



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 20 780 T2 2004.02.12**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 948 457 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C01B 15/023**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 20 780.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR97/01909**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 912 250.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/018715**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.10.1997**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.05.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.02.2004**

(30) Unionspriorität:
9613028 25.10.1996 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
AXENS, Rueil Malmaison, FR

(72) Erfinder:
**LE LOARER, Jean-Luc, F-30340 Salindres, FR;
NEDEZ, Christophe, F-30340 Salindres, FR; TAXIL,
Bernard, F-38450 Vif, FR**

(74) Vertreter:
Kador und Kollegen, 80469 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG DER ANTHRACHINONDERIVATE BEI DER HERSTELLUNG
VONWASSERSTOFFPEROXYD**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Herstellungsverfahren von Wasserstoffperoxid ausgehend von Chinonverbindungen und insbesondere ein neues Behandlungsverfahren von in diesem Herstellungsverfahren eingesetzten Arbeitslösungen.

[0002] Das übliche Herstellungsverfahren von Wasserstoffperoxid ist das sogenannte Anthrachinonverfahren. Bei diesem Verfahren wird im allgemeinen eine Mischung aus substituierten Anthrachinonverbindungen und Anthrahydrochinonen wie z. B. das 2-Ethylanthrachinon (EAQ), das 2-Ethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrachinon (THEAQ), das 2-Ethylanthrahydrochinon (EAHQ), das 2-Ethyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrahydrochinon (THEAHQ) hergestellt. Diese Verbindungen werden im allgemeinen in einer Mischung aus polaren und apolaren Lösungsmitteln aufgelöst, wobei das ganze üblicherweise als Arbeitslösung bezeichnet wird.

[0003] Dieses Herstellungsverfahren von Wasserstoffperoxid besteht darin, aufeinanderfolgende Reduzierungs- und Oxidierungszyklen der Arbeitslösung zu durchlaufen.

[0004] So besteht der erste Schritt des Zyklus darin, eine katalytische Hydrierung der Arbeitslösung durchzuführen, wodurch das Anthrachinon in Anthrahydrochinon überführt wird. Dann folgt auf diese Hydrierung eine Oxidierung bei Anwesenheit von Luft, Sauerstoff oder einer Sauerstoff enthaltenden Gasmischung. Bei dieser Oxidierung wird das Anthrahydrochinon unter Bildung von Wasserstoffperoxid in Anthrachinon transformiert.

[0005] Eine Extraktion erlaubt es, im allgemeinen bei Anwesenheit von Wasser, eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung zu erhalten, die anschließend gereinigt und konzentriert wird.

[0006] Parallel dazu wird die Arbeitslösung regeneriert, um bei dem der Oxidierung / Reduzierung folgenden Schritt benutzt werden zu können.

[0007] Während der aufeinanderfolgenden Oxidierungs – und Reduzierungsschritte der Arbeitslösung wird ein Teil des Ausgangsanthrachinons schrittweise in Abbauprodukte umgesetzt die die Ergiebigkeit der Wasserstoffperoxidsynthese beeinflussen können.

[0008] So führen insbesondere Sekundärreaktionen während der Hydrierung zu Oxathronen und Anthranonen und während der Oxidierung zu Epoxiden des Tetrahydroanthrachinons. Diese Verbindungen stellen Unterprodukte dar, die eine Erhöhung der Dichte und der Viskosität der Arbeitslösung zur Folge haben und im Falle von Akkumulierungen eine Entaktivierung des Hydrierungskatalysators nach sich ziehen.

[0009] Andererseits werden die Verbindungen des Ausgangsanthrachinons während der Reduzierungsreaktionen in Tetrahydroanthrachinone umgesetzt, was also schwache Reduzierungsraten und Ergiebigkeitsverluste zur Folge hat.

[0010] Es ist also nicht ratsam, Arbeitslösungen zu verwenden, die hohe Anteile dieser Anthrachinonabbauprodukte aufweisen.

[0011] Um dieses Problem zu lösen, ist in dem Patent US 2.739.875 vorgeschlagen worden, die Arbeitslösungen aus Verbindungen auf Anthrachinonbasis und deren Abbauprodukte enthalten, aufzubereiten, um sie später im Wasserstoffperoxid – Syntheseverfahren zu regenerieren und wieder zu verwenden. Nach diesem Dokument wird die Arbeitslösung unter Erwärmung mit aktiviertem Aluminiumoxid oder Magnesia in Kontakt gebracht. Das Aluminiumoxid bewirkt, daß die Abbauprodukte des Anthrachinons wieder in Anthrachinon und zwar insbesondere das Tetrahydroanthrachinon in Anthrachinon und die Epoxide in Tetrahydroanthrachinon und anschließend in Anthrachinon umgesetzt werden.

[0012] Das Patent FR 1 468 707 hat ebenfalls eine Weiterbildung zu diesem Verfahren zur Regenerierung der Arbeitslösung beigetragen, indem ein durch eine alkaline Substanz gedoptes Aluminiumoxid vorgeschlagen wird.

[0013] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die Fähigkeit des Aluminiumoxids die Abbauprodukte des Anthrachinons zu regenerieren zu erhöhen und die Aktivität des besagten Aluminiumoxids während einer großen Anzahl von Regenerierungszyklen aufrechtzuerhalten.

[0014] Zu diesem Zweck betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Regenerierung einer Arbeitslösung zur Herstellung von Wasserstoffperoxid, wobei die besagte Arbeitslösung mindestens ein Anthrachinonderivat und mindestens ein aus der aufeinanderfolgenden Reduzierung und Oxidierung der Arbeitslösung entstandenes Abbauprodukt dieses Derivats aufweist und die Arbeitslösung mit Aluminiumoxid in Kontakt gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass das besagte Aluminiumoxid durch Extrusion ausgeformt wird.

[0015] Das Prinzip der Erfindung hängt also von der Art ab, mit der das Aluminiumoxid, insbesondere was die Formgebung betrifft, hergestellt worden ist.

[0016] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumoxidkugeln dürfen nicht aus einem Verfahren herrühren, bei dem das Aluminiumoxid durch die sogenannte Drehtechnik ausgeformt worden ist. Unter Drehtechnik wird die Technik verstanden, bei der die Agglomeration durch Kontakt und Rotation des Produktes um sich selbst erzeugt wird. Geräte dieser Art sind der Drehdragger und die Drehtrommel.

[0017] Bei der Erfindung handelt es sich um Aluminium-Extrusionen. Sie werden im allgemeinen durch Kneten und anschließend durch Extrudierung eines Stoffes auf Aluminiumoxidbasis erhalten, wobei das besagte Stoff aus der schnellen Dehydratation von Hydrargillit oder der Ausfällung von Böhmit bzw. Pseudo-böhmit und

anschließendem Kalzinieren entstanden sein kann. Während des Knetens kann das Aluminiumoxid mit Additiven wie z. B. Porogenen vermischt werden. Als Beispiel können die Extrusionen nach dem im US-Patent 3.856.708 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0018] Bevorzugt weist das im erfindungsgemäßen Verfahren benutzte Aluminiumoxid ein Gesamtporenvolumen (GPV) von mindestens 0,25 ml/g, bevorzugt mindestens 0,40 ml/g auf.

[0019] Dieses Gesamtporenvolumen (GPV) wird auf folgende Weise gemessen. Es werden die Korndichte und die Reindichte bestimmt, wobei die Korndichte (Kd) und die Reindichte (Rd) jeweils mittels der Pyknometrie-Methode mit Hilfe von Helium und Quecksilber gemessen werden. Das Gesamtporenvolumen (GPV) wird durch folgende Formel ermittelt

$$1/Kd - 1/Rd$$

[0020] Im allgemeinen werden Aluminiumoxide mit einer Korngröße von höchstens 5 mm, bevorzugt höchstens 3,5 mm und noch vorteilhafter höchstens 2,4 mm hergestellt. Die Korngröße entspricht für den Fall einer Herstellung durch Tropfenkoagulation dem Kugeldurchmesser und für den Fall von Extrusionen dem Durchmesser ihres Querschnitts.

[0021] Bevorzugt weist das Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von mindestens 10 m²/g, bevorzugt 50 m²/g auf.

[0022] Diese spezifische Oberfläche ist eine Oberfläche, die nach der BET-Methode bestimmt wird.

[0023] Unter der Oberfläche die nach der BET-Methode gemessen wird, wird die spezifische Oberfläche verstanden, die durch Adsorption von Stickstoff nach der von der in der Zeitschrift «The Journal of the American Society», 60, 309 (1938) beschriebenen Methode von BRUNAUER –EMETT– TELLER abgeleiteten Norm ASTM D 3663-78 bestimmt wird.

[0024] Bevorzugterweise wird durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Aluminiumoxid hergestellt, das mindestens eine Verbindung eines Elements aufweist, das aus Alkalinen, seltenen Erden und Erdalkalien ausgewählt wird.

[0025] Diese Verbindung kann ein Oxid, ein Hydroxid, ein Salz oder eine Mischung daraus sein. Als Beispiele können außer den Hydroxiden, Sulfate, Nitrate, Halogenide, Azetate, Formiate, Karbonate und die Salze der Carboxylsäure genannt werden.

[0026] Bevorzugt werden die aus Natrium, Kalium, Kalzium und Lanthan ausgewählten Elemente benutzt.

[0027] Der Gehalt an Alkalin, seltenen Erden und/oder Erdalkalien beläuft sich im allgemeinen auf mindestens 15 mmol, bevorzugt auf mindestens 30 mmol und noch bevorzugter auf zwischen 30 und 400 mmol, vorteilhafterweise auf zwischen 30 und 160 mmol, auf 100 g Aluminiumoxid.

[0028] Der Niederschlag dieser Verbindung auf bzw. im Aluminiumoxid kann mit Hilfe von jeder dem Fachmann bekannten Methode durchgeführt werden. Er kann z. B. durch Imprägnierung von schon hergestelltem Aluminiumoxid mit den alkalinen Elementen, seltenen Erden oder Erdalkalien oder den Vorläufern dieser Elemente oder durch Mischung von alkalinen Elementen seltenen Erden oder Erdalkalien oder Vorläufern mit Aluminiumoxid während der Ausformung dieser Stoffe hergestellt werden. Diese Elemente können ebenfalls in das Aluminiumoxid durch Mischfällung des Aluminiumoxids und der alkalinen Elemente, seltenen Erden oder Erdalkalinen oder ihrer Vorläufer eingeführt werden.

[0029] Für den Fall einer Ablagerung durch Ausfällung wird diese auf bekannte Weise durch Kontaktnahme des Aluminiumoxids mit einer Lösung, eines Sols oder eines Gels vorgenommen, welche mindestens ein alkalines Element, seltene Erden oder Erdalkalien in Form von Oxid, Salz oder eines ihrer Vorgänger aufweisen.

[0030] Der Vorgang wird im allgemeinen durch Wässern des Aluminiumoxids in einem bestimmten Lösungsvolumen mindestens eines Vorläufers eines alkalinen Elements, seltener Erden oder Erdalkalien vorgenommen. Unter Lösung eines Vorläufers eines dieser Elemente versteht man eine Lösung eines Salzes oder einer Verbindung eines dieser Elemente oder mindestens eines der alkalinen Elemente, seltener Erden oder Erdalkalien, wobei diese Salze und Verbindungen thermisch zersetzbar sind.

[0031] Die Salzkonzentration der Lösung wird in Abhängigkeit von der Menge des auf dem Aluminiumoxid abzulagernden Element ausgewählt.

[0032] Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Elemente durch Trockenimprägnierung abgelagert, d. h. daß die Imprägnierung ohne Überschuß mit dem gerade für die besagte Imprägnierung nötigen Lösungsvolumen vorgenommen wird.

[0033] Das Aluminiumoxid kann anschließend einem Trocknungs – und eventuell einem Kalzinierungsvorgang unterzogen werden. Es kann z. B. bei einer Temperatur zwischen 150 und 1000°C, bevorzugt zwischen 300 und 800°C kalziniert werden.

[0034] Wenn die Ablagerung der Elemente während der Ausformung vorgenommen wird, so werden diese oder ihre Vorläufer mit dem Aluminiumoxid vor der Ausformung vermischt.

[0035] Das erfindungsgemäße Regenerierungsverfahren ist besonders angebracht, wenn das Abbauprodukt des Anthrachinonderivats ein Tetrahydroanthrachinon, ein Anthranon oder ein Epoxid eines Tetrahydroanthrachinons ist.

[0036] Nach dem Verfahren der Erfindung wird die zu regenerierende Arbeitslösung mit dem Aluminiumoxid

bei einer Temperatur zwischen 40 und 160°C in Kontakt gebracht. Diese Regenerierung kann kontinuierlich vorgenommen werden, so daß dieser Schritt ein integrierender Teil des kontinuierlichen Syntheseverfahrens sein kann, wobei z. B. ein Teil der Arbeitslösung bei jedem Reduzierungs-/Oxidierungszyklus regeneriert und dann wieder in den folgenden Zyklus eingeführt wird.

[0037] Es können andere Verbindungen als die vorher zitierten für die Synthese von Wasserstoffperoxid benutzt werden, insbesondere

das 2-t-Butylanthrachinon, 2-sec-Amylanthrachinon und deren Gegenstücke 5, 6, 7, 8-Tetrahydroanthrachinon,

die 2-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinone,

die 1-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydroanthrachinone,

die 1-Alkyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrachinone,

die 1-Alkenyl-5,6,7,8-tetrahydroanthrachinone,

die 2-Methyl-6-amylanthrachinone,

die 2-Methyl-7-amylanthrachinone,

die 2-t-Amyltetrahydroanthrachinone,

die 2-sec-Isoamyl-tetrahydroanthrachinone.

[0038] Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung ohne hingegen deren Tragweite zu begrenzen.

BEISPIELE

[0039] Die Aluminiumoxid-Proben werden unter einem Stickstoff-Luftstrom bei 300°C während 3 Stunden vorbehandelt, um alle lagerungsbedingten Feuchtigkeitsreste zu entfernen und ihre Wirksamkeit unter gleichen Bedingungen vergleichen zu können.

[0040] Es werden so 4 g vorbehandeltes Aluminiumoxid in 25 g einer mit 68 Vol.% Wasserstoff angereicherte Arbeitslösung eingeführt, die 1,2 Gew.% Tetrahydroethylanthrachinon – Epoxid enthält und bei einer Temperatur von 72°C gehalten wird. Nach 3 Stunden Rühren wird die Lösung mit Hilfe der Chromatographie analysiert und der Epoxid-Umwandlungsgrad berechnet.

[0041] Die Ergebnisse und andere Daten werden in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst

Aluminiumoxid	Ausformung	Korngröße	Na ₂ O-Gehalt Gew.	Oberfläche BET (m ² /g)	GPV (ml/g)	Konversionsgrad (%)
1	DT*	1,4-2,8	3710 ppm	333	0,42	4
2	DT*	1,4-2,8	2%	275	0,39	20
3	KE*	1,6	200 ppm	218	0,58	33
4	KE*	1,6	2%	182	0,56	62
5	TK*	1,8-2,1	2%	174	0,60	58

DT* : Drehtechnik

KE* : Kneten / Extrudieren

TK* : Tropfenkoagulation

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung einer Arbeitslösung zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd, wobei die besagte Arbeitslösung mindestens ein Anthrachinonderivat und mindestens ein aus der aufeinanderfolgenden Reduzierung und Oxydierung der Arbeitslösung entstandenes Abbauprodukt dieses Derivats aufweist und die Arbeitslösung mit Aluminiumoxyd in Kontakt gebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass das besagte Alu-

miniumoxyd durch Extrusion ausgeformt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxyd ein Gesamtporenvolumen von mindestens 0,25 ml/g, bevorzugt mindestens 0,40 ml/g aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxyd eine Korngröße von höchstens 5 µm, bevorzugt höchstens 3,5 µm aufweist.

4. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxyd eine spezifische Oberfläche von mindestens 10 m²/g, bevorzugt 50 m²/g aufweist.

5. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxyd mindestens eine Verbindung eines Elements aufweist, das aus Alkalinen, seltenen Erden und Erdalkalien ausgewählt wird.

6. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Alkalin, seltenen Erden und/oder Erdalkalien sich auf mindestens 15 mmol, bevorzugt auf mindestens 30 mmol und noch bevorzugter auf zwischen 30 und 400 mmol, vorteilhafterweise auf zwischen 30 und 160 mmol, auf 100 g Aluminiumoxyd beläuft.

7. Verfahren nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Abbauprodukt des Anthrachinonderivats ein Tetrahydroanthrachinon, ein Anthranon oder ein Epoxyd eines Tetrahydroanthrachinons ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen