

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2001.05.28	(73) Titular(es): AKZO NOBEL N.V. P.O. BOX 9300 6800 SB ARNHEM NL
(30) Prioridade(s): 2000.06.19 EP 00850109 2000.06.19 US 212633 P	
(43) Data de publicação do pedido: 2003.03.19	(72) Inventor(es): MATS NYSTRÖM SE CHRISTINA JÄRNVIK SE
(45) Data e BPI da concessão: 2009.12.30 053/2010	(74) Mandatário: ELSA MARIA MARTINS BARREIROS AMARAL CANHÃO RUA DO PATROCÍNIO 94 1399-019 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO E COMPOSIÇÃO NELE UTILIZADA**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO E COMPOSIÇÃO NELE UTILIZADA"

A presente invenção refere-se a um processo de produção de peróxido de hidrogénio de acordo com o processo da antraquinona, em que a solução de trabalho compreende uma determinada mistura de solventes. A invenção também se refere a uma composição compreendendo essa mistura de solventes que é útil como uma solução de trabalho na produção de peróxido de hidrogénio.

O processo mais comum para a produção de peróxido de hidrogénio é o processo da antraquinona. Neste processo, quinonas seleccionadas de antraquinonas e/ou tetra-hidroantraquinonas opcionalmente substituídas, dissolvidas numa mistura de solventes orgânicos adequados, a chamada solução de trabalho, são hidrogenadas para formar as correspondentes hidroquinonas. As hidroquinonas são, depois, roxidadas de novo a quinonas com oxigénio (habitualmente ar) com formação simultânea de peróxido de hidrogénio, o qual pode, depois, ser extraído com água enquanto as quinonas são devolvidas, com a solução de trabalho, ao passo de hidrogenação.

O processo da antraquinona está descrito em pormenor na literatura, por exemplo, em Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª Ed., 1993, Vol. 13, páginas 961-995.

Para que o processo funcione adequadamente, é necessário utilizar uma mistura de solventes para a solução de trabalho, em

que tanto as quinonas como as hidroquinonas sejam solúveis. Portanto, a mistura de solventes na solução de trabalho normalmente compreende um ou mais solventes de quinonas e um ou mais solventes de hidroquinonas.

O problema de encontrar solventes adequados para a solução de trabalho foi tratado, por exemplo, nas patentes US 3328128, 3699217, 4800073 e 4800074 e na patente GB 1524883.

Em muitos casos, a capacidade de produção de uma fábrica é limitada pela quantidade de quinonas disponíveis para hidrogenação na solução de trabalho ou pela quantidade de hidroquinonas que podem ser formadas sem que ocorra a sua precipitação. Verificou-se que este problema tem especial importância quando a quantidade de tetra-hidroantraquinonas na solução de trabalho é elevada.

Assim, procura-se uma solução de trabalho à base de uma combinação de solventes com solubilidade melhorada tanto para quinonas como hidroquinonas, particularmente para tetra-hidroantraquinonas. Além disso, é desejável proporcionar uma solução de trabalho com densidade comparativamente baixa, que facilite a separação de fases num passo de extracção realizado após os passos de hidrogenação e de oxidação.

Verificou-se agora ser possível proporcionar uma solução de trabalho que preenche estes requisitos por selecção de uma determinada combinação de solventes.

Assim, a invenção refere-se a um processo para a produção de peróxido de hidrogénio de acordo com o processo da antraquinona, incluindo hidrogenação e oxidação alternadas de

uma ou mais quinonas seleccionadas de antraquinonas e/ou tetra-hidroantraquinonas numa solução de trabalho compreendendo pelo menos um solvente de quinonas e pelo menos um solvente de hidroquinonas, em que o referido pelo menos um solvente de quinonas compreende isodureno (1,2,3,5-tetrametilbenzeno) numa quantidade desde 15% em peso, de um modo preferido, de 20 a 80% em peso, de um modo muito preferido, de 25 a 70% em peso e, adicionalmente, dureno (1,2,4,5-tetrametilbenzeno) numa quantidade que não excede 25% em peso da quantidade total de solventes de quinonas.

De um modo muito preferido, o pelo menos um solvente de quinonas acima referido consiste substancialmente em um ou mais solventes orgânicos essencialmente não polares, de um modo preferido, hidrocarbonetos, enquanto que o pelo menos um solvente de hidroquinonas referido acima consiste, de um modo muito preferido, substancialmente em um ou mais solventes orgânicos polares, com vantagem essencialmente não solúveis em água e, de um modo preferido, seleccionados de álcoois, ureias, amidas, caprolactamas, ésteres, substâncias contendo fósforo e pirrolidonas.

Verificou-se que quando a proporção de isodureno em comparação com outros solventes de quinonas opcionais é elevada, a solubilidade das quinonas é melhorada em tal medida que é possível diminuir a quantidade total de solventes de quinonas na solução de trabalho e, em vez disso, aumentar a quantidade de solventes de hidroquinonas e aumentar, assim, a solubilidade tanto de quinonas como de hidroquinonas.

Além do isodureno, o pelo menos um solvente de quinonas compreende dureno (1,2,4,5-tetrametilbenzeno), em que a

quantidade total de isodureno e dureno constitui adequadamente de cerca de 30 a cerca de 100% em peso, de um modo preferido, de 35 a 80% em peso da quantidade total de solventes de quinonas. De modo a evitar a precipitação de dureno, o seu teor não deve exceder 25% em peso, de um modo muito preferido, não exceder 20% em peso da quantidade total de solventes de quinonas. A proporção em peso de isodureno para dureno na solução de trabalho é, de um modo preferido, de 1,5:1 a 5:1, de modo muito preferido, de 2:1 a 4:1.

O pelo menos um solvente de quinonas também pode compreender outros hidrocarbonetos essencialmente não polares adequados, de um modo preferido, seleccionados de um ou mais hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos ou nafténicos, de que os hidrocarbonetos aromáticos são mais preferidos. Os solventes de quinonas particularmente adequados incluem benzeno, benzenos alquilados ou polialquilados, tais como *terc*-butilbenzeno ou trimetilbenzeno, tolueno ou naftaleno alquilado, tais como *terc*-butiltolueno e metilnaftaleno.

O teor total preferido de solventes de quinonas e consequentemente também o teor de isodureno utilizado em toda a solução de trabalho depende de qual ou quais os solventes de hidroquinonas que são utilizados. Na maioria dos casos, o teor adequado de solventes de quinonas é de 25 a 65% em peso, de um modo preferido, de 40 a 60% em peso da solução de trabalho total. Na maioria dos casos, a proporção em peso de solventes de quinonas para solventes de hidroquinonas é adequadamente de 0,6 a 4, de um modo preferido, de 1,5 a 3. O teor adequado de isodureno normalmente é de 8 a 52% em peso, de um modo preferido, de 11 a 42% em peso da solução de trabalho total.

A solução de trabalho compreende pelo menos um e, de um modo preferido, pelo menos dois solventes de hidroquinonas, adequadamente seleccionados de solventes orgânicos polares, que, contudo, de um modo preferido, devem ser essencialmente não solúveis em água. Os solventes de hidroquinonas adequados podem ser seleccionados de álcoois, ureias, amidas, caprolactamas, ésteres, substâncias contendo fósforo e pirrolidonas, e incluem fosfatos de alquilo (e. g. fosfato de trioctilo), fosfonatos de alquilo, ésteres de alquilciclo-hexanol, N,N-dialquil carbonamidas, tetraalquil ureias (e. g. tetrabutylureia), N-alquil-2-pirrolidonas e álcoois de ponto de ebulição elevado, de um modo preferido, com 8-9 átomos de carbono (e. g. di-isobutil carbinol). Os solventes de hidroquinonas preferidos são seleccionados de fosfatos de alquilo, tetraalquillureias, derivados cíclicos de ureia e caprolactamas substituídas com alquilo. Um grupo de solventes de hidroquinonas preferidos está descritos nas patentes US 4800073 e 4800074 e incluem caprolactamas substituídas com alquilo, tais como octilcaprolactama e derivados cíclicos de ureia, tais como alcileno-ureia N,N'-dialquil-substituída. Outros solventes de hidroquinonas preferidos incluem di-isobutilcarbinol e tetrabutylureia, que são vantajosos no sentido em que têm baixa densidade.

O teor de solventes de hidroquinonas na solução de trabalho é, de um modo preferido, de 15 a 48% em peso, de um modo muito preferido, de 18 a 35% em peso.

As antraquinonas e tetra-hidroantraquinonas na solução de trabalho a ser hidrogenada são, de um modo preferido, substituídas por alquilo, de um modo muito preferido, só com um grupo alquilo, com vantagem na posição 2. Os substituintes

alquilo preferidos incluem amilo, tais como 2-terc-amilo ou 2-iso-sec-amilo, etilo, terc-butilo e 2-hexenilo e é particularmente preferido que estejam incluídas, pelo menos, antraquinonas e/ou tetra-hidroantraquinonas substituídas com etilo. De um modo preferido, a solução de trabalho a ser hidrogenada inclui uma mistura de diferentes antraquinonas e tetra-hidroantraquinonas substituídas com alquilo, de um modo mais preferido, uma mistura de antraquinona e/ou tetra-hidroantraquinona substituída com etilo e, pelo menos, um outro alquilo, de modo muito preferido, substituído com amilo. De um modo preferido, de 50 a 100% molar, de um modo muito preferido, de 60 a 90% molar das antraquinonas e das tetra-hidroantraquinonas estão substituídas com um grupo etilo. Também é preferido que até 50% molar, de um modo muito preferido, de 10 a 40% molar das antraquinonas e das tetra-hidroantraquinonas estejam substituídas com um grupo amilo.

Verificou-se que é vantajoso operar com quantidades elevadas de tetra-hidroantraquinonas em comparação com antraquinonas, uma vez que é, então, possível obter um elevado grau de hidrogenação e perdas baixas de quinonas activas em produtos de degradação. Com vantagem a proporção molar de tetra-hidroantraquinonas para antraquinonas na solução de trabalho a ser hidrogenada excede 1:1 e é, de um modo preferido, de 2:1 a 50:1, de um modo muito preferido, de 3:1 a 20:1. Em alguns casos pode ser apropriado operar a uma proporção molar só até 9:1, mas também é possível utilizar soluções de trabalho praticamente isentas de antraquinonas.

A proporção molar de tetra-hidroantraquinonas para alquilantraquinonas numa solução de trabalho madura (uma solução

de trabalho utilizada para a produção de peróxido de hidrogénio durante, pelo menos, seis meses) é, adequadamente, da mesma ordem de grandeza para as antraquinonas substituídas com diferentes grupos. A proporção molar para cada grupo difere, de um modo preferido, em menos de um factor de 2,5, de um modo muito preferido, em menos de um factor de 1,7.

As tetra-hidroantraquinonas são normalmente sobretudo constituídas por β -tetra-hidroantraquinonas, mas também podem estar presentes algumas α -tetra-hidroantraquinonas.

Além da hidrogenação directa ou indirecta a hidroquinonas, ocorrem muitas reacções secundárias. Por exemplo, as antra-hidroquinonas podem reagir adicionalmente a tetra-hidroantra-hidroquinonas, que no passo de oxidação são convertidas em tetra-hidroantraquinonas, cujo teor vai, assim, aumentar na solução de trabalho. Isto significa que quando o processo da invenção é iniciado, a solução de trabalho inicial pode não conter ou conter só pequenas quantidades de tetra-hidroantraquinonas, uma vez que se vão formar automaticamente no decurso da operação. Logo que tenham sido atingidas concentrações desejáveis de antraquinonas e tetra-hidroantraquinonas, pelo menos uma parte da solução de trabalho é, então, tratada normalmente para desidrogenar as tetra-hidroantraquinonas de volta a antraquinonas.

Também ocorre a formação directa ou indirecta de produtos secundários indesejados, tais como epóxidos, octa-hidroantraquinonas, oxantronas, antronas e diantronas. Alguns destes compostos, como os epóxidos, podem ser reconvertidos em antraquinonas, enquanto outros, como as

diantronas, constituem uma perda irreversível de solução de trabalho activa. Verificou-se que a formação de produtos secundários indesejados pode ser minimizada se a proporção molar de tetra-hidroantraquinonas para antraquinonas for mantida dentro da gama especificada acima.

As grandes quantidades de isodureno na solução de trabalho tornam possível dissolver grandes quantidades de tetra-hidroantraquinona substituída com etilo, que tem uma densidade mais baixa do que, por exemplo, a tetra-hidroantraquinona substituída com amilo altamente solúvel. É, então, possível combinar concentração elevada de quinonas disponíveis para hidrogenação na solução de trabalho com baixa densidade, aumentando, assim, a capacidade de produção de peróxido de hidrogénio por volume de solução de trabalho. A quantidade total de antraquinonas e tetra-hidroantraquinonas na solução de trabalho a ser hidrogenada é, de um modo preferido, de 15 a 28% em peso, de um modo muito preferido, de 17 a 25% em peso, enquanto a densidade, medida a 20 °C é, de um modo preferido, de 910 a 980 kg/m³, de um modo muito preferido de 930 a 970 kg/m³.

O passo de hidrogenação é normalmente realizado fazendo contactar a solução de trabalho com hidrogénio gasoso na presença de um catalisador a uma temperatura de 0 a 100 °C, de um modo preferido, de 40 a 75 °C e, a uma pressão absoluta de 100 a 1500 kPa, de um modo preferido, de 200 a 600 kPa. O grau de hidrogenação (como moles de hidroquinonas por m³ de solução de trabalho) é com vantagem de 350 a 800, de um modo preferido, de 400 a 650.

O catalisador activo pode, por exemplo, ser um metal seleccionado de um qualquer de níquel, paládio, platina, ródio, ruténio, ouro, prata ou as suas misturas. Os metais preferidos são paládio, platina e ouro, de que são particularmente preferidos paládio ou misturas compreendendo, pelo menos, 50% em peso de paládio. O catalisador activo pode estar em forma livre, e. g. negro de paládio suspenso na solução de trabalho ou estar depositado num suporte sólido, tal como partículas utilizadas na forma de uma pasta ou um leito fixo. Contudo, é particularmente preferido utilizar um catalisador na forma de um metal activo num suporte monolítico, por exemplo, como descrito nas patentes US 4552748 e 5063043. Os materiais de suporte preferidos são seleccionados de sílica ou óxido de alumínio.

Antes ou depois do passo de hidrogenação, pelo menos, uma parte da solução de trabalho é, de um modo preferido, regenerada num ou vários passos para remover a água, para manter a proporção desejada de tetra-hidroantraquinonas para antraquinonas, para reconverter alguns produtos secundários indesejados dos passos de hidrogenação ou oxidação em componentes activos e para remover outros produtos secundários indesejados. A regeneração pode incluir filtração, evaporação de água e tratamento com um adsorvente poroso e catalisador à base de óxido de alumínio.

Outros passos do processo global de produção de peróxido de hidrogénio, tais como oxidação com oxigénio ou ar e a extracção com água, podem ser realizados de modo convencional tal como descrito na literatura.

A invenção refere-se ainda a uma composição útil como uma solução de trabalho na produção de peróxido de hidrogénio com o

processo da antraquinona. A composição compreende uma ou mais antraquinonas e/ou uma ou mais tetra-hidroantraquinonas dissolvidas em pelo menos um solvente de quinonas, e pelo menos um solvente de hidroquinonas, em que o referido pelo menos um solvente de quinonas compreende isodureno numa quantidade de 15 a 100% em peso, de um modo preferido de 20 a 80% em peso, de um modo muito preferido, de 25 a 70% em peso. Relativamente a características opcionais e preferidas da composição, faz-se referência à descrição do processo apresentada acima.

A invenção vai agora ser descrita adicionalmente em relação aos Exemplos seguintes que, contudo, não devem ser interpretados como limitando o âmbito da invenção.

Exemplo 1: A solubilidade de β -tetrahydroetilantraquinona foi medida em dois solventes de quinonas puros diferentes:

Solvente	Mistura normal de hidrocarbonetos aromáticos (sobretudo C ₁₀ + C ₉) (Shellsol™ AB)	isodureno de qualidade técnica (mistura compreendendo 69% em peso de dureno, 22% em peso de isodureno), 9% em peso de outros hidro-carbonetos aromáticos C ₁₀
Solubilidade a 20°C	115 g/litro	180 g/litro

Exemplo 2: Duas soluções de trabalho maduras diferentes, A (comparativa) e B (a invenção), foram testadas num processo da antraquinona, contendo assim as soluções também os produtos normais de degradação. Ambas as soluções compreendiam

tetrabutylureia como solvente de hidroquinonas e antraquinonas e tetra-hidroantraquinonas substituídas com 2-etilo e 2-amilo (a proporção molar de 2-etilo para 2-amilo excedeu 1:1 e foi mantida constante). A proporção molar de tetra-hidroantraquinonas para antraquinonas excedeu 3:1.

A principal diferença entre as soluções de trabalho foi que na Solução A o solvente de quinonas era constituído por Shellsol™ AB, uma mistura regular de hidrocarboneto aromático com, sobretudo, C₁₀ e C₉ alquil-benzeno (cerca de 85%), enquanto que na Solução B o solvente de quinonas era antes constituído por até 40% em peso de Shellsol™ AB misturado com 60% em peso de isodureno (de qualidade técnica compreendendo cerca de 69% de isodureno, cerca de 22% de dureno e cerca de 9% em peso de outros hidrocarbonetos aromáticos C₁₀).

Em ambos os casos o teor total de tetra-hidroantraquinonas e antraquinonas foi mantido tão elevado quanto possível, para atingir concentrações elevadas de peróxido de hidrogénio na solução de trabalho. Contudo, a precipitação de β -tetra-hidroetilantraquinona e/ou da sua forma de hidroquinona na solução de trabalho foi um factor limitante.

São apresentados mais dados na tabela seguinte:

Solução de trabalho:	A	B
Isodureno como % em peso de solvente de quinonas	10%	45%
Isodureno como % em peso de solução de trabalho	5%	21%
Dureno como % em peso de solvente de quinonas	7%	16%
Tetrabutylureia como % em peso de solução de trabalho	22%	25%
Densidade da solução de trabalho (20 °C)	950 kg/m ³	960 kg/m ³
Teor total de tetra-hidroantraquinonas e antraquinonas		122% em relação a A (cerca de 18-23% em peso)
Limite de peróxido de hidrogénio na solução de trabalho		125% em relação a A

Foi assim possível operar a solução de trabalho B com uma capacidade de produção superior à solução A.

Lisboa, 10 de Março de 2010

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de peróxido de hidrogénio de acordo com o processo da antraquinona incluindo uma hidrogenação e uma oxidação alternadas de uma ou mais quinonas seleccionadas de antraquinonas e/ou tetra-hidroantraquinonas numa solução de trabalho compreendendo pelo menos um solvente de quinonas e pelo menos um solvente de hidroquinonas, caracterizado por o referido pelo menos um solvente de quinonas compreender isodureno numa quantidade desde 15% em peso e, adicionalmente, dureno numa quantidade não superior a 25% em peso da quantidade total de solventes de quinonas.
2. Processo como reivindicado na reivindicação 1, em que o referido pelo menos um solvente de quinonas compreende de 20 a 80% em peso de isodureno.
3. Processo como reivindicado na reivindicação 2, em que o referido pelo menos um solvente de quinonas compreende de 25 a 70% em peso de isodureno.
4. Processo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que a quantidade total de isodureno e dureno no referido pelo menos um solvente de quinonas constitui de 30 a 100% em peso dos solventes de quinonas.
5. Processo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que a proporção em peso de

isodureno para dureno na solução de trabalho é de 1,5:1 a 5:1.

6. Processo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o referido pelo menos um solvente de hidroquinonas compreende um ou mais de di-isobutilcarbinol ou tetrabutylureia.
7. Processo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que a proporção molar de tetra-hidroantraquinonas para antraquinonas na solução de trabalho a ser hidrogenada excede 1:1.
8. Processo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que de 50 a 100% molar das antraquinonas e das tetra-hidroantraquinonas estão substituídas com um grupo etilo.
9. Composição útil como uma solução de trabalho na produção de peróxido de hidrogénio com o processo da antraquinona compreendendo uma ou mais quinonas seleccionadas de antraquinonas e/ou tetra-hidroantraquinonas dissolvidas em pelo menos um solvente de quinonas e pelo menos um solvente de hidroquinonas, caracterizada por o referido pelo menos um solvente de quinonas compreender isodureno numa quantidade desde 15% em peso e, adicionalmente, dureno numa quantidade que não excede 25% em peso da quantidade total de solventes de quinonas.

Lisboa, 10 de Março de 2009

RESUMO

"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO E COMPOSIÇÃO NELE UTILIZADA"

A invenção refere-se a um processo de produção de peróxido de hidrogénio de acordo com o processo da antraquinona incluindo a hidrogenação e oxidação alternadas de uma ou mais quinonas seleccionadas de antraquinonas e/ou tetra-hidroantraquinonas numa solução de trabalho compreendendo pelo menos um solvente de quinonas e pelo menos um solvente de hidroquinona, em que o referido, pelo menos um, solvente de quinonas compreende isodureno numa quantidade de 15 a 100% em peso. A invenção também se refere a uma composição útil como uma solução de trabalho na produção de peróxido de hidrogénio.