



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8702882**

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van waterstofperoxide.**

⑤1 Int.Cl.: C01B 15/023.

⑦1 Aanvrager: Kemira Oy te Helsinki, Finland.

⑦4 Gem.: Ir. A.D. Baarslag c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8702882.

②2 Ingediend 1 december 1987.

③2 Voorrang vanaf 5 december 1986.

③3 Land van voorrang: Finland (FI).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 864971 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 1 juli 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de bereiding van waterstofperoxide

De uitvinding heeft betrekking op de bereiding van waterstofperoxide door middel van het zogenaamde antrachinonproces, meer in het
5 bijzonder op een wezenlijk deelproces namelijk de hydrogeneringsstap.

Bekend is dat waterstofperoxide kan worden bereid volgens het zogenaamde antrachinonproces. Volgens die werkwijze wordt antrachinon of een derivaat daarvan opgelost in een uit een of meer componenten bestaand organisch oplosmiddel. De aldus bereide oplossing, die in het
10 hiernavolgende, zoals gebruikelijk, "de werkoplossing" wordt genoemd, wordt aan de hydrogeneringsstap onderworpen. In de hydrogeneringsstap wordt een gedeelte van het antrachinon door middel van waterstofgas in aanwezigheid van een katalysator gereduceerd tot het overeenkomstige antrahydrochinon.

15 Voorafgaande aan de volgende stap, de oxydatie, wordt de katalysator uit de werkoplossing afgescheiden. In de oxydatiestap wordt het antrahydrochinon geoxydeerd met zuurstof of lucht en in de daaropvolgende reactie keert het terug tot de vorm voor hydrogenering, d.w.z. tot een antrachinon. Tegelijkertijd wordt waterstofperoxide gevormd. Het ge-
20 vormde waterstofperoxide wordt door extractie met water uit de werkoplossing verwijderd. Tijdens de extractiestap komt er water in de werkoplossing en wordt het water gedeeltelijk eruit verwijderd. Na het drogen wordt de werkoplossing naar de hydrogeneringsstap teruggevoerd. De oplossing van waterstofperoxide in water die door de extractiestap
25 wordt verkregen wordt gezuiverd en geconcentreerd (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3de druk, deel 13, blz. 16-21).

Bij de werkwijze voor het bereiden van waterstofperoxide is het vooral van belang dat bij de hydrogeneringsstap aan een aantal eisen wat betreft de selectiviteit van de reactie van antrachinon en de be-
30 reikte omzetting wordt voldaan. De omzetting en de selectiviteit worden in de eerste plaats bepaald door de druk en de temperatuur van de hydrogenering, de concentratie van de reagerende stoffen, de hoeveelheid en de activiteit van de katalysator, de mengomstandigheden en de verblijftijd van het reactiemengsel in de reactor.

35 Voor het bereiken van stabiele omstandigheden die leiden tot een hoge selectiviteit is het belangrijk dat de menging in het driefasensysteem dat wordt gevormd door de werkoplossing, waterstofgas en de katalysator, doeltreffend is. Via stofoverdrachtsverschijnselen is de effectiviteit van het mengen ook van wezenlijke invloed op de snelheid
40 van de reductie.

6702882

Voor het verkrijgen van de gewenste omzetting en hoge selectiviteit is het bij de technische uitvoering van het hydrogeneringsproces van voordeel dat de druk en de temperatuur in de reactor slechts in een zo smal mogelijk gebied variëren. Ten aanzien van de druk betekent
5 dat dat het mogelijk moet zijn de gehele hydrogenering uit te voeren onder een voldoende hoge druk zodat de gewenste omzetting snel wordt bereikt maar dat de druk nooit zo hoog mag worden dat de selectiviteit vermindert.

Bij de hydrogenering kan gebruik worden gemaakt van suspensiekatalysatoren of zogenaamde vaste-bedkatalysatoren. In het hydrogenerings-
10 proces volgens de uitvinding wordt een suspensiekatalysator gebruikt die kan bestaan uit de katalysator zelf (b.v. palladium zwart, Raney nikkel) of uit een aan een drager gebonden katalysator (b.v. palladium op koolstof).

15 Een algemeen bekende methode volgens welke de hydrogenering met behulp van een suspensiekatalysator kan worden uitgevoerd is de toepassing van een geroerd-vatreactor. In deze reactor wordt voor het dispergeren van de waterstof in de werkoplossing en voor het in suspensie houden van de katalysator een draaiende roerder gebruikt. Het nadeel
20 hiervan is dat de katalysator door de werking van de draaiende roerder wordt verpulverd. Bovendien zijn de verliezen aan waterstof betrekkelijk hoog, vooral wanneer onzuivere waterstof wordt gebruikt. In sommige hydrogeneringsprocessen op basis van een geroerd vat moet de reeds in de reactor gebrachte waterstof uitwendig naar de reactor worden ter-
25 ruggevoerd, hetgeen oneconomisch is.

Er is ook een methode bekend (Brits octrooischrift 718.307) waarbij de hydrogeneringsreactor werkt volgens het zogenaamde luchtheffprincipe. In dit geval wordt de katalysator in suspensie gehouden doordat de waterstof van onderen door middel van een verdeelinrichting in een
30 verticaal opgestelde binnenreactorbuis wordt toegevoerd. De katalysator bevattende werkoplossing stroomt door de zwaartekracht in de binnenbuis naar beneden. De niet omgezette waterstof wordt van boven uit de reactor en opnieuw onder in de binnenbuis gevoerd. Deze werkwijze heeft als nadeel dat een gedeelte van de waterstof uit de reactor moet worden ge-
35 leid en daarnaar weer moet worden teruggevoerd. Vooral wanneer onzuiver waterstofgas wordt gebruikt is het verlies aan waterstof dat daar het gevolg van is aanzienlijk. Bovendien is het handhaven van een voldoende menging moeilijk en wordt de keuze aan katalysatoren drastisch beperkt door de fysische eigenschappen van de werkoplossing zoals de dichtheid
40 en de viscositeit.

Verder is het bekend om voor de hydrogenering een proces toe te passen waarbij de werkoplossing in een buizenstelsel dat is samengesteld uit verticale buizen van twee verschillende diameters te laten rondlopen (Amerikaans octrooischrift 3.423.176). De opwaartse stroom speelt zich af in de buizen met geringere diameter met een snelheid van 1,5-3 m/s en de neerwaartse stroom in de buizen met grotere diameter met een snelheid van 0,7-1,5 m/s. De vereiste menging wordt bereikt door de stromingsverschijnselen die worden veroorzaakt door het verloop in de diameter van het buizenstelsel en door de turbulentie die teweeg wordt gebracht wanneer het reactiemengsel in de buizen stroomt. De lengte van het buizenstelsel kan zodanig worden gekozen dat alle toegevoerde waterstof reageert voor het eind van het buizenstelsel. Terecht is uiteengezet dat deze werkwijze als nadeel heeft dat in de grootste buisreactoren van dit type (diameter > 1000 mm), op een punt waar de buis breder wordt, de gasfase zich van de vloeistoffase afscheidt waarna de menging onvoldoende is.

In de bovengenoemde buisreactor is de vereiste lengte van het buizenstelsel, samengesteld uit smalle en brede buizen, betrekkelijk groot, gewoonlijk enige tientallen meters, tot 100 m (zie Amerikaans octrooischrift 4.428.923 waarin sprake is van een referentievoorbeeld met een buisreactor van 100 m, soortgelijk aan de hier beschreven reactor).

De ongunstige mengomstandigheden zijn te beschouwen als een verder nadeel van de bovengenoemde reactor. Radiale menging in de reactorbuisen is onvermijdelijk ongelijk zodat de concentratieprofielen over de dwarsdoorsnede van de buis niet vlak en niet regelmatig zijn. Bovendien treedt in het reactorbuisenstelsel in belangrijke mate axiale menging op. Deze factoren hebben een nadelig effect zowel op de selectiviteit van de reductie als op de snelheid van het gehele hydrogeneringsproces.

Ook bekend is een hydrogeneringsproces in een buisreactor, die bestaat uit horizontale of verticale buizen en waarin de buizen van gelijke diameter zijn en de menging wordt bewerkstelligd door middel van sterke turbulentie als gevolg van een hoge stromingssnelheid van de werkoplossing (Amerikaans octrooischrift 4.428.923). De stroomsnelheid van de werkoplossing ligt in het bijzonder in het gebied van 3-10 m/s, bij voorkeur 4-7 m/s. Een principe van deze reactor is ook dat alle waterstof de tijd heeft om voordat het einde van het reactorbuisenstelsel bereikt is, te reageren. Omdat de stroomsnelheid van de werkoplossing in de laatstgenoemde reactor hoog is moet het reactorbuisenstelsel lang

zijn zodat de reactie, ook rekening houdend met de voorafgaande stof-
overdrachtsverschijnselen, de tijd heeft om te verlopen en alle toege-
voerde waterstof kan worden verbruikt. De lengte van het reactorbuis-
stelsel ligt dan ook kenmerkend in het gebied van 50-150 m. De menging
5 in dit lange buizenstelsel is niet gunstig. De axiale menging die on-
vermijdelijk optreedt en de onregelmatigheid van de radiale menging ma-
ken beide dat de selectiviteit en de totale hydrogeneringssnelheid af-
nemen.

In het laatstgenoemde reactortype stelt de hoge stroomsnelheid ook
10 strenge eisen aan de mechanische weerstand van de katalysator. De kans
op verpulvering van de katalysator is vooral hoog in de pomp die de ka-
talyator bevattende werkoplossing in het reactorbuisenstelsel rond-
leidt.

Het principe van het hydrogeneringssysteem volgens de uitvinding
15 is een werkwijze waarbij een driefasenmengsel dat wordt gevormd door
waterstof of een waterstof bevattend gas, de werkoplossing en de kata-
lyator rondloopt in een reactorbuisensysteem met constante diameter
dat is samengesteld uit horizontale en verticale buizen terwijl het
stelsel is uitgerust met een uit een of meer onderdelen bestaande sta-
20 tische menger. De reactorbuis kan lang genoeg zijn om alle waterstof de
tijd te geven om voor het bereiken van het eind van het buizenstelsel
te reageren. De werkwijze volgens de uitvinding wordt verder gekenmerkt
doordat de druk in het buizenstelsel lager is dan 15 bar en de tempera-
tuur lager is dan 100°C en dat de werkoplossing in het reactorbuisen-
25 stelsel wordt rondgeleid met een stroomsnelheid die lager is dan 3 m/s
en bij voorkeur 1-1,5 m/s.

In de reactor volgens de uitvinding wordt een voor reductie gun-
stige menging teweeg gebracht. Het stofoverdrachtsoppervlak dat ont-
staat tussen het gas en de werkoplossing is voldoende wanneer de door-
30 snede van de gasbelletjes bijvoorbeeld 0,6-2,0 mm is, afhankelijk van
het type menger. Ook de katalysatordeeltjes kunnen gelijkmatig in de
vloeistof worden gedispergeerd. De axiale menging wordt zo gering moge-
lijk gehouden en de concentratie- en temperatuurprofielen over de
dwarsdoorsnede van de buis zijn gelijkmatig. Dergelijke omstandigheden
35 verbeteren de selectiviteit, versnellen de totale stofoverdracht in de
reactor en maken het hydrogeneringsproces beter beheersbaar.

In de buisreactor volgens de uitvinding kunnen de bovengenoemde
voordelen van de menging worden bereikt hoewel de stroomsnelheid van de
werkoplossing in het reactorbuisensysteem betrekkelijk gering is, in het
40 algemeen lager dan 3 m/s en bij voorkeur 1-1,5 m/s. Afhankelijk van het

type menger kan de snelheid ook hoger zijn. Bepaalde voordelen ten opzichte van de eerdere hierboven beschreven buisreactoren hangen samen met de geringe snelheid van de stroming.

Als gevolg van de geringe stroomsnelheid kan de voor de reductie-
 5 reactie en voor de daaraan voorafgaande stofoverdrachtsverschijnselen benodigde verblijftijd in een verrassend kort reactorbuisenstelsel worden bereikt. Vereiste lengte van het stelsel is kenmerkend 5-25 m.

Verder is een gevolg van de geringe stroomsnelheid dat de verpul-
 vering van de katalysator in de buisreactor en in de voor de reactor
 10 geschakelde circulatiepomp voor de werkoplossing gering is.

Hoewel in de buisreactor volgens de uitvinding een statische men-
 ger wordt gebruikt is het drukverlies in het reactorbuisenstelsel niet
 groot. Dit is een gevolg van de geringe snelheid van de stroming en van
 de geringe lengte van het buisenstelsel. Het hydrogeneringsproces vol-
 15 gens de uitvinding kan op industriële schaal worden toegepast zodanig dat de volledige reductie binnen een voor de omzetting betrekkelijk voordelig druktraject plaatsvindt en de druk aan het begin van het reactorbuisenstelsel toch niet zo hoog behoeft te zijn dat daardoor de selectiviteit zou afnemen. In het buisenstelsel wordt een lagere druk
 20 dan 15 bar, bij voorkeur van 2-15 bar toegepast en is de temperatuur beneden 100°C, bij voorkeur 40-60°C. Op kleine schaal, bij voorkeur in proefinstallaties, is het hydrogeneringsproces volgens de uitvinding voordeliger wat betreft drukverlies dan bekende processen van het over-
 eenkomstige type.

25 Het is duidelijk dat dankzij de voordelige mengmethode, de in de hydrogeneringsreactor volgens de uitvinding benodigde reactieruimte niet groter is dan in de eerder toegepaste reactoren van het overeen-
 komstige type.

Dankzij de voordelige mengmethode is de vereiste katalysatorconcentra-
 30 tie in de werkoplossing ook laag.

De in het hydrogeneringsproces gebruikte katalysator is een vaste suspensiekatalysator die een katalyserend metaal zonder meer, bij voor-
 keur palladium of Raney-nikkel, danwel een katalyserend metaal op het oppervlak van een dragerstof, bij voorkeur palladium kan zijn.

35 Samenvattend kan van het hydrogeneringsproces volgens de uitvin-
 ding worden gesteld dat op industriële schaal de belangrijkste voor-
 delen ten opzichte van eerdere processen van soortgelijk type, de meng-
 methode, die voordelig is voor de selectiviteit en voor de totale snel-
 heid van de hydrogenering, de geringe lengte van het reactorbuisenstel-
 40 sel en de geringe betekenis van mechanische belasting op de katalysator

zijn.

De uitvinding wordt hieronder met eenvoudige termen beschreven, aan de hand van de bijgaande tekening. In figuur 1 is het hydrogeneringsproces schematisch weergegeven.

5 De werkoplossing die naar het hydrogeneringsproces moet worden geleid wordt met behulp van pomp 6 in circulatievat 5 gevoerd. In plaats daarvan zou de werkoplossing ook rechtstreeks in de hydrogeneringscyclus 4 kunnen worden gebracht. De druk in circulatievat 5 wordt gehandhaafd door toevoer van stikstof in het vat, dat tevens als schutgas
10 dient. Deze druk wordt geregeld met behulp van klep 7 in de gasafvoering. De hydrogeneringsrondloop van de werkoplossing die tot stand wordt gebracht met pomp 3 is vele malen de afmeting van de hoofdomloop van de werkoplossing in het gehele proces. Het reactorbuizenstelsel van het hydrogeneringsproces is uitgerust met een statische menger 1 be-
15 staande uit een of meer onderdelen en met een koelmantel 2. De waterstof wordt op een punt vlak voor de statische menger in de rondstromende werkoplossing gebracht. Indien een geschikte statische menger wordt gebruikt is een afzonderlijke gasverspreidingsinrichting niet nodig. De uit het hydrogeneringsproces tredende werkoplossing wordt door middel
20 van pomp 8 uit tank 5 naar de filtratiestap geleid, vanwaar de werkoplossing verder naar de oxydatiestap wordt geleid en de katalysator naar de hydrogeneringsstap wordt teruggevoerd.

Hieronder volgt een niet-beperkend voorbeeld ter illustratie van de uitvinding.

25 Voorbeeld I

In een experiment op kleine schaal werd een werkoplossing gebruikt die per liter 100 g 2-ethylantrachinon bevatte. Het gebruikte oplosmiddel was een mengsel van aromatische koolwaterstoffen en een ander organisch oplosmiddel. Het reactorbuizenstelsel had een lengte van 10 m en
30 was voorzien van een statische menginrichting. De snelheid van verplaatsing van de werkoplossing in het reactorbuizenstelsel was $1,79 \text{ m}^3/\text{h}$, overeenkomend met een stroomsnelheid van $0,78 \text{ m/s}$. De hydrogeneringstemperatuur was 50°C en de druk ter plaatse van de waterstoftoevoer $3,57 \text{ bar}$. Als katalysator werd metallisch paladium gebruikt,
35 waarvan $0,56 \text{ g}$ per l werkoplossing was gesuspendeerd. Waterstof werd in een hoeveelheid van $14,7 \text{ g/l}$ in de reactor gebracht waardoor de gewenste hydrogenering van 40% zodanig tot stand werd gebracht dat alle waterstof was opgebruikt voordat het eind van het reactorbuizenstelsel was bereikt.

40 Opmerkelijk in dit experiment zijn de lage concentratie van de ka-

talysator en de lengte van 10 m van het reactorbuizenstelsel die onder deze omstandigheden meer dan voldoende zijn.

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van waterstofperoxide via het antrachinonproces, waarbij men waterstof of een waterstof bevattend gas gebruikt, met het kenmerk, dat men een reactiemengsel dat waterstof of een waterstof bevattend gas, een werkoplossing van antrachinon of een derivaat daarvan in een organisch oplosmiddel en een vaste suspensiekatalysator bevat, rondleidt in een reactorbuizenstelsel dat is uitgerust met een uit een of meer onderdelen bestaande statische menger, terwijl
10 de in het buizenstelsel heersende druk lager dan 15 bar en de temperatuur lager dan 100°C is en dat men de werkoplossing in het reactorbuizenstelsel rondleidt met een stroomsnelheid van minder dan 3 m/s.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de stroomsnelheid 1-1,5 m/s is.

15 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de vaste suspensiekatalysator een metaal, bij voorkeur palladium is.

4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk, dat de vaste suspensiekatalysator geen dragerstof bevat.

5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk, dat de concentratie van de katalysator in de werkoplossing 0,5-3 g/l is.
20

6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de temperatuur in het buizenstelsel 20-100°C en de druk 1-15 bar is.

7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de lengte van het reactorbuizenstelsel minder dan 30 m is.

+++++++

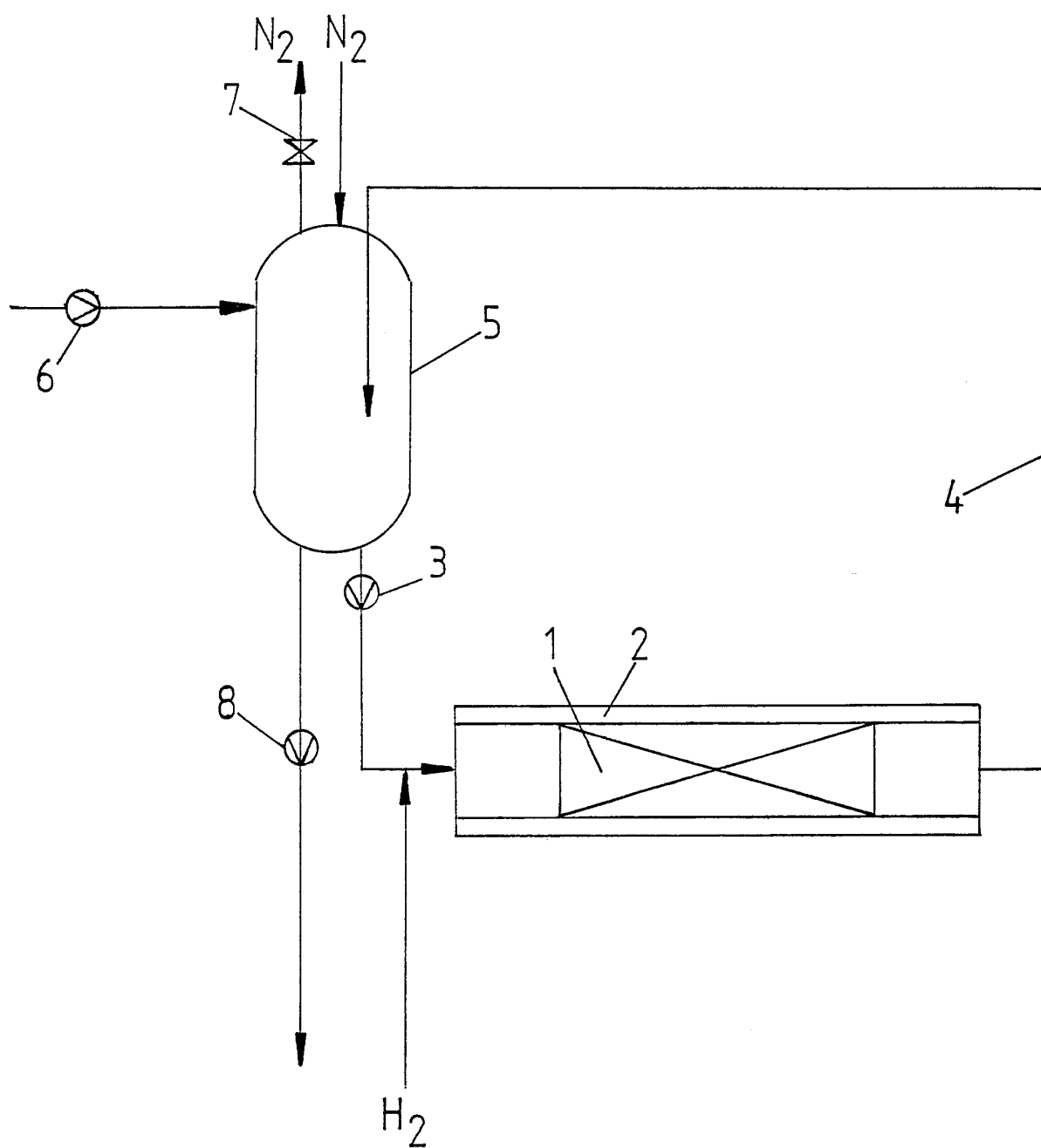


FIG. 1

. 8702882