

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 231**

51 Int. Cl.:
C01B 15/01 (2006.01)
C01B 15/022 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06813962 .5**
- 96 Fecha de presentación: **30.08.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1919825**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2008**

54 Título: **Producción por autooxidación de peróxido de hidrógeno mediante oxidación de un microreactor**

30 Prioridad:
31.08.2005 US 713170 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2012

73 Titular/es:
**FMC CORPORATION
1735 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA 19103, US**

72 Inventor/es:
**SETHI, Dalbir, S.;
DADA, Emmanuel, A.;
HAMMACK, Kevin y
ZHOU, Xinliang**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 231 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

Producción por autooxidación de peróxido de hidrógeno mediante oxidación en un microreactor

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método mejorado para producir peróxido de hidrógeno. Más en particular, la invención se refiere a un método de producción de peróxido de hidrógeno en el que se usa un microreactor en la etapa de oxidación de un procedimiento de autooxidación.

Antecedentes de la invención

10 El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es una materia prima química versátil con aplicaciones diversas. Las aplicaciones del peróxido de hidrógeno aprovechan sus propiedades de agente oxidante fuerte e incluyen blanqueo de pasta/papel, tratamiento de aguas residuales, síntesis química, blanqueo textil, procesamiento de metales, producción de microelectrónica, envasado de alimentos, aplicaciones de salud y cosméticas. La producción anual de EE.UU. de H_2O_2 es de 771 millones de kg al año, que representa aproximadamente 30% de la producción mundial de 2676 millones de kg al año. Se espera que el mercado mundial del peróxido de hidrógeno crezca de forma constante a aproximadamente 3% anual.

15 Se pueden usar diferentes procedimientos químicos para fabricar peróxido de hidrógeno a una escala comercial. Una clase principal de fabricación de peróxido de hidrógeno comprende la autooxidación (AO) de un "compuesto de trabajo" o "reaccionante de trabajo" o "compuesto reactivo", para dar peróxido de hidrógeno. La fabricación comercial de peróxido de hidrógeno por AO ha usado compuestos de trabajo tanto en procedimiento cíclicos como no cíclicos.

20 Los procedimientos de AO cíclicos típicamente implican la hidrogenación (reducción) de un compuesto de trabajo y después la autooxidación del compuesto de trabajo hidrogenado para producir peróxido de hidrógeno. Los procedimientos de fabricación de peróxido de hidrógeno a gran escala más actuales se basan en un procedimiento de AO de antraquinona, en el que el peróxido de hidrógeno se forma por una reducción cíclica y posterior autooxidación de derivados de antraquinona. El procedimiento de autooxidación de la antraquinona para la fabricación de peróxido de hidrógeno es bien conocido, y fue descrito en 1930 por Riedl y Pfeleiderer, p. ej., en las patentes de EE.UU. n° 2.158.525 y n° 2.215.883, y se describe en Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd. ed., Volume 13, Wiley, New York, 1981, pág. 15-22.

Además de las antraquinonas, los ejemplos de otros compuestos de trabajo viables para usar en la fabricación de peróxido de hidrógeno por autooxidación cíclica, incluyen azobenceno y fenazina; véase, p. ej., Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd. ed., Volume 13, Wiley, New York, 1981, pág. 15-22.

30 En los procedimientos comerciales de producción de peróxido de hidrógeno de AO, los derivados de antraquinona (es decir, los compuestos de trabajo) normalmente son alquil-antraquinonas y/o alquil-tetrahidroantraquinonas, y estos se usan como el o los compuestos de trabajo en una disolución de trabajo que contiene disolvente. Los derivados de antraquinona se disuelven en un sistema de disolvente inerte. Esta mezcla de compuestos de trabajo y disolvente(s) se llama la disolución de trabajo y es el fluido del ciclo del procedimiento de AO. Los componentes del disolvente normalmente se seleccionan basándose en su capacidad para disolver antraquinonas y antrahidroquinonas, pero otros criterios importantes para el disolvente son la presión de vapor baja, el punto de inflamabilidad relativamente alto, solubilidad en agua baja y características de extracción en agua favorables.

35 Los procedimientos no cíclicos de producción de peróxido de hidrógeno de AO, normalmente implican la autooxidación de un compuesto de trabajo, sin una etapa inicial de reducción de hidrogenación, como en la autooxidación del isopropanol u otro alcohol primario o secundario a un aldehído o cetona, para dar peróxido de hidrógeno.

La hidrogenación (reducción) de la disolución de trabajo que contiene antraquinona se lleva a cabo poniendo en contacto esta última con un gas que contiene hidrógeno, en presencia de un catalizador en un reactor de gran escala en condiciones adecuadas de temperatura y presión para producir antrahidroquinonas.

45 Una vez que la reacción de hidrogenación ha alcanzado el grado de terminación deseado, la disolución de trabajo hidrogenada se retira del reactor de hidrogenación y después se oxida poniéndola en contacto con un gas que contiene oxígeno, normalmente aire. La etapa de oxidación convierte otra vez las antrahidroquinonas en antraquinonas y forma simultáneamente H_2O_2 que normalmente permanece disuelta en la disolución de trabajo.

50 El resto de las etapas en procedimientos de autooxidación convencionales son operaciones físicas. El H_2O_2 producido en la disolución de trabajo durante la etapa de oxidación se separa de la disolución de trabajo en una etapa de extracción en agua. El H_2O_2 que sale de la etapa de extracción normalmente se purifica y concentra.

La disolución de trabajo de la cual se ha extraído el H_2O_2 se devuelve a la etapa de reducción. Por lo tanto, el ciclo

de hidrogenación-oxidación-extracción se lleva a cabo en un bucle continuo, es decir, como una operación cíclica.

Se da una visión general del procedimiento de AO de la antraquinona para la producción de peróxido de hidrógeno en Ullman's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Edition, Volume A13, páginas 447-456.

5 La etapa de oxidación es crítica para la economía del procedimiento de autooxidación de producción de peróxido de hidrógeno. Los recipientes del aparato de oxidación típicos contienen una gran cantidad total de la disolución de trabajo. Esta costosa cantidad total de disolución de trabajo representa un alto coste de inversión de trabajo además del coste de inversión de dichos recipientes grandes. Además, la gran cantidad total de disolución de trabajo en los recipientes de aparatos de oxidación convencionales presenta un mayor riesgo de incendio inherente en la instalación de trabajo.

10 Otro inconveniente de la gran cantidad total en el reactor es el tiempo de permanencia alto en el reactor, que puede conducir a la formación de subproductos no deseados, tales como epóxidos, y puede dar como resultado tasas más altas de descomposición de peróxido de hidrógeno. La conversión de nuevo de dichos subproductos en reaccionantes útiles capaces de producir peróxido de hidrógeno requiere costosas operaciones de la unidad de flujo lateral. Por supuesto, la velocidad de generación de estos subproductos parásitos tiene una gran influencia en la capacidad sostenida y los costes de operación de un procedimiento de AO convencional.

15 Un objetivo técnico de los aparatos de oxidación basados en antraquinona es maximizar la productividad volumétrica del reactor. Otro objetivo es maximizar la conversión en la reacción de oxidación de la antrahidroquinona para producir el producto deseado, el peróxido de hidrógeno. Además, la formación de compuestos subproductos tales como epóxidos debe minimizarse. La etapa de oxidación típica requiere más electricidad (cuando se usa la compresión con motor eléctrico típica para la corriente del agente oxidante) que cualquier otra operación de la unidad en el procedimientos de producción de peróxido de hidrogeno con antraquinona, de modo que la minimización de los requisitos de energía es otro objetivo.

20 Las reacciones de oxidación comercial se llevan a cabo con más frecuencia en un reactor de columna de burbujeo o de columna de burbujeo modificada. Estos reactores de columna pueden usar algún tipo de relleno interno o platos o, alternativamente puede estar vacías. Los reactores de columna de burbujeo logran un buen mezclamiento de gas/líquido y mantienen una fase líquida bien mezclada. Los reactores de burbujeo modificados son aquellos reactores de columna de burbujeo que usan dispositivos internos tales como relleno o mezcladores estáticos, o alternativamente, usan disposiciones del flujo que se desvían de una sola entrada inferior de líquido y una sola de gas, con el correspondiente flujo hacia arriba de corriente paralela. Preferiblemente se usa oxígeno puro, gas enriquecido en oxígeno y preferiblemente aire como el agente oxidante.

30 Se describe una columna de oxidación de antraquinona en contracorriente en la patente de EE.UU. n° 2.902.347, que requiere columnas rellenas para minimizar el tiempo de permanencia de la disolución de trabajo, para minimizar y posiblemente evitar la formación de subproductos. Este tipo de columna tiene el inconveniente de requerir una pluralidad de columnas conectadas en serie para lograr una conversión razonablemente completa, puesto que la velocidad de alimentación del gas oxidante se debe mantener relativamente baja para prevenir la inundación.

35 Se describe una combinación de configuraciones de columna de oxidación en corriente paralela y en contracorriente, para proporcionar mejor mezclamiento, en la patente de EE.UU. n° 3.880.596. La columna de oxidación de la patente 3.880.596, descrita también en in *Chem. Process Eng.*, Vol. 40 (1959), No. 1, p. 5, usa componentes internos tales como platos deflectores o relleno interior de la columna, para guiar la disolución de trabajo y el gas oxidante en corriente paralela a través de las secciones individuales pero en contracorriente en general. Los inconvenientes de estas columnas son la considerable caída de presión asociada con los dispositivos internos y el espacio interior del reactor que ocupan estos dispositivos internos, requiriendo recipientes de reacción grandes para realizar la conversión de oxidación sustancialmente completa. La productividad volumétrica descrita para el reactor de oxidación de columna descrito en la patente 3.880.596 es 15,0 kg de H₂O₂/m³.h, usando aire como agente oxidante.

40 El documento EP-A-221931 describe una etapa de oxidación en una columna sin accesorios internos, para evitar las caídas de presión en la columna asociadas con las columnas indicadas antes. El gas oxidante y la disolución de trabajo se mezclan en un inyector antes de introducirlos en la columna vacía. La mezcla de gas-líquido produce una dispersión estable que inhibe la coalescencia, en la que las burbujas de gas retienen su tamaño inicial a pesar de la ausencia de dispositivos de flujo internos. Una desventaja de este diseño de reactor de oxidación es que el volumen aireado es bastante grande, reduciendo la productividad volumétrica. La productividad volumétrica descrita es 22 kg de H₂O₂/m³.h, usando aire como agente oxidante.

45 Para mejorar la productividad volumétrica del reactor frente a la de los reactores de aparatos de oxidación mencionados antes, la patente de EE.UU. n° 5.196.179 describe un reactor tubular con dispositivos de mezcla estáticos insertados. La disolución de trabajo y una mezcla que contiene oxígeno fluyen en corriente paralela en una dispersión homogénea. La productividad volumétrica descrita es 254 kg de H₂O₂/m³.h, cuando se usa oxígeno

gaseoso puro.

La patente de EE.UU. nº 6.375.921 describe un aparato de oxidación con columna de burbujeo a contracorriente que usa bandejas perforadas. Las bandejas preferiblemente contienen agujeros decrecientes complejos con una construcción circular, triangular, semielíptica o en forma de ranura. La productividad volumétrica descrita para el aparato de oxidación con columna de la patente 6.375.921 es 36,0 kg de $H_2O_2/m^3.h$, usando aire como agente oxidante.

Se pueden usar dispositivos de mezcla externos tales como inyectores venturi para potenciar el mezclamiento gas-líquido. La patente de EE.UU. nº 6.426.057 describe un procedimiento en el que una corriente dividida de disolución de trabajo preoxidada y una disolución de trabajo hidrogenada se mezclan con el gas oxidante en un inyector venturi antes de la introducción en un reactor de columna de burbujeo vacía.

Se pueden añadir catalizadores de oxidación tales como aminas secundarias (solicitud de patente de EE.UU. publicada nº 2002/0141935) a los aparatos de oxidación de antraquinona convencionales para acelerar la velocidad de oxidación. La solicitud de patente describe reacciones de oxidación en un reactor de laboratorio que avanzan 3,4, 14,2 y 9,0 veces más rápido (que un sistema sin catalizador que usa aire) cuando se añaden 1000 ppm de di-n-octilamina, di-n-octilamina al 10% y 1000 ppm de di-n-butilamina, respectivamente.

Los reactores de oxidación de procedimientos de AO convencionales tienen dos desventajas significativas: volúmenes del reactor grandes y de forma correspondientes tiempos de permanencia del líquido largos. Estas características conducen a desventajas adicionales: equipamiento grande, costes altos del equipamiento y construcción, superficie de la instalación grande, costes altos de capital de trabajo, cargas unitarias de incendio grandes asociadas con volúmenes de reactor grandes, y formación de subproductos no deseados y descomposición de peróxido de hidrógeno asociada con tiempos de permanencia del líquido mayores.

Un procedimiento muy diferente para evitar algunos inconvenientes asociados con las reacciones de hidrogenación y oxidación en procedimientos de AO convencionales, es la síntesis directa de peróxido de hidrógeno a partir de la reacción de hidrógeno y oxígeno, que elimina las etapas separadas de hidrogenación y oxidación. Uno de dichos procedimientos de síntesis directos se describe en la patente de EE.UU. nº 7.029.647, en el que la reacción por etapas de los reaccionantes hidrógeno y oxígeno se lleva a cabo en un reactor de microcanales.

Un objetivo principal de esta invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la etapa de oxidación de un procedimiento de AO convencional, para producir peróxido de hidrógeno con una productividad volumétrica del reactor alta, formación de subproductos y pérdida de peróxido de hidrógeno por descomposición mínimas, uso de gas altamente oxidante y calor residual de la reacción de gran calidad. Otro objeto de esta invención es usar una cantidad total de reaccionantes reducida frente a los reactores de oxidación de AO convencionales.

La presente invención logra estos y otros objetivos en la producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación, usando una etapa de oxidación llevada a cabo en un microrreactor.

SUMARIO DE LA INVENCION

De acuerdo con la presente invención, el peróxido de hidrógeno se produce por el método de realizar la oxidación de un compuesto de trabajo en un microrreactor para producir peróxido de hidrógeno y recuperar el peróxido de hidrógeno. El microrreactor de oxidación preferiblemente contiene uno o más microcanales, en los que se lleva a cabo la oxidación, teniendo el microcanal al menos una dimensión de la sección transversal en el intervalo de 1 micrómetro a 5 mm, más preferiblemente de 5 micrómetros a 1 mm.

Una realización preferida de la invención es un método cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno por las etapas de: hidrogenación catalítica de un compuesto de trabajo para dar un compuesto de trabajo hidrogenado; oxidación del compuesto de trabajo hidrogenado en un microrreactor de oxidación, para producir peróxido de hidrógeno; separación del peróxido de hidrógeno resultante del compuesto de trabajo oxidado y recuperación del peróxido de hidrógeno en una disolución acuosa; y reciclado del compuesto de trabajo oxidado a la etapa de hidrogenación.

Otra realización preferida de la invención es un método cíclico para la producción de peróxido de hidrógeno por las etapas de: hidrogenación catalítica de una disolución de trabajo de antraquinona, que comprende un derivado de antraquinona portado en un disolvente orgánico, para dar una disolución de trabajo hidrogenada; oxidación de la disolución de trabajo hidrogenada en un microrreactor de oxidación, para producir peróxido de hidrógeno; separación del peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo mediante extracción acuosa y recuperación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno; reciclado de la disolución de trabajo a la etapa de hidrogenación.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PREFERIDAS

La presente invención se dirige a una etapa de un procedimiento de oxidación llevada a cabo en un microrreactor,

en la producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación. El microrreactor de oxidación tiene una relación alta de superficie a volumen y presenta mayores tasas de transferencia de masa y transferencia de calor, lo cual proporciona eficacias inesperadas y ventajas a todo el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno.

5 La invención está particularmente adaptada a la producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación cíclica, en la que un compuesto de trabajo orgánico adecuado se hidrogena catalíticamente en un microrreactor. La disolución de trabajo hidrogenada extraída del microrreactor después se oxida para dar peróxido de hidrógeno. El producto peróxido de hidrógeno se recupera de la disolución de trabajo, preferiblemente por extracción en agua y la disolución de trabajo regenerada se recicla a la etapa de hidrogenación.

10 El método de oxidación de esta invención, que usa un microrreactor, se puede usar con compuestos de trabajo usados convencionalmente para la producción de peróxido de hidrógeno a gran escala en procedimientos de autooxidación (AO) conocidos. El microrreactor de oxidación es adecuado para oxidar alquil-antrahidroquinonas y/o alquil-hidroantrahidroquinonas hidrogenadas a sus correspondientes alquil-antraquinonas y/o alquil-hidroantraquinonas. La presente invención se dirige a una etapa del procedimiento de oxidación llevada a cabo en un microrreactor, en la producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación. El microrreactor de oxidación tiene una relación alta de superficie a volumen y presenta mayores tasas de transferencia de masa y transferencia de calor, lo cual proporciona eficacias inesperadas y ventajas a todo el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno.

15 La invención está particularmente adaptada a la producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación cíclica, en la que un compuesto de trabajo orgánico adecuado se hidrogena catalíticamente y después se oxida en un microrreactor, para dar peróxido de hidrógeno. El producto peróxido de hidrógeno se recupera de la disolución de trabajo, preferiblemente por extracción en agua y la disolución de trabajo regenerada se recicla a la etapa de hidrogenación.

20 El método de oxidación de esta invención, que usa un microrreactor, se puede usar con compuestos de trabajo usados convencionalmente en reacciones de hidrogenación a gran escala en procedimientos de autooxidación (AO) conocidos. El microrreactor de hidrogenación es adecuado para oxidar alquil-antrahidroquinonas y/o alquil-hidroantrahidroquinonas a sus correspondientes alquil-antraquinonas y/o alquil-hidroantraquinonas, dando peróxido de hidrogeno, como producto deseado.

Ventajas de la invención

25 La presente invención, que usa una etapa de oxidación llevada a cabo en un microrreactor, destaca en que proporciona mayor productividad volumétrica del reactor de oxidación que los reactores de oxidación AO convencionales. Se cree que las pequeñas dimensiones del canal en el microrreactor permiten relaciones de superficie a volumen muy altas, que potencian mucho la transferencia de masa debido a la rápida mezcla por difusión a escala molecular y debido a rutas de difusión muy cortas.

30 El microrreactor de oxidación de la presente invención proporciona una productividad volumétrica del reactor muy alta y significativamente mejor frente a reactores de oxidación de autooxidación convencionales. Como resultado, las condiciones de operación de la oxidación tales como la temperatura, presión, caudales y similares, se pueden optimizar incluso más, para obtener eficacias altas de oxidación y regeneración del compuesto de trabajo, con rendimientos excelentes del producto peróxido de hidrógeno, puesto que la formación de subproductos es reducida y se reducen las pérdidas por descomposición del peróxido de hidrógeno, comparado con operar de una forma similar en los procedimientos de autooxidación a gran escala convencionales. La presente invención tiene una amplia aplicación en los sistemas convencionales de producción de peróxido de hidrógeno ya que no depende del uso de un número limitado de composiciones de disolución de trabajo hidrogenadas o de intervalos de temperatura o presión de oxidación definidos de forma estricta o específicos.

35 La oxidación en el microrreactor de esta invención da como resultado la formación de subproductos parásitos y pérdida de peróxido de hidrógeno mínimas durante la reacción de oxidación. El mezclamiento por difusión intenso en el microrreactor de oxidación proporciona un buen contacto entre las dos fases que reaccionan y el tiempo de permanencia muy corto del reaccionante dentro del reactor minimiza la formación de subproductos parásitos y la pérdida de producto asociada con la descomposición de peróxido de hidrógeno. Además, el mezclamiento mejorado y el tiempo de permanencia muy corto permiten una operación a temperatura mucho mayor con un sacrificio mínimo de formación de subproductos no deseados y pérdida de peróxido de hidrógeno y una potenciación de la velocidad de reacción maximizada. La velocidad de reacción de oxidación optimizada, a su vez, potencia la absorción física del gas oxidante en la disolución de trabajo líquida.

40 Otra ventaja del método de esta invención es que el oxígeno reaccionante en el gas oxidante se puede usar hasta casi desaparición en la reacción de oxidación. El uso de oxígeno por paso se mantiene ventajosamente cerca de 45 100%. Esto minimiza el tamaño y el coste de operación de la recuperación del disolvente corriente abajo y las unidades de reducción de emisiones con la corriente de gas de salida del reactor, si se usa aire como gas oxidante

en la invención. Alternativamente, se pueden eliminar estas mismas operaciones de la unidad corriente abajo si el gas oxidante usado en la invención es oxígeno puro.

5 Otra ventaja de la invención es la capacidad de eliminar el calor de la reacción a lo largo de toda la duración de la reacción de oxidación, permitiendo una operación casi isotérmica a pesar del uso de un reactor de tipo de flujo de pistón. La operación isotérmica proporciona un control de la reacción preciso que potencia la selectividad de la reacción, minimiza la pérdida de peróxido de hidrógeno y permite una conversión óptima.

10 La oxidación en un microrreactor permite el control preciso de la temperatura, de modo que se pueden usar temperaturas de operación mucho más altas con una formación de subproductos y pérdida de peróxido de hidrógeno mínimas. Las condiciones de reacción de temperatura alta que son posibles en el microrreactor de oxidación de esta invención, permiten que el calor residual generado por el calor de reacción exotérmico se vuelva a usar en otras operaciones de la unidad de un procedimiento de AO convencional tal como destilación. Por el contrario, el calor de reacción de la oxidación en las reacciones de procedimientos de producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación convencionales, típicamente se pierde a la atmósfera por sistemas de enfriamiento de la instalación.

15 El microrreactor de oxidación de esta invención es inherentemente mucho más seguro que un reactor del aparato de oxidación de autooxidación convencional, debido a la cantidad total de reaccionantes muy pequeña y a las longitudes de caminos cortos del microrreactor. La mayor productividad y menor escala del reactor proporcionados por esta invención minimizan la probabilidad y la consiguiente gravedad de un incendio de una disolución de trabajo/peróxido de hidrógeno. Otra ventaja de la escala menor y mayor eficacia del microrreactor de oxidación es
20 que la cantidad total de la disolución de trabajo cara en el reactor se minimiza.

La oxidación en el microrreactor de esta invención mantiene las ventajas de los procedimientos de autooxidación convencionales. La operación de oxidación de esta invención, llevada a cabo usando un microrreactor, no depende de una composición específica de la disolución de trabajo y/o de temperaturas o presiones de la operación de oxidación definidas estrictamente.

25 El método de producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación de la presente invención, con una etapa de oxidación llevada a cabo usando un microrreactor, es diferente de otros procedimientos de producción de peróxido de hidrógeno que producen peróxido de hidrógeno directamente a partir de hidrógeno y oxígeno, en una sola etapa. La presente invención, como es evidente a partir de la descripción de la presente memoria descriptiva, no abarca dichos métodos directos para la síntesis de peróxido de hidrógeno en una sola etapa.

30 El método de oxidación de la presente invención tiene la ventaja de proporcionar un medio para producir una eficiencia económica y del procedimiento significativa en las tecnologías de producción de peróxido de hidrógeno existentes, puesto que el método de la presente invención se puede incorporar o adaptar fácilmente a instalaciones de producción comerciales de volumen grande, y también permite la producción económica de volúmenes menores de peróxido de hidrógeno, usando, p. ej., la tecnología de la antraquinona existente.

35 *Microrreactor de oxidación*

El microrreactor de oxidación de esta invención se caracteriza por tener uno o más microcanales que proporcionan una vía de circulación para el compuesto de trabajo (típicamente en una disolución de trabajo) que es oxidado con oxígeno en el microrreactor.

40 Los microrreactores adecuados usan una, o preferiblemente múltiples vías de circulación, es decir microcanales, con al menos una dimensión limitada de 1 a 2.000 micrómetros. Los microcanales normalmente tienen una disposición longitudinal; un microrreactor puede contener uno o múltiples microcanales, tantos como 10.000 microcanales. Los microcanales pueden estar conectados, p. ej., en serie o en paralelo o en otras configuraciones o combinaciones.

45 El microrreactor contiene al menos una entrada, tal como una entrada para la introducción conjunta o separada del compuesto de trabajo y agente de oxidación en los microcanales del microrreactor, y al menos una salida para la extracción del compuesto de trabajo oxidado y el producto peróxido de hidrógeno. Las configuraciones de los microcanales, p. ej., múltiples microcanales en paralelo dentro del microrreactor, pueden estar conectadas a una o más entradas y/o salidas a través de un distribuidor o canales colectores. El agente oxidante se puede introducir en el microrreactor de oxidación mezclado con el compuesto de trabajo introducido o por separado, a través de una entrada separada que conecta directa o indirectamente con uno o más microcanales que llevan el compuesto de
50 trabajo introducido.

Además, el reactor de microcanales puede contener otros aspectos de control del procedimiento de microcanales además de la o las entradas y la o las salidas, tales como válvulas, medios de mezclamiento, medios de separación, conductos de redirección de flujo, que están en o son parte del sistema de microcanales. El microrreactor también puede contener medios de control del intercambio de calor y del flujo de calor, tales como conductos, cámaras o
55 microcanales intercambiadores de calor, para la eliminación o introducción controladas de calor a o de la disolución

o fluido que fluye a través de la red de microcanales. El microrreactor también puede contener elementos de control del procedimiento, tales como sensores de presión, temperatura y flujo o elementos de control.

La sección transversal del microcanal puede ser cualquiera de una variedad de configuraciones o formas geométricas. La sección transversal del microcanal puede ser rectangular, cuadrada, trapezoidal, circular, semicircular, elipsoidal, triangular, o similar. Además, el microcanal puede contener extensiones de pared o insertos que modifican la forma de la sección transversal, p. ej., aletas, etc. La forma y/o el tamaño de la sección transversal de microcanal pueden variar a lo largo de su longitud. Por ejemplo, la altura o anchura pueden decrecer desde una dimensión relativamente grande a una dimensión relativamente pequeña, o viceversa, a lo largo de una parte o toda la longitud del microcanal.

El microrreactor de oxidación puede usar uno, o preferiblemente múltiples microcanales de vías de circulación, con al menos una dimensión de la sección transversal en el intervalo de 1 micrómetro a 5 mm, preferiblemente de 5 micrómetros a 2 mm, y lo más preferiblemente de 5 micrómetros a 1 mm. Preferiblemente, el diámetro o la dimensión del microcanal de la sección transversal mayor (altura o anchura u otra dimensión análoga en el caso de microcanales de sección transversal no circular) no es mayor que 2000 micrómetros, más preferiblemente está en el intervalo de 10 a 500 micrómetros.

Debe reconocerse que la red de microcanales puede tener microcanales cuyas dimensiones varíen dentro de estos intervalos y que estas dimensiones preferidas sean aplicables a las secciones del microrreactor en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación.

El flujo de fluido a través de los microcanales en general es en una dirección longitudinal, aproximadamente perpendicular a las dimensiones de la sección transversal del microcanal a las que se ha hecho referencia antes. La dimensión longitudinal para el microcanal típicamente está en el intervalo de aproximadamente 3 cm a aproximadamente 10 metros, preferiblemente de aproximadamente 5 cm a aproximadamente 5 metros, y más preferiblemente de aproximadamente 10 cm a aproximadamente 3 metros de longitud.

La selección de las dimensiones de los microcanales y la longitud total normalmente se basa en el tiempo de permanencia deseado para la disolución de trabajo en el microrreactor de oxidación, el tiempo de contacto entre los componentes de la multifase, y en el tiempo de reacción de oxidación deseado para el compuesto de trabajo (en la disolución de trabajo). Los microcanales en el microrreactor pueden incluir también relleno inerte, p. ej., perlas de vidrio, para mejorar la transferencia de masa entre el o los componentes de la fase gaseosa, p. ej., aire u oxígeno, y el o los componentes de la fase líquida, p. ej., el compuesto de trabajo, introducidos en el microrreactor.

Las condiciones de operación, p. ej., la temperatura y presión, en el microrreactor de oxidación en general están dentro de los intervalos establecidos normalmente para las reacciones de oxidación a gran escala llevadas a cabo en métodos de producción de peróxido de hidrógeno por AO. Las eficacias del procedimiento potenciadas y la transferencia de masa y calor mejoradas que se pueden lograr con el método de la presente invención permiten usar temperaturas de operación mayores de las habituales y presiones de operación menores de las habituales, sin comprometer la eficacia general del procedimiento.

Las temperaturas de operación de la oxidación en el procedimiento del microrreactor de esta invención pueden estar en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 30°C a aproximadamente 90°C. Se logra un control de la temperatura excelente en el microrreactor de oxidación de esta invención, y es posible la operación casi isotérmica. Dicho control de la temperatura normalmente se logra por canales de intercambio de calor (que pueden ser microcanales) situados adyacentes a los microcanales del microrreactor, a través de cuyos canales de intercambio de calor fluye un fluido de intercambio de calor.

Las presiones de operación para el microrreactor de oxidación, medidas en general como la presión de salida, típicamente están en un intervalo de bajo a moderado, no siendo necesaria la operación a alta presión y no estando justificada desde un punto de vista económico. Las presiones de operación normalmente son inferiores a aproximadamente 3447 kPa manométricos y preferiblemente inferiores a aproximadamente 2068 kPa manométricos. Las presiones de operación inferiores a aproximadamente 1034 kPa manométricos también son posibles y son preferidas, p. ej., dando buenos resultados presiones de operación de salida dentro del intervalo de aproximadamente 345 kPa manométricos a aproximadamente 896 kPa manométricos.

El compuesto de trabajo hidrogenado se hace reaccionar (oxidar) con oxígeno gaseoso (u otra fuente que contenga O₂) en el reactor de oxidación, y son necesarias cantidades equimolares de cada uno para la oxidación estequiométrica del compuesto de trabajo hidrogenado, en el caso de derivados de antraquinona. Por consiguiente, los dos reaccionantes se introducen preferiblemente en el microrreactor en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, las relaciones de reaccionantes reales pueden variar ampliamente hacia cualquiera de los lados de las cantidades equimolares, p. ej., la relación molar de O₂ a compuesto de trabajo antraquinona hidrogenada podría estar en el intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 5:1, más preferiblemente en

el intervalo de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 2:1. El oxígeno gaseosos reaccionante preferiblemente se introduce como O₂ relativamente puro, para promover la eficacia total de la reacción de oxidación en el microrreactor, pero también son posibles mezclas gaseosas que contienen una proporción principal de O₂ para usar en el procedimiento de esta invención.

5 El microrreactor de oxidación se puede fabricar o construir de una variedad de materiales, usando cualquiera de las muchas técnicas conocidas adaptadas para trabajar con dichos materiales. El microrreactor de oxidación se puede fabricar de cualquier material que proporcione características de resistencia, estabilidad dimensional, ser inerte y transferencia de calor que permitan llevar a cabo la oxidación del compuesto inerte como se describe en esta memoria descriptiva. Dichos materiales pueden incluir metales, p. ej., aluminio, acero (p. ej., acero inoxidable, acero al carbón, y similares), Monel, Inconel, titanio, níquel, platino, rodio, cobre, cromo, latón, y sus aleaciones; polímeros (p. ej., resinas termoendurecibles y otros plásticos) y compuestos poliméricos (p. ej., resinas termoendurecibles y fibra de vidrio); materiales cerámicos; vidrio, fibra de vidrio; cuarzo; silicio; grafito; o combinaciones de estos.

10 El microrreactor de oxidación se puede fabricar usando técnicas conocidas que incluyen maquinado por electrodescarga por alambre, maquinado convencional, cortado con láser, maquinado fotoquímico, maquinado electroquímico, moldeo, colada, chorro de agua, estampado, grabado (p. ej., grabado químico, fotoquímico o de plasma) y combinaciones de las mismas. Las técnicas de fabricación usadas para construir el microrreactor no están limitadas a ningún método específico, pero se pueden aprovechar las técnicas de construcción que se sabe que son útiles para la construcción de un dispositivo que contiene canales o conductos internos de pequeña dimensión, es decir, microcanales. Por ejemplo, la tecnología microelectrónica aplicable para la creación de rutas de circuitos microelectrónicos, se puede aplicar cuando se usa silicio o un material similar para la construcción del microrreactor. También son útiles el grabado en relieve, grabado o estampado de lámina de metal o tecnología similar, para la fabricación de un microrreactor a partir de una chapa metálica o no metálica, p. ej., chapa de aluminio o acero inoxidable. La tecnología de la colada también es posible para formar los elementos componentes de un microrreactor.

15 El microrreactor se puede construir a partir de elementos individuales que se ensamblan para formar la configuración del microrreactor deseada con un microcanal individual interno o red de microcanales interconectados. El microrreactor se puede fabricar formando capas o láminas con partes eliminadas que crean los microcanales en el microrreactor integral acabado, que permiten el paso de flujo para realizar la oxidación deseada del compuesto de trabajo. Se puede ensamblar una pila de dichas láminas mediante unión por difusión, soldadura con láser, soldadura por difusión, y métodos similares para formar un dispositivo de microrreactor integrado. Se pueden fijar entre sí pilas de láminas con o sin juntas para formar un dispositivo de microrreactor integral. El microrreactor se puede ensamblar a partir de láminas micromaquinadas individuales, que contienen microcanales, apilar una encima de otra en paralelo o perpendicular una a otra, para lograr la configuración de microcanales del microrreactor deseada para lograr la capacidad de producción buscada. Las placas o láminas individuales que comprenden la pila pueden contener tan pocos como 1, 2 ó 5 microcanales o tantos como 10.000.

20 Las estructuras de microrreactor preferidas usan una disposición de tipo sándwich que contiene un número múltiple de capas, p. ej., placas o láminas, en la que las diferentes capas que contienen microcanales pueden funcionar en la misma o diferentes operaciones de la unidad. La operación de las capas de la unidad puede variar desde la reacción, a intercambio de calor, a mezclamiento, a separación o similar.

25 La patente de EE.UU. n° 7.029.647 de Tonkovich et al. describe ejemplos de dispositivos de microcanales que se podrían adaptar para usar en el método de oxidación de la presente invención. La patente de EE.UU. n° 6.968.892 de Symonds, la patente de EE.UU. n° 6.736.201 de Watton et al. y patente de EE.UU. n° 6.695.044 de Symonds, describen reactores y dispositivos intercambiadores de calor que se podrían fabricar con microcanales para crear un dispositivo de microrreactor que se podría adaptar para usar en el método de oxidación de la presente invención.

30 *Derivado de antraquinona - Compuesto de trabajo y disolución de trabajo*

El método de producción de peróxido de hidrógeno de esta invención puede usar cualquiera de diferentes "compuestos de trabajo" conocidos (es decir, "compuestos reactivos") y "disoluciones de trabajo" que contienen dichos compuestos de trabajo, útiles para preparar el peróxido de hidrógeno por hidrogenación y posterior oxidación del compuesto de trabajo.

35 El compuesto de trabajo preferiblemente es un derivado de antraquinona. El derivado de antraquinona usado como compuesto de trabajo en el método de esta invención no es crítico y se puede usar cualquier de los derivados de antraquinona de la técnica anterior conocidos. Se prefieren los derivados de alquil-antraquinona y alquil-hidroantraquinona.

40 Debe entenderse que en las siguientes discusiones sobre los derivados de antraquinona, las descripciones se refieren a la forma de quinona, y que el compuesto de trabajo está en una forma hidrogenada, es decir, la forma de hidroquinona, cuando se introduce en la etapa de oxidación en el microrreactor. La oxidación de la forma de

hidroquinona del compuesto de trabajo con oxígeno produce peróxido de hidrógeno, durante la regeneración del compuesto de trabajo hidrogenado de nuevo a su forma de quinona.

Los derivados de alquil-antraquinona adecuados para usar como el compuesto de trabajo en esta invención incluyen alquil-antraquinonas sustituidas en la posición 1, 2, 3, 6 ó 7 y sus correspondientes alquil-hidroantraquinonas, en las que el grupo alquilo es lineal o ramificado, y preferiblemente tiene de 1 a 8 átomos de carbono. El grupo alquilo preferiblemente está situado en una posición que no es inmediatamente adyacente al anillo de quinona, es decir, la posición 2, 3, 6 ó 7.

El método de la presente invención se puede aplicar, pero son limitar, a los siguientes derivados de antraquinona: 2-amilantraquinona, 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-propil- y 2-isopropilantraquinonas, 2-butil-, 2-sec-butil-, 2-terc-butil-, 2-isobutil-antraquinonas, 2-sec-amil- y 2-terc-amil-antraquinonas, 1,3-dietilantraquinona, 1,3-, 2,3-, 1,4-, y 2,7-dimetil-antraquinona, 1,4-dimetil-antraquinona, 2,7-dimetil-antraquinona, 2-pentil-, 2-isoamilantraquinona, 2-(4-metil-3-pentenil)- y 2-(4-metilpentil)-antraquinona, 2-sec-amil- y 2-terc-amil-antraquinonas, o combinaciones de las antraquinonas mencionadas antes, así como sus correspondientes derivados de hidroantraquinona.

El derivado de antraquinona usado como compuesto de trabajo se selecciona preferiblemente de 2-alquil-9,10-antraquinonas en las que el sustituyente alquilo contiene de 1 a 5 átomos de carbono, tal como radicales metilo, etilo, sec-butilo, terc-butilo, terc-amilo e isoamilo, y los correspondiente derivados 5,6,7,8-tetrahidro o de 9,10-dialquilantraquinonas en las que los sustituyentes alquilo, que son iguales o diferentes, contienen de 1 a 5 átomos de carbono, tales como radicales metilo, etilo y terc-butilo, p. ej. 1,3-dimetilo, 1,4-dimetilo, 2,7-dimetilo, 1,3-dietilo, 2,7-di(terc-butilo), 2-etil-6-(terc-butilo) y los correspondientes derivados de 5,6,7,8-tetrahidro.

Las alquilantraquinonas particularmente preferidas son las 2-etil, 2-amil y 2-terc-butil-antraquinonas, usadas individualmente o en combinaciones.

El "compuesto de trabajo" (compuesto reactivo), p.ej., son preferidos derivados de antraquinona, se usa preferiblemente junto con un disolvente o mezcla de disolventes, comprendiendo el compuesto de trabajo y el o los disolventes una "disolución de trabajo".

Sin embargo, debe entenderse que las disoluciones de trabajo que contienen solo un compuesto de trabajo, p. ej., derivados de antraquinona, están dentro del alcance de la presente invención. Se prefiere un disolvente para el o los compuestos de trabajo en el caso de compuestos de trabajo derivados de antraquinona, pero no es esencial para llevar a cabo la reacción de oxidación en el microrreactor de esta invención.

El disolvente o la mezcla de disolventes usada en la disolución de trabajo preferiblemente tienen un coeficiente de partición alto para el peróxido de hidrógeno con agua, de modo que el peróxido de hidrógeno se puede extraer eficazmente. Los disolventes preferidos son estables químicamente a las condiciones del procedimiento, insolubles o casi insolubles en agua, y un buen disolvente para el derivado de antraquinona, p. ej., alquilantraquinona, u otro compuesto de trabajo usado, en sus formas tanto oxidada como reducida. Por razones de seguridad, el disolvente preferiblemente debería tener un punto de inflamación alto, volatilidad baja y no ser tóxico.

Se pueden usar disolventes mezclados y se prefieren para potenciar la solubilidad del compuesto de trabajo (antraquinona) tanto en su forma hidrogenada (reducida) (es decir, la forma de hidroquinona) como en su forma oxidada (neutra) (es decir, la forma de quinona). La mezcla de disolventes orgánicos, que forma parte de la disolución de trabajo, preferiblemente es una mezcla de un compuesto no polar y un compuesto polar.

Puesto que los disolventes polares tienden a ser relativamente solubles en agua, el disolvente polar se usa convenientemente con moderación de modo que la extracción en agua de la disolución de trabajo oxidada no de como resultado la contaminación del producto peróxido de hidrógeno acuoso en el extracto acuoso. Sin embargo, se debe usar suficiente disolvente polar para permitir que esté presente la concentración deseada de la antrahidroquinona en la fase orgánica de la disolución de trabajo. El mantenimiento de un equilibrio adecuado entre estos dos puntos críticos es importante en la fabricación del peróxido de hidrógeno, pero es bien conocido para el experto en la materia.

Las mezclas de disolventes en general contienen un componente de disolvente, a menudo un disolvente no polar, en el que el derivado de antraquinona es muy soluble, p. ej., cetonas C₈ a C₁₇, anisol, benceno, xileno, trimetilbenceno, metilnaftaleno y similares, y un segundo componente disolvente, a menudo un disolvente polar, en el que el derivado de antrahidroquinona es muy soluble, p. ej., alcoholes C₅ a C₁₂, tales como diisobutilcarbinol y alcohol heptílico, acetato de metilciclohexanol, ésteres de ácido fosfórico, tales como fosfato de trioctilo y ureas tetrasustituidas o alquiladas.

Como se ha indicado antes, el sistema de disolvente inerte típicamente comprende un disolvente adecuado para la antraquinona y la antrahidroquinona.

El disolvente o componente disolvente para el derivado de antraquinona, p. ej., alquilantraquinona, preferiblemente

es un disolvente inmiscible en agua. Dichos disolventes incluyen destilados de petróleo crudo aromáticos que tienen puntos de ebullición en el intervalo de 100°C a 250°C, preferiblemente con puntos de ebullición mayores de 140°C. Los ejemplos de disolventes adecuados para antraquinona son disolventes hidrocarburos aromáticos C₉-C₁₁ que son destilados de petróleo crudo comerciales, tales como Shellsol (Shell Chemical LP, Houston, TX, EE.UU.), SureSol™ 150ND (Flint Hills Resources, Corpus Christi, TX, EE.UU.), Aromatic 150 Fluid o Solvesso™ (ExxonMobil Chemical Co., Houston TX, EE.UU.), dureno (1,2,4,5-tetrametilbenceno), e isodureno (1,2,3,5-tetrametilbenceno).

Los ejemplos de disolventes para antrahidroquinona adecuados incluyen ureas alquiladas, p. ej., tetrabutilurea, derivados de urea cíclica y fosfatos orgánicos, p. ej., fosfato de 2-etilhexilo, fosfato de tributilo, y fosfato de trioctilo. Además, los disolventes para antrahidroquinona adecuados incluyen ésteres de ácido carboxílico, p. ej., acetato de metilciloheptilo (comercializado con el nombre Sextate), y alcoholes C₄-C₁₂, p. ej., incluyendo alcoholes alifáticos tales como 2-etilhexanol y diisobutilcarbinol, y amidas cíclicas y carbamatos de alquilo.

Alternativamente, cuando se usan todos los sistemas de quinona u otros sistemas de autooxidación no basados en antraquinona en el método de esta invención, se puede usar el compuesto de trabajo sin el uso de un disolvente.

Sistemas no antraquinónicos

La etapa de oxidación basada en el microrreactor de la presente invención es aplicable a la producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación usando compuestos de trabajo distintos de las antraquinonas. La oxidación en un microrreactor se puede llevar a cabo usando compuestos de trabajo no antraquinónicos usados convencionalmente en la producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación a gran escala.

Un ejemplo de dichos compuestos de trabajo es el azobenceno (y sus derivados), que se pueden usar en un procedimiento de autooxidación cíclico en el que el hidrazobenceno (1,2-difenilhidrazina) se oxida con oxígeno para dar azobenceno (fenildiazetilbenceno) y peróxido de hidrógeno, después el azobenceno se reduce con hidrógeno para regenerar el hidroazobenceno. La patente de EE.UU. n° 2.035.101 describe una mejora en el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno con azobenceno usando compuestos hidrazo aromáticos sustituidos con amina, p. ej., benceno, tolueno, xileno o naftaleno sustituidos con amina.

Otro ejemplo de dichos compuestos de trabajo es la fenazina (y sus derivados alquilados en alfa, p. ej., metil-1-fenazina), que también se puede usar en un procedimiento cíclico de autooxidación en el que la dihidrofenazina se oxida con oxígeno para dar fenazina y peróxido de hidrógeno, reduciéndose después la fenazina, p. ej., con hidrógeno, para regenerar la dihidrofenazina. El procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno con fenazina se describe en la patente de EE.UU. n° 2.862.794.

El método de oxidación del microrreactor de esta invención también se puede aplicar a compuestos de trabajo usados en procedimientos de producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación no cíclicos, que típicamente implican la oxidación de un compuesto de trabajo sin una etapa inicial de reducción por hidrogenación. Dichos compuestos de trabajo incluyen isopropanol u otros alcoholes alquílicos primarios o secundarios o alcoholes arílicos, que se pueden oxidar a un aldehído o cetona, para dar peróxido de hidrógeno.

Oxidación - autooxidación y catalizador de oxidación opcional

La etapa de oxidación de esta invención se lleva a cabo en un microrreactor. La disolución de trabajo hidrogenada que se obtiene de la hidrogenación del compuesto de trabajo se somete a oxidación en un microrreactor, con un agente oxidante adecuado, para producir el producto deseado, peróxido de hidrógeno.

La etapa de oxidación se lleva a cabo preferiblemente en el microrreactor como una reacción de autooxidación. En otras palabras, la reacción de oxidación del compuesto de trabajo hidrogenado (con oxígeno o un gas que contiene oxígeno) en el microrreactor se realiza sin la presencia de un catalizador en condiciones de operación adecuadas. El método de esta invención no descarta el uso de un catalizador durante la oxidación, sino que dicho catalizador es simplemente opcional.

El agente oxidante normalmente es aire, oxígeno, gas enriquecido en oxígeno u otro gas que contiene oxígeno u otra fuente adecuada que contenga oxígeno. El gas "rico en oxígeno" se refiere a cualquier gas adecuado que contenga al menos 50% en volumen de oxígeno.

Como se ha indicado antes, el método de oxidación de la presente invención se puede llevar a cabo opcionalmente usando un catalizador, cualquier material capaz de catalizar o facilitar de otra forma la reacción de oxidación entre un compuesto de trabajo adecuado y oxígeno (o un gas que contiene oxígeno). Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores de oxidación usados en etapas de oxidación a gran escala convencionales en métodos conocidos de fabricación de peróxido de hidrógeno por AO. Dichos catalizadores de oxidación, distintos de sólido metálico o catalizadores de hidrogenación soportados sobre metal, normalmente se disuelven o se incorporan de otra forma en la disolución de trabajo, junto con el compuesto de trabajo. Los catalizadores de oxidación opcionales preferidos se disuelven en la disolución de trabajo basada en disolvente.

Los ejemplos de catalizadores de oxidación opcionales incluyen aminas secundarias o terciarias. Las aminas secundarias y terciarias preferidas son aquellas que son solo un poco solubles (de modo que no se eliminan en el extracto acuoso de peróxido de hidrógeno). Las aminas secundarias preferidas que son sustancialmente insolubles en agua son aquellas que tienen al menos 8 y en particular de 12 a 36 átomos de carbono e incluyen aminas alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas y aromáticas-alifáticas. Las aminas terciarias preferidas son aquellas que tienen un valor de pK_a mayor de 9.

Los ejemplos de aminas secundarias alifáticas son di-n-butilamina, di-n-hexilamina, di-n-octilamina, di-n-dodecilamina, N-metil-n-hexilamina, N-etil-n-octilamina, N-isopropil-n-dodecilamina, N-etilhexadecilamina, N-etilestearilamina, diestearilamina, dibencilamina, N-butilbencilamina. Los ejemplos de aminas secundarias alifáticas-aromáticas son N-metil-anilina, N-etil-anilina, N-isopropil-anilina, N-bencil-anilina, N-n-propil-anilina, N-i-butil-anilina, N-n-hexil-anilina, N-metil-orto-, -meta- o -paratoluidina, N-isoamil-toluidina, N-n-butilxilidina, N-octilnaftaleno. Las aminas secundarias aromáticas incluyen, p. ej., difenilamina, ditolilamina y di-2-naftilamina.

Además, los catalizadores de oxidación opcionales pueden ser un compuesto inorgánico soluble en agua, ionizable, de reacción alcalina, tal como hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, carbonato sódico, hidróxido sódico e hidróxido amónico.

La concentración del catalizador de oxidación puede variar ampliamente, en el intervalo de 1 ppm a 50% en peso o más, basados dichos pesos en el peso del compuesto de trabajo. Preferiblemente, la concentración del catalizador de oxidación, cuando se usa una amina secundaria o terciaria, es de aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso, y más preferiblemente de 2 a 20% en peso, en cada caso basado en la disolución de trabajo.

20 *Recuperación de peróxido de hidrógeno y regeneración de la disolución de trabajo*

El compuesto de trabajo, p. ej., derivado de antraquinona, se regenera o reforma durante la etapa de oxidación y, en procedimientos cíclicos, se recicla a la etapa de hidrogenación después de recuperar el producto peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada.

En el procedimiento cíclico de la antraquinona, el compuesto de trabajo antraquinona, reducido a la correspondiente antrahidroquinona (forma de hidroquinona) durante la hidrogenación, se convierte de nuevo en la antraquinona original (forma de quinona) en la etapa de autooxidación, con la producción simultánea de peróxido de hidrógeno como un producto de oxidación. El compuesto de trabajo reformado normalmente se recicla de nuevo a la etapa de hidrogenación, para volver a usar después de recuperar el producto peróxido de hidrógeno.

La recuperación del peróxido de hidrógeno resultante producido en la etapa de oxidación en el microrreactor, normalmente se lleva a cabo por extracción en agua de la corriente de efluente de la disolución de trabajo del microrreactor de oxidación. Se pueden usar técnicas de extracción y equipamiento convencionales para la recuperación del peróxido de hidrógeno, y estas técnicas son bien conocidas para los expertos en la técnica. También son posibles otras técnicas de recuperación del peróxido de hidrógeno, para separar el peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo, pero se prefiere la extracción en agua.

Una realización de la invención incluye la presencia de agua durante la oxidación, preferiblemente como una mezcla de la disolución de trabajo y agua. Al menos una parte del peróxido de hidrógeno producido durante la oxidación después se distribuye en el agua (fase acuosa).

El producto peróxido de hidrógeno recuperado, en el extracto acuoso, se puede concentrar, según se desee, usando técnicas de concentración y equipamiento usados de forma convencional en la producción de formas concentradas de peróxido de hidrógeno. Además, se pueden añadir diferentes estabilizantes al producto recuperado, para minimizar la descomposición del peróxido de hidrógeno, como se conoce bien en la técnica.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran diferentes aspectos de la presente invención.

EJEMPLOS

Procedimiento experimental para los ejemplos 1-17

45 Los métodos de producción de peróxido de hidrógeno en estos ejemplos 1-17 usaban un procedimiento de autooxidación usando diferentes disoluciones de trabajo de derivados de antraquinona y condiciones de operación. La etapa de oxidación del procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno por autooxidación de esta invención se lleva a cabo en un microrreactor, usando disoluciones de trabajo hidrogenadas.

50 El microrreactor de oxidación usado en los ejemplos 1-17 estaba hecho de acero inoxidable de calidad SS316L y tenía un microcanal tubular con un diámetro de 0,775 mm y una configuración longitudinal lineal (recta), 8 cm de longitud. El microrreactor de oxidación contenía un relleno de perlas de vidrio. No había catalizador presente en el microrreactor de oxidación, de modo que la oxidación de la disolución de trabajo hidrogenada con aire u oxígeno

gaseoso era por autooxidación.

5 La disolución de trabajo de los ejemplos 1-10 era una mezcla de disolventes de disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁, fosfato de trioctilo y urea alquilada, siendo los compuestos de trabajo (portadores de la reacción) la 2-etilantraquinona y 2-etiltetrahydroantraquinona. En la preparación para la etapa de oxidación en estos ejemplos, la disolución de trabajo primero se hidrogenó con hidrógeno gaseoso para dar una disolución de trabajo hidrogenada, que contenía un nivel constante y específico del peróxido de hidrógeno equivalente que se usó para cada uno de los ejemplos.

Los ejemplos 1-17 ilustran otras disoluciones de trabajo de derivados de antraquinona con diferentes disolventes y portadores reactivos, como se describe a continuación.

10 El agente de oxidación usado en el microrreactor de oxidación era oxígeno gaseoso puro comprimido o aire que fluía a través de un controlador de flujo de masa. La corriente de aire u oxígeno gaseosos después se mezcló con la disolución de trabajo en una conexión en T y se alimentó a la entrada del microrreactor de oxidación.

15 Se usó un baño de aceite a temperatura constante para mantener el microrreactor a la temperatura deseada. Las presiones de entrada y salida del reactor también se midieron. La mezcla de reacción (disolución de trabajo oxidada) que salía de la salida del microrreactor se diluyó con un flujo alto de nitrógeno gaseoso y se pasó por un regulador de contrapresión que se usó para mantener la presión deseada a lo largo del experimento.

El efluente de disolución de trabajo oxidada que salía de la salida del microrreactor de hidrogenación se recogió en un receptor de producto, que se trató con una capa de N₂ gaseoso puro para evitar la posterior oxidación de la disolución de trabajo, y después posteriormente se analizó para determinar su contenido de peróxido de hidrógeno.

20 El producto peróxido de hidrógeno producido por autooxidación de la disolución de trabajo hidrogenada en el microrreactor de oxidación primero se extrajo de la disolución de trabajo oxidada con H₂SO₄ acuoso al 15%. El extracto acuoso después se valoró con permanganato potásico (KMnO₄), para determinar el peróxido de hidrógeno equivalente y calcular el porcentaje de conversión de la oxidación, obtenido en la autooxidación.

25 La preparación para un experimento implicaba primero bombear la disolución de trabajo hidrogenada, que tenía un nivel específico de peróxido de hidrógeno equivalente, a través del sistema del microrreactor para obtener el caudal deseado. El regulador de contrapresión se ajustó para obtener la presión de salida del reactor deseada. Al inicio del experimento, se introdujo aire u oxígeno gaseosos puro en la disolución de trabajo, y la mezcla se pasó por el sistema del microrreactor de una forma controlada usando un controlador del flujo de masa.

Ejemplos 1-10

30 Los ejemplos 1-3 se llevaron a cabo usando aire como agente oxidante en el microrreactor de oxidación, y los ejemplos 4-10 se llevaron a cabo usando oxígeno gaseoso puro como agente oxidante.

En los ejemplos 1-3 con aire como agente oxidante, se varió la temperatura de operación (40°C, 55°C, 70°C) y se varió la presión de salida del microrreactor (207 kPa manométricos, 414 kPa manométricos entrada), 345 kPa manométricos, 483 kPa manométricos).

35 Los ejemplos 4-10 usaban oxígeno como el agente oxidante y estudiaban los efectos de variar la temperatura de operación (25°C, 50°C, 60°C, 70°C), la presión de salida del microrreactor (345 kPa manométricos, 483 kPa manométricos, 690 kPa manométricos, 827 kPa) y el caudal de oxígeno gaseoso (7,5 sccm, 10 sccm, 12,5 sccm).

En cada uno de los ejemplos 1-10, los otros parámetros de operación se mantuvieron constantes, es decir, la composición de la disolución de trabajo y el caudal de la disolución de trabajo de 0,4 ml/min.

40 Los resultados de los parámetros de operación para los ejemplos 1-10 se muestran en la tabla 1.

45 Se determinó el producto peróxido de hidrógeno, como g de H₂O₂/litro (de extracto acuoso), para cada uno de los ejemplos. Además también se determinaron para cada uno de los ejemplos, la productividad del reactor, medida como kg de H₂O₂ /h por m³ de volumen de reactor (basado en el volumen del canal del microrreactor sin relleno), y conversión de oxidación, medida como porcentaje del peróxido de hidrógeno equivalente presente en la disolución de trabajo hidrogenada alimentada al microrreactor de oxidación.

Tabla 1

Ejemplo nº	Temperatura (°C)	Presión de salida kPa manométricos	Tipo de gas	Flujo de O ₂ (sccm)	Flujo de disolución de trabajo hidrogenada (ml/min)	H ₂ O ₂ equivalente (g/l)	Conversión de oxidación (%)	Productividad del reactor (kg H ₂ O ₂ /h.m ³)
1	40	207	Aire	15	0,3	1,3	15,3	592
2	55	345	Aire	15	0,3	1,4	17,3	668
3	70	483	Aire	15	0,3	2,5	30,6	1183
4	50	690	O ₂	10	0,3	6,7	67,4	3203
5	60	690	O ₂	10	0,3	7,6	76,1	3622
6	70	345	O ₂	10	0,3	8,6	86,3	4107
7	70	827	O ₂	7,5	0,3	3,3	33,1	1576
8	70	827	O ₂	10	0,3	9,1	91,0	4331
9	70	827	O ₂	12,5	0,3	9,4	94,0	4470
10	25	483	O ₂	12,5	0,3	6,21	62,2	2960

Ejemplos 11-17

5 Los ejemplos 11-17 muestran el microrreactor de oxidación usado con diferentes compuestos de trabajo derivados de antraquinona hidrogenados convencionales (antraquinonas alquiladas hidrogenadas) y disolventes de trabajo, como disoluciones de trabajo de antraquinona hidrogenada que se someten a autooxidación con oxígeno gaseoso (O₂) puro para producir peróxido de hidrógeno.

10 Los ejemplos 11-17 se llevaron a cabo en el mismo microrreactor de oxidación que se usó en los ejemplos 1-10, en los procedimientos de operación generales descritos antes. Las condiciones de operación específicas eran idénticas a las usadas en el ejemplo 6: la temperatura de operación del microrreactor de oxidación era 70°C, el oxígeno gaseoso (O₂) se introdujo en el microrreactor con un caudal de 10 sccm, la disolución de trabajo hidrogenada se hizo fluir a través del microrreactor a una velocidad de 0,3 ml/min, y la presión de salida del efluente de la disolución de trabajo era 345 kPa manométricos, en cada uno de los siete ejemplos.

15 El ejemplo 11 usaba una disolución de trabajo hidrogenada que contenía las hidroquinonas de 2-etilantraquinona y 2-etiltetraantraquinona y sus compuestos de quinona relacionados no hidrogenados como los compuestos de trabajo, en una mezcla de disolventes que contenía un disolvente no polar y un disolvente polar, respectivamente, disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁ y acetato de metilciclohexilo.

20 El ejemplo 12 usaba una disolución de trabajo hidrogenada que contenía las hidroquinonas de 2-etilantraquinona, 2-etiltetraantraquinona y 2-terc-butilantraquinona y sus compuestos de quinona relacionados no hidrogenados como los compuestos de trabajo, en una mezcla de disolventes que contenía disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁ y acetato de metilciclohexilo.

25 El ejemplo 13 usaba una disolución de trabajo hidrogenada que contenía las hidroquinonas de 2-etilantraquinona y 2-etiltetraantraquinona y sus compuestos de quinona relacionados no hidrogenados como los compuestos de trabajo (los mismos que en el ejemplo 11), pero la mezcla de disolventes en el ejemplo 13 contenía un disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁, y tres disolventes polares, acetato de metilciclohexilo, fosfato de trioctilo y urea alquilada.

30 El ejemplo 14 usaba una disolución de trabajo hidrogenada que contenía las hidroquinonas de 2-etilantraquinona, 2-etiltetraantraquinona y 2-amilantraquinona y sus compuestos de quinona relacionados no hidrogenados como los compuestos de trabajo, en una mezcla de disolventes que contenía un disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁, fosfato de trioctilo y urea alquilada.

El ejemplo 15 usaba una disolución de trabajo hidrogenada que contenía la hidroquinona de 2-etilantraquinona, como compuesto de trabajo, en una mezcla de disolventes que contenía un disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁ y acetato de metilciclohexilo.

35 El ejemplo 16 usaba una disolución de trabajo hidrogenada que contenía las hidroquinonas de 2-amilantraquinona y 2-amiltetraantraquinona y sus compuestos de quinona relacionados no hidrogenados como los compuestos de trabajo, en una mezcla de disolventes que contenía un disolvente no polar y un disolvente polar, respectivamente, disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁ y 2,6-dimetil-4-heptanol (diisobutilcarbinol - DIBC).

40 El ejemplo 17 usaba una disolución de trabajo hidrogenada que contenía las hidroquinonas de 2-etilantraquinona, y 2-etiltetraantraquinona y sus compuestos de quinona relacionados no hidrogenados como los compuestos de trabajo, en una mezcla de disolventes que contenía un disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁, fosfato de trioctilo y

urea alquilada.

Los resultados y los parámetros de operación para los ejemplos 11-17 se muestran en la tabla 2.

5 Se determinó el producto peróxido de hidrógeno, como g de H_2O_2 /litro para cada uno de los ejemplos. Además también se determinaron para cada uno de los ejemplos, la productividad del reactor, medida como kg de H_2O_2 /h por m^3 de volumen de reactor (basado en el volumen del canal del microrreactor sin relleno), y conversión de oxidación, medida como porcentaje del peróxido de hidrógeno equivalente presente en la disolución de trabajo hidrogenada alimentada al microrreactor de oxidación.

10 La productividad del reactor demostrada en la oxidación en el microrreactor de los ejemplos 1-17 (véase la última comuna de las tablas 1 y 2) era mucho mejor frente a las productividades de los reactores descritas en la técnica anterior, para operaciones en reactores de oxidación convencionales. La patente de EE.UU. n° 5.196.179 describe la productividad del reactor para un reactor de oxidación de la técnica anterior y el reactor de oxidación de su invención en el ejemplo, que es 15 kg de H_2O_2 /h. m^3 usando aire como oxidante y 254 kg de H_2O_2 /h. m^3 usando oxígeno como oxidante, respectivamente.

15 A diferencia de esto, los ejemplos 1-17 que ilustran el microrreactor de oxidación de la presente invención, dieron rendimientos de productividad del reactor muy superiores, en el intervalo de 592-1183 kg de H_2O_2 /h. m^3 usando aire como agente oxidante en los ejemplos 1-3 (véase la tabla 1, última columna), y en el intervalo de 1576-5266 kg de H_2O_2 /h. m^3 usando oxígeno como agente oxidante en los ejemplos 4-17 (véase las tablas 1 y 2, última columna)

Tabla 1

Ejemplo n°	Temperatura (°C)	Presión de salida kPa manométricos	Tipo de gas	Flujo de O_2 (sccm)	Flujo de disolución de trabajo hidrogenada (ml/min)	H_2O_2 equivalente (g/l)	Conversión de oxidación (%)	Productividad del reactor (kg H_2O_2 /h. m^3)
11	70	345	O_2	10	0,3	11,0	93,6	5266
12	70	345	O_2	10	0,3	9,6	87,0	4571
13	70	345	O_2	10	0,3	8,9	88,2	4240
14	70	345	O_2	10	0,3	10,7	89,1	5119
15	70	345	O_2	10	0,3	4,0	84,8	1932
16	70	345	O_2	10	0,3	12,4	74,1	5935
17	70	345	O_2	10	0,3	10,7	82,7	5114

20 Ejemplo 18

En este ejemplo 18 se usó un método diferente para preparar H_2O_2 , basado en la autooxidación del 2-propanol, en lugar de los sistemas de antraquinona usados en los ejemplos previos. En este ejemplo 18, la corriente de alimentación introducida en el microrreactor consistía en oxígeno ultrapuro y 2-propanol. Se mezcló una corriente de gas de oxígeno (6 sccm) con 2-propanol (0,4 ml/min), y esta corriente de alimentación se pasó por el rector de microcanales a una temperatura de 80°C. El microrreactor se mantuvo a aproximadamente 1034 kPa manométricos.

25 Se analizó el H_2O_2 de la mezcla de reacción que salía del microrreactor usando un kit de ensayo de valoración de comparación de color de ampollas de CHEMetrics Inc. (4295 Catlett Road, Calverton, VA 22016 EE.UU.). Se analizaron múltiples muestras de la mezcla de reacción, para confirmar que el peróxido de hidrógeno producido en la mezcla de reacción era aproximadamente 1,35 g/l de H_2O_2 .

30

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para producir peróxido de hidrógeno, caracterizado por realizar la oxidación de un compuesto de trabajo en un microrreactor para producir peróxido de hidrógeno y recuperar el peróxido de hidrógeno.
- 5 2.- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la producción de peróxido de hidrógeno comprende las etapas de
- hidrogenar catalíticamente un compuesto de trabajo para dar un compuesto de trabajo hidrogenado;
- oxidar el compuesto de trabajo hidrogenado en un microrreactor de oxidación, para producir peróxido de hidrógeno;
- 10 separar el peróxido de hidrógeno resultante del compuesto de trabajo oxidado y recuperar el peróxido de hidrógeno en una disolución acuosa; y
- reciclar el compuesto de trabajo oxidado a la etapa de hidrogenación.
- 3.- El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de trabajo se selecciona del grupo que consiste en compuestos hidrazo aromáticos sustituidos con amina, dihidrofenazina, derivados de dihidrofenazina alquilados, alquil-antraquinonas, hidroalquil-antraquinonas, mezclas de alquil-antraquinonas e hidroalquil-antraquinonas, y alcoholes primarios y secundarios y alcoholes arílicos.
- 15 4.- El método de la reivindicación 2, en el que el compuesto de trabajo se selecciona del grupo que consiste en compuestos azo aromáticos sustituidos con amino, fenazina, derivados de fenazina alquilados, alquil-antraquinonas e hidroalquil-antraquinonas y mezclas de alquil-antraquinonas e hidroalquil-antraquinona.
- 5.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que la oxidación usa un agente oxidante que comprende aire, oxígeno y gas rico en oxígeno.
- 20 6.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que el microrreactor contiene uno o más microcanales en los que se lleva a cabo la oxidación.
- 7.- El método de la reivindicación 6, en el que el microcanal tiene al menos una dimensión de la sección transversal en el intervalo de 1 micrómetro a 5 mm.
- 25 8.- El método de la reivindicación 6, en el que el microcanal tiene al menos una dimensión de la sección transversal en el intervalo de 5 micrómetros a 2 mm.
- 9.- El método de la reivindicación 6, en el que el microcanal tiene al menos una dimensión de la sección transversal en el intervalo de 5 micrómetros a 1 mm.
- 30 10.- El método de la reivindicación 6, en el que el microrreactor de oxidación contiene una entrada a uno o más microcanales conectados y una salida de dichos microcanales, para introducir el compuesto de trabajo en el microrreactor y retirar el compuesto de trabajo oxidado del microrreactor, respectivamente.
- 11.- El método de la reivindicación 6, en el que el microrreactor además contiene al menos un conducto adicional adyacente a al menos un microcanal de oxidación para efectuar la transferencia de calor y controlar la temperatura de oxidación usando un fluido de transferencia de calor durante la reacción de oxidación.
- 35 12.- El método de la reivindicación 6, en el que el microrreactor comprende láminas en capas que contienen una red de microcanales interconectados.
- 13.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de trabajo es portado en un disolvente orgánico.
- 14.- El método de la reivindicación 13, en el que el compuesto de trabajo se selecciona del grupo que consiste en alquil-antraquinonas e hidroalquil-antraquinonas y mezclas de alquil-antraquinonas e hidroalquil-antraquinonas y el compuesto de trabajo es portado en una mezcla de disolventes de (i) un disolvente hidrocarburo aromático C₉-C₁₁ y (ii) un segundo componente disolvente seleccionado del grupo que consiste en ureas alquiladas, derivados de urea cíclicos, fosfatos orgánicos, ésteres de ácidos carboxílicos, alcoholes C₄-C₁₂, amidas cíclicas y carbamatos de alquilo y mezclas de los mismos.
- 40 15.- El método de la reivindicación 13, en el que la oxidación del compuesto de trabajo en un disolvente orgánico también se lleva a cabo en presencia de agua.
- 45 16.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que la oxidación se facilita mediante un catalizador de oxidación usado en combinación con el compuesto de trabajo.

- 17.- El método de la reivindicación 16, en el que el catalizador se selecciona del grupo que consiste en aminas secundarias y terciarias, hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, carbonato sódico, hidróxido sódico e hidróxido amónico.
- 5 18.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que la oxidación se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 100°C.
- 19.- El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que la oxidación se lleva a cabo a una presión en el intervalo de aproximadamente 34 kPa manométricos y 2068 kPa manométricos.
- 20.- El método de la reivindicación 19, en el que la oxidación se lleva a cabo a una presión menor de aproximadamente 1034 kPa manométricos.
- 10 21.- El método de la reivindicación 1, en el que el peróxido de hidrógeno se separa del compuesto de trabajo oxidado por extracción con agua, para producir un extracto acuoso que contiene peróxido de hidrógeno.
- 22.- El método de la reivindicación 1, caracterizado por la producción cíclica de peróxido de hidrógeno que comprende las etapas de
- 15 hidrogenar catalíticamente una disolución de trabajo de antraquinona, que comprende un derivado de antraquinona portado en un disolvente orgánico, para dar una disolución de trabajo hidrogenada;
- oxidar la disolución de trabajo hidrogenada en un microrreactor de oxidación, para producir peróxido de hidrógeno;
- separar el peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada por extracción acuosa y recuperar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno; y
- 20 reciclar la disolución de trabajo a la etapa de hidrogenación.