

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 141 158

②① N° d'enregistrement national : **22 11085**

⑤① Int Cl⁸ : **C 01 B 15/023 (2022.01)**

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé de production de peroxyde d'hydrogène.

②② Date de dépôt : 25.10.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.04.24 Bulletin 24/17.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 04.10.24 Bulletin 24/40.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA France Société anonyme*
— FR.

⑦② Inventeur(s) : *BABA-AHMED Abdelatif, ANDRE*
David et WENDLINGER Laurent.

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA France Société anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *Arkema France.*

FR 3 141 158 - B1



Description

Titre de l'invention : Procédé de production de peroxyde d'hydrogène

- [0001] La présente invention concerne un procédé de production de peroxyde d'hydrogène à partir d'une quinone mettant en œuvre, en tant que solvant organique, une lactone telle que décrite ci-après.
- [0002] L'invention est également relative à l'utilisation d'au moins un solvant organique, tel que défini ci-après, pour dissoudre une quinone, pour la production de peroxyde d'hydrogène.
- [0003] Le procédé le plus courant pour la production de peroxyde d'hydrogène est le procédé à l'antraquinone. Au cours d'un tel procédé, également appelé un procédé d'auto-oxydation (AO) cyclique, une quinone est dissoute dans un mélange de solvants organiques approprié, une solution dite de travail, et est hydrogénée pour former l'hydroquinone correspondante. L'hydroquinone est ensuite réoxydée en quinone avec de l'oxygène (généralement de l'air) avec formation simultanée de peroxyde d'hydrogène, qui peut alors être extrait avec de l'eau alors que la quinone est renvoyée avec la solution de travail à l'étape d'hydrogénation.
- [0004] Le procédé à l'antraquinone est largement décrit dans la littérature, par exemple dans Kirk-Othmer, « *Encyclopedia of Chemical Technology* », 49 Ed., 1993, Vol. 13, pp. 961-995.
- [0005] Afin que le procédé fonctionne correctement, il est nécessaire d'utiliser un mélange de solvants pour la solution de travail dans lequel à la fois les quinones et les hydroquinones sont solubles. Par conséquent, le mélange de solvants dans la solution de travail comprend généralement un ou plusieurs solvants pour quinones et un ou plusieurs solvants pour hydroquinones. Les quinones se dissolvent facilement dans les solvants aromatiques non polaires, tandis que les hydroquinones se dissolvent bien dans les solvants polaires.
- [0006] Pour les quinones, divers solvants aromatiques sont proposés dans la littérature tels que le benzène, le xylène (US 2 158 525), le triméthylbenzène (GB 747 190), le tétraméthylbenzène (WO 2001/098204) et les mélanges de benzènes polyalkylés (US 3 328 128, EP 3 342 750, FR 1 406 409).
- [0007] De plus, certains composés azotés sont également connus comme solvants pour les hydroquinones. Les utilisations d'amides d'acides carboxyliques (US 4 046 868), d'urées substituées (US 3 767 778), de pyrrolidones à substitution alkyle (US 4 394 369) et de caprolactames à substitution alkyle (EP 0 286 610) sont décrites dans la littérature.

- [0008] Néanmoins, les solvants aromatiques déjà proposés dans la littérature sont la plupart du temps inflammables et produisent des vapeurs explosives lorsqu'ils sont mélangés avec de l'oxygène ou de l'air (impliquant de graves risques d'incendie et d'explosion dans une usine commerciale à grande échelle).
- [0009] Par ailleurs, de tels solvants organiques présentent également le désavantage d'être synthétisés à partir de matières premières souvent coûteuses et/ou non respectueuses de l'environnement.
- [0010] Au vu de ce qui précède, il existe donc un réel besoin de mettre en œuvre un solvant approprié, notamment un solvant biosourcé et renouvelable, pour la production de peroxyde d'hydrogène, afin de réduire les coûts du procédé et d'améliorer ses performances en termes de sécurité et de productivité.
- [0011] En d'autres termes, l'un des buts de la présente invention est de notamment améliorer les performances d'un procédé de production de peroxyde d'hydrogène.
- [0012] La présente invention a donc notamment pour objet un procédé de production de peroxyde d'hydrogène comprenant au moins les deux étapes alternées de :
- hydrogénation d'une solution de travail en présence d'un ou plusieurs catalyseurs, ladite solution de travail comprenant au moins une quinone dissoute dans au moins un solvant organique, pour obtenir au moins une hydroquinone correspondante ; et
 - oxydation au moins de ladite hydroquinone ;
- [0013] ledit solvant organique étant une lactone répondant à la formule (I) suivante :
- [0014] [Chem.1]
- $$\text{C}_n\text{H}_{(2n-2)}\text{O} \quad (\text{I})$$
- [0015] dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 8.
- [0016] La présente invention permet ainsi d'atteindre les objectifs tels que décrits ci-avant grâce à l'utilisation d'un solvant de formule (I) ayant l'avantage d'être biosourcé et renouvelable et dont la mise en œuvre dans un procédé de production d'hydrogène conduit à améliorer ses performances, notamment en termes de sécurité et de rendement, tout en réduisant efficacement ses coûts.
- [0017] Ainsi le solvant organique de formule (I) permet d'améliorer la sécurité et la productivité d'une unité de production de peroxyde d'hydrogène.
- [0018] Le solvant organique présente en outre l'avantage de se séparer facilement de l'eau au cours de l'étape d'extraction du peroxyde d'hydrogène de la solution de travail.
- [0019] Le procédé selon l'invention peut conduire avantageusement à une solution de peroxyde d'hydrogène ayant une pureté élevée.
- [0020] En particulier, les hydroquinones présentent une solubilité accrue dans un tel solvant, ce qui permet de mettre en œuvre le procédé à une température plus basse, donc de

réduire les coûts liés à la production de peroxyde d'hydrogène et les risques liés à l'inflammabilité du solvant.

- [0021] De plus, à une solubilité accrue, les vitesses de réaction peuvent augmenter ce qui permet d'augmenter la productivité du procédé.
- [0022] La présente invention concerne en outre l'utilisation d'au moins un solvant organique pour dissoudre une quinone dans une solution de travail pour la production de peroxyde d'hydrogène, dans laquelle le solvant organique est une lactone répondant à la formule (I) telle que décrite précédemment.
- [0023] En particulier, l'invention porte sur l'utilisation d'au moins un solvant organique de formule (I) pour améliorer la solubilité d'une hydroquinone.
- [0024] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et de l'exemple qui suit.
- [0025] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».
- [0026] Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».
- [0027] En outre, l'expression « au moins » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « supérieur ou égal ».
- [0028] Enfin, de manière connue en soi, on désigne par composé ou groupe en C_n ou en C_n un composé ou un groupe contenant dans sa structure chimique n atomes de carbone.

Solution de travail

- [0029] Comme indiqué ci-avant, la solution de travail comprend au moins un solvant organique correspondant à une lactone de formule (I) :
- [0030] [Chem.2]
- $$\text{C}_n\text{H}_{(2n-2)}\text{O} \quad \text{(I)}$$
- [0031] dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 8
- [0032] Conformément à la présente invention, par « *lactone* », on entend une classe de composés ayant au moins une fonction ester dans un cycle.
- [0033] Selon une caractéristique générale préférée de l'invention, dans la formule (I), n varie de 8 à 14, de préférence de 9 à 13, encore plus préférentiellement de 10 à 13, en particulier de 10 à 12.
- [0034] Selon encore une caractéristique générale préférée de l'invention, le solvant organique est une lactone à cycle à 5 chaînons, substitué ou non (γ -lactone), ou 6 chaînons, substitué ou non (δ -lactone), ou 7 chaînons, substitué ou non (ϵ -lactone).
- [0035] De préférence, le solvant organique est une lactone à cycle à 5 chaînons, substitué ou non, ou une lactone à cycle à 6 chaînons, substitué ou non.

- [0036] A titre de substituants, on peut notamment citer les substituants choisis dans le groupe constitué par un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, en particulier le méthyle, l'éthyle, le butyle et l'heptyle, un groupement hydroxy, une amine, un atome d'halogène tel que l'atome de fluor, de chlore, de brome et d'iode, ou leurs combinaisons.
- [0037] Préférentiellement, lorsque le solvant organique est une lactone substituée alors le ou les substituants peu(ven)t être un ou plusieurs groupements alkyles, linéaires ou ramifiés, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence 1 à 8 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle ou décyle, et leurs combinaisons.
- [0038] De préférence, le solvant organique présente un point d'éclair supérieur ou égal à 60°C, ce qui permet avantageusement de limiter les risques d'incendie liés à l'inflammabilité du solvant.
- [0039] Plus préférentiellement, le solvant organique présente un point d'éclair supérieur ou égal à 62,5°C et encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 65°C.
- [0040] Le point d'éclair peut être déterminé par un appareil à vase clos selon la norme ASTM-D3278.
- [0041] De préférence, n varie de 8 à 14, de préférence de 10 à 12, et le solvant organique présente un point d'éclair supérieur ou égal à 60°C.
- [0042] Plus préférentiellement, n varie de 10 à 12 et le solvant organique présente un point d'éclair supérieur ou égal à 65°C.
- [0043] De préférence, le solvant organique a une pression de vapeur inférieure ou égale à 450 Pa mesurée à une température de 20°C, ce qui permet de maintenir les vapeurs dans les réacteurs tout le temps en dessous des limites explosives même lorsque la réaction est réalisée à des températures élevées.
- [0044] Plus préférentiellement, le solvant organique a une pression de vapeur inférieure ou égale à 400 Pa, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 350 Pa mesurée à une température de 20°C. Par exemple, le solvant de formule (I) peut avoir une pression de vapeur inférieure ou égale à 450 Pa, ou inférieure ou égale à 400 Pa, ou inférieure ou égale à 350 Pa, ou inférieure ou égale à 300 Pa, ou inférieure ou égale à 250 Pa, ou inférieure ou égale à 200 Pa, ou inférieure ou égale à 250 Pa, ou inférieure ou égale à 200 Pa, ou inférieure ou égale à 150 Pa, ou inférieure ou égale à 100 Pa, à 20°C.
- [0045] La pression de vapeur peut être déterminée par ébulliométrie selon la norme ASTM-E1719.
- [0046] De préférence, n varie de 8 à 14, de préférence de 10 à 14, et le solvant organique a une pression de vapeur inférieure ou égale à 450 Pa mesurée à une température de

20°C.

- [0047] Avantagement, le solvant organique a une solubilité dans l'eau inférieure ou égale à 2000 mg/kg à une température de 25°C.
- [0048] Une telle solubilité dans l'eau réduite pour le solvant organique permet de réduire la perte de solvant notamment lors de l'étape d'extraction du procédé (dans laquelle la solution de travail oxydée est traitée avec de l'eau pour extraire le peroxyde d'hydrogène). De plus, une telle solubilité dans l'eau réduite pour le solvant organique permet de fournir une solution de peroxyde d'hydrogène brute de pureté plus élevée.
- [0049] De préférence, le solvant organique est non soluble (ou essentiellement non soluble) dans l'eau, et a de préférence une solubilité inférieure ou égale à 1500 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1200 mg/kg, mesurée à une température de 25°C.
- [0050] La solubilité dans l'eau peut être déterminée par titrage coulométrique de Karl Fischer selon la norme ASTM-D6304.
- [0051] De préférence, n varie de 8 à 14, de préférence de 10 à 14, et le solvant organique a une solubilité inférieure ou égale à 1500 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1200 mg/kg, mesurée à 25°C.
- [0052] Avantagement, le solvant organique présente une densité spécifique strictement inférieure à 1 ce qui facilite la séparation du solvant de l'eau lors de l'étape d'extraction du peroxyde d'hydrogène de la solution de travail.
- [0053] De préférence, le solvant organique présente une densité spécifique inférieure ou égale à 0,97, de préférence variant de 0,89 à 0,97.
- [0054] La densité spécifique peut être déterminée au moyen d'un hydromètre conformément à la norme ASTM D891.
- [0055] De préférence, n varie de 8 à 14, de préférence de 10 à 14, et le solvant organique a une densité spécifique strictement inférieure à 1, de préférence une densité spécifique inférieure ou égale à 0,97.
- [0056] Le solvant organique est de préférence choisi dans le groupe constitué par la γ -octalactone, la δ -octalactone, la γ -nonalactone, la δ -nonalactone, la 3-méthyl- γ -octalactone, la γ -décalactone, la δ -décalactone, la ϵ -décalactone, la 4-méthyl- γ -nonalactone, la 4-éthyl- γ -octalactone, la 4-méthyl-7-isopropyl- ϵ -heptalactone, γ -undécalactone, δ -undécalactone, la 3-méthyl- γ -décalactone, la γ -dodécalactone, la δ -dodécalactone, la ϵ -dodécalactone, la γ -tridécalactone, la δ -tridécalactone, la γ -tétradécalactone, δ -tétradécalactone, et leurs mélanges.
- [0057] De préférence, le solvant organique est la γ -octalactone, la δ -dodécalactone, et leurs mélanges.
- [0058] Plus préférentiellement, le solvant organique est la δ -dodécalactone.
- [0059] Le solvant organique de formule (I) peut être présent dans la solution de travail en

une quantité de 70 à 99,9 % en poids, et de préférence de 80 à 99 % en poids, par rapport au poids total de la solution de travail.

- [0060] Par exemple, le solvant organique de formule (I) peut être présent dans la solution de travail en une quantité de 70 à 75 % en poids ; ou de 75 à 80 % en poids ; ou de 80 à 85 % en poids ; ou de 85 à 90 % en poids ; ou de 90 à 95 % en poids ; ou de 95 à 99,9 % en poids, par rapport au poids total de la solution de travail.
- [0061] La solution de travail peut comprendre un solvant organique de formule (I) unique.
- [0062] Alternativement, la solution de travail peut comprendre un mélange de solvants organiques de formule (I), par exemple deux ou trois ou quatre solvants organiques de formule (I).
- [0063] La solution de travail mise en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend en outre une quinone qui est de préférence une anthraquinone et plus préférentiellement choisie parmi une alkylanthraquinone ou une tétrahydroalkylanthraquinone qui est solubilisée dans le solvant organique de formule (I).
- [0064] Par « *quinone* » ou « *dérivés de quinone* », on entend une classe de composés organiques ayant un noyau benzénique sur lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes d'oxygène formant deux liaisons carbonyle.
- [0065] Par souci de simplicité, le terme « *alkylanthraquinone* » utilisé dans la description ci-dessous inclura à la fois les alkylanthraquinones et les tétrahydroalkylanthraquinones.
- [0066] Les substituants alkyle préférés pour les alkylanthraquinones comprennent les groupes amyle comme le 2-tert-amyle ou 2-iso-sec-amyle, éthyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, tert-butyle et 2-hexényle, et il est particulièrement préféré d'inclure les anthraquinones et/ou les tétrahydroanthraquinones au moins à substitution éthyle. Ainsi, les alkylanthraquinones préférées comprennent la 2-éthylanthraquinone, la 2-isopropylanthraquinone, la 2-n-butylanthraquinone, la 2-sec-butylanthraquinone, la 2-tert-butylanthraquinone, la 2-amylanthraquinone, la 2-sec-amylanthraquinone, la 2-tert-amylanthraquinone ou des mélanges de celles-ci, ainsi que les 2-alkyl-5,6,7,8-tétrahydroanthraquinones et leurs mélanges avec les 2-alkylanthraquinones correspondantes.
- [0067] Selon un mode de réalisation préféré, l'alkylanthraquinone peut être la 2-éthylanthraquinone.
- [0068] La quinone peut être présente dans la solution de travail en une quantité de 0,1 à 30 % en poids, et de préférence de 1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la solution de travail.
- [0069] Par exemple, la quinone peut être présente dans la solution de travail en une quantité de 0,1 à 1 % en poids ; ou de 1 à 5 % en poids ; ou de 5 à 10 % en poids ; ou de 10 à 15 % en poids ; ou de 15 à 20 % en poids ; ou de 20 à 25 % en poids ; ou de 25 à 30 % en poids.

- [0070] Selon certains modes de réalisation, la solution de travail comprend une quinone unique.
- [0071] Alternativement, la solution de travail comprend un mélange de quinones, par exemple deux ou trois ou quatre quinones.
- [0072] La solution de travail selon l'invention peut comprendre en outre un solvant supplémentaire différent du solvant organique de formule (I).
- [0073] Le solvant supplémentaire peut être un solvant pour la solubilisation de la quinone ou un solvant pour la solubilisation de l'hydroquinone (formée après l'hydrogénation de la quinone). Un ou plusieurs solvants supplémentaires peuvent être présents dans la solution de travail. Par exemple, un premier solvant supplémentaire pour la solubilisation de la quinone et un second solvant supplémentaire pour la solubilisation de l'hydroquinone peuvent être présents dans la solution de travail.
- [0074] Le solvant supplémentaire peut être présent dans la solution de travail selon un rapport massique par rapport au solvant organique de formule (I) dans la plage allant de 0:1 à 3:1, de préférence dans la plage allant de 0:1 à 2:1 et plus préférentiellement dans la plage allant de 0:1 à 1:1.
- [0075] Dans le cas où le solvant supplémentaire est destiné à la solubilisation de la quinone (solvant pour quinone), ce solvant peut être un hydrocarbure non polaire choisi de préférence parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou naphthéniques, parmi lesquels les hydrocarbures aromatiques sont préférés entre tous. Les solvants préférés de ce type comprennent le benzène, les benzènes alkylés ou polyalkylés tels que le tert-butylbenzène ou le triméthylbenzène, les toluènes ou naphthalènes alkylés tels que le tert-butyltoluène ou le méthyl-naphthalène. L'utilisation d'un mélange commercial de composés aromatiques commercialisé sous le nom de Aromatic Solvent 150 (également appelé solvant C10) est possible. Aromatic Solvent 150 porte le numéro CAS 64742-94-5 et est fabriqué par distillation de flux aromatiques dérivés de produits pétroliers. Il est également connu sous d'autres noms de marque tels que Solvent Naphtha 150, Solvesso 150, Caromax 150, Shellsol A150 et Heavy Aromatic Solvent Naphtha 150.
- [0076] Dans le cas où le solvant supplémentaire est destiné à la solubilisation de l'hydroquinone (solvant pour hydroquinone), ce solvant peut être un solvant organique polaire de préférence non soluble dans l'eau. Un tel solvant peut être choisi parmi les alcools, les urées, les amides, les caprolactames, les esters, les substances contenant du phosphore et les pyrrolidones, et peut comprendre les phosphates d'alkyle (par exemple le phosphate de trioctyle), les phosphonates d'alkyle, les esters d'alkylcyclohexanol (par exemple l'acétate de 2-méthyl-cyclohexyle), les N,N-dialkylcarbonamides, les tétraalkylurées (par exemple la tétrabutylurée), les N-alkyl-2-pyrrolidones et les alcools à haut point d'ébullition, de préférence avec de 8 à 9

atomes de carbone (par exemple le diisobutylcarbinol). Les solvants pour hydroquinones préférés sont choisis parmi les phosphates d'alkyle, les tétraalkylurées, les esters d'alkylcyclohexanol et les alcools à haut point d'ébullition

[0077] Alternativement, la solution de travail selon l'invention est dépourvue de tout solvant supplémentaire.

[0078] De préférence, la solution de travail peut consister en (ou essentiellement consister en) le solvant organique de formule (I) et la quinone.

Procédé de production du peroxyde d'hydrogène

[0079] Comme indiqué ci-avant, l'invention concerne un procédé de production de peroxyde d'hydrogène, en particulier par le procédé AO. Un tel procédé comprend des étapes alternées d'hydrogénation et d'oxydation de la solution de travail décrite ci-dessus.

[0080] En d'autres termes, de préférence, l'invention porte sur un procédé de production de peroxyde d'hydrogène par le procédé AO comprenant au moins les deux étapes alternées de:

- hydrogénation d'une solution de travail en présence d'un ou plusieurs catalyseurs, ladite solution de travail comprenant au moins une quinone dissoute dans au moins un solvant organique, pour obtenir au moins une hydroquinone correspondante ; et
- oxydation de ladite au moins hydroquinone ;

[0081] le solvant organique étant une lactone répondant à la formule (I) suivante :

[0082] [Chem.3]



[0083] dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 8.

[0084] L'étape d'hydrogénation peut être réalisée en mettant la solution de travail en contact avec de l'hydrogène gazeux. Au cours de cette étape, la quinone est hydrogénée pour former une hydroquinone correspondante. Cette étape est réalisée en présence d'un catalyseur. Un tel catalyseur peut, par exemple, être un métal choisi parmi le nickel, le palladium, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'or, l'argent ou des mélanges de ceux-ci. Les métaux préférés sont le palladium, le platine et l'or, parmi lesquels le palladium ou des mélanges comprenant au moins 50 % en poids de palladium sont particulièrement préférés.

[0085] Selon un mode de réalisation préféré, le catalyseur peut être soit sous une forme libre, par exemple du noir de palladium en suspension dans la solution de travail, soit déposé sur un support solide tel que des particules utilisées sous la forme d'une suspension ou d'un lit fixe.

[0086] Selon un autre mode de réalisation préféré, le catalyseur peut se présenter sous la forme d'un métal actif sur un support monolithique, par exemple, comme décrit dans

les brevets US 4 552 748 et 5 063 043.

- [0087] Les matériaux de support préférés peuvent être choisis parmi l'alumine, la silice, les aluminosilicates (silice-alumine), la magnésie activée, le dioxyde de titane, le noir de carbone, le charbon actif, les zéolites, les résines échangeuses d'ions, les substrats polymères, les substrats métalliques, un carbonate de métal alcalino-terreux ou analogues ou des combinaisons de ceux-ci. La concentration en pourcentage du métal dans les catalyseurs supportés peut être comprise dans la plage allant de 0,1 à 50 % en poids mais est de préférence dans la plage allant de 0,2 à 5 % en poids.
- [0088] L'étape d'hydrogénation peut être réalisée à une température de 20 à 120°C, et de préférence de 30 à 90°C.
- [0089] De plus, une telle étape peut être réalisée à une pression absolue de 100 à 1 200 kPa, et de préférence de 150 à environ 600 kPa.
- [0090] De préférence, l'étape d'hydrogénation peut être réalisée soit dans un réacteur à suspension, soit dans un réacteur à lit fixe.
- [0091] Après l'étape d'hydrogénation, la solution de travail (comprenant maintenant l'hydroquinone) est soumise à une étape d'oxydation. Au cours de cette étape, l'hydroquinone est transformée en quinone tandis que du peroxyde d'hydrogène est produit. Une telle étape est réalisée en présence d'oxygène. Comme source d'oxygène, on peut utiliser de l'oxygène moléculaire, un gaz enrichi en oxygène, de l'air ou tout autre composé oxygéné approprié permettant de produire du peroxyde d'hydrogène et d'oxyder l'hydroquinone.
- [0092] Cette étape peut être réalisée, par exemple, dans un réacteur à bulles, dans lequel la source d'oxygène et la solution de travail peuvent passer à co-courant ou à contre-courant. Le réacteur à bulles peut être exempt de dispositifs internes ou contenir de préférence des dispositifs internes sous la forme de plaques de garnissage ou de tamis.
- [0093] L'étape d'oxydation peut être réalisée à une température de 20 à 100°C, et de préférence de 40 à 75°C.
- [0094] De plus, une telle étape peut être réalisée à une pression absolue de 50 à 1 500 kPa, et de préférence de 100 à environ 700 kPa.
- [0095] L'étape d'oxydation est de préférence réalisée avec un excès d'oxygène, de sorte que de préférence plus de 90 %, en particulier plus de 95 %, de l'hydroquinone contenue dans la solution de travail sont convertis en la forme quinone.
- [0096] À l'issue de cette étape, la solution de travail peut avoir une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0,5 à 2,5 % en poids et de préférence de 0,8 à 1,9 % en poids. Par exemple, la solution de travail peut avoir une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0,5 à 1 % en poids ; ou de 1 à 1,5 % en poids ; ou de 1,5 à 2 % en poids ; ou de 2 à 2,5 % en poids.
- [0097] Après cette étape, le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape

de récupération du peroxyde d'hydrogène dans une solution de peroxyde d'hydrogène brute. Cette étape peut être réalisée en extrayant la solution de travail résultant de l'étape d'oxydation avec de l'eau. Cette étape peut être réalisée dans des colonnes d'extraction à plateaux perforés, des colonnes garnies, des colonnes garnies pulsées et des extracteurs centrifuges liquide-liquide.

- [0098] L'efficacité de l'extraction est fortement influencée par le coefficient de distribution, qui dépend de la composition de la solution de travail (par exemple, du type et de la concentration des solvants et de l'accumulation de composés dégradés). Une extraction efficace peut prendre à la solution de travail plus de 95 % de son peroxyde d'hydrogène.
- [0099] À l'issue de cette étape, la solution de peroxyde d'hydrogène brute peut avoir une concentration en peroxyde d'hydrogène de 25 à 55 % en poids et de préférence de 30 à 50 % en poids.
- [0100] La solution résultant de la récupération du peroxyde d'hydrogène (et comprenant le solvant organique de formule (I) et la quinone) peut ensuite être réutilisée dans l'étape d'hydrogénation. Cependant, il est préférable, avant de réutiliser ladite solution dans l'étape d'hydrogénation, d'ajuster sa teneur en eau. Étant donné que la solubilité de l'eau dans la solution de travail dépend de la température, sa teneur en humidité peut être ajustée en effectuant l'étape d'extraction à des températures compatibles avec les performances d'extraction, en séparant l'eau dispersée, puis en augmentant la température de la solution de travail avant qu'elle n'atteigne l'étape d'hydrogénation. La solution de travail peut également être séchée en utilisant le gaz d'échappement (gaz évacué) de l'étape d'oxydation. Alternativement, la solution de travail quittant la colonne d'extraction peut être initialement débarrassée de l'eau entraînée dans un séparateur d'eau puis passée à travers une solution aqueuse de carbonate de potassium pour le séchage.
- [0101] Le fait que le solvant organique selon l'invention ait de préférence une solubilité dans l'eau égale ou inférieure à 2000 mg/kg permet de réduire la perte de solvant organique lors de l'extraction. De plus, une telle solubilité dans l'eau réduite pour le solvant organique permet de fournir une solution de peroxyde d'hydrogène brute de pureté plus élevée.
- [0102] D'une part, après l'étape d'extraction, la solution de peroxyde d'hydrogène brute peut être traitée (lavée) pour éliminer les impuretés telles que les gouttelettes entraînées de solution de travail et des matières organiques dissoutes. Ce traitement peut comprendre, par exemple, en coalescence, une extraction liquide-liquide, un traitement avec des résines ou tout autre traitement bien connu dans l'industrie chimique. Le produit brut purifié peut ensuite être introduit dans une unité de distillation, où il peut être davantage purifié et concentré à la concentration commerciale habituelle (par

exemple de 50 à 70 % en poids de peroxyde d'hydrogène).

[0103] D'autre part, la solution de travail après l'étape d'extraction peut être recyclée dans l'étape d'hydrogénation afin de poursuivre le cycle de production de peroxyde d'hydrogène. Au fur et à mesure que des produits de dégradation se forment (à partir des composés de quinone/hydroquinone et des solvants), la solution de travail doit de préférence être traitée/régénérée pour éviter une détérioration des performances du procédé. De nombreuses méthodes ont été suggérées pour purifier la solution de travail et régénérer la quinone active à partir des produits de dégradation de la quinone. Par exemple, un traitement avec des substances alcalines (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, hydroxyde de calcium, ammoniac ou amines), un traitement avec des silicates d'aluminium et de sodium et une extraction avec de l'oxyde d'aluminium actif.

[0104] La solution de travail doit également de préférence être lavée (habituellement avec de l'eau légèrement acide) avant d'être renvoyée dans le procédé.

[0105] De préférence, le procédé selon l'invention est un procédé de production peroxyde d'hydrogène par le procédé (AO) comprenant au moins les deux étapes alternées de :

- hydrogénation d'une solution de travail en présence d'un ou plusieurs catalyseurs, ladite solution de travail comprenant au moins la 2-éthylanthraquinone dissoute dans au moins un solvant organique, pour obtenir au moins une hydroquinone correspondante ; et
- oxydation au moins de ladite hydroquinone ;

[0106] ledit solvant organique étant une lactone à cycle à 5 chaînons, substitué ou non, ou une lactone à cycle à 6 chaînons, substitué ou non, de préférence une lactone choisie dans le groupe constitué par la γ -octalactone, la δ -dodécalactone, et leurs mélanges.

Utilisations

[0107] La présente invention concerne en outre l'utilisation d'au moins un solvant organique pour dissoudre une quinone dans une solution de travail pour la production de peroxyde d'hydrogène, dans laquelle le solvant organique est une lactone répondant à la formule (I) telle que décrite précédemment.

[0108] Autrement dit, le solvant organique tel que décrit précédemment est utilisé pour dissoudre une quinone dans une solution de travail pour la production de peroxyde d'hydrogène.

[0109] De préférence, la présente invention concerne l'utilisation d'un solvant organique pour dissoudre une quinone dans une solution de travail pour la production de peroxyde d'hydrogène, dans laquelle le solvant organique est une lactone répondant à la formule (I) telle que décrite précédemment.

[0110] En particulier, l'invention porte sur l'utilisation d'au moins un solvant organique tel que décrit précédemment pour améliorer la solubilité d'une hydroquinone, de

préférence la 2-éthyltétrahydroanthrahydroquinone.

- [0111] L'hydroquinone est notamment formée après hydrogénation de la quinone correspondante.
- [0112] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants non limitatifs.

Exemples

- [0113] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.
- [0114] Tests de solubilité des quinones et hydroquinones dans différents solvants
- [0115] Dans les exemples suivants, les solubilités de la 2-éthyltétrahydroanthrahydroquinone (2-THEAHQ) ont été testées dans différents solvants conformément aux protocoles détaillés ci-après.
- [0116] Protocole de solubilité de la 2-éthyltétrahydroanthrahydroquinone
- [0117] Pour la 2-éthyltétrahydroanthrahydroquinone, les solubilités ont été déterminées en dissolvant une quantité pesée de la quinone mère dans le solvant testé. Après l'addition d'un catalyseur à base de Pd à la solution, le mélange a été hydrogéné jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène cesse, puis refroidi jusqu'à ce qu'une précipitation se produise.
- [0118] L'analyse des échantillons a été effectuée par chromatographie liquide. Des mélanges de référence ont été préparés pour l'étalonnage.
- [0119] La solubilité de la 2-éthyltétrahydroanthrahydroquinone (2-THEAHQ) a été mesurée dans deux lactones de formule (I) selon l'invention, dans deux lactones hors invention répondant à la formule (C) $C_nH_{(2n-2)}O$, dans laquelle n représente nombre entier strictement inférieur à 8, et dans différents solvants de l'art antérieur.
- [0120] Dans les solvants de l'art antérieur, la solubilité de la 2-éthyl-tétrahydroanthrahydroquinone a été mesurée, d'une part, conformément au protocole indiqué ci-avant et, d'autre part, comme indiqué dans le brevet canadien CA573780 (07.04.1959).
- [0121] [Tableaux1]

Solvants testés	Solubilité de 2-THEAHQ (g/l)
γ -octalactone	281
δ -dodécalactone	276
β -propiolactone	70
β -butyrolactone	193

[0122] [Tableaux2]

Solvants testés	Solubilité de 2-THEAHQ (g/l)	
	Selon le protocole	CA573780
1,2-dichlorobenzene	15	19
Diisobutyl ketone	97	-
2-méthylcyclohexyl acetate	153	-
1,2-dichlorobenzene / Diisobutyl ketone (25 /75 vol.)	53	38
1,2-dichlorobenzene / Diisobutyl ketone (50 /50 vol.)	32	36
1,2-dichlorobenzene / Diisobutyl ketone (75 /25 vol.)	22	32
1,2-dichlorobenzene / 2-méthylcyclohexyl acetate (25 /75 vol.)	77	51
1,2-dichlorobenzene / 2-méthylcyclohexyl acetate (50 /50 vol.)	42	36
1,2-dichlorobenzene / 2-méthylcyclohexyl acetate (75 /25 vol.)	25	23,5

[0123] Il en résulte que les solubilités de la 2-éthyltétrahydroanthrahydroquinone (2-THEAHQ) sont plus importantes dans une solution de travail comprenant au moins un solvant organique selon l'invention (appartenant à la formule (I) selon l'invention) que dans une solution de travail comprenant au moins un solvant organique, appartenant à la même classe de composés mais ne répondant pas à la formule (I) selon

l'invention, dans les mêmes conditions.

- [0124] De la même façon, les solubilités de la 2-éthyltétrahydroanthrahydroquinone (2-THEAHQ) sont plus importantes dans une solution de travail comprenant au moins un solvant organique selon l'invention (appartenant à la formule (I) selon l'invention) que dans une solution de travail comprenant au moins un solvant organique de structure différente couramment utilisé dans la littérature.
- [0125] Le tableau 3 ci-dessous compare les différentes propriétés d'un solvant organique selon l'invention et des lactones de formule (C) dont n est strictement inférieur à 8 et des solvants couramment utilisés dans la littérature.
- [0126] Le point d'éclair peut être déterminé par un appareil à coupelle fermée selon la norme ASTM-D3278.
- [0127] La pression de vapeur peut être déterminée par ébulliométrie selon la norme ASTM-E1719.
- [0128] La densité spécifique peut être déterminée au moyen d'un hydromètre conformément à la norme ASTM-D891.
- [0129] La solubilité dans l'eau peut être déterminée par titrage coulométrique de Karl Fischer conformément à la norme ASTM-D6304.
- [0130] Une densité spécifique faible (aussi inférieure à 1 que possible) facilite la séparation du solvant de l'eau. Ceci est utile lors de l'étape d'extraction du peroxyde d'hydrogène de la solution de travail.
- [0131] Une faible solubilité dans l'eau du solvant est considérée comme une propriété très importante dans cette application. Elle permet de réduire la perte de solvant notamment lors de l'étape d'extraction du procédé (dans laquelle la solution de travail oxydée est traitée avec de l'eau afin d'extraire le peroxyde d'hydrogène). En outre, cette diminution de la solubilité dans l'eau du solvant organique permet d'obtenir une solution brute de peroxyde d'hydrogène d'une plus grande pureté.
- [0132] [Tableaux3]

Solvants testés	Point éclair (°C)	Pression de vapeur (Pa)	Densité spécifique	Solubilité dans l'eau (mg/kg)
δ-dodecalactone	168	0,05	0,962	1113
β-butyrolactone (*)	74	212	1,076	158,9 10 ³
γ-butyrolactone (*)	97	87	1,136	484,3 10 ³
β-propiolactone (*)	70	418	1,137	201,2 10 ³

[0133] (*) hors invention

[0134] Comme le montre le tableau 3, les composés selon l'invention ont également un certain nombre d'autres propriétés favorables permettant d'améliorer l'optimisation du

procédé de production de peroxyde d'hydrogène.

Revendications

[Revendication 1] Procédé de production de peroxyde d'hydrogène comprenant au moins les deux étapes alternées de:

- hydrogénation d'une solution de travail en présence d'un ou plusieurs catalyseurs, ladite solution de travail comprenant au moins une quinone dissoute dans au moins un solvant organique, pour obtenir au moins une hydroquinone correspondante ; et
- oxydation de ladite au moins hydroquinone ;

caractérisé en ce que le solvant organique est une lactone répondant à la formule (I) suivante :

[Chem.4]



dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 8.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que n varie de 8 à 14, de préférence de 9 à 13.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le solvant organique est une lactone à cycle à 5 chaînons, substitué ou non, ou 6 chaînons, substitué ou non, ou 7 chaînons, substitué ou non.

[Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant organique a un point d'éclair supérieur ou égal à 60°C, de préférence supérieur ou égal à 62,5°C et encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 65°C.

[Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant organique a une pression de vapeur inférieure ou égale à 450 Pa, plus préférentiellement inférieure ou égale à 400 Pa, et encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 350 Pa, mesurée à une température de 20 °C.

[Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant organique a une solubilité dans l'eau inférieure ou égale à 2000 mg/kg, de préférence inférieure ou égale à 1500 mg/kg, mesurée à une température de 25°C.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant organique a une densité spécifique strictement inférieure à 1, de préférence inférieure ou égale à 0,97.

- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par la γ -octalactone, la δ -octalactone, la γ -nonalactone, la δ -nonalactone, la 3-méthyl- γ -octalactone, la γ -décalactone, la δ -décalactone, la ϵ -décalactone, la 4-méthyl- γ -nonalactone, la 4-éthyl- γ -octalactone, la 4-méthyl-7-isopropyl- ϵ -heptalactone, γ -undécalactone, δ -undécalactone, la 3-méthyl- γ -décalactone, la γ -dodécalactone, la δ -dodécalactone, la ϵ -dodécalactone, la γ -tridécalactone, la δ -tridécalactone, la γ -tétradécalactone, δ -tétradécalactone, et leurs mélanges, de préférence par la γ -octalactone et la δ -dodécalactone et leurs mélanges.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant organique est la δ -dodécalactone.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quinone est une anthraquinone, préférentiellement une alkylanthraquinone et/ou une tétrahydroalkylanthraquinone, de préférence choisie dans le groupe constitué par la 2-éthylanthraquinone, la 2-isoproylanthraquinone, la 2-isopropylanthraquinone, la 2-n-butylanthraquinone, la 2-sec-butylanthraquinone, la 2-tertbutylanthraquinone, la 2-amylanthraquinone, la 2-sec-amylanthraquinone, la 2-tert-amylanthraquinone, et leurs mélanges.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution de travail comprend en outre un solvant supplémentaire différent du solvant organique de formule (I), de préférence choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques polaires, les solvants hydrocarbonés non-polaires, et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution de travail consiste en le solvant organique de formule (I) et la quinone.
- [Revendication 13] Utilisation d'au moins un solvant organique pour dissoudre une quinone dans une solution de travail pour la production de peroxyde d'hydrogène, dans laquelle le solvant organique est une lactone répondant à la formule (I) suivante :

[Chem.5]



dans laquelle n est un nombre entier supérieur ou égal à 8.

- [Revendication 14] Utilisation selon la revendication 13, caractérisée en ce que n varie de 8 à 14 et/ou le solvant organique a un point éclair supérieur ou égal à 60°C.
- [Revendication 15] Utilisation d'au moins un solvant organique de formule (I), tel que décrit selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour améliorer la solubilité d'une hydroquinone.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2 158 525 A (HANS-JOACHIM RLEDL ET AL)
16 mai 1939 (1939-05-16)

GB 747 190 A (LAPORTF CHEMICALS LTD)
28 mars 1956 (1956-03-28)

WO 01/98204 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; EKA
CHEMICALS AB [SE] ET AL.)
27 décembre 2001 (2001-12-27)

US 3 328 128 A (GERHARD KABISCH)
27 juin 1967 (1967-06-27)

US 4 046 868 A (VAUGHAN LAWRENCE G)
6 septembre 1977 (1977-09-06)

US 3 767 778 A (GIESSELMANN G ET AL)
23 octobre 1973 (1973-10-23)

US 4 394 369 A (RANBOM WAYNE)
19 juillet 1983 (1983-07-19)

EP 0 286 610 A2 (EKA NOBEL AB [SE])
12 octobre 1988 (1988-10-12)

FR 1 510 257 A (SCHAAF BODO; DEMMERING
GUENTHER) 19 janvier 1968 (1968-01-19)

CN 108 395 833 A (WU GANG)
14 août 2018 (2018-08-14)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT

