



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 203**

51 Int. Cl.:
C01B 15/013 (2006.01)
C01B 15/023 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07748548 .0**
96 Fecha de presentación : **30.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2038215**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno.**

30 Prioridad: **27.06.2006 EP 06116161**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2011

73 Titular/es: **AKZO NOBEL N.V.**
Postbus 9300, Velperweg 76/6824 Bm
6800 SB Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Edvinsson-Albers, Rolf;**
Kuzmanovic, Boris y
Van Strien, Cornald

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 361 203 T3

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 la producción de peróxido de hidrógeno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno que comprende una etapa de extracción líquido-líquido.

10 El procedimiento más común para la producción de peróxido de hidrógeno es el procedimiento de autooxidación de la antraquinona que implica la hidrogenación y oxidación alterna de una o más antraquinonas o tetrahidroantraquinonas, normalmente alquilantraquinona o alquiltetrahidroantraquinona, en una disolución de trabajo compuesta por una mezcla de disolventes orgánicos. El peróxido de hidrógeno formado se recupera normalmente por extracción con agua para formar una disolución acuosa. El procedimiento se describe extensamente en la bibliografía, por ejemplo, en Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 13, "Hydrogen Peroxide", Fecha de Enlistado Online 2.001.

15 El procedimiento de autooxidación de la antraquinona es muy eficaz pero es difícil evitar extraer impurezas de la disolución de trabajo junto con el peróxido de hidrógeno. Además, concentrar la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno por ejemplo por evaporación requiere energía y acumula impurezas con baja volatilidad y la purificación por destilación requiere incluso más energía.

20 La patente de EE.UU. 3.761.580 describe la producción de disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno muy puras por arrastre de peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo, condensación de los vapores resultantes que contienen una mezcla de peróxido de hidrógeno y disolventes orgánicos y extracción de los vapores condensados para dar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno.

25 La patente de EE.UU. 4.824.609 describe la purificación de la disolución de trabajo por extracción con dióxido de carbono, mientras la patente de EE.UU. 4.668.436 describe la purificación por extracción con hidrocarburo no cíclico.

30 La purificación de fluidos hidrocarbonados por extracción con diversos líquidos iónicos se ha descrito por ejemplo, en la patente internacional WO 01/40150 y S. Zhang et al, "Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids", Ind. Eng. Chem. Res. 2.004, 43, págs. 614-622.

35 M. Seiler et al, "Hyperbranched polymers: new selective solvents for extractive distillation and solvent extraction", Separation and Purification Technology 30 (2.003) 179-197, describe el uso de polímeros hiperramificados para destilación extractiva y extracción con disolvente.

40 Según la invención se ha encontrado que se puede producir peróxido de hidrógeno de alta pureza en un procedimiento que comprende extracción de peróxido de hidrógeno con un disolvente sustancialmente exento de, o comprendiendo sólo cantidades bajas de, agua.

45 Así, un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno que comprende una etapa de extracción líquido-líquido, comprendiendo dicha etapa de extracción poner en contacto una disolución de alimentación orgánica que contiene peróxido de hidrógeno con un disolvente de extracción que comprende menos de aproximadamente 30% en peso de agua para conseguir la extracción de peróxido de hidrógeno para dicho disolvente de extracción y obtener un extracto que contiene peróxido de hidrógeno.

50 La temperatura y la presión en la etapa de extracción se fijan de manera que la disolución de alimentación orgánica y el disolvente de extracción sean líquidos. Normalmente, la temperatura es preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 120 °C, lo más preferiblemente aproximadamente 30 a aproximadamente 80 °C. En la mayoría de los casos, la presión es preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 kPa, lo más preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 kPa.

55 El disolvente de extracción presenta preferiblemente una miscibilidad tan baja como sea posible con la disolución de alimentación orgánica. La miscibilidad puede estar caracterizada con el coeficiente de reparto octanol/agua, K_{ow} definido como la relación de una concentración molar de producto químico en la fase 1-octanol a su concentración en la fase acuosa de un sistema 1-octanol/agua de dos fases en el equilibrio. El $\log K_{ow}$ a 25 °C y presión atmosférica para la parte no acuosa del disolvente de extracción está preferiblemente por debajo de 0, más preferiblemente por debajo de -0,5, lo más preferiblemente por debajo de -1 o incluso por debajo de 1,5.

60 Para facilitar la separación de fases en la extracción hay preferiblemente una diferencia significativa en densidad entre la disolución de alimentación orgánica y la del disolvente de extracción. Como la disolución de alimentación orgánica presenta normalmente baja densidad, por ejemplo, de aproximadamente 850 a aproximadamente 1.200 kg/m³ o de aproximadamente 920 a aproximadamente 1.050 kg/m³ a 25 °C y presión atmosférica, la densidad del disolvente de extracción es preferiblemente mayor, fijándose sólo el límite superior por disolventes disponibles. Una densidad adecuada a 25 °C y presión atmosférica puede ser, por ejemplo, al menos aproximadamente 950 kg/m³,

por ejemplo de aproximadamente 950 a aproximadamente 1.800 kg/m³ o de aproximadamente 1.050 a aproximadamente 1.300 kg/m³.

5 Para facilitar la recuperación de peróxido de hidrógeno la parte no acuosa del disolvente de extracción presenta preferiblemente una volatilidad baja. Así, la presión de vapor a 50°C está preferiblemente por debajo de aproximadamente 10 kPa, lo más preferiblemente por debajo de aproximadamente 1 kPa.

10 El disolvente de extracción comprende preferiblemente menos de aproximadamente 20, lo más preferiblemente menos de aproximadamente 10% en peso de agua e incluso puede comprender menos de aproximadamente 5% en peso de agua o no tener sustancialmente agua.

15 En una realización, el disolvente de extracción comprende preferiblemente al menos una sal parcialmente orgánica, que comprende al menos una clase de catión orgánico y/o anión orgánico. En esta realización, el contenido de al menos sal parcialmente orgánica en el disolvente de extracción es preferiblemente de aproximadamente 20 a 100% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 50 a 100% en peso o de 80 a 100% en peso.

20 En otra realización, el disolvente de extracción comprende preferiblemente una sal inorgánica de alta solubilidad, ejemplos de la cual incluyen CsSO₄, KNO₃ y CsBF₄. En esta realización, el contenido de sal inorgánica en el disolvente de extracción es preferiblemente de aproximadamente 50 a 100% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 70 a 95% en peso o de aproximadamente 80 a 95% en peso.

25 En otra realización más, el disolvente de extracción comprende preferiblemente una estructura dendrímica, con una estructura regular o irregular y siendo o un dendrímico en que radian ramificaciones bien definidas de un núcleo central que llega a ser más ramificado a medida que se extiende a la periferia, o un polímero hiperramificado que no emana de un núcleo central. Los bloques de construcción, en particular los grupos terminales se seleccionan preferiblemente de manera que la estructura dendrímica llegue a ser soluble en agua u otro codisolvente neutro o cargado con miscibilidad limitada con la disolución de alimentación orgánica. Ejemplos de bloques de construcción incluyen poliglicerol, poliésteramida, poliéster esterificado, poliamidoamina, poli(alquil aril éter) y los grupos terminales hidrófilos -OH o amina terciaria. Otros ejemplos incluyen estructuras iónicas tales como una cadena principal de fosoramidato que contiene un contraión adecuado tal como acetato, sulfato, metilsulfato. En esta realización, el contenido de estructuras dendrímicas en el disolvente de extracción es preferiblemente de aproximadamente 50 a 100% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 95% en peso.

35 El disolvente de extracción también puede comprender una mezcla de una o más sales parcialmente orgánicas, sales completamente inorgánicas y estructuras dendrímicas.

40 El disolvente de extracción también puede comprender uno o más codisolventes neutros con un alto factor de distribución definido como la relación de la concentración en el disolvente de extracción a la concentración en la disolución de alimentación orgánica. El factor de distribución debería ser preferiblemente mayor que aproximadamente 5, más preferiblemente mayor que aproximadamente 10, lo más preferiblemente mayor que aproximadamente 20. Ejemplos de tales codisolventes neutros incluyen agua y alcoholes inferiores tales como metanol, etanol y dialcoholes como etilenglicol, de los que se prefiere agua. Si se incluye, el contenido en codisolvente neutro es adecuadamente de 0 a aproximadamente 30% en peso, preferiblemente de 0 a aproximadamente 20% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10% en peso.

50 Se puede seleccionar al menos una sal parcialmente orgánica en el disolvente de extracción del grupo de sales referido como líquidos iónicos, una clase diversa de líquidos que consiste sustancialmente en iones y que tienen presión de vapor insignificante a temperatura ambiente. Un líquido iónico puede ser simple y contener una única clase de aniones y una única clase de cationes o puede ser complejo y contener una mezcla de diferentes aniones y/o diferentes cationes. Algunos líquidos iónicos presentan un bajo punto de fusión cerca de o por debajo de la temperatura ambiente y con frecuencia se refieren como líquidos iónicos a temperatura ambiente. Tales líquidos iónicos normalmente permanecen líquidos por un amplio intervalo de temperaturas.

55 También se puede seleccionar al menos una sal parcialmente orgánica en el disolvente de extracción de sales que solas no están clasificadas como líquidos iónicos pero tienen propiedades adecuadas cuando están presentes junto con un codisolvente neutro tal como agua.

60 Un disolvente de extracción con propiedades físicas adecuadas puede comprender una o una mezcla de dos o más sales al menos parcialmente orgánicas, opcionalmente junto con codisolventes neutros. También puede comprender aniones y cationes que solos no forman sales con propiedades adecuadas.

65 La sal al menos parcialmente orgánica en el disolvente de extracción se puede formar de diversas combinaciones de cationes y aniones, entre los que al menos una clase de ión es orgánico. Los iones son preferiblemente pero no necesariamente monovalentes. Ejemplos de cationes incluyen 1-alquil-3-metilimidazolio tal como 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] o 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM], 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-metilimidazolio, N-alquilpiridinio,

N-butilpiridinio [BPY], pirrolidinio, guanidinio, alquilguanidinio, isouronio, tetrametilisotiuronio, PR_4^+ , SR_3^+ , NR_4^+ tal como tetrametilamonio, colinio o cocomonio y mezclas de los mismos, prefiriéndose R, independientemente entre sí, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo o arilo o hidrógeno. Otros ejemplos incluyen quinonas sustituidas denominadas aquí $[Q-NR_3^+]$ y $[Q-PR_3^+]$, donde Q representa una quinona tal como antraquinona, naftoquinona o benzoquinonas y siendo R como anteriormente. Ejemplos de aniones incluyen hexafluorofosfato [HFP], tetrafluoroborato [TFB], fluorosulfonato, hexafluoroantimoniato hexafluoroarseniato, cloroaluminato, bromoaluminato, bis(trifluorometilsulfonil)imida, tris(trifluorometilsulfonil)metida, triclanometida, dicianamida, nonafluorobutanosulfonato, trifluorometano sulfonato, 2,2,2-trifluoroetanosulfonato, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, RPO_4^{2-} , $R_2PO_4^-$, $R_2PO_2^-$ (por ejemplo, un dialquilsulfonato), perclorato, acetato, alquilsulfonato, bis(2-etilhexil)sodiosulfosuccinato, dietilenglicolmonometiletersulfato, alquiloligoetersulfato, pivalato, tetraalquilborato, propionato, succinato, sacarinato, glicolato, estearato, lactato, malato, tartrato, citrato, ascorbato, glutamato, benzoato, salicilato, metanosulfonato, toluenosulfonato y mezclas de los mismos, siendo preferiblemente R como anteriormente. Otros ejemplos incluyen quinonas sustituidas denominadas aquí $[Q-(O)-SO_3^-]$ y $[Q-(O)-PO_3R^-]$, donde Q representa una quinona tal como antraquinona, naftoquinona o benzoquinonas, (O) indica un oxígeno opcional (por ejemplo, sulfato/sulfonato y fosfato/fosfonato) y siendo R como anteriormente.

La sal al menos parcialmente orgánica puede estar formada también de cationes inorgánicos, tales como metales alcalinos tales como Na, K, Rb, Cs junto con aniones orgánicos tales como formiato, acetato, propionato, salicilato. Son combinaciones específicas acetato de cesio, formiato de cesio y salicilato de cesio.

En el caso de que cualquier catión o anión comprenda uno o más grupos alquilo, alquenilo o arilo opcionalmente sustituido, se prefiere que estos grupos, independientemente entre sí, tengan de 1 a 12 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Si está presente más de uno de tales grupos, son preferiblemente de longitud de cadena mixta. Los grupos alquilo, alquenilo y arilo también pueden estar sustituidos, por ejemplo, con uno o más grupos hidroxilo.

Ejemplos de sales útiles para la presente invención incluyen cualquier combinación de los cationes siguientes: [1,3-dialquilimidazolio] tal como [1-etil-3-metilimidazolio], [1-butil-3-metilimidazolio], [1,3-dietilimidazolio] o [1,3-dimetilimidazolio], [1-monoalquilimidazolio] tal como [1-metilimidazolio], [1,2,3-trialquilimidazolio] tal como [1,2,3-metilimidazolio] o [1-butil-2-etil-3-metilimidazolio], [trialquilamonio], [tetraalquilamonio] tal como [colinio] o [tris-(2-hidroxi)etil]-metil-amonio], [trialquilsulfonio], [tetraalquilsulfonio] tal como [triisobutilmetil-fosfonio], [tetraalquilisotiuronio] tal como [tetrametilisotiuronio], [alquilpiridinio] tal como [N-butilpiridinio], [dialquilpiridinio] tal como [N-butil-3-metil-piridinio], [dialquilpirrolidinio] tal como [1-butil-1-metil-pirrolidinio], [Pentaalquil-guanidinio] tal como [N"-etil-N,N,N',N'-tetrametil-guanidinio], [Pentaalquil-isouronio] tal como [O-etil-N,N,N',N'-tetrametil-isouronio] u [O-metil-N,N,N',N'-tetrametil-isouronio], [tetraalquil-isouronio] tal como [tetrametilisouronio] $[Q-NR_3^+]$ y $[Q-PR_3^+]$, junto con cualquiera de los siguientes aniones; [sulfato], [hidrogenosulfato], [fosfato], [alquilsulfato] tal como [metilsulfato] o [etilsulfato], [alquilsulfonato] tal como [metanosulfonato] o [trifluorometanosulfonato] [dialquilsulfato] tal como [dietilsulfato], [fosfonato de alquilo], [sacarinato], [acesulfamato], [tetrafluoroborato], [tosilato], [acetato], [trifluoroacetato], [tiocianato][dicianamida] $[Q-(O)-SO_3^-]$ y $[Q-(O)-PO_3R^-]$, donde Q, (O) y R se definen como anteriormente.

Combinaciones específicas de grupos incluyen [1,3-dialquilimidazolio] [alquilsulfonato] tal como uno cualquiera de [1-butil-3-metilimidazolio][trifluorometanosulfonato], [1-etil-3-metilimidazolio][metanosulfonato], [1,3-dialquilimidazolio] [alquilsulfato] tal como [1-butil-3-metilimidazolio][metilsulfato] o [1-etil-3-metilimidazolio][metilsulfato], [1,3-dialquilimidazolio] [tetrafluoroborato] tal como [1-butil-3-metilimidazolio][tetrafluoroborato] o [1-etil-3-metilimidazolio][tetrafluoroborato]. [tetraalquilamonio] [alquilsulfonato] tal como uno cualquiera de [metil, tri-etilamonio], N,N,N-(metil, dietil)][metilsulfonato];

Otras combinaciones específicas incluyen uno cualquiera de [1-metilimidazolio][hidrogenosulfato]; [colina][sacarinato]; 2,4,4-trimetilpentilfosfinato] [tetrabutilamonio][metanosulfonato][1-etil-3-metilimidazolio], [tripentilsulfonio][dipentil, bencilamonio], [N-propil-piridinio][sacarinato], [tris-(2-hidroxi)etil]-metil-amonio][metilsulfato], [colinio] [salicilato], [metilimidazolio] [hidrogenosulfato], [1-butil-3-metilimidazolio][tiocianato], [1-etil-3-metilimidazolio] [tiocianato], [1-etil-3-metilimidazolio][etilsulfato], [1-butil-3-metilimidazolio-2-(2-metoxi)][etilsulfato], [1-etil-3-metilimidazolio-2-(2-metoxi)][etilsulfato], [1-etil-3-metilimidazolio][bis(pentafluoroetil)fosfinato], [1-etil-3-metilimidazolio][etilsulfato], [1-etil-3-metilimidazolio][diethylfosfato], [1-etil-3-metilimidazolio][dicianamida], [1-butil-3-metilimidazolio][dicianamida], [N-butilpiridinio][tetrafluoroborato], [1-etil-3-metilimidazolio][tetrafluoroborato], [colinio][sacarinato], [colinio][acesulfamato], [triisobutil-metilfosfonio][tosilato], [O-metil-N,N,N',N'-tetrametilisouronio][trifluorometanosulfonato], [O-etil-N,N,N',N'-tetrametilisouronio][trifluorometanosulfonato], [N"-etil-N,N,N',N'-tetrametilguanidinio][trifluorometanosulfonato], [1-butil-1-metilpirrolidinio][trifluorometanosulfonato], [N-butil-3-metilpiridinio][metilsulfato] [N-butilpiridinio][tetrafluoroborato], [1-butil-2,3-dimetilimidazolio][tetrafluoroborato], [metilimidazolio][hidrogenosulfato], [1-etil-3-metilimidazolio][tosilato], [1-etil-3-metilimidazolio][tiocianato][1-butil-3-metilimidazolio][dicianamida]

Algunas sales que se han encontrado eficaces incluyen hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de tetrametilisotiuronio, sacarinato de colina y mezclas de los mismos.

Además de los mencionados anteriormente, también se pueden usar otras clases de líquidos iónicos o sales comercialmente disponibles o conocidas de otro modo con tales propiedades junto con un codisolvente neutro.

- 5 El disolvente de extracción también puede incluir componentes adicionales tales como estabilizantes de peróxido de hidrógeno, emulsionantes, inhibidores de corrosión, agentes antiespumantes, tampones, reductores de la viscosidad, etc. Ejemplos de estabilizantes de peróxido de hidrógeno incluyen los usados comúnmente tales como ácido fosfórico, agentes complejantes a base de ácido fosfónico, coloides protectores como estannato de metal alcalino y eliminadores de radicales como ácidos piridinocarboxílicos. Ejemplos de agentes complejantes a base de ácido fosfónico incluyen ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico, ácido 1-aminoetano-1,1-difosfónico, ácido aminotri(metilenofosfónico), ácido etilendiaminotetra(metilenofosfónico), ácido hexametildiaminotetra(metilenofosfónico), ácido dietilentriaminopenta(metilenofosfónico), ácido dietilentriaminohexa(metilenofosfónico), ácidos 1-aminoalcano-1,1-difosfónico (tal como ácido morfolinometanodifosfónico, ácido N,N-dimetilaminodimetildifosfónico, ácido aminometildifosfónico), productos de reacción y sales de los mismos, preferiblemente sales de sodio. Para estabilidad óptima el pH es preferiblemente de aproximadamente -1 a aproximadamente 10, más preferiblemente de aproximadamente -1 a aproximadamente 7, lo más preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 5.

20 La extracción líquido-líquido de peróxido de hidrógeno de la disolución de alimentación orgánica se puede realizar por cualquier método usando cualquier equipo adecuado, por lo tanto, que sea conocido en la técnica. Ejemplos de diversos tipos de columnas de extracción, mezcladores sedimentadores, extractores centrífugos o especiales. Las columnas incluyen, por ejemplo, columnas empaquetadas aleatorias o estructuradas, columnas deflectoras, columnas de platos o bandejas agujereadas, columnas de placas empaquetadas o perforadas pulsadas, columnas de extracción Karr (plato recíprocante), columnas RDC (discos rotativos), columnas Oldshue Rushton, columnas Scheiberl, columnas Kuhni y columnas Greasser (de agua de lluvia). Otras clases de equipo de extracción incluyen mezcladores sedimentadores combinados, mezcladores sedimentadores de bomba, mezcladores sedimentadores Lurgi, extractores centrífugos Podbielniak, extractores centrífugos Alfa laval, extractores de Westfalia, hidrociclones, extractores Eries Rotabel, extractores no dispersivos, extractores de fibra hueca y extractores con partículas de MPP (polímero macroporoso) impregnadas.

30 El extracto que contiene peróxido de hidrógeno se puede usar como tal. Ejemplos de tal uso incluyen epoxidación de alquenos tales como propeno para la producción de óxido de propeno, preparación de perácidos tales como ácido peracético o preparación de peroxisales tales como percarbonato de sodio.

35 Sin embargo, el procedimiento también puede comprender una etapa de recuperación de peróxido de hidrógeno del extracto para obtener, por ejemplo, una disolución acuosa o no acuosa de peróxido de hidrógeno, un gas sustancialmente seco de peróxido de hidrógeno y opcionalmente uno o más gases inertes o partículas sólidas en que se adsorbe peróxido de hidrógeno. La recuperación se puede realizar por diversas operaciones unitarias clásicas tales como evaporación, extracción, adsorción o tecnologías a base de membranas. Después de la recuperación de peróxido de hidrógeno, se puede reciclar el disolvente de extracción restante en la etapa de extracción líquido-líquido, opcionalmente con una purificación intermedia para evitar la acumulación de impurezas que se originan de la disolución de alimentación orgánica, tales como los productos de degradación formados en una disolución de trabajo de un proceso de autooxidación o iones metálicos. Ejemplos de tratamientos de purificación incluyen intercambio de aniones y/o cationes, lavado con disolventes tales como alcoholes superiores, evaporación/arrastre a altas temperaturas, preferiblemente por encima de 100 °C, tratamiento con ácidos o cáustica y cristalización.

50 La recuperación de peróxido de hidrógeno por evaporación se puede realizar por arrastre con cualquier gas inerte tal como oxígeno, aire, nitrógeno o gases liberados de la fase de oxidación en un procedimiento de autooxidación, opcionalmente después de eliminación de vapores de disolvente usando, por ejemplo, adsorción sobre carbón activado. La recuperación de peróxido de hidrógeno por evaporación también se puede realizar por destilación a presión atmosférica o subatmosférica, por ejemplo una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 kPa, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 kPa y preferiblemente a una temperatura por debajo de aproximadamente 100 °C o por debajo de aproximadamente 80 °C. Debido a la baja volatilidad de sales o polímeros hiperramificados que constituyen preferiblemente la parte principal del disolvente de extracción, se puede evaporar peróxido de hidrógeno de alta pureza con consumo de energía relativamente bajo, opcionalmente junto con agua presente en el disolvente de extracción. Si es necesario, se puede añadir agua extra para diluir el peróxido de hidrógeno a una concentración segura, normalmente de aproximadamente 20 a aproximadamente 75% en peso.

60 Ejemplos de tecnologías a base de membranas para la recuperación de peróxido de hidrógeno incluyen extracción de membranas, pervaporación y nanofiltración.

65 La invención se puede aplicar a todos los procedimientos para la producción de peróxido de hidrógeno en que se obtiene una disolución orgánica de peróxido de hidrógeno, tal como procedimientos de autooxidación, síntesis directa de hidrógeno y oxígeno en un medio de reacción orgánico o procedimientos electroquímicos, opcionalmente implicando reducción electroquímica de un mediador seguido por oxidación del mismo para obtener peróxido de

hidrógeno. La disolución de alimentación orgánica restante obtenida después de la extracción líquido-líquido, es decir, el refinado, se puede reciclar en la mayoría de los casos en las etapas del procedimiento en que se forma en la actualidad el peróxido de hidrógeno.

5 La invención es ventajosa en particular en un procedimiento de autooxidación de quinona para la producción de peróxido de hidrógeno. Así, un aspecto más de la invención se refiere a un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno que comprende las etapas de: hidrogenar quinonas en una disolución de trabajo, oxidar quinonas hidrogenadas en dicha disolución de trabajo para obtener peróxido de hidrógeno y extraer y opcionalmente recuperar peróxido de hidrógeno de dicha disolución de trabajo, realizándose la extracción y opcional recuperación como se describió anteriormente con la disolución de trabajo que constituye la disolución de alimentación orgánica que contiene peróxido de hidrógeno.

15 La disolución de trabajo que se tiene que hidrogenar en dicho procedimiento comprende una o más clases de quinonas, ejemplos de lo cual incluyen moléculas que contienen un resto (benzo)quinona (formas orto- o para-), de las que se prefieren las antraquinonas, tetrahydroantraquinonas, naftoquinonas, benzoquinonas y derivados de las mismas. Las antraquinonas, naftoquinonas y benzoquinonas están sustituidas preferiblemente, por ejemplo, alquilsustituidas como 2-alquil-9,10-antraquinonas o 2-alquil-1,4-naftoquinonas. Ejemplos específicos incluyen 2-etil-9,10-antraquinona, 2-terc-butil-9,10-antraquinona, 2-hexenil-9,10-antraquinona, mezclas eutécticas de alquil-9,10-antraquinonas, mezclas de 2-amil-9,10-antraquinonas, teniendo todos alta estabilidad. Ejemplos específicos de naftoquinonas alquilsustituidas incluyen 2-metil-1,4-naftoquinona, 2-etil-1,4-naftoquinona, 2-propil-1,4-naftoquinona, 2-terc-butil-1,4-naftoquinona, 2-terc-amil-1,4-naftoquinona, 2-iso-amil-1,4-naftoquinona, 2,3-dimetil-1,4-naftoquinona.

25 En el caso de que una quinona esté sustituida y comprenda uno o más grupos alquilo, alqueno o arilo opcionalmente sustituidos, se prefiere que estos grupos, independientemente entre sí, tengan de 1 a 12 átomos de carbono, lo más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono. Si está presente más de uno de tales grupos, son preferiblemente de longitud de cadena mixta.

30 En el caso de que se usen naftoquinonas o antraquinonas, la disolución de trabajo también comprende normalmente las correspondientes quinonas con los anillos laterales parcialmente hidrogenados, tales como 1,2,3,4-tetrahydroantraquinona, 5,6,7,8-tetrahydro-2-etil-antraquinona o 5,6,7,8-tetrahydro-naftoquinona.

35 La cantidad total de quinonas en la disolución de trabajo que se tiene que hidrogenar es preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso, lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso.

40 La disolución de trabajo comprende preferiblemente una mezcla de uno o más disolventes de quinona y uno o más disolventes de hidroquinona. Disolventes de quinona adecuados pueden incluir, hidrocarburos aromáticos, alifáticos o nafténicos, por ejemplo, benceno, bencenos alquilados o polialquilados tales como *terc*-butilbenceno o trimetilbenceno, tolueno o naftaleno alquilado tal como *terc*-butiltolueno o metilnaftaleno. Disolventes de hidroquinona adecuados pueden incluir alquilsulfatos (por ejemplo, triocilsulfato), alquilsulfonatos, ésteres de alquilociclohexanol, N,N-dialquilcarbonamidas, tetraalquileas (por ejemplo, tetraalquileas), N-alquil-2-pirrolidonas y alcoholes de alto punto de ebullición, preferiblemente con 8-9 átomos de carbono (por ejemplo, diisobutilcarbinol). Ejemplos de disolventes de hidroquinona preferidos incluyen alquilsulfatos, tetraalquileas, derivados de urea cíclica y caprolactamas alquilsustituidas.

45 La hidrogenación de quinonas se realiza normalmente poniendo en contacto la disolución de trabajo con gas hidrógeno en presencia de un catalizador a una temperatura adecuada, por ejemplo de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 °C, preferiblemente de 40 a aproximadamente 85 °C y a una presión adecuada, por ejemplo una presión absoluta de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.500 kPa, preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 kPa. El grado de hidrogenación (como moles de hidroquinonas por m³ de disolución de trabajo) es preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 800, lo más preferiblemente de aproximadamente 350 a aproximadamente 600.

50 El catalizador activo puede, por ejemplo, ser un metal seleccionado de cualquiera de níquel, paladio, platino, rodio, rutenio, oro, plata o mezclas de los mismos. Metales preferidos son paladio, platino y oro, de los cuales se prefieren de forma particular el paladio o mezclas que comprenden al menos 50% en peso de paladio. El catalizador activo puede estar en forma libre, por ejemplo, negro de paladio suspendido en la disolución de trabajo o depositarse en un soporte sólido tal como partículas usadas en la forma de una suspensión, un lecho fijo o un soporte monolítico, por ejemplo, como se describe en las patentes de EE.UU. 4.552.748 y 5.063.043. Materiales soporte preferentes se seleccionan de sílice u óxido de aluminio.

55 La oxidación de quinonas hidrogenadas para obtener peróxido de hidrógeno se puede realizar de cualquier manera convencional como se describe en la bibliografía, tal como poniendo en contacto la disolución de trabajo con oxígeno gaseoso o gas que contenga oxígeno tal como aire que puede estar o no enriquecido en oxígeno. El contacto se puede realizar en cualquier clase de recipiente o columna con flujo de corriente conjunta o contracorriente. La oxidación da como resultado una disolución de trabajo que comprende peróxido de hidrógeno disuelto,

preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 8 a aproximadamente 27 kg/m³, lo más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 kg/m³. Esta disolución de trabajo constituye la disolución de alimentación orgánica que contiene peróxido de hidrógeno en la siguiente etapa de extracción líquido-líquido que se realiza como se describió anteriormente. El refinado, se puede reciclar después en la etapa de hidrogenación como es convencional en procedimientos de autooxidación.

En una realización particular la oxidación y extracción se pueden realizar en el mismo recipiente o columna.

Se pueden realizar otras etapas en el procedimiento general para producir peróxido de hidrógeno, tales como regeneraciones de la disolución de trabajo, etc., de manera convencional como se describe de la bibliografía.

La presente invención implica varias ventajas comparado con procedimientos convencionales en que se extrae peróxido de hidrógeno con agua. En particular, es posible producir peróxido de hidrógeno de alta pureza sin tratamientos posteriores extensos y que requieran mucha energía. Además, usar un disolvente de extracción de alta densidad permite el uso de una disolución de trabajo de mayor densidad, por ejemplo teniendo una mayor cantidad de quinonas. Por otra parte, usar un disolvente de extracción con una relación de distribución favorable para peróxido de hidrógeno permite la extracción a una relación de disolvente a alimentación baja.

La invención se describirá ahora además por los siguientes ejemplos que, sin embargo, no se deberían interpretar como limitantes del alcance de la misma. Si no se especifica lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso.

Ejemplo 1 (preparación de sacarinato de colina): Se mezclaron 1.080 g de sacarinato de sodio hidratado (99%, por ejemplo, Acros) con 732 g de cloruro de colina sólida (99%, por ejemplo, Acros), usando 6 l de acetona como disolvente. Después de 8 horas de agitación, permitiendo que tuviera lugar la reacción de intercambio iónico, se filtró la suspensión formada. Se sometió el líquido filtrado a evaporación en un Rotavap a una temperatura de aproximadamente 60°C y presión mínima de aproximadamente 4 kPa (40 mbar) hasta que no se observó más evaporación del disolvente. El producto restante fue un líquido confirmado por análisis de composición química elemental (concentración de cloruro, sodio y azufre) que era sacarinato de colina. Se determinó que el contenido en agua era 5% en peso.

Ejemplo 2 (prueba de relación de distribución): Para evaluar la conveniencia del uso en la extracción de un disolvente orgánico no polar, se evaluaron las propiedades hidrófilas de un líquido iónico por medición de la relación de distribución de equilibrio entre agua y 1-octanol, definida como la relación de la concentración líquida iónica (en g/l) en agua a aquella en 1-octanol.

Se disolvieron 1,8 g del hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio líquido iónico (por ejemplo, Fluka, pureza >95%) en 23 g de agua. Se mezcló esa disolución acuosa con 25 g de 1-octanol (por ejemplo, Fluka, \square 98%) a temperatura ambiente, se agitó durante 8 horas y se dejó sedimentar durante 20 horas en un recipiente cerrado. Se tomaron muestras de las dos capas líquidas formadas y se analizaron. La concentración de líquido iónico se determinó por medición de la concentración de azufre en las muestras. Se determinó que la relación de distribución de hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio entre agua y 1-octanol era $1 \cdot 10^3$.

Se disolvieron 1,8 g del trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (por ejemplo, Merck) en 23 g de agua. Esa disolución acuosa se mezcló con 23 g de 1-octanol a temperatura ambiente. La mezcla se trató, se muestreó y se midió la concentración de líquido iónico como ya se describió anteriormente. Se encontró que la relación de distribución de trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio entre agua y 1-octanol era $5 \cdot 10^1$.

Ejemplo 3 (Extracción de peróxido de hidrógeno a partir de xileno/1-octanol): Se preparó una disolución de alimentación orgánica que contenía 3 g/l de peróxido de hidrógeno mezclando o-xileno (por ejemplo, Fluka, pureza >99%) y 1-octanol en relación en peso 5:1, con una disolución acuosa al 30% en peso de peróxido de hidrógeno (por ejemplo, Fluka) en una relación en peso de 10:1 y separar las fases orgánica y acuosa. La extracción líquido-líquido de peróxido de hidrógeno de la disolución de alimentación orgánica en líquido iónico de hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio (densidad 1,48 kg/m³) como disolvente de extracción se realizó por mezcla de la disolución de alimentación orgánica y el disolvente de extracción en una relación en peso 1:1. Se agitó vigorosamente la mezcla durante dos horas y sedimentó durante al menos cinco horas para asegurar que se alcanzaba el equilibrio entre una fase inferior de extracto (basada en líquido iónico) y una fase superior de refinado (disolución de alimentación orgánica restante). Se determinó la concentración del peróxido de hidrógeno en las dos fases por valoración con un permanganato de potasio. Se realizó el mismo procedimiento con trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (densidad 1,39 kg/m) y con sacarinato de colina que contenía 5% en peso de agua (densidad 1,26 kg/m³), respectivamente, como disolventes de extracción. Los resultados, incluyendo las relaciones de distribución de peróxido de hidrógeno entre el extracto y el refinado, se muestran en la tabla a continuación:

Disolvente de extracción	Temp.	H ₂ O ₂ en refinado (g/l)	H ₂ O ₂ en extracto (g/l)	Relación de distribución de H ₂ O ₂
hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio	temp. ambiente	$3,0 \cdot 10^{-2}$	2,9	97
trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio	temp. ambiente	$3,9 \cdot 10^{-2}$	3,4	87
Sacarinato de colina (contiene 5% en peso de agua)	50 °C	$2,8 \cdot 10^{-2}$	3,0	105

5 Ejemplo 4 (Extracción de peróxido de hidrógeno de una disolución de trabajo): Se aplicó el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 3 pero en vez de una mezcla de o-xileno/1-octanol la disolución de alimentación orgánica consistió en una mezcla multicomponente de hidrocarburos aromáticos y alifáticos usados como una disolución de trabajo en un procedimiento de autooxidación de antraquinona y que comprende una mezcla de etil y amilanttraquinonas y las correspondientes tetrahidroalquilanttraquinonas y una mezcla de alquilbencenos C9-C11 y tetrabutilurea como componentes principales. La concentración del peróxido de hidrógeno en las disoluciones de alimentación variaron de lote a lote y estuvo entre 6 y 9 g/l. La extracción de peróxido de hidrógeno de las disoluciones de alimentación orgánica en hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio, sacarinato de colina, trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio y trifluorometanosulfonato de tetrametilisotiouonio (densidad 1,34 kg/m³) (por ejemplo, Merck) se realizó a 50 °C de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1. Se midió la pérdida de disolvente de extracción por determinación de la concentración del mismo en el refinado. Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Disolvente de extracción	H ₂ O ₂ en alimentación (g/l)	H ₂ O ₂ en refinado (g/l)	H ₂ O ₂ en extracto (g/l)	Relación de distribución de H ₂ O ₂	Extracción de disolvente en refinado (% en peso)
hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio	6,3	$2,7 \cdot 10^{-1}$	9,7	36	0,4
trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio	5,7	$3,7 \cdot 10^{-1}$	9,8	27	0,1
Trifluorometanosulfonato de tetrametilisotiouonio	7,9	$2,2 \cdot 10^{-1}$	7,7	35	0,04
Sacarinato de colina (incl. 5% en peso de agua)	5,7	$1,8 \cdot 10^{-1}$	7,2	40	0,03

20 Ejemplo 5 (Comparativo, extracción con agua): Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3 pero con agua como disolvente de extracción (a temperatura ambiente). Se determinaron las concentraciones de equilibrio de peróxido de hidrógeno a 2,9 g/l en el extracto y 0,029 g/l en el refinado, dando una relación de distribución de 99.

25 Ejemplo 6 (Comparativo, extracción con agua): Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4 pero con agua como disolvente de extracción. La concentración de peróxido de hidrógeno en la disolución de alimentación orgánica fue 6,5 g/l, mientras que las concentraciones de equilibrio de peróxido de hidrógeno se determinaron a 6,3 g/l en el extracto y 0,33 g/l en el refinado, dando una relación de distribución de 19.

30 Ejemplo 7 (Recuperación de peróxido de hidrógeno): Para verificar la posibilidad de recuperación de peróxido de hidrógeno por evaporación, se equilibró una disolución de sacarinato de colina que contenía 20% en peso de agua con una disolución de trabajo como se especificó en el Ejemplo 4 para dar un contenido en peróxido de hidrógeno en el extracto de 6,35 g/l. Por razones de seguridad se diluyó este extracto con agua para un contenido en agua de 50% en peso y se alimentó después a un evaporador rotatorio que funcionaba a 8,5-9 kPa y 55-62 °C. Se condensó la parte evaporada del extracto y se recogió y después de 50 minutos el condensado contenía 47% del peróxido de hidrógeno inicialmente presente en el extracto.

35 Se repitió el mismo procedimiento con hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio que contenía 5% en peso de agua para dar contenido en peróxido de hidrógeno en el extracto de 3,1 g/l. Después de 60 minutos de operación del evaporador rotatorio el condensado contenía 97% del peróxido inicialmente presente en el extracto, indicando la recuperación sustancialmente completa.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno que comprende una etapa de extracción líquido-líquido, comprendiendo dicha etapa de extracción poner en contacto una disolución de alimentación orgánica que contiene peróxido de hidrógeno con un disolvente de extracción que comprende menos de aproximadamente 30% en peso de agua para conseguir la extracción de peróxido de hidrógeno en dicho disolvente de extracción y obtener un extracto que contiene peróxido de hidrógeno.
- 10 **2.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la densidad del disolvente de extracción es de aproximadamente 950 a aproximadamente 1.800 kg/m³.
- 3.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el log K_{ow} a 25°C y presión atmosférica para la parte no acuosa del disolvente de extracción está por debajo de 0.
- 15 **4.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la presión de vapor de la parte no acuosa del disolvente de extracción a 50°C está por debajo de aproximadamente 10 kPa.
- 5.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el disolvente de extracción comprende una sal al menos parcialmente orgánica que comprende al menos una clase de catión orgánico y/o anión orgánico.
- 20 **6.** Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el contenido en sal al menos parcialmente orgánica en el disolvente de extracción es de aproximadamente 50% en peso a 100% en peso.
- 25 **7.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5-6, en el que la sal al menos parcialmente orgánica comprende un catión seleccionado del grupo que consiste en: 1-alquil-3-metilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-metilimidazolio, N-alquilpiridinio, N-butilpiridinio, pirrolidinio, guanidinio, alquilguanidinio, isouronio, tetrametilisotouronio, PR₄⁺, SR₃⁺, NR₄⁺, y mezclas de los mismos, siendo R, independientemente entre sí, alquilo, alquenilo o arilo opcionalmente sustituido o hidrógeno.
- 30 **8.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5-7, en el que la sal al menos parcialmente orgánica comprende un anión seleccionado del grupo que consiste en: hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, fluorosulfonato, hexafluoroantimoniato, hexafluoroarseniato, cloroaluminato, bromoaluminato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, tris(trifluorometilsulfonyl)metida, triclanometida, dicianamida, nonafluorobutanossulfonato, trifluorometanosulfonato, 2,2,2-trifluoroetanosulfonato, nitrato, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, RPO₄²⁻, R₂PO₄⁻, R₂PO₂⁻, perclorato, acetato, alquilsulfonato, sulfosuccinato de bis(2-etilhexil)sodio, dietilenglicolmonometiletersulfato, alquiloligoetersulfato, pivalato, tetraalquilborato, propionato, succinato, sacarinato, glicolato, estearato, lactato, malato, tartrato, citrato, ascorbato, glutamato, benzoato, salicilato, metanosulfonato, toluenosulfonato y mezclas de los mismos, siendo R, independientemente entre sí, opcionalmente alquilo, alquenilo o arilo opcionalmente sustituido o hidrógeno.
- 35 **9.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7-8, en el que la sal al menos parcialmente orgánica se selecciona del grupo que consiste en: hidrogenosulfato de 1-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de tetrametilisotouronio, sacarinato de colina y mezclas de los mismos.
- 40 **10.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el disolvente de extracción comprende una estructura dendrímica.
- 45 **11.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el procedimiento comprende además una etapa de recuperación de peróxido de hidrógeno del extracto.
- 50 **12.** Procedimiento según la reivindicación 11, en el que se recupera peróxido de hidrógeno del extracto por evaporación.
- 55 **13.** Procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno que comprende las etapas de: hidrogenar quinonas en una disolución de trabajo, oxidar quinonas hidrogenadas en dicha disolución de trabajo para obtener peróxido de hidrógeno y extraer y opcionalmente recuperar peróxido de hidrógeno de dicha disolución de trabajo, realizándose la extracción y recuperación opcional según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, constituyendo la disolución de trabajo la disolución de alimentación orgánica que contiene peróxido de hidrógeno.