



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01807604.1

[43] 公开日 2003 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 1422234A

[22] 申请日 2001.3.14 [21] 申请号 01807604.1  
 [30] 优先权  
     [32] 2000. 4. 8 [33] DE [31] 10017656.9  
 [86] 国际申请 PCT/EP01/02839 2001.3.14  
 [87] 国际公布 WO01/77013 德 2001.10.18  
 [85] 进入国家阶段日期 2002.9.29  
 [71] 申请人 德古萨股份公司  
     地址 德国杜塞尔多夫市  
 [72] 发明人 托马斯·哈斯 于尔根·格伦艾伯格  
             鲁道夫·瓦格纳  
             鲁道夫·万海尔图姆

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
 代理人 过晓东

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 制备过氧化氢的方法

[57] 摘要

本发明涉及根据蒽醌法制备过氧化氢的方法。本发明的改进之处在于降低氧化阶段的环氧化物。根据本发明，包含 2-烷基-四氢蒽氢醌的氢化工作溶液与部分或者优选完全氧化的工作溶液混合，然后在氧化反应器中用包含氧气的气体氧化所述混合物。经过氢化的工作溶液与经过氧化的工作溶液的体积比为 5:1—1:5，特别优选是 2:1—1:2。

ISSN 1008-4274

1、用蒽醌循环法制备过氧化氢的方法，其包括：

(a) 催化氢化包含 2-烷基-四氢蒽醌 (A-THAQ) 的工作溶液，得到包含 2-烷基-四氢蒽氢醌 (A-THAHQ) 的经过氢化的工作溶液，

(b) 用包含氧气的气体氧化该经过氢化的工作溶液，得到包含过氧化氢和 A-THAQ 的经过氧化的工作溶液，以及

(c) 由稀释的过氧化氢溶液中提取过氧化氢，

所述方法的特征在于，经过氢化的工作溶液氧化在与部分或者完全氧化的工作溶液的混合物中被氧化。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在进入氧化反应器之前，经过氢化的工作溶液按照 5: 1-1: 1 的体积比与经过氧化的工作溶液混合，或者按照上述体积比将经过氢化的工作溶液和经过氧化的工作溶液单独地送入氧化反应器中，然后在此混合。

3、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，在氧化反应器之前或者在氧化反应器中，经过氢化的工作溶液和经过氧化的工作溶液按照 2: 1-1: 2 的体积比混合。

4、如权利要求 1-3 之一所述的方法，其特征在于，使用空气进行氧化反应。

5、如权利要求 1-4 之一所述的方法，其特征在于，氧化反应在泡罩塔中同向流动或者逆向流动进行，该泡罩塔具有至少一个水平设置在中心部分的细孔板，每个孔的横截面面积为  $0.003-3 \text{ mm}^2$ ，而且板的开口面积为 2-20%。

## 制备过氧化氢的方法

### 技术领域

本发明涉及通过蒽醌循环法制备过氧化氢的方法，其包括氢化阶段、氧化阶段以及提取阶段。通过本发明的方法，可大大地抑制氧化阶段中蒽醌环氧化物的形成。

### 背景技术

制备过氧化氢的大规模工业方法是所谓的蒽醌法。该方法包括催化氢化包含一种或者多种蒽醌衍生物的工作溶液、氧化阶段以及提取阶段，在氧化阶段中，经过氢化的工作溶液用含氧气体氧化，而在提取阶段中，用水或者稀释的过氧化氢溶液由被氧化的工作溶液中提取所形成的过氧化氢。在相分离后，将有机工作溶液循环回至氢化阶段。有关蒽醌法的化学及工业方法的综述见 Ullman 化工词典(Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry) 第 5 版(1989)，第 A13 卷，447—457。

工作溶液包含一种或多种溶剂，该溶剂的任务是溶解作为反应载体的蒽醌衍生物以及在氢化过程中形成的蒽氢醌衍生物。蒽醌衍生物具体地是 2-烷基蒽醌及其四氢衍生物 2-烷基-5, 6, 7, 8-四氢蒽醌。烷基-蒽醌(以下简称为烷基-AQ)及其四氢衍生物(以下简称为烷基-THAQ)参与循环过程。

因此，氧化阶段以及其中形成过氧化氢的反应阶段对于总的方法以及该方法的盈利性是非常重要的。为此，许多方法都涉及尽可能定量地将 2-烷基蒽氢醌转化为 2-烷基-蒽醌，以使反应器体积和能量输入最小化，并抑制副产物的形成，如 2-烷基-四氢蒽醌衍生物的环境氧化

物。该环氧化物不参与循环法本身，但必须在额外且昂贵的再生阶段中转化回活性蒽醌。

在根据 DE-OS 24 19 534 的方法中，用纯氧或者用富含氧气的空气替代空气氧化经过氢化的工作溶液，由此使环氧化物的形成最小化。氧气或者富含氧气的空气的使用不会显著地增加制造成本，但是环氧化物的形成也没有被抑制到足够的程度，使得工作溶液的再生阶段，例如在高温下使其与氧化铝接触，仍然是必须的。

在根据 EP 0 221 931 B1 的方法中，使经过氢化的工作溶液的聚结抑制性体系和氧化气体由并流反应器中通过，由此加快了氧化反应。在该方法中，副产物以及分解产物的量的确减少，但是为降低环氧化物含量而再生工作溶液的装置不能省略。DE 40 29 784 C2 中记载了另一个氧化法，其中经过氢化的工作溶液及氧化气体在特殊的装置中混合，在该方法中，环氧化物的形成仍不能降低至足够的程度。

## 发明内容

本发明的目的是改进蒽醌法中的氧化阶段，使得氧化阶段中形成的四氢蒽醌衍生物的环氧化物显著少于已知方法中的。优选地，基本上没有环氧化物形成。根据另一个目的，可按照简单的方式将该方法整合在用蒽醌法制备过氧化氢的现有装置中。

上述目的以及由本说明书中可见到的其他目的可如下实现：使经过氢化的工作溶液与一部分经过氧化的工作溶液相接触，然后用包含氧气的气体、特别是空气基本上完全氧化该混合物。

因此，本发明提供用蒽醌循环法制备过氧化氢的方法，其包括：(a) 催化氢化包含 2-烷基-四氢蒽醌 (A-THAQ) 的工作溶液，得到包含 2-烷基-四氢蒽氢醌 (A-THAHQ) 的经过氢化的工作溶液，(b) 用包含氧气的气体氧化该经过氢化的工作溶液，得到包含过氧化氢和 A

—THAQ 的经过氧化的工作溶液，以及 (c) 由稀释的过氧化氢溶液中提取过氧化氢，所述方法的特征在于，经过氢化的工作溶液氧化在与部分或者完全氧化的工作溶液的混合物中被氧化。

根据本发明的优选实施方案，在其进入氧化反应器之前，经过氢化的工作溶液按照 5: 1—1: 1 的体积比与经过氧化的工作溶液混合，然后在氧化反应器中氧化该混合物。作为其替代实施方案，还可按照上述体积比将经过氢化的工作溶液和经过氧化的工作溶液单独地送入氧化反应器中，使得在该反应器中直接进行混合，特别是在其第一部分中基本上混合。根据特别优选的实施方案，在氧化反应器之前或者在氧化反应器开始处，经过氢化的工作溶液和经过氧化的工作溶液按照 2: 1—1: 2 的体积比混合，然后氧化该混合物。

根据本发明可用空气或者其他包含氧气的气体（包括纯氧）对包含经过氢化的工作溶液和经过氧化的工作溶液的混合物进行氧化。氧化阶段的压力和温度条件基本上与现有技术中所使用的一样。反应温度通常在 30—70°C 的范围，特别是在 45—60°C 的范围。氧化反应所用的气体通常在略微增加的压力如 0.1—0.5 MPa 下送入氧化反应器中。根据特别优选的实施方案，使用空气作为氧化气体。

在氧化阶段中，经过氢化的工作溶液和经过氧化的工作溶液的混合物可按照同向流动和逆向流动由氧化反应器中通过，通常为一个或者多个氧化反应塔。对于该氧化反应，可使用那些本领域已知的氧化反应器—例如可参考上述 Ullmann 化工词典和 EP 0 221 931 B1 的实施方案。氧化塔的其他合适的实施方案是未公布的德国专利申请 198 43 573.8 中描述的：其是可按照同向流动或者逆向流动运行的泡罩塔，每个孔的横截面面积为 0.003—3 mm<sup>2</sup>，特别是 0.05—0.5 m<sup>2</sup>，而板的开孔面积为 2—20%、特别是 3—7%。在逆向流动的优选方法中，每个细孔板包括弓形 (segment) 或棋盘形部件用于使液体通过进入板下的区域中。

待送入氧化阶段中的经过氢化的工作溶液可通过任何本领域已知的期望方式得到，可使用悬浮催化剂或者固定床催化剂，按照本领域已知的方法氢化包含至少一种反应载体的工作溶液。待氢化的工作溶液包含至少一种 2-烷基-蒽醌以及额外相应的 2-烷基-四氢蒽醌（A-THAQ）。此处的 A-THAQ 可以是已包含在工作溶液中或者在氢化反应中形成的。

根据本发明的方法不限于使用特定溶剂或者溶剂混合物作为工作溶液的组分，但可使用本领域技术人员已知的溶剂和溶剂混合物（见 Ullmann 化工词典）。

根据本发明之蒽醌法的优选实施方案，待送入氢化阶段的工作溶液包含两种不同的 2-烷基蒽醌以及该两种 2-烷基蒽醌中至少一种的四氢衍生物。除 2-乙基蒽醌外，特别优选的是使用在烷基部分中具有 4、5 或 6 个原子的 2-烷基蒽醌作为反应载体。反应载体混合物另外包括两种 2-烷基蒽醌中至少一种的四氢衍生物。

按照已知的方法提取氧化阶段后形成的过氧化氢。

出乎意料之外的是，通过循环一部分经过氧化的工作溶液并使该部分工作溶液与经过氢化的工作溶液在氧化阶段中混合，基本上没有形成或者仅形成痕量的一种或多种 2-烷基-四氢蒽醌的环氧化物。根据本发明的作用，可大大降低再生工作溶液的花费。

以下将借助于实施例说明本发明。

## **具体实施方式**

### **实施例（总说明）**

在加热的玻璃烧瓶中进行实验。搅拌器的速度为约 1000 rpm。玻璃烧瓶的容积为约 200 ml，首先引入的工作溶液的体积为 100 ml。常压下向溶液中引入空气。待氧化的工作溶液包含 70 体积%的 isoduro1 和 30

体积%的磷酸三辛基酯混合物作为溶剂以及每 kg 工作溶液(a)290 mmol 或者 (b) 362 mmol 四氢-2-乙基蒽氢醌 (THEAHQ) 作为反应载体。反应温度为 50°C。空气流为 50 NI/h。分析经过氧化的工作溶液的环氧化物含量。

### 对比例 1

氧化组成为 (a) 的工作溶液。90 分钟的反应时间后, 溶液被整个完全氧化。基于所用的氢醌, 所形成的 2-乙基-四氢蒽醌环氧化物 (THEAQ 环氧化物) 的含量为 0.32 mol%。

### 对比例 2

THEAHQ 浓度为 362 mmol/kg (相应于工作溶液(b))。80 分钟的反应时间后, THEAHQ 被完全氧化为 THEAQ。所形成的环氧化物的含量为 0.5 mol%。

### 实施例 1

使 50 ml 的 THEAHQ 溶液 (=经过氢化的工作溶液(a)) 与 50 ml 在对比例 1 中得到的反应溶液 (=经过氧化的工作溶液) 混合。氧化该溶液 80 分钟, 氧化反应的程度进行至基本上完全。没有检测到环氧化物的额外形成, 其中测量精度为 0.02 mol%。

### 实施例 2

使 65 ml 的 THEAHQ 溶液 (b) 与 35 ml 在对比例 2 中得到的经过氧化的反应溶液混合。80 分钟后, 溶液被氧化完全。氧化反应期间所形成的环氧化物的含量为 0.05 mol%。

### 实施例 3

使 50 ml 的 THEAHQ 溶液 (b) 与 50 ml 在对比例 2 中得到的经过氧化的反应溶液混合。80 分钟后, 溶液被氧化完全。没有检测到环氧化物的额外形成, 其中测量精度为 0.02 mol%。

### 实施例 4

使 35 ml 的 THEAHQ 溶液 (b) 与 65 ml 在对比例 2 中得到的经过氧化的反应溶液混合。80 分钟后, 溶液被氧化完全。没有检测到环氧化物的额外形成, 其中测量精度为 0.02 mol%。