



(12) PATENT

(19) NO

(11) 337335

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C01B 15/029 (2006.01)

C01B 15/013 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20030638	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.08.03 PCT/EP2001/09039
(22)	Inng.dag	2003.02.07	(85)	Videreføringsdag	2003.02.07
(24)	Løpedag	2001.08.03	(30)	Prioritet	2000.08.11, IT, MI00A001881
(41)	Alm.tilgj	2003.04.11			
(45)	Meddelt	2016.03.21			
(73)	Innehaver	ENI SpA, Piazzale Enrico Mattei, 1, IT-00144 ROMA, Italia Polimeri Europa SpA, Piazza Boldrini, 1, IT-20097 SAN DONATO MILANESE, Italia			
(72)	Oppfinner	Ugo Romano, Via Fermi, 12, I-20059 Vimercate, Italia Franco Rivetti, Via Oglio, 28, IT-20139 MILANO, Italia Giuseppe Papparatto, Via Vasari, 7, IT-20092 CINISELLO BALSAMO, Italia Giordano de Alberti, Largo Brianzoni, 4, IT-21010 BESNATE, Italia Pietro Andrigo, Via Ferrandi, 3, I-28100 Novara, Italia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av hydrogenperoksyd
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0978316 A
(57)	Sammendrag	

Fremgangsmåte for fremstilling av konsentrerte vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd, som omfatter de følgende trinn: (a) å tilføre til en reaktor inneholdende en katalysator basert på palladium og platina, heterogen og opprettholdt i dispersjon i et flytende reaksjonsmedium: (i) en væskestrøm bestående av en alkohol eller en blanding av C1-C3 alkoholer eller en blanding av de nevnte alkoholer med vann inneholdende minst 50 vekt% alkohol, også inneholdende en syrepromoter og en halogenert promoter, idet alkoholen og eventuelt alt eller en del av vannet inneholdt i strømmen resirkuleres fra den etterfølgende fase (d), (ii) en gasstrøm inneholdende hydrogen, oksygen og en inertgass, kjennetegnet ved at konsentrasjonen av hydrogenet er lavere enn 4,5 volum% og konsentrasjonen av oksygenet er lavere enn 21 volum%, idet komplementet til 100 er en inertgass, (b) å fjerne fra reaktoren: (iii) en væskestrøm bestående av strøm (i) og også inneholdende hydrogenperoksydet og vannet produsert ved reaksjonen, kjennetegnet ved at konsentrasjonen av hydrogenperoksyd varierer fra 2 til 10 vekt%, og (iv) en gasstrøm i alt vesentlig bestående av ikke-reagert hydrogen og oksygen og inertgassen, (c) eventuelt å tilsette til (iii) vann i en slik mengde at dets innhold er minst lik det i den endelige vandige oppløsningen av hydrogenperoksyd, (d) å sende strømmen som stammer fra (c) til et system bestående av en eller flere fordampere eller destillasjonskolonner hvorfra det følgende fjernes: (v) en eller flere strømmer inneholdende all alkoholen og eventuelt vann, som resirkuleres til (a), (vi) en konsentrert vandig oppløsning av H₂O ved en konsentrasjon som strekker seg fra 15 til 60 vekt%, (vii) eventuelt en strøm inneholdende vannet tilført i overskudd (c).

FREMANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV HYDROGENPEROKSYD.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av konsentrerte vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd (H_2O_2), som er egnet for industriell og kommersiell anvendelse.

Fremstillingen av vandige oppløsninger av H_2O_2 ved hjelp av en kompleks to-trinnsprosess anvendes i en industriell målestokk. I denne prosessen blir en oppløsning av et antrakinon, slik som etyl-antrakinon eller tert-butyl-antrakinon, i et organisk medium som er ublandelig med vann først hydrogenert og deretter oksydert med luft til å gi H_2O_2 , som deretter ekstraheres i vannfase.

Denne prosessen er kostbar på grunn av de høye investeringskostnadene som er nødvendige for den komplekse produksjonsenheten som er involvert og nødvendigheten for separering og avhending av biproduktene som dannes under oksidasjonsfasen og rensing og reintegrering av antrakinonoppløsningen før den brukes om igjen.

Prosesser for direkte syntese av konsentrerte vandige oppløsninger av H_2 og O_2 , som er egnet for industriell og kommersiell anvendelse, synes av disse årsaker å være attraktive fra et teknisk og økonomisk synspunkt.

Selv om de har vært kjent i lang tid i patentlitteraturen, er prosesser av denne typen fremdeles vanskelige å utføre i en industriell målestokk og har liten kommersiell interesse av de følgende årsaker:

- A) anvendelse av blandinger av H_2 og O_2 i konsentrasjoner innenfor eksplosivitetsområdet, siden blandingen blir eksplosiv når konsentrasjonen av H_2 overstiger 4-5 volum%,
- B) selv når det arbeides utenfor eksplosivitetsområdet for H_2 - O_2 blandinger, er anvendelsen av høye konsentrasjoner av O_2 risikable å håndtere.

2

C) anvendelse i reaksjonsmediet av høye konsentrasjoner av promotere, f.eks. syre, halogenerte promotere og/eller andre additiver, med negative konsekvenser vedrørende stabiliteten av det katalytiske systemet og stabilitet og kommersialisering av den produserte H_2-O_2 oppløsningen,
D) den lave produktiviteten og selektiviteten av reaksjonen eller produksjonen av H_2O_2 -oppløsninger som er for fortynnet for økonomisk industriell og kommersiell utnyttelse,
E) den dårlige stabiliteten av det katalytiske system under reaksjonsbetingelsene.

US-patenter 3 361 533, 4 009 252 og 4 661 337 beskriver f.eks. prosesser for fremstilling av H_2O_2 som anvender gassformede blandinger av H_2 og O_2 som typisk er inkludert i eksplosivitetssområdet.

For å unngå sikkerhetsproblemene som stammer fra anvendelsen av eksplosive blandinger av H_2O_2 , beskrevet i A), anvender noen prosesser sinnrike og komplekse reaktorløsninger.

US-patent 5 194 242 beskriver f.eks. en kontinuerlig prosess for fremstilling av H_2O_2 i vandig oppløsning fra H_2 og O_2 , som ved hjelp av en spesifikk utforming av reaksjonssonen omfatter anvendelse av H_2 og O_2 i forhold innenfor eksplosivitetssområdet i tilførselen til reaktoren, men utenfor dette området i gasstrømmen som forlater reaktoren.

US-patent 5 641 467 beskriver en kontinuerlig prosess for fremstilling av H_2O_2 fra H_2 og O_2 som arbeider innenfor brennbarhetsområdet for H_2/O_2 blandinger under sikkerhetsbetingelser, ved anvendelse av et reaksjonsapparat som er egnet for fremstilling av en serie gassbobler som er tilstrekkelig små og tilstrekkelig dispergerte og adskilt fra hverandre i det flytende reaksjonsmediet for å unngå enhver mulig eksplosjon i reaktoren.

Disse prosessene er imidlertid komplekse fra et industrielt synspunkt og deres intrinsiske sikkerhet er tvilsom.

3

For det samme formål, dvs. for å unngå sikkerhetsproblemer som stammer fra anvendelsen av eksplosive H_2 - O_2 blandinger beskrevet i A), beskriver på den annen side tallrike andre prosesser anvendelsen av blandinger av H_2 og O_2 som er fattige på hydrogen (konsentrasjon lavere enn 4-5 volum% med hensyn til O_2), for å sikre at de er utenfor eksplosivitetssområdet.

Disse prosessene anvender imidlertid ekstremt høye konsentrasjoner av O_2 , hvis anvendelse har en betydelig grad av risiko.

US-patent 5 500 202 beskriver en kontinuerlig prosess for fremstilling av vandige oppløsninger av H_2O_2 fra H_2 og O_2 som arbeider i en risle(sjikt)reaktor ved anvendelse, i tilførselen, av en gassformet blanding av $H_2/O_2/N_2$ inneholdende 4,6-6,2 volum% H_2 og 57-62 volum% O_2 , slik at blandingen som forlater reaktoren er utenfor eksplosivitetsgrensene.

US-patent 4 279 883 beskriver en kontinuerlig prosess for fremstilling av vandige oppløsninger av H_2O_2 fra H_2 og O_2 som er kjennetegnet ved en spesiell forbehandling av oppløsningen og katalysatoren med H_2 , og hvori blandingen av gasser ved utløpet av reaktoren holdes med volumsammensetningen på 3% H_2 og 30% O_2 , idet den gjenværende prosentandelen er N_2 .

Internasjonal patentsøknad WO 93/14025 beskriver en prosess for fremstilling av vandige oppløsninger av H_2O_2 fra H_2 og O_2 som er kjennetegnet ved anvendelse av spesielle katalysatorer og stabiliseringsmidler av den katalytiske aktiviteten og båret ut i nærvær av gassformede blandinger holdt utenfor eksplosivitetsgrensene for H_2 , idet O_2 tilføres i ren form eller foretrukket blandet med N_2 for å oppnå en foretrukket $H_2/O_2/N_2$ sammensetning lik henholdsvis 3,2%/86,8%/10,0% på volumbasis.

Internasjonal patentsøknad WO 92/15520 beskriver en prosess for fremstilling av vandige oppløsninger av H_2O_2 fra H_2 og O_2

4

som er kjennetegnet ved anvendelse av spesielle katalysatorer og stabiliseringsmidler av den katalytiske aktiviteten og boret ut i nærvær av gassformede blandinger holdt utenfor eksplosivitetstegrensene for H_2 , idet O_2 tilføres i ren form uten inerte gasser.

Europeisk patentsøknad EP 0 627 381 beskriver en prosess for fremstilling av vandige oppløsninger av H_2O_2 fra H_2 og O_2 som er kjennetegnet ved anvendelse av spesielle katalysatorer og båret ut i nærvær av gassformede blandinger holdt utenfor eksplosivitetstegrensene for H_2 i nærvær av inerte gasser slik som nitrogen for således å oppnå en foretrukket $H_2/O_2/N_2$ sammensetning lik henholdsvis 3%/47%/50% på volumbasis.

I andre tilfeller viser anvendelsen av blandinger av H_2 og O_2 utenfor eksplosivitetssområdet og ved anvendelse av lave konsentrasjoner av O_2 seg å ha en lav reaksjonsproduktivitet og selektivitet eller å gi H_2O_2 -oppløsninger som er for for-
tynnet for en økonomisk industriell utnyttelse.

US-patent 5 082 647 beskriver f.eks. en prosess for fremstilling av vandige oppløsninger av H_2O_2 fra H_2 og O_2 som er kjennetegnet ved anvendelse av spesielle katalysatorer og båret ut i en risle (sjikt) reaktor, ved tilførsel av en gassformet blanding inneholdende 3% H_2 på volumbasis i luft. I det beskrevde eksempelet inneholdt oppløsningen resirkulert gjennom reaktoren etter 5 timer 0,3% H_2O_2 .

I andre tilfeller, i et forsøk på å garantere en tilstrekkelig reaktivitet av det katalytiske systemet, selv om det arbeides under sikkerhetsbetingelser hva angår sammensetningen av H_2O_2 blandningene, anvendes enorme mengder av promotere som imidlertid destabiliserer det katalytiske system og den produserte H_2O_2 -oppløsningen.

EP 0978316 A omhandler en fremgangsmåte for fremstilling av vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd.

5

Av de ovennevnte årsaker kan ingen av prosessene beskrevet i teknikkens stand ennå utnytted i en industriell målestokk.

Søkeren har nå funnet en prosess som kan anvendes i en industriell målestokk, under sikkerhets- og økonomiske betingelser, som tillater fremstilling av konsentrerte vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd, som er egnet for industriell og kommersiell anvendelse, ved hjelp av direkte syntese som starter fra H_2 og O_2 .

Et formål for den foreliggende oppfinnelse vedrører derfor en fremgangsmåte for fremstilling av konsentrerte oppløsninger av hydrogenperoksyd ved hjelp av direkte syntese, idet det startes fra H_2 og O_2 .

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av konsentrerte vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd ved hjelp av direkte syntese som starter fra H_2 og O_2 , kjennetegnet ved at fremgangsmåten utføres kontinuerlig og omfatter de følgende trinn:

(a) å tilføre til en reaktor inneholdende en katalysator basert på palladium og platina, heterogen og opprettholdt i dispersjon i et flytende reaksjonsmedium:

(i) en væskestrøm bestående av en alkohol eller en blanding av C_1 - C_3 alkoholer eller en blanding av de nevnte alkoholer med vann, inneholdende minst 50 vekt% alkohol, også inneholdende en syrepromoter og en halogenert promoter, idet alkoholen og eventuelt alt eller en del av vannet inneholdt i strømmen resirkuleres fra den etterfølgende fase (d),

(ii) en gasstrøm inneholdende hydrogen, oksygen og en inert gass, hvori konsentrasjonen av hydrogenet er lavere enn 4,5 volum% og konsentrasjonen av oksygenet er lavere enn 21 volum%, idet komplementet (resten) til 100 er en inertgass,

(b) å fjerne fra reaktoren:

6

- (iii) en væskestrøm bestående av strøm (i) og også inneholdende hydrogenperoksyd og vannet produsert ved reaksjonen, hvori konsentrasjonen av hydrogenperoksyd varierer fra 2 til 10 vekt%, og
- (iv) en gasstrøm i alt vesentlig bestående av ikke-reagert hydrogen og oksygen og inertgassen,
- (c) eventuelt å tilsette til (iii) vann i en slik mengde at dets innhold er minst lik det av den endelige vandige oppløsningen av hydrogenperoksyd,
- (d) å sende strømmen som stammer fra (c) til et destillasjonssystem hvorfra det følgende fjernes:
- (v) en eller flere strømmer inneholdende all alkoholen og eventuelt vann, som resirkuleres til (a),
- (vi) en konsentrert vandig oppløsning, som definert ovenfor, av H_2O_2 med en titer som varierer fra 15 til 60 vekt%,
- (vii) eventuelt en strøm inneholdende vannet tilført i overskudd i (c).

I trinn (d) i den ovennevnte fremgangsmåte kan strømmen som stammer fra (c) sendes til et system bestående av en eller flere fordampere eller destillasjonskolonner.

I trinn (d) (vi) i den ovennevnte fremgangsmåte kan den konsentrerte vandige oppløsning, som definert ovenfor, av H_2O_2 ha en titer som varierer foretrukket fra 20 til 50 vekt%, mer foretrukket med en titer lik 35 vekt%.

Ytterligere utførelsesformer av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen fremgår av de uselvstendige patentkrav.

Søkeren er innehaver av italiensk patentsøknad MI 2000 A001218 innlevert 01.06.2000 hvis tekniske beskrivelse refereres til i det etterfølgende.

Patentet MI 2000 A001218 vedrører en prosess for kontinuerlig produksjon av alkohol eller hydro-alkoholoppløsninger av hydrogenperoksyd i en konsentrasjon som varierer fra 2 til 10 vekt%.

Fremgangsmåten for fremstilling av konsentrerte vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd i samsvar med den foreliggende oppfinnelse omfatter i alt vesentlig trinnene (a) og (b) som allerede er beskrevet av italiensk patent MI 2000 A001218, hvortil det tilsettes en valgfri tilførsel eller ytterligere tilførsel av vann og en sluttdestillasjonsfase for fjerning og resirkulering av alkoholen eller en hydro-alkoholblanding og utvinningen av en konsentrert vandig oppløsning av hydrogenperoksyd.

Den vandige oppløsningen av H_2O_2 inneholder syrepromoteren og den halogenerte promoter inneholdt i utgangs-alkoholen eller hydro-alkoholblandingen og et restinnhold av alkohol generelt lavere enn eller lik 2 vekt% og foretrukket lavere enn eller lik 1 vekt%.

Reaktoren som anvendes kan være en hvilken som helst reaktor som er egnet for å arbeide kontinuerlig og å utføre reaksjonen i et trefase-system slik som det som er beskrevet, idet det oppnås en effektiv kontakt mellom gassfasen, væskefasen og katalysatoren opprettholdt i dispersjon (såkalt slurrysystem).

Reaktorer som er egnet for formålet er f.eks. rørrreaktorer, klokkereaktorer, gassløfterreaktorer med innvendig eller utvendig sirkulasjon, som beskrevet i teknikken.

Reaktoren holdes under passende temperatur- og trykkbetingelser. I samsvar med fremgangsmåten, som er den foreliggende oppfinnelsens formål, varierer temperaturen normalt fra $-10^{\circ}C$ til $60^{\circ}C$, foretrukket fra $0^{\circ}C$ til $40^{\circ}C$. Trykket varierer normalt fra 1 til 300 bar, foretrukket fra 40 til 150 bar.

Oppholdstiden til det flytende medium i reaktoren varierer normalt fra 0,05 til 5 timer, foretrukket fra 0,10 til 2 timer.

8

Katalysatoren som kan anvendes for den foreliggende oppfinnelsens formål er en heterogen katalysator inneholdende palladium og platina som aktive komponenter.

I disse katalysatorene er palladiumet normalt tilstede i en mengde som varierer fra 0,1 til 3 vekt% og platinaet i en mengde som varierer fra 0,01 til 1 vekt%, idet et atomforhold mellom platina og palladium varierer fra 1/500 til 100/100.

Palladiumet er foretrukket tilstede i en mengde som varierer fra 0,4 til 2 vekt% og platinaet i en mengde som varierer fra 0,02 til 0,5 vekt%, med et atomforhold mellom platina og palladium som varierer fra 1/200 til 20/100.

I tillegg til palladium og platina kan andre materialer fra gruppe VIII eller IB slik som f.eks. rutenium, rodium, iridium og gull, være tilstede som aktive komponenter eller protorer, i en konsentrasjon som generelt ikke er høyere enn den av palladiumet.

Katalysatoren kan fremstilles ved å dispergere de aktive komponenter på en inert bærer ved hjelp av presipitering og/eller impregnering idet det startes fra forløpere bestående f.eks. av oppløsninger av deres salter eller oppløselige komplekse, og reduseres deretter til metalltilstanden ved hjelp av termisk og/eller kjemisk behandling med reduserende substanser slik som hydrogen, natriumformiat, natriumsitrat ved anvendelse av preparative teknikker som er velkjente i teknikken.

Den inerte bæreren kan typisk bestå av silika, alumina, silika-alumina, zeolitter, aktivert karbon og andre materialer som er velkjente i teknikken.

Aktivert karbon er foretrukket for fremstilling av katalysatorene som er anvendbare for oppfinnelsen.

Aktiverte karboner som kan anvendes for oppfinnelsens formål velges fra slike med en fossil eller naturlig opprinnelse som stammer fra tre, lignitt, torv eller kokosnøtt og som har et overflateareal større enn 300 m²/g og som kan nå 1400 m²/g, særlig slike som har et overflateareal større enn 600 m²/g.

Foretrukne aktiverte karboner er slike som har et lavt askeinnhold.

Sulfonerte aktiverte karboner beskrevet i italiensk patentsøknad MI 98A01843 er også anvendbare for formålet.

Før bæring eller impregnering av metallene kan det aktiverte karbon underkastes behandling slik som vasking med destillert vann eller behandling med syre, baser eller fortynnede oksidasjonsmidler, f.eks. eddiksyre, saltsyre, natriumkarbonat og hydrogenperoksyd.

Katalysatoren dispergeres normalt i reaksjonsmediet ved en konsentrasjon som varierer fra 0,1 til 10 vekt%, foretrukket fra 0,3 til 3 vekt%.

Væskestrømmen (i) består av en alkohol eller blanding av C₁-C₃ alkoholer eller en blanding av disse alkoholene med vann med et fremherskende alkoholinnhold. En blanding med et fremherskende alkoholinnhold betyr en blanding som inneholder mer enn 50 vekt% alkohol eller blanding av alkoholer. Blant C₁-C₃ alkoholer er metanol foretrukket for den foreliggende oppfinnelsens formål. Blant blandingene er en blanding av metanol og vann inneholdende minst 70 vekt% metanol foretrukket.

Væskestrømmen inneholder også en syrepromoter og en halogenert promoter.

Syrepromoterer kan være en hvilken som helst substans som er i stand til å danne H⁺ hydrogenioner, i det flytende reaksjonsmediet og velges generelt fra uorganiske syrer slik som

svovel-, fosfor, salpetersyrer eller fra organiske syrer slik som sulfonsyrer.

Svovelsyre og fosforsyre er foretrukket. Konsentrasjonen av syren varierer generelt fra 20 til 1000 mg pr. kg væskemedium og foretrukket fra 50 til 500 mg pr. kg væskemedium.

Den halogenerte promoteren kan være en hvilken som helst substans som er i stand til å danne halogenioner i det flytende reaksjonsmediet.

Substanser som er i stand til å danne bromidioner er foretrukne. Disse substansene velges generelt fra hydrobromsyre og dens salter som er oppløselige i reaksjonsmediet, f.eks. alkaliske bromider, idet hydrobromsyre er foretrukket.

Konsentrasjonen av halogenert promoter varierer generelt fra 0,1 til 50 mg pr. kg væskemedium og foretrukket fra 1 til 10 mg pr. kg væskemedium.

Gasstrømmen (ii) ved innløpet inneholder en konsentrasjon av hydrogen som er lavere enn 4,5 volum% og er en konsentrasjon av oksygen som er lavere enn 21 volum%, idet komplementet til 100 er en inert gass, som generelt velges fra nitrogen, helium, argon.

Den nevnte gassen er foretrukket nitrogen.

I gasstrømmen (ii) varierer konsentrasjonen av hydrogen foretrukket fra 2 til 4 volum% og konsentrasjonen av oksygen varierer foretrukket fra 6 til 15 volum%.

Oksygenet kan tilføres i den nevnte strømmen ved anvendelse som råmateriale av rent eller i alt vesentlig rent oksygen, anrikt luft, inneholdende f.eks. fra 21 til 90% oksygen eller luft, idet sammensetningen av strømmen deretter bringes til de ønskede verdier, definert ovenfor, ved tilsetning av en passende konsentrasjon av inertgass.

Væskestrømmen (iii) ved utløpet av reaktoren har normalt en konsentrasjon av hydrogenperoksyd som vanligvis varierer fra 2 til 10 vekt% og foretrukket fra 3 til 8 vekt%. Den inneholder også syrepromoterer og den halogenerte promoterer i mengder som er lik dem innført sammen med den tilførte væskestrømmen, og vann i en mengde lik den innført sammen med den tilførte væskestrømmen, hvortil vannet oppnådd som et reaksjons-biprodukt tilsettes.

Det sistnevnte representerer normalt en ytterligere konsentrasjon som varierer fra 0,5 til 2,5 vekt%.

Væskestrømmen (iii) separeres fra katalysatoren ved hjelp av filtreringsteknikker som er velkjente i teknikken, f.eks. ved anvendelse av filterplugger som befinner seg inne i reaktoren eller i en spesifikk resirkulasjonssyklus for reaksjonsblandingen, utenfor reaktoren. I dette sistnevnte tilfellet kan tangential-filtreringsteknikken også hensiktsmessig anvendes.

Gasstrømmen (iv) ved utløpet av reaktoren, i alt vesentlig bestående av ikke-reagert hydrogen og oksygen og av den inerte gassen, inneholder generelt en volumkonsentrasjon av hydrogen som er lik eller lavere enn 2%, og varierer normalt fra 0,5 til 1,5%, og en volumkonsentrasjon av oksygen som generelt er lavere enn 18%, og som normalt varierer fra 6% til 12%.

Gjenutførelsesform av fremgangsmåten i samsvar med den foreliggende oppfinnelse resirkuleres gasstrømmen (iv) ved utløpet av reaktoren til tilførselen til reaktoren, etter spyling fra systemet av den fraksjon som er nødvendig for eliminering av mengden av inert gass innført i overskudd sammen med tilførselen, særlig når luft anvendes som oksygenkilde. I dette tilfellet består gasstrømmen (ii) tilført til reaktoren av den resirkulerte fraksjonen av den ovennevnte strømmen (iv), med tilsetningen av en mengde hydrogen og oksygen (som sådan eller i form av luft eller anriket luft) i

alt vesentlig lik den som er brukt opp av reaksjonen og den som er spylt.

I samsvar med en annen utførelsesform av fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse, tilføres gass-trømmen (iv) som forlater reaktoren til en eller flere etterfølgende reaktorer som arbeider analogt med den som tidligere er beskrevet, etter tilsetning hver gang av en mengde hydrogen og oksygen (som sådan eller i form av luft eller anrikt luft) som i alt vesentlig er lik den brukt opp av reaksjonen som finner sted i de enkelte reaktorer.

Den valgfrie tilsetningen av vann i (c) og etterfølgende tilførsel i (d) utføres foretrukket etter trykkavlastning til atmosfærisk trykk og vasking med inertgass, f.eks. nitrogen, for å eliminere de reaktive reaksjonsgasser. Når destillasjonssystemet omfatter flere fordampere eller kolonner, kan den valgfrie tilsetning av vann utføres før hvilken eller hvilke som helst av fordampene eller kolonnene som danner destillasjonskjeden. I dette tilfellet kan tilsetningen av vann utføres separat og samtidig på forskjellige punkter.

Destillasjonssystemet kan omfatte en eller flere fordampere og/eller destillasjonskolonner, av den type som er velkjent i teknikken, f.eks. dråpefilm- eller tynnfilm-fordampere og plate- eller fylte destillasjonskolonner.

Når destillasjonssystemet omfatter flere fordampere eller kolonner, har det normalt en kjede av fordampere eller kolonner hvis nedre deler er forbundet i serie, for utvinning ved den øvre delen av de enkelte apparater av alkohol eller hydroalkoholoppløsninger, som kan resirkuleres til (a) - (i), etter å være blandet eller separat, mens oppløsninger av H_2O_2 oppnås fra bunnene ved en økende konsentrasjon inntil en vandig oppløsning av H_2O_2 fjernes fra enden av den siste kolonnen, ved den ønskede konsentrasjon.

Den valgfrie strømmen i (vii) utvinnes foretrukket ved å underkaste en eller flere av hydro-alkoholfraksjonene fjernet fra den øvre delen eller de øvre delene for destillasjon.

Destillasjonssystemet i (d) arbeider foretrukket ved atmosfærisk eller nesten atmosfærisk trykk eller under redusert trykk, som varierer f.eks. fra atmosfærisk trykk til 50 millibar. Når destillasjonssystemet i (d) består av flere kolonner, arbeider kolonnene foretrukket ved et varierende trykk, normalt avtagende, innenfor det ovennevnte området. Når det arbeides under disse betingelsene varierer temperaturen ved bunnen av kolonnene normalt ved 50 til 75°C.

Når destillasjonssystemet i (d) består av en kjede av flere kolonner, fjernes en strøm som har en høy alkoholtiter foretrukket fra den øvre delen av første kolonnen, og hydro-alkoholblandingene, som har en konsentrasjon av alkohol som varierer innenfor et bredt område, f.eks. mellom 90 og 20 vekt% av alkohol, fra de øvre delene av de etterfølgende kolonner.

Blandinger med en avtagende konsentrasjon av alkohol, innenfor det ovennevnte området, fjernes normalt langs destillasjonskolonne-kjeden. Likeledes fjernes blandinger fra bunnen av den første og etterfølgende kolonner, med en økende konsentrasjon av hydrogenperoksyd og med et økende vann/alkoholforhold i blandingen, inntil den fullstendige eliminering av alkoholen og produksjon av den vandige oppløsningen av hydrogenperoksyd ved den ønskede konsentrasjon. Når det arbeides under disse betingelsene varierer temperaturen ved den øvre delen av kolonnene normalt fra 20 til 50°C.

Den valgfrie tilsetningen av vann i (c) har det formål å tillate at den ønskede ende-titer av H_2O_2 nås og å opprettholde sammensetningene i kolonnen eller kolonnene godt utenfor ustabilitetsgrensene for H_2O_2 -oppløsningene i nærvær av organiske løsningsmidler, for å unngå risikoer forbundet med

kombinasjonen av høye konsentrasjoner av H_2O_2 og mekanisk løsningsmiddel, hvilket er velkjent i teknikken.

Tilsetningen av vann bidrar også til å redusere temperaturene ved bunnen av kolonnen eller kolonnene for å unngå spalting av hydrogenperoksydet. Anvendelsen av destillasjon som en metode for å separere alkoholinholdet fra alkoholen eller hydro-alkoholblandingen har faktisk, på den ene siden, et problem med å tilfredsstille nødvendigheten for opprettholdelse av en lav temperatur ved bunnen av kolonnen eller kolonnene, og derfor trykket, for å unngå mulig spalting av hydrogenperoksydet, og på den annen side hensiktsmessigheten med å opprettholde en tilstrekkelig høy temperatur ved den øvre delen, og derfor trykket, for å muliggjøre anvendelse av industrivann som varmevekslingsfluid for kondenseringen av strømmene ved den øvre delen av kolonnen.

I tillegg til den åpenbare fordelene med å være enkel, gjør anvendelsen av et system med en enkelt kolonne det nødvendig å velge et avkjølt fluid som varmevekslingsfluid for å kondensere strømmen ved den øvre delen av kolonnen, for å opprettholde kokertemperaturen ved verdier som strekker seg fra 50 til 75°C. Anvendelsen av et system med to eller flere kolonner tillater anvendelse av industrivann som varmevekslingsfluid og gjør det på samme tid mulig å opprettholde temperaturen ved bunnene ved verdier som varierer fra 50 til 75°C.

Når det arbeides under de ovennevnte betingelser er det mulig å produsere vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd ved en konsentrasjon som varierer fra 15 til 60 vekt%, foretrukket varierende fra 20 til 50 vekt%, mer foretrukket lik 35 vekt% hydrogenperoksyd, under sikkerhetsbetingelser og med en molar selektivitet mot dannelsen av H_2O_2 , idet det refereres til det oppbrukte hydrogen, som generelt er høyere enn 65%.

De etterfølgende eksempler er illustrerende men begrenser ikke rammen av den beskrevne oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1Behandling av bæreren

50 g aktivert trekull av strandfuru i pulverform (CECA) og 500 ml destillert vann fylles i en 1 liter glasskolbe. Etter 2 timer ved 80°C filtreres trekullet og vaskes med 500 ml destillert vann.

Karbonet fylles mens det fremdeles er fuktig deretter i den 1 liters kolben, og etter tilsetning av 500 ml av en oppløsning ved 2 vekt% HCl bringes temperaturen til 80°C. Etter omtrent 2 timer avkjøles blandingen og det aktiverte karbon vaskes på et filter med destillert H₂O inntil kloridene har blitt eliminert. Det vaskede aktiverte karbon utvinnes og tørkes i en ovn ved 120°C i 2 timer.

EKSEMPEL 2Fremstilling av katalysatoren 1%Pd-0,1%Pt/C

10 g aktivert karbon behandlet som beskrevet i eksempel 1 fylles i en 0,5 liter glasskolbe, inneholdende 100 ml destillert vann og 0,32 g av Na₂CO₃. Suspensjonen opprettholdes ved romtemperatur 20 til 25°C, under omrøring, i 10 minutter.

10 ml av en vandig oppløsning inneholdende 1,0 g av en oppløsning av Na₂PdCl₄ ved 10 vekt% Pd og 0,1 g av en oppløsning av H₂PtCl₆ ved 10 vekt% tilsettes deretter dråpevis over en periode på omtrent 10 minutter.

Suspensjonen holdes ved romtemperatur i 10 minutter og oppvarmes deretter i et vannbad i 10 minutter til 90°C. En oppløsning inneholdende 0,85 g natriumformiat i 10 ml vann tilsettes deretter, og omrøringen fortsettes ved 90°C i 2 timer.

Etter avkjøling til romtemperatur filtreres suspensjonen, og den utvunnede katalysatoren vaskes med destillert vann inntil kloridene er blitt eliminert og tørkes i en ovn ved 120°C i 2 timer.

EKSEMPEL 3Syntese av hydrogenperoksyd

Det anvendes et mikro-pilotanlegg bestående av en Hastelloy C autoklav med et volum på 400 ml, utstyrt med et termostat-reguleringssystem, et magnetisk dragrøresystem, et regulerings- og kontrollsystem for trykket under reaksjonen, et tilførelsessystem for blandingen av løsningsmiddel og promotere hvori reaksjonen finner sted, et filter for kontinuerlig fjerning av væskefasen inneholdende reaksjonsproduktene, et tilførsels- og fjerningssystem for gassformede reagenser og en serie av regulerings- og kontrollinstrumenter.

Utviklingen av reaksjonen følges ved kontinuerlig analysing av hydrogenet og oksygenet i tilførselen og ved utløpet av reaktoren.

Konsentrasjonen av H_2O_2 som dannes bestemmes i reaktorens væskeeffluent ved titrering med kaliumpermanganat. Selektiviteten med hensyn til det omdannede hydrogen beregnes på basis av konsentrasjonen av H_2O_2 i reaksjonseffluenten og på basis av analyse av det H_2 som forlater reaktoren, så snart den stasjonære tilstand er blitt nådd i reaktoren, idet væske- og gass-strømningshastigheten er kjent.

1,2 g katalysator fremstilles som beskrevet i eksempel 2 og 150 g metanol:vann-oppløsning (97/3 på vektbasis) inneholdende 4 ppm HBr og 200 ppm H_2SO_4 fylles i reaktoren.

Autoklaven trykkes, uten omrøring, ved 130 bar med en gassblanding bestående av 3,6% H_2 , 13% O_2 og 83,4% N_2 på volumbasis. Omrøringen startes deretter til 800 omdreining/minutt, trykket opprettholdes med en kontinuerlig strøm, 810 normal-liters (Nl), av den samme gassblandingen, og 300 g/time av en metanol:vann-oppløsning som har sammensetningen definert ovenfor, tilføres på samme tid. Temperaturen inni reaktoren holdes ved 4°C.

Væskestrømmen bestående av tilførselen og reaksjonsproduktet bringes til atmosfærisk trykk og blir passende spylt med nitrogen for å eliminere de oppløste reaksjonsgasser.

Testen ble utført kontinuerlig i 1100 timer med reaksjon og det oppnås de følgende resultater:

Utstrømningen fra reaktoren varierer fra 325 til 330 g/t med en gjennomsnittlig vektsammensetning på H_2O_2 6,8-7,2%, H_2O 3,8-4,1%, idet resten er metanol.

Omdanningen av hydrogen opprettholdes ved omtrent 70% med en selektivitet overfor H_2O_2 som varierer fra 72 til 75%.

Vann tilsettes deretter til væskestrømmen som forlater reaktoren, etter avgassing, opptil en slik mengde at vektforholdet $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ blir 1:2.

EKSEMPEL 4

Separasjon av metanolet og konsentrering av H_2O_2

Blandingen oppnådd i eksempel 3 tilføres til en destillasjonskolonne, som arbeider ved et trykk på 170 millibar, idet denne enden ved 61°C oppnås en vandig oppløsning av H_2O_2 ved 35 vekt%, mens metanolen ved den øvre delen ved 25°C utvinnes med en høy titer (99,5), og resirkuleres til eksempel 3.

EKSEMPEL 5

Separasjon av metanolen og konsentrering av H_2O_2

Blandingen oppnådd i eksempel 3 sendes til et system bestående av to destillasjonstrinn.

Det første trinnet, som arbeider ved 400 millibar, produserer en hydro-alkoholoppløsning av H_2O_2 ved 20 vekt% ved enden, ved 60%, og metanol med en høy titer (99,5%) ved den øvre delen, ved 42°C.

H_2O tilsettes til produktet ved bunnen av den første kolonnen, i et vektforhold på 1,5:1 med hensyn til det inneholdte H_2O_2 og den resulterende blandingen sendes til et

andre destillasjonstrinn, som arbeider ved 160 millibar, som ved enden, ved 61°C, produserer en vandig oppløsning av H₂O₂ som har en titer på 35 vekt%, og en hydro-alkoholoppløsning inneholdende 60 vekt% metanol ved den øvre delen, ved 35°C.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av konsentrerte vandige oppløsninger av hydrogenperoksyd ved hjelp av direkte syntese som starter fra H_2 og O_2 , k a r a k t e r i s e r t v e d at fremgangsmåten utføres kontinuerlig og omfatter de følgende trinn:

(a) å tilføre til en reaktor inneholdende en katalysator basert på palladium og platina, heterogen og opprettholdt i dispersjon i et flytende reaksjonsmedium:

(i) en væskestrøm bestående av en alkohol eller en blanding av C_1 - C_3 alkoholer eller en blanding av de nevnte alkoholer med vann, inneholdende minst 50 vekt% alkohol, også inneholdende en syrepromoter og en halogenert promoter, idet alkoholen og eventuelt alt eller en del av vannet inneholdt i strømmen resirkuleres fra den etterfølgende fase (d),

(ii) en gasstrøm inneholdende hydrogen, oksygen og en inert gass, hvori konsentrasjonen av hydrogenet er lavere enn 4,5 volum% og konsentrasjonen av oksygenet er lavere enn 21 volum%, idet komplementet til 100 er en inertgass,

(b) å fjerne fra reaktoren:

(iii) en væskestrøm bestående av strøm (i) og også inneholdende hydrogenperoksydet og vannet produsert ved reaksjonen, hvori konsentrasjonen av hydrogenperoksyd varierer fra 2 til 10 vekt%, og

(iv) en gasstrøm i alt vesentlig bestående av ikke-reagert hydrogen og oksygen og inertgassen,

(c) eventuelt å tilsette til (iii) vann i en slik mengde at dets innhold er minst lik det av den endelige vandige oppløsningen av hydrogenperoksyd,

(d) å sende strømmen som stammer fra (c) til et destillasjonssystem hvorfra det følgende fjernes:

(v) en eller flere strømmer inneholdende all alkoholen og eventuelt vann, som resirkuleres til (a),

(vi) en konsentrert vandig oppløsning, som definert ovenfor, av H_2O_2 med en titer som varierer fra 15 til 60 vekt%,
(vii) eventuelt en strøm inneholdende vannet tilført i
overskudd i (c).

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori reaksjonen utføres ved en temperatur som varierer fra $-10^{\circ}C$ til $60^{\circ}C$.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori reaksjonen utføres ved et trykk som varierer fra 1 til 300 bar.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori katalysatoren inneholder palladium i en mengde som varierer fra 0,1 til 3 vekt% og platina i en mengde som varierer fra 0,01 til 1 vekt%, med et atomforhold mellom platina og palladium som varierer fra 1/500 til 100/100.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori katalysatoren bæres på aktivert karbon.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori væskestrømmen (i) består av metanol eller en blanding av metanol og vann inneholdende minst 70 vekt% metanol.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori syrepromoterer inneholdt i væskestrømmen (i) velges fra svovelsyre og fosforsyre.

8. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori syrepromoterer inneholdes i væskestrømmen (i) ved konsentrasjoner som varierer fra 20 til 1000 mg pr. kg væskemedium.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori den halogenerte promoter inneholdes i væskestrømmen (i) ved en konsentrasjon som varierer fra 0,1 til 50 mg pr. kg væskemedium.

10. Fremgangsmåte som angitt krav 1, hvori væskestrømmen (iii) ved utløpet av reaktoren har en konsentrasjon av hydrogenperoksyd som varierer fra 3 til 8 vekt%.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori gasstrømmen (iv) ved utløpet av reaktoren inneholder en konsentrasjon på volumbasis av hydrogen som er lik eller lavere enn 2% og en konsentrasjon på volumbasis av oksygen som generelt er lavere enn 18%.

12. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori destillasjonssystemet i (d) arbeider ved atmosfærisk trykk eller ved et trykk som er lavere enn atmosfærisk trykk.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori destillasjonssystemet i (d) består av en eller flere fordampere eller kolonner.

14. Fremgangsmåte som angitt i krav 13, hvori bunnene til fordampere eller kolonnene er forbundet i serie, idet oppløsninger av H_2O_2 oppnås fra bunnene, ved en økende konsentrasjon inntil en vandig oppløsning av H_2O_2 fjernes fra enden av den siste kolonnen ved den ønskede konsentrasjon.

15. Fremgangsmåte som angitt i krav 13, hvori alkohol eller hydro-alkoholoppløsninger utvinnes fra den øvre delen av fordampere eller kolonnene, og kan resirkuleres i (i) separat eller etter blanding, idet en strøm som har en høy alkohol-titer fjernes fra den øvre delen av den første kolonnen og idet hydro-alkoholblandinger, som har en konsentrasjon som varierer fra 90 til 20 vekt% av alkohol, fjernes fra den øvre delen av de etterfølgende kolonner.

16. Fremgangsmåte som angitt i krav 13, hvori fordampere eller kolonnene arbeider ved atmosfærisk trykk eller en verdi som er lavere enn atmosfærisk trykk, ved en temperatur ved bunnen som varierer fra 50 til 75°C og en temperatur ved den øvre delen som varierer fra 20 til 50°C.

17. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori konsentrasjonen av hydrogenperoksyd i den vandige oppløsningen (vi) varierer fra 20 til 50 vekt%.

18. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori den valgfrie tilsetning av vann i (c) og etterfølgende tilførsel i (d) utføres etter trykkavlastning til atmosfærisk trykk og vasking med en inertgass.

19. Fremgangsmåte som angitt i kravene 1 og 13, hvori den valgfrie tilsetning av vann kan utføres før hvilken eller hvilke som helst av fordamperne eller kolonnene som danner destillasjonskjeden, enten separat eller samtidig i forskjellige punkter.

20. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori den valgfrie strømmen i (vii) utvinnes ved at en eller flere av hydroalkoholfraksjonene fjernet ved den øvre delen underkastes destillasjon.