

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 131 292

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

21 14384

⑤① Int Cl⁸ : C 01 B 15/022 (2022.01), C 01 B 15/023

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.12.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : BABA-AHMED Abdelatif, ANDRE
David, BOSSOUTROT Jean-Michel, SAGE Jean-Marc
et WENDLINGER Laurent.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

⑦④ Mandataire(s) : Bandpay & Greuter.

⑤④ Procédé de production de peroxyde d'hydrogène.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de pro-
duction de peroxyde d'hydrogène par le procédé AO com-
prenant les deux étapes alternées de : hydrogénation d'une
solution de travail en présence d'un catalyseur, ladite solu-
tion de travail contenant au moins une quinone dissoute
dans au moins un solvant organique, pour obtenir au moins
une hydroquinone correspondante ; et oxydation de ladite
au moins une hydroquinone ; caractérisé en ce que le sol-
vant organique répond à la formule (I) : (I) R1-O-R2 dans
laquelle R1 est un groupement aryle comprenant de 6 à 18
atomes de carbone et R2 est un groupement alkyle compren-
nant de 1 à 8 atomes de carbone.

Pas de figures

FR 3 131 292 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de production de peroxyde d'hydrogène

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne un procédé de production de peroxyde d'hydrogène et l'utilisation d'un solvant spécifique pour la production de peroxyde d'hydrogène.

Contexte technique

- [0002] Le procédé le plus courant pour la production de peroxyde d'hydrogène est le procédé à l'anthraquinone. Au cours de ce procédé (également appelé procédé d'auto-oxydation (AO) cyclique), une quinone est dissoute dans un mélange de solvants organiques approprié, une solution dite de travail, et est hydrogénée pour former l'hydroquinone correspondante. L'hydroquinone est ensuite réoxydée en quinone avec de l'oxygène (généralement de l'air) avec formation simultanée de peroxyde d'hydrogène, qui peut alors être extrait avec de l'eau alors que la quinone est renvoyée avec la solution de travail à l'étape d'hydrogénation.
- [0003] Le procédé à l'anthraquinone est largement décrit dans la littérature, par exemple dans Kirk-Othmer, « *Encyclopedia of Chemical Technology* », 49 Ed., 1993, Vol. 13, pp. 961-995.
- [0004] Afin que le procédé fonctionne correctement, il est nécessaire d'utiliser un mélange de solvants pour la solution de travail dans lequel à la fois les quinones et les hydroquinones sont solubles. Par conséquent, le mélange de solvants dans la solution de travail comprend normalement un ou plusieurs solvants pour quinones et un ou plusieurs solvants pour hydroquinones. Les quinones se dissolvent facilement dans les solvants aromatiques non polaires, tandis que les hydroquinones se dissolvent bien dans les solvants polaires.
- [0005] Pour les quinones, divers solvants aromatiques sont proposés dans la littérature tels que le benzène, le xylène (US 2 158 525), le triméthylbenzène (GB 747 190), le tétraméthylbenzène (WO 2001/098204) et les mélanges de benzènes polyalkylés (US 3 328 128, EP 3 342 750, FR 1 406 409).
- [0006] De plus, certains composés azotés sont également connus comme solvants pour les hydroquinones. Les utilisations d'amides d'acides carboxyliques (US 4 046 868), d'urées substituées (US 3 767 778), de pyrrolidones à substitution alkyle (US 4 394 369) et de caprolactames à substitution alkyle (EP 0 286 610) sont décrites dans la littérature.
- [0007] Les solvants aromatiques proposés dans la littérature sont inflammables et produisent des vapeurs explosives lorsqu'ils sont mélangés avec de l'oxygène ou de l'air

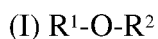
(impliquant de graves risques d'incendie et d'explosion dans une usine commerciale à grande échelle).

[0008] Il existe encore un besoin pour un solvant utilisé pour la production de peroxyde d'hydrogène permettant de réduire les coûts du procédé et d'augmenter la sécurité et la productivité du procédé.

Résumé de l'invention

[0009] Le premier objet de l'invention consiste à fournir un procédé de production de peroxyde d'hydrogène par le procédé AO comprenant les deux étapes alternées de :

- hydrogénation d'une solution de travail en présence d'un catalyseur, ladite solution de travail contenant au moins une quinone dissoute dans au moins un solvant organique, pour obtenir au moins une hydroquinone correspondante ; et-
- oxydation de ladite au moins une hydroquinone ; caractérisé en ce que le solvant organique répond à la formule (I) :



dans laquelle :

- R¹ est un groupement aryle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone ; et
- R² est un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.

[0010] Selon certains modes de réalisation, lorsque R² est un groupement méthyle, R¹ est différent d'un phényle.

[0011] Selon certains modes de réalisation, le solvant organique a une densité spécifique égale ou inférieure à 0,95.

[0012] Selon certains modes de réalisation, le solvant organique a une pression de vapeur égale ou inférieure à 450 Pa à 20 °C.

[0013] Selon certains modes de réalisation, le solvant organique a une solubilité dans l'eau égale ou inférieure à 200 mg/kg.

[0014] Selon certains modes de réalisation, le solvant organique de formule (I) a un point d'éclair supérieur à 60 °C.

[0015] Selon certains modes de réalisation, R¹-O- est dérivé d'un phénol choisi parmi l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, l'o-éthylphénol, le m-éthylphénol, le p-éthylphénol, l'o-propylphénol, le m-propylphénol, le p-propylphénol, le 2,6-diméthylphénol, le 2,4-diméthylphénol, le 3,4-diméthylphénol, ou d'un naphthol choisi parmi le 1-naphthol et le 2-naphthol, et/ou dans lequel R² est un groupement choisi parmi un méthyle, un éthyle, un n-propyle, un i-propyle, un n-butyle, un i-butyle, un t-butyle, un n-pentyle, un néopentyle et un n-hexyle.

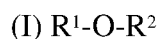
[0016] Selon certains modes de réalisation, la solution de travail consiste en le solvant organique de formule (I) et la quinone.

[0017] Selon certains modes de réalisation, la quinone est de préférence une anthraquinone,

plus préférentiellement une alkylanthraquinone et/ou une tétrahydroalkylanthraquinone, de préférence choisie parmi la 2-éthylanthraquinone, la 2-isopropylanthraquinone, la 2-n-butylanthraquinone, la 2-sec-butylanthraquinone, la 2-tert-butylanthraquinone, la 2-amylanthraquinone, la 2-sec-amylanthraquinone, la 2-tert-amylanthraquinone ou des mélanges de celles-ci.

[0018] Selon certains modes de réalisation, la solution de travail comprend en outre un solvant supplémentaire choisi parmi les phosphates d'alkyle, les tétraalkylurées, les esters d'alkylcyclohexanol, les alcools à haut point d'ébullition et des mélanges de ceux-ci.

[0019] L'invention concerne en outre l'utilisation d'un solvant organique pour dissoudre une quinone dans une solution de travail pour la production de peroxyde d'hydrogène, le solvant organique répondant à la formule (I) :



dans laquelle :

- R¹ est un groupement aryle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone ; et
- R² est un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.

[0020] Selon certains modes de réalisation, lorsque R² est un groupement méthyle, R¹ est différent d'un phényle.

[0021] La présente invention permet de répondre au besoin mentionné ci-dessus. En particulier, l'invention fournit un solvant utilisé pour la production de peroxyde d'hydrogène qui permet de réduire les coûts du procédé et d'augmenter la sécurité et la productivité du procédé.

[0022] Cela est obtenu avec le solvant organique de formule (I) selon la présente invention. Plus particulièrement, les quinones ont une solubilité accrue dans ce solvant, ce qui permet de mettre en œuvre le procédé à plus basse température, réduisant ainsi les coûts liés à la production de peroxyde d'hydrogène et les risques liés à l'inflammabilité du solvant. De plus, avec une solubilité accrue, les vitesses de réaction peuvent augmenter, ce qui permet d'augmenter la productivité du procédé.

[0023] De plus, la présence d'un atome d'azote dans le solvant organique permet d'augmenter la polarité du solvant, ce qui donne également une solubilité de l'hydroquinone sensiblement améliorée. Avec une solubilité accrue des hydroquinones, les vitesses de réaction augmentent également et la productivité de l'usine peut ainsi augmenter.

[0024] De plus, le fait que le solvant organique selon l'invention ait de préférence un point d'éclair supérieur à 60 °C permet de limiter le risque d'incendie lié à l'inflammabilité du solvant.

[0025] De manière avantageuse, le fait que le solvant organique selon l'invention ait une densité spécifique égale ou inférieure à 0,95 permet la séparation du solvant de l'eau.

Cela est utile lors de l'étape d'extraction du peroxyde d'hydrogène de la solution de travail.

[0026] De manière également avantageuse, le solvant organique selon la présente invention peut avoir une pression de vapeur égale ou inférieure à 450 Pa à 20 °C, ce qui permet de maintenir les vapeurs dans les réacteurs tout le temps en dessous des limites explosives même lorsque la réaction est réalisée à des températures élevées.

[0027] De manière également avantageuse, le solvant organique selon la présente invention peut avoir une solubilité dans l'eau égale ou inférieure à 200 mg/kg. Une telle solubilité dans l'eau réduite pour le solvant organique permet de réduire la perte de solvant notamment lors de l'étape d'extraction du procédé (dans laquelle la solution de travail oxydée est traitée avec de l'eau pour extraire le peroxyde d'hydrogène). De plus, une telle solubilité dans l'eau réduite pour le solvant organique permet de fournir une solution de peroxyde d'hydrogène brute de pureté plus élevée.

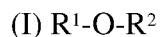
Description détaillée

[0028] L'invention va maintenant être décrite plus en détail sans limitation dans la description qui suit.

[0029] Solution de travail

[0030] La solution de travail selon l'invention comprend au moins une quinone dans au moins un solvant organique. Le solvant organique est utilisé pour solubiliser la quinone.

[0031] L'au moins un solvant organique répond à la formule suivante :



dans laquelle :

- R¹ est un groupement aryle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone ; et
- R² est un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.

[0032] Selon certains modes de réalisation, R¹ peut être un groupement aryle substitué ou non substitué.

[0033] De préférence, R¹ est un groupement aryle comprenant de 6 à 12 atomes de carbone.

[0034] R¹ peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et un halogène choisi parmi -F, -Cl, -Br et -I. De préférence, R¹ peut comprendre un atome d'oxygène.

[0035] Dans le cas où R¹ est un groupement aryle non substitué, il peut être choisi parmi un groupement phényle ou un groupement naphthyle.

[0036] Dans le cas où R¹ est un groupement aryle substitué, il peut comprendre un ou plusieurs substituants. De préférence, R¹ comprend un ou deux substituants.

[0037] Les différents substituants peuvent être présents en position ortho, méta ou para par rapport à la position de l'atome d'oxygène du solvant organique de formule (I) lié au

groupement R^1 .

- [0038] De tels substituants peuvent être choisis parmi un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupement hydroxy, une amine ou un halogène choisi parmi -F, -Cl, -Br et -I.
- [0039] Le groupement alkyle peut être choisi parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle, un groupement n-propyle, un groupement i-propyle, un groupement n-butyle, un groupement i-butyle et un groupement t-butyle.
- [0040] De préférence, un tel substituant peut être un groupement alkyle, plus préférentiellement choisi parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle ou un groupement propyle.
- [0041] Selon certains modes de réalisation préférés, R^1 comprend un seul substituant qui est de préférence un groupement alkyle plus préférentiellement choisi parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle ou un groupement propyle.
- [0042] Selon certains modes de réalisation préférés, R^1 comprend deux substituants : deux groupements alkyle choisis de préférence parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle ou un groupement propyle.
- [0043] Selon certains modes de réalisation, R^1 -O- peut être dérivé d'un phénol choisi parmi l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, l'o-éthylphénol, le m-éthylphénol, le p-éthylphénol, l'o-propylphénol, le m-propylphénol, le p-propylphénol, le 2,6-diméthylphénol, le 2,4-diméthylphénol, le 3,4-diméthylphénol, ou d'un naphthol choisi parmi le 1-naphthol et le 2-naphthol.
- [0044] Comme mentionné ci-dessus, R^2 est un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 2 à 8 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 2 à 6 atomes de carbone. R^2 peut être linéaire ou ramifié.
- [0045] Selon des modes de réalisation préférés, R^2 peut être choisi parmi un méthyle, un éthyle, un n-propyle, un i-propyle, un n-butyle, un i-butyle, un t-butyle, un n-pentyle, un néopentyle et un n-hexyle. De préférence, R^2 peut être choisi parmi un méthyle, un éthyle et un propyle.
- [0046] De préférence, lorsque R^2 est un groupement méthyle, R^1 est différent d'un phényle.
- [0047] Selon des modes de réalisation préférés, le solvant organique selon la présente invention peut avoir un point d'éclair supérieur à 60 °C, de préférence supérieur à 62,5 °C et plus préférentiellement supérieur à 65 °C. Le point d'éclair peut être déterminé par un appareil à vase clos selon la norme ASTM-D3278.
- [0048] Le solvant organique selon la présente invention peut avoir une densité spécifique égale ou inférieure à 0,95, et de préférence égale ou inférieure à 0,94. Selon des modes de réalisation préférés, le solvant organique selon la présente invention peut avoir une densité spécifique de 0,89 à 0,95, et de préférence de 0,90 à 0,94. La densité spécifique peut être déterminée au moyen d'un hydromètre selon la norme ASTM-D891.

- [0049] Par ailleurs, le solvant de formule (I) peut avoir une pression de vapeur égale ou inférieure à 450 Pa, de préférence égale ou inférieure à 400 Pa, et plus préférentiellement égale ou inférieure à 350 Pa à 20 °C. Par exemple, le solvant de formule (I) peut avoir une pression de vapeur égale ou inférieure à 450 Pa, ou égale ou inférieure à 400 Pa, ou égale ou inférieure à 350 Pa, ou égale ou inférieure à 300 Pa, ou égale ou inférieure à 250 Pa, ou égale ou inférieure à 200 Pa, ou égale ou inférieure à 150 Pa, ou égale ou inférieure à 100 Pa, à 20 °C. La pression de vapeur peut être déterminée par ébulliométrie selon la norme ASTM-E1719.
- [0050] Selon certains modes de réalisation préférés, le solvant organique est non soluble (ou essentiellement non soluble) dans l'eau, et a de préférence une solubilité dans l'eau égale ou inférieure à 200 mg/kg, de préférence égale ou inférieure à 190 mg/kg, et plus préférentiellement égale ou inférieure à 180 mg/kg. La solubilité dans l'eau peut être déterminée par titrage coulométrique de Karl Fischer selon la norme ASTM-D6304.
- [0051] Selon certains modes de réalisation préférés, le solvant organique selon la présente invention peut être choisi parmi les dérivés d'anisole tels que le 1-éthyl-4-méthoxybenzène, le 2,6-diméthylanisole, les dérivés de crésol, les dérivés de xylénol, les dérivés d'éther phénolique tels que l'éther phénylpropylique et leurs combinaisons.
- [0052] Le solvant organique de formule (I) peut être présent dans la solution de travail en une quantité de 70 à 99,9 % en poids, et de préférence de 80 à 99 % en poids. Par exemple, le solvant organique de formule (I) peut être présent dans la solution de travail en une quantité de 70 à 75 % en poids ; ou de 75 à 80 % en poids ; ou de 80 à 85 % en poids ; ou de 85 à 90 % en poids ; ou de 90 à 95 % en poids ; ou de 95 à 99,9 % en poids.
- [0053] Selon certains modes de réalisation, la solution de travail comprend un solvant organique de formule (I) unique.
- [0054] Alternativement, la solution de travail comprend un mélange de solvants organiques de formule (I) (par exemple deux ou trois ou quatre solvants organiques de formule (I)).
- [0055] De plus, la solution de travail comprend en outre une quinone qui est de préférence une anthraquinone et plus préférentiellement choisie parmi une alkylanthraquinone ou une tétrahydroalkylanthraquinone qui est solubilisée dans le solvant organique de formule (I). Par « *quinone* » ou « *dérivés de quinone* », on entend une classe de composés organiques ayant un noyau benzénique sur lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes d'oxygène formant deux liaisons carbonyle.
- [0056] Par souci de simplicité, le terme « *alkylanthraquinone* » utilisé dans la description ci-dessous inclura à la fois les alkylanthraquinones et les tétrahydroalkylanthraquinones.

- [0057] Les substituants alkyle préférés pour les alkylanthraquinones comprennent les groupes amyle comme le 2-tert-amyle ou 2-iso-sec-amyle, éthyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, tert-butyle et 2-hexényle, et il est particulièrement préféré d'inclure les anthraquinones et/ou les tétrahydroanthraquinones au moins à substitution éthyle. Ainsi, les alkylanthraquinones préférées comprennent la 2-éthylanthraquinone, la 2-isopropylanthraquinone, la 2-n-butylanthraquinone, la 2-sec-butylanthraquinone, la 2-tert-butylanthraquinone, la 2-amylanthraquinone, la 2-sec-amylanthraquinone, la 2-tert-amylanthraquinone ou des mélanges de celles-ci, ainsi que les 2-alkyl-5,6,7,8-tétrahydroanthraquinones et leurs mélanges avec les 2-alkylanthraquinones correspondantes. Selon un mode de réalisation préféré, l'alkylanthraquinone peut être la 2-éthylanthraquinone.
- [0058] La quinone peut être présente dans la solution de travail en une quantité de 0,1 à 30 % en poids, et de préférence de 1 à 20 % en poids. Par exemple, la quinone peut être présente dans la solution de travail en une quantité de 0,1 à 1 % en poids ; ou de 1 à 5 % en poids ; ou de 5 à 10 % en poids ; ou de 10 à 15 % en poids ; ou de 15 à 20 % en poids ; ou de 20 à 25 % en poids ; ou de 25 à 30 % en poids.
- [0059] Selon certains modes de réalisation, la solution de travail comprend une quinone unique.
- [0060] Alternativement, la solution de travail comprend un mélange de quinones (par exemple deux ou trois ou quatre quinones).
- [0061] La solution de travail selon l'invention peut comprendre en outre un solvant supplémentaire différent du solvant organique de formule (I). Ce solvant supplémentaire peut être un solvant pour la solubilisation de la quinone ou un solvant pour la solubilisation de l'hydroquinone (formée après l'hydrogénation de la quinone). Un ou plusieurs solvants supplémentaires peuvent être présents dans la solution de travail. Par exemple, un premier solvant supplémentaire pour la solubilisation de la quinone et un second solvant supplémentaire pour la solubilisation de l'hydroquinone peuvent être présents dans la solution de travail.
- [0062] Le solvant supplémentaire peut être présent dans la solution de travail selon un rapport massique par rapport au solvant organique de formule (I) dans la plage allant de 0:1 à 3:1, de préférence dans la plage allant de 0:1 à 2:1 et plus préférentiellement dans la plage allant de 0:1 à 1:1.
- [0063] Alternativement, la solution de travail selon l'invention est dépourvue de tout solvant supplémentaire. Par exemple, la solution de travail peut consister en (ou essentiellement consister en) le solvant organique de formule (I) et la quinone.
- [0064] Dans le cas où le solvant supplémentaire est destiné à la solubilisation de la quinone (solvant pour quinone), ce solvant peut être un hydrocarbure non polaire choisi de préférence parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou naphthéniques, parmi

lesquels les hydrocarbures aromatiques sont préférés entre tous. Les solvants préférés de ce type comprennent le benzène, les benzènes alkylés ou polyalkylés tels que le tert-butylbenzène ou le triméthylbenzène, les toluènes ou naphthalènes alkylés tels que le tert-butyltoluène ou le méthyl-naphthalène. L'utilisation d'un mélange commercial de composés aromatiques commercialisé sous le nom de Aromatic Solvent 150 (également appelé solvant C10) est possible. Aromatic Solvent 150 porte le numéro CAS 64742-94-5 et est fabriqué par distillation de flux aromatiques dérivés de produits pétroliers. Il est également connu sous d'autres noms de marque tels que Solvent Naphtha 150, Solvesso 150, Caromax 150, Shellsol A150 et Heavy Aromatic Solvent Naphtha 150.

[0065] Dans le cas où le solvant supplémentaire est destiné à la solubilisation de l'hydroquinone (solvant pour hydroquinone), ce solvant peut être un solvant organique polaire de préférence non soluble dans l'eau. Un tel solvant peut être choisi parmi les alcools, les urées, les amides, les caprolactames, les esters, les substances contenant du phosphore et les pyrrolidones, et peut comprendre les phosphates d'alkyle (par exemple le phosphate de trioctyle), les phosphonates d'alkyle, les esters d'alkylcyclohexanol (par exemple l'acétate de 2-méthyl-cyclohexyle), les N,N-dialkylcarbonamides, les tétraalkylurées (par exemple la tétrabutylurée), les N-alkyl-2-pyrrolidones et les alcools à haut point d'ébullition, de préférence avec de 8 à 9 atomes de carbone (par exemple le diisobutylcarbinol). Les solvants pour hydroquinones préférés sont choisis parmi les phosphates d'alkyle, les tétraalkylurées, les esters d'alkylcyclohexanol et les alcools à haut point d'ébullition.

[0066] Procédé de production de peroxyde d'hydrogène

[0067] L'invention concerne un procédé de production de peroxyde d'hydrogène par le procédé AO. Un tel procédé comprend des étapes alternées d'hydrogénation et d'oxydation de la solution de travail décrite ci-dessus.

[0068] L'étape d'hydrogénation peut être réalisée en mettant la solution de travail en contact avec de l'hydrogène gazeux. Au cours de cette étape, la quinone est hydrogénée pour former une hydroquinone correspondante. Cette étape est réalisée en présence d'un catalyseur. Un tel catalyseur peut, par exemple, être un métal choisi parmi le nickel, le palladium, le platine, le rhodium, le ruthénium, l'or, l'argent ou des mélanges de ceux-ci. Les métaux préférés sont le palladium, le platine et l'or, parmi lesquels le palladium ou des mélanges comprenant au moins 50 % en poids de palladium sont particulièrement préférés.

[0069] Selon certains modes de réalisation, le catalyseur peut être soit sous une forme libre, par exemple du noir de palladium en suspension dans la solution de travail, soit déposé sur un support solide tel que des particules utilisées sous la forme d'une suspension ou d'un lit fixe.

- [0070] Selon d'autres modes de réalisation préférés, le catalyseur peut se présenter sous la forme d'un métal actif sur un support monolithique, par exemple, comme décrit dans les brevets US 4 552 748 et 5 063 043.
- [0071] Les matériaux de support préférés peuvent être choisis parmi l'alumine, la silice, les aluminosilicates (silice-alumine), la magnésie activée, le dioxyde de titane, le noir de carbone, le charbon actif, les zéolites, les résines échangeuses d'ions, les substrats polymères, les substrats métalliques, un carbonate de métal alcalino-terreux ou analogues ou des combinaisons de ceux-ci. La concentration en pourcentage du métal dans les catalyseurs supportés peut être comprise dans la plage allant de 0,1 à 50 % en poids mais est de préférence dans la plage allant de 0,2 à 5 % en poids.
- [0072] L'étape d'hydrogénation peut être réalisée à une température de 20 à 120 °C, et de préférence de 30 à 90 °C.
- [0073] De plus, une telle étape peut être réalisée à une pression absolue de 100 à 1 200 kPa, et de préférence de 150 à environ 600 kPa.
- [0074] De préférence, l'étape d'hydrogénation peut être réalisée soit dans un réacteur à suspension, soit dans un réacteur à lit fixe.
- [0075] Après l'étape d'hydrogénation, la solution de travail (comprenant maintenant l'hydroquinone) est soumise à une étape d'oxydation. Au cours de cette étape, l'hydroquinone est transformée en quinone tandis que du peroxyde d'hydrogène est produit. Une telle étape est réalisée en présence d'oxygène. Comme source d'oxygène, on peut utiliser de l'oxygène moléculaire, un gaz enrichi en oxygène, de l'air ou tout autre composé oxygéné approprié permettant de produire du peroxyde d'hydrogène et d'oxyder l'hydroquinone.
- [0076] Cette étape peut être réalisée, par exemple, dans un réacteur à bulles, dans lequel la source d'oxygène et la solution de travail peuvent passer à co-courant ou à contre-courant. Le réacteur à bulles peut être exempt de dispositifs internes ou contenir de préférence des dispositifs internes sous la forme de plaques de garnissage ou de tamis.
- [0077] L'étape d'oxydation peut être réalisée à une température de 20 à 100 °C, et de préférence de 40 à 75 °C.
- [0078] De plus, une telle étape peut être réalisée à une pression absolue de 50 à 1 500 kPa, et de préférence de 100 à environ 700 kPa.
- [0079] L'étape d'oxydation est de préférence réalisée avec un excès d'oxygène, de sorte que de préférence plus de 90 %, en particulier plus de 95 %, de l'hydroquinone contenue dans la solution de travail sont convertis en la forme quinone.
- [0080] À l'issue de cette étape, la solution de travail peut avoir une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0,5 à 2,5 % en poids et de préférence de 0,8 à 1,9 % en poids. Par exemple, la solution de travail peut avoir une concentration en peroxyde d'hydrogène de 0,5 à 1 % en poids ; ou de 1 à 1,5 % en poids ; ou de 1,5 à 2 % en

poids ; ou de 2 à 2,5 % en poids.

- [0081] Après cette étape, le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape de récupération du peroxyde d'hydrogène dans une solution de peroxyde d'hydrogène brute. Cette étape peut être réalisée en extrayant la solution de travail résultant de l'étape d'oxydation avec de l'eau. Cette étape peut être réalisée dans des colonnes d'extraction à plateaux perforés, des colonnes garnies, des colonnes garnies pulsées et des extracteurs centrifuges liquide-liquide.
- [0082] L'efficacité de l'extraction est fortement influencée par le coefficient de distribution, qui dépend de la composition de la solution de travail (par exemple, du type et de la concentration des solvants et de l'accumulation de composés dégradés). Une extraction efficace peut prendre à la solution de travail plus de 95 % de son peroxyde d'hydrogène.
- [0083] À l'issue de cette étape, la solution de peroxyde d'hydrogène brute peut avoir une concentration en peroxyde d'hydrogène de 25 à 55 % en poids et de préférence de 30 à 50 % en poids.
- [0084] La solution résultant de la récupération du peroxyde d'hydrogène (et comprenant le solvant organique de formule (I) et la quinone) peut ensuite être réutilisée dans l'étape d'hydrogénation. Cependant, il est préférable, avant de réutiliser ladite solution dans l'étape d'hydrogénation, d'ajuster sa teneur en eau. Étant donné que la solubilité de l'eau dans la solution de travail dépend de la température, sa teneur en humidité peut être ajustée en effectuant l'étape d'extraction à des températures compatibles avec les performances d'extraction, en séparant l'eau dispersée, puis en augmentant la température de la solution de travail avant qu'elle n'atteigne l'étape d'hydrogénation. La solution de travail peut également être séchée en utilisant le gaz d'échappement (gaz évacué) de l'étape d'oxydation. Alternativement, la solution de travail quittant la colonne d'extraction peut être initialement débarrassée de l'eau entraînée dans un séparateur d'eau puis passée à travers une solution aqueuse de carbonate de potassium pour le séchage.
- [0085] Le fait que le solvant organique selon l'invention ait une solubilité dans l'eau égale ou inférieure à 200 mg/kg permet de réduire la perte de solvant organique lors de l'extraction. De plus, une telle solubilité dans l'eau réduite pour le solvant organique permet de fournir une solution de peroxyde d'hydrogène brute de pureté plus élevée.
- [0086] D'une part, après l'étape d'extraction, la solution de peroxyde d'hydrogène brute peut être traitée (lavée) pour éliminer les impuretés telles que les gouttelettes entraînées de solution de travail et des matières organiques dissoutes. Ce traitement peut comprendre, par exemple, en coalescence, une extraction liquide-liquide, un traitement avec des résines ou tout autre traitement bien connu dans l'industrie chimique. Le produit brut purifié peut ensuite être introduit dans une unité de distillation, où il peut

être davantage purifié et concentré à la concentration commerciale habituelle (par exemple de 50 à 70 % en poids de peroxyde d'hydrogène).

- [0087] D'autre part, la solution de travail après l'étape d'extraction peut être recyclée dans l'étape d'hydrogénation afin de poursuivre le cycle de production de peroxyde d'hydrogène. Au fur et à mesure que des produits de dégradation se forment (à partir des composés de quinone/hydroquinone et des solvants), la solution de travail doit de préférence être traitée/régénérée pour éviter une détérioration des performances du procédé. De nombreuses méthodes ont été suggérées pour purifier la solution de travail et régénérer la quinone active à partir des produits de dégradation de la quinone. Par exemple, un traitement avec des substances alcalines (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium, hydroxyde de calcium, ammoniac ou amines), un traitement avec des silicates d'aluminium et de sodium et une extraction avec de l'oxyde d'aluminium actif. La solution de travail doit également de préférence être lavée (habituellement avec de l'eau légèrement acide) avant d'être renvoyée dans le procédé.

Exemples

- [0088] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

[0089] Exemple 1

Dans cet exemple, de la 2-éthylantraquinone (2-EAQ) a été solubilisée dans quatre solvants différents. Les solvants A à C sont selon l'invention, tandis que le solvant D est un solvant comparatif.

- Solvant A : 1-éthyl-4-méthoxybenzène
- Solvant B : 2,6-diméthylanisole
- Solvant C : éther phénylpropylique
- Solvant D : 1,3,5-triméthylbenzène

- [0090] Le tableau suivant contient des informations sur les solvants A à D (à T = 20 °C).

- [0091] Les solubilités ont été déterminées en équilibrant la 2-éthylantraquinone avec le solvant dans un flacon en verre agité sous une atmosphère soigneusement contrôlée en température. L'analyse des échantillons a été effectuée par chromatographie liquide. Des mélanges de référence ont été préparés pour l'étalonnage.

- [0092] Le point d'ébullition ou la plage de distillation peuvent être déterminés par des procédures de distillation manuelles ou automatiques conformément à la norme ASTM-D1078.

- [0093] Le point d'éclair peut être déterminé par un appareil en creuset fermé selon la norme ASTM-D3278.

- [0094] La densité spécifique peut être déterminée au moyen d'un hydromètre selon la norme ASTM-D891.

[0095] La pression de vapeur peut être déterminée par ébulliométrie selon la norme ASTM-E1719.

[0096] La solubilité dans l'eau peut être déterminée par titrage coulométrique de Karl Fischer selon la norme ASTM-D6304.

[Tableaux1]

Solvant	A	B	C	D
Point d'ébullition (°C)	195,5-203	182,5-189,7	189,9-205,3	164,7
Point d'éclair (°C)	68-72	61-67	64-65	44-47
Densité spécifique	0,944	0,943	0,946	0,861
Pression de vapeur (Pa)	67	124	60	250
Solubilité de la 2-EAQ (g/kg de solvant) @ T = 20 °C	229	226	229	210

[0097] À partir du tableau ci-dessus, on peut conclure que les solvants organiques selon la présente invention (A à C) sont meilleurs pour solubiliser la 2-EAQ par rapport au solvant comparatif D.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de production de peroxyde d'hydrogène par le procédé AO comprenant les deux étapes alternées de :
- hydrogénation d'une solution de travail en présence d'un catalyseur, ladite solution de travail contenant au moins une quinone dissoute dans au moins un solvant organique, pour obtenir au moins une hydroquinone correspondante ; et- oxydation de ladite au moins une hydroquinone ; caractérisé en ce que le solvant organique répond à la formule (I) :
- (I) R^1-O-R^2
- dans laquelle :
- R^1 est un groupement aryle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone ; et
 - R^2 est un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel lorsque R^2 est un groupement méthyle, R^1 est différent d'un phényle.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel le solvant organique a une densité spécifique égale ou inférieure à 0,95.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le solvant organique a une pression de vapeur égale ou inférieure à 450 Pa à 20 °C.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le solvant organique a une solubilité dans l'eau égale ou inférieure à 200 mg/kg.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le solvant organique de formule (I) a un point d'éclair supérieur à 60 °C.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel R^1-O- est dérivé d'un phénol choisi parmi l'o-crésol, le m-crésol, le p-crésol, l'o-éthylphénol, le m-éthylphénol, le p-éthylphénol, l'o-propylphénol, le m-propylphénol, le p-propylphénol, le 2,6-diméthylphénol, le 2,4-diméthylphénol, le 3,4-diméthylphénol, ou d'un naphtol choisi parmi le 1-naphtol et le 2-naphtol, et/ou dans lequel R^2 est un groupement choisi parmi un méthyle, un éthyle, un n-propyle, un i-propyle, un n-butyle, un i-butyle, un t-butyle, un n-pentyle, un néopentyle et un n-hexyle.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la quinone est une anthraquinone, plus préférentiellement une alkylan-thraquinone et/ou une tétrahydroalkylan-thraquinone, de préférence

choisie parmi la 2-éthylanthraquinone, la 2-isopropylanthraquinone, la 2-n-butylanthraquinone, la 2-sec-butylanthraquinone, la 2-tert-butylanthraquinone, la 2-amylanthraquinone, la 2-sec-amylanthraquinone, la 2-tert-amylanthraquinone ou des mélanges de celles-ci.

- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la solution de travail comprend en outre un solvant supplémentaire choisi parmi les phosphates d'alkyle, les tétraalkylurées, les esters d'alkylcyclohexanol, les alcools à haut point d'ébullition et des mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la solution de travail consiste en le solvant organique de formule (I) et la quinone.
- [Revendication 11] Utilisation d'un solvant organique pour dissoudre une quinone dans une solution de travail pour la production de peroxyde d'hydrogène, dans laquelle le solvant organique répond à la formule (I) :
- (I) R^1-O-R^2
- dans laquelle :
- R^1 est un groupement aryle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone ;
 - et
 - R^2 est un groupement alkyle comprenant de 1 à 8 atomes de carbone.
- [Revendication 12] Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle lorsque R^2 est un groupement méthyle, R^1 est différents d'un phényle.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 903719
FR 2114384

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 872 290 A (FMC CORP)	1, 4, 7-9,	C01B15/022
	5 juillet 1961 (1961-07-05)	11	C01B15/023
A	* page 2, ligne 7 - ligne 22 *	2, 3, 5, 6,	
	-----	10, 12	
X	US 3 962 288 A (VAUGHAN LAWRENCE G)	1, 4, 7, 8,	
	8 juin 1976 (1976-06-08)	10, 11	
A	* exemple 9; tableau 3 *	2, 3, 5, 6,	
	-----	9, 12	
X	GB 850 567 A (FMC CORP)	1, 4, 7-9,	
	5 octobre 1960 (1960-10-05)	11	
A	* page 1, ligne 78 - page 2, ligne 44 *	2, 3, 5, 6,	
	-----	10, 12	
X	US 2008/181842 A1 (SETHI DALBIR S [US] ET	1, 4, 7-9,	
	AL) 31 juillet 2008 (2008-07-31)	11	
A	* alinéas [0072], [0073], [0075],	2, 3, 5, 6,	
	[0080], [0083] - [0087] *	10, 12	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C01B
			C01C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 juin 2022		King, Ruth	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2114384 FA 903719**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-06-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
GB 872290	A	05-07-1961	AUCUN		
US 3962288	A	08-06-1976	AUCUN		
GB 850567	A	05-10-1960	AUCUN		
US 2008181842	A1	31-07-2008	AR	057787 A1	19-12-2007
			CA	2620320 A1	08-03-2007
			CN	101296860 A	29-10-2008
			EP	1919824 A2	14-05-2008
			GT	200600392 A	25-09-2007
			JP	2009529479 A	20-08-2009
			US	2008181842 A1	31-07-2008
		WO	2007027767 A2	08-03-2007	