

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 089**

51 Int. Cl.:

**C01B 15/013** (2006.01)

**B01J 20/26** (2006.01)

**B01J 39/04** (2007.01)

**B01J 49/50** (2007.01)

**B01J 49/60** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2023 PCT/EP2023/082331**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2024 WO24132319**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2023 E 23808807 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025 EP 4408795**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de peróxido de hidrógeno**

30 Prioridad:

**22.12.2022 EP 22216112**

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

**03.06.2025**

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.00%)  
Rue de Ransbeek, 310  
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**DIAZ-MAROTO CARPINTERO, JAVIER;  
OWEN, ROBERT;  
FORMIGA, NUNO y  
WILLSON, ANDREW**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 3 024 089 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 purificación de peróxido de hidrógeno

5 Esta solicitud reivindica la prioridad presentada el 22 de diciembre de 2022 en Europa con el número 22216112.7.

## CAMPO TÉCNICO

10 La presente invención se refiere a una nueva configuración de procedimiento para la purificación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que contiene impurezas orgánicas.

## ANTECEDENTES TÉCNICOS

15 El peróxido de hidrógeno es uno de los productos químicos inorgánicos más importantes que se producen en todo el mundo. Sus aplicaciones industriales incluyen el blanqueo de telas, pasta y papel, la síntesis orgánica (óxido de propileno, caprolactama), la fabricación de productos químicos inorgánicos y detergentes, aplicaciones medioambientales y otras.

20 La síntesis de peróxido de hidrógeno se logra predominantemente mediante el proceso de Riedl-Pfleiderer (originalmente descrito en la patente U.S. núms. 2.158.525 y 2.215.883), también llamado proceso de bucle de antraquinona o proceso AO (autooxidación).

25 El proceso bien conocido es un procedimiento cíclico que toma una antraquinona orgánica disuelta en un disolvente y hace circular esta mezcla de "Disolución de trabajo - WS" alrededor de la planta.

30 La primera etapa del proceso AO es la reducción química de dos especies orgánicas principales (quinona(s) útil(es)) (2-alkuilantraceno-9,10-diona y/o 6-alkuil-1,2,3,4-tetrahidroantraceno-9,10-diona en la(s) hidroquinona(s) correspondiente(s) (2-alkuilantraceno-9,10-diol y/o 6-alkuil-1,2,3,4-tetrahidroantraceno-9,10-diol) utilizando gas hidrógeno y un catalizador. Después, la mezcla de disolventes orgánicos, especies de hidroquinona y quinona se separa del catalizador, y las especies de hidroquinona se oxidan utilizando oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno, regenerando así la(s) quinona(s) con la formación simultánea de peróxido de hidrógeno.

35 El disolvente orgánico es típicamente una mezcla de dos disolventes, uno es un buen disolvente para disolver la(s) quinona(s) (generalmente un disolvente no polar, por ejemplo una mezcla de compuestos aromáticos), y el otro es un buen disolvente para disolver la(s) hidroquinona(s) (generalmente un disolvente polar, por ejemplo un alcohol de cadena larga). Después, el peróxido de hidrógeno se extrae típicamente en una columna de extracción con agua, y se recupera en forma de una disolución acuosa bruta de peróxido de hidrógeno, y la disolución de trabajo se devuelve al hidrogenador para completar el ciclo. Por lo tanto, la disposición típica de una planta estándar de peróxido de hidrógeno se puede resumir comenzando con un hidrogenador, seguido de una columna de oxidación, seguido de una columna  
40 de extracción. El peróxido de hidrógeno generalmente se extrae de la disolución de trabajo en un caudal de agua desmineralizada de la columna de extracción.

45 Aunque el procedimiento de extracción es altamente eficiente para separar la fase acuosa que contiene peróxido de hidrógeno de la fase orgánica que contiene quinonas, disolventes y degradantes, algunas de esas especies orgánicas permanecen en la fase acuosa y generalmente no son deseables para el usuario final debido al impacto en la calidad y el rendimiento del producto final. Generalmente, la concentración de esas impurezas orgánicas está en el intervalo de cientos o decenas de mg por kilogramo en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de 20 a 70% en peso. Estas impurezas orgánicas generalmente se miden y se denominan Carbono Orgánico Total (TOC).  
50

En el estado de la técnica se describen varias operaciones para disminuir el contenido de materia orgánica en la fase acuosa, que pueden utilizarse solas o en combinación con, por ejemplo, destilación, separación con corriente gaseosa, ósmosis inversa, adsorción de resina, etc.

55 En el documento EP 0930269 A1 se describe un procedimiento de purificación mediante el cual se utiliza una membrana de ósmosis inversa para eliminar la mayor parte de las especies contaminantes del peróxido de hidrógeno. En este caso, el permeado de la operación de ósmosis inversa presenta un bajo contenido de TOC pero genera inherentemente una corriente retentato con TOC concentrado, lo cual no es deseable para el cliente final y supone un tratamiento adicional para disminuir el TOC.

60 En la técnica anterior, una solución general para purificar el peróxido de hidrógeno producido mediante un proceso AO es el uso de una resina de adsorción debido a la fiabilidad del rendimiento y el bajo costo operativo asociado a la posible regeneración de dicha resina una vez saturada.

Por ejemplo, el documento EP 1520839 A1 se refiere a un procedimiento de purificación de peróxido de hidrógeno mediante el uso de ósmosis inversa en combinación con una resina de adsorción. Sin embargo, este procedimiento no tiene en cuenta la regeneración de la resina usada, por lo que genera una cantidad elevada e indeseada de residuos de resina.

La patente US n.º 6896867 describe un procedimiento para producir una disolución acuosa purificada de peróxido de hidrógeno, en el que se utiliza y regenera una resina de adsorción. En este caso, la resina se regenera en el mismo recipiente, generando pérdida de tiempo, pérdida de calidad, y un escenario potencialmente peligroso y no deseado en el que el peróxido se mezcla con el regenerante.

El documento CN 208554226 describe un dispositivo para la purificación de peróxido de hidrógeno de grado electrónico en el que se utiliza una resina de adsorción en un recipiente y se regenera con un regenerante en un recipiente separado. Este procedimiento permite el funcionamiento continuo del procedimiento. Sin embargo, uno de los problemas de este procedimiento es que el peróxido de hidrógeno y/o el regenerante pueden acumularse en la estructura de resina macroporosa. Además, la transferencia de la resina desde el recipiente de purificación al recipiente de regeneración se realiza a vacío. La transferencia a vacío conlleva el riesgo de que entre aire en el sistema, lo que genera un escenario de riesgo de seguridad no deseado en el que los vapores típicos del regenerante (por ejemplo, metanol) se mezclan con aire en un espacio confinado, y por lo tanto provocan una explosión. Es bien sabido en la técnica que las mezclas de vapores orgánicos (también llamados combustible) y aire/oxígeno (oxidante) forman una mezcla combustible que puede provocar un incendio o una explosión cuando se encuentra en un espacio confinado. Además, el peróxido de hidrógeno (oxidante) y el regenerante acumulados en la estructura de resina macroporosa pueden provocar la formación de una mezcla explosiva en un espacio confinado, y por tanto una explosión.

En otras palabras, es difícil reducir los niveles de TOC de las disoluciones de peróxido de hidrógeno con la ayuda de resinas de adsorción debido a la reactividad inherente del peróxido de hidrógeno cuando entra en contacto con resinas, y al escenario peligroso cuando el peróxido de hidrógeno entra en contacto con regenerantes orgánicos. Por esta razón, no sólo el rendimiento productivo del procedimiento de purificación sino también la implementación segura de dicho procedimiento es de suma importancia.

Por lo tanto, el objeto de la invención fue proporcionar un procedimiento de purificación para disolución de peróxido de hidrógeno a partir de un proceso de autooxidación (AO) que supere las desventajas de los procedimientos conocidos en la técnica, en particular proporcionar un procedimiento para la purificación de una disolución de peróxido de hidrógeno a partir de un proceso AO con resinas de adsorción que tenga un rendimiento de producción mejorado, es decir, proporcionar una disolución de peróxido de hidrógeno con un bajo contenido de TOC, y además que se pueda realizar de forma segura.

#### SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene impurezas orgánicas, que comprende las siguientes etapas:

(a) poner en contacto la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno con una resina de adsorción en un recipiente de adsorción para eliminar al menos parte de las impurezas orgánicas y obtener una disolución acuosa purificada de peróxido de hidrógeno que se recoge fuera del recipiente de adsorción,

(b) añadir posteriormente un líquido, preferiblemente agua desmineralizada, al recipiente de adsorción de manera que una suspensión de la resina fluya fuera del recipiente de adsorción a través de una primera tubería hacia un recipiente de regeneración con una presión, que es más alta en el recipiente de adsorción y en la primera tubería que fuera del recipiente de adsorción y la primera tubería;

(c) tratar la resina en el recipiente de regeneración con un regenerante orgánico para obtener una resina regenerada,

(d) devolver la resina regenerada a través de una segunda tubería al recipiente de adsorción utilizando un líquido, preferiblemente agua desmineralizada, con una presión que es más alta en el recipiente de regeneración y en la segunda tubería que fuera del recipiente de regeneración y la segunda tubería.

#### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Antes de describir en detalle el procedimiento de purificación de la invención, se debe entender que esta invención no está limitada a las condiciones de procedimiento específicas descritas aquí, ya que por supuesto dichas condiciones pueden variar.

También se debe entender que la terminología utilizada aquí no pretende ser limitativa, ya que el alcance de la presente invención estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

5 Como se utilizan aquí, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen referentes tanto singulares como plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A modo de ejemplo, “un compuesto” significa un compuesto o más de un compuesto.

10 Los términos “que contiene”, “contiene” y “contenido de”, como se utilizan aquí, son sinónimos de “que incluye”, “incluye” o “que comprende”, “comprende”, y son inclusivos o abiertos y no excluyen miembros, elementos o etapas del procedimiento adicionales no mencionados. Se apreciará que los términos “que contiene”, “contiene”, “que comprende”, “comprende” y “compuesto de”, como se utilizan aquí, comprenden los términos “que consiste en”, “consiste” y “consiste en”.

15 En toda esta solicitud, la expresión “alrededor de” se utiliza para indicar que un valor incluye la desviación estándar del error para el dispositivo o método que se emplea para determinar el valor.

Como se utiliza aquí, el término “promedio” se refiere al promedio numérico a menos que se indique lo contrario.

20 Como se utilizan aquí, los términos “% en peso”, “% en peso”, “porcentaje en peso” o “porcentaje en peso” se utilizan indistintamente. Lo mismo se aplica a los términos “% en volumen”, “% en vol.”, “porcentaje en vol.”, o “porcentaje en volumen”, o “% en mol”, “% en mol”, “porcentaje en mol” o “porcentaje en mol”.

25 La cita de intervalos numéricos mediante puntos finales incluye todos los números enteros y, cuando corresponda, las fracciones incluidas dentro de ese intervalo (por ejemplo, 1 a 5 puede incluir 1, 2, 3, 4 cuando se refiere, por ejemplo, a un número de elementos, y también puede incluir 1,5, 2, 2,75 y 3,80, cuando se refiere, por ejemplo, a medidas). La cita de los puntos finales también incluye los propios valores de los puntos finales (por ejemplo, de 1,0 a 5,0 incluye tanto 1,0 como 5,0). Cualquier intervalo numérico aquí mencionado tiene por objeto incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo.

30 A menos que se defina lo contrario, todos los términos utilizados en la descripción de la invención, incluidos los términos técnicos y científicos, tienen el significado comúnmente entendido por una persona con conocimientos normales en la técnica a la que pertenece esta invención. A modo de orientación adicional, se incluyen definiciones de términos para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

35 Si la descripción de cualquier patente, solicitud de patente o publicación entra en conflicto con la descripción de la presente solicitud hasta el punto de que pueda hacer que un término no sea claro, prevalecerá la presente descripción.

40 A continuación se definen con más detalle diferentes alternativas, realizaciones y variantes de la invención. Cada alternativa y realización así definida podrá combinarse con cualquier otra alternativa y realización, y esto para cada variante salvo que se indique claramente lo contrario o sea manifiestamente incompatible cuando el intervalo de valores de un mismo parámetro esté disjuncto. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa puede combinarse con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas.

45 Además, los rasgos, estructuras o características particulares descritos en la presente descripción se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como sería evidente para una persona experta en la técnica a partir de esta descripción, en una o más realizaciones. Además, si bien algunas realizaciones descritas aquí incluyen algunas pero no otras características incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención, y de diferentes realizaciones, como lo entenderían aquellos en la técnica.

55 Para superar las desventajas de los procedimientos de purificación para la purificación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene impurezas orgánicas como se conoce en la técnica anterior y se discutió anteriormente, la presente invención proporciona un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

(a) poner en contacto la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno con una resina de adsorción en un recipiente de adsorción para eliminar al menos parte de las impurezas orgánicas y obtener una disolución acuosa purificada de peróxido de hidrógeno que se recoge fuera del recipiente de adsorción,

60 (b) añadir posteriormente un líquido, preferiblemente agua desmineralizada, al recipiente de adsorción de manera que una suspensión de la resina fluya fuera del recipiente de adsorción a través de una primera tubería hacia un recipiente de regeneración con una presión, que es más alta en el recipiente de adsorción y en la primera tubería que fuera del recipiente de adsorción y la primera tubería;

(c) tratar la resina en el recipiente de regeneración con un regenerante orgánico para obtener una resina regenerada,

5 (d) devolver la resina regenerada a través de una segunda tubería al recipiente de adsorción utilizando un líquido, preferiblemente agua desmineralizada, con una presión que es más alta en el recipiente de regeneración y en la segunda tubería que fuera del recipiente de regeneración y la segunda tubería.

10 Por tanto, el procedimiento de la invención comprende cuatro etapas metodológicas principales: Una etapa de purificación, una etapa de transferencia, una etapa de regeneración y una etapa de reciclaje, en el que la adsorción de resina tiene lugar en un recipiente, la regeneración de resina tiene lugar en otro recipiente separado, y la resina se transfiere en forma de suspensión con la ayuda de dos tuberías entre ambos recipientes con una presión, que es más alta en los recipientes y tuberías que fuera de estos recipientes y tuberías.

15 Según la invención, se prefiere que el recipiente de purificación y el recipiente de regeneración tengan volúmenes casi similares, más preferiblemente tengan el mismo volumen.

En la Figura 1 se presenta un esquema de flujo, que muestra esquemáticamente la configuración del procedimiento según la invención;

20 Leyenda:

DMW: agua desmineralizada;

25 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: entrada de peróxido de hidrógeno;

Producto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: salida de peróxido de hidrógeno;

V-1: recipiente de adsorción;

30 Efluente de V-1: efluente de peróxido de hidrógeno y agua desmineralizada;

MeOH: entrada de regenerante;

35 MeOH usado: salida de regenerante usado;

Efluente de V-2: efluente de regenerante y agua desmineralizada;

A-1: punto de análisis de densidad en V-1;

40 A-2: punto de análisis de densidad en V-2.

45 El recipiente de purificación de peróxido de hidrógeno (V-1) utilizado en el procedimiento de la invención es preferiblemente una columna que comprende un cuerpo de la columna de purificación, y un cabezal superior de columna de purificación y un cabezal inferior de columna de purificación, que están dispuestos en los extremos superior e inferior del cuerpo de la columna de purificación.

50 El cuerpo de la columna de purificación presenta una parte superior, que está provista preferiblemente de un filtro, una membrana y/o un distribuidor de líquido, más preferiblemente el filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido se encuentra directamente debajo del cabezal superior de la columna de purificación. El cabezal superior de purificación tiene preferiblemente una entrada para agua desmineralizada (DMW de la Figura 1) utilizada en la etapa de lavado como se describe a continuación, y una salida para el producto de disolución de peróxido de hidrógeno purificado (producto H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la Figura 1). Tanto la entrada como la salida están conectadas mediante una tubería de suministro. En una realización de la invención, como se muestra en la Figura 1, la entrada y la salida del cabezal superior de la columna de purificación pueden ser las mismas, y por lo tanto, el cabezal superior de la columna de purificación sólo está conectado con una tubería de suministro, que se divide fuera del recipiente (columna) en dos tuberías de suministro, una para suministrar el agua desmineralizada y otra para suministrar el producto de peróxido de hidrógeno purificado.

60 Además, el cuerpo de la columna de purificación presenta una parte inferior, que está provista preferiblemente de un filtro, una membrana y/o un distribuidor de líquido, más preferiblemente el filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido se encuentra directamente encima del cabezal inferior de la columna de purificación. El cabezal inferior de purificación tiene preferiblemente una entrada para la disolución de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de la Figura 1), que debe ser purificada, y una salida para el efluente de mezcla de peróxido de hidrógeno y agua desmineralizada (Efluente de V-1 de la Figura 1) obtenido en la etapa de lavado como se describe a continuación. Tanto la entrada como la salida están conectadas mediante una tubería de suministro. En una realización de la invención, como se muestra en

65

la Figura 1, la entrada y la salida del cabezal inferior de la columna de purificación pueden ser las mismas, y por lo tanto, el cabezal inferior de la columna de purificación sólo está conectado con una tubería de suministro, que se divide fuera del recipiente (columna) en dos tuberías de suministro, una para suministrar el peróxido de hidrógeno y otra para suministrar el efluente de mezcla de peróxido de hidrógeno y agua desmineralizada.

El recipiente de regeneración (V-2 de la Figura 1) también es preferiblemente una columna que comprende un cuerpo de la columna de regeneración, y un cabezal superior de la columna de regeneración y un cabezal inferior de la columna de regeneración que están dispuestos en los extremos superior e inferior del cuerpo de la columna de regeneración.

El cuerpo de la columna de regeneración presenta una parte superior, que está provista de un filtro, una membrana y/o un distribuidor de líquido, más preferiblemente el filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido se encuentra directamente debajo del cabezal superior de la columna de regeneración. El cabezal superior de la columna de regeneración tiene preferiblemente una entrada para agua desmineralizada (DMW de la Figura 1) utilizada en la etapa de lavado como se describe a continuación, y una entrada para el regenerante (MeOH de la Figura 1). Ambas entradas están conectadas mediante una tubería de suministro. En una realización de la invención, como se muestra en la Figura 1, el cabezal superior de la columna de regeneración puede tener sólo una entrada, y por lo tanto, el cabezal superior de la columna de regeneración sólo está conectado con una tubería de suministro, que se divide fuera del recipiente (columna) en dos tuberías de suministro, una para suministrar el agua desmineralizada y otra para suministrar el regenerante.

Además, la columna de regeneración presenta una parte inferior, que está provista preferiblemente de un filtro, una membrana y/o un distribuidor de líquido, más preferiblemente el filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido se encuentra directamente encima del cabezal inferior de la columna de regeneración. El cabezal inferior de regeneración presenta preferentemente una salida para el regenerante usado (MeOH usado de la Figura 1) y una salida para el efluente de la mezcla de regenerante y agua desmineralizada (Efluente de V-2 de la Figura 1) obtenido en la etapa de lavado como se describe a continuación. Ambas salidas están conectadas mediante una tubería de suministro. En una realización de la invención, el cabezal inferior de la columna de regeneración puede tener sólo una salida, como se representa en la Figura 1, y por lo tanto el cabezal inferior de la columna de regeneración sólo está conectado con una tubería de suministro, que se divide en dos tuberías de suministro fuera del recipiente (columna), una para suministrar el regenerante usado y otra para suministrar el efluente de la mezcla de regenerante y agua desmineralizada.

Los filtros, membranas y/o distribuidores de líquido presentes en los recipientes según lo descrito anteriormente garantizan que la resina de adsorción utilizada en el procedimiento de la invención se mantenga en los recipientes el tiempo necesario para llevar a cabo completamente la etapa de purificación y regeneración.

Además, según la invención, el recipiente de adsorción está provisto de una tubería (primera tubería) que conecta el recipiente de adsorción con el recipiente de regeneración. Esta tubería está unida preferiblemente al cuerpo de la columna de purificación directamente encima del filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido ubicados en la parte inferior del cuerpo de la columna de purificación, y preferiblemente unida al cuerpo de la columna de regeneración directamente debajo del filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido ubicados en la parte superior del cuerpo de la columna de regeneración.

Además, según la invención, se utiliza una segunda tubería, que conecta también ambos recipientes. La segunda tubería está unida preferiblemente al cuerpo de la columna de regeneración directamente encima del filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido ubicados en la parte inferior del cuerpo de la columna de regeneración, y preferiblemente unida al cuerpo de la columna de purificación directamente debajo del filtro, la membrana y/o el distribuidor de líquido ubicados en la parte superior del cuerpo de purificación.

Todas las entradas, salidas y tuberías utilizadas en la configuración de recipiente de la invención como se describió anteriormente están equipadas con válvulas para controlar el caudal de las corrientes de líquido utilizadas en el procedimiento de purificación de la invención.

En una realización preferida de la invención, al final de cada etapa del procedimiento se realiza una etapa de lavado con agua desmineralizada, seguido de un análisis de concentración, que asegura que no se transfiera peróxido de hidrógeno ni regenerante entre ambos recipientes.

Una de las características esenciales de la presente invención reside en la capacidad mejorada para eliminar impurezas de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (etapa (a) del procedimiento de la invención). Estos contaminantes pueden resultar, por ejemplo, del procedimiento de producción de peróxido de hidrógeno. En el caso del proceso de autooxidación (AO) para la producción de peróxido de hidrógeno, los contaminantes pueden ser compuestos de hidrocarburos orgánicos que contienen grupos funcionales tales como alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos, así como aromáticos alquilados. El diisobutilcarbinol sería un alcohol típico, y el tetrametilbenceno sería un aromático alquilado típico.

La resina de adsorción utilizada en la invención es preferiblemente un adsorbente no intercambiador de iones, en particular una resina de estireno polimérica reticulada con divinilbenceno, que está preferiblemente libre de componentes que se pueden eliminar por lavado, tales como monómeros y adyuvantes de polimerización. En general, los adsorbentes no intercambiadores de iones adsorben y liberan especies iónicas a través de interacciones hidrófobas y polares, es decir, tienen alta afinidad por las sustancias orgánicas hidrófobas pero baja afinidad por los materiales hidrófilos tal como el agua o el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las resinas estirénicas poliméricas reticuladas con divinilbenceno, que se utilizan preferiblemente en el procedimiento de la invención, pueden obtenerse por polimerización en suspensión de estireno con divinilbenceno, y presentan grupos funcionales no iónicos, y sus propiedades adsorptivas surgen de la estructura macrorreticular, intervalo de tamaños de poros, gran área superficial, y naturaleza aromática de esta superficie. Los adsorbentes no intercambiadores de iones, en particular los adsorbentes de copolímero de estireno-divinilbenceno, se diferencian claramente en este aspecto de las resinas de intercambio de cationes y aniones, que debido a sus grupos funcionales son muy sensibles a la oxidación y por lo tanto, cuando se utilizan para purificar peróxido de hidrógeno, deben manipularse con especial cuidado (por ejemplo, operando a bajas temperaturas, tal como 5 a 10 °C, y baja concentración de peróxido de hidrógeno, tal como 25 a 35 % en peso). Por el contrario, los adsorbentes no intercambiadores de iones son estables frente a la oxidación, y pueden utilizarse incluso a temperaturas ambiente normales, tal como, por ejemplo, 15 a 35 °C, lo más preferible 20 a 25 °C. Por lo general, son estables a un pH de 0 a 14 y a temperaturas de hasta 250 °C.

Los adsorbentes de copolímero de estireno-divinilbenceno utilizados preferiblemente en la invención tienen un color blanco o amarillo pálido, forma de perla, y son insolubles en el medio de tratamiento. Las propiedades típicas de estos adsorbentes de copolímero de estireno-divinilbenceno son un diámetro de partícula promedio de 0,5 a 1,3 mm, un contenido de agua de 45 a 65 %, una densidad relativa de 1,01 a 1,07, y un área superficial de 700 hasta 1300 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente por encima de 1000 m<sup>2</sup>/g. Estos copolímeros de estireno-divinilbenceno están disponibles comercialmente, por ejemplo se venden por Rohm & Haas bajo la marca comercial "Amberlite" como XAD-4<sup>®</sup>, XAD-2<sup>®</sup>, o XAD-16<sup>®</sup>, o se venden por Sunresin bajo la marca comercial "Seplite" como LX-500<sup>®</sup>. Otros adsorbentes no intercambiadores de iones disponibles comercialmente, que pueden usarse en el procedimiento de la invención, son resinas acrílicas tales como Diaion HP2MG<sup>®</sup> y Diaion HP2SS<sup>®</sup>.

De acuerdo con la invención, se prefiere que antes de utilizar la resina de adsorción en el procedimiento de purificación de la invención, la resina se lave para liberarla de impurezas o conservantes inducidos por la producción, que pueden degradar o pueden influir en la calidad de la disolución de peróxido de hidrógeno. Esto se puede realizar mediante cualquier método conocido en la técnica; por ejemplo, dicha etapa de lavado se puede llevar a cabo con la ayuda de agua, preferiblemente agua desmineralizada, y/o alcohol inferior, preferiblemente con metanol puro.

Mediante el uso de adsorbentes no intercambiadores de iones en el procedimiento de la invención, es posible purificar una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno de hasta 55 % en peso. Preferiblemente, la concentración de peróxido de hidrógeno de la disolución a tratar está entre 35 y 55 % en peso, más preferiblemente entre 40 y 53 % en peso, aún más preferiblemente entre 45 y 52 % en peso.

La etapa (a) del procedimiento de la invención es preferiblemente una etapa del procedimiento de flujo continuo en la que la disolución de peróxido de hidrógeno que debe purificarse se hace pasar a través del recipiente de adsorción. El recipiente es preferiblemente una columna de lecho empaquetada con la resina de adsorción, en particular cuando la densidad de la disolución de peróxido de hidrógeno es mayor que la de la resina de adsorción. La disolución de peróxido de hidrógeno se introduce preferiblemente en el recipiente en el cabezal inferior de la columna de purificación y fluye a través del recipiente (cuerpo de la columna de purificación) preferiblemente con una presión de alimentación de entre 0,5 y 5 barg, más preferiblemente entre 0,1 y 3 barg, y preferiblemente con un caudal de 0,5 a 8 volúmenes de lecho (BV) por hora, más preferiblemente de 1 a 3 volúmenes de lecho por hora, para salir del recipiente de purificación en el cabezal superior de la columna de purificación. El volumen de lecho (BV) depende de la altura del lecho del recipiente (columna) y del área de la sección transversal del cuerpo de la columna, y se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$BV (L) ::= \frac{\text{Altura del lecho (cm)} \cdot \text{área de sección transversal de la columna (cm}^2\text{)}}{1000}$$

Llevando a cabo la etapa (a) del procedimiento según la invención es posible disminuir el contenido de impurezas orgánicas, que habitualmente está entre 100 y 400 mg/kg, hasta 25 mg/kg (medido como Carbono Orgánico Total (TOC), que se determina utilizando el método de oxidación catalítica por combustión como el habitualmente utilizado en el campo técnico de la invención y descrito a continuación en los ejemplos). Preferiblemente, el producto de disolución de peróxido de hidrógeno purificado tiene un contenido de TOC entre 25 y 150 mg/kg, más preferiblemente entre 40 y 100 mg/kg, lo más preferible entre 50 y 80 mg/kg, medido utilizando el método de oxidación catalítica por combustión. Sería posible una mayor reducción de impurezas aumentando la cantidad de resina utilizada para un caudal de peróxido fijo, si fuera necesario.

Una vez que la resina se ha saturado, es decir, el caudal de la disolución de peróxido de hidrógeno purificado que sale del recipiente de adsorción tiene un contenido de TOC constante como se definió anteriormente, se detiene el caudal de disolución de peróxido de hidrógeno hacia el recipiente, y se hace pasar agua desmineralizada preferiblemente desde el cabezal superior de la columna de purificación del recipiente a través del recipiente (cuerpo de la columna de purificación) hasta que no hay una cantidad detectable de peróxido de hidrógeno en el recipiente; este suele ser el caso después de 80 minutos hasta 100 minutos. Preferiblemente, la etapa de lavado se lleva a cabo a una temperatura de entre 10 y 50 °C, más preferiblemente de entre 15 y 35 °C. Además, la presión utilizada en esta etapa de lavado es preferiblemente de 0,01 bar g a 10 barg, de 0,05 a 8 barg, más preferiblemente de 0,1 a 5 barg. El agua desmineralizada se hace pasar a través del recipiente de lecho empaquetado con un caudal de 2 a 5 volúmenes de lecho por hora, preferiblemente con 3 a 4 volúmenes de lecho por hora.

La detección de la cantidad de peróxido de hidrógeno presente en el recipiente se puede realizar midiendo la densidad del efluente de la mezcla que contiene peróxido de hidrógeno y el agua desmineralizada, que sale del recipiente en el cabezal inferior de la columna de purificación (véase la Figura 1, A-1). Es de conocimiento general que diferentes materiales tienen diferentes densidades, y que la densidad de una mezcla de componentes es el resultado de la combinación de diferentes densidades de estos componentes; por ejemplo, a 20 °C, el metanol tiene una densidad de 791,4 kg/m<sup>3</sup>; el agua tiene una densidad de 998,2 kg/m<sup>3</sup>, y el peróxido de hidrógeno al 100 % tiene una densidad de 1448,0 kg/m<sup>3</sup>.

En el caso de que la densidad medida del efluente de la mezcla que contiene peróxido de hidrógeno y el agua desmineralizada, que sale del recipiente por el cabezal inferior de la columna de purificación, corresponda a la densidad del agua desmineralizada, es decir, la densidad sea preferiblemente de 998,2 kg/m<sup>3</sup> ± 0,1 kg/m<sup>3</sup> a 20 °C, la "mezcla" que sale del recipiente ya no contiene peróxido de hidrógeno. En consecuencia, ya no queda peróxido de hidrógeno dentro del recipiente.

En este punto, la resina de adsorción con agua desmineralizada se transfiere desde el recipiente de adsorción hacia el recipiente de regeneración a través de una primera tubería, que conecta los dos recipientes como se describió anteriormente. Esta transferencia según la etapa (b) del procedimiento de la invención se realiza con una presión, que es más alta en el interior del recipiente de adsorción y de la primera tubería que en el exterior del recipiente de adsorción y de la primera tubería, es decir, la transferencia de la resina en forma de suspensión se lleva a cabo con una presión positiva, preferiblemente con una presión superior a la presión ambiente, es decir, superior a 1,01 bara. Según la invención la presión está comprendida preferiblemente entre 1,5 y 3 bara. La presión se crea utilizando un caudal de agua desmineralizada introducida en el recipiente de adsorción, que es entre 2 y 6 volúmenes de lecho por hora, más preferiblemente entre 3 y 5 volúmenes de lecho por hora.

El uso de una presión positiva evita la entrada de aire en el sistema. Además, debido a la etapa de lavado del recipiente de adsorción como se describió anteriormente, no se transfiere de forma indeseable peróxido de hidrógeno al recipiente de regeneración.

Es un hecho conocido que las resinas de adsorción generalmente pueden regenerarse. Los regenerantes típicos, que también se utilizan en la etapa del procedimiento de regeneración de la invención (etapa del procedimiento (c)), son alcoholes inferiores tal como metanol, etanol o isopropanol. En una realización preferida de la invención, se utiliza metanol como regenerante.

Una vez que la resina de adsorción con agua desmineralizada se ha transferido completamente al segundo recipiente, la resina, que preferiblemente está empaquetada en el lecho en el cuerpo de la columna de regeneración, se regenera con el regenerante que pasa a través del recipiente (cuerpo de la columna de regeneración), preferiblemente desde el cabezal superior de la columna de regeneración al cabezal inferior de la columna de regeneración. La cantidad del regenerante orgánico utilizado en la etapa (c) es al menos 1 volumen de lecho, preferiblemente al menos 1,5 volúmenes de lecho.

Según la invención, se prefiere que el regenerante se utilice en forma de disolución acuosa. Esta disolución se hace pasar desde el cabezal superior de la columna de regeneración al cabezal inferior de la columna de regeneración con un caudal de 1 a 4 volúmenes de lecho por hora, preferiblemente de 2 a 3 volúmenes de lecho por hora. La etapa del procedimiento de regeneración se lleva a cabo durante al menos 60 minutos, preferiblemente durante al menos 90 minutos.

El regenerante se puede reutilizar después de su uso separando las impurezas mediante una técnica adecuada tal como destilación. Por tanto, el regenerante usado se recoge para su destilación y reutilización en uno o más ciclos consecutivos (véase MeOH usado de la Figura 1).

Una vez que la resina de adsorción se ha regenerado, es decir, está esencialmente libre de orgánico adsorbido, lo que suele ser el caso después de 80 minutos, preferiblemente después de 60 minutos, se detiene la introducción del regenerante en el recipiente de regeneración y se hace pasar agua desmineralizada a través del recipiente (cuerpo de la columna de regeneración) hacia abajo hasta que la densidad de la mezcla es la del agua desmineralizada, para

asegurarse de que no quede regenerante dentro del recipiente, es decir, la densidad de la "mezcla" es a 20 °C de 998,2 kg/m<sup>3</sup> ± 0,1 kg/m<sup>3</sup> y se mide después de que la mezcla que contiene el efluente de regenerante y agua desmineralizada (MeOH usado de la Figura 1) ha salido del recipiente de regeneración en la cabeza inferior de la columna de regeneración (véase la Figura 1, A-2). La etapa de lavado se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de entre 10 y 50 °C, más preferiblemente de entre 15 y 35 °C. Además, la presión utilizada en esta etapa de lavado es preferiblemente de 0,01 barg a 10 barg, de 0,05 a 8 barg, más preferiblemente de 0,1 a 5 barg.

En esta etapa del procedimiento de la invención, la resina de adsorción regenerada se transfiere con agua desmineralizada hacia el primer recipiente a través de la segunda tubería que conecta adicionalmente los dos recipientes como se describió anteriormente. La resina está lista entonces para ser puesta nuevamente en contacto con peróxido de hidrógeno. Esta etapa de transferencia (etapa (d) del procedimiento de la invención) se realiza con una presión, que en el interior del recipiente de regeneración y de la segunda tubería es mayor que en el exterior del recipiente de regeneración y de la segunda tubería, es decir, la transferencia de la resina en forma de suspensión se lleva a cabo bajo presión positiva, preferiblemente a una presión superior a la presión ambiente, es decir, superior a 1,01 bara, preferiblemente entre 1,5 a 3 bara. La presión se crea utilizando un caudal de agua desmineralizada introducida en el recipiente de regeneración, que es entre 2 y 6 volúmenes de lecho por hora, más preferiblemente entre 3 y 5 volúmenes de lecho por hora.

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en modo discontinuo o en modo continuo. En caso de que el procedimiento se lleve a cabo en modo continuo, se utilizan al menos dos conjuntos de recipiente de adsorción y recipiente de regeneración como los descritos anteriormente para llevar a cabo el procedimiento, es decir, el procedimiento de la invención se lleva a cabo de forma desfasada en estos dos conjuntos de recipiente de adsorción y recipiente de regeneración para asegurar un procedimiento continuo.

La presente invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos. Se debe entender que los siguientes ejemplos son sólo para fines ilustrativos, y no se utilizan para limitar la presente invención a los mismos.

## EJEMPLOS

### EJEMPLO 1

Una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno a una concentración de 50 % en peso y 295 mg de TOC/kg se alimentó de forma continua a un recipiente que contenía 268 g de resina polimérica de estireno-divinilbenceno a 20 °C. La resina utilizada fue Seplite LX-500® de Sunresin. A una presión de alimentación de 0,2 barg, se hizo pasar un caudal de 1,7 l/h (o 4 volúmenes de lecho por hora, 4 BV/h) a través del lecho empaquetado hacia arriba hasta que la resina se saturó y alcanzó un valor promedio de TOC de 67 mg/kg. Se recogió un total de 66,6 kg de peróxido de hidrógeno purificado.

Posteriormente, se hizo pasar hacia abajo durante 80 minutos un caudal de 4BV de agua desmineralizada a través del lecho empaquetado, para eliminar la retención del peróxido de hidrógeno, hasta que la medida de densidad de la corriente de salida es la del agua desmineralizada.

La resina se transfiere entonces a un recipiente de volumen similar mediante una tubería conectada utilizando un caudal de 4 BV/h de agua desmineralizada hasta que no queda resina en el primer recipiente.

Posteriormente, se hizo pasar hacia abajo durante 60 minutos un caudal de 2 BV/h de metanol a través del lecho empaquetado, para regenerar la resina.

Posteriormente, se hizo pasar hacia abajo durante 90 minutos un caudal de 4BV de agua desmineralizada a través del lecho empaquetado, para eliminar la retención del mentol, hasta que la medida de densidad de la corriente de salida es la del agua desmineralizada.

La resina se transfiere entonces al primer recipiente mediante una tubería conectada utilizando un caudal de 4 BV/h de agua desmineralizada hasta que no queda resina en el recipiente de salida.

La mezcla de metanol, impurezas orgánicas y agua desmineralizada se recogió para la reutilización del metanol. Para la separación de la mezcla se utilizó un sistema de destilación por lotes compuesto por 15 platos teóricos, obteniendo metanol con una pureza del 99 % en peso que se puede reutilizar en la siguiente regeneración de resina.

### EJEMPLOS 2-20

Los Ejemplos 2-20 se llevaron a cabo de la misma manera que el Ejemplo 1, es decir, el ciclo completo se repitió 19 veces. Todos los ejemplos muestran rendimientos similares:

Tabla 1

Ejemplo	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Salida de TOC promedio (mg/kg)	65,3	66,7	65,4	74,7	65,7	71,4	64,3	82,5	65,1	66,3

Tabla 2

Ejemplo	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20
Salida de TOC promedio (mg/kg)	75,2	74,9	77,6	75,4	90	91,5	72,9	69,8	72,7

5

El contenido de TOC se midió utilizando el método de oxidación catalítica por combustión como se utiliza habitualmente en el campo técnico de la invención. En este método, las muestras utilizadas para determinar el contenido de TOC se calientan hasta 680 °C en un entorno rico en oxígeno dentro de tubos de combustión de TC llenos de un catalizador de platino para descomponer las impurezas de carbono orgánico presentes en la muestra y convertirlas en dióxido de carbono. El dióxido de carbono generado se detecta mediante un analizador de gases por infrarrojos. La concentración de carbono total (TC) en la muestra se obtiene mediante la comparación con una curva de calibración.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la purificación de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que contiene impurezas orgánicas, que comprende las siguientes etapas:
- 5 (a) poner en contacto la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno con una resina de adsorción en un recipiente de adsorción para eliminar al menos parte de las impurezas orgánicas y obtener una disolución acuosa purificada de peróxido de hidrógeno que se recoge fuera del recipiente de adsorción,
- 10 (b) añadir posteriormente un líquido, preferiblemente agua desmineralizada, al recipiente de adsorción de manera que una suspensión de la resina fluya fuera del recipiente de adsorción a través de una primera tubería hacia un recipiente de regeneración con una presión que es más alta en el recipiente de adsorción y en la primera tubería que fuera del recipiente de adsorción y la primera tubería;
- 15 (c) tratar la resina en el recipiente de regeneración con un regenerante orgánico para obtener una resina regenerada,
- 20 (d) devolver la resina regenerada a través de una segunda tubería al recipiente de adsorción utilizando un líquido, preferiblemente agua desmineralizada, con una presión que es más alta en el recipiente de regeneración y en la segunda tubería que fuera del recipiente de regeneración y la segunda tubería.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, después de la etapa (a) y/o después de la etapa (c), el o los recipientes utilizados en el mismo se lavan con agua desmineralizada hasta que no queda ninguna cantidad detectable de peróxido de hidrógeno y/o regenerante en el recipiente.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la presencia de peróxido de hidrógeno en el recipiente se mide analizando la densidad del líquido de lavado que sale del recipiente.
- 30 4. El procedimiento de la reivindicación 2 o 3, en el que el lavado se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 50 °C y una presión de 0,01 barg a 10 barg.
- 35 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, antes de su purificación, contiene impurezas orgánicas en una cantidad de 100 a 400 mg/kg, medida utilizando el método de oxidación catalítica por combustión.
- 40 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de impurezas orgánicas en la disolución acuosa purificada de peróxido de hidrógeno es de 25 a 150 mg/kg.
- 45 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las impurezas orgánicas se escogen de compuestos hidrocarbonados orgánicos que contienen grupos funcionales tales como alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, y aromáticos alquilados, en particular diisobutilcarbinol y/o tetrametilbenceno.
- 50 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura de 15 a 35 °C, lo más preferible de 20 a 25 °C.
- 55 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de peróxido de hidrógeno en la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno es de 40 a 55 % en peso.
- 60 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina de adsorción se escoge de adsorbentes no intercambiadores de iones, preferiblemente resinas de estireno poliméricas reticuladas con divinilbenceno.
- 65 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión utilizada en la etapa (b) es de 0,1 a 1 barg, por ejemplo 0,5 barg.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el regenerante utilizado en la etapa (c) se escoge de alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, o combinaciones de los mismos.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el regenerante orgánico se utiliza en la etapa (c) en una cantidad de al menos 1 volumen de lecho.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el regenerante usado se recoge para su destilación y reutilización opcional en una purificación consecutiva en uno o más ciclos.
15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se lleva a cabo

en un modo continuo utilizando al menos dos conjuntos de recipiente de adsorción y recipiente de regeneración para llevar a cabo el procedimiento.

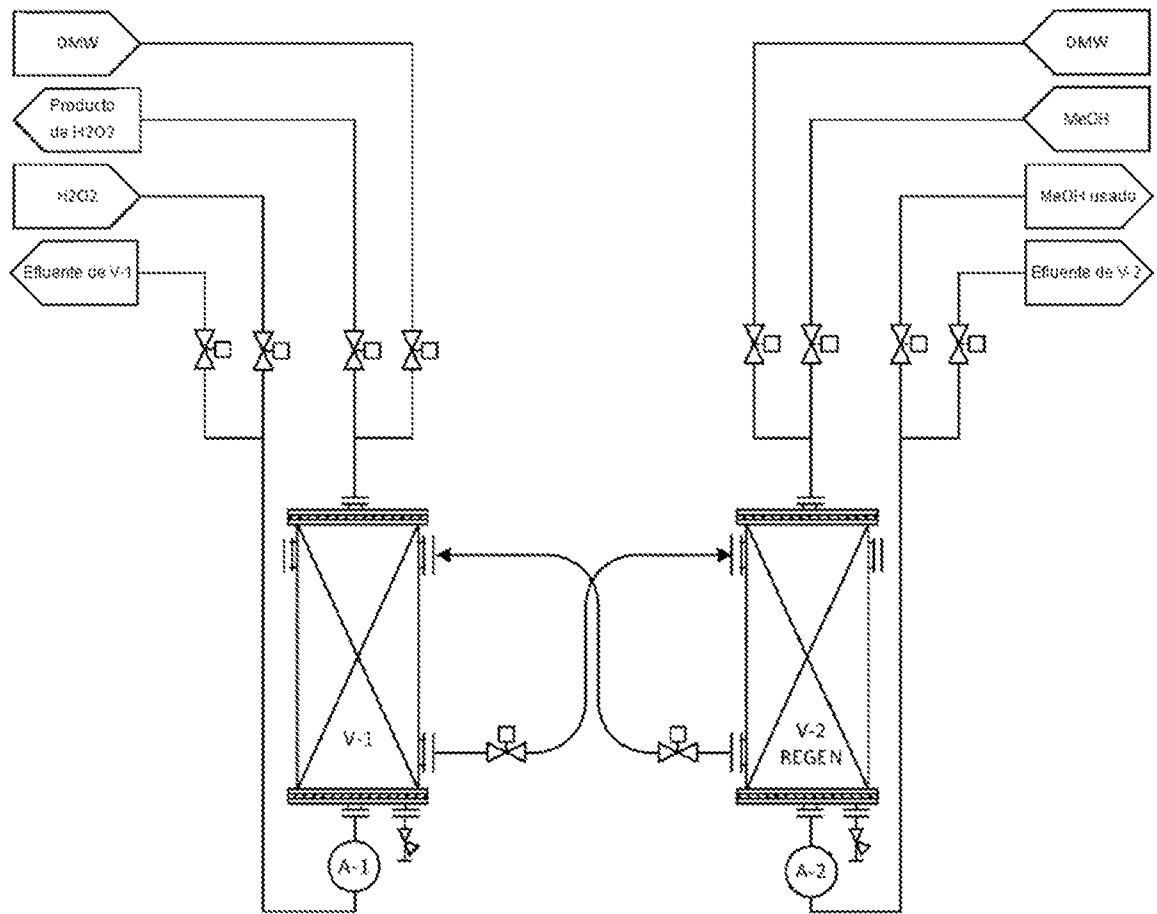


Figura 1