

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 953**

51 Int. Cl.:

**C01B 15/029** (2006.01)

**D21C 11/12** (2006.01)

**D21C 9/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2009 PCT/FR2009/050797**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO2009138700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2009 E 09746019 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2276695**

54 Título: **Síntesis directa de agua oxigenada en el sitio de una industria papelera**

30 Prioridad:

**30.04.2008 FR 0852917**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.06.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 614 953 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

Síntesis directa de agua oxigenada en el sitio de una industria papelera

5 La presente invención tiene por objeto una instalación de producción de peróxido de hidrógeno, por síntesis directa (es decir el hidrógeno reacciona con el oxígeno en presencia de un catalizador), integrada en el sitio de una industria papelera. Tiene igualmente por objeto un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno, por síntesis directa, a partir del hidrógeno procedente de la recuperación del licor residual en la producción de pasta de madera o de celulosa.

10 Una instalación de este tipo se denomina "integrada" es decir que el peróxido de hidrógeno se produce en el mismo sitio de su utilización, en este caso una fábrica para la producción de pastas de papel según el procedimiento de producción directa a partir de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador, eventualmente suspendido en una fase acuosa. Además, el hidrógeno que alimenta en parte o en su totalidad el procedimiento de producción del peróxido de hidrógeno procede de la recuperación del licor residual de la fábrica de producción de pasta de papel.

15 El documento EP 666831 describe un procedimiento de blanqueo de un material celulósico con peróxido de hidrógeno en una fábrica que comprende una planta de combustión / gasificación del licor residual, una planta de "transformación" del gas de síntesis, una planta de producción del peróxido de hidrógeno y una planta de blanqueo.

20 Este procedimiento comprende la recuperación del licor residual de una fábrica de pastas para alimentar una planta de combustión / gasificación que consiste en oxidar o gasificar parcialmente dicho licor a una temperatura superior a 500°C para formar así un flujo gaseoso que contiene hidrógeno y monóxido de carbono. Este flujo gaseoso se somete a continuación a una etapa de concentración del hidrógeno para ser enviado a una planta de producción de peróxido de hidrógeno y, después, el peróxido de hidrógeno así formado alimenta una planta de blanqueo de la pasta.

25 El procedimiento de producción del peróxido de hidrógeno sugerido en el documento EP-666831 es según la técnica de auto-oxidación de un derivado de tipo antraquinónico, que comprende una etapa (a) de hidrogenación catalítica en un hidrogenador de una solución de trabajo que contiene al menos un derivado antraquinónico en solución, una etapa (b) de oxidación, en un oxidador, de esta solución de trabajo hidrogenada por medio de un fluido que contiene oxígeno, una etapa (c) de separación por agua, en un extractor, del peróxido de hidrógeno y de la solución de trabajo oxidada, y una etapa de reciclado de la solución de trabajo oxidada, recuperada en la etapa (c), hacia el hidrogenador.

30 El inconveniente encontrado en la ejecución de un procedimiento clásico de tipo antraquinona es que la solución de trabajo se degrada rápidamente. Además, este procedimiento clásico es muy sensible a la presencia de agua, incluso en pequeña cantidad, que se puede introducir accidentalmente bien sea en el oxidador, bien sea en los conductos que unen el oxidador y el extractor. A ese nivel, el agua reacciona con la solución de trabajo oxidada, lo que puede provocar reacciones explosivas. Además, la instalación es voluminosa y la ejecución de un procedimiento de este tipo es bastante compleja. En efecto, requiere numerosas etapas y equipamientos, así como un gran volumen de disolvente, denominado solución de trabajo, que transporta el derivado antraquinónico a la instalación, para extraer finalmente el peróxido de hidrógeno en agua. Este procedimiento es conveniente para producir soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno con una concentración superior a aproximadamente 35% en peso, más generalmente una concentración de aproximadamente 65 a 70% en peso, mientras que para las aplicaciones de blanqueo de pasta de papel se emplea una solución acuosa de peróxido de hidrógeno de concentración inferior a 40 15% en peso, preferentemente comprendida entre 5 y 12%.

La presente invención tiene por objeto obviar los inconvenientes antes citados.

45 Más particularmente, la invención tiene por objeto proporcionar una instalación integrada de producción de peróxido de hidrógeno en el sitio mismo de su utilización, en este caso una planta de producción y blanqueo de pastas celulósicas según el procedimiento de síntesis directa a partir del hidrógeno procedente de la recuperación del licor residual de la producción y blanqueo de pastas celulósicas.

La instalación integrada según la invención comprende:

- (i) una planta (1) de combustión parcial a presión (oxi-gasificación), que opera entre 30 y 60 bar, alimentada por el oxígeno procedente de la separación de los gases del aire de la planta (7) y del licor residual (licor negro) que sale de la planta (2) de producción y blanqueo de pastas celulósicas;
- 50 - (ii) una planta (3) de purificación de todo o parte del hidrógeno del efluente gaseoso procedente de la planta (1);
- (iii) eventualmente una planta (4) para el almacenamiento del hidrógeno a presión;

- (iv) una planta (5) de producción de peróxido de hidrógeno directamente a partir del oxígeno de la planta (7) y del hidrógeno procedente de la planta (3) y/o de la planta (4) en presencia de un catalizador, suspendido eventualmente en una fase acuosa;
- 5 - (v) eventualmente una planta con capacidad-tampón (amortiguamiento) (6) para almacenar temporalmente el peróxido de hidrógeno producido en la planta (5);
- (vi) la planta (2) de producción y blanqueo de las pastas celulósicas es alimentada con el peróxido de hidrógeno procedente de la planta (5) y/o planta (6).

10 Como la planta (2) de producción y blanqueo requiere un caudal de peróxido de hidrógeno que varía en un intervalo ampliamente superior a la flexibilidad de la planta (5) de producción del peróxido de hidrógeno, se ha previsto una planta con capacidad-tampón que permite extraer un caudal variable de peróxido de hidrógeno para alimentar la planta de producción y blanqueo. La alimentación de peróxido de hidrógeno de la planta (2) se puede efectuar igualmente enviando el peróxido de hidrógeno por una canalización directa de la planta (5).

15 La presente invención proporciona igualmente un procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno en el sitio mismo de su utilización, en este caso una planta de producción y blanqueo de pastas celulósicas, directamente a partir de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador suspendido eventualmente en un medio acuoso, siendo recuperado dicho hidrógeno del licor residual de dicha planta.

20 El medio acuoso es preferentemente de pH ácido y puede comprender estabilizantes del peróxido de hidrógeno, agentes tensioactivos, preferentemente fluorados, y derivados halogenados seleccionados entre los bromuros y cloruros de metales alcalinos, ácido bromhídrico, ácido clorhídrico y bromo en estado gaseoso o en solución con agua (agua de bromo).

Cuando el medio comprende derivados halogenados, se utiliza preferentemente el bromuro y, ventajosamente, en combinación con bromo en estado libre (Br<sub>2</sub>).

25 El procedimiento de producción directa del peróxido de hidrógeno se puede efectuar a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 60°C, preferentemente inferior a 45°C, y a una presión superior a la presión atmosférica, comprendida preferentemente entre 10 y 80 bar y comprendida ventajosamente entre 20 y 50 bar.

El procedimiento de producción directa del peróxido de hidrógeno se puede efectuar en forma continua o discontinua en un reactor tubular, en un reactor agitado, en un reactor de membrana, en un reactor con un bucle de circulación o en un microreactor.

30 Cuando el procedimiento se realiza en un reactor tubular, el hidrogeno y el oxígeno se inyectan en forma de pequeñas burbujas a mucha velocidad en el reactor completamente lleno de solución acuosa a pH ácido. Se podrá tomar referencia de los documentos WO 92/04277 y WO 96/05138.

35 Cuando el procedimiento se realiza en un reactor con bucle de circulación, por ejemplo, según la tecnología de Buss Chem Tech de Loop-Reactor, el hidrógeno y el oxígeno se inyectan en la planta ya sea conjuntamente, ya sea en puntos diferentes, por ejemplo, utilizando un escalonamiento de los puntos de inyección de los gases en forma de pequeñas burbujas en un medio acuoso reactivo. La fuerte dispersión de las burbujas en el medio se hace posible por la velocidad de circulación del líquido.

40 Cuando el procedimiento se realiza en un reactor agitado, preferentemente vertical en forma cilíndrica, el hidrógeno y el oxígeno se inyectan en forma de pequeñas burbujas en un medio acuoso reactivo acidificado por adición de un ácido inorgánico. El reactor agitado está provisto en el fondo con medios para la inyección de reactivos gaseosos, con medios de salida por arriba para evacuar los reactivos gaseosos. El reactor está provisto preferentemente de varias turbinas centrífugas dispuestas a lo largo de un eje de agitación único. Se podrá tomar referencia de los documentos WO 99/41190 y WO 01/05498.

45 El catalizador utilizado es en general un catalizador soportado, a base de al menos un metal seleccionado del grupo de los metales nobles formado por paladio, platino, rutenio, rodio, iridio, osmio, holmio y oro. Se utiliza preferentemente un catalizador bimetálico soportado, que comprende paladio y platino.

50 El licor residual se somete en la planta (1) a una oxidación parcial a presión entre 30 y 60 bar, en presencia de oxígeno molecular, de pureza preferentemente superior o igual a 92% y ventajosamente superior a 99,5% en peso, obtenido por separación de los gases del aire en la planta (7). El licor residual se convierte simultáneamente en licor verde y gas de síntesis en la planta (1). El licor verde se recicla a la planta (2) de producción y blanqueo de pastas celulósicas.

La planta (1) puede ser alimentada en parte o en su totalidad por otras fuentes de biomasa tales como el glicerol, la madera o los aceites procedentes de la pirolisis de la paja.

Como técnica de separación de la planta (7), se pueden citar la destilación criogénica, la permeación gaseosa que recurre a una permeabilidad preferente frente a uno de los constituyentes de la mezcla a separar a través de una

membrana, o la adsorción que recurre a una fijación preferente de uno o varios constituyentes de la mezcla sobre un adsorbente que generalmente es un tamiz molecular zeolítico, pero que también puede ser un tamiz molecular carbonado, incluso una combinación de los dos tipos.

5 El hidrógeno se separa a continuación del efluente gaseoso de la oxidación parcial de la planta (1), el cual comprende preferentemente 25 – 45% en peso de hidrógeno, 18 – 45% en peso de monóxido de carbono, 7 – 32% en peso de dióxido de carbono, 0,5 a 2% en peso de compuestos de azufre (especialmente H<sub>2</sub>S), eventualmente después de la eliminación de los gases ácidos, esencialmente del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno, especialmente por absorción química y/o física.

10 En el caso de la absorción química, los gases absorbidos se liberan por elevación de la temperatura y disminución de la presión. Los absorbentes más utilizados son las alcanolaminas (monoetanolamina: MEA; dietanolamina: DEA), las sales alcalinas (hidróxidos de sodio o de potasio).

En el caso de la absorción física, los productos ácidos son absorbidos en un disolvente que se regenera por expansión. Los disolventes más utilizados son éter metílico o propilenglicol o metanol.

15 Después de la separación, todo o parte del hidrógeno se purifica, por ejemplo, por adsorción, después eventualmente una parte o la totalidad del hidrógeno se purifica por metanización para convertir el monóxido de carbono (veneno para los catalizadores de síntesis directa de peróxido de hidrógeno) y el dióxido de carbono residual en metano. Preferentemente, para el procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno no se utiliza más que una parte del hidrógeno producido en la planta de oxigasificación. En este caso, se prefiere no recuperar por adsorción más que una parte del hidrógeno contenido en el gas de síntesis, pero con una gran pureza. El resto del hidrógeno y el monóxido y dióxido de carbono separados en la planta de purificación se vuelven a mezclar con el flujo principal de gas de síntesis aguas abajo o aguas arriba de la planta de separación de los gases.

20 En el caso en que sea necesario un fuerte consumo de hidrógeno, el gas de síntesis liberado de las impurezas de azufre puede ser enviado a una planta de conversión, denominada gas de agua, que convierte todo o parte del monóxido de carbono en hidrógeno y dióxido de carbono por reacción con el vapor de agua. Esta operación tiene por efecto aumentar la producción de hidrógeno y disminuir la concentración de monóxido de carbono. El gas rico en hidrógeno, así producido, se puede purificar eliminando el dióxido de carbono presente y las trazas de monóxido de carbono restantes por los métodos descritos anteriormente.

25 Según un modo de realización, la presión del hidrógeno después de la etapa de purificación es cercana a la presión utilizada para la síntesis directa del peróxido de hidrógeno.

30 La instalación integrada según la presente invención presenta la ventaja de ser compacta y, por lo tanto, de reducir el coste ligado a la inversión. Especialmente, la integración en un mismo sitio de las diferentes etapas del procedimiento, elimina para la producción de peróxido de hidrógeno la necesidad de invertir en una planta de separación de los gases del aire y en una planta de producción de hidrógeno, por ejemplo, de reforma catalítica de metano o de gas natural. En efecto, la planta de separación de los gases del aire es necesaria para la gasificación de la biomasa (por ejemplo, licor negro) que produce por sí mismo hidrógeno a presión.

35 El procedimiento integrado según la presente invención presenta interés desde un punto de vista medioambiental. En efecto, la producción en el sitio elimina la necesidad de transportar el peróxido de hidrógeno desde el sitio de producción hasta el sitio de consumo. Se consumen importantes cantidades de energía en el transporte de las soluciones acuosas de agua oxigenada, puesto que estas tienen concentraciones comprendidas entre 35 y 70% y muy frecuentemente concentraciones próximas al 50% en peso, estando constituido el resto por agua. Transportar el agua oxigenada significa, pues, transportar agua que no es útil para los procedimientos posteriores. La producción de agua oxigenada en el sitio presenta, por lo tanto, una primera ventaja medioambiental desde el punto de vista de las emisiones de gases de efecto invernadero ligadas al transporte. Otra ventaja medioambiental del procedimiento según la invención está ligada a las emisiones de gas de efecto invernadero ligadas al propio procedimiento: el vapor reformado de gas natural produce conjuntamente del orden de 10 kg de CO<sub>2</sub> por kg de hidrógeno producido. Este valor puede aumentar hasta 25 kg de CO<sub>2</sub> por kg de hidrógeno cuando la fuente de hidrocarburos es un residuo pesado de refinería. Los procedimientos que utilizan estas fuentes de hidrógeno y, por lo tanto, de carbono fósil, conducen a peróxido de hidrógeno que tiene una producción de gases de efecto invernadero asociados, particularmente elevada. Según el procedimiento de la presente invención las emisiones de CO<sub>2</sub> ligadas al procedimiento no contribuyen al calentamiento climático puesto que la fuente de carbono es renovable. La planta, por ejemplo, el árbol, para su crecimiento ha bombeado CO<sub>2</sub> atmosférico y lo ha metabolizado por ejemplo en forma de celulosa. El peróxido de hidrógeno producido según el procedimiento de la invención no contribuye al calentamiento climático o contribuye menos en él.

50 Otra ventaja medioambiental del procedimiento está ligada a la ausencia de solución de trabajo constituida por disolventes orgánicos, porque la síntesis de peróxido de hidrógeno se efectúa directamente en agua. Por consiguiente, no hay riesgo de dispersión accidental de disolventes en el medioambiente, lo que es particularmente problemático cuando los sitios de producción están aislados, como las industrias papeleras.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno en el sitio de una planta de producción y blanqueo de pastas celulósicas, caracterizado por que el hidrógeno, recuperado del licor residual de dicha planta después de haber sido sometido dicho licor a una oxidación parcial a presión entre 30 y 60 bar, y el oxígeno reaccionan en presencia de un catalizador, eventualmente suspendido en un medio acuoso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el medio acuoso está a pH ácido.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el medio acuoso comprende estabilizantes del peróxido de hidrógeno y agentes tensioactivos.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el hidrógeno se obtiene por oxidación parcial a presión del licor residual.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el hidrógeno procedente de la oxidación parcial se purifica después de su separación.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el peróxido de hidrógeno se utiliza en la planta de producción y blanqueo de pastas celulósicas.
- 15 7. Instalación integrada para la producción de peróxido de hidrógeno, que comprende:
  - (i) una planta de combustión (1) parcial a presión (oxi-gasificación), que opera entre 30 y 60 bar, alimentada por el oxígeno procedente de una planta de separación de los gases del aire (7) y por el licor residual (licor negro) que sale de la planta (2) de producción y blanqueo de pastas celulósicas;
  - 20 - (ii) una planta de purificación (3) de todo o parte del hidrógeno del efluente gaseoso procedente de la planta de combustión (1);
  - (iii) eventualmente una planta de almacenamiento (4) del hidrógeno a presión;
  - (iv) una planta de producción del peróxido de hidrógeno (5) directamente a partir del oxígeno procedente de la planta de separación de los gases del aire (7) y a partir del hidrógeno procedente de la planta de purificación y/o de la planta de almacenamiento del hidrógeno a presión, en presencia de un catalizador, suspendido eventualmente en una fase acuosa;
  - 25 - (v) eventualmente una planta con capacidad-tampón (6) para almacenar temporalmente el peróxido de hidrógeno fabricado en la planta de producción del peróxido de hidrógeno (5);
  - (vi) la planta de producción y blanqueo de las pastas celulósicas es alimentada con el peróxido de hidrógeno procedente de la planta de producción del peróxido de hidrógeno (5) y/o de la planta con capacidad-tampón (6).
  - 30