

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-1429**
(22) Přihlášeno: **24.10.1997**
(30) Právo přednosti: **25.10.1996 FR 1996/9613028**
(40) Zveřejněno: **12.01.2000**
(Věstník č. 1/2000)
(47) Uděleno: **01.03.2007**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **11.04.2007**
(Věstník č. 15/2007)
(86) PCT číslo: **PCT/FR1997/001909**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/018715**

(11) Číslo dokumentu:

297 842

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C01B 15/023 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
US 4566998; GB 798237; CZ 1991-1166.

(73) Majitel patentu:
PROCATALYSE S. A., Rueil Malmaison, FR

(72) Původce:
Le Loarer Jean-Luc, Salindres, FR
Nedez Christophe, Salindres, FR
Taxil Bernard, Vif, FR

(74) Zástupce:
Ing. Eduard Hakr, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:
Způsob regenerace derivátů anthrachinonu v průběhu syntézy peroxidu vodíku

(57) Anotace:
Řešením je způsob regenerace pracovního roztoku pro výrobu peroxidu vodíku, kde pracovní roztok obsahuje nejméně jeden derivát anthrachinonu a nejméně jeden degradační produkt tohoto derivátu, přičemž se roztok přivede do kontaktu s aluminou, která se získává v tvarovací operaci extruzí. Celkový objem pórů aluminy je nejméně 0,25 ml/g a specifický povrch nejméně 10 m²/g.

CZ 297842 B6

Způsob regenerace derivátů anthrachinonu v průběhu syntézy peroxidu vodíkuOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu přípravy peroxidu vodíku z chinonových sloučenin a zejména nového prostředku pro zpracování pracovních roztoků používaných při tomto výrobním procesu.

10 Dosavadní stav techniky

V současné době se pro výrobu peroxidu vodíku používá tak zvaný anthrachinonový postup. Při tomto postupu se obvykle používá směs substituovaného anthrachinonu a anthrachinonových sloučenin, jako například 2-ethylanthrachinonu (EAQ), 2-ethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrachinonu (THEAQ), 2-ethylanthrahydrochinonu (EAHQ) a 2-ethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrahydrochinonu (THEAHQ). Tyto sloučeniny se obvykle rozpustí ve směsi polárních nebo/a nepolárních rozpouštědel, přičemž vše tvoří to, co se tradičně nazývá pracovní roztok.

20 Tento způsob výroby peroxidu vodíku spočívá v tom, že se s pracovním roztokem postupně provedou redukční a oxidační cykly.

Tedy podle prvního stupně cyklu se provede katalytická hydrogenace pracovního roztoku, čímž se anthrachinon přemění na anthrahydrochinon. Po této hydrogenaci následuje zajištěná oxidace za přítomnosti vzduchu, kyslíku nebo plynné směsi obsahující kyslík. V průběhu této oxidace je anthrahydrochinon retrogradován na anthrachinon za tvorby peroxidu vodíku.

Extrakce, obvykle za přítomnosti vody, poskytuje vodný roztok peroxidu vodíku, který pak může být vyčištěn a zkoncentrován.

30 Souběžně se pracovní roztok regeneruje, aby byl použit v následujícím oxidačně redukčním cyklu.

Během postupných redukčních a oxidačních stupňů s pracovním roztokem jsou některé z výchozích anthrachinonových sloučenin pomalu přeměněny na degradační produkty, které mohou mít vliv na výtěžek syntézy peroxidu vodíku.

40 V průběhu hydrogenace vedou tedy vedlejší reakce zejména k oxathronům a anthranonům a v průběhu oxidace k epoxidům tetrahydroanthrachinonu. Tyto sloučeniny jsou vedlejšími produkty, které způsobují zvýšení hustoty a viskozity pracovního roztoku a vedou v případě akumulace k deaktivaci hydrogenačního katalyzátoru.

Kromě toho jsou výchozí anthrachinonové sloučeniny v průběhu redukčních reakcí přeměněny na tetrahydroanthrachinony, které poskytují nízké stupně oxidace, což má za následek ztrátu výtěžku.

45

Nedoporučuje se proto používat pracovní roztoky obsahující vysoké podíly těchto degradačních produktů anthrachinonu.

50 Aby byl vyřešen tento problém, bylo v patentu US 2 739 875 navrženo zpracování pracovních roztoků na bázi anthrachinonových sloučenin a obsahujících produkty degradace těchto sloučenin tak, aby byly tyto regenerovány a znovu použity v procesu syntézy peroxidu vodíku. Podle tohoto dokumentu se pracovní roztok přivede za současného zahřívání do styku s aktivní aluminou nebo magnézií. Alumina způsobuje retrogradaci anthrachinonových degradačních produktů, zejména na anthrachinon a epoxid tetrahydroanthrachinonu a pak na anthrachinon.

55

Patent FR 1 468 707 přinesl také zlepšení tohoto procesu regenerace pracovního roztoku tím, že bylo navrženo použití aluminu s přísadou alkalické substance.

5 Podstata vynálezu

Vynález si kladem za cíl dále zlepšit schopnost aluminu regenerovat degradační produkty anthrachinonu a zajistit udržení aktivity uvedené aluminu po velký počet regeneračních cyklů.

10 Tohoto cíle je dosaženo způsobem regenerace pracovního roztoku pro výrobu peroxidu vodíku, přičemž uvedený pracovní roztok obsahuje nejméně jeden derivát anthrachinonu a nejméně jeden degradační produkt tohoto derivátu a přičemž tento produkt je odvozen od postupných redukcí a oxidací pracovního roztoku, přičemž v tomto procesu je pracovní roztok přiveden do styku s aluminou a přičemž uvedená alumina se získává tvarovací operací koagulací do kapek nebo
15 extruzí.

Podstata vynálezu je tedy založena na způsobu, jakým byla alumina připravena, zejména pokud se týká jejího tvarování. Způsob regenerace podle vynálezu tedy používá aluminu, která se může
20 získat různými tvarovacími operacemi.

Podle prvního význaku použitou aluminou mohou být kuličky aluminu získané tvarovací operací koagulací do kapek (nebo operací „oil-drop“). Kuličky tohoto typu se mohou připravit například způsobem podle patentů EP-B 015 801 nebo EP-B 097 539. Pórozita může být regulována zejména způsobem popsaným v patentu EP-B 097 539 koagulací do kapek vodné suspenze nebo
25 disperze aluminu nebo roztoku bazické soli hliníku ve formě emulze tvořené organickou fází, vodnou fází a povrchově aktivním činidlem nebo emulgátorem. Uvedenou organickou fází může být zejména uhlovodík a povrchově aktivním činidlem nebo emulgátorem je například Galoryl EM 10®.

30 Kuličky aluminu použité při způsobu podle vynálezu by neměly být získány způsobem tvarování aluminu rotačními technologiemi. Pod pojmem „rotační technologie“ se rozumí jakékoliv zařízení, ve kterém dochází k agregaci tak, že se produkt, který má být granulován, uvede do kontaktu se sebou a nechá se rotovat. Jako zařízení tohoto typu je možno jmenovat rotační granulátor nebo rotační buben.

35 Podle druhého význaku vynálezu mohou být použity též extrudáty aluminu. Tyto se obvykle získávají mísením a pak extrudováním materiálu na bázi aluminu, přičemž je možné, aby tyto materiály byly získány rychlou dehydratací hydroargilitu nebo vysrážením boehmitové nebo pseudo-boehmitové aluminu, a nakonec kalcinací. V průběhu mísení se může alumina smístit
40 s přísadami, jako s porogenními činidly. Jako příklad lze uvést, že extrudéry mohou být připraveny způsobem přípravy popsaným v patentu US 3 856 708.

Obvykle se dává přednost použití extrudátů aluminu před kuličkami získanými koagulací v kapkách.

45 Alumina použitá při způsobu podle vynálezu má s výhodou celkový objem pórů (COP) nejméně 0,25 ml/g, s výhodou nejméně 0,40 ml/g.

Tento celkový objem pórů (COP) se změří následujícím způsobem. Stanoví se hodnota hustoty zrna a absolutní hustota, přičemž hustota zrna (D_g) i absolutní hustota (D_a) se změří pyknometrickou metodou použitím rtuti a helia. COP je pak dán vzorcem:

55
$$\frac{1}{D_g} - \frac{1}{D_a}$$

Obvykle se používají aluminy o velikosti částic ne větší než 5 mm, s výhodou ne větší než 3,5 mm a ještě výhodněji ne větší než 2,4 mm. V případě tvarování koagulací na kapky odpovídá velikost částic průměru kuliček a v případě extrudátů odpovídá průměru jejich příčného průřezu.

5

Alumina má s výhodou specifický povrch nejméně 10 m²/g, s výhodou nejméně 50 m²/g.

Tento specifický povrch je plocha změřená metodou BET.

10 Pod výrazem „plocha změřená metodou BET“ se rozumí specifický povrch stanovený adsorpcí dusíku podle normy ASTM D 3663–78, zavedené na podkladě metody Brunauer–Emmet–Teller, popsané v periodiku „Journal of the American Chemical Society“, 60, 309 (1938).

15 Způsob podle vynálezu používá s výhodou aluminu obsahující nejméně jednu sloučeninu prvku zvoleného z alkalických kovů, kovů vzácných zemin a kovů alkalických zemin.

Touto sloučeninou může být oxid, hydroxid, sůl nebo jejich směs. Kromě hydroxidů je možno uvést jako příklad sírany, dusičnany, halogenidy, octany, mravenčany, uhličitany a soli karboxylových kyselin.

20

S výhodou se používají prvky zvolené ze sodíku, draslíku, vápníku a lanthanu.

25 Obsah alkalického kovu, kovu vzácných zemin nebo/a kovu alkalických zemin je obvyklé nejméně 15 mmol na 100 g aluminy, s výhodou nejméně 30 mmol, ještě výhodněji mezi 30 a 400 mmol, účelně mezi 30 a 160 mmol.

30 Tato sloučenina může být inkorporována na nebo do aluminy libovolnou metodou známou odborníkům v oboru. Může to být provedeno například impregnací již zpracované aluminy alkalickým kovem, kovem vzácných zemin nebo kovem alkalických zemin nebo prekurzory těchto kovů nebo smísením alkalického kovu, kovu vzácných zemin nebo kovu alkalických zemin nebo jejich prekurzorů s aluminou v průběhu tvarování těchto materiálů. Tyto prvky mohou být též inkorporovány do aluminy společným vysrážením aluminy a alkalického kovu, kovu vzácných zemin nebo kovu alkalických zemin nebo jejich prekurzorů.

35 V případě inkorporace impregnací, tato se provede známým způsobem tak, že se alumina přivede do styku s roztokem, solem nebo gelem obsahujícím alespoň jeden alkalický kov, kov vzácných zemin nebo kov alkalických zemin ve formě oxidu nebo soli nebo ve formě jejich prekurzoru.

40 Operace se obvykle provádí tak, že se alumina namočí do určeného objemu roztoku nejméně jednoho prekurzoru alkalického kovu, kovu vzácných zemin nebo kovu alkalických zemin. Výraz „roztok prekurzoru jednoho z těchto prvků“ se týká roztoku soli nebo sloučeniny prvku nebo nejméně jednoho alkalického kovu, kovu vzácných zemin nebo kovu alkalických zemin, přičemž tyto soli a sloučeniny jsou tepelně rozložitelné.

45 Koncentrace soli v roztoku je zvolena jako funkce množství prvku, které má být inkorporováno na aluminu.

Podle výhodného provedení se tyto prvky inkorporují impregnací za sucha, tj. impregnace se provede právě s objemem roztoku potřebným pro uvedenou impregnaci, bez přebytku.

50

Alumina se pak může podrobit operaci sušení a popřípadě kalcinace. Může být například kalcinována při teplotě mezi 150 a 1000 °C, s výhodou mezi 300 a 800 °C.

55 Pokud se inkorporace prvků provede v průběhu tvarovací operace, smísí se tyto prvky nebo jejich prekurzory s aluminou před jejím vytvarováním.

Způsob regenerace podle vynálezu je zvláště vhodný v případě, že degradačním produktem odvozeným od anthrachinonu je tetrahydroanthrachinon, anthranon nebo epoxid tetrahydroanthrachinonu.

5 Při provádění způsobu podle vynálezu se pracovní roztok, který má být regenerován, přivede do styku s aluminou při teplotě asi mezi 40 a 160 °C. Tato regenerace se může provést kontinuálně, a to tak, že tento stupeň může tvořit nedílnou součást kontinuálního způsobu syntézy, například regenerací části pracovního roztoku při každém redukčním/oxidačním cyklu, a pak jeho znovu-zavedením do následujícího cyklu.

10

Pro syntézu peroxidu vodíku mohou být použity i jiné sloučeniny než shora uvedené, a to zejména:

- 2-terc.butylanthrachinon, 2-sek.amylanthrachinon a jejich odpovídající 5,6,7,8-tetrahydroanthrachinony,
- 15 - 2-alkyl-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinony,
- 1-alkyl-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinony,
- 1-alkyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrachinony,
- 1-alkenyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrachinony,
- 2-methyl-6-amylanthrachinon,
- 20 - 2-methyl-7-amylanthrachinon,
- 2-terc.amyltetrahydroanthrachinon,
- 2-sek.izoamyltetrahydroanthrachinon.

25

Následující příklady ilustrují vynález, aniž by však omezovaly jeho rozsah.

Příklady provedení vynálezu

30 Vzorky testované aluminy se předem zpracují po dobu 3 hodin při 300 °C pod proudem dusíku, aby se odstranily všechny stopy vlhkosti po jejich skladování a aby bylo možno porovnat jejich účinnost za identických podmínek.

35 4 g takto předem zpracované aluminy se vnesou do 25 g 68% (objemově) hydrogenovaného pracovního roztoku obsahujícího 1,2 % hmotnostních epoxidu tetrahydroethylanthrachinonu a udržuje se na 72 °C. Po 3 hodinách míchání se provede chromatografická analýza roztoku a vypočte se stupeň konverze epoxidu.

Výsledky a jiné údaje jsou shrnuty v následující tabulce.

| 40 | Alumi- na | Tvaro- vání | Velikost částic (mm) | Obsah Na ₂ O hmot. | Povrch BET | COP ml/g | Stupeň konver- ze (%) |
|----|--------------|----------------|----------------------------|-------------------------------------|---------------|-------------|-----------------------------|
| | 1 | RT* | 1,4-2,8 | 3710 ppm | 333 | 0,42 | 4 |
| 45 | 2 | RT* | 1,2-2,8 | 2 % | 275 | 0,39 | 20 |
| | 3 | RT* | 1,6 | 200 ppm | 218 | 0,58 | 33 |
| | 4 | ME* | 1,6 | 2 % | 182 | 0,56 | 62 |
| | 5 | KK | 1,8-2,1 | 2 % | 174 | 0,60 | 58 |

50

RT*: rotační technologie
ME*: mísení/extrudování
KK*: koagulace do kapek

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob regenerace pracovního roztoku pro výrobu peroxidu vodíku, přičemž tento pracovní roztok obsahuje nejméně jeden derivát anthrachinonu a nejméně jeden degradační produkt tohoto derivátu vzniklý v důsledku postupných redukcí a oxidací pracovního roztoku, při němž se pracovní roztok uvádí do styku s aluminou, **vyznačující se tím**, že se tato alumina získává z tvarovací operace extruzí.

10

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alumina má celkový objem pórů nejméně 0,25 ml/g, s výhodou nejméně 0,40 ml/g.

15

3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že alumina má velikost částic ne větší než 5 mm, s výhodou ne větší než 3,5 mm.

20

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že alumina má specifický povrch nejméně 10 m²/g, s výhodou nejméně 50 m²/g.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že alumina obsahuje nejméně jednu sloučeninu prvku vybraného ze skupiny zahrnující alkalické kovy, kovy vzácných zemin a kovy alkalických zemin.

25

6. Způsob podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že obsah alkalického kovu, kovu vzácných zemin nebo/a kovu alkalických zemin je nejméně 15 mmol na 100 g aluminy, s výhodou nejméně 30 mmol, ještě výhodněji mezi 30 a 400 mmol, zejména mezi 30 a 160 mmol.

30

7. Způsob podle nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že degradačním produktem derivátu anthrachinonu je tetrahydroanthrachinon, anthron nebo epoxid tetrahydroanthrachinonu.

35

Konec dokumentu
