



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0713055-4 A2**

(22) Data de Depósito: 30/05/2007
(43) Data da Publicação: 17/04/2012
(RPI 2154)



(51) *Int.Cl.:*
C01B 15/013
C01B 15/023

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

(30) Prioridade Unionista: 27/06/2006 EP 06 116161.8

(73) Titular(es): Akzo Nobel N.V.

(72) Inventor(es): Boris Kuzmanovic, Cornald Van Strien, Rolf Edvinsson-Albers

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT SE2007050388 de 30/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/002255 de 03/01/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO. A invenção refere-se a um processo para produção de peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa de extração de líquido-líquido, a etapa de extração compreendendo contato da solução de alimentação orgânica contendo peróxido de hidrogênio com um solvente de extração compreendendo menos de 5 a cerca de 30% em peso de água para obter extração do peróxido de hidrogênio em relação ao solvente de extração e obtenção de um extrato contendo peróxido de hidrogênio.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a produção de peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa de extração de líquido-líquido.

O processo mais comum para produção de peróxido de hidrogênio é o processo de auto-oxidação de antraquinona envolvendo hidrogenação alternada e oxidação de uma ou mais antraquinonas ou tetraidro antraquinonas, geralmente alquil antraquinona ou alquil tetraidro antraquinona, em uma solução de trabalho composta de uma mistura de solventes orgânicos. O peróxido de hidrogênio formado é geralmente recuperado por extração com água para formar uma solução aquosa. O processo é descrito extensivamente na literatura, por exemplo, em Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", volume 13, "Hydrogen Peroxide", Data de Postagem Online, 17 de agosto de 2001.

O processo de auto-oxidação de antraquinona é muito eficiente, porém difícil evitar que as impurezas da solução de trabalho sejam extraídas em conjunto com o peróxido de hidrogênio. Adicionalmente, a concentração da solução aquosa de peróxido de hidrogênio, por exemplo, por evaporação consome energia e acumula impurezas com baixa volatilidade e a purificação por destilação requer mesmo mais energia.

A Patente US 3761580 descreve a produção de soluções de peróxido de hidrogênio aquosas muito puras por purga do peróxido de hidrogênio da solução de trabalho, condensação dos vapores resultantes contendo uma mistura de peróxido de hidrogênio e solventes orgânicos e extração dos vapores condensados para fornecer uma solução de peróxido de hidrogênio aquosa.

A Patente US 4824609 descreve a purificação da solução de trabalho por extração com dióxido de carbono, enquanto a Patente US 4668436 descreve a purificação por extração com um hidrocarboneto não-cíclico.

A purificação dos fluidos de hidrocarboneto por extração com

vários líquidos iônicos foi descrita, por exemplo, no WO 01/40150 e S. Zhang e outros, "Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids", Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, op. 614-622.

5 M. Seller e outros, "Hyperbranched polymers: new selective solvents for extractive distillation and solvent extraction", Separation and Purification Technology 30 (2003)179-197, descreve o uso de polímeros hiper-ramificados para destilação extrativa e solvente de extração.

10 De acordo com a invenção, foi verificado que o peróxido de hidrogênio de alta pureza pode ser produzido em um processo compreendendo extração de peróxido de hidrogênio com um solvente substancialmente isento ou compreendendo apenas pequenas quantidades de água.

15 Assim, um aspecto da presente invenção refere-se a um processo para produção de peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa de extração de líquido-líquido, a etapa de extração compreendendo contato de uma solução de alimentação orgânica contendo peróxido de hidrogênio com um solvente de extração compreendendo menos de cerca de 30% em peso de água para obter extração do peróxido de hidrogênio para solvente de extração e obtenção de um extrato contendo peróxido de hidrogênio.

20 A temperatura e pressão da etapa de extração são estabelecidas de modo que a solução de alimentação orgânica e o solvente de extração sejam líquidos. Geralmente a temperatura é preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 120°C, mais preferivelmente de cerca de 30 a cerca de 80°C. Na maioria dos casos, a pressão é preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 1.000 kPa, mais preferivelmente de cerca de 100 a cerca de 400 kPa.

25 O solvente de extração preferivelmente possui miscibilidade tão baixa quanto possível com a solução de alimentação orgânica. A miscibilidade pode ser caracterizada com o coeficiente de divisão de octano/água K_{ow} definido como a taxa de uma concentração molar de substância química na fase 1-octanol para sua concentração na fase aquosa de um sistema de 1-octanol/água de duas fases em equilíbrio. Log K_{ow} a 25°C e pressão atmosférica para a parte não-aquosa do solvente está preferivelmente abaixo de 0, mais preferivelmente abaixo de -0,5, mais preferivelmente abaixo de -1 ou

30

mesmo abaixo de 1,5.

A fim de facilitar a separação de fase na extração existe, preferivelmente, uma diferença significativa na densidade entre a solução de alimentação orgânica e aquela do solvente de extração. Uma vez que a solução de alimentação orgânica geralmente contém uma densidade comparativamente baixa, por exemplo de cerca de 850 a cerca de 1.200 kg/m³, ou
5 cerca de 920 a cerca de 1.050 kg/m³ a 25°C e pressão atmosférica, a densidade do solvente de extração é preferivelmente maior, o limite superior sendo apenas estabelecido pelos solventes disponíveis. Uma densidade apropriada a 25°C e pressão atmosférica pode, por exemplo, ser de pelo menos
10 cerca de 950 kg/m³, por exemplo, de cerca de 950 a cerca de 1.800 kg/m³ ou de cerca de 1.050 a cerca de 1.300 kg/m³.

A fim de facilitar a recuperação do peróxido de hidrogênio, a parte não-aquosa do solvente de extração preferivelmente possui uma volatilidade baixa. Assim, a pressão do vapor a 50°C está preferivelmente abaixo
15 de 10 kPa, mais preferivelmente abaixo de 1 kPa.

O solvente de extração preferivelmente compreende menos de cerca de 20, mais preferivelmente menos de cerca de 10% em peso de água e mesmo pode compreender menos de cerca de 5% em peso de água ou
20 ser substancialmente isento de água.

Em uma concretização, o solvente de extração compreende preferivelmente um sal pelo menos parcialmente orgânico, compreendendo pelo menos um tipo de cátion orgânico e/ou ânion orgânico. Nessa concretização, o teor do sal pelo menos parcialmente orgânico no solvente de extração é
25 preferivelmente de cerca de 20 a 100% em peso, mais preferivelmente de cerca de 50 a 100% em peso ou de cerca de 80 a 100% em peso.

Em outra concretização, o solvente de extração compreende preferivelmente um sal inorgânico de alta solubilidade, exemplo do mesmo incluindo CsSO₄, KNO₃ e CsBF₄. Nessa concretização, o teor de sal inorgânico no solvente de extração é preferivelmente de cerca de 50 a cerca de
30 100% em peso, mais preferivelmente de cerca de 70 a 95% em peso ou cerca de 80 a 95% em peso.

Ainda em outra concretização, o solvente de extração compreende preferivelmente uma estrutura dendrímica, possuindo uma estrutura regular ou irregular e sendo tanto um dendrímero no qual ramificações bem-definidas radiam de um núcleo central se tornando mais ramificadas conforme elas se estendem para a periferia, ou um polímero hiper-ramificado que não emana de um núcleo central. Os blocos de construção, especificamente os grupos terminais são preferivelmente selecionados tal que a estrutura dendrímica se torna solúvel em água ou outro co-solvente neutro ou carregado com miscibilidade limitada com a solução de alimentação orgânica. Exemplos de blocos de construção incluem poliglicerol, poliesteramida, poliéster esterificado, poliamidoamina, poli(éster alquil arila) e grupos terminais hidrófilos -OH ou amina terciária. Outros exemplos incluem estruturas iônicas, tais como, estrutura de fosforamidotioato contendo um contra-íon apropriado, tal como, sulfato, metilsulfato. Nessa concretização, o ter de estruturas dendrímicas no solvente de extração é preferivelmente de cerca de 50 a 100% em peso, mais preferivelmente de cerca de 80 a cerca de 95% em peso.

O solvente de extração pode também compreender uma mistura de um ou mais dos sais parcialmente orgânicos, sais totalmente inorgânicos e estrutura dendrímica.

O solvente de extração pode compreender adicionalmente um ou mais co-solventes neutros com um fator de distribuição superior definido como a razão de concentração no solvente de extração para a concentração na solução de alimentação orgânica. O fator de distribuição seria preferivelmente superior a cerca de 5, mais preferivelmente superior a cerca de 10, mais preferivelmente superior a cerca de 20. Exemplos de tais co-solventes neutros incluem água e álcoois inferiores, tais como, metanol, etanol e diálcoois como etileno glicol dos quais a água é a preferida. Se incluído, o teor de co-solvente neutro seria apropriadamente de 0 a cerca de 30% em peso, preferivelmente de 0 a cerca de 20% em peso, mais preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 10% em peso.

Um sal pelo menos parcialmente orgânico no solvente de extra-

- ção pode ser selecionado do grupo de sais referidos como líquidos iônicos, uma classe diversa de líquidos consistindo substancialmente em íons e possuindo pressão de vapor desprezível à temperatura ambiente. Um líquido iônico pode ser simples e conter um tipo simples de ânions e um tipo simples de cátions ou pode ser complexo e conter uma mistura de ânions diferentes e/ou cátions diferentes. Alguns líquidos iônicos possuem um ponto de fusão inferior próximo ou abaixo da temperatura ambiente e são freqüentemente referidos como líquidos iônicos de temperatura ambiente. Tais líquidos iônicos geralmente permanecem líquidos em uma faixa de temperatura ampla.
- Um sal pelo menos parcialmente orgânico no solvente de extração pode também ser selecionado de sais que sozinhos não são classificados como líquidos iônicos, porém possuem propriedades apropriadas quando presentes em conjunto com um co-solvente neutro, tal como água.

- Um solvente de extração com propriedades físicas apropriadas pode compreender um ou uma mistura de dois ou mais sais pelo menos parcialmente orgânicos, opcionalmente em combinação com co-solventes neutros. Esse pode compreender ânions e cátions que sozinhos não podem formar sais com propriedades adequadas.

- O sal pelo menos parcialmente orgânico no solvente de extração pode ser formado de várias combinações de cátions e ânions, entre as quais, pelo menos um tipo de íon é orgânico. Os íons são preferível, porém não necessariamente monovalentes. Exemplos de cátions incluem 1-alkil-3-metil imidazólio, tais como, 1-butil-3-metil imidazólio [BMIM] ou 1-etil-3-metil imidazólio (EMIM), 1,2,3-trimetil imidazólio, 1-metil imidazólio, N-alkil-piridínio, N-butil piridínio [BPY], pirrolidínio, guanidínio, alkil guanidínio, isourônio, tetrametil isotiourônio, PR_4^+ , SR_3^+ , NR_4^+ , tais como, tetrametilamônio, colínio ou cocomônio e misturas dos mesmos, R preferivelmente sendo independentemente um do outro, opcionalmente alkila substituída, alqueni-la ou arila ou hidrogênio. Outros exemplos incluem quinonas substituídas aqui indicadas como $[Q-NR_3^+]$ e $[Q-PR_3^+]$, onde Q representa uma quinona, tal como, antraquinona, naftoquinona ou benzoquinonas e R sendo como acima. Exemplos de ânions incluem hexafluorofosfato [HFP], tetrafluorborato

[TFB], fluorsulfonato, hexafluorantimonato, hexafluorarsenato, cloroalumina-
to, bromoaluminato, bis(trifluormetilsulfonil)imida, tris(trifluormetilssulfonil)me-
tida, tricianometida, dicianamida, nonafluorbutanossulfonato, trifluormetano
sulfonato, 2,2,2-trifluoretanossulfonato, nitrato, sulfato, sulfato de hidrogênio,
5 fosfato, RPO_4^{2-} , R_2PO_4^+ , R_2PO_2^- (por exemplo um dialquilfosfinato), perclora-
to, acetato, alquilsulfonato, bis(2-etilexil)sódio sulfossuccinato, dietilenoglicol
monometiletersulfato, alquiloligoetersulfato, pivalato, tetraalquilborato, propi-
onato, succinato, sacarinato, glicolato, estearato, lactato, malato, tartrato,
citrato, ascorbato, glutamato, benzoato, salicilato, metanossulfonato, tolu-
10 nossulfonato e misturas dos mesmos, R preferivelmente sendo como acima.
Outros exemplos incluem quinonas substituídas aqui indicadas como $[\text{Q}-(\text{O})-\text{SO}_3^-]$ e $[\text{Q}-(\text{O})-\text{PO}_3\text{R}^-]$, onde Q representa uma quinona, tal como, antraqui-
nona, naftoquinona ou benzoquinonas, (O) indica um oxigênio opcional (por
exemplo, sulfato/sulfonato e fosfato/fosfonato) e R sendo como acima.

15 O sal pelo menos parcialmente orgânico pode também ser for-
mado de cátions inorgânicos, tais como, metais alcalinos, tais como, Na, K,
Rb, Cs em combinação com ânions orgânicos, tais como, formiato, acetato,
propionato, salicilato. Combinações específicas sendo acetato de cézio, for-
miato de cézio e salicilato de cézio.

20 No caso de qualquer cátion ou ânion compreender um ou mais
grupos alquila, alquenila ou arila substituída, é preferidos que esses grupos
independente um do outro, tenham de 1 a 12 átomos de carbono, mais pre-
ferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono. Se mais de um tal grupo estiver
presente, os mesmos serão preferivelmente de comprimento de cadeia mis-
25 to. Grupos alquila, alquenila e arila podem também ser substituídos, por e-
xemplo, com um ou mais grupos hidroxila.

Exemplos de sais úteis na presente invenção incluem qualquer
combinação dos cátions que se seguem: [1,3-dialquil imidazólio], tal como
[1-etil-3-metil imidazólio], [1-butil-3-metil-imidazólio], [1,3-dietil-imidazólio] ou
30 [1,3-dimetil-imidazólio], [1-monoalquil imidazólio] tal como [1-metil imidazó-
lio], [1,2,3-trialquil-imidazólio], tal como [1,2,3-metil-imidazólio] ou [1-butil-2-
etil-3-metil-imidazólio], [trialquilamônio], [tetraalquilamônio], tal como, [colí-

nio] ou [tris-(2-hidroxietil)-metil-amônio], [trialquilfosfônio], [tetraalquilfosfônio]
 tal como [triisobutil-metil-fosfônio], [tetraalquil isotiourônio], tal como [tetra-
 metil isotiourônio], [alquilpiridínio], tal como, [N-butil piridínio], [dialquilpiridí-
 nio], tal como [N-butil-3-metil-piridínio], [dialquilpirrolidínio] tal como [1-butil-1-
 5 metil-pirrolidínio], [Pentaalquil-guanidínio] tal como [N"-etil-N,N,N',N'-tetrame-
 til-guanidínio], [Pentaalquil-isourônio] tal como [O-Etil-N,N,N',N'-tetrametil-
 isourônio] ou [O-Metil-N,N,N',N'-tetrametil-isourônio], [tetraalquil-isourônio]
 tal como [tetrametil-isourônio] $[Q-NR_3^+]$ e $[Q-PR_3^+]$, em combinação com
 qualquer um dos seguintes ânions: [sulfato],[sulfato de hidrogênio], [fosfato],
 10 [sulfato de alquila], tal como [metil sulfato] ou [etil sulfato], [sulfonato de al-
 quila], tal como [metanossulfonato] ou [trifluormetano sulfonato] [fosfato de
 dialquila], tal como, [dietilfosfato], [fosfonato de alquila], [sacarinato], [aces-
 sulfamato], [tetrafluorborato], [tosilato], [acetato], [trifluoracetato], [tiociana-
 to][dicianamida] $[Q-(O)-SO_3^-]$ e $[Q-(O)-PO_3R^-]$, onde Q, (O) e R são definidos
 15 como acima.

Combinações específicas de grupos incluem [1,3-dialquil imida-
 zólio] [sulfonato de alquila], tal como, qualquer um de [1-butil-3-metil-
 imidazólio][trifluormetanossulfonato], [1-etil-3-metil-imidazólio][metanossulfo-
 nato], [1,3-dialquil imidazólio] [sulfato de alquila] tal como [1-butil-3-metil-
 20 imidazólio][metilsulfato] ou [1-etil-3-metil-imidazólio][metilsulfato], [1,3-dialquil
 imidazólio] [tetrafluorborato] tal como [1-butil-3-metil-imidazólio][tetrafluorbo-
 rato] ou [1-etil-3-metil-imidazólio][tetrafluorborato], [tetraalquil amônio][alquil-
 sulfonato] tal como qualquer um de [metil, tri-etil amônio], N,N,N-(metil, die-
 til)][metilsulfonato].

25 Outras combinações específicas incluem qualquer uma dentre
 [1-metil imidazólio][sulfato de hidrogênio]; [colina][sacarinato]; 2,4,4-
 trimetilpentil fosfinato] [tetrabutilamônio][metanossulfonato][1-etil-3-metil imi-
 dazólio], [tripentil sulfônio][dipentil, benzil amônio], [N-propil-piridínio][saca-
 rinato], [tris-(2-hidroxietil)-metil-amônio][metilsulfato], [colínio] [salicilato], [me-
 30 til-imidazólio][sulfato de hidrogênio], [1-butil-3-metil-imidazólio][tiocianato], [1-
 etil-3-metil-imidazólio] [tiocianato], [1-etil-3-metil-imidazólio][etilsulfato], [1-bu-
 til-3-metil-imidazólio-2-(2-metóxi)][etilsulfato], [1-etil-3-metil-imidazólio-2-(2-

metóxi)][etilsulfato], [1-etil-3-metil-imidazólio][bis(pentafluoretil)fosfinato], [1-etil-3-metil-imidazólio][etilsulfato], [1-etil-3-metil-imidazólio][dietilfosfato], [1-etil-3-metil-imidazólio][dicianamida], [1-butil-3-metil-imidazólio][dicianamida], [N-butilpiridínio][tetrafluorborato], [1-etil-3-metil-imidazólio][tetrafluorborato],

5 [colínio][sacarinato], [colínio][acessulfamato], [triisobutil-metil-fosfônio][tosilato], [O-metil-N,N,N',N'-tetrametilisourônio][trifluormetanossulfonato], [O-etil-N,N,N',N'-tetrametilisourônio][trifluormetanossulfonato], [N"-etil-N,N,N',N'-tetrametilguanidínio][trifluormetanossulfonato], [1-butil-1-metilpirrolidínio][trifluormetanossulfonato], [N-butil-3-metilpiridínio][metilsulfato] [N-butilpiridínio][tetrafluorborato], [1-butil-2,3-dimetil-imidazólio][tetrafluorborato], [metil-imidazólio][sulfato hidrogenado], [1-etil-3-metil-imidazólio][tosilato], [1-etil-3-metil-imidazólio][tiocianato][1-butil-3-metil-imidazólio][dicianamida].

10

Foi verificado que alguns sais que são eficientes incluem sulfato de 1-metilimidazólio hidrogênio, sulfonato de tetrametil isotiourônio trifluor metano, sacarinato de colina e misturas dos mesmos.

15 Além daqueles mencionados acima, também outros tipos disponíveis comercialmente ou de outra forma líquidos iônicos ou sais conhecidos possuindo tais propriedades em combinação com um co-solvente neutro podem ser empregados.

20 O solvente de extração também pode incluir componentes adicionais, tais como, estabilizadores peróxido de hidrogênio, emulsionantes, inibidores de corrosão, agentes antiespumantes, tampões, redutores de viscosidade, etc. Exemplos de estabilizadores de peróxido de hidrogênio incluem aqueles geralmente usados, tais como, ácido fosfórico, agentes complexantes à base de ácido fosfônico, colóides protetores como estanoato de metal alcalino e limpadores de radical como ácidos piridina carboxílicos. Exemplos de agentes complexantes à base de ácido fosfônico incluem ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfônico, ácido 1-aminoetano-1,1-difosfônico, amino-tri(ácido metilenofosfônico), tetraetilenodiamina (ácido metilenofosfônico), tetrahexametilenodiamina (ácido metilenofosfônico), pentadietilenotriamina (ácido metilenofosfônico), hexadietilenotriamina (ácido metilenofosfônico), ácidos 1-aminoalcano-1,1-difosfônicos (tais como, ácido morfolinometano

25

30

difosfônico, ácido N,N-dimetil aminodimetil difosfônico, ácido aminometil difosfônico), produtos de reação e sais dos mesmos, preferivelmente sais de sódio. Para estabilidade ótima o pH é preferivelmente de cerca de -1 a cerca de 10, mais preferivelmente de cerca de -1 a cerca de 7, mais preferivelmente de cerca de 0 a cerca de 5.

A extração líquido-líquido de peróxido de hidrogênio da solução de alimentação orgânica pode ser realizada por qualquer método empregando qualquer equipamento apropriado para isto, que seja conhecido na técnica. Exemplos incluem vários tipos de colunas de extração, misturador-sedimentador, centrífugas ou extratores especiais. As colunas incluem, por exemplo, colunas embaladas aleatórias ou estruturadas, colunas de placa de chicana, placa de crivo ou colunas de bandeja, colunas embaladas pulsadas ou de placa perfurada, colunas de extração Karr (placa alternada), colunas RDC (contactador de disco giratório), colunas Oldshue Rushton, colunas Scheiber), colunas Kuhni e colunas Greasser (balde para coleta de chuva). Outros tipos de equipamento de extração incluem sedimentadores misturadores combinados, sedimentadores misturadores com bomba, sedimentadores misturadores Lurgi, extratores centrífugos Podbielniak, extratores centrífugos Alfa laval, extratores Westfalia, hidrociclones, extratores Eries Rotabel, extratores não dispersivos, extratores de fibra oca e extratores com partículas MPP(polímero macroporoso) impregnadas.

O extrato contendo peróxido de hidrogênio pode ser usado como tal. Exemplos de tal uso incluem epoxidação de alcenos, tais como, propeno para produção de óxido de propeno, preparação de perácidos, tais como, ácido peracético ou preparação de sais peróxi, tais como, percarbonato de sódio.

Contudo, o processo pode compreender também uma etapa de recuperação de peróxido de hidrogênio do extrato para obter, por exemplo, uma solução aquosa ou não-aquosa de peróxido de hidrogênio, um gás substancialmente seco de peróxido de hidrogênio e opcionalmente um ou mais gases inertes ou partículas sólidas nas quais peróxido de hidrogênio é absorvido. A recuperação pode ser realizada por várias operações unitárias

padrão, tais como, evaporação, extração, absorção ou tecnologias à base de membrana. Após a recuperação de peróxido de hidrogênio, o solvente de extração restante pode ser reciclado para a etapa de extração de líquido-líquido, com uma purificação intermediária de modo a evitar acúmulo de impurezas originárias da solução de alimentação orgânica, tais como, produtos de degradação formados em uma solução de trabalho de um processo de auto-oxidação ou íons de metal. Exemplos de tratamentos de purificação incluem troca de ânion e/ou cátion, lavagem com solventes, tais como, álcoois mais altos, evaporação/purga em temperaturas altas, preferivelmente acima de 100°C, tratamento com ácidos ou cáusticos e cristalização.

Recuperação de peróxido de hidrogênio por evaporação pode ser efetuada por purga com qualquer gás inerte, tal como, com oxigênio, ar, nitrogênio ou gases residuais do estágio de oxidação em um processo de auto-oxidação, opcionalmente após remoção dos vapores de solvente usando, por exemplo, absorção sobre carbono ativado. A recuperação do peróxido de hidrogênio por evaporação pode também ser efetuada por destilação em pressão atmosférica ou subatmosférica, por exemplo, uma pressão de cerca de 0,1 a cerca de 100 kPa, preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 30 kPa e preferivelmente a uma temperatura abaixo de 100°C ou abaixo de 80°C. Devido à baixa volatilidade dos sais ou polímeros hiper-ramificados, preferivelmente constituindo a parte principal do solvente de extração, peróxido de hidrogênio de alta pureza pode ser evaporado com consumo de energia relativamente baixo, opcionalmente em conjunto com água presente no solvente de extração. Se necessário, água extra pode ser adicionada para diluir o peróxido de hidrogênio a uma concentração segura, geralmente de cerca de 20 a cerca de 75% em peso.

Exemplos de tecnologias à base de membrana para recuperação de peróxido de hidrogênio incluem extração de membrana, pervaporação e nanofiltração.

A invenção pode ser aplicada a todos os processos para a produção de peróxido de hidrogênio nos quais uma solução orgânica de peróxido de hidrogênio é obtida, tal como, processos de auto-oxidação, síntese

direta do hidrogênio e oxigênio em um meio de reação orgânico ou processos eletroquímicos, envolvendo opcionalmente redução eletroquímica de um mediador seguido por oxidação do mesmo para obter peróxido de hidrogênio. A solução de alimentação orgânica remanescente obtida após a extração líquido-líquido, isto é, o refinato, pode ser na maioria dos casos reciclada para as etapas de processo nas quais o peróxido de hidrogênio realmente é formado.

A invenção é especificamente vantajosa em um processo de auto-oxidação de quinona para a produção de peróxido de hidrogênio. Assim, um aspecto adicional da invenção refere-se a um processo para a produção de peróxido de hidrogênio compreendendo as etapas de hidrogenação das quinonas em uma solução de trabalho, oxidação das quinonas hidrogenadas na solução de trabalho para obter peróxido de hidrogênio e extração e opcionalmente recuperação do peróxido de hidrogênio da solução de trabalho, a extração e a recuperação opcional sendo realizadas conforme descrito acima, com a solução de trabalho constituindo a solução de alimentação orgânica contendo peróxido de hidrogênio.

A solução de trabalho a ser hidrogenada em tal processo compreende um ou mais tipos de quinonas, exemplos dos mesmos incluem moléculas contendo uma fração (benzo)quinona (formas orto- ou para-) das quais as antraquinonas, tetraidro antraquinonas, naftoquinonas, benzoquinonas e derivados das mesmas são preferidos. As antraquinonas, naftoquinonas e benzoquinonas são preferivelmente substituídas, por exemplo, substituídas com alquila, como 2-alquil-9,10-antraquinonas ou 2-alquil-1,4-naftoquinonas. Exemplos específicos incluem 2-etil-9,10-antraquinona, 2-*t*-butil-9,10-antraquinona, 2-hexenil-9,10-antraquinona, misturas eutéticas de alquil-9,10-antraquinonas, misturas de 2-amil-9,10-antraquinonas, todas possuindo alta estabilidade. Exemplos específicos de naftoquinonas substituídas com alquila incluem 2-metil-1,4-naftoquinona, 2-etil-1,4-naftoquinona, 2-propil-1,4-naftoquinona, 2-*t*-butil-1,4-naftoquinona, 2-*t*-amil-1,4-naftoquinona, 2-iso-amil-1,4-naftoquinona, 2,3-dimetil-1,4-naftoquinona.

No caso de uma quinona ser substituída e compreender um ou

mais grupos alquila, alquenila ou arila opcionalmente substituídos é preferível que esses grupos independentemente um do outro tenham de 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 8 átomos de carbono. Se mais de um de tais grupos estiver presente, eles são preferivelmente de comprimento de cadeia misto.

No caso de naftoquinonas ou antraquinonas serem usadas, a solução de trabalho geralmente compreende as quinonas correspondentes com os anéis laterais parcialmente hidrogenados, tais como, 1,2,3,4-tetraidro antraquinona, 5,6,7,8-tetraidro-2-etil-antraquinona ou 5,6,7,8-tetraidronaftoquinona.

A quantidade total de quinonas na solução de trabalho a ser hidrogenada é preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 30%, mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 20%.

A solução de trabalho compreende, preferivelmente, uma mistura de um ou mais solventes de quinona e um ou mais solventes de hidroquinona. Os solventes de quinona apropriados podem incluir hidrocarbonetos alifáticos ou naftênicos, por exemplo, benzeno, benzenos alquilados ou polialquilados, tais como, *t*-butilbenzeno ou trimetil benzeno, tolueno ou naftaleno alquilado, tal como, *t*-butiltolueno ou metilnaftaleno. Solventes de hidroquinona apropriados podem incluir fosfatos de alquila (por exemplo, trioctil fosfato), fosfonatos de alquila, éster alquil ciclohexanol, *N,N*-dialquil carbonamidas, tetraalquil uréias (por exemplo, tetrabutyl uréia), *N*-alquil-2-pirrolidonas e álcoois de ebulição alta, preferivelmente com 8-9 átomos de carbono (por exemplo, diisobutil carbinol). Exemplos de solventes hidroquinona preferidos incluem fosfatos de alquila, tetraalquil uréias, derivados de uréia cíclica e caprolactamas substituídas com alquila.

A hidrogenação das quinonas é normalmente realizada com contato da solução de trabalho com gás hidrogênio, na presença de um catalisador a uma temperatura apropriada, por exemplo, de cerca de 0 a cerca de 100°C, preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 85°C e a uma pressão apropriada, por exemplo, uma pressão absoluta de cerca de 100 a cerca de 1.500 kPa, preferivelmente de cerca de 200 a cerca de 600 kPa. O grau de

hidrogenação (como moles de hidroquinona por m³ de solução de trabalho) é preferivelmente de cerca de 250 a cerca de 800, mais preferivelmente de cerca de 350 a cerca de 600.

5 O catalisador ativo pode ser, por exemplo, um metal selecionado de qualquer um dentre níquel, paládio, platina, ródio, rutênio, ouro, prata ou misturas dos mesmos. Metais preferidos são paládio, platina e ouro dos quais o paládio ou misturas compreendendo pelo menos 50% em peso de paládio são especificamente preferidos. O catalisador ativo pode estar na forma livre, por exemplo, negro de paládio suspenso na solução de trabalho
10 ou ser depositado sobre um suporte sólido, tal como partículas usadas na forma de uma pasta, um leito fixo ou um suporte monolítico, por exemplo, conforme descrito nas Patentes US números 4552748 e 5063043. Materiais de suporte preferidos são selecionados de sílica ou óxido de alumínio.

A oxidação das quinonas hidrogenadas para obtenção de peróxido de hidrogênio pode ser realizada de qualquer modo convencional, conforme descrito na literatura, tal como, contato da solução de trabalho com oxigênio gasoso ou gás contendo oxigênio, tal como, ar que pode ou não ser enriquecido com oxigênio. O contato pode ser efetuado em qualquer tipo de recipiente ou coluna com fluxo a favor da corrente ou de contracorrente. A
20 oxidação resulta em uma solução de trabalho compreendendo peróxido de hidrogênio dissolvido, preferivelmente em uma quantidade de cerca de 8 a cerca de 27 kg/m³, mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 20 kg/m³. Essa solução de trabalho constitui a solução de alimentação orgânica contendo peróxido hidrogenado na etapa de extração de líquido-líquido que se segue que é realizada conforme descrito anteriormente. O refinato pode então ser reciclado para a etapa de hidrogenação como convencional nos processos de auto-oxidação.
25

Em uma concretização específica, a oxidação e extração podem ser realizadas no mesmo recipiente ou coluna.

30 Outras etapas no processo total de produção de peróxido de hidrogênio, tais como, regenerações da solução de trabalho, etc. podem ser realizadas da maneira convencional, conforme descrito na literatura.

A presente invenção envolve inúmeras vantagens se comparada aos processos convencionais nos quais peróxido de hidrogênio é extraído com água. Especificamente, é possível produzir peróxido de hidrogênio de alta pureza sem pós-tratamentos de consumo e energia extensivos. Adicionalmente, o emprego de um solvente de extração de alta densidade permite o uso de uma solução de trabalho de densidade mais alta, por exemplo, possuindo quantidade maior de quinonas. Além disso, o emprego de um solvente de extração com uma taxa de distribuição favorável para peróxido de hidrogênio permite extração em uma taxa de solvente para alimentação baixa.

A invenção será descrita adicionalmente através dos exemplos que se seguem que, contudo, não devem ser interpretados como limitando o escopo da mesma. A menos que de outra forma declarado, todas as partes e porcentagens refere-se às partes e porcentagens em peso.

Exemplo 1 (preparação de sacarinato de colina):

1.080 g de hidrato sacarinato de sódio (99%, por exemplo, Acros) foram misturados com 732 g de cloreto de colina sólido (99%, por exemplo, Acros) empregando 6 litros de acetona como o solvente. Após 8 horas de agitação, deixando que a reação de troca de íons se realize, a suspensão formada foi filtrada. O filtrado foi submetido à evaporação em um Rotavap a uma temperatura de cerca de 60°C e uma pressão mínima de cerca de 4KPa (40 mbar) até nenhuma evaporação adicional do solvente ser observada. O produto remanescente era um líquido confirmado por análise de composição química elementar (concentração de cloreto, sódio e enxofre) como sendo sacarinato de colina. O teor residual foi determinado como sendo de 5% em peso.

Exemplo 2 (teste de razão de distribuição):

Para avaliar a adequabilidade para uso na extração a partir de um solvente orgânico não-polar, as propriedades hidrófilas de um líquido iônico foram quantificadas por medição da razão de distribuição de equilíbrio entre água e 1-octanol, definidas como a razão de concentração de líquido iônico (em g/L) em água para um em 1-octanol.

1,8 g de sulfato de 1-metilimidazólio hidrogenado (por exemplo,

Fluka, pureza >95%) foi dissolvido em 23 g de água. A solução aquosa foi misturada com 25 g de 1-octanol (por exemplo, Fluka, ~98%) à temperatura ambiente, agitada por 8 horas e deixada sedimentar por 20 horas em um recipiente fechado. As amostras de ambas as camadas de líquido formadas foram retiradas e analisadas. A concentração de líquido iônico foi determinada por medição da concentração de enxofre nas amostras. A razão de distribuição de sulfato de 1-metilimidazólio hidrogenado entre água e 1-octanol foi determinada como sendo 1.10^3 .

1,8 g de sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio trifluormetano líquido iônico (por exemplo Merck) foi dissolvido em 23 g de água. Aquela solução aquosa foi misturada com 23 g de 1-octanol à temperatura ambiente. A mistura foi tratada, amostrada, exemplificada e a concentração de líquido iônico medida conforme já descrito acima. A razão de distribuição de 1-etil-3-metilimidazólio trifluormetanossulfonato entre água e 1-octanol foi encontrada como sendo de 5.10^1 .

Exemplo 3 (Extração de peróxido de hidrogênio a partir de xileno/octanol):

Uma solução de alimentação orgânica contendo 3 g/L de peróxido de hidrogênio foi preparada por mistura de o-xileno (por exemplo, Fluka, pureza > 99%) e 1-octanol na razão em peso de 5:1, com uma solução aquosa a 30% em peso de peróxido de hidrogênio (por exemplo, Fluka) em uma razão em peso de 10:1 e separação das fases orgânica e aquosa. A extração líquido-líquido do peróxido de hidrogênio da solução de alimentação orgânica em líquido iônico de sulfato de 1-metilimidazólio hidrogenado (densidade de $1,48 \text{ kg/m}^3$) como solvente de extração foi realizada por mistura da solução de alimentação orgânica e solvente de extração em razão em peso de 1:1. A mistura foi agitada rigorosamente por duas horas e asentada por pelo menos cinco horas para garantir que o equilíbrio fosse alcançado entre uma fase inferior do extrato (com base no líquido iônico) e uma fase superior do refinato (solução de alimentação orgânica remanescente). A concentração de peróxido de hidrogênio em ambas as fases foi determinada por titulação com um permanganato de potássio. O mesmo procedimento foi realizado com sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio trifluor-

metano (densidade de 1,39 kg/m) e com sacarinato de colina contendo água a 5% em peso (densidade de 1,26 kg/m³), respectivamente, como solventes de extração. Os resultados, incluindo as razões de distribuição de peróxido de hidrogênio entre o extrato e o refinado são mostrados na tabela a seguir:

Solvente de extração	Temperatura	H ₂ O ₂ no refinato (g/L)	H ₂ O ₂ no extrato (g/L)	Razão de distribuição de H ₂ O ₂
Sulfato de 1-metilimidazólio hidrogenado	Temp. ambiente	3,0.10 ⁻²	2,9	97
Sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio trifluormetano	Temp. ambiente	3,9.10 ⁻²	3,4	87
Sacarinato de colina (contendo 5% em peso de água)	50°C	2,8.10 ⁻²	3,0	105

Exemplo 4 (Extração de peróxido de hidrogênio de uma solução de trabalho):

O mesmo procedimento, conforme descrito no Exemplo 3, foi aplicado, porém ao invés de uma mistura de o-xileno/1-octanol a solução de alimentação orgânica consistiu em uma mistura de múltiplos componentes de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos usada como solução de trabalho em um processo de auto-oxidação de antraquinona e compreendendo uma mistura de antraquinonas de etila e amila e as tetraidroalquilantraquinonas correspondentes e uma mistura de alquilbenzenos C₉-C₁₁ e tetrabutyluréia como componentes principais. A concentração de peróxido de hidrogênio nas soluções de alimentação variou de batelada para batelada e estava entre 6 e 9 g/L. A extração de peróxido de hidrogênio das soluções de alimentação orgânicas em sulfato de 1-metilimidazólio hidrogenado, sacarinato de colina, sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio trifluormetano e sulfonato de tetrabutyl isotiourônio trifluormetano (densidade 1,34 kg/m³) (por exemplo, Merck) foi realizada a 50°C da mesma forma conforme descrito no Exemplo 1. A perda do solvente de extração foi medida por determinação da concentração do mesmo no refinato. Os resultados são mostrados na tabela que se segue.

Solvente de extração	H ₂ O ₂ na alimentação (g/L)	H ₂ O ₂ no refinato (g/L)	H ₂ O ₂ no extrato (g/L)	Razão de distribuição de H ₂ O ₂	Solvente de extração no refinato (% em peso)
Sulfato de 1-metilimidazólio hidrogenado	6,3	$2,7 \cdot 10^{-1}$	9,7	36	0,4
Sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio trifluormetano	5,7	$3,7 \cdot 10^{-1}$	9,8	27	0,1
Sulfonato de tetrametil isotiourônio trifluormetano	7,9	$2,2 \cdot 10^{-1}$	7,7	35	0,04
Sacarinato de colina (inc. 5% em pe- so de água)	5,7	$1,8 \cdot 10^{-1}$	7,2	40	0,03

Exemplo 5 (Comparativo, extração com água):

O procedimento do Exemplo 3 foi repetido, porém com água como solvente de extração (à temperatura ambiente). As concentrações de equilíbrio de peróxido de hidrogênio foram determinadas para 2,9 g/L no extrato e 0,029 g/L no refinado, fornecendo uma razão de distribuição de 99.

Exemplo 6 (Comparativo, extração com água):

O procedimento do Exemplo 4 foi repetido, porém com água como solvente de extração. A concentração de peróxido de hidrogênio na solução de alimentação orgânica foi de 6,5 g/L, enquanto as concentrações de equilíbrio de peróxido de hidrogênio foram determinadas para 6,3 g/L no extrato e 0,33 g/L no refinado, fornecendo uma razão de distribuição de 19.

Exemplo 7 (Recuperação de peróxido de hidrogênio):

Para verificar a possibilidade de recuperação de peróxido de hidrogênio por evaporação, uma solução de sacarinato de colina contendo 20% em peso foi equilibrada com uma solução de trabalho conforme especificado no Exemplo 4, para fornecer um teor de peróxido de hidrogênio no extrato de 6,35 g/L. Por questões de segurança, esse extrato foi diluído com água para um teor de água de 50% em peso e foi então alimentado a um evaporador giratório operado a 8,5-9 kPa e 55-62°C. A parte evaporada do extrato foi condensada e coletada e após 50 minutos o condensado continha 47% do peróxido de hidrogênio inicialmente presente no extrato.

O mesmo procedimento foi repetido com sulfato de 1-metilimidazólio hydrogenado contendo 5% em peso de água para fornecer o teor de peróxido de hidrogênio no extrato de 3,1 g/L. Após 60 minutos de operação do evaporador giratório, o condensado continha 97% do peróxido inicialmente presente no extrato, indicando recuperação substancialmente completa.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa de extração de líquido-líquido, a etapa de extração compreendendo contato de uma solução de alimentação orgânica contendo peróxido de hidrogênio com um solvente de extração compreendendo menos de cerca de 30% em peso de água para obter extração de peróxido de hidrogênio em relação ao dito solvente de extração e obtendo um extrato contendo peróxido de hidrogênio.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, onde a densidade do solvente de extração é de cerca de 950 a cerca de 1.800 kg/cm³.
3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-2, onde $\log K_{ow}$ a 25°C e pressão atmosférica para a parte não-aquosa do solvente de extração estando abaixo de 0.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, onde a pressão de vapor da parte não-aquosa do solvente de extração a 50°C está abaixo de cerca de 10 kPa.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, onde o solvente de extração compreende um sal pelo menos parcialmente orgânico compreendendo pelo menos um tipo de cátion orgânico e/ou ânion orgânico.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, onde o teor do sal pelo menos parcialmente orgânico no solvente de extração é de cerca de 50% em peso a 100% em peso.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-6, onde o sal pelo menos parcialmente orgânico compreende um cátion selecionado do grupo consistindo em 1-alkil-3-metil imidazólio, 1,2,3-trimetil imidazólio, 1-metil imidazólio, N-alkilpiridínio, N-butil piridínio, pirrolidínio, guanidínio, alkil guanidínio, isourônio, tetrametil isotiourônio, PR_4^+ , SR_3^+ , NR_4^+ e misturas dos mesmos, R sendo independentemente um do outro, opcionalmente substituído com alkila, alquenila ou arila ou hidrogênio.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 5-7, onde o sal pelo menos parcialmente orgânico compreende um ânion sele-

cionado do grupo consistindo em hexafluorofosfato, tetrafluorborato, fluorsul-
 fonato, hexafluorantimonato, hexafluorarsenato, cloroaluminato, bromoalu-
 minato, bis(trifluormetilsulfonil)imida, tris(trifluormetilsulfonil)metida, triciano-
 metida, dicianamida, nonafluorbutanossulfonato, trifluormetano sulfonato,
 5 2,2,2-trifluoretanossulfonato, nitrato, sulfato, sulfato de hidrogênio, fosfato,
 RPO_4^{2-} , R_2PO_4^+ , R_2PO_2^- , perclorato, acetato, alquilsulfonato, bis(2-etilexil)só-
 dio sulfossuccinato, dietilenoglicol monometiletersulfato, alquiloligoetersulfa-
 to, pivalato, tetraalquilborato, propionato, succinato, sacarinato, glicolato,
 estearato, lactato, malato, tartarato, citrato, ascorbato, glutamato, benzoato,
 10 salicilato, metanossulfonato, toluenossulfonato e misturas dos mesmos, R
 sendo independentemente um do outro, opcionalmente substituído com al-
 quila, alquenila ou arila ou hidrogênio.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7-
 8, onde o sal pelo menos parcialmente orgânico é selecionado do grupo
 15 consistindo em sulfato de 1-metilimidazólio hidrogenado, sulfonato de 1-etil-
 3-metilimidazólio trifluormetano, sulfonato de tetrametil isotiourônio trifluór
 metano, sacarinato de colina e misturas dos mesmos.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
 1-9, onde o solvente de extração compreende uma estrutura dendrímica.

20 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações
 1-10, onde o processo compreende adicionalmente uma etapa de recupera-
 ção do peróxido de hidrogênio do extrato.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, onde peróxido
 de hidrogênio é recuperado do extrato por evaporação.

25 13. Processo para produção de peróxido de hidrogênio compre-
 endendo as etapas de hidrogenação de quinonas em uma solução de traba-
 lho, oxidação de quinonas hidrogenadas na solução de trabalho para obten-
 ção de peróxido de hidrogênio e extração e recuperação opcional de peróxi-
 do de hidrogênio da dita solução de trabalho, a extração e recuperação op-
 30 cional sendo realizadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-
 12, com a solução de trabalho constituindo a solução de alimentação orgâni-
 ca contendo peróxido de hidrogênio.

RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**".

- 5 A invenção refere-se a um processo para produção de peróxido de hidrogênio compreendendo uma etapa de extração de líquido-líquido, a etapa de extração compreendendo contato da solução de alimentação orgânica contendo peróxido de hidrogênio com um solvente de extração compreendendo menos de 5 a cerca de 30% em peso de água para obter extração do peróxido de hidrogênio em relação ao solvente de extração e obtenção
- 10 de um extrato contendo peróxido de hidrogênio.