



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006352A6

NUMERO DE DEPOT : 09101132

Classif. Internat. : C01B B01J

Date de délivrance le : 02 Aout 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;
Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;
Vu le procès verbal dressé le 12 Décembre 1991 à 11H25 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY INTEROX
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA FABRICATION DE PEROXYDE D'HYDROGENE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 02 Aout 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

A. GROOTJANS
Secrétaire d'Administration

Procédé pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène

L'invention concerne un procédé pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène selon la technique d'oxydation des alkyl-anthraquinones.

Selon cette technique, on fabrique du peroxyde d'hydrogène par un procédé cyclique comportant trois étapes principales consistant, dans une première étape, à hydrogéner une solution de travail organique d'au moins une alkylanthraquinone et/ou d'au moins une tétrahydroalkylanthraquinone pour produire une ou plusieurs anthrahydroquinones et/ou tétrahydroanthrahydroquinones alkylées. La solution de travail contenant les anthrahydroquinones alkylées et/ou les tétrahydroanthrahydroquinones alkylées est ensuite, dans une deuxième étape, soumise à oxydation au moyen d'oxygène, d'air ou d'air enrichi en oxygène pour fournir du peroxyde d'hydrogène et reformer les alkylanthraquinones et/ou tétrahydroalkylanthraquinones. Le peroxyde d'hydrogène formé est ensuite séparé de la solution organique de travail dans une troisième étape d'extraction par l'eau, le peroxyde d'hydrogène étant récupéré dans la phase aqueuse. La solution organique de travail contenant les alkylanthraquinones et/ou les tétrahydroalkylanthraquinones est ensuite recyclée à la première étape d'hydrogénation afin de recommencer le cycle de production de peroxyde d'hydrogène.

Il est connu depuis longtemps (brevet US-2657980 au nom de du Pont de Nemours) de réaliser la première étape de réduction de la solution organique d'alkylanthraquinones par hydrogénation catalytique en présence de palladium métallique. Ce palladium peut avantageusement être fixé sur un support solide tel que, par exemple, l'alumine.

Ce procédé connu présente toutefois l'inconvénient de donner lieu à la formation de composés hydrogénés indésirables tels que

l'oxanthrone et l'anthrone qui s'accumulent dans la solution organique de travail et dont l'oxydation ultérieure ne permet plus la production de peroxyde d'hydrogène.

L'invention vise à remédier à cet inconvénient du procédé
5 connu en fournissant un procédé qui permette de limiter la vitesse des réactions parasites d'hydrogénation des alkylanthraquinones et la formation de composés tels que l'oxanthrone, indésirables pour la production de peroxyde d'hydrogène.

A cet effet, l'invention concerne un procédé pour la
10 fabrication de peroxyde d'hydrogène en trois étapes principales consistant, dans une première étape, à hydrogéner une solution organique d'alkylanthraquinones et/ou de tétrahydroalkylanthraquinones, à oxyder, dans une deuxième étape la solution organique provenant de la première étape au moyen d'air, d'oxygène ou d'air
15 enrichi en oxygène et, dans une troisième étape, à extraire au moyen d'eau le peroxyde d'hydrogène formé à la deuxième étape selon lequel la première étape d'hydrogénation s'effectue en présence d'un catalyseur au palladium métallique supporté sur de l'alumine qui a subi un traitement d'halogénéation préalable à la
20 fixation du palladium.

Par alkylanthraquinones, on entend désigner les 9,10-anthraquinones substituées en position 1,2 ou 3 par au moins une chaîne latérale alkyle de type aliphatique linéaire ou ramifiée
comprenant au moins un atome de carbone ainsi que leurs dérivés
25 tétrahydrogénés en position 5,6,7 et 8. Habituellement, ces chaînes alkyles comportent moins de 9 atomes de carbone et, de préférence, moins de 6 atomes de carbone. Des exemples de telles alkylanthraquinones sont la 2-éthylanthraquinone, la 2-isopropylanthraquinone, les 2-sec- et 2-tert-butylanthraquinones, les
30 1,3-, 2,3-, 1,4- et 2,7-diméthylanthraquinones, les 2-iso- et 2-tert-amylanthraquinones et les mélanges de ces quinones. On utilise le plus souvent un mélange d'alkylanthraquinones et d'alkyl-,5,6,7,8-tétrahydroanthraquinones.

Selon le procédé conforme à l'invention, l'alumine du
35 support du catalyseur peut être constituée d'alumine de variété alpha, bêta ou gamma ou d'un mélange d'une ou plusieurs de ces

variétés. La surface spécifique de cette alumine doit être suffisante pour assurer une efficacité substantielle au catalyseur. En général, il convient que cette surface mesurée suivant la méthode BET soit supérieure à 30 m²/g et, de préférence, supérieure à 50 m²/g. Le plus souvent, cette surface sera inférieure à 300 m²/g et, de préférence, inférieure à 250 m²/g.

Par traitement d'halogénéation, on entend désigner un traitement ayant pour but de fixer des atomes d'halogène sur la surface de l'alumine, sans toutefois en modifier sa porosité. Selon l'invention, le traitement d'halogénéation de l'alumine s'effectue avant la fixation du palladium.

Le traitement d'halogénéation conforme à l'invention consiste, de préférence, à faire subir à l'alumine au moins un traitement choisi parmi les traitements de chloration, de bromation et de fluoration. Le traitement de fluoration a donné les meilleurs résultats et est particulièrement préféré.

Le traitement d'halogénéation se réalise généralement par mise en contact de l'alumine avec un halogénure d'ammonium que l'on fait suivre d'un traitement thermique à une température comprise entre 300 et 800°C. De préférence, on effectue le traitement thermique sous un balayage d'un gaz inerte tel que l'azote ou un gaz rare. L'azote a donné de bons résultats. La mise en contact de l'halogénure d'ammonium avec l'alumine peut se faire, de manière indifférente, par mélange à sec d'alumine et d'halogénure d'ammonium en poudre ou en milieu aqueux par mise en suspension d'une poudre d'alumine dans une solution aqueuse d'halogénure d'ammonium et imprégnation des particules d'alumine par évaporation à sec de la solution.

Dans le procédé selon l'invention, on met en oeuvre une quantité d'halogène supérieure à 0,2 % du poids de l'alumine du support. Il convient aussi que la quantité d'halogène mise en oeuvre selon le procédé conforme à l'invention ne dépasse pas 15 % du poids de l'alumine. De préférence, la quantité d'halogène mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention sera supérieure à 0,5 % du poids d'alumine. De même, on préférera utiliser des

supports de catalyseur dans lesquels on a mis en oeuvre l'halogène à raison de moins de 10 % en poids de l'alumine.

La quantité d'halogène réellement fixée sur le support d'alumine est habituellement sensiblement inférieure à la
5 quantité mise en oeuvre. Elle est généralement fonction de l'état initial de l'alumine et des conditions du traitement thermique effectué.

Selon l'invention, le catalyseur utilisé dans la première
10 étape d'hydrogénation comprend une quantité de palladium fixée sur le support d'alumine telle que cette quantité est supérieure à 0,1 % en poids par rapport à l'alumine. Il convient aussi que cette quantité de palladium soit inférieure à 5 % en poids par rapport à l'alumine. De préférence, la quantité de palladium sera supérieure à 1 % en poids par rapport à l'alumine. De même, il
15 sera préférable de mettre en oeuvre moins de 3 % en poids de palladium par rapport à l'alumine.

Dans une variante au procédé selon l'invention, on peut
utiliser une alumine qui a été dopée par au moins un métal alcalin, au moins un métal alcalino-terreux ou un mélange d'au
20 moins un métal alcalin et d'au moins un métal alcalino-terreux. Par métal alcalin, on choisira de préférence du sodium, du potassium ou du lithium. Par métal alcalino-terreux, on préférera le calcium ou le magnésium. La quantité de métal alcalin et/ou de métal alcalino-terreux utilisé pour doper l'alumine ne dépasse
25 généralement pas 5 % en poids de celle-ci et, de préférence, pas 1 %. Elle est habituellement plus grande que 0,001 % en poids et, de préférence, plus grande que 0,005 %.

Une autre variante au procédé selon l'invention consiste à
30 utiliser, dans la première étape d'hydrogénation du procédé selon l'invention un catalyseur supporté sur une alumine imprégnée par au moins un autre oxyde métallique choisi parmi les oxydes de fer, de chrome et de molybdène. La quantité d'oxyde métallique imprégné sur l'alumine sera généralement inférieure à 5 % en poids de celle-ci et, de préférence, inférieure à 1 %.
35 Habituellement, cette quantité sera plus grande que 0,01 % en poids et, de préférence, plus grande que 0,05 %. On peut aussi

utiliser une alumine imprégnée par des oxydes métalliques et dopée par au moins un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux.

L'invention concerne aussi un catalyseur d'hydrogénation d'une solution organique d'alkylanthraquinones utilisée pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène. Selon l'invention, le catalyseur comprend du palladium métallique supporté sur un support d'alumine halogénée.

De préférence, le support du catalyseur d'hydrogénation selon l'invention est une alumine fluorée.

L'invention concerne enfin un procédé pour la fabrication du catalyseur conforme à l'invention selon lequel on mélange à sec une poudre d'alumine avec la quantité requise d'halogénure d'ammonium pour que la teneur en halogène du mélange soit comprise entre 0,2 et 15 % en poids par rapport à l'alumine, on calcine sous atmosphère inerte, on laisse ensuite refroidir l'alumine halogénée, on met en suspension l'alumine halogénée dans une solution aqueuse d'un sel soluble de palladium, on précipite du palladium métallique sur l'alumine halogénée en augmentant le pH de la suspension de manière progressive jusqu'à une valeur légèrement alcaline, on sépare le catalyseur obtenu et on le sèche.

La température de calcination de l'alumine mélangée à la poudre d'halogénure d'ammonium doit être supérieure à 300°C et, de préférence, supérieure à 350°C. De même, il convient que cette température de calcination soit inférieure à 800°C et, de préférence, inférieure à 700°C. La température de 400°C a donné de bons résultats.

La durée de l'opération de calcination de l'alumine dépend de la température et doit être suffisante pour chasser toute trace d'ammoniac. Généralement, cette durée est supérieure à 3 heures et, de préférence, supérieure à 4 heures. De même, cette durée de calcination ne sera habituellement pas supérieure à 24 heures et, de préférence, pas supérieure à 20 heures. Une durée de calcination de 16 heures convient bien. La calcination se fait de préférence sous balayage d'un gaz inerte. Le gaz inerte est avantageusement choisi parmi l'azote et les gaz rares. L'azote a

donné de bons résultats.

La séparation du catalyseur de la solution aqueuse peut se faire par toute technique connue de séparation d'un solide d'avec un liquide. La séparation par filtration a donné de bons
5 résultats. Elle permet en outre de procéder aisément à un lavage éventuel du catalyseur avec de l'eau avant de le soumettre au séchage. Celui-ci peut s'effectuer par chauffage à température modérée ne dépassant pas 200°C ou par exposition du catalyseur
10 dans une atmosphère balayée par un courant gazeux chaud de température comprise entre la température ambiante et 150°C. Le gaz de balayage peut être choisi parmi l'air ou un gaz inerte tel que défini plus haut. L'air a donné de bons résultats.

Une variante au procédé de fabrication du catalyseur selon l'invention consiste à mettre l'alumine en suspension dans une
15 solution d'halogénure d'ammonium et à évaporer à sec puis à calciner et à fixer le palladium comme décrit ci-dessus.

Selon cette variante, on règle le volume de la solution d'halogénure d'ammonium pour que la teneur en halogène du mélange soit comprise entre 0,2 et 15 % en poids par rapport à l'alumine.

20 Les exemples qui suivent sont donnés dans le but d'illustrer l'invention, sans pour autant en limiter sa portée.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur

a. Traitement d'halogénéation :

10 g d'alumine ont été broyés mécaniquement avec 2,95 g de
25 NH_4F de façon à assurer un poids de F de 10 % par rapport à l'alumine. Le mélange obtenu a été ensuite calciné pendant 16 heures sous un balayage d'azote (débit 20 ml/min) à une température de 400°C que l'on atteint moyennant une allure de chauffe modérée de 1°C/min.

30 b. Fixation du palladium :

10 g d'alumine fluorée ont été mis en suspension dans 100 ml d'eau. On a alors ajouté 26 ml d'une solution acide de PdCl_2 (1,2821 g de PdCl_2 dans 100 ml HCl N) de façon à obtenir une teneur en palladium de 2 % par rapport à l'alumine. On précipite
35 ensuite le palladium sur l'alumine fluorée en augmentant progressivement le pH de la solution jusqu'à une valeur finale de

8 par addition de NaOH 10 N. Le catalyseur a ensuite été filtré, puis lavé par 300 ml d'eau et séché à 110°C à l'air pendant 16 heures.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur

5 a. Traitement d'halogénéation :

30 g d'alumine ont été mis en suspension dans 100 ml d'une solution de NH_4F (14,3 g de NH_4F dans 250 ml d'eau). L'alumine a ensuite été imprégnée par le fluorure en évaporant la solution à sec. Elle a enfin été calcinée à 600°C sous courant d'azote pendant 5 heures.

10 b. Fixation du palladium :

On a procédé comme dans l'exemple 1.

Exemple 3 : Essais d'hydrogénation

Deux catalyseurs préparés à partir de deux alumines commerciales selon le procédé de l'exemple 2 ont été utilisés pour hydrogéner une solution d'un mélange d'alkylantraquinones dans un solvant organique constitué d'un mélange de 20 % en poids de diisobutylcarbinol et de 80 % en poids d'un solvant aromatique commercial de marque SOLVESSO 150. Le mélange d'alkylantra-

20 quinones avait la composition pondérale suivante :

7 % de butylantraquinone

40 % de tert-amylantraquinone

52 % de sec-amylantraquinone

0,7 % de tert-amyltétrahydroantraquinone

25 0,7 % de sec-amyltétrahydroantraquinone.

La réaction d'hydrogénation a été effectuée en réacteur agité à 75°C et sous une pression d'hydrogène de 2 bar pendant une durée d'environ 1 heure.

Après hydrogénation, la solution a été analysée pour déterminer sa teneur en oxanthrone.

Les mêmes essais ont également été effectués avec des catalyseurs obtenus à partir des mêmes alumines commerciales sur lesquelles on a fixé le palladium sans leur faire subir de traitement de fluoration préalable.

35 Les résultats obtenus ont été les suivants :

Type d'alumine	Traitement de fluoration	Rapport molaire oxantrones/anthraquinones
alumine A1	non	0,320
alumine A1	oui	0,050
alumine A2	non	0,340
alumine A2	oui	0,085

L'alumine A2 était une alumine commercialisée par la firme RHONE-POULENC sous le type 501 et l'alumine A1 était une alumine préparée en laboratoire pour les besoins de l'essai.

5 On voit que dans les deux cas, le traitement de fluoration a permis de diminuer fortement la formation d'oxanthrone.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène en trois étapes principales consistant, dans une première étape, à hydrogéner une solution organique d'alkylanthraquinones et/ou de
5 tétrahydroalkylanthraquinones, à oxyder, dans une deuxième étape la solution organique provenant de la première étape au moyen d'air, d'oxygène ou d'air enrichi en oxygène et, dans une troisième étape, à extraire au moyen d'eau le peroxyde d'hydrogène formé à la deuxième étape selon lequel la première étape
10 d'hydrogénation s'effectue en présence d'un catalyseur au palladium métallique supporté sur de l'alumine, caractérisé en ce que l'alumine du support du catalyseur d'hydrogénation a subi un traitement d'halogénéation préalable à la fixation du palladium.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
15 le traitement d'halogénéation est sélectionné parmi au moins un des traitements de chloration, de bromation ou de fluoration.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement d'halogénéation est un traitement de fluoration.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
20 caractérisé en ce que l'alumine du support de catalyseur a en outre été dopée à raison de moins de 5 % de son poids par au moins un métal alcalin ou un métal alcalino-terreux.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 ou selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'alumine du
25 support du catalyseur est en outre imprégnée à raison de moins de 5 % de son poids par des oxydes de métaux choisis parmi le fer, le chrome et le molybdène.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'alumine du support de catalyseur a été
30 traitée par une quantité d'halogène comprise entre 0,2 et 15 % du poids de l'alumine.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en palladium métallique du catalyseur est comprise entre 0,1 et 5 % en poids.

5 8 - Catalyseur d'hydrogénation d'une solution organique d'alkylanthraquinones utilisée pour la fabrication de peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il comprend du palladium métallique supporté sur un support d'alumine halogénée.

9 - Catalyseur selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'alumine halogénée est une alumine fluorée.

10 10 - Procédé de préparation du catalyseur selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'on mélange à sec une poudre d'alumine avec la quantité requise d'halogénure d'ammonium pour que la teneur en halogène du mélange soit comprise entre 0,2 et 15 % en poids par rapport à l'alumine, on calcine sous atmosphère inerte, on laisse ensuite refroidir
15 l'alumine halogénée, on met en suspension l'alumine halogénée dans une solution aqueuse d'un sel soluble de palladium, on précipite du palladium métallique sur l'alumine halogénée en augmentant le pH de la suspension de manière progressive jusqu'à
20 une valeur légèrement alcaline, on sépare le catalyseur obtenu et on le sèche.

25 11 - Procédé de préparation du catalyseur selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que l'on évapore à sec une suspension de poudre d'alumine dans un volume de solution d'halogénure d'ammonium réglé pour que la teneur en halogène du mélange soit comprise entre 0,2 et 15 % en poids par rapport à l'alumine, on calcine sous atmosphère inerte, on laisse ensuite refroidir l'alumine halogénée, on met en suspension l'alumine halogénée dans une solution aqueuse d'un sel soluble de
30 palladium, on précipite du palladium métallique sur l'alumine halogénée en augmentant le pH de la suspension de manière progressive jusqu'à une valeur légèrement alcaline, on sépare le catalyseur obtenu et on le sèche.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la calcination est effectuée à une température comprise entre 300 et 800°C pendant une durée comprise entre 3 et 24 heures.