(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 525 086**

(51) Int. Cl.:

C01B 15/013 (2006.01)
C01B 15/037 (2006.01)
B01D 1/28 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011** **E 11748326 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014** **EP 2609032**

(54) Título: **Procedimiento para la concentración de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno**

(30) Prioridad:

25.08.2010 DE 102010039748

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.12.2014

(73) Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

EICKHOFF, HUBERTUS;
LODE, FLORIAN;
AREVALO, EDUARDO;
BRENDEL, MARC y
WALLERT, CLAUDIA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 086 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 concentración de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno se prepara usualmente según el procedimiento de la antraquinona, en el que él resulta, mediante una extracción de la solución de trabajo que se emplea en el procedimiento de la antraquinona, en forma de una solución acuosa con un contenido de 25 a 40 % en peso de peróxido de hidrógeno. Con el fin de ahorrar costos de transporte, este producto en bruto del procedimiento de la antraquinona se concentra mediante evaporación del agua hasta una concentración usual en el comercio de 50, 60 ó 70 % en peso. Para unos usos especiales, se requiere un peróxido de hidrógeno purificado, a partir del que se hayan separado las impurezas poco volátiles mediante destilación del peróxido de hidrógeno.

En el caso de la concentración del peróxido de hidrógeno, la cantidad empleada de energía para la evaporación del agua se puede disminuir mediante una compresión del vapor de agua que se ha obtenido al realizar la evaporación y el calentamiento del evaporador con estos vapores comprimidos, tal como se conoce a partir de la cita bibliográfica de A. Meili, Proceedings of the 2nd International Conference on Process Intensification in Practice [Actas de la 2ª conferencia internacional sobre intensificación de procesos en la práctica] BHR Group Conference Series 28, 1997, páginas 309 hasta 318, así como del prospecto "H_2O_2 Sulzer Chemtech Distilation and Heat-Pump Technology for the Concentration and Purification of Hydrogen Peroxide" [Destilación de H_2O_2 según Sulzer Chemtech y tecnología de bombeo en caliente para la concentración y la purificación de peróxido de hidrógeno] de la entidad Sulzer Chemtech.

Los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica tienen la desventaja de que para la preparación de un peróxido de hidrógeno concentrado en una concentración diferente, se tienen que modificar las condiciones de destilación, y al realizar una tal modificación de las condiciones de destilación resulta provisionalmente un producto que no se ajusta las especificaciones y que tiene que ser devuelto al proceso. Siempre y cuando que en el caso de los procedimientos conocidos se obtenga un peróxido de hidrógeno aumentado de concentración mediante una evaporación del agua y un peróxido de hidrógeno destilado en una concentración diferente, la relación cuantitativa entre estos dos productos se puede variar solamente dentro de unos estrechos límites. Por lo tanto, subsiste la necesidad de un procedimiento para la concentración de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, que sea eficiente energéticamente, con el que se puedan producir al mismo tiempo por lo menos dos soluciones concentradas de peróxido de hidrógeno en diferentes concentraciones, situadas en el intervalo de 50 a 70 % en peso de peróxido de hidrógeno, en una relación libremente elegible.

Por fin, se encontró que el problema planteado por esta misión se puede resolver haciendo funcionar a un dispositivo destinado a concentrar a una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, con un evaporador preliminar, una columna de destilación y un compresor de vapores, de tal manera que tanto los vapores procedentes del evaporador preliminar como también una parte del producto de colas líquido que se ha obtenido en el evaporador preliminar se aporten a la columna de destilación.

Es objeto del invento, por lo tanto, un procedimiento para el aumento de la concentración de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno para dar dos corrientes de peróxido de hidrógeno en diferentes concentraciones, en cuyo caso, en un dispositivo que comprende un evaporador preliminar, una columna de destilación y un compresor de vapores, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno que debe de ser concentrada se aporta continuamente al evaporador preliminar, unos vapores generados mediante evaporación en el evaporador preliminar se aportan a la columna de destilación, una parte del producto de colas que se ha obtenido en el evaporador preliminar se aporta en estado líquido a la columna de destilación, y el producto de colas que se ha obtenido en el evaporador preliminar se retira como una primera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno, los vapores generados en la columna de destilación se retiran de la columna de destilación por la cabeza de la columna, se comprimen a través del compresor de vapores y se utilizan para el calentamiento del evaporador preliminar, y el producto de colas que se ha obtenido en la columna de destilación se retire como una segunda corriente concentrada de peróxido de hidrógeno.

La Figura 1 muestra un procedimiento conocido a partir del prospecto "H_2O_2 Sulzer Chemtech Distillation and Heat-Pump Technology for the Concentration and Purification of Hydrogen Peroxide" de la entidad Sulzer Chemtech, página 6.

La Figura 2 muestra una forma de realización del procedimiento conforme al invento.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un dispositivo, que comprende un evaporador preliminar, una columna de destilación y un compresor de vapores.

Como un evaporador preliminar se pueden emplear todos los dispositivos que sean conocidos a partir del estado de la técnica, que se conocen por un experto en la especialidad como adecuados para la evaporación a partir de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. De manera preferida, como evaporador preliminar se emplea un evaporador de una sola etapa, de manera especialmente preferida un evaporador por circulación de una sola etapa. En otra forma preferida de realización, el evaporador preliminar es un evaporador de película descendente.

Como una columna de destilación se pueden emplear todas las columnas que sean conocidas a partir del estado de la técnica, que se conocen por un experto en la especialidad como adecuadas para la destilación de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. De manera preferida, se emplea una columna de destilación, que tiene una parte de refuerzo y una parte de salida, así como por lo menos un sistema de alimentación situado entre estas partes. De manera preferida, se emplea una columna de destilación que, para el mejoramiento del rendimiento de separación, contiene una carga a granel a base de cuerpos de relleno o una empaquetadura estructurada en relieve. El cuerpo de relleno o la empaquetadura estructurada en relieve se pueden constituir a base de un metal, de un material sintético o de un material cerámico, prefiriéndose especialmente una empaquetadura o una carga a granel a base de un metal. El evaporador perteneciente a la columna de destilación puede estar ejecutado como un evaporador dispuesto por separado, tal como se muestra en la Figura 2, o puede estar ejecutado como una parte de la columna de destilación, tal como se conoce a partir del documento de solicitud de patente europea EP 0 419 406 A1, Figura 2. La columna de destilación tiene de manera preferida junto a la cabeza de la columna una conducción de aportación, con la que se puede alimentar el agua para la generación del reflujo.

Como un compresor de vapores se pueden emplear todos los dispositivos que sean conocidos para la compresión de vapor de agua a partir del estado de la técnica. De manera preferida, como un compresor de vapores se emplea un compresor de vapores mecánico, de manera especialmente preferida un compresor de vapores mecánico de una sola etapa. Con un compresor de vapores mecánico se alcanza una alta eficiencia energética y se hace posible otra zona de funcionamiento. Alternativamente, como un compresor de vapores se puede emplear una bomba de chorros de gas con vapor de agua como gas propulsor. La utilización de una bomba de chorros de gas como un compresor de vapores tiene las ventajas de unos bajos costes de inversión y de una alta disponibilidad por causa de una técnica más sencilla.

En el caso del procedimiento conforme al invento, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno que debe de ser concentrada se aporta continuamente al evaporador preliminar. De manera preferida, en este caso se trata de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que se ha obtenido en la etapa de extracción del procedimiento de la antraquinona para la preparación de peróxido de hidrógeno, que contiene de 25 a 49 % en peso de peróxido de hidrógeno. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno que debe de ser concentrada, contiene de manera preferida todavía por lo menos un agente estabilizador para la estabilización del peróxido de hidrógeno contra la descomposición. Como un agente estabilizador se pueden emplear todos los compuestos que sean conocidos para la estabilización del peróxido de hidrógeno. De manera preferida, como un agente estabilizador se emplean unos estannatos de metales alcalinos, unos pirofosfatos de metales alcalinos, unos polifosfatos de metales alcalinos; así como unos agentes formadores de compuestos complejos quelatos escogidos entre la serie que se compone de los ácidos hidroxicarboxílicos, los ácidos aminocarboxílicos, los ácidos aminofosfónicos, los ácidos fosfonocarboxílicos y los ácidos hidroxifosfónicos, y sus sales de metales alcalinos. Unos agentes estabilizadores especialmente preferidos son estannato de sodio, $Na_4P_2O_7$, $Na_2H_2P_2O_7$, el aminotris(ácido metilenfosfónico) y sus sales de sodio, así como el ácido 1-hidroxietano-2,2-difosfónico y sus sales de sodio.

En el evaporador preliminar se evapora una parte de la solución acuosa aportada de peróxido de hidrógeno, que debe de ser concentrada, llevándose a cabo la evaporación de manera preferida a una presión de 70 a 130 mbar y a una temperatura de colas en el evaporador de 49 a 69 °C. Los vapores generados mediante evaporación en el evaporador preliminar se aportan total o parcialmente a la columna de destilación, siendo conducidos los vapores de manera preferida a través de un refrigerador adicional, en el que una parte de los vapores se condensa y se retira como una corriente concentrada de peróxido de hidrógeno. Mediante una tal condensación parcial de los vapores, en el procedimiento conforme al invento se puede obtener con un pequeño gasto, de modo adicional a las dos corrientes de peróxido de hidrógeno, que han sido aumentadas de concentración, también una corriente destilada y por consiguiente purificada con respecto de unas impurezas poco volátiles. Los vapores generados mediante evaporación en el evaporador preliminar se aportan a la columna de destilación de manera preferida en un segmento central, es decir situado entre la parte de salida y la parte de refuerzo de la columna de destilación. Mediante la aportación de los vapores en un segmento central de la columna de destilación se puede disminuir el consumo de energía de la destilación.

Del producto de colas obtenido en el evaporador preliminar, una parte se aporta en estado líquido a la columna de destilación y la parte restante se retira como una primera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno. El producto de colas aportado en estado líquido a la columna de destilación a partir del evaporador preliminar se aporta a la columna de destilación de manera preferida en un segmento central, es decir situado entre la parte de salida y la parte de refuerzo de la columna de destilación. Mediante la aportación del producto de colas líquido en un segmento central de la columna de destilación se puede disminuir el consumo de energía de la destilación.

En la columna de destilación se evapora el agua mediante aportación de calor y el producto de colas que se ha obtenido de esta manera se retira de la columna de destilación como una segunda corriente concentrada de peróxido de hidrógeno. Los vapores generados en este caso se retiran de la columna de destilación por la cabeza de la columna, se comprimen total o parcialmente a través del compresor de vapores y se utilizan para el calentamiento del evaporador preliminar. Siempre y cuando que los vapores que se retiran de la columna de destilación no se aporten al compresor de vapores, ellos se condensan en un condensador de la columna de destilación. La columna

de destilación se hace funcionar de manera preferida a una presión junto a la cabeza de la columna de 60 a 120 mbar, y a una temperatura de colas de 51 a 74 °C. La columna de destilación se hace funcionar preferiblemente de tal manera que la temperatura en el sumidero de la columna de destilación sea más alta en 5 a 15 °C que la temperatura en el sumidero del evaporador preliminar y que la concentración de la segunda corriente concentrada de peróxido de hidrógeno sea más alta que la concentración de la primera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno. Mediante una tal elección de las temperaturas en la columna de destilación y en el evaporador preliminar, se puede mantener pequeño el consumo de energía para la compresión de los vapores. En una forma preferida de realización, para la generación del reflujo de la columna no se utiliza ningún producto de cabeza condensado en la columna, sino que el agua se alimenta en estado líquido por la cabeza de la columna. De esta manera se puede conseguir un contenido especialmente pequeño de peróxido de hidrógeno en los vapores y se pueden minimizar las pérdidas de peróxido de hidrógeno a través de los vapores.

La presión que es necesaria para el funcionamiento de la columna de destilación, se genera de manera preferida por una bomba de vacío, que está unida con la cabeza de la columna de manera preferida a través del condensador de la columna de destilación. La presión que es necesaria para el funcionamiento del evaporador preliminar se ajusta de manera preferida por medio de una compensación de las presiones entre la columna de destilación y el evaporador preliminar a través de la conducción, con la que se aportan a la columna de destilación los vapores generados en el evaporador preliminar.

Con el procedimiento conforme al invento, partiendo de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, se pueden obtener al mismo tiempo dos corrientes concentradas de peróxido de hidrógeno con diferentes concentraciones, estando situada la concentración de ambas corrientes de manera preferida en el intervalo de 40 a 80 % en peso, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 49 a 75 % en peso. En este caso, la relación cuantitativa entre ambas corrientes se puede ajustar dentro de amplios límites, mediante el recurso de que, para los vapores que se han obtenido en la columna de destilación, se ajusta la relación entre la proporción, que se utiliza a través del compresor de vapores para el calentamiento del evaporador preliminar, y la proporción, que se condensa en el condensador de la columna de destilación, y mediante el recurso de que, para el producto de colas que se ha obtenido en el evaporador preliminar, se ajusta la relación entre la proporción, que se aporta en estado líquido a la columna de destilación, y la proporción, que se retira como la primera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno.

Las Figuras 1 y 2 ilustran el procedimiento conforme al invento en comparación con un procedimiento conocido a partir del estado de la técnica.

La Figura 1 muestra un procedimiento que se conoce a partir del prospecto "H_2O_2 Sulzer Chemtech Distilation and Heat-Pump Technology for the Concentration and Purification of Hydrogen Peroxide" de la entidad Sulzer Chemtech, página 6. En este caso, la solución de peróxido de hidrógeno (4) que debe de ser concentrada se aporta a un evaporador preliminar (1), y los vapores (5) generados mediante evaporación en el evaporador preliminar se aportan a la columna de destilación (2). El producto de colas (6) que se ha obtenido en el evaporador preliminar (1) se retira como la primera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (7), que en el prospecto de la entidad Sulzer se designa como TG (Purge). Los vapores (8) que se han generado en la columna de destilación (2) se retiran de la columna de destilación (2) por la cabeza de la columna, se comprimen a través del compresor de vapores (3) y se utilizan para el calentamiento del evaporador preliminar (1). El producto de colas (9) que se ha obtenido en la columna de destilación (2) se retira como una segunda corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (10), que se designa como CG (Product) en el prospecto de la entidad Sulzer. En el caso de este procedimiento, todo el peróxido de hidrógeno, que se retira con la corriente de peróxido de hidrógeno (10), se tiene que evaporar en el evaporador preliminar (1), y la relación cuantitativa de las corrientes de peróxido de hidrógeno (7) y (10) se puede ajustar solamente dentro de unos estrechos límites en el caso de una concentración preestablecida de las dos corrientes de peróxido de hidrógeno.

La Figura 2 muestra una forma de realización del procedimiento conforme al invento. A diferencia del conocido procedimiento de la Figura 1, en el caso de este procedimiento, una parte del producto de colas (6) que se ha obtenido en el evaporador preliminar (1) se aporta en estado líquido a la columna de destilación. Mediante el ajuste de la proporción del producto de colas (6), que se aporta a la columna de destilación, y de la proporción que se retira como una corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (7), en el caso del procedimiento conforme al invento, también con unas concentraciones preestablecidas de las corrientes de peróxido de hidrógeno (7) y (10), la relación cuantitativa entre estas corrientes se puede ajustar dentro de unos amplios límites. Puesto que la proporción del peróxido de hidrógeno empleado, que se ha aportado en estado líquido a la columna de destilación, no se evapora en el procedimiento, en comparación con el procedimiento de la Figura 1, se necesita también menos cantidad de energía. En el caso de la forma de realización mostrada en la Figura 2, una parte de los vapores (5) que se han producido mediante evaporación en el evaporador preliminar (1) se condensa en un refrigerador adicional (11) y se retira como una tercera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (12). En esta forma de realización, con el procedimiento conforme al invento se puede obtener adicionalmente también un peróxido de hidrógeno ampliamente purificado por destilación con respecto de unos compuestos poco volátiles, pudiéndose escoger dentro de amplios límites la cantidad y la concentración de este peróxido de hidrógeno purificado mediante la elección de las condiciones de funcionamiento para el evaporador preliminar (1) y para el refrigerador adicional (11).

El siguiente Ejemplo ilustra la forma de realización mostrada en la Figura 2 del procedimiento conforme al invento. El evaporador preliminar (1) se hace funcionar a una presión de 120 mbar y a una temperatura de colas de 61 °C. La columna de destilación (2) se hace funcionar a una presión junto a la cabeza de columna de 104 mbar y a una temperatura de colas de 70 °C. Al evaporador preliminar se le aportan 10.000 kg/h de una solución de peróxido de hidrógeno (4) que debe de ser concentrada, con una concentración de 40,0 % en peso. En el evaporador preliminar se generan 2.502 kg/h de unos vapores (5) con un contenido de peróxido de hidrógeno de 8,5 % en peso. A partir de los vapores, mediante una condensación parcial en el refrigerador adicional (11), se obtiene una corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (12) con una concentración de 45,1 % en peso, en una cantidad de 152 kg/h, y los vapores no condensados se aportan en forma de vapor a la columna de destilación (2). A partir del producto de colas (6) del evaporador preliminar se retiran 1.830 kg/h como una corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (7) con una concentración de 50,5 % en peso, y el producto de colas restante que se ha obtenido se aporta en estado líquido a la columna de destilación (2). Para la generación del reflujo, se le aportan a la columna de destilación (2) por la cabeza de la columna 769 kg/h de agua. En la columna de destilación, el peróxido de hidrógeno se aumenta de concentración todavía más mediante la aportación de 1.487 kW de calor al evaporador de la columna de destilación, y a partir del sumidero de la columna se retira una corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (10) con una concentración de 70,5 % en peso en una cantidad de 4.173 kg/h. A partir de los vapores generados en la columna de destilación se comprimen 1.094 kg/h a través del compresor de vapores (3) a una presión de 320 mbar, y con los vapores comprimidos se calienta el evaporador preliminar (1). Los vapores restantes, que se han generado en la columna de destilación, se condensan. El consumo de energía para la compresión de los vapores con un vapor en el compresor de vapores (3) ejecutado como una bomba de chorros de gas, se sitúa en 976 kW.

Lista de los signos de referencia en las Figuras:
(1) Evaporador preliminar
(2) Columna de destilación
(3) Compresor de vapores
(4) Solución de peróxido de hidrógeno que debe de ser concentrada
(5) Vapores procedentes del evaporador preliminar
(6) Producto de colas procedente del evaporador preliminar
(7) Primera solución concentrada de peróxido de hidrógeno
(8) Vapores procedentes de la columna de destilación
(9) Producto de colas de la columna de destilación
(10) Segunda solución concentrada de peróxido de hidrógeno
(11) Refrigerador adicional
(12) Tercera solución concentrada de peróxido de hidrógeno

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el aumento de la concentración de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno para dar dos corrientes de peróxido de hidrógeno con diferentes concentraciones, realizándose que en un dispositivo que comprende un evaporador preliminar (1), una columna de destilación (2) y un compresor de vapores (3), se aporta continuamente al evaporador preliminar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno (4) que debe de ser concentrada, los vapores (5) que se han generado mediante evaporación en el evaporador preliminar se aportan a la columna de destilación, el producto de colas (6) que se ha obtenido en el evaporador preliminar se retira como una primera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (7), los vapores (8) que se han generado en la columna de destilación se retiran de la columna de destilación por la cabeza de la columna, se comprimen a través del compresor de vapores y se utilizan para el calentamiento del evaporador preliminar, y el producto de colas (9) que se ha obtenido en la columna de destilación se retira como una segunda corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (10),
caracterizado por que
una parte del producto de colas que se ha obtenido en el evaporador preliminar se aporta en estado líquido a la columna de destilación.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado por que
la parte aportada a la columna de destilación del producto de colas, que se ha obtenido en el evaporador preliminar, se aporta a la columna de destilación en un segmento central.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,
caracterizado por que
los vapores generados mediante evaporación en el evaporador preliminar se aportan a la columna de destilación en un segmento central.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3,
caracterizado por que
una parte de los vapores generados mediante evaporación en el evaporador preliminar se condensa en un refrigerador adicional (11) y se retira como un tercera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno (12).

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4,
caracterizado por que
la temperatura en el sumidero de la columna de destilación es más alta en 5 hasta 15 °C que la temperatura en el sumidero del evaporador preliminar.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5,
caracterizado por que
la concentración de la segunda corriente concentrada de peróxido de hidrógeno es más alta que la concentración de la primera corriente concentrada de peróxido de hidrógeno.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6,
caracterizado por que
como un compresor de vapores se emplea un compresor de vapores mecánico, de manera preferida un compresor de vapores mecánico de una sola etapa.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6,
caracterizado por que
como un compresor de vapores se emplea una bomba de chorros de gas con vapor de agua como gas propulsor.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8,
caracterizado por que
se utiliza una columna de destilación con una empaquetadura o una carga a granel constituida a base de un metal.

Fig.1

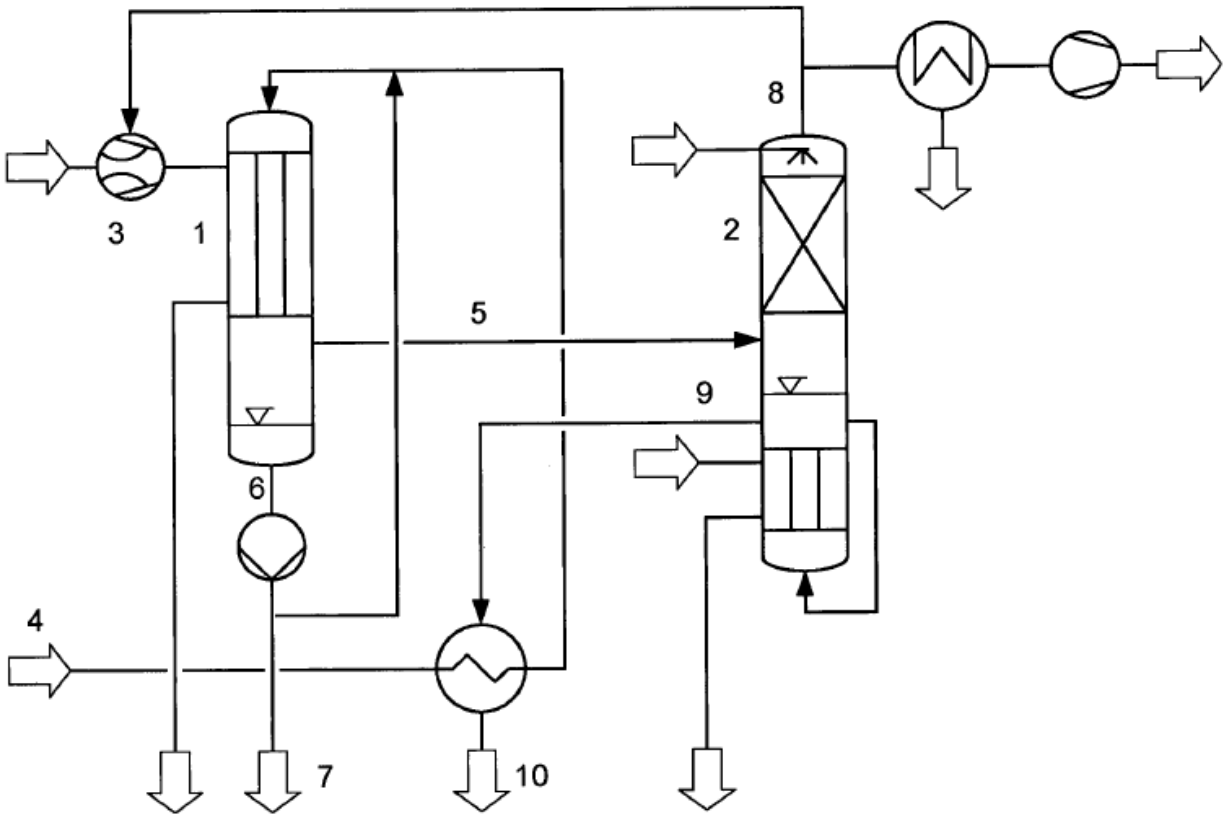
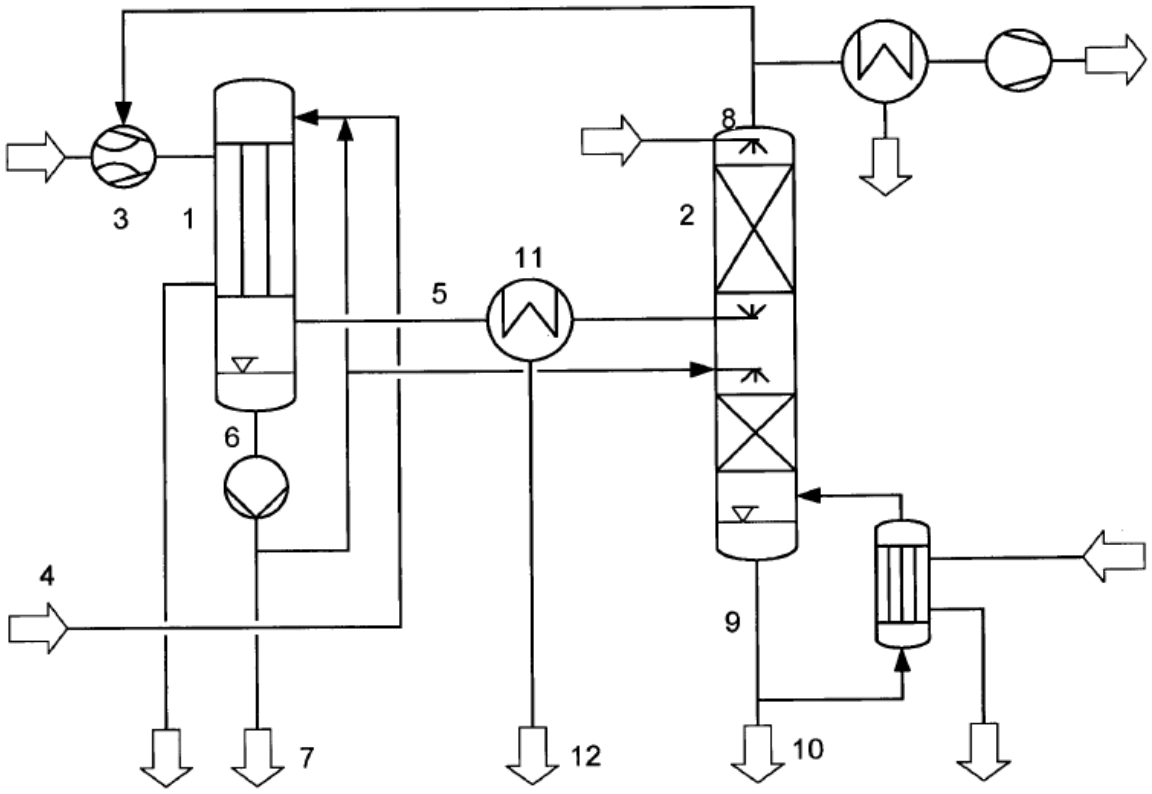
Fig. 2