



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **324417**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C01B 15/023 (2006.01)*

### Patentstyret

---

(21)	Søknadsnr	19991961	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.10.24 PCT/FR97/01909
(22)	Inng.dag	1999.04.23	(85)	Videreføringsdag	1999.04.23
(24)	Løpedag	1997.10.24	(30)	Prioritet	1996.10.25, FR, 9613028
(41)	Alm.tilgj	1999.06.04			
(45)	Meddelt	2007.10.08			
(73)	Innehaver	Procatalyse SA, 212-216, avenue Paul Doumer, F-92500 Rueil Malmaison, FR			
(72)	Oppfinner	Jean-Luc le Loarer, Salindres, FR Christophe Nedez, Salindres, FR Bernard Taxil, Vif, FR			
(74)	Fullmektig	JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO			

---

(54)	Benevnelse	<b>Fremgangsmåte for regenerering av en arbeidsoppløsning for fremstilling av hydrogenperoksyd</b>
(56)	Anførte publikasjoner	US 2739875
(57)	Sammendrag	

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for regenerering av en arbeidsoppløsning for fremstilling av hydrogenperoksyd hvor arbeidsoppløsningen bringes i kontakt med aluminium, idet det nevnte aluminium stammer fra en formingsoperasjon ved koagulering til dråper eller ved ekstrudering.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for regenerering av en arbeidsoppløsning for fremstilling av hydrogenperoksyd, idet arbeidsoppløsningen inneholder minst ett antrakinonderivat og minst ett nedbrytningsprodukt av dette derivatet.

Den vanlige prosess for fremstilling av hydrogenperoksyd er den som er kjent som antrakinonprosessen. Denne prosessen anvender generelt en blanding av substituerte antrakinon- og antrahydrokinonforbindelser slik som f.eks. 2-etylantrakinon (EAQ), 2-etyl-5,6,7,8-tetrahydroantrakinon (THEAQ), 2-etyl-antrahydrokinon (EAHQ) og 2-etyl-5,6,7,8-tetrahydroantrahydrokinon (THEAHQ). Disse forbindelsene er generelt oppløst i en blanding av polare og/eller apolare løsningsmidler, idet det hele utgjør det som alminnelig refereres til som arbeidsoppløsning.

Denne prosessen for fremstilling av hydrogenperoksyd består i å utføre suksessive reduksjons- og oksydasjonssykluser på arbeidsoppløsningen.

I samsvar med det første trinn av syklusen, utføres således en katalytisk hydrogenering av arbeidsoppløsningen som omdanner antrakinonet til antrahydrokinon. Denne hydrogeneringen etterfølges deretter av en sikker oksydasjon i nærvær av luft, oksygen eller en gassformet blanding inneholdende oksygen. Under denne oksydasjonen går antrahydrokinonet tilbake til antrakinon med dannelselse av hydrogenperoksyd.

En ekstraksjon, generelt i nærvær av vann, gir en vandig hydrogenperoksydoppløsning som deretter kan renses og konsentreres.

Parallelt regenereres arbeidsoppløsningen for å anvendes i den neste oksydasjons/reduksjonssyklus.

Under de suksessive reduksjons- og oksydasjonstrinn på arbeidsoppløsningen omdannes noe av utgangs-antrakinonfor-

bindelsene sakte til nedbrytningsprodukter som kan ha en innvirkning på utbyttet for syntesen av hydrogenperoksyd.

Under hydrogeneringen fører således sidereaksjoner særlig til oksatroner og antranoner og, under oksydasjonen, til tetrahydroantrakinonepoksyder. Disse forbindelsene er biprodukter som gir opphav til en økning i densiteten og viskositeten til arbeidsoppløsningen og forårsaker deaktivering av hydrogeneringskatalysatoren, i tilfellet akkumulasjon.

10

Under reduksjonsreaksjonene omdannes dessuten utgangs-antrakinonforbindelsene til tetrahydroantrakinoner som gir lave oksydasjonsgrader, hvilket resulterer i et tap av utbytte.

15

Det er således ikke anbefalt å anvende arbeidsoppløsninger som inneholder høye forhold av disse antrakinon-nedbrytningsprodukter.

20

For å løse dette problemet har US-patent nr. 2 739 875 foreslått å behandle arbeidsoppløsningene, basert på antrakinonforbindelser og inneholdende nedbrytningsprodukter av disse forbindelsene, for å regenerere dem og bruke dem på ny i prosessen for syntese av hydrogenperoksyd. I samsvar med denne publikasjonen bringes arbeidsoppløsningen i kontakt med aktivert alumina eller magnesia under oppvarming. Aluminaet har den virkning å bringe antrakinon-nedbrytningsproduktene tilbake til antrakinon, særlig tetrahydroantrakinon til antrakinon- og tetrahydroantrakinonepoksyder, og deretter til antrakinon.

30

FR-patent nr. 1 468 707 har også tilveiebrakt en forbedring til denne prosessen for regenerering av arbeidsoppløsningen ved å foreslå å anvende et alumina som er dopet med en alkalisk substans.

35

Et formål for den foreliggende oppfinnelse er å ytterligere forbedre kapasiteten til alumina til å regenerere antrakinon-nedbrytningsproduktene og sikre opprettholdelse av aktivi-

teten til det nevnte alumina over et stort antall regenereringscykluser.

Med dette formål, vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte for regenerering av en arbeidsoppløsning for fremstilling av hydrogenperoksyd, idet arbeidsoppløsningen inneholder minst ett antrakinonderivat og minst ett nedbrytningsprodukt av dette derivatet, idet dette produktet stammer fra suksessive reduksjoner og oksydasjoner av arbeidsoppløsningen, i hvilken fremgangsmåte arbeidsoppløsningen bringes i kontakt med alumina, kjennetegnet ved at aluminaet er oppnådd fra en formingsoperasjon ved ekstrudering, idet aluminaet har et totalt porevolum på minst 0,25 ml/g, og idet aluminaet er aktivert alumina.

15

Prinsippet for oppfinnelsen er således basert på den måte som aluminaet er blitt fremstilt på, og mest spesielt hva angår formingen av dette.

I samsvar med oppfinnelsen er det anvendte alumina aluminaekstrudater. Disse oppnås generelt ved blanding og deretter ekstrudering av et aluminabasert material, idet det nevnte material kan oppnås fra den hurtige dehydratisering av hydrargillitt eller fra utfellingen av bøhmitt- eller pseudo-bøhmittalumina, og til sist kalsinering. Under blandingen kan aluminaet blandes med additiver slik som porogeniske midler. Som eksempel kan ekstrudatene fremstilles ved fremstillingsprosessen som er beskrevet i US-patent nr. 3 856 708.

30

Aluminaet anvendt i fremgangsmåten i samsvar med oppfinnelsen har et totalt porevolum (TPV) på minst 0,25 ml/g, foretrukket minst 0,40 ml/g.

35 Dette totale porevolum (TPV) måles på den følgende måte. Verdien av korndensiteten og den absolutte densitet bestemmes, idet korndensiteten (Dk) og absolutt densitet (Da) måles henholdsvis ved hjelp av metoden med piknometri med kvikksølv og helium. TPV gis deretter ved formelen:

$$\frac{1}{D_k} - \frac{1}{D_a}$$

5 Generelt anvendes alumina med en partikkelstørrelse på ikke mer enn 5 mm, foretrukket ikke mer enn 3,5 mm og enda mer fordelaktig ikke mer enn 2,4 mm. I tilfellet med forming ved hjelp av en oljedråpeoperasjon svarer partikkelstørrelsen til diameteren til perlene, og i tilfellet med ekstrudater svarer den til diameteren av deres tverrsnitt.

Aluminaet har foretrukket en spesifikk overflate på minst 10 m<sup>2</sup>/g, foretrukket minst 50 m<sup>2</sup>/g.

15 Denne spesifikke overflate er et areal målt ved BET-metoden.

Uttrykket "areal målt ved BET-metoden" refererer til den spesifikke overflate bestemt ved adsorpsjon av nitrogen i samsvar med ASTM standard D 3663-78 som er etablert ved hjelp av Brunauer-Emmet-Teller metoden beskrevet i tidsskriftet "Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

25 Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen anvender foretrukket et alumina som omfatter minst en forbindelse av et element valgt fra alkalimetaller, sjeldne jordmetaller og jordalkalimetaller.

30 Denne forbindelsen kan være et oksyd, et hydroksyd, et salt eller en blanding derav. I tillegg til hydroksydene kan det f.eks. også nevnte sulfater, nitrater, halogenider, acetater, formiater, karbonater og karboksylsyresalter.

35 Elementene valgt fra natrium, kalium, kalsium og lantan anvendes foretrukket.

Innholdet av alkalimetall, sjeldent jordmetall og/eller jordalkalimetall er generelt minst 15 mmol pr. 100 g alumina, foretrukket minst 30 mmol, enda mer foretrukket mellom 30 og 40 400 mmol, fordelaktig mellom 30 og 160 mmol.

Denne forbindelsen kan være avsatt på eller i aluminaet ved hjelp av hvilken som helst metode kjent for de fagkyndige på området. Dette kan f.eks. utføres ved impregnering av den allerede fremstilte alumina med alkalimetall-, sjeldent jordmetall- eller jordalkalimetall-elementene eller forløpere av disse elementene, eller ved blanding av alkalimetall-, sjeldent jordmetall- eller jordalkalimetall-elementene eller forløpere med aluminaet under formingen av disse materialene. Disse elementene kan også innføres i aluminaet ved samutfelling av aluminaet og alkalimetall-, sjeldent jordmetall- eller jordalkalimetall-elementene eller forløpere derav.

I tilfellet med avsetting ved impregnering, foregår dette på en kjent måte ved å anbringe aluminaet i kontakt med en oppløsning, en sol eller en gel omfattende minst ett alkalimetall-, sjeldent jordmetall- eller jordalkalimetall-element i oksyd- eller saltform eller i form av en forløper derav.

Operasjonen utføres generelt ved å fukte aluminaet i et bestemt volum av oppløsning av minst en forløper av et alkalimetall-, sjeldent jordmetall- eller jordalkalimetall-element. Uttrykket "oppløsning av en forløper av ett av disse elementer" refererer til en oppløsning av et salt eller forbindelse av elementet, eller av minst ett av alkalimetall-, sjeldent jordmetall- eller jordalkalimetall-elementene, idet disse salter og forbindelser er termisk nedbrytbare.

Saltkonsentrasjonen i oppløsningen er valgt som en funksjon av den mengde element som skal avsettes på aluminaet.

I samsvar med en foretrukket utførelsesform avsettes disse elementene ved tørrimpregnering, dvs. impregneringen utføres med akkurat det volum av oppløsning som er nødvendig for den nevnte impregnering, uten noe overskudd.

Aluminaet kan deretter underkastes en tørkeoperasjon og evt. en kalsinering. Det kan f.eks. kalsineres ved en temperatur på mellom 150 og 1000°C, foretrukket mellom 300 og 800°C.

Når elementene avsettes under formingsoperasjonen, blandes disse elementene eller forløperne derav med aluminaet før det formes.

- 5 Fremgangsmåten for regenerering i samsvar med oppfinnelsen er særlig egnet når nedbrytningsproduktet avledet fra antra-kinonet er et tetrahydroantrakinon, et antranon eller et tetrahydroantrakinonepoksyd.
- 10 I samsvar med fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, anbringes arbeidsoppløsningen som skal regenereres i kontakt med aluminaet ved en temperatur på mellom omtrent 40 og omtrent 160°C. Denne regenereringen kan utføres kontinuerlig slik at dette trinnet kan danne en integrerende del av den
- 15 kontinuerlige synteseprosess, f.eks. ved regenerering av noe av arbeidsoppløsningen ved hver reduksjons/oksydasjonssyklus, og deretter ved å gjeninnføre den i den neste syklusen.

Andre forbindelser enn dem som er nevnt i det foregående kan

20 anvendes for syntesen av hydrogenperoksyd, og særlig:

- 2-t-butylantrakinon, 2-sek-amylantrakinon og de tilsvarende 5,6,7,8-tetrahydroantrakinoner derav,
- 2-alkyl-1,2,3,4-tetrahydroantrakinoner,
- 1-alkyl-1,2,3,4-tetrahydroantrakinoner,

25

- 1-alkyl-5,6,7,8-tetrahydroantrakinoner,
- 1-alkenyl-5,6,7,8-tetrahydroantrakinoner,
- 2-metyl-6-amylantrakinon,
- 2-metyl-7-amylantrakinon,
- 2-t-amyltetrahydroantrakinon,

30

- 2-sek-isoamyltetrahydroantrakinon.

De etterfølgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

#### Eksempler

- 35 De testede aluminaprøver forbehandles under en nitrogenstrøm ved 300°C i 3 t for å fjerne ethvert spor av fuktighet etter lagring av disse, og for å kunne sammenlikne deres effektivitet under identiske betingelser.

4 g av således forbehandlet alumina innføres i 25 g av en 68% (på volumbasis) hydrogenert arbeidsoppløsning inneholdende 1,2% (på vektbasis) tetrahydroetylantrakinonepoksyd og opprettholdes ved 72°C. Etter omrøring i 3 t utføres en analyse av oppløsningen ved kromatografi og omdanningsgraden av epoksydet beregnes.

Resultatene og andre data er samlet i tabellen nedenfor.

Alumina	Forming	Partikkelstørrelse (mm)	Innhold av Na <sub>2</sub> O på vektbasis	BET-overflate (m <sup>2</sup> /g)	TPV (ml/g)	Omdanningsgrad (%)
1	RT*	1,4-2,8	3710 ppm	333	0,42	4
2	RT*	1,4-2,8	2%	275	0,39	20
3	BE*	1,6	200 ppm	218	0,58	33
4	BE*	1,6	2%	182	0,56	62
5	ODO*	1,8-2,1	2%	174	0,60	58

RT\*: roterende teknologi

BE\*: blanding/ekstrudering

ODO\*: oljedråpeoperasjon

**PATENTKRAV**

1. Fremgangsmåte for regenerering av en arbeidsoppløsning for fremstilling av hydrogenperoksyd, idet arbeidsoppløsningen inneholder minst ett antrakinonderivat og minst ett nedbrytningsprodukt av dette derivatet, idet dette produktet stammer fra suksessive reduksjoner og oksydasjoner av arbeidsoppløsningen, i hvilken fremgangsmåte arbeidsoppløsningen bringes i kontakt med alumina,  
10 k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminaet er oppnådd fra en formingsoperasjon ved ekstrudering, idet aluminaet har et totalt porevolum på minst 0,25 ml/g, og idet aluminaet er aktivert alumina.
- 15 2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminaet har et totalt porevolum på minst 0,40 ml/g.
- 20 3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminaet har en partikkelstørrelse på ikke mer enn 5 mm, foretrukket ikke mer enn 3,5 mm.
- 25 4. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminaet har en spesifikk overflate på minst 10 m<sup>2</sup>/g, foretrukket minst 50 m<sup>2</sup>/g.
- 30 5. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at aluminaet omfatter minst en forbindelse av et element valgt fra alkalimetaller, sjeldne jordmetaller og jordalkalimetaller.
- 35 6. Fremgangsmåte som angitt i det foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at innholdet av alkalimetall, sjeldent jordmetall og/eller jordalkalimetall er minst 15 mmol pr. 100 g alumina, foretrukket minst 30 mmol,

enda mer foretrukket mellom 30 og 400 mmol, fordelaktig mellom 30 og 160 mmol.

7. Fremgangsmåte som angitt i ett eller flere av de  
s foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at nedbrytningsproduktet  
av antrakinonderivatet er et tetrahydroantrakinon, et antra-  
non eller et tetrahydroantrakinonepoksyd.