

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3617532号
(P3617532)

(45) 発行日 平成17年2月9日(2005.2.9)

(24) 登録日 平成16年11月19日(2004.11.19)

(51) Int. Cl.⁷

C 0 1 B 15/023

F I

C O 1 B 15/023

A

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-346209	(73) 特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成4年12月25日(1992.12.25)	(72) 発明者	加藤 富雄 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内
(65) 公開番号	特開平6-191803	(72) 発明者	石内 征夫 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内
(43) 公開日	平成6年7月12日(1994.7.12)	(72) 発明者	高宮 洋 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内
審査請求日	平成11年11月17日(1999.11.17)	(72) 発明者	小笠原 一晴 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応媒体としてアントラキノン類を含む作動溶液を、交互に還元・酸化する事により過酸化水素を製造する方法において、(1)作動溶液中のアントラキノン類として、アルキル置換基を有するアントラキノンとアルキル置換基を有するテトラヒドロアントラキノンをそれぞれのモル比が2:1~6:1である混合物を用い、(2)還元工程において、該テトラヒドロアントラキノンの全量および該アントラキノンの一部または全量を還元し、(3)還元工程後で酸化工程前の作動溶液中のアルキル置換基を有するアントラヒドロキノンの含有量がアルキル置換基を有するテトラヒドロアントラヒドロキノンの含有量よりも多く保つことを特徴とする過酸化水素の製造方法。

【請求項2】

作動溶液中のテトラヒドロアントラキノンとアントラキノンの混合物の含有量が、当該作動溶液に対する飽和溶解量以下である請求項1記載の過酸化水素の製造方法。

【請求項3】

作動溶液中のテトラヒドロアントラヒドロキノンとアントラヒドロキノンの混合物の含有量が、当該作動溶液に対する飽和溶解量以下である請求項1記載の過酸化水素の製造方法。

【請求項4】

アルキル置換基がアミル基である請求項1記載の過酸化水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は作動溶液に含まれるアントラキノン類を繰り返し還元・酸化することにより、連続的に過酸化水素を製造する改良された方法に関するものである。更に詳しくは、反応媒体としてアルキル置換基を有するアントラキノンとアルキル置換基を有するテトラヒドロアントラキノン（以下それぞれを単にアントラキノン、テトラヒドロアントラキノンと称す）の混合物を用い、還元工程においてテトラヒドロアントラキノンの全量を還元した後、更にアントラキノンの一部もしくは全量を還元し、還元操作後の作動溶液中のアルキル置換基を有するアントラヒドロキノンの含有量がアルキル置換基を有するテトラヒドロアントラヒドロキノン（以下それぞれを単にアントラヒドロキノン、テトラヒドロアントラヒドロキノンと称す）の含有量よりも多くなるように制御することにより、効率よく過酸化水素を製造することからなる過酸化水素の製造方法である。

10

【0002】

【従来の技術】

現在工業的に行われている過酸化水素の主な製造方法は、アントラキノンまたはテトラヒドロアントラキノン（以下、アントラキノン類と称す）を反応媒体とする方法で自動酸化法と呼ばれる。一般に、アントラキノン類は適当な有機溶媒に溶解して使用される。有機溶媒は単独または混合物として用いられるが、通常は2種類の有機溶媒の混合物が使用される。アントラキノン類を有機溶媒に溶かして調製した溶液は作動溶液と呼ばれる。

20

【0003】

自動酸化法においては、アントラキノン類を含む作動溶液を触媒の存在下で水素にて還元し、アントラヒドロキノン類を生成させる。ついでそのアントラヒドロキノン類を空気もしくは酸素含有気体にて酸化することにより、アントラヒドロキノン類をアントラキノン類に再度転化すると同時に、過酸化水素を生成させる。作動溶液中に生成した過酸化水素を、通常は水を用いて抽出分離した後、作動溶液を再び還元工程に戻すことにより循環プロセスが形成される。このプロセスは、実質的には水素と空気から過酸化水素を製造するものであり、極めて効率的なプロセスである。既にこの循環プロセスを用いて、過酸化水素が工業的に製造されている。

【0004】

この循環プロセスにおいて、アントラキノンを含む作動溶液を連続的に循環再使用すると、アントラキノンの核が水素添加されることによって生じるテトラヒドロアントラキノンが次第に作動溶液中に蓄積される。このテトラヒドロアントラキノンはまた、アントラキノンと同様に還元・酸化されることにより過酸化水素を生成する能力を有する。

30

これまでに、作動溶液中のテトラヒドロアントラキノンとアントラキノンの存在割合に関して多くの提案がなされてきた。英国特許第856420号では、作動溶液中のアントラキノンとテトラヒドロアントラキノンの合計含有量（以下、アントラキノン類含有量と称す）に対するテトラヒドロアントラキノンの割合を80%以上に高め、還元工程ではその55%以下を還元することを提案しており、その利点としてテトラヒドロアントラキノンを媒体として用いた場合にはアントラキノンを媒体として使用した場合に比べ劣化生成物が生成しにくいことを指摘している。米国特許第3073680号では、同様の理由によりテトラヒドロアントラキノンの含有量を85%以上に高め、その55~75%を還元することを提案している。米国特許第3767779号では、テトラヒドロアントラキノンの含有量を90%にまで高め、80~90%を還元することを提案している。また米国特許第3540847号では、テトラヒドロアントラキノンの含有量をアントラキノン含有量の35%以上とし、テトラヒドロアントラキノンの含有量以下の範囲に還元程度を抑えるのが好ましいことを提案している。更に英国特許第1390408号ではアミルアントラキノンの異性体の2種類をそれぞれテトラヒドロアントラキノン及びアントラキノンの形態で存在させ、テトラヒドロアントラキノンの90~100%を還元することを提案している。又米国特許第4514376号では、テトラヒドロアントラキノンのみを反応媒体として用いるプロセスの優位性を提案し、補充する作動溶液中のテトラヒドロアントラ

40

50

キノンの濃度を高める方法を開示している。

【0005】

一般に、テトラヒドロアントラキノンとアントラキノンの混合物を含む作動溶液を還元する場合、もっぱら還元反応が容易に進行するテトラヒドロアントラキノンのみが優先的に還元され、テトラヒドロアントラキノンの全量が還元される迄はアントラキノンの還元が起らないことが知られている（例えば、Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, 22, 150-153）。要するに、前述した文献では、いずれも作動溶液中にテトラヒドロアントラキノンとアントラキノンの混合物を存在させてはいるが、還元を程度をテトラヒドロアントラキノンの含有量以下に抑えることにより、還元反応が容易に進行するテトラヒドロアントラキノンのみを還元する方法、すなわち過酸化水素を製造する為の媒体としてもっぱらテトラヒドロアントラキノンのみを利用する技術を開示したものである。

10

【0006】

しかしながら、上述の特許に開示されている方法、即ちテトラヒドロアントラキノンのみを反応媒体として利用し、それを還元・酸化して過酸化水素を製造する方法は、テトラヒドロアントラヒドロキノンの酸化速度が遅いという問題点を有する。そのため、独国特許第2003268号では、テトラヒドロアントラキノンを反応媒体として用いる場合には、酸化工程での所要エネルギーが極めて大きくなり、循環プロセスに必要な全エネルギーの半分以上が酸化工程で消費されることを指摘すると同時に、酸化反応の効率を高めるための改良された装置を提案している。更に、酸化反応の効率を高める手段として、米国特許第3323868号では特殊な形状の酸化装置を、米国特許第3073680号では酸化反応装置内に空気を吹き込むためのスパージャーリングの形状を工夫することを開示している。しかし、いずれも酸化工程に特殊な装置が必要となると同時に、多大なエネルギーが消費され、装置面及び経済面で大きな問題を有する。

20

【0007】

この問題点を克服する方法として、テトラヒドロアントラヒドロキノンの利用に代わり、酸化反応速度の速いアントラヒドロキノンを過酸化水素製造のための反応媒体として利用する技術が提案されている。特公昭37-3573号では、作動溶液中のテトラヒドロアントラキノンの含有量をアントラキノン類含有量の10%以下、好ましくは5%以下とし、反応媒体としてもっぱらアントラキノンのみを用いることを提案している。また米国特許第2739042号では経済性の観点から、作動溶液中のテトラヒドロアントラキノンの含有量を、アントラキノン類含有量の5%以下とする方法が提案されている。

30

しかし反応媒体としてアントラキノンのみを用いる場合には、その還元体であるアントラヒドロキノンの有機溶媒に対する溶解度が、テトラヒドロアントラヒドロキノンの溶解度に比べて一般に低いため、作動溶液中のアントラヒドロキノンの濃度を高めるには限界があり、その結果作動溶液1循環当たりの過酸化水素取得量に限界があるという欠点を有する。その欠点を解決する方法として特公昭35-15777号では、アルキル基が第二級アミル基及び第三級アミル基であるアミルアントラキノン混合物を反応媒体として用い、還元工程で生成するアミルアントラヒドロキノンの溶解度を高める方法を開示している。

【0008】

従来技術を総括すると、アントラキノン類を含む作動溶液を交互に還元・酸化することにより過酸化水素を製造する方法において、過酸化水素を製造する為の有効な媒体として、実質的にはアントラキノンまたはテトラヒドロアントラキノンのいずれかを単独で使用していた。そして、本発明のような還元工程でテトラヒドロアントラキノンの全量を還元するとともに、それに加えて更にアントラキノンを還元し、アントラヒドロキノンの含有量をテトラヒドロアントラヒドロキノンの含有量よりも多くすることによってもたらされる優位性については公知文献には全く述べられていない。

40

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従来技術において、テトラヒドロアントラキノンを媒体として用いる場合には酸化工程

50

の反応条件を強化する必要がある、その結果エネルギー消費量が著しく大きくなり経済的に不利であるという問題がある。

一方、アントラキノン媒体として用いる場合には、アントラヒドロキノンの有機溶媒に対する溶解度が比較的低いために、作動溶液 1 循環当たりの過酸化水素取得量を高めることが困難であるという問題点がある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、アントラキノン類を含む作動溶液を、交互に還元・酸化する事により過酸化水素を製造する方法において、前記の問題点を解決するべく鋭意検討を続けた結果、反応媒体としてテトラヒドロアントラキノンとアントラキノンを一定のモル比にした混合物を用い、還元工程でアントラヒドロキノンの含有量がテトラヒドロアントラヒドロキノンの含有量より多くなるように還元操作することにより、効率よく経済的に過酸化水素を製造できる事を見いだした。即ち、本発明は、反応媒体としてアントラキノン類を含む作動溶液を、交互に還元・酸化する事により過酸化水素を製造する方法において、(1) 作動溶液中のアントラキノン類として、アルキル置換基を有するアントラキノンとアルキル置換基を有するテトラヒドロアントラキノンをそれぞれのモル比が 2 : 1 ~ 6 : 1 である混合物を用い、(2) 還元工程において、該テトラヒドロアントラキノンの全量および該アントラキノンの一部または全量を還元し、(3) 還元工程後で酸化工程前の作動溶液中のアルキル置換基を有するアントラヒドロキノンの含有量がアルキル置換基を有するテトラヒドロアントラヒドロキノンの含有量よりも多く保つことを特徴とする過酸化水素の製造方法に関するものである。

【0011】

本発明で使用するアルキル置換基を有するアントラキノン類としては、作動溶液の溶媒に対して溶解度の高いアントラキノン類の使用が好ましい。好ましいアルキルアントラキノン類として、エチルアントラキノン、t - ブチルアントラキノンおよびアミルアントラキノンが例示され、特にsec - アミルアントラキノンおよびt - アミルアントラキノンが好ましい。複数種のアルキルアントラキノン類の混合物を用いることもまた好ましい。前記した通り、本発明ではこれらを総称してアントラキノンと言い、これらの芳香核の一つが四水素添加されたキノンを総称してテトラヒドロアントラキノンと言い、両者は併用される。

【0012】

本発明においては、テトラヒドロアントラキノンとアントラキノンの両方を還元して作動溶液中に異種ヒドロキノン類の混合状態を存在させる方法を用いることでヒドロキノン類の溶解度を高め、その結果作動溶液 1 循環当たりの過酸化水素取得量を高く維持することが可能となる。また、本発明においては、過酸化水素製造のための反応媒体として酸化反応が容易に進行するアントラヒドロキノンを酸化反応速度の遅いテトラヒドロアントラヒドロキノンよりも多く用いることにより酸化反応速度を高め、酸化工程でのエネルギー消費量を低く抑えることが可能となる。

【0013】

本発明によるヒドロキノン類の溶解度を高める方法として、アントラキノンとテトラヒドロアントラキノンを共存させた作動溶液を用い、還元工程において優先的に還元されるテトラヒドロアントラキノンの全量を還元した後、更にアントラキノンの一部もしくは全量を還元することにより、テトラヒドロアントラヒドロキノンとアントラヒドロキノンを作動溶液中に共存させる方法を用いるのである。テトラヒドロアントラヒドロキノンとアントラヒドロキノンが共存する系においては、図 - 1 に示したように作動溶液中の全ヒドロキノン類の合計溶解度がアントラヒドロキノン単独の場合の溶解度を上回る。このようなテトラヒドロアントラヒドロキノンとアントラヒドロキノンが共存する系を作動溶液として利用することにより、作動溶液 1 循環当たりの過酸化水素取得量を高く維持することができる。

【0014】

本発明による酸化工程でのエネルギー消費量の低減は、反応媒体として酸化が容易に進行するアントラヒドロキノン₂を主体的に利用することにより達成される。そのためには還元工程において、アントラヒドロキノンの比較的低い溶解度を補うのに必要な量のテトラヒドロアントラヒドロキノンが存在する程度に還元操作を行うが、本発明におけるアントラキノン類の還元率は、還元された後の作動溶液中のアントラヒドロキノンがテトラヒドロアントラヒドロキノンより多く含まれるようにすることが必要である。

【0015】

また、ヒドロキノン類の溶解度は、テトラヒドロアントラヒドロキノンとアントラヒドロキノンの混合割合により変化するが、作動溶液中のヒドロキノン類の濃度を高めすぎると、酸化工程で部分的に遊離する過酸化水素水の濃度が高くなりすぎ、安全上の問題を生じる。そこで安全性及び経済性を考慮した上で、好ましい溶解度を示す混合割合が選択される。本発明に用いられる作動溶液中のアントラキノンとテトラヒドロアントラキノンの比率は、好ましくは2 : 1 ~ 8 : 1、さらに好ましくは3 : 1 ~ 6 : 1になるように調製される。

10

【0016】

本発明において作動溶液を調製するために用いられる溶媒は、特に限定されるものではないが、好ましい溶媒としては、芳香族炭化水素と高級アルコールとの組み合わせ、芳香族炭化水素とシクロヘキサノールもしくはアルキルシクロヘキサノールのカルボン酸エステルとの組み合わせ、四置換尿素が例示される。

本発明における還元工程の操作条件は特に制限されるものではないが、一般にはパラジウム触媒、白金触媒またはニッケル触媒等の触媒の存在下、10 ~ 80 の温度範囲、1 ~ 5気圧の圧力範囲にて水素または水素含有ガスを用いて還元する方法を採用することができる。反応装置の形式としては、固定床式反応装置、流動床式反応装置および攪拌式反応装置等を制限無く採用することができる。

20

【0017】

【実施例】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明する。実施例中で用いられている作動溶液中の成分の分析値は、特にことわりがない限り液体クロマトグラフによる値である。また、過酸化水素濃度の測定は、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液による滴定法により行った。

30

実施例 1

作動溶液中のヒドロキノン類の溶解度の測定を以下の方法により行った。即ち、トリメチルベンゼンとジイソブチルカルビノールの容量比が 1.5 : 1である混合物を溶媒として用い、溶質としてアミルアントラキノン及びアミルテトラヒドロアントラキノンを用いて作動溶液を調製した。作動溶液中のアミルアントラキノンとアミルテトラヒドロアントラキノンの濃度の合計を 0.8モル/lとし、両者の割合を変化させて種々の作動溶液を調製した。これらの作動溶液 25mlをガラス容器に入れ、触媒として1% Pd/A1₂O₃ 3gを加えた後、40にて水素ガスと反応させた。水素ガスの反応量は、作動溶液中にアミルアントラヒドロキノンの結晶が認められるまで継続した。反応終了後ガラス容器内の水素ガスを窒素ガスで置換し、ガラス容器を密栓して恒温槽に入れ、35で24時間放置した。その後、ガラス容器内の触媒及びアミルアントラヒドロキノンの結晶を完全に別し、る液中のアントラヒドロキノン類を酸素ガスを用いて完全に酸化した。酸化によって生成した過酸化水素を水で抽出してその濃度を測定することにより、る液中に存在するアントラヒドロキノン類の濃度を求め、その値を作動溶液に対するアントラヒドロキノン類の飽和溶解度とした。アミルアントラキノンとアミルテトラヒドロアントラキノンの混合割合と溶解度との相互関係を図-1に示した。

40

【0018】

実施例 2

トリメチルベンゼンとジイソブチルカルビノールの容量比が 1.5 : 1である混合溶媒を用い、作動溶液中のアミルテトラヒドロアントラキノンの濃度が0.15モル/リットル、アミ

50

ルアントラキノンの濃度が0.65モル/リットルとなるように作動溶液を調製した。この作動溶液 200m l を攪拌器を備えた邪魔板付きガラス製反応容器内に入れた。更に触媒として1% Pd / Al₂O₃ 20gを加え、反応容器内を窒素ガスで置換した後、更に水素ガスで置換した。作動溶液の温度を40 ℃迄昇温したのち攪拌を開始した。反応系の圧力が常圧を保つように水素ガスを補給し、水素ガスの反応消費量が 1.8N l になるまで反応を継続した。反応を継続している間、反応温度を40 ℃に保った。反応終了後直ちにアルゴンガスにて反応系内を置換し、水素ガスのない状態で35 ℃にて作動溶液を1時間静置した。静置後の作動溶液には、アントラヒドロキノン類の結晶の析出は認められなかった。水添反応により 0.407モル/リットルのアントラヒドロキノン類が作動溶液中に生成した。

次いで、反応終了後の作動溶液を空気と接触しないようにアルゴンガス雰囲気下で濾過し、反応後の作動溶液から触媒を濾別した。濾過後の作動溶液 100m l をアルゴンガス雰囲気下で酸化反応器に移した。酸化反応器にはあらかじめアルゴンガスを満たしてあり、作動溶液が空気と接触しないように全操作を行った。酸化反応器は、4枚の邪魔板、焼結ガラス製の空気吹き込み管及び冷却管つき廃ガス放出口を備えた、容量 200m l のガラス製の機械攪拌式反応器である。作動溶液を上述の操作にて酸化反応器に移した後、1000 r p mにて攪拌を開始し、5 N l /分にて空気を10分供給した後、直ちに攪拌及び空気の供給を停止し、反応容器内をアルゴンガスで置換した。酸化反応の圧力は常圧であり、温度は反応容器全体を恒温槽に浸し、35 ℃になるように制御した。反応後の作動溶液から過酸化水素を水を用いて抽出し、生成量を求めた結果、1.18 gの過酸化水素が回収された。また酸化されずに残留したアントラヒドロキノン類は0.05モル/リットルであった。

【0019】

比較例 1

トリメチルベンゼンとジイソブチルカルピノールの容量比が 1.5 : 1である混合溶媒を用い、作動溶液中のアミルアントラキノンの濃度が0.80モル/リットルであり、アミルテトラヒドロアントラキノンを含まない作動溶液を調製して用いた以外は、実施例2と同様の操作にて水添反応を行った。反応後の作動溶液中には、アミルアントラヒドロキノンの結晶の析出が認められた。

【0020】

比較例 2

トリメチルベンゼンとジイソブチルカルピノールの容量比が 1.5 : 1である混合溶媒を用い、作動溶液中のアミルテトラヒドロアントラキノンの濃度が0.80モル/リットルであり、アミルアントラキノンを含まない作動溶液を調製して用いた以外は、実施例2と同様の操作にて水添反応及び酸化反応を行った。水添反応によって生成したテトラヒドロアントラヒドロキノンの濃度は 0.413モル/リットルであり、反応後の作動溶液中にはアントラヒドロキノン類の結晶の析出は認められなかった。酸化反応後に回収された過酸化水素の量は、0.84 gであり、酸化されずに残留したテトラヒドロアントラヒドロキノンは 0.161モル/リットルであった。

以上の結果から明らかなように、アミルアントラキノンのみを反応に使用する従来法(比較例1)においてはアミルアントラヒドロキノンの低い溶解度のために、また、アミルテトラヒドロアントラキノンのみを反応に使用する従来法(比較例2)においてはアミルテトラヒドロアントラヒドロキノンの低い反応速度のために、いずれも過酸化水素の生成量を高くすることが困難である。これに対し、本発明の方法(実施例2)においてはアミルアントラキノンとアミルテトラヒドロアントラヒドロキノンを併用することにより過酸化水素の生成量を相乗的に、より高くすることができる。

【0021】

比較例 3

トリメチルベンゼンとジイソブチルカルピノールの容量比が 1.5 : 1である混合溶媒を用い、作動溶液中のアミルテトラヒドロアントラキノンの濃度が0.65モル/リットル、アミルアントラキノンの濃度が0.15モル/リットルとなるように作動溶液を調製して用いた以外は、実施例2と同様の操作にて水添反応及び酸化反応を行った。水添反応によって生成

10

20

30

40

50

したアントラヒドロキノン類の濃度は 0.409モル/リットルであり、アントラヒドロキノン類の結晶の析出は認められなかった。酸化反応後に回収された過酸化水素の量は0.80gであり、酸化されずに残留したアントラヒドロキノン類は 0.170モル/リットルであった。

【0022】

比較例 4

トリメチルベンゼンとジイソブチルカルピノールの容量比が 1.5 : 1 である混合溶媒を用い、作動溶液中のアミルテトラヒドロアントラキノンの濃度が0.30モル/リットル、アミルアントラキノンの濃度が0.50モル/リットルとなるように作動溶液を調製して用いた以外は、実施例 2 と同様の操作にて水添反応及び酸化反応を行った。水添反応によって生成したアントラヒドロキノン類の濃度は 0.416モル/リットルであり、アントラヒドロキノン類の結晶の析出は認められなかった。酸化反応後に回収された過酸化水素の量は1.01gであり、酸化されずに残留したアントラヒドロキノン類は 0.135モル/リットルであった。

10

【0023】

実施例 3

高沸点芳香族炭化水素である出光石油化学(株)製のイプゾール#100とオクタノールの容量比が 1.5 : 1 である混合溶媒を用いたこと以外は、実施例 2 と同様の操作にて作動溶液の調製および水添反応、酸化反応を行った。水添反応後に作動溶液中に生じたアントラヒドロキノン類は 0.411モル/リットルであり、アントラヒドロキノン類の結晶の析出は認められなかった。酸化反応後に回収された過酸化水素の量は、1.17gであり、酸化されずに残留したアントラヒドロキノン類は0.06モル/リットルであった。

20

【0024】

比較例 5

高沸点芳香族炭化水素イプゾール#100とオクタノールの容量比が 1.5 : 1 である混合溶媒を用いたことを除き、比較例 1 と同様の方法にて水素添加反応を行った。反応後の作動溶液中にはアミルアントラヒドロキノンの結晶の析出が認められた。

【0025】

比較例 6

高沸点芳香族炭化水素イプゾール#100とオクタノールの容量比が 1.5 : 1 である混合溶媒を用いたことを除き、比較例 2 と同様の方法にて水素添加反応を行った。水添反応によって生成したテトラヒドロアントラヒドロキノンの濃度は 0.402モル/リットルであり、アントラヒドロキノン類の結晶の析出は認められなかった。酸化反応後に回収された過酸化水素は0.76gであり、酸化されずに残留したテトラヒドロアントラヒドロキノンの濃度は 0.175モル/リットルであった。

30

【0026】

比較例 7

高沸点芳香族炭化水素イプゾール#100とオクタノールの容量比が 1.5 : 1 である混合溶媒を用いて、作動溶液中のアミルテトラヒドロアントラキノンの濃度が 0.4モル/リットル、アミルアントラキノンの濃度が 0.4モル/リットルとなるように作動溶液を調製して用いたことを除き、実施例 3 と同様の方法にて水素添加反応を行った。水添反応によって生成したアントラヒドロキノン類の濃度は 0.415モル/リットルであり、アントラヒドロキノン類の結晶の析出は認められなかった。酸化反応後に回収された過酸化水素は0.88gであり、酸化されずに残留したアントラヒドロキノン類の濃度は 0.157モル/リットルであった。

40

【0027】

【発明の効果】

本発明の過酸化水素の製造方法により、作動溶液 1 循環当たりの過酸化水素取得量を高く維持して、かつ、酸化工程を効率良く操作することができ、従来法に比べて操作的にも経済的にも有利に過酸化水素が製造される。

50

【図面の簡単な説明】

【図1】アミルアントラヒドロキノン、アミルテトラヒドロアントラヒドロキノンおよび両者の混合物の、トリメチルベンゼンとジイソブチルカルビノールの容量比が 1.5 : 1 である混合溶媒に対する溶解度を示す。

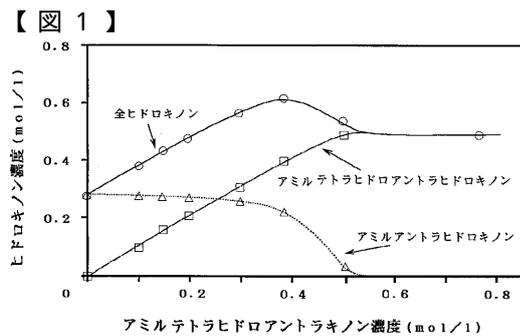


図-1 ヒドロキノン溶解度

測定条件 全アミルアントラキノ濃度: 0.8 mol/l

測定温度: 85°C

フロントページの続き

(72)発明者 湊 一之

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特公昭39-027307(JP, B1)

特公昭49-014075(JP, B1)

特公昭49-004635(JP, B1)

特公昭46-032568(JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C01B 15/023