



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0920528-4 B1



(22) Data do Depósito: 27/10/2009

(45) Data de Concessão: 02/07/2019

(54) Título: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

(51) Int.Cl.: C01B 15/029.

(30) Prioridade Unionista: 28/10/2008 FR 0857309.

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE; CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE; UNIVERSITE CLAUDE BERNARD.

(72) Inventor(es): JEAN-LUC DUBOIS; MARKUS BRANDHROST; DANIEL BIANCHI; FRÉDÉRIC THEVENET.

(86) Pedido PCT: PCT FR2009052059 de 27/10/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/049634 de 06/05/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/04/2011

(57) Resumo: PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO A presente invenção refere-se a um processo de preparação de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio a partir de oxigênio, hidrogênio e eventualmente água. Mais particularmente, tem por objetivo um processo de preparação de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio na qual pelo menos uma parte do reator é resfriada a uma temperatura inferior a 15°C.

PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Domínio da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de uma solução de peróxido de hidrogênio. Mais particularmente, tem por objetivo um processo de preparação de uma solução de peróxido de hidrogênio na qual uma mistura compreendendo hidrogênio e oxigênio é ativada em um reator do tipo plasma frio.

Estado da Técnica

O peróxido de hidrogênio é fabricado industrialmente de acordo com um processo baseado na técnica de auto-oxidação de um derivado antraquinônico, compreendendo uma etapa (a) de hidrogenação catalítica, em um hidrogenador, de uma solução de trabalho contendo pelo menos um derivado antraquinônico em solução em pelo menos um solvente orgânico; seguido de uma etapa (b) de oxidação, em um oxidador, da solução de trabalho hidrogenada por meio de um fluido contendo oxigênio, especificamente através do ar e de uma etapa (c) de separação pela água, em um extrator, o peróxido de hidrogênio e a solução de trabalho oxidada e por último uma etapa (d) de reciclagem para o hidrogenador da solução de trabalho oxidada e recuperada em (c).

A síntese direta de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio em um reator agitado foi estudada. O reator compreende em geral uma zona aquosa ou orgânica, ocupada pela solução de trabalho (geralmente solução aquosa ácida) e o catalisador, e uma zona, ocupada pelos gases, situada acima da zona aquosa. O reator é munido de um sistema de agitação permitindo ao mesmo tempo agitar a zona aquosa e dispersar os gases na fase aquosa. Esta síntese direta

necessita funcionar em pressão elevada.

Além do reator agitado, foi proposto conduzir a síntese direta de peróxido de hidrogênio em um reator tubular constituído de um tubo de grande comprimento
5 preenchido de solução de trabalho no qual o catalisador é posto em suspensão e o oxigênio e o hidrogênio gasoso são injetados sob a forma de pequenas bolhas em proporções acima do limite inferior de inflamabilidade da mistura hidrogênio-oxigênio (US 5194242). A segurança de tal
10 processo é assegurada somente com a condição de manter os reagentes gasosos no reator sob a forma de pequenas bolhas. De acordo com o documento US 5641467, estas não podem ser obtidas com uma grande velocidade de circulação da solução de trabalho.

15 É igualmente conhecido, reagir o hidrogênio e o oxigênio em pressão atmosférico com a ajuda de uma descarga elétrica em um plasma fora de equilíbrio, mais conhecido sob a denominação "plasma frio" (B.K. Morinaga, Bull-Chem. Soc. Jp, 1962,32, p. 345). Mais recentemente, J. Zhou e
20 col. (Chem. Commun. 2005, p. 1631-1633) ativaram a mistura gasosa constituída de hidrogênio e oxigênio em temperatura ambiente com a ajuda de um sistema de descarga com barreira dielétrica.

Além disso, o estudo de B. Dodet e col. (J. Adv. Oxid. Technol. Vol. 8 N°. 1, 2005) apresenta a preparação do
25 peróxido de hidrogênio em uma fase após a descarga de um sistema de descarga elétrica de barreira com pressão atmosférica e temperatura ambiente em um meio compreendendo oxigênio, argônio e vapor de água.

30 No pedido WO2008/025917 é descrito um processo de

fabricação de peróxido de hidrogênio por ativação de uma mistura constituída de água, oxigênio e argônio por plasma frio.

A patente US 2.022.650 apresenta um processo de fabricação de peróxido de hidrogênio realizado ao redor da temperatura ambiente, a temperatura dos gases sendo de 15 a 25°C. O reator não é resfriado e, por uma razão mais forte, nenhuma parte do reator está a uma temperatura inferior a 15°C.

Associa-se geralmente o plasma frio a um meio gasoso ionizado em baixa temperatura e pressão atmosférica. O plasma frio é produzido em um recinto ("reator de plasma frio") confinado geralmente em pressão atmosférica ou sob vácuo parcial mais ou menos acentuado, no qual introduz-se o gás "plasmagênio" ao qual transfere-se a energia pelo desvio de uma descarga elétrica controlada. O gás plasmagênio pode ser uma mistura que pode se ionizar facilmente, se tornando assim condutor de eletricidade. Quanto à descarga elétrica, obtém-se seja entre dois eletrodos (descarga sob campo elétrico, luminescente em baixa pressão ou coroa em pressão atmosférica), seja por um dispositivo sem eletrodos, sob campo eletromagnético variável do tipo altas frequências (por exemplo, em 13,56 MHz) ou microondas (por exemplo, 2,45 GHz).

Contudo, estes processos de fabricação apresentam um rendimento de fabricação insuficiente e/ou uma baixa seletividade de peróxido de hidrogênio, o que impede até agora a utilização industrial deste processo.

Resumo da Invenção

A invenção tem por objeto um processo de fabricação do

peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa no curso da qual uma mistura gasosa compreendendo o dihidrogênio (a seguir hidrogênio) e o dioxigênio (a seguir oxigênio) é ativado em um reator de plasma frio, no qual pelo menos uma
5 parte do reator é resfriada a uma temperatura inferior a 15°C, mais preferencialmente compreendida na faixa indo de -14 a 14°C, muito preferencialmente de -10 a 10°C.

De maneira surpreendente, o processo de fabricação de acordo com a invenção permite obter uma solução aquosa de
10 peróxido de hidrogênio com um bom rendimento e/ou uma boa seletividade.

O reator pode vantajosamente compreender água, esta água podendo ser colocada sob forma líquida no fundo do reator ou ser injetada sob a forma de vapor de água.

15 Vantajosamente, a energia específica utilizada sobre o gás no reator de plasma para ativar está compreendida na faixa indo de 125 a 3000 J/L.

Preferencialmente, o reator a plasma frio é um reator de plasma à descarga com eletrodos. Preferencialmente, o
20 reator de plasma à descarga com eletrodos é com barreira dielétrica. De acordo com um modo de realização, o reator de plasma com descarga à barreira dielétrica é um eletrodo com duplo envelope no qual circula uma solução refrigerada a uma temperatura inferior a 15°C.

25 De acordo com a invenção, o reator compreende de maneira preferida um sólido fracamente condutor sob a forma de pó, grãos ou fibras, preferivelmente de fibras de quartzo. Preferivelmente, a zona de plasma é parcialmente ou totalmente preenchida por este sólido.

30 De acordo com a invenção, a composição da mistura

gasosa introduzida durante a etapa de ativação tem preferencialmente um teor de hidrogênio inferior a 3,2% em volume, ou em oxigênio inferior a 5% em volume.

Nesta faixa de composições, evita-se o risco de explosão no reator de plasma.

Descrição da Figura Anexada

A Figura 1 apresenta um corte transversal de um exemplo de reator de plasma frio coroa (1), isto é, um reator compreendendo um eletrodo cilíndrico. Um eletrodo central (2) é conectado ao gerador de plasma de alta tensão situado no exterior do reator. Um contra-eletrodo cilíndrico (3) é colocado ao redor do eletrodo central: entre o eletrodo central e a superfície interna contra-eletrodo cilíndrico (4) encontra-se a zona de plasma (5), isto é, a zona na qual o plasma é ativado.

Descrição Detalhada da Invenção

A invenção tem por objeto um processo de fabricação do peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa no curso da qual uma mistura gasosa compreendendo o hidrogênio e o oxigênio é ativado em um reator de plasma frio, no qual pelo menos uma parte do reator é resfriada a uma temperatura inferior a 15°C, mais preferencialmente compreendida na faixa indo de -14 a 14°C, preferencialmente de -10 a 10°C, por exemplo de -3 a 3°C. A temperatura pode ser superior a -15°C, por exemplo, superior a 0°C.

Quando as espécies são ativadas no reator de plasma, forma-se principalmente uma mistura de água e de peróxido de hidrogênio.

A mistura gasosa introduzida compreende oxigênio, hidrogênio e eventualmente vapor de água. Esta mistura pode

igualmente compreender qualquer outro tipo de gás, como por exemplo, um gás inerte, tal como argônio ou hélio.

Vantajosamente, a mistura de gases pode ser resfriada com a ajuda de um trocador de calor antes da sua introdução
5 no reator de plasma.

O reator de plasma frio pode ser qualquer tipo de reator suscetível de criar um plasma da mistura de oxigênio e hidrogênio introduzida. Os reatores de plasmas do tipo eletromagnético (isto é, os reatores de plasmas sem
10 eletrodos) podem ser utilizados, por exemplo, microondas ou alta frequência. Os reatores de plasma à descarga elétrica com eletrodos podem igualmente ser utilizados, por exemplo aqueles com campo elétrico, descarga luminescente, descarga de coroa ou as descargas com barreira dielétrica.

15 Vantajosamente, utiliza-se um reator com eletrodos. De maneira preferida, trata-se de um reator à descarga com barreira dielétrica.

Para formar a barreira dielétrica, coloca-se entre os eletrodos um material fracamente condutor. Por sólido
20 fracamente condutor, entende-se no presente pedido um sólido apresentando uma condutividade elétrica inferior a 10^{-2} S.m^{-1} , preferencialmente compreendido entre 10^{-22} e 10^{-5} S.m^{-1} . Este material não deve degradar-se sob o efeito do plasma.

25 Pode-se assim recobrir os eletrodos de um revestimento de vidro, por exemplo, do tipo "Pyrex®", quartzo ou sílica. De acordo com uma alternativa, o material fracamente condutor pode ser depositado diretamente sobre o ou os eletrodos, por exemplo, por técnica de impregnação e de
30 depósito. Por exemplo, pode-se depositar sobre os eletrodos

do óxido de silício (SiO_2) ou os óxidos de metais, tais como o óxido de alumínio (Al_2O_3) ou o óxido de titânio (TiO_2). De maneira qualquer preferida, os dois eletrodos são recobertos de uma barreira dielétrica.

- 5 O rendimento de peróxido de hidrogênio é melhorado quando pelo menos um eletrodo é recoberto do material fracamente condutor, em comparação com o caso onde nenhum eletrodo é recoberto.

Pode-se resfriar uma parte do reator por todos os
10 meios conhecidos, por exemplo, utilizando um trocador de calor.

De acordo com um modo de realização, quando o plasma é à descarga elétrica com eletrodos, a parte do reator que é resfriada é pelo menos um dos eletrodos. No caso onde o
15 plasma é à descarga com barreira dielétrica, pode-se, por exemplo, utilizar um eletrodo com duplo envelope de vidro no qual circula uma solução, preferivelmente salina, que permite resfriar uma parte do reator. Esta solução é resfriada a uma temperatura inferior a 15°C , mais
20 preferencialmente compreendida na faixa indo de -14 a 14°C , muito preferencialmente de -10 a 10°C , por exemplo de -3 a 3°C . A temperatura pode ser superior a -15°C , por exemplo, superior a 0°C . A solução salina pode vantajosamente ter uma concentração compreendida na faixa indo de 5 a 100g/L.
25 Preferencialmente, a solução salina é uma solução aquosa de NaCl.

Vantajosamente, a energia específica utilizada sobre o gás no reator de plasma para ativar está compreendida na faixa indo de 125 a 3000 J/L.

- 30 A energia específica (E_{sp}) é dada utilizando a relação

seguinte:

$$E_{sp} = P/Q$$

com P representando a potência imposta pelo gerador de plasma e Q representando a vazão da mistura dos gases ao interior do reator.

Vantajosamente, o reator com plasma frio pode compreender na zona de plasma um sólido fracamente condutor sob a forma de pó, grãos ou fibras. Preferencialmente, a superfície específica do sólido fracamente condutor é vantajosamente superior a $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, preferencialmente compreendida na faixa indo de 1 a $100 \text{ m}^2/\text{g}$. No âmbito do presente pedido, a superfície específica é medida pelo método BET no artigo de S. Brunauer P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases on multimolecular Layers*, no Journal of American Chemical Society, 1938, 60, páginas 309-319. Preferencialmente, o sólido fracamente condutor é escolhido entre as fibras de quartzo ou as fibras de vidro. Pode-se vantajosamente depositar sobre estas fibras de quartzo uma camada de óxido de silício (SiO_2) ou óxidos de metais, tais como óxido de alumínio (Al_2O_3) ou óxido de titânio (TiO_2).

Vantajosamente, a pressão ao interior do reator durante a etapa de ativação por plasma está compreendida na faixa indo de 0,001 a 1 MPa, preferivelmente em pressão atmosférica.

Pode-se recuperar o peróxido de hidrogênio sob forma gasosa e/ou sob forma de uma solução aquosa no reator quando este está condensado. No caso onde o peróxido de hidrogênio é recuperado de maneira gasosa, pode-se condensá-lo com a ajuda de um refrigerante na saída do reator. No caso onde a solução de água oxigenada é

condensada no reator, pode-se extraí-la de maneira contínua ou descontínua.

Os gases residuais não tendo reagido são vantajosamente recuperados na saída de reator para serem
5 reinjetados.

A invenção apresenta igualmente o peróxido de hidrogênio diretamente obtido pelo processo de acordo com a invenção.

O processo de acordo com a presente invenção permite
10 obter as soluções de peróxido de hidrogênio com um excelente rendimento e muito boa seletividade.

A título não limitativo, os exemplos seguintes ilustram as vantagens da presente invenção.

Exemplo

15 O reator utilizado para a fabricação de peróxido de hidrogênio é um reator vertical com descarga de coroa, tal como descrito na Figura 1 munido de um sistema de 2 barreiras dielétricas de vidro Pyrex® sobre cada um dos eletrodos. O eletrodo central de cobre é recoberto por um
20 revestimento de vidro Pyrex® (1ª barreira dielétrica) e é ligado ao gerador de alta tensão. O contra-eletrodo, que é ligado à massa, é um eletrodo de dupla parede de vidro Pyrex® (2ª barreira dielétrica) na qual circula uma solução de NaCl de concentração fixada à 20g/l. Esta solução salina
25 é termostatada. A zona de plasma tem uma altura de 170 mm, com uma distância inter-eletrodo de 2,5 mm. Preenche-se a zona de plasma de fibras de quartzo não tecidas de quartzo recobertas de TiO₂ tendo uma superfície específica de 40 m²/g. A mistura de gases é introduzida continuamente na
30 parte superior do reator. A mistura de gases está com

excesso de hidrogênio e tem por composição 97,75% vol de hidrogênio e 2,25% vol de oxigênio e é introduzida com a ajuda de medidores de fluxo Brooks 5850-S. A energia específica aplicada ao gás para formar o plasma é de 500 J/L. Após passagem na zona de plasma, recupera-se o peróxido de hidrogênio e a água após a passagem em um condensador em baixo do reator.

Dosa-se o número de mols de peróxido de hidrogênio assim formado de acordo com o método titulo métrico descrito no documento "CEFIC PEROXYGENS H₂O₂ AM-7157". Dosa-se igualmente o gás residual para determinar a quantidade de mols de oxigênio residual com a ajuda de um espectrômetro de massa; pode-se assim determinar a quantidade de oxigênio consumida.

O rendimento e a seletividade de peróxido de hidrogênio são calculados como segue:

Rendimento = número de mols de H₂O₂ recolhidos/número de mols de O₂ introduzidos.

Seletividade = número de mols de H₂O₂ recolhidos/número de mols de O₂ consumidos.

Na Tabela 1 são relatados os rendimentos e as seletividades em função da temperatura do contra-eletrodo termostatado pela solução salina.

Tabela 1

Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Seletividade (%)
5	7,57	61,52
7	4,37	35,45
10	3,40	27,72
14	0,73	6,58
20	0,05	0,55

30	0,02	0,27
40	0,02	0,17
50	0,01	0,11

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de fabricação de peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa no curso da qual uma mistura gasosa compreendendo hidrogênio e oxigênio é ativada em um reator de plasma frio, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos uma parte do reator é resfriada a uma temperatura inferior a 15°C.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura da parte resfriada do reator está compreendida na faixa indo de -10 a 10°C.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que a mistura gasosa compreende o vapor d'água.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que a energia específica aplicada ao gás no reator é compreendida na faixa indo de 125 a 3000 J/L.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o reator de plasma é um reator de plasma com descarga.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que o reator de plasma é um reator de plasma à descarga com barreira dielétrica.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o reator de plasma à descarga com barreira dielétrica compreende um eletrodo com duplo envelope no qual circula uma solução refrigerada a uma temperatura inferior a 15°C.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de que o reator compreende um sólido fracamente condutor sob a forma de pó, grãos ou fibras, preferivelmente fibras de quartzo.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das
5 reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que a composição da mistura da etapa de ativação é constituída de um teor de hidrogênio inferior a 3,2% em volume.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que a composição da mistura da etapa de ativação é constituída de um teor de oxigênio inferior a 5% em volume.

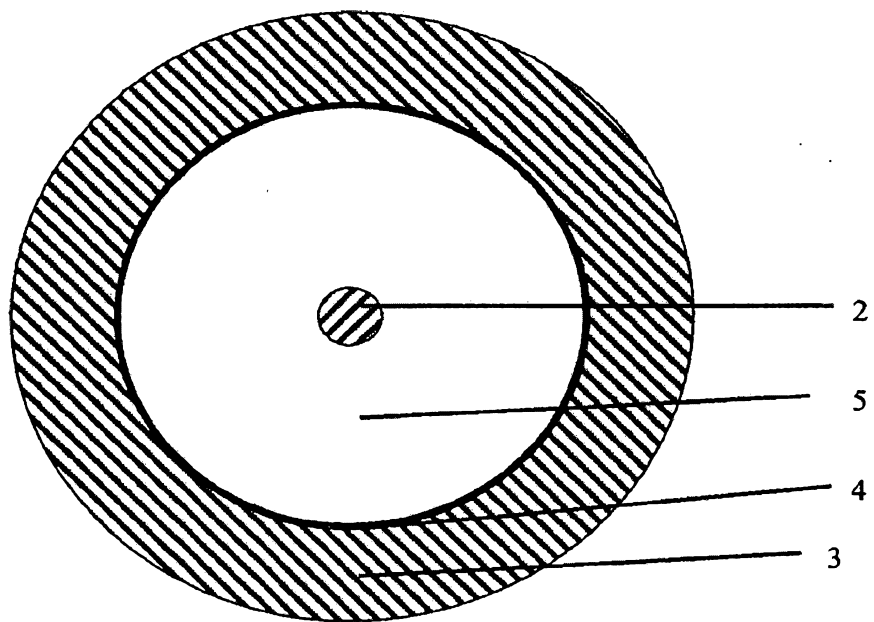


Fig. 1