.

En un procedimiento preferido para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la invención, el procedimiento tiene una capacidad de producción de hasta 10.000 toneladas métricas al año (10 ktpa) de peróxido de hidrógeno, y lo más preferiblemente una capacidad de producción en el intervalo de 2.000 a 10.000 toneladas métricas al año (de 2 a 10 ktpa), o más preferiblemente en un intervalo de 2.000 a 5.000 toneladas métricas al año (de 2 a 5 ktpa). Típicamente, el tamaño de una planta para la fabricación de peróxido de hidrógeno depende de la capacidad de producción. Por ejemplo, dentro del intervalo de diseño preferido entre 2 y 10 ktpa, una planta de 3 ktpa de capacidad será mucho más pequeña que una planta de 10 ktpa. Por lo tanto, en una realización más preferida de la invención, p. ej. por razones económicas, el diseño del miniprocedimiento AO se refiere a la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO adecuado para el uso en miniplantas AO con intervalos de capacidad más estrechos, como, a modo de ejemplo, 2-3 ktpa, 3-5 ktpa, 5-7,5 ktpa o 7,5-10 ktpa. De forma similar, también para capacidades superiores, se prefieren los intervalos de capacidad más estrechos, como, a modo de ejemplo, 10-12,5 ktpa, 12,5-15 ktpa.

Según una primera realización de la invención, se proporciona un miniprocedimiento AO para la fabricación de peróxido de hidrógeno que está automatizado hasta tal punto que se pueda hacer funcionar de modo que se requiera poca atención y soporte, en particular con respecto a la reversión de la solución de trabajo y/o la regeneración del catalizador de hidrogenación. Según esta realización de la invención, el miniprocedimiento AO para la fabricación de peróxido de hidrógeno se realiza de tal modo que la solución de trabajo y el catalizador, cada uno independientemente del otro, se reemplacen o traten solo intermitentemente con una baja frecuencia para la regeneración o la reactivación después de períodos de 3 a 12 meses en el ciclo de las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento AO. Este aspecto de la invención se denominará en lo siguiente reversión y/o regeneración de baja frecuencia. Así, en contraste con los procedimientos convencionales para la fabricación industrial de peróxido de hidrógeno que comprenden una reversión permanente continua de la solución de trabajo durante el procedimiento, el procedimiento según la invención se simplifica en que durante el procedimiento la solución de trabajo necesita ser revertida y el catalizador necesita ser regenerado solo intermitentemente con baja frecuencia después de períodos de 3 a 12 meses en el ciclo de las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento AO, p. ej. en un punto en el tiempo en el que se alcanza la producción de una cantidad predefinida de peróxido de hidrógeno, en el que la eficacia de producción cae por debajo de un valor liminar predefinido de una eficacia de producción requerida mínima y/o en el que la cantidad de subproductos supera una cierta cantidad predefinida. Así, en esta variante de la invención, la solución de trabajo normalmente se reemplaza por una solución de trabajo nueva o por una solución de trabajo renovada, p. ej. una solución de trabajo retirada del sistema reactor y tratada para la reversión antes de rellenar el reactor con dicha solución de trabajo renovada, solo intermitentemente cuando se presenta el caso mencionado anteriormente.

Según la invención, el miniprocedimiento AO para la fabricación de peróxido de hidrógeno se realiza de modo que la solución de trabajo y el catalizador, cada uno independientemente del otro, se reemplacen o traten solo intermitentemente o periódicamente para la regeneración o la reactivación después de períodos de 3 a 12 meses, p. ej., habitualmente, el procedimiento AO según la invención se puede hacer funcionar durante períodos de varios meses sin reemplazo de la solución de trabajo para la regeneración (reversión) o la reactivación del catalizador. El reemplazo periódico de la solución de trabajo y el catalizador son cada uno independientemente del otro, pero razonablemente

también se pueden reemplazar en el mismo momento o en momentos diferentes o después de períodos de funcionamiento iguales o diferentes. Así, la reversión solo se realiza intermitentemente después de un período de funcionamiento continuo del sistema reactor de las unidades (a), (b) y (c) de 3 a 12 meses, p. ej. la solución de trabajo se reemplaza normalmente por una solución de trabajo nueva o por una solución de trabajo renovada, p. ej. una solución de trabajo retirada del sistema reactor y tratada para la reversión antes de rellenar el reactor con dicha solución de trabajo renovada, solo después de períodos de 3 a 12 meses de funcionamiento en el ciclo de las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento AO. Dependiendo del tipo de solución de trabajo y catalizador, y el diseño y la capacidad particulares de la miniplanta AO, el miniprocedimiento AO puede ser tan robusto que se pueda hacer funcionar incluso durante períodos de individualmente al menos 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 hasta 12 meses sin reemplazo de la solución de trabajo para la regeneración (reversión) o la reactivación del catalizador. Por lo tanto, en realizaciones preferidas de la invención, la reversión o el reemplazo de la solución de trabajo solo se realiza intermitentemente después de un período de funcionamiento continuo del sistema reactor de las unidades (a), (b) y (c) durante al menos 6 meses, más preferiblemente durante menos 9 meses y, en las realizaciones más preferidas de la invención durante hasta 12 meses. Habitualmente, en la práctica, el período de trabajo continuo puede ser individualmente de 3-4 meses, 3-5 meses, 3-6 meses, 3-7 meses, 3-8 meses, 3-9 meses, 3-10 meses, 3-11 meses, 3-12 meses; 4-5 meses, 4-6 meses, 4-7 meses, 4-8 meses, 4-9 meses, 4-10 meses, 4-11 meses, 4-12 meses; 5-6 meses, 5-7 meses, 5-8 meses, 5-9 meses, 5-10 meses, 5-11 meses, 5-12 meses; 6-7 meses, 6-8 meses, 6-9 meses, 6-10 meses, 6-11 meses, 6-12 meses; 7-8 meses, 7-9 meses, 7-10 meses, 7-11 meses, 7-12 meses; 8-9 meses, 8-10 meses, 8-11 meses, 8-12 meses; 9-10 meses, 9-11 meses, 9-12 meses; 10-11 meses, 10-12 meses u 11-12 meses.

Una ventaja particular del miniprocedimiento AO de la presente invención es que la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante este procedimiento AO se puede realizar como una planta satélite descentralizada de una planta madre central para la producción de peróxido de hidrógeno, con lo que esta planta satélite puede estar situada en cualquier instalación industrial o de usuario final, incluso remota, con la única condición previa de que, en este centro o instalación satélite, hidrógeno y otros suministros comunes estén fácilmente disponibles para el miniprocedimiento AO. Así, el miniprocedimiento AO se puede hacer funcionar de un modo descentralizado como un procedimiento satélite distante, incluso muy distante, de una planta madre a gran escala central. Por lo tanto, en la planta satélite no se requieren servicios o medios para regenerar (revertir) continuamente y simultáneamente la solución de trabajo y/o para reactivar el catalizador de hidrogenación durante el procedimiento AO. En el momento, p. ej. después de los susodichos períodos de funcionamiento continuo del miniprocedimiento AO, la solución de trabajo y/o el catalizador se retiran de la planta satélite y se reemplazan por una solución de trabajo nueva o revertida, o el catalizador se reemplaza por un catalizador nuevo o reactivado, respectivamente. A continuación, la solución de trabajo y/o el catalizador retirados de la planta satélite se transportan a la planta madre central con propósitos de regeneración (reversión) o reactivación, respectivamente.

La reversión intermitente y/o periódica de la solución de trabajo y la regeneración del catalizador de hidrogenación se pueden realizar de diversos modos. A modo de ejemplo, normalmente la solución de trabajo y el catalizador se retiran conjuntamente al mismo tiempo del sistema de minirreactor AO o se retiran separadamente en diferentes momentos, según sea apropiado conforme a los parámetros del procedimiento y la eficacia del procedimiento relacionados bien con la solución de trabajo o bien con el catalizador de hidrogenación.

A continuación, la solución de trabajo se regenera en un equipo separado para la reversión de los compuestos de trabajo contenidos en la solución de trabajo. Esta reversión de la solución de trabajo se puede realizar, a modo de ejemplo, en una instalación diferente en el equipo de otra planta de producción de peróxido de hidrógeno, p. ej. en el equipo de regeneración respectivo de una planta de producción de peróxido de hidrógeno similar o preferiblemente una a mayor escala. Alternativamente, la solución de trabajo se puede regenerar en un equipo de regeneración móvil separado para la reversión de los compuestos de trabajo contenidos en la solución de trabajo, p. ej. en una unidad de regeneración móvil que se usa a demanda o según sea apropiado en un número de localizaciones diferentes en las que se realiza un procedimiento de fabricación de peróxido de hidrógeno de pequeño a medio según el procedimiento AO.

De forma similar, según se describe anteriormente para la reversión de la solución de trabajo, el catalizador de hidrogenación se puede regenerar en una instalación diferente en el equipo de otra planta de producción de peróxido de hidrógeno de escala similar o preferiblemente una de mayor escala. O, el catalizador de hidrogenación se puede regenerar en un equipo de regeneración móvil separado, p. ej. en una unidad móvil de regeneración de catalizador que se usa a demanda o según sea apropiado en un número de localizaciones diferentes en las que se realiza un procedimiento de fabricación de peróxido de hidrógeno de pequeño a medio según el procedimiento AO.

Por lo tanto, la invención tiene la ventaja de que se efectúa un procedimiento sustancialmente simplificado en la planta satélite, mientras que la complicada reversión/regeneración del procedimiento de WS satélite se realiza intermitentemente de vez en cuando en la planta madre central, donde están disponibles todos los servicios y medios, así como personal competente y entrenado, y por lo tanto la reversión/regeneración se puede realizar de un modo seguro y más económico en comparación con efectuar una reversión/regeneración continua individual de la solución de trabajo en cada una de una pluralidad de miniplantas.

Al llevar a cabo la presente invención, una solución de trabajo que contiene un compuesto de trabajo de antraquinona se disuelve en un disolvente orgánico adecuado. Compuestos de trabajo que se pueden usar en el procedimiento de la invención son las antraquinonas, en particular alquilantraquinonas, y mezclas de las mismas usadas convencionalmente para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO.

Antraquinonas adecuadas son 2-alquilantraquinonas e incluyen, por ejemplo, 2-etilantraquinona, 2-isopropilantraquinona, 2-n-butilantraquinona, 2-sec-butilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 2-amilantraquinona, 2-sec-amilantraquinona, 2-terc-amilantraquinona o mezclas de las mismas. Aunque el procedimiento AO para peróxido de hidrógeno normalmente también es posible con 2-alquil-5,6,7,8-tetrahidroantraquinonas y sus mezclas, las concentraciones de estas tetrahidroantraquinonas se minimizan en el procedimiento según la presente invención. Los disolventes orgánicos que se pueden usar en el procedimiento de la invención son los disolventes y las mezclas de los mismos usados convencionalmente en la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO. En particular, se usan mezclas de disolventes de dos o más disolventes que son igualmente adecuadas para las diferentes propiedades de disolución de quinonas. Así, habitualmente, se usan mezclas de disolventes aromáticos no polares (disolventes de quinona) y disolventes polares (disolventes de hidroquinona) en la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO.

Ejemplos de disolventes aromáticos adecuados incluyen compuestos aromáticos sustituidos con alquilo, particularmente alquil(C8 y C12)-bencenos o mezclas de los mismos. Ejemplos de disolventes polares adecuados incluyen alcoholes superiores (p. ej. diisobutilcarbinol o 2-octanol), urea alquilada y arilada, ésteres de ácido fosfórico (p. ej. fosfato de trioctilo), 2-pirrolidona, acetato de 2-metilciclohexilo o mezclas de los mismos. Ejemplos de mezclas de disolventes adecuadas incluyen mezclas de compuestos alquil(C10)-aromáticos con diisobutilcarbinol o con acetato de 2-metilciclohexilo. Generalmente, la solución de trabajo contiene de 2 a 40% en peso de la antraquinona o la mezcla de la misma.

A modo de ejemplo, pero sin limitación, una solución de trabajo preferida usada en el procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la invención puede ser una composición de AQ/SX/S-150, en donde AQ significa una 2-alquilantraquinona o una mezcla de la misma. Una 2-alquilantraquinona adecuada puede ser una 2-amilantraquinona o una mezcla de la misma, a modo de ejemplo, una mezcla de antraquinona sustituida con amilo terciario y la antraquinona sustituida con amilo secundario), SX significa sextato, o acetato de 2-metilciclohexilo (nº CAS 57 26-19-2) que es un disolvente industrial disponible comercialmente; y S-150 significa un disolvente hidrocarbonado aromático disponible comercialmente de tipo 150 de la serie Solvesso®. S-150 (Solvesso®-150; nº CAS 64742-94-5) es conocido como un disolvente aromático de alto contenido de compuestos aromáticos que ofrecen alta solvencia y características de evaporación controlada que los hacen excelentes para el uso en muchas aplicaciones industriales y en particular como fluidos de proceso. Los hidrocarburos aromáticos Solvesso® están disponibles en tres intervalos de ebullición con volatilidad variable, p. ej. con un intervalo de destilación de 165-181°C, de 182-207°C o 232-295°C. También se pueden obtener reducidos en naftaleno o como clases de contenido de naftaleno ultrabajo. Solvesso® 150 (S-150) se caracteriza como sigue: intervalo de destilación de 182-207°C; punto de inflamación de 64°C; contenido de compuestos aromáticos de más de 99% en peso; punto de anilina de 15°C; densidad de 0,900 a 15°C; y una velocidad de evaporación (nButAc=100) de 5,3. Ventajosamente, la solución de trabajo preferida es adecuadamente para un amplio intervalo de escalas de producción, que varían de procedimientos de producción de peróxido de hidrógeno de pequeña a media escala hasta finalmente gran escala y megaescala, lo que da compatibilidad con de pequeñas plantas a megaplantas. También permite un nuevo concepto de cambio de la solución de trabajo solo periódicamente después de un plazo más prolongado de ciclos a lo largo de varios meses, p. ej. incluso hasta reemplazar la solución de trabajo en el miniprocedimiento AO solamente una vez al año. Así, en el procedimiento de la invención, no se requiere reversión simultánea continua, ni por consiguiente unidad de reversión, en la miniplanta AO. Por lo tanto, la invención proporciona por primera vez un procedimiento libre de unidad de reversión para la fabricación de peróxido de hidrógeno según el procedimiento AO. Actualmente, no existe en el mundo este sistema sin reversión, y habitualmente se instala una unidad de reversión continua in situ y en uso en los centros de producción de peróxido de hidrógeno del estado de la técnica actual. Por lo tanto; el nuevo miniprocedimiento AO permite la regeneración solamente intermitente de la solución de trabajo, que se realiza en una unidad de reversión central de una planta "madre" a gran escala donde están fácilmente disponibles la química del procedimiento, el manejo de efluentes, las capacidades y los servicios.

Control de la Acidez Solución de Trabajo: Aunque el miniprocedimiento AO según la invención se realiza sin ninguna unidad de regeneración (reversión) simultánea, opcionalmente, el procedimiento puede comprender un control de la acidez de la solución de trabajo. Así, la miniplanta AO puede comprender servicios o medios adecuados para medir la acidez de la solución de trabajo y servicios o medios adicionales adecuados para adaptar y/o mantener la acidez dentro de intervalos predeterminados para efectuar un miniprocedimiento AO continuo sin ninguna regeneración (reversión) simultánea de la solución de trabajo. Así, en lugar de una unidad de reversión, opcionalmente, se puede prever que el miniprocedimiento AO esté equipado con una pequeña unidad, p. ej. con un lecho de alúmina, para el control de la acidez de la solución de trabajo. El control de la acidez se puede realizar, como un ejemplo, pero sin limitación, mediante, p. ej., óxidos inorgánicos o, p. ej., carbonatos.

La etapa de hidrogenación se puede realizar de un modo convencional con un catalizador de hidrogenación típico adecuado para un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO de

Riedel-Pfleiderer y sus variantes. Catalizadores de hidrogenación típicos conocidos para el procedimiento cíclico de la antraquinona se pueden usar como catalizadores en el paso de hidrogenación, a modo de ejemplo, tales como catalizadores de metales nobles que contienen uno o más metales nobles de la serie Pd, Pt, Ir, Rh y Ru. Los catalizadores conocidos para el procedimiento cíclico de la antraquinona pueden estar en la forma de catalizadores de lecho fijo o en la forma de catalizadores suspendidos, siendo capaces los catalizadores suspendidos de ser usados tanto en la forma de un catalizador no soportado, p. ej. negro de paladio o níquel Raney, como en la forma de un catalizador suspendido soportado. Aunque se pueden usar otros metales catalíticos, para los propósitos de la invención se encontró que un catalizador de hidrogenación comprenderá preferiblemente paladio (Pd) como el metal catalítico, preferiblemente en combinación con plata (Ag), y que estos catalizadores se usarán en la etapa de hidrogenación. Los catalizadores de paladio y paladio/plata son conocidos por el experto normal, y catalizadores de Pd, así como Pd/Ag optimizados para el procedimiento AO se describen en el estado de la técnica. Como un ejemplo para una composición de catalizador de hidrogenación de Pd/Ag típica, se hace referencia al documento WO 98/15350 (Solvay Interox) que describe una composición de catalizador de PD/Ag de 0,5-2,5% en peso de Pd y 0,5-2,5% en peso de Ag, y que se usa en un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento de la antraquinona.

El hidrogenador se puede hacer funcionar con un catalizador de lecho fijo de una combinación de Pd/Ag como el metal catalítico. En una variante alternativa de la invención, el hidrogenador también se puede hacer funcionar con un catalizador en suspensión. El catalizador de lecho fijo consiste habitualmente en un relleno de partículas de catalizador de hidrogenación sólido. Generalmente, es deseable que el diámetro medio de estas partículas esté en el intervalo de aproximadamente 0,2 a 10 mm. En una realización preferida del procedimiento según la invención, los gránulos de catalizador en el lecho fijo tienen un diámetro de partícula medio de 1 a 5 mm. Preferiblemente, el catalizador de una combinación de Pd/Ag presenta alta selectividad inicial y estabilidad a largo plazo que compensan los costes superiores en comparación con un catalizador en suspensión. Las productividades se pueden mejorar y/o los costes (transporte/fabricación) se pueden disminuir al usar tamaños de partícula inferiores (p. ej. 1-2 mm).

No existen requisitos especiales relativos a la conformación de las partículas de catalizador y por lo tanto las partículas pueden ser redondas, granos o incluso pellas de conformación indeterminada. Generalmente, las partículas de catalizador consisten en un portador poroso tal como óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, gel de sílice o carbono activado o polímeros orgánicos o mezclas de estos óxidos o mezclas de polímeros orgánicos, y en un metal catalítico, habitualmente en el estado de la técnica, tal como rodio, paladio, platino o renio, metal catalítico que está depositado sobre o adsorbido a la superficie del portador. Ventajosamente, la cantidad de metal catalítico está por debajo de 10% del peso total del catalizador. Según se indica anteriormente en la presente invención, el paladio es el metal catalítico preferido.

En las realizaciones del procedimiento según la invención, el metal catalítico está depositado o absorbido en un portador de catalizador de hidrogenación típico tal como un portador de sílice, un portador de alúmina o un portador de sílice-alúmina. Se prefiere el uso de un portador de alúmina o un portador basado sustancialmente en alúmina para el metal catalítico usado en miniprocedimientos AO, debido a que se observa una producción específica incrementada de peróxido de hidrógeno en comparación con el uso de portadores hechos de sílice sola. Especialmente, este es el caso para un miniprocedimiento AO según la invención si se usa un régimen de flujo espumante de la solución de trabajo en un reactor de hidrogenación de lecho percolador. Pero se cree que se puede observar un incremento similar en la producción específica de peróxido de hidrógeno cuando portadores de alúmina en otros miniprocedimientos AO que usan un reactor de lecho percolador, como un reactor de burbujas dispersadas, a modo de ejemplo.

La etapa de hidrogenación en el procedimiento cíclico de la antraquinona se puede realizar continuamente y se pueden usar reactores de hidrogenación convencionales, tales como, p. ej., reactores de depósito agitado, reactores de flujo tubular, reactores de lecho fijo, reactores tipo bucle o reactores de bomba elevadora por aire. Opcionalmente, los reactores pueden estar equipados con dispositivos de distribución, tales como, p. ej., mezcladores estáticos o toberas de inyección, para distribuir el hidrógeno en la solución de trabajo. Típicamente, la hidrogenación se realiza a una temperatura en el intervalo de 20 a 100ºC, de forma particularmente preferible de 45 a 75ºC. Preferiblemente, la presión está en el intervalo de 0,1 MPa a 1 MPa (absolutos), de forma particularmente preferible de 0,2 MPa a 0,5 MPa (absolutos). Típicamente, la hidrogenación se realiza de tal modo que el hidrógeno introducido en el reactor de hidrogenación sea en la práctica totalmente consumido en el paso de hidrogenación. La cantidad de hidrógeno se elige preferiblemente de modo que entre 30 y 80% de la cantidad total de reaccionante se convierta desde la forma de quinona en la forma de hidroquinona. Aunque en algunos de los procedimientos AO del estado de la técnica se usa una mezcla de alquilantraquinonas y alquiltetrahidroantraquinonas como el reaccionante, la presente invención no usa estas mezclas sino solo alquilantraquinonas, y la cantidad de hidrógeno se elige preferiblemente de modo que en el paso de hidrogenación las alquilantraquinonas solo se conviertan en la forma de hidroquinona y no se formen alquiltetrahidroantraquinonas.

El gas hidrogenante en el procedimiento según la invención puede ser hidrógeno o el hidrógeno puede estar diluido en un gas inerte. El término gas inerte está destinado a indicar un gas que no reaccione con la solución de trabajo que incluye la alquilantraquinona, ni con el catalizador de hidrogenación o la alquilhidroantraquinona producida. Ejemplos de estos gases inertes son en particular gases raros, dióxido de carbono, gases fluorados tales como HFA y nitrógeno. El nitrógeno ha dado buenos resultados. La proporción de gas inerte en la mezcla de gases que contiene hidrógeno

puede variar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 99% y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 10 a 40%.

La presencia de un gas inerte es ventajosa con vistas a la posibilidad de recircular algo de gas. La recirculación de algo de gas puede ser deseable a fin de garantizar un trabajo bueno y apropiado de los sistemas de bombeo implicados en el procedimiento para suministrar el gas hidrogenante al reactor de hidrogenación. Por otra parte, el uso de un gas inerte para la dilución de hidrógeno puede ser ventajoso para una variedad de diferentes regímenes de flujo de la solución de trabajo. Así, se cree que los gases inertes se pueden usar ventajosamente para la dilución de hidrógeno en un reactor de hidrogenación de lecho percolador con una solución de trabajo espumante y también bajo otros patrones de flujo, p. ej. tales como los ya mencionados anteriormente: "percolación", "pulsación", "pulverización", "burbujeo" y "burbujeo dispersado". La temperatura que prevalece en el reactor de hidrogenación estará regulada para optimizar la selectividad y la productividad con relación a la hidrogenación de la solución de trabajo. Habitualmente, la temperatura estará en el intervalo de aproximadamente 20°C (ambiente) a 100°C. En una realización preferida del procedimiento según la invención, la etapa de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 45 a 75°C. Si se usa una solución de trabajo espumante en la etapa de hidrogenación del procedimiento de la presente invención, mediante la dilución de hidrógeno con un gas inerte (gas raro, nitrógeno, dióxido de carbono, gas fluorado), la estabilidad de la espuma de la solución de trabajo y el hidrógeno gaseoso se puede mejorar considerablemente, haciendo así más fácil controlar la hidrogenación, es decir la alimentación de solución de trabajo y la cantidad requerida de hidrógeno, así como la presión del gas. Así, el riesgo de disgregación de la espuma, mientras la solución de trabajo espumante está pasando a través del lecho de catalizador y concomitantemente está teniendo lugar el consumo de hidrógeno, se minimiza en el reactor de hidrogenación. Además, en presencia de un gas inerte se observa una estabilidad potenciada de la actividad catalítica.

Después de la hidrogenación del compuesto de trabajo disuelto en la solución de trabajo, la siguiente etapa de procedimiento del miniprocedimiento AO en dos pasos es la etapa de oxidación. En la etapa de oxidación, los compuestos de trabajo hidrogenados, es decir las alquilhidroantraquinonas, se oxidan usando oxígeno, aire, aire oxigenado o un compuesto que contiene oxígeno adecuado a fin de producir peróxido de hidrógeno y restaurar el compuesto de trabajo a su forma original. A continuación, el peróxido de hidrógeno producido en la etapa de oxidación se retira de la solución de trabajo, típicamente mediante extracción con agua, y la solución de trabajo restante que contiene las alquilantraquinonas en su forma original se recicla a la etapa de hidrogenación para comenzar de nuevo el procedimiento.

La oxidación puede tener lugar de modo convencional como se conoce para el procedimiento AO. Reactores de oxidación típicos conocidos para el procedimiento cíclico de la antraquinona se pueden usar para la oxidación. Se usan frecuentemente reactores de burbujeo, a través de los cuales el gas que contiene oxígeno y la solución de trabajo se hacen pasar en paralelo o contracorriente. Los reactores de burbujeo pueden estar libres de dispositivos internos o preferiblemente contienen dispositivos internos en la forma de relleno o platos tamizadores. La oxidación se puede realizar a una temperatura en el intervalo de 30 a 70°C, particularmente a de 40 a 60°C. La oxidación se realiza normalmente con un exceso de oxígeno, de modo que preferiblemente más de 90%, particularmente más de 95%, de las alquilantrahidroquinonas contenidas en la solución de trabajo en forma de hidroquinona se convierta en la forma de quinona.

Por ejemplo, la oxidación se puede realizar en un reactor de minicanales, pero también se pueden aplicar otras formas de reactores, p. ej., tales como CSTRs (reactor de depósito agitado continuo). El reactor de minicanales proporciona la ventaja de ser muy compacto, y de mostrar buen comportamiento, p. ej. en cuanto a selectividad y productividad. Opcionalmente, el reactor de minicanales u otros tipos de reactor se pueden haber sometido a medidas de protección contra la corrosión, antes de que se pongan en producción y/o durante la producción. En vista de la etapa de extracción después de la oxidación, la adición de agua aparentemente puede ser beneficiosa en el miniprocedimiento AO.

En el procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la invención, el peróxido de hidrógeno se extrae con agua de la solución de trabajo oxidada. La etapa de extracción se puede realizar de un modo convencional que sea conocido para los procedimientos para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO de Riedel-Pfleiderer y sus variantes. En el paso de extracción del procedimiento, la solución de trabajo oxidada, que contiene peróxido de hidrógeno en forma disuelta, se extrae con una solución acuosa para producir una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y una solución de trabajo oxidada extraída, que en la práctica ya no contiene peróxido de hidrógeno. Agua desionizada, que opcionalmente también contiene aditivos para estabilizar peróxido de hidrógeno, para ajustar el pH y/o para protección contra la corrosión, se usa preferiblemente como el agente de extracción para extraer el peróxido de hidrógeno. Típicamente, la extracción se realiza en un extractor conocido de por sí, a modo de ejemplo, en contracorriente en una columna de extracción continua o usándose preferiblemente columnas de platos tamizadores. En una realización preferida de la invención, la etapa de extracción se lleva a cabo con una cantidad de agua para dar como resultado una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene una concentración predeterminada de peróxido de hidrógeno que es adecuada para ser utilizada directamente en una aplicación industrial especificada.

Según la invención, la extracción puede tener lugar posteriormente a la oxidación en una unidad de extracción separada u opcionalmente la extracción puede comenzar o realizarse ya durante la etapa de oxidación, si la etapa de

oxidación se realiza en presencia de agua añadida a la unidad de oxidación. Lo último se denomina "oxidoextracción" y se puede realizar, a modo de ejemplo, según se describe en los documentos EP 0726227 (Kemira) o WO 2010/109011 (Solvay). Así, la invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO, en donde la etapa de extracción se lleva a cabo al menos parcialmente durante la etapa de oxidación en presencia de agua añadida a la unidad de oxidación.

Por ejemplo, el documento EP 0726227 (Kemira) describe una preparación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento de la antraquinona que implica oxidar la solución de trabajo orgánica hidrogenada y extraer el peróxido de hidrógeno en un disolvente acuoso, en el mismo recipiente antes de la recuperación mediante separación de fases. Así, se prepara peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento de la antraquinona, en el que la solución de trabajo hidrogenada, un gas que contiene oxígeno y un disolvente acuoso de extracción se alimentan a la misma zona de reacción para formar una mezcla de tres fases y se produce una reacción de oxidación en la solución de trabajo para formar peróxido de hidrógeno que se transfiere a la solución acuosa. A continuación, se efectúa separación de fases para recuperar el peróxido de hidrógeno acuoso. También se reivindica el uso del procedimiento en paralelo con un procedimiento convencional para peróxido de hidrógeno. Cuando la oxidación y la extracción se llevan a cabo simultáneamente en el mismo recipiente, de ese modo se puede reducir el coste de capital de una nueva planta o se puede incrementar la producción desde una planta existente.

Como un ejemplo adicional, el documento WO 2010/109011 (Solvay) describe un procedimiento para formar peróxido de hidrógeno, que implica hidrogenar una solución de trabajo que comprende una quinona, oxidar el compuesto de hidroquinona para obtener peróxido de hidrógeno y separar el peróxido de hidrógeno opcionalmente durante la oxidación. La solución de trabajo comprende menos de 30% en peso de disolvente orgánico, y la producción de peróxido de hidrógeno mediante este procedimiento es útil en, entre otras cosas, aplicaciones a productos textiles, blanqueamiento de pasta papelera y papel, medioambientales y otras. El método produce peróxido de hidrógeno sin el uso de una adición sustancial de disolvente o disolventes orgánicos que produzca emisiones no deseables y es notablemente peligrosa debido al riesgo de explosión; y es económico.

En la tecnología estándar para la extracción de peróxido de hidrógeno, se usa una bandeja tamizadora convencional, y también es aplicable en el miniprocedimiento AO según la invención (altura reducida). Alternativamente, el peróxido de hidrógeno se puede extraer al usar un extractor de minicanales, (estructura de aleta dentada), o puede implicar además o adicionalmente tecnología de membranas. Opcionalmente, se toman de nuevo medidas de protección contra la corrosión, p. ej. al usar materiales de acero inoxidable para el diseño del extractor. Sin embargo, para los propósitos de la invención, la extracción se mantiene tan simple y tan compacta como sea posible. Bajo el miniprocedimiento AO según la invención, el peróxido de hidrógeno se extrae de la solución de trabajo en baja concentración, p. ej., en el miniprocedimiento AO según la invención, una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 a 15 % es un objetivo, y el aporte bruto de 10 a 15% de peróxido de hidrógeno se puede usar directamente en una aplicación industrial para usuarios finales como blanqueamiento de pasta papelera y papel, blanqueamiento de productos textiles o reciclaje de papel. El miniprocedimiento AO de la invención ni implica ni pretende implicar ninguna concentración adicional de la solución de peróxido de hidrógeno extraída, y, así, p. ej., no se requiere ni aplica destilación, debido a que para la mayoría de las aplicaciones el peróxido de hidrógeno se aplicará en una concentración de menos de 15%. A fin de minimizar las operaciones, la dilución hasta la concentración eficaz normalmente se produce dentro de la propia aplicación al añadir la cantidad apropiada de una solución más concentrada de, p. ej., según la presente invención, un aporte bruto de habitualmente 10 a 15% de peróxido de hidrógeno. Según se explica anteriormente, el peróxido de hidrógeno se usa en diversas concentraciones dependiendo de la aplicación, p. ej. en una variedad de aplicaciones, el peróxido de hidrógeno se usa en una concentración de aproximadamente 1 - 15 por ciento. Algunos ejemplos particulares de estas concentraciones de peróxido de hidrógeno son, dependiendo del tipo de aplicación industrial: blanqueamiento de pasta papelera 2 - 10 %; oxidación de aguas residuales 1 - 5 %; limpieza de superficies de productos de consumo 1 - 8 %.

En el procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la invención, el peróxido de hidrógeno se extrae de la solución de trabajo oxidada con una cantidad de agua tal que dé como resultado una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contenga una concentración predeterminada de peróxido de hidrógeno que sea adecuada para ser utilizada directamente en una aplicación industrial especificada. Así, según el procedimiento de la invención, se proporciona una solución de peróxido de hidrógeno bruta en una concentración lista para usar en una aplicación industrial. La solución de peróxido de hidrógeno bruta resultante es muy adecuada para su uso en las instalaciones receptoras, p. ej. como agente blanqueador en la industria de la pasta papelera o el papel o las instalaciones receptoras de la industria textil, o en unas instalaciones con aplicaciones mineras y medioambientales. Así, la concentración de peróxido de hidrógeno en las soluciones acuosas resultantes de la etapa de extracción según la invención se puede ajustar específicamente a las necesidades del usuario final en las instalaciones receptoras (satélite), y la concentración puede estar en el intervalo de hasta 15 por ciento, preferiblemente en el intervalo de 2-15 por ciento, más preferiblemente 5-15 por ciento y lo más preferiblemente en el intervalo de 10-15 por ciento. Otros intervalos adecuados de la solución de peróxido de hidrógeno bruta resultante del miniprocedimiento AO según la invención pueden ser de 2-5 por ciento, 2-6 por ciento, 2-7 por ciento, 2-8 por ciento, 2-9 por ciento, 2-10 por ciento, 2-11 por ciento, 2-12 por ciento, 2-13 por ciento, 2-14 por ciento, 2-15 por ciento; 3-6 por ciento, 3-7 por ciento, 3-8 por ciento, 3-9 por ciento, 3-10 por ciento, 3-11 por ciento, 3-12 por ciento, 3-13 por ciento, 3-14 por ciento, 3-15 por ciento; 4-6 por ciento, 4-7 por ciento, 4-8 por ciento, 4-9 por ciento, 4-10 por ciento,

4-11 por ciento, 4-12 por ciento, 4-13 por ciento, 4-14 por ciento, 4-15 por ciento; 5-6 por ciento, 5-7 por ciento, 5-8 por ciento, 5-9 por ciento, 5-10 por ciento, 5-11 por ciento, 5-12 por ciento, 5-13 por ciento, 5-14 por ciento, 5-15 por ciento; 6-7 por ciento, 6-8 por ciento, 6-9 por ciento, 6-10 por ciento, 6-11 por ciento, 6-12 por ciento, 6-13 por ciento, 6-14 por ciento, 6-15 por ciento; 7-8 por ciento, 7-9 por ciento, 7-10 por ciento, 7-11 por ciento, 7-12 por ciento, 7-13 por ciento, 7-14 por ciento, 7-15 por ciento; 8-9 por ciento, 8-10 por ciento, 8-11 por ciento, 8-12 por ciento, 8-13 por ciento, 8-14 por ciento, 8-15 por ciento; 9-10 por ciento, 9-11 por ciento, 9-12 por ciento, 9-13 por ciento, 9-14 por ciento, 9-15 por ciento; 10-11 por ciento, 10-12 por ciento, 10-13 por ciento, 10-14 por ciento, 10-15 por ciento; 11-12 por ciento, 11-13 por ciento, 11-14 por ciento, 11-15 por ciento; 12-13 por ciento, 12-14 por ciento, 12-15 por ciento; 13-14 por ciento, 13-15 por ciento o 14-15 por ciento.

Después de las etapas "esenciales" del miniprocedimiento AO según la invención que se describen anteriormente, el procedimiento también puede comprender un número de etapas "auxiliares" típicas (p. ej. control de la acidez de la WS; instalación para hidrógeno disponible en las instalaciones remotas / satélite). Sin embargo, según el concepto de un procedimiento descentralizado o satélite remoto simplificado en unas instalaciones del usuario final, el número de etapas de procedimiento auxiliares se mantiene tan bajo como sea posible y habitualmente está limitado al mínimo necesario para hacer funcionar continuamente el miniprocedimiento AO en la planta satélite tan simple como sea posible pero también tan robusto y estable a lo largo de períodos como los indicados anteriormente sin intervenciones físicas o demasiadas intervenciones técnicas en la planta satélite durante dichos períodos.

Típicamente, el ciclo de síntesis del procedimiento AO convencional para producir peróxido de hidrógeno y los pasos de procesamiento del peróxido dependen de un número de procedimientos auxiliares. Así, el miniprocedimiento AO según la presente invención también puede comprender procedimientos auxiliares, pero el número y la complejidad de esos procedimientos auxiliares se mantienen en un mínimo. Los procedimientos auxiliares en el contexto de la presente invención se referirán a la disponibilidad de hidrógeno que se requiere para la etapa de hidrogenación. Por lo tanto, una planta de hidrógeno o hidrógeno como un subproducto de otro procedimiento estarán disponibles in situ en el miniprocedimiento AO. Puede haber algún laboratorio con el propósito de proporcionar información sobre el comportamiento del procedimiento y llevar a cabo una prueba de control de calidad del peróxido de hidrógeno. Esta información es usada por el personal de operaciones para controlar el ciclo además de y en apoyo de la instrumentación en línea que se usa para medir el funcionamiento del circuito de síntesis en cada paso del procedimiento.

Otro procedimiento auxiliar es la regeneración de la solución de trabajo, pero que no es parte de los procedimientos auxiliares in situ del miniprocedimiento AO. La regeneración de la solución de trabajo se requiere periódicamente, debido a que: las etapas de hidrogenación y oxidación generan no solo antrahidroquinonas productoras de peróxido sino también algunos subproductos. Estos subproductos incluyen especies de antraquinona que se pueden convertir de nuevo en quinonas útiles mediante regeneración. Durante el procedimiento de regeneración en una planta para el procedimiento AO convencional, una corriente lateral de solución de trabajo se alimenta a través de una unidad de reversión y deshidrogenación. La regeneración convierte antraquinonas y tetrahidroantraquinonas epoxidadas en sus correspondientes antraquinonas, lo que se requiere en los procedimientos AO a gran escala convencionales antes de que la solución de trabajo o solo una parte del flujo de solución de trabajo total se recircule al hidrogenador. Reversión significa la conversión de ciertas especies de antraquinona obtenidas como subproducto, como antraquinonas y tetrahidroantraquinonas epoxidadas, de nuevo en antraquinonas útiles. Sin embargo, según el concepto de mini-AO de la invención, la reversión no se realiza de modo convencional, sino solo intermitentemente según se describe anteriormente o periódicamente, p. ej. después de hacer funcionar la solución de trabajo durante períodos de varios meses según se describe en la presente. Después de este período, la solución de trabajo bien se retira del miniprocedimiento AO y se regenera en unas instalaciones diferentes, p. ej. una planta de producción de peróxido de hidrógeno de escala similar o preferiblemente de mayor escala, o bien se trata en una unidad de reversión móvil transportada in situ, o bien alternativamente sin retirarse del sistema de minirreactor AO se trata in situ bajo condiciones especiales en el propio sistema de minirreactor AO, y de ese modo la solución de trabajo usada se reemplaza por una nueva y/o regenerada. Si la distancia y la logística del transporte lo permiten económicamente, la reversión (regeneración) real de la solución de trabajo retirada del miniprocedimiento AO se realiza a continuación en una unidad de reversión de una planta a gran escala convencional para fabricar peróxido de hidrógeno.

El procedimiento descrito según la presente invención tiene las ventajas de que puede ocuparse adecuadamente de necesidades específicas de un usuario final con respecto al uso de soluciones de peróxido de hidrógeno, p. ej. las cantidades requeridas en momentos de producción dados, la concentración y la cantidad de las mismas, en sus propios procedimientos industriales, mientras que al mismo tiempo el procedimiento según la invención requiere menos etapas de procedimiento al enfocarse en las etapas principales esenciales en las instalaciones del usuario final, menos piezas de equipo, menos atención al manejo y menos mantenimiento en comparación con procedimientos de producción de peróxido de hidrógeno a gran escala convencionales. Así, con la presente invención, se obtiene un procedimiento eficaz de producción de peróxido de hidrógeno que es económicamente factible, incluso cuando se realice de pequeña a media escala. Por lo tanto, la presente invención constituye una mejora considerable sobre los procedimientos conocidos para producir peróxido de hidrógeno, y en particular soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno muy adecuadas para aplicación industrial de usuario final.

Para realizar el miniprocedimiento AO según la presente invención, se considera que son importantes los siguientes parámetros, pero sin limitación:

(a) Los caudales en el procedimiento de: hidrógeno, oxígeno y agua desmineralizada para extracción;

(b) El caudal de la solución de trabajo: para el hidrogenador y para el oxidador; y el caudal de reciclado de solución de trabajo para el hidrogenador y el oxidador;

(c) Los caudales de suministros como vapor de agua y agua de refrigeración:

en donde el intervalo de dichos caudales se puede variar según la capacidad de la miniplanta AO para la producción de peróxido de hidrógeno.

(d) La presión: desgasificador del hidrogenador (es decir de 0,5 bar manométricos a aproximadamente 5 bares manométricos); desgasificador del oxidador (es decir de 0,5 a aproximadamente 5 bares manométricos).

(e) La temperatura: salida del hidrogenador (40 ~ 65°C), salida del oxidador (40 ~ 55°C).

(f) Nivel interfacial: columna de extracción, coalescedor; y sus respectivas características de funcionamiento y/o comportamiento.

(g) La presión diferencial: filtración de hidrogenación (es decir de 0 a aproximadamente 1 bares manométricos); columna de hidrogenación (es decir de 0 a aproximadamente 2 bares manométricos); columna del oxidador (es decir de 0 a aproximadamente 0,5 bares manométricos).

Cuando se realiza y comprueba el miniprocedimiento AO según la invención, el foco se pone en la etapa de hidrogenación y/o la de oxidación, que son las dos etapas de procedimiento críticas en la fabricación de peróxido de hidrógeno según la invención, particularmente con respecto a la productividad de la solución de trabajo, mientras que la etapa de extracción es menos crítica a este respecto. Por ejemplo, pero sin limitación a esto, la productividad de la solución de trabajo es un parámetro importante y determinará, p. ej., el caudal de la solución de trabajo y otros parámetros dependiendo de la dimensión (capacidad) de producción del miniprocedimiento o la planta AO, teniendo una capacidad máxima de hasta 20.000 toneladas métricas al año, p. ej. entre 2.000 y 20.000 toneladas métricas de peróxido de hidrógeno al año, preferiblemente entre 2.000 y 15.000 toneladas métricas de peróxido de hidrógeno al año, y más preferiblemente entre 2.000 y 10.000 toneladas métricas de peróxido de hidrógeno al año, y en particular entre 2.000 y 5.000 toneladas métricas de peróxido de hidrógeno al año. En general, la productividad se define como cantidad de peróxido de hidrógeno producida con una cantidad dada de solución de trabajo (WS) y expresada en gramos (g) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por kilogramo (kg) de solución de trabajo. Por ejemplo, los procedimientos de autooxidación del estado de la técnica operan con productividades de aproximadamente 7-15 g de H_2O_2 / kg de WS. Así, la productividad de la solución de trabajo en el miniprocedimiento AO también se mide como la cantidad en peso (g) de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por cantidad en peso (kg) de la solución de trabajo. Como un ejemplo, pero sin limitación, el miniprocedimiento AO puede operar con una productividad inferior que la productividad del estado de la técnica en una planta a gran escala o megaescala; p. ej. esta productividad puede ser 5 g de H_2O_2 / kg de WS. En otro ejemplo, en un miniprocedimiento AO o una planta con una escala de producción de 1 ktpa, la productividad debe resultar en la producción de aproximadamente 140 kg de H_2O_2 por hora.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que el objetivo de la invención de un procedimiento de pequeña a media escala simplificado y beneficioso para el usuario final se consigue cuando se hace uso de un sistema reactor para la fabricación de peróxido de hidrógeno según el procedimiento AO que carezca de una unidad de regeneración para la reversión cíclica continua y periódica de la solución de trabajo. Por lo tanto, la presente invención también trata de un sistema reactor para llevar a cabo un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO, en donde dicho sistema reactor contiene una solución de trabajo de al menos una alquilantraquinona disuelta en al menos un disolvente orgánico, siendo capaz dicha al menos una alquilantraquinona de ser hidrogenada hasta al menos un compuesto de alquilantrahidroquinona correspondiente, y siendo capaz dicho al menos un compuesto de alquilantrahidroquinona de ser oxidado para obtener peróxido de hidrógeno y revertirse de nuevo en la al menos una alquilantraquinona, caracterizado por que el sistema reactor está diseñado como un sistema reactor modular compacto (y casi completamente cerrado) de una unidad de hidrogenación que contiene un catalizador de hidrogenación, una unidad de oxidación y una unidad de extracción, y caracterizado además por que dicho sistema reactor (miniplanta AO) carece de una unidad de regeneración o reversión permanente para la reversión cíclica continua y periódica de la solución de trabajo, y en donde el sistema reactor está configurado para funcionar sin esta unidad de regeneración o reversión permanente como un sistema reactor para el procedimiento AO de pequeña a media escala con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 20 kilotoneladas al año, preferiblemente con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 15 kilotoneladas al año, y más

preferiblemente con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 10 kilotoneladas al año, y en particular de hasta 5 kilotoneladas al año.

Esta miniplanta AO, p. ej. un sistema reactor, adecuada para el uso en el procedimiento según la presente invención es muy adecuada para llevar a cabo el procedimiento según la invención para la fabricación de peróxido de hidrógeno en una escala de producción de pequeña a media escala según se describe anteriormente. Como se ha mencionado, la miniplanta AO o el sistema reactor comprende al menos una unidad de hidrogenación (hidrogenador), una unidad de oxidación (oxidador) y una unidad de extracción (extractor), y puede comprender además, según sea necesario y montados apropiadamente y relacionándose con el propósito de fabricación de peróxido de hidrógeno según el procedimiento AO, uno o varios equipos seleccionados de sistemas de bombeo, válvulas, tuberías, recipientes, compresores, sistema de calentamiento y refrigeración, salidas, medios para proporcionar energía y medios para medir la presión, la temperatura, el caudal, la densidad, la viscosidad, la actividad del catalizador, la acidez, la pureza, la concentración, la productividad de peróxido de hidrógeno u otros parámetros del procedimiento pertinentes para la producción de peróxido de hidrógeno según el procedimiento AO, pero en donde dicha miniplanta AO o sistema reactor se caracteriza por que carece de una unidad de regeneración para la reversión cíclica y continua de la solución de trabajo.

Preferiblemente, dicha miniplanta AO es tan compacta como sea posible. Se observa que la miniplanta AO adecuada para el uso en el procedimiento según la presente invención no comprende una unidad para la reversión (regeneración) de la solución de trabajo o una unidad para la reactivación del catalizador de reactivación, respectivamente, debido a que según la invención la reversión de la solución de trabajo y/o la regeneración del catalizador de hidrogenación no es parte de la fabricación continua de peróxido de hidrógeno de pequeña a media escala. Así, a modo de ejemplo, según el concepto de mini-AO de la invención, la reversión no se realiza de modo convencional, sino solo intermitentemente según se describe anteriormente o periódicamente, p. ej. después de hacer funcionar la solución de trabajo durante períodos de varios meses, según se describe en la presente, en unas instalaciones diferentes, p. ej. una planta de producción de peróxido de hidrógeno de escala similar o preferiblemente una escala mayor. Alternativamente, la solución de trabajo se trata en una unidad de reversión móvil transportada in situ.

La miniplanta AO para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención tiene la ventaja de que es compacta, puesto que un par de etapas de procedimiento que se realizan en procedimientos AO convencionales se han eliminado o se realizan ahora en un equipo más simple, o etapas de procedimiento como la reversión de la solución de trabajo se realizan ahora de un modo más económicamente y técnicamente factible solo intermitentemente o periódicamente y separadamente de las etapas de producción de peróxido de hidrógeno principales, habitualmente en una unidad de reversión móvil o en una planta madre a gran escala o megaescala distante, con lo que se proporcionan fácilmente servicios y un funcionamiento optimizados por personal experto a una multitud de miniplantas AO descentralizadas que pueden estar situadas, p. ej., en unas instalaciones de cliente o usuario final. Así, en una realización de la invención, dicha planta madre de gran escala a megaescala distante proporcionará una unidad de central y un procedimiento para la regeneración intermitente o periódica de la solución de trabajo y/o instalaciones para la reactivación intermitente o periódica del catalizador de hidrogenación de la miniplanta AO satélite.

La presente invención tiene un número de características y ventajas únicas, con referencia a ambos aspectos, el miniprocedimiento AO y la miniplanta AO. Así, la invención satisface ventajosamente la demanda de una producción de pequeña a media escala, p. ej. para una producción a miniescala, en el intervalo de 2.000 a 10.000 toneladas métricas de peróxido de hidrógeno al año (miniplantas con una capacidad de producción de 2 a 10 ktpa) en cualquier instalación en la que esté disponible hidrógeno gaseoso, p. ej. procedente de otros procedimientos de producción. Por lo tanto, la invención se puede realizar cerca de o en una instalación de un cliente de peróxido de hidrógeno, con la única condición previa de que el hidrógeno esté disponible en esa instalación, y el hidrógeno esté disponible in situ idealmente como un subproducto y a bajo coste. Con respecto a la reversión de la solución de trabajo y/o la reactivación del catalizador de hidrogenación, el miniprocedimiento AO se puede realizar en una miniplanta AO "satélite" que es diferente y está distante de una instalación de producción de peróxido de hidrógeno de gran escala a megaescala convencional. Pero la miniplanta AO satélite estará relacionada con esta instalación de producción de peróxido de hidrógeno de gran escala a megaescala que funciona como una planta madre en apoyo de dicha planta satélite. La miniplanta AO satélite es de diseño compacto, es modular y el reactor y las configuraciones están organizados como un sistema casi completamente cerrado para proporcionar un miniprocedimiento AO simple y robusto para la planta "satélite". La miniplanta AO satélite se hace funcionar mediante, al menos parcialmente, un pequeño número de personal entrenado especializado desde y en estrecha cooperación con una planta “madre” (de gran escala a megaescala). De ese modo, se aseguran una química de procedimiento fiable y su control, así como la comprobación de parámetros de procedimiento relacionados a fin de conducir un procedimiento estable y robusto sin formación sustancial de subproductos. Además, una ventaja importante de la presente invención es la falta de una unidad de reversión en la planta satélite; p. ej. la reversión o regeneración de la solución de trabajo se requiere periódicamente y se puede realizar en la planta "madre", donde la química y las capacidades del procedimiento se centralizan en una unidad de reversión móvil manejada por personal entrenado desde la planta "madre". Por consiguiente, se requiere menos personal de laboratorio y el miniprocedimiento AO, la reversión de la solución de trabajo y la reactivación del catalizador se pueden efectuar más económicamente. Así, la invención proporciona un procedimiento adecuado para el uso en una planta satélite beneficiosa para el usuario con intervención mínima en la planta satélite a lo largo de un cierto período, ya que el procedimiento de la invención produce peróxido de hidrógeno

para el uso directo en la instalación satélite o del usuario final. Una ventaja particular de la invención es que el miniprocedimiento AO se puede efectuar con una combinación de catalizador y solución de trabajo durante tanto como hasta 12 meses de funcionamiento sin intervención física y/o química. Por ejemplo, no se requerirá reversión de la solución de trabajo con mejor comportamiento, p. ej., durante ciclos de operación de 3, 6, 9 o 12 meses de media. El comportamiento de la solución de trabajo y el catalizador y el sistema de manejo se basan en la tecnología de Solvay que se describe en las partes introductorias de esta descripción de la invención, permitiendo que el miniprocedimiento AO se realice sin formación del tetrasubproducto no deseado, y sin una unidad de reversión instalada. Por lo tanto, el catalizador y/o la solución de trabajo se reemplazarán solo periódicamente. Otra ventaja es que el miniprocedimiento AO y la productividad están apoyados desde una planta madre para mantener óptimamente la productividad por personal experto de esa planta central, y que también se aseguran la reactivación del catalizador y la regeneración de la solución de trabajo óptimas en dicha planta madre central o por una unidad de reversión móvil manejada por personal entrenado de la planta "madre".

Otra ventaja es que el miniprocedimiento AO se puede hacer funcionar como un sistema casi cerrado. Por lo tanto, no se requiere un sistema efluente o un tratamiento en la planta satélite, debido a que el efluente principal procedente del procedimiento AO está provocado por y proviene de la reversión o regeneración de la solución de trabajo. Esto es ventajoso para el funcionamiento en las instalaciones del cliente, debido al bajo impacto medioambiental y técnico cuando se hace funcionar el miniprocedimiento AO. Sin embargo, normalmente se requiere una planta madre, p. ej. una planta a mayor escala, para apoyar la planta satélite, en particular en los casos en los que no es suficiente una unidad de reversión móvil, dicha planta madre proporciona entonces una unidad de reversión central para la regeneración ecológica y periódica de la solución de trabajo de la miniplanta AO. No obstante, esto se compensa por el hecho de que la solución de trabajo se puede regenerar en la planta madre de un modo más eficaz y menos impactante medioambientalmente.

Por otra parte, no se requiere la destilación de peróxido de hidrógeno y el peróxido de hidrógeno de baja concentración bruto está listo para ser utilizado en la aplicación de los clientes, p. ej. en el blanqueamiento de pasta papelera y papel, en la industria minera o el reciclaje de papel. Esta es una ventaja de la producción de peróxido de hidrógeno in situ de un usuario final (cliente) consumidor de peróxido de hidrógeno, debido a que el miniprocedimiento AO puede evitar la destilación que se realiza habitualmente en las plantas a gran escala para convertir el peróxido de hidrógeno en una forma concentrada más adecuada por razones de transporte. Por ejemplo, la concentración de peróxido de hidrógeno en un procedimiento a gran escala convencional es habitualmente 40%, destilado y transportado con una concentración de 50 a 70%. Por el contrario, el objetivo para el miniprocedimiento AO según la invención es una concentración de peróxido de hidrógeno al 10 - 15 %.

Desde un punto de vista del procedimiento químico, el miniprocedimiento AO según la presente invención comprende los mismos pasos principales que un procedimiento de producción a gran escala convencional.

Sin embargo, debido a la reducción a escala y la simplificación del procedimiento realizadas con vistas a un funcionamiento beneficioso para el cliente con una intervención local sustancialmente reducida, el procedimiento difiere del estado de la técnica en que se omiten una unidad de reversión instalada localmente para la regeneración de la solución de trabajo y medios para la reactivación del catalizador de hidrogenación y no se requieren para ciclos de producción más prolongados de hasta incluso 12 meses.

El procedimiento produce directamente peróxido de hidrógeno en concentraciones requeridas para su aplicación por el cliente, p. ej. para blanqueamiento en la industria de la pasta papelera y el papel o en la industria minera. Habitualmente, la concentración de peróxido de hidrógeno requerida en esas aplicaciones industriales es una solución hasta el 15% de peróxido de hidrógeno en agua. Por ejemplo, la concentración para esas aplicaciones está típicamente en el intervalo de una solución del 10 al 15% de peróxido de hidrógeno. La concentración se puede adaptar fácilmente a otra solución de baja concentración simplemente al regular la cantidad de agua que se usa para extraer el peróxido de hidrógeno de la solución de trabajo oxidada.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a detalles de la realización ilustrada, estos detalles no están destinados a limitar el alcance de la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO que comprende las dos etapas esenciales alternas de

(a) hidrogenación de una solución de trabajo en una unidad de hidrogenación en presencia de un catalizador, en donde dicha solución de trabajo contiene al menos una alquilantraquinona disuelta en al menos un disolvente orgánico, para obtener al menos un compuesto de alquilantrahidroquinona correspondiente; y

(b) oxidación de dicho al menos un compuesto de alquilantrahidroquinona para obtener peróxido de hidrógeno en una unidad de oxidación; y que comprende además la etapa de

(c) extraer el peróxido de hidrógeno formado en la etapa de oxidación en una unidad de extracción,

caracterizado por que las etapas de hidrogenación, oxidación y extracción se realizan en un sistema reactor que está diseñado como un sistema modular compacto de una unidad de hidrogenación, una unidad de oxidación y una unidad de extracción, y en donde dicho sistema reactor está configurado para funcionar sin una unidad de reversión para la reversión continua y la reversión cíclica periódica de la solución de trabajo, como procedimiento AO de pequeña a media escala con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 20 kilotoneladas al año, en donde la solución de trabajo y el catalizador, cada uno independientemente del otro, se reemplazan y/o se tratan para la regeneración o la reactivación solo intermitentemente o periódicamente después de períodos de 3 a 12 meses en el ciclo de las etapas (a), (b) y (c) del procedimiento AO.

2. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho sistema reactor está configurado para funcionar con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno de hasta 15 kilotoneladas al año, preferiblemente de hasta 10 kilotoneladas al año, más preferiblemente de hasta 5 kilotoneladas al año.

3. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el sistema reactor está configurado para funcionar con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno en el intervalo de 2 a 15 ktpa, preferiblemente en el intervalo de 2 a 10 ktpa, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 5 ktpa.

4. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 3, caracterizado por que el sistema reactor está configurado para funcionar como procedimiento AO de pequeña a media escala con una capacidad de producción de peróxido de hidrógeno en cualquier intervalo seleccionado de 2-3 ktpa, 3-5 ktpa, 5-7,5 ktpa, 7,5-10 ktpa, 10-12,5 ktpa o 12,5-15 ktpa, preferiblemente en cualquier intervalo seleccionado de 2-3 ktpa, 3-5 ktpa, 5-7,5 ktpa o 7,5-10 ktpa.

5. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 4, caracterizado por que la solución de trabajo se reemplaza por una solución de trabajo nueva y/o por una solución de trabajo renovada que se retiraba del sistema reactor y se trataba para la reversión antes de rellenar el reactor con la solución de trabajo tratada.

6. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la reivindicación 5, caracterizado por que la solución de trabajo renovada que se retiraba del sistema reactor se trata para la reversión en una unidad móvil para la regeneración de solución de trabajo para el procedimiento AO.

7. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa de extracción se lleva a cabo al menos parcialmente ya durante la etapa de oxidación al realizar la etapa de oxidación en presencia de agua añadida a la unidad de oxidación.

8. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según cualquiera de la reivindicación 1 a la reivindicación 4 y/o la reivindicación 7, caracterizado por que la etapa de extracción se lleva a cabo con una cantidad de agua tal que dé como resultado una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contenga una concentración predeterminada de peróxido de hidrógeno que sea adecuada para ser usada directamente en una aplicación industrial especificada.

9. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la reivindicación 8, caracterizado por que la etapa de extracción se lleva a cabo con una cantidad de agua tal que dé como resultado una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con una concentración de peróxido de hidrógeno en el intervalo de hasta 15 por ciento (% en peso), preferiblemente en el intervalo de 2-15 por ciento, más preferiblemente en el intervalo de 5-15 por ciento y lo más preferiblemente en el intervalo de 10-15 por ciento.

10. Un procedimiento para la fabricación de peróxido de hidrógeno mediante el procedimiento AO según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución de trabajo y/o el catalizador se reemplazan y/o se tratan para la regeneración o la reactivación solo intermitentemente o periódicamente después de períodos de al menos 6 meses, preferiblemente al menos 9 meses.