

(19) OFICIUL DE STAT  
PENTRU INVENȚII SI MARCI  
București



(11) **120189 B1**  
(51) Int.Cl.<sup>7</sup> C 01 B 15/023

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **99-00455**

(22) Data de depozit: **24.10.1997**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.10.2005** BOPI nr. **10/2005**

(30) Prioritate:

**25.10.1996 FR 96/13028**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **FR 97/01909 24.10.1997**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 98/18715 07.05.1998**

(73) Titular:

• **PROCATALYSE, 212-216 AVENUE PAUL  
DOUMER, RUEIL-MALMAISON, FR**

(72) Inventatori:

• **LE LOARER JEAN-LUC, 5, AVENUE DU  
PARC, F-30340, SALINDRES, FR;**  
• **NEDEZ CHRISTOPHE, 8, RUE MAURICE  
FOURNIER, F-30340, SALINDRES, FR;**  
• **TAXIL BERNARD, 16, ALLEE DU PRE  
GANBU, F-38450, VIF, FR**

(74) Mandatar:

**ROMINVENT S.A., STR. ERMIL  
PANGRATTI NR. 35, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**FR 1468707; US 4566998; GB 798 237**

(54) **PROCEDEU DE REGENERARE A UNOR DERIVAȚI DE  
ANTRACHINONĂ, ÎN TIMPUL PROCEDEULUI DE SINTEZĂ  
A APEI OXIGENATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de regenerare a unei soluții cu conținut de derivați de antrachinonă, în procesul de sinteză a apei oxigenate, prin contactul acesteia cu alumina. Soluția conține cel puțin un derivat al antrachinonei și cel puțin un produs de degradare al

acestuia, ca urmare a unui proces de reduceri și oxidări succesive. Alumina utilizată este obținută prin extrudare.

Revendicări: 7

Examinator. ing. **ANDREI ANA**



Orice persoană interesată are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a hotărârii de acordare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii acesteia

**RO 120189 B1**

# RO 120189 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de regenerare a unor derivați de antrachi-  
2 nonă, în procedeul de sinteză a apei oxigenate. Este descris un procedeu de sinteză a apei  
3 oxigenate, plecând de la compușii de chinonă, și mai în particular, la un nou mijloc de tratare  
a soluțiilor de lucru utilizate în acest procedeu de sinteză.

5 Procedeul uzual de obținere a apei oxigenate este procedeul cu antrachinonă. Acest  
6 procedeu utilizează în general un amestec de compuși antrachinonici substituiți și antra-  
7 chinone ca, de exemplu, 2-etilantrachinona (EAQ), 2-etil-5,6,7,8-tetrahydrochinona (THEAQ),  
2-2-etilantrachinona (EAHQ), 2-etil-5,6,7,8-tetrahydroantrachinona (THEAHQ). Acești com-  
9 puși sunt în general dizolvați într-un amestec de solvenți polari și/sau nepolari, tot ansamblul  
fiind numit într-un mod tradițional soluție de lucru.

11 Acest procedeu de obținere a apei oxigenate constă în realizarea ciclurilor succesive  
de reducere și de oxidare ale soluției de lucru.

13 Astfel, conform primei etape a ciclului, se realizează o hidrogenare catalitică a soluției  
de lucru, ceea ce permite transformarea antrachinonei în antrahydrochinonă. Această etapă  
15 de hidrogenare este urmată apoi de o etapă de oxidare în prezența aerului, oxigenului sau  
a unui amestec gazos conținând oxigenul. În timpul acestei etape, antrahydrochinona este  
17 redusă la antrachinonă, cu formarea apei oxigenate.

19 În general, o extracție în prezența apei permite obținerea unei soluții apoase de apă  
oxigenată, care poate fi purificată și concentrată.

21 În paralel, soluția de lucru este regenerată, pentru a fi utilizată cu ocazia ciclului  
următor de oxidare/reducere.

23 În timpul etapelor succesive de reducere și oxidare a soluției de lucru, o parte dintre  
compușii de antrachinonă, de la care se pleacă, este convertită puțin câte puțin, în produși  
de degradare, care pot influența randamentul de sinteză a apei oxigenate.

25 Astfel, reacțiile secundare conduc, în special, în timpul hidrogenării, la oxatrone și  
antranone, și în timpul oxidării, la epoxizi de tetrahydroantrachinonă. Acești compuși  
27 constituie subproduși care conduc la creșterea densității și a viscozității soluției de lucru și  
antrenează o dezactivare a catalizatorului de hidrogenare, în caz de acumulare.

29 Pe de altă parte, în timpul reacțiilor de reducere, compușii de antrachinonă de plecare  
sunt convertiți în tetrahydroantrachinonă, care dă un grad de oxidare scăzut, de unde și o  
31 scădere a randamentului.

33 Nu este deci indicat să se utilizeze soluții de lucru, conținând proporții ridicate din  
acești produși de degradare ai antrachinonei.

35 Pentru a rezolva această problemă, în brevetul **US 2739875**, s-a propus tratarea  
soluțiilor de lucru pe bază de compuși de antrachinonă și conținând produși de degradare  
ai acestora din urmă, în vederea regenerării și reutilizării lor în procedeul de sinteză al apei  
37 oxigenate. În conformitate cu acesta, soluția de lucru este pusă în contact cu alumina  
activată sau cu oxid de magneziu sub încălzire. Alumina are ca efect reducerea compușilor  
39 de degradare a antrachinonei la antrachinonă, în special, tetrahydroantrachinona la antra-  
chinonă și epoxizii la tetrahydroantrachinonă, apoi la antrachinonă.

41 Brevetul **FR 1468707** a adus o perfecționare a acestui procedeu de regenerare a  
soluției de lucru, propunându-se utilizarea unei alumine ce conține o substanță alcalină.

43 Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, este aceea de a regenera produșii de  
reducere a antrachinonei și de a asigura menținerea activității aluminei respective, pentru  
45 un număr mare de cicluri de regenerare.

47 În acest scop, invenția se referă la un procedeu de regenerare a unei soluții de lucru  
pentru producerea apei oxigenate, soluția respectivă de lucru conținând cel puțin un derivat  
de antrachinonă și cel puțin un produs de degradare a acestui derivat, acest produs fiind  
49 rezultat din reduceri și oxidări succesive a soluției de lucru, în care se pun în contact soluția  
de lucru cu alumina, alumina respectivă fiind rezultată prin coagulare în picături sau prin  
51 extrudare.

# RO 120189 B1

Principiul invenției constă deci atât în prepararea aluminei, cât și utilizarea ei. Astfel, procedeul de regenerare conform invenției utilizează alumina, care poate fi obținută pe mai multe căi. 1 3

Se pot utiliza bile de alumină rezultate prin utilizare sub formă de picături prin coagulare (sau "oil-rop"). Acest tip de bile poate fi preparat printr-un procedeu conform brevetelor EP-B-015801 sau 09539. Controlul porozității poate fi realizat, în particular, conform procedurii descris în brevetul EP-B-097539, prin coagularea în picături a unei suspensii sau a unei dispersii apoase de alumină sau a unei soluții de sare bazică de aluminiu, care se prezintă sub forma unei emulsii constituite dintr-o fază apoasă și dintr-un agent sau emulsionant. Faza organică respectivă poate fi în particular o hidrocarbură, agentul de suprafață sau emulsifiantul este de exemplu Galory EM 10R. 5 7 9 11

Bilele de aluminiu utilizate în procedeu pot să nu rezulte dintr-un procedeu de turnare a aluminei. Prin tehnologie de turnare, se înțeleg toate utilajele în care aglomerarea se efectuează prin punerea în contact și rotirea produsului de granulat însuși. Ca utilaje de acest tip, se pot cita turbina de drajefiere, tamburul cu rotație. 13 15

Un alt aspect al invenției se referă la extrudate de alumină. Acestea sunt obținute, în general, prin amestecare urmată de extrudare, a unei substanțe pe bază de alumină, substanța respectivă putând rezulta prin deshidratarea rapidă a hidrargilitei sau prin precipitarea aluminei boemite sau pseudo-boemite și, în sfârșit, prin calcinare. În timpul amestecării, alumina poate fi amestecată cu aditivi, cum ar fi porogenii. De exemplu, extrudarea se poate realiza prin procedeul descris în brevetul US 3856708. 17 19 21

În general, se preferă utilizarea extrudatelor de alumină decât a bilelor rezultate din coagularea în picături. 23

De preferință, alumina utilizată în procedeul descris în prezenta invenție prezintă un volum poros total (VPT) de cel puțin 0,25 ml/g, de preferință, cel puțin 0,40 ml/g. 25

Acest volum poros total (VPT) este măsurat astfel: se determină valoarea densității în granula și densitatea absolută, densitățile granulei ( $D_g$ ) și cea absolută ( $D_a$ ) fiind măsurate prin metoda cu picnometru cu mercur și heliu. VPT este dat de formula: 27 29

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

În general, se utilizează alumină cu granulometrie de cel mult 5 mm, de preferință, de cel mult 3,5 mm, mai avantajos, de cel mult 2,4 mm. Granulometria corespunde diametrului bilelor, în cazul turnării prin coagulare în picături și, în cazul extrudatelor, la diametrul secțiunii lor transversale. 31 33

De preferință, alumina prezintă o suprafață specifică de cel puțin 10 m<sup>2</sup>/g, de preferință, cel puțin 50 m<sup>2</sup>/g. 35

Această suprafață specifică este o suprafață măsurată prin metoda BET. 37

Prin suprafață măsurată prin metoda BET, se înțelege suprafața determinată prin adsorbție de azot, în conformitate cu norma ASTM D 3663-78, stabilită pornind de la metoda BRUNAUER-EMMETT-TELLER descrisă în publicația periodică *The Journal of American Society*, 60, 309 (1838). 39 41

În mod preferențial, procedeul conform invenției utilizează o alumină conținând cel puțin un compus al unui element alcalin, de pământuri rare și alcalino-pământoase. 43

Acest compus poate fi un oxid, un hidroxid, o sare sau un amestec al acestora. Se pot cita, de exemplu, pe lângă hidroxizi, sulfatii, azotații, halogenurile, acetatii, carbonații și sărurile de acizi carboxilici. 45

De preferință, se utilizează elemente alese dintre sodiu, potasiu, calciu și lantan. 47

Proporția de elemente alcaline, de pământ rar și/sau alcalino-pământos este în general de cel puțin 15 mmol pentru 100 g alumină, de preferință de cel puțin 30 mmol, în special, cuprins între 30 și 400 mmoli, avantajos, cuprins între 30 și 160 mmoli. 49

# RO 120189 B1

1 Depunerea acestui compus pe sau în alumina poate fi realizată prin orice metodă  
2 cunoscută de o persoană de specialitate. Poate fi realizată, de exemplu, prin impregnarea  
3 aluminei deja preparate cu elemente alcaline, pământuri rare sau alcalino-pământoase sau  
4 precursori ai acestor elemente, sau din amestecuri de elemente alcaline, pământuri rare sau  
5 alcalino-pământoase sau precursori cu alumina, în timpul turnării acestor substanțe. Aceste  
6 elemente mai pot fi introduse în alumina prin coprecipitarea aluminei și a elementelor alcali-  
7 ne, alcalino-pământoase sau pământuri rare sau ai precursorilor lor.

8 În acest caz al depunerii prin impregnare, aceasta se face într-un mod cunoscut prin  
9 punerea în contact a aluminei cu o soluție, un sol sau un gel care conține cel puțin un ele-  
10 ment alcalin, pământ rar sau alcalino-pământos sub formă de oxid sau de sare a unuia dintre  
11 precursorii lor.

12 Operația este realizată în general prin înmuierea aluminei într-un volum determinat  
13 de soluție, cel puțin a unui precursor al unui element alcalin, pământuri rare sau alcalino-  
14 pământos. Prin soluție a unui precursor a unuia dintre aceste elemente, se înțelege o soluție  
15 dintr-o sare sau compus al elementului, sau cel puțin dintr-un element alcalin, pământuri rare  
16 sau alcalino-pământos, aceste săruri și compuși putând să se descompună termic.

17 Concentrarea în sare a soluției este aleasă în funcție de cantitatea elementului care  
18 se depune pe alumina.

19 Conform unui mod preferat, aceste elemente sunt depuse prin impregnare uscată,  
20 adică impregnarea este făcută doar cu volumul de soluție strict necesar pentru impregnarea  
21 respectivă, fără exces.

22 Alumina este apoi supusă unei operații de uscare și eventual calcinării. De exemplu,  
23 ea poate fi calcinată la o temperatură situată între 150 și 1000°C, de preferință, între 300 și  
24 800°C.

25 Dacă depunerea elementelor este realizată în timpul turnării, acestea sau precursorii  
26 lor sunt amestecați cu alumina înainte de turnare.

27 Procedul de regenerare conform invenției este convenabil, în particular, dacă produ-  
28 sul de reducere a derivatului de antrachinonă este tetrahydroantrachinonă, o antranonă sau  
29 un epoxid de tetrahydroantrachinonă.

30 Conform procedului, soluția de lucru care se regenerează, este pusă în contact cu  
31 alumina la o temperatură cuprinsă între 40 și 160°C. Această regenerare poate fi realizată  
32 continuu și, tot atât de bine, această etapă poate fi parte integrantă a procedului continuu  
33 de sinteză, de exemplu, regenerând o parte din soluția de lucru a fiecărui ciclu de redu-  
34 cere/oxidare, apoi reintroducând-o la ciclul următor.

35 Alți compuși decât cei citați anterior pot fi utilizați pentru sinteza apei oxigenate și în  
36 special:

37 - 2-*t*-butilantrachinona, 2-*sec*-amilantrachinona și 5,6,7,8-tetrahydroantrachinonele lor cores-  
38 punzătoare,

39 -2-alchil-1,2,3,4-tetrahydrochinonele,

-1-alchil-1,2,3,4-tetrahydrochinonele,

41 -1-alchil-5,6,7,8-tetrahydrochinonele,

-1-alchenil-5,6,7,8-tetrahydrochinonele,

43 -2-metil-6-amilantrachinona,

-2-metil-7-amilantrachinona,

45 -2-*t*-amiltetrahydroantrachinona,

-2-*sec*-izoamil-tetrahydroantrachinona.

# RO 120189 B1

Exemplele următoare ilustrează invenția fără să o limiteze.

Mostrele de alumina testate sunt pretratate sub un curent de azot la 300°C, timp de 3 h, în vederea eliminării tuturor urmelor de umiditate de la stocare, pentru a se putea compara eficacitatea lor în condiții identice.

Se introduc 4 g de alumina pretrată în 25 g soluție de lucru hidrogenată la 68% (în volum), conținând 1,2% (în greutate) de epoxid de tetrahidroetilantetrachinonă și menținută la 72°C. După 3 h de agitare, se face o analiză a soluției prin cromatografie și se calculează gradul de conversie al epoxidului.

Rezultatele și alte date sunt cuprinse în tabelul care urmează.

Alumina	Turnare	Granulometrie (mm)	Proporție de NaO în greutate	Suprafață BET (m <sup>2</sup> /g)	VPT (ml/g)	Grad de conversie (%)
1	TT*	1,4 - 2,8	3710 ppm	333	0,42	4
2	TT*	1,4 - 2,8	2 %	275	0,39	20
3	ME*	1,6	200 ppm	218	0,58	33
4	ME*	1,6	2 %	182	0,56	62
5	CG*	1,8 - 2,1	2 %	174	0,60	58

TT\*: tehnologie de rotire

ME\*: amestecare/extrudare

CG\*: coagulare în picături

## Revendicări

1. Procedeu de regenerare a unei soluții cu conținut de derivați de antrachinonă în procesul de sinteză a apei oxigenate, prin contactul soluției care conține cel puțin un derivat al antrachinonei și cel puțin un produs de degradare al acestuia cu alumina, acest produs fiind rezultat din reduceri și oxidări succesive ale soluției de lucru, **caracterizat prin aceea că alumina este obținută printr-un procedeu de turnare prin extrudare.**

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că alumina prezintă un volum poros total de minimum 0,25 ml/g, de preferință, minimum 0,40 ml/g.**

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că alumina prezintă o granulometrie de maximum 5 mm, de preferință, maximum 3,5 mm.**

4. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că alumina prezintă o suprafață specifică de minimum 10 m<sup>2</sup>/g, de preferință, minimum 50 m<sup>2</sup>/g.**

5. Procedeu conform revendicărilor 1...4, **caracterizat prin aceea că alumina cuprinde un compus alcalin, alcalino-pământos sau al unui pământ rar.**

6. Procedeu conform revendicărilor 1...5, **caracterizat prin aceea că proporția compusului alcalin, alcalino-pământos sau al pământului rar este de cel puțin 15 mmol/100 g alumina, de preferință, cel puțin 30 mmol, în special, de 30...400 mmol, și mai special, 30...160 mmol.**

7. Procedeu conform revendicărilor 1...6, **caracterizat prin aceea că produsul de degradare a derivatului de antrachinonă este o tetrahidrochinonă, o antranonă sau un epoxid de tetrahidroantrachinonă.**



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci