

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009102540/05, 30.05.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.05.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.06.2006 EP 06116161.8

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2010 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 20.08.2012 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 270704 A, 12.05.1970. RU 2069170 C1,
20.11.1996. RU 2083486 C1, 10.07.1997. US
3761580 A, 25.09.1973.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.01.2009(86) Заявка РСТ:
SE 2007/050388 (30.05.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/002255 (03.01.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мищу, рег. № 364

(72) Автор(ы):

ЭДВИНССОН-АЛЬБЕРС Рольф (SE),
КУЗМАНОВИЧ Борис (NL),
ВАН СТРИН Корнальд (NL)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения пероксида водорода, включающему стадию экстракции из жидкости в жидкость. Указанная стадия экстракции включает контактирование органического раствора, содержащего пероксид водорода, с растворителем для экстракции, содержащим

менее чем около 30% по массе воды, для достижения извлечения пероксида водорода в указанный растворитель для экстракции и получения экстракта, содержащего пероксид водорода. Изобретение позволяет получать высокоочищенный пероксид водорода. 2 н. и 23 з.п. ф-лы, 2 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01B 15/013 (2006.01)**C01B 15/023** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009102540/05, 30.05.2007**(24) Effective date for property rights:
30.05.2007

Priority:

(30) Convention priority:
27.06.2006 EP 06116161.8(43) Application published: **10.08.2010 Bull. 22**(45) Date of publication: **20.08.2012 Bull. 23**(85) Commencement of national phase: **27.01.2009**(86) PCT application:
SE 2007/050388 (30.05.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/002255 (03.01.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg. № 364**

(72) Inventor(s):

**EhDVINSSON-AL'BERS Rol'f (SE),
KUZMANOVICH Boris (NL),
VAN STRIN Kornal'd (NL)**

(73) Proprietor(s):

AKTsO NOBEL' N.V. (NL)**(54) METHOD OF PRODUCING HYDROGEN PEROXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing hydrogen peroxide, involving a liquid-to-liquid extraction step. Said extraction step involves contacting an organic solvent containing hydrogen peroxide with an extraction solvent containing less

than about 30 wt % water to achieve hydrogen peroxide extraction in said extraction solvent and obtaining an extract containing hydrogen peroxide.

EFFECT: invention enables to obtain high-purity hydrogen peroxide.

25 cl, 2 tbl, 7 ex

Настоящее изобретение относится к способу получения пероксида водорода, включающему стадию экстракции из жидкости в жидкость.

Наиболее общим способом получения пероксида водорода является способ антрахинонового автоокисления, включающий поочередное гидрирование и окисление одного или нескольких антрахинонов или тетрагидроантрахинонов, обычно алкилантрахинона или алкилтетрагидроантрахинона, в рабочем растворе, состоящем из смеси органических растворителей. Образующийся пероксид водорода обычно выделяют экстракцией водой для образования водного раствора. Данный способ широко описан в литературе, например в Kirk-Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», Vol 13, «Hydrogen Peroxid», Online Posting Date August 17, 2001.

Способ антрахинонового автоокисления очень эффективный, но сложно избежать того, что примеси будут экстрагироваться из рабочего раствора вместе с пероксидом водорода. Кроме того, концентрирование водного раствора пероксида водорода, например, выпариванием является энергопотребляющим и накапливает примеси с низкой летучестью, а отчистка дистилляцией требует еще больше энергии.

В US 3761580 раскрыто получение очень чистого раствора пероксида водорода выделением пероксида водорода из рабочего раствора, конденсацией полученных паров, содержащих смесь пероксида водорода и органических растворителей, и экстракцией конденсированных паров для того, чтобы получить водный раствор пероксида водорода.

В US 4824609 раскрыта отчистка рабочего раствора экстракцией с диоксидом углерода, в то время как в US 4668436 раскрыта отчистка экстракцией с нециклическим углеводородом.

Отчистка углеводородных растворов экстракцией с различными ионными жидкостями была раскрыта, например, в WO 01/40150 и S. Zhang et al, «Extrative Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids», Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, p.614-622.

M. Seilier et al, «Hyperbranched polymers: new selective solvents for extrative distillation and solvent extraction», Separation and Purification Technology 30 (2003) 179-197, раскрыли использование гиперразветвленных полимеров для экстракционной дистилляции и экстракции растворителем.

Согласно изобретению было обнаружено, что высокоочищенный пероксид водорода может быть получен в способе, включающем экстракцию пероксида водорода с растворителем, в значительной степени свободным от воды или включающим только малое количество воды.

Таким образом, аспект настоящего изобретения относится к способу получения пероксида водорода, включающему стадию экстракции из жидкости в жидкость, причем указанная стадия экстракции включает приведение в контакт загружаемого органического раствора, содержащего пероксид водорода, с экстракционным растворителем, включающим менее чем около 30% по массе воды, для достижения экстракции пероксида водорода в указанный растворитель для экстракции и получения экстракта, содержащего пероксид водорода.

Температура и давление на стадии экстракции установлены таким образом, чтобы загружаемый органический раствор и растворитель для экстракции являлись жидкостями. Обычно температура составляет предпочтительно от около 0 до около 120°C, наиболее предпочтительно от около 30 до около 80°C. В большинстве случаев давление составляет предпочтительно от около 10 до около 1000 кПа, наиболее предпочтительно от около 100 до около 400 кПа.

Растворитель для экстракции предпочтительно имеет настолько низкую смешиваемость с загружаемым органическим раствором насколько возможно. Смешиваемость может быть охарактеризована с использованием коэффициента распределения октанол/вода K_{ow} , определенным как отношение молярной концентрации химического вещества в 1-октанольной фазе к молярной концентрации химического вещества в водной фазе двухфазной системы 1-октанол/вода при равновесии. $\text{Log}K_{ow}$ при 25°C и атмосферном давлении для безводной части растворителя для экстракции предпочтительно равен ниже 0, более предпочтительно ниже -0,5, наиболее предпочтительно ниже -1 или даже ниже -1,5.

Для того чтобы облегчить фазовое разделение при экстракции, существует предпочтительно значимая разница в плотности между загружаемым органическим раствором и растворителем для экстракции. Так как органически насыщенный раствор обычно имеет относительно низкую плотность, например, от около 850 до около 1200 кг/м³, или от около 920 до около 1050 кг/м³ при 25°C и атмосферном давлении, то плотность растворителя для экстракции предпочтительно выше, причем верхний предел будет установлен только доступными растворителями. Подходящая плотность при 25°C и атмосферном давлении может составлять, например, по меньшей мере около 950 кг/м³, например от около 950 до около 1800 кг/м³, или от около 1050 до около 1300 кг/м³.

Для того чтобы облегчить извлечение пероксида водорода, безводная часть растворителя для экстракции предпочтительно имеет низкую летучесть. Таким образом давление пара при 50°C предпочтительно ниже около 10 кПа, наиболее предпочтительно ниже 1 кПа.

Растворитель для экстракции предпочтительно содержит менее чем около 20, наиболее предпочтительно менее чем около 10% по массе воды и может даже включать менее чем около 5% по массе воды или быть по существу свободным от воды.

В варианте осуществления растворитель для экстракции предпочтительно содержит по меньшей мере частично органическую соль, включающую по меньшей мере один вид органического катиона и/или органического аниона. В данном варианте осуществления содержание по меньшей мере частично органической соли в растворителе для экстракции предпочтительно составляет от около 20 до 100% по массе, самое предпочтительное от около 50 до 100% по массе или от около 80 до 100% по массе.

В другом варианте осуществления растворитель для экстракции предпочтительно включает неорганическую соль высокой растворимости, примеры которой включают CsSO₄, KNO₃ и CsBF₄. В данном варианте осуществления содержание неорганической соли в растворителе для экстракции предпочтительно составляет от около 50 до 100% по массе, наиболее предпочтительно от около 70 до 95% по массе или от около 80 до 95% по массе.

В еще одном варианте осуществления растворитель для экстракции предпочтительно включает дендримерную структуру, имеющую правильную или неправильную структуру и являющуюся или дендримером, в котором хорошо обозначенные ветви исходят из центрального ядра, становясь более разветвленными, когда они тянутся к периферии, или гиперразветвленным полимером, который не исходит из центрального ядра. Строительные блоки, особенно концевые группы, предпочтительно выбирают таким образом, чтобы дендримерная структура становилась растворимой в воде или в другом нейтральном или заряженном со-

растворителе с ограниченной смешиваемостью с органическим загружаемым раствором. Примеры строительных блоков включают полиглицерин, полиэфирамид, этерефицированный полиэфир, полиамидамин, поли(алкилариловый эфир) и гидрофильные концевые группы -ОН или четвертичный амин. Другие примеры включают ионные структуры, такие как фосфорамидотиоатная основа, содержащая подходящий противоион, такой как ацетат, сульфат, метилсульфат. В данном варианте осуществления содержание дендримерных структур в растворителе для экстракции предпочтительно составляет от около 50 до 100% по массе, наиболее предпочтительно от около 80 до 95% по массе.

Растворитель для экстракции может также содержать смесь одной или нескольких частично органических солей, полностью неорганических солей и дендримерных структур.

Растворитель для экстракции может также содержать один или несколько нейтральных со-растворителей с высоким фактором распределения, определенным как отношение концентрации в растворителе для экстракции к концентрации в загружаемом органическом растворе. Фактор распределения должен предпочтительно быть выше, чем около 5, более предпочтительно выше, чем около 10, наиболее предпочтительно выше, чем около 20. Примеры таких нейтральных со-растворителей включают воду или низшие спирты, такие как метанол, этанол, и спирты с двумя гидроксильными группами, подобные этиленгликолю, из которых вода предпочтительна. Если включено, содержание нейтрального со-растворителя обычно от 0 до около 30% по массе, предпочтительно от 0 до около 20% по массе, наиболее предпочтительно от около 3 до около 10% по массе.

По меньшей мере частично органическая соль в растворителе для экстракции может быть выбрана из группы солей, называемых ионными жидкостями, при этом разнообразный класс жидкостей по существу состоит из ионов и имеет незначительное давление пара при комнатной температуре. Ионная жидкость может быть простой и содержать один вид анионов или один вид катионов, или может быть сложной и содержать смесь различных анионов и/или различных катионов. Некоторые ионные жидкости имеют низкую точку плавления около или ниже комнатной температуры или часто называются ионными жидкостями при комнатной температуре. Такие ионные жидкости обычно остаются жидкостями в широком диапазоне температур.

По меньшей мере частично органическая соль в растворителе для экстракции может также быть выбрана из солей, которые по отдельности и не классифицируются как ионные жидкости, но имеют подходящие свойства, когда находятся вместе с нейтральным со-растворителем, таким как вода.

Растворитель для экстракции с подходящими физическими свойствами может содержать одну или смесь двух или более по меньшей мере частично органических солей, необязательно в комбинации с нейтральными со-растворителями. Растворитель для экстракции с подходящими физическими свойствами может также включать анионы и катионы, которые по отдельности не образуют соли с подходящими свойствами.

По меньшей мере частично органическая соль в растворителе для экстракции может быть образована из различных комбинаций катионов и анионов, среди которых по меньшей мере один вид ионов является органическим. Ионы являются предпочтительно, но необязательно, одновалентными. Примеры катионов включают катионы 1-алкил-3-метилимидазолия, такие как 1-бутил-3-метилимидазолий [BMIM] или 1-этил-3-метилимидазолий [EMIM], 1,2,3-триметилимидазолия, N-алкилпиридиния,

N-бутилпиридиния [BPU], пирролидиния, гуанидиния, алкилгуанидиния, изоурония, тетраметилизотиоурония, PR_4^+ , SR_3^+ , NR_4^+ , такие как тетраметиламмоний, холиний или кокомоний, и их смесь, R предпочтительно является, независимо друг от друга, необязательно замещенным алкилом, алкенилом или арилом, или водородом. Другие
 5 примеры включают замещенные хиноны, отмеченные в данном описании [$Q-NR_3^+$] и [$Q-PR_3^+$], где Q представляет хинон, такой как антрахинон, нафтохинон или бензохинон, и R является таким, как указано выше. Примеры анионов включают
 10 гексафторфосфат [HFP], тетрафторфосфат [TFB], фторсульфонат, гексафторантимонат, гексафторарсенат, хлораллюминат, бромаллюминат, бис(трифторметилсульфонил)имид, трис(трифторметилтрисульфонил)метид, трицианометид, дицианамид, нонфторбутансульфанат, трифторметансульфанат, 2,2,2-трифторуретансульфонат, нитрат, сульфат, гидросульфат, фосфат, RPO_4^{2-} , $R_2PO_4^-$,
 15 $R_2PO_2^-$ (например, диалкилфосфинат), перхлорат, ацетат, алкилсульфонат, сульфосукцинат бис(2-этилгексил)натрия, сульфат простого диэтиленгликольмонометилового эфира, сульфат простого алкилолигоэфира, пивалат, тетраалкилборат, пропионат, сукцинат, сахаринат, гликолат, стерат, лактат,
 20 малат, тартрат, цитрат, аскорбат, глутамат, бензоат, салицилат, метансульфонат, толуолсульфонат и их смесь, где R предпочтительно является таким, как определено выше. Другие примеры включают замещенные хиноны, представленные как [$Q-(O)-SO_3^-$] и [$Q-(O)-PO_3R^-$], где Q представляет собой хинон, такой как антрахинон, нафтахинон или бензохинон, (O) означает необязательный кислород (например,
 25 сульфат/сульфонат и фосфат/фосфонат), и R является таким, как определено выше.

По меньшей мере частично органическая соль может быть также образована из неорганических катионов, таких как щелочные металлы, такие как Na, K, Rb, Cs в комбинации с органическими анионами, такими как формиат, ацетат, пропионат,
 30 салицилат. Особыми комбинациями являются ацетат цезия, формиат цезия и салицилат цезия.

В случае любого катиона или аниона, содержащего одну или несколько необязательно замещенных алкильных, алкенильных или арильных групп, предпочтительно, указанные группы, независимо друг от друга, имеют от 1 до 12
 35 атомов углерода, наиболее предпочтительно, от 1 до 8 атомов углерода. Если присутствуют более чем одна такая группа, то они предпочтительно являются группами со смешанной длиной цепи. Алкильная, алкенильная и арильная группы также могут быть замещены, например, одной и несколькими гидроксильными
 40 группами.

Примеры солей, пригодных для настоящего изобретения, включают любую комбинацию следующих катионов: [1,3-диалкилимидазолия], таких как [1-этил-3-метилимидазолий], [1-бутил-3-метилимидазолий], [1,3-диэтилимидазолий] или [1,3-диметилимидазолий], [1-моноалкилимидазолия], таких как [1-метилимидазолий], [1,2,3-
 45 триалкилимидазолия], таких как [1,2,3-метилимидазолий] или [1-бутил-2-этил-3-метилимидазолий], [триалкиламмония], [тетраалкиламмония], таких как [холиний] или [трис-(2-гидроксиэтил)метиламмоний], [триалкилфосфония], [тетраалкилфосфония], таких как [триизобутилметилфосфоний],
 50 [тетраалкилизотиоурония], таких как [тетраметилизотиоуроний], [алкилпиридиния], таких как [N-бутилпиридиний], [диалкилпиридиния], таких как [N-бутил-3-метилпиридиний], [диалкилпирролидиния], таких как [1-бутилметилпирролидиний], [пентаалкилгуанидиния], таких как [N''-этил-N,N,N',N'-тетраметилгуанидиний],

[пентаалкилизуорония], таких как [О-метил-N,N,N',N'-тетраметилизуороний], [тетраалкилизуорония], таких как [тетраметилизуороний], $[Q-NR_3^+]$, $[Q-PR_3^+]$, в комбинации с любым из следующих анионов: [сульфатным], [гидросульфатным], [фосфатным], [алкилфосфатным], таким как [метилсульфат] или [этилсульфат], [алкилсульфонатным], таким как [метансульфонат] или [трифторметансульфонат], [диалкилфосфатным], таким как [диэтилфосфат], [алкилфосфонатным], [сахаринатным], [ацесульфатным], [тетрафторборатным], [тозилатным], [ацетатным], [трифторацетатным], [тиоцианатным], [дицианамидным], $[Q-(O)-SO_3^-]$ и $[Q-(O)-PO_3R^-]$, где Q, (O) и R являются такими, как определено выше.

Особые комбинации групп включают

[1,3-диалкилимидазолий] [алкилсульфонат], такие как [1-бутил-3-метилимидазолий] [трифторметансульфонат], [1-этил-3-метилимидазолий] [метансульфонат],

[1,3-диалкилимидазолий] [алкилсульфат], такие как [1-бутил-3-метилимидазолий] [метилсульфат] или [1-этил-3-метилимидазолий] [метилсульфат],

[1,3-диалкилимидазолий] [тетрафторборат], такие как [1-бутил-3-метилимидазолий] [тетрафторборат] или [1-этил-3-метилимидазолий] [тетрафторборат],

[тетраалкиламмоний] [алкилсульфонат], такие как [метилтриэтиламмоний], [N,N,N-(метилдиэтил)] [метилсульфонат].

Другие особые комбинации включают любое из следующих:

[1-метилимидазолий] [гидросульфат], [холин] [сахаринат],

[2,4,4-триметилфенилфосфинат] [тетрабутиламмоний], [метансульфонат] [1-этил-3-метилимидазолий], [трифенилсульфоний] [дифенилбензиламмоний],

[N-пропилпиридиний] [сахаринат],

[трис-(2-гидроксиэтил)метиламмоний] [метилсульфат],

[холиний] [салицилат], [метилимидазолий] [гидросульфат],

[1-бутил-3-метилимидазолий] [тиоцианат],

[1-этил-3-имидазолий] [тиоцианат],

[1-этил-3-метилимидазолий] [этилсульфат],

[1-бутил-3-метилимидазолий-2-(2-метокси)] [этилсульфат],

[1-этил-3-метилимидазолий-2-(2-метокси)] [этилсульфат],

[1-этил-3-метилимидазолий] [бис(пентафторэтил)фосфинат],

[1-этил-3-метилимидазолий] [этилсульфат],

[1-этил-3-метилимидазолий] [диэтилфосфат],

[1-этил-3-метилимидазолий] [дицианамид],

[1-бутил-3-метилимидазолий] [дицианамид],

[N-бутилпиридиний] [тетрафторборат],

[1-этил-3-метилимидазолий] [тетрафторборат],

[холиний] [сахаринат], [холиний] [ацесульфамат],

[триизобутилметилфосфоний] [тозилат],

[О-метил-N,N,N',N'-тетраметилизуороний] [трифторметансульфонат],

[О-этил-N,N,N',N'-тетраметилизуороний] [трифторметансульфонат],

[N''-этил-N,N,N',N'-тетраметилизуороний] [трифторметансульфонат],

[1-бутил-1-метилпирролидиний] [трифторметансульфонат],

[N-бутил-3-метилпиридиний] [метилсульфат],

[N-бутилпиридиний] [тетрафторборат],

[1-бутил-2,3-диметилимидазолий] [тетрафторборат],

[метилимидазолий] [гидросульфат],

[1-этил-3-метилимидазолий] [тозилат],

[1-этил-3-метилимидазолий][тиоцианат],
[1-бутил-3-метилимидазолий][дицианамид].

Некоторые соли, которые найдены целесообразными, включают гидросульфат 1-метилимидазолия, трифторметансульфонат тетраметилизоурония, сахаринат холина и их смеси.

В дополнение к приведенным выше, также могут быть использованы другие виды коммерчески доступных или иным образом известных ионных жидкостей или солей, обладающих аналогичными свойствами в комбинации с нейтральными растворителями.

Растворитель для экстракции может также включать дополнительные компоненты, такие как стабилизаторы пероксида водорода, эмульгаторы, ингибиторы коррозии, противопенные агенты, буферы, агент, снижающий вязкость, и т.д. Примеры стабилизаторов пероксида водорода включают стабилизаторы, обычно используемые, такие как фосфорная кислота, комплексообразующие агенты на основе фосфоновой кислоты, защитные коллоиды, подобные станнату щелочного металла, и акцепторы радикалов, подобные пиридинкарбоновым кислотам. Примеры комплексообразующих агентов на основе фосфоновой кислоты включают 1-гидроксиэтиледен-1,1-дифосфоновую кислоту, 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновую кислоту, аминотри(метиленфосфоновую кислоту), этилендиаминтетра(метиленфосфоновую кислоту), гексаметилендиаминтетра(метиленфосфоновую кислоту), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновую кислоту), диэтилентриамингекса(метиленфосфоновую кислоту), 1-аминоалкан-1,1-дифосфоновые кислоты (такие как морфолинметандифосфоновая кислота, N,N-диметиламинометилдифосфоновая кислота, аминометилдифосфоновая кислота), реакционные продукты и их соли, предпочтительно натриевые соли. Для оптимальной стабильности pH предпочтительно составляет от около -1 до около 10, более предпочтительно от около -1 до около 7, наиболее предпочтительно от около 0 до около 5.

Экстракция из жидкости в жидкость пероксида водорода из загружаемого органического раствора может быть выполнена любым способом, используя любое подходящее устройство, известное в данной области. Примеры включают различные типы экстракционных колонн, смесителей-отстойников, центрифужных или специальных экстракторов. Колонны включают, например, насадочные колонны с произвольной насыпной насадкой или структурированной насадкой, колонны с отбойными перегородками, колонны с сетчатыми тарелками или тарельчатые колонны, пульсационные насадочные колонны или с перфорированными тарелками, экстракционные колонны Kagit (с вибрирующими тарелками), RDC (с вращающимися дисками) колонны, колонны Oldshue Rushton, колонны Sheilberg, колонны Kuhn и колонны Greasser (с вращающимися лопастями). Другие виды экстракционных устройств включают комбинированные смесители-отстойники, насосные смесители-отстойники, смесители-отстойники Lurgi, центрифужные экстракторы Podbielniak, центрифужные экстракторы Alfa Laval, экстракторы Westfalia, гидроциклоны, экстракторы Eries Rotable, недисперсионные экстракторы, полуволокнистые экстракторы и экстракторы, заполненные MPP (макропористый полимер) частицами.

Экстракт, содержащий пероксид водорода, может быть использован как таковой. Примеры такого использования включают эпоксидирование алкенов, таких как пропен, для получения пропеноксида, получения надкислот, таких как надуксусная

кислота, или получение пероксисолей, таких как перкарбонат натрия.

Однако способ может также включать стадию извлечения пероксида водорода из экстракта для получения, например, водного или безводного раствора пероксида водорода, в значительной степени сухого газа пероксида водорода или необязательно
5 одного или нескольких инертных газов, или твердых частиц, на которых адсорбирован пероксид водорода. Извлечение может быть выполнено путем различных стандартных единичных операций, таких как выпаривание, экстракция, адсорбция или технологии, основанные на использовании мембран. После извлечения
10 пероксида водорода оставшийся растворитель для экстракции может быть рециркулирован на стадию экстракции из жидкости в жидкость, необязательно с промежуточной очисткой, для предотвращения накапливания примесей, образующихся из органического загружаемого раствора, таких как образовавшиеся продукты разложения в рабочем растворе процесса автоокисления, или ионы металла.
15 Примеры обработок для чистки включают анионный и/или катионный обмен, промывку растворителями, такими как высшие спирты, выпаривание/отгонку при высоких температурах, предпочтительно выше 100°C, обработку кислотами или едкими веществами и кристаллизация.

Извлечение пероксида водорода выпариванием может быть осуществлено при отгонке с любым инертным газом, таким как кислород, воздух, азот или выделяющиеся газы из стадии окисления в процессе автоокисления, необязательно
20 после удаления использованных паров растворителя, например, адсорбции на активированном угле. Извлечение пероксида водорода выпариванием может также
25 быть осуществлено дистилляцией при атмосферном давлении или давлении ниже атмосферного, например, давлении, составляющем от около 0,1 до около 100 кПа, предпочтительно от около 1 до около 30 кПа, и предпочтительно при температуре ниже около 100°C или ниже около 80°C. Благодаря низкой летучести солей или
30 гиперразветвленных полимеров, предпочтительно представляющих собой основную часть растворителя для экстракции, пероксид водорода высокой чистоты может быть получен выпариванием со сравнительно низким потреблением энергии, необязательно вместе с водой, находящейся в растворителе для экстракции. Если необходимо, дополнительная вода может быть добавлена для разбавления пероксида водорода до
35 безопасной концентрации, обычно от около 20 до около 75%.

Примеры технологий на основе мембран для извлечения пероксида водорода включают мембранную экстракцию, выпаривание через полупроницаемую мембрану и нанофильтрацию.

Данное изобретение может быть применено ко всем способам получения пероксида
40 водорода, в которых получается органический раствор пероксида водорода, таких как способы автоокисления, направленные синтезы из водорода и кислорода в органической реакционной среде или электрохимические способы, необязательно включающие электрохимическое восстановление промежуточного соединения с
45 последующим его окислением для получения пероксида водорода. Оставшийся загружаемый органический раствор, полученный после экстракции из жидкости в жидкость, то есть рафинат, может быть, в большинстве случаев, рециркулирован на стадии способа, в которых пероксид водорода фактически образуется.

Данное изобретение является особенно пригодным в способах хинонового
50 автоокисления для получения пероксида водорода. Таким образом, дальнейший аспект данного изобретения относится к способу получения пероксида водорода, включающего стадии гидрирования хинонов в рабочем растворе, окисления

гидрированных хинонов в указанном рабочем растворе, с получением пероксида водорода, и экстракции и необязательно извлечения пероксида водорода из указанного рабочего раствора, при этом экстракцию и необязательное извлечение проводят, как описано выше с рабочим раствором, представляющим собой

Рабочий раствор, который подвергается гидрированию в таком способе, содержит один или несколько видов хинонов, примеры которых включают молекулы, содержащие (бензо)хиноновый фрагмент (орто- или пара-формы) указанных антрахинонов, тетрагидроантрахинонов, нафтахинонов, бензохинонов и их производных, которые являются предпочтительными. Антрахиноны, нафтохиноны и бензохиноны предпочтительно являются замещенными, например, акилзамещенными, подобно 2-алкил-9,10-антрахинонам или 2-алкил-1,4-нафтахинонам. Конкретные примеры включают 2-этил-9,10-антрахинон, 2-третбутил-9,10-антрахинон, 2-гексил-9,10-антрахинон, эвтектические смеси алкил-9,10-антрахинонов, смеси 2-амил-9,10-антрахинонов, все из которых обладают высокой стабильностью. Конкретные примеры алкилзамещенных нафтохинонов включают 2-метил-1,4-нафтохинон, 2-этил-1,4-нафтохинон, 2-пропил-1,4-нафтохинон, 2-третбутил-1,4-нафтахинон, 2-трет-амил-1,4-нафтахинон, 2-изоамил-1,4-нафтахинон, 2,3-диметил-1,4-нафтахинон.

В случае, когда хинон является замещенным и включает один или несколько необязательно замещенных алкильных, алкенильных или арильных групп, предпочтительно, такие группы, независимо друг от друга, имеют от 1 до 12 атомов углерода, наиболее предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода. Если присутствует более чем одна такая группа, то предпочтительно такие группы являются смешанными по длине цепи.

В случае использования нафтохинонов и антрахинонов, рабочий раствор обычно также содержит соответствующие хиноны с частично восстановленными боковыми кольцами, такие как 1,2,3,4-тетрагидроантрахинон, 5,6,7,8-тетрагидро-2-этилантрахинон или 5,6,7,8-тетрагидронафтахинон.

Общее количество хинонов в рабочем растворе, которые должны быть подвергнуты гидрированию, предпочтительно составляет от около 5 до около 30% по массе, наиболее предпочтительно от около 10 до около 20% по массе.

Рабочий раствор предпочтительно содержит смесь одного или нескольких растворителей хинонов или один или более растворителей гидрохинонов. Подходящие растворители хинонов могут включать ароматические, алифатические или нефтеновые углеводороды, например, бензол, алкилированные или полиалкилированные бензолы, такие как третбутилбензол или триметилбензол, алкилированный толуол или нафталин, такой как третбутилтолуол или метилнафталин. Подходящие растворители гидрохинонов могут включать алкилфосфаты (например, триоктилфосфат), алкилфосфонаты, сложные эфиры алкилциклогексанола, N,N-диалкилкарбонаты, тетраалкилмочевины (например, тетрабутилмочевину), N-алкил-2-пирролидоны и высококипящие спирты, предпочтительно с 8-9 атомами углерода (например, диизобутилкарбинол). Примеры предпочтительных растворителей гидрохинонов включают алкилфосфаты, тетраалкилмочевины, производные циклической мочевины и алкилзамещенные капролактамы.

Гидрирование хинонов обычно осуществляют при контактировании рабочего раствора с газообразным водородом в присутствии катализатора при подходящей температуре, например, от около 0 до около 100°C, предпочтительно от около 40 до

около 85°C, и при подходящем давлении, например, абсолютном давлении от около 100 до около 1500 кПа, предпочтительно от около 200 до около 600 кПа.

Степень гидрирования (как моль гидрохинонов на м³ рабочего раствора)

предпочтительно составляет от около 250 до около 800, наиболее предпочтительно от около 350 до около 600.

Действующим катализатором может, например, быть любой металл, выбранный из никеля, палладия, родия, рутения, золота, серебра или их смесей. Предпочтительными металлами являются палладий, платина и золото, из которых палладий или смеси, содержащие по меньшей мере 50% палладия, являются особенно предпочтительными. Активный катализатор может быть в свободной форме, например, палладиевая чернь, суспендированная в рабочем растворе, или осажденным на твердый носитель, такой как частицы, используемые в форме суспензии, химически связанного слоя или монолитного носителя, например, как описано в патентах США 4552748 и 5063043. Предпочтительные материалы для носителя выбирают из оксида кремния или алюминия.

Окисление гидрированных хинонов для получения пероксида водорода может быть осуществлено любым обычным способом, который описан в литературе, таким как приведение в контакт рабочего раствора с газообразным кислородом или кислородсодержащим газом, таким как воздух, который может быть или не быть обеднен кислородом. Контактное взаимодействие может быть эффективным в любом виде сосуда или колонны с прямотоком или противотоком. Окисление в результате приводит к получению рабочего раствора, содержащего растворенный пероксид водорода, предпочтительно в количестве от около 8 до около 27 кг/м³, наиболее предпочтительно от около 10 до около 20 кг/м³. Такой рабочий раствор представляет собой загружаемый органический раствор, содержащий пероксид водорода на следующей стадии экстракции из жидкости в жидкость, которую осуществляют, как описано выше. Рафинат может быть затем рециркулирован на стадии восстановления, как общепринято в способах автоокисления.

В конкретном варианте осуществления окисление и экстракция могут быть проведены в таком же сосуда или колонне.

Другие стадии в полном способе получения пероксида водорода, такие как регенерация рабочего раствора и т.д., могут быть осуществлены общепринятым способом, как описано в литературе.

Данное изобретение включает некоторые преимущества по сравнению с общепринятыми способами, в которых пероксид водорода экстрагируют водой. В частности, возможно получение пероксида водорода высокой чистоты без обширных и энергозатратных последующих обработок. В дополнение, используемый для экстракции растворитель высокой плотности дает возможность использовать рабочий раствор высокой плотности, например, содержащий повышенное количество хинонов. Более того, использование растворителя для экстракции с подходящим отношением распределения пероксида водорода дает возможность экстракции при низком отношении растворитель/сырье.

Данное изобретение далее будет описано посредством следующих примеров, которые, однако, не должны быть истолкованы, как ограничивающие объем изобретения. Если не оговорено особо, все части и процентные содержания относятся к частям и процентам по массе.

Пример 1 (получение сахарината холина): 1080 г гидрата сахарината натрия (99%, например, Acros) смешивали с 732 г твердого хлорида холина (99%, например, Acros), с

использованием 6 л ацетона, в качестве растворителя. После 8 часов перемешивания, позволяющего пройти ионообменной реакции, образовавшуюся суспензию фильтровали. Фильтрат упаривали на ротаторном испарителе при температуре около 60°C и минимальном давлении около 40 мбар до тех пор, пока не наблюдалось испарения растворителя. Оставшейся продукт представлял собой жидкость и был подтвержден элементным анализом химического состава (содержание хлора, натрия и серы), как являющийся сахаринатом холина. Содержание воды определено как составляющее 5%.

Пример 2 (исследование отношения распределения): Для того чтобы оценить пригодность для использования в экстракции из неполярного органического растворителя, гидрофильные свойства ионной жидкости выражали количественно путем измерения равновесного отношения распределения между водой и 1-октанолом, определенного как отношение концентрации ионной жидкости (в г/л) в воде к концентрации ионной жидкости в 1-октаноле.

1,8 г ионной жидкости из гидросульфата 1-метилимидазолия (например, Fluka, чистота >95%) растворяли в 23 г воды. Полученный водный раствор смешивали с 25 г 1-октанола (например, Fluka, ~98%) при комнатной температуре, перемешивали 8 часов и оставляли для осаждения на 20 часов в закрытом сосуде. Образцы обоих образовавшихся жидких слоев отбирали и анализировали. Концентрацию ионной жидкости определяли путем измерения концентрации серы в образцах. Отношение распределения гидросульфата 1-метилимидазолия между водой и 1-октанолом определяли как составляющее 1×10^3 .

1,8 г ионной жидкости из трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия (например, Merck) растворяли в 23 г воды. Полученный водный раствор смешивали с 23 г 1-октанола при комнатной температуре. Смесь обрабатывали, отбирали образец и измеряли концентрацию ионной жидкости, как описано выше. Отношение распределения трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия между водой и 1-октанолом было найдено как составляющее 5×10^1 .

Пример 3 (экстракция пероксида водорода из смеси ксилол/1-октанол): Загружаемый органический раствор, содержащий 3 г/л пероксида водорода, получали смешиванием о-ксилола (например, Fluka, чистота >99%) и 1-октанола в массовом отношении 5:1, с 30% водным раствором пероксида водорода (например, Fluka) в массовом отношении 10:1 и разделением органической и водной фаз. Экстракцию из жидкости в жидкость пероксида водорода из загружаемого органического раствора в ионную жидкость гидросульфата 1-метилимидазолия (плотность 1480 кг/м³) в качестве растворителя для экстракции проводили смешением загружаемого органического раствора и растворителя для экстракции в массовом отношении 1:1. Смесь тщательно перемешивали в течение 2 часов и оставляли для осаждения на 5 часов, для обеспечения достижения равновесия между нижней фазой экстракта (основанного на ионной жидкости) и верхней фазой рафината (оставшийся загружаемый органический раствор). Концентрацию пероксида водорода в обеих фазах определяли титрованием перманганатом калия. Такую же процедуру проводили с 1-трифторметансульфонатом этил-3-метилимидазолия (плотность 1390 кг/м³) и с сахаринатом холина, содержащим 5% по массе воды (плотность 1260 кг/м³), соответственно, в качестве растворителей для экстракции. Результаты, включающие отношения распределения пероксида водорода между экстрактом и рафинатом, показаны в таблице.

Растворитель для экстракции	Температура	H ₂ O ₂ в рафинате (г/л)	H ₂ O ₂ в экстракте (г/л)	Отношение распределения H ₂ O ₂
Гидросульфат 1-метилимидазолия	Комнатная температ.	3,0×10 ⁻²	2,9	97
Трифторметансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия	Комнатная температ.	3,9×10 ⁻²	3,4	87
Сахаринат холина(содержит 5% по массе воды)	50°C	2,8×10 ⁻²	3,0	105

Пример 4 (экстракция пероксида водорода из рабочего раствора): Использовали аналогичную методику примера 3, но вместо смеси о-ксилол/1-октанола загрузочный органический раствор состоял из многокомпонентной смеси ароматических и алифатических углеводородов, используемых в качестве рабочего раствора в антрахиноновом способе автоокисления и содержащего смесь этил- и амилантрахинонов и соответствующих тетрагидроалкилантрахинонов и смесь C9-C11 алкилбензолов и тетрабутилмочевины в качестве основных компонентов. Концентрацию пероксида водорода в насыщенных растворах изменяли от порции к порции, и она составляла от 6 до 9 г/л. Экстракцию пероксида водорода из загружаемых органических растворов в гидросульфат 1-метилимидазолия, сахаринат холина, трифторметансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия и трифторметансульфонат тетраметилизотиоурония (плотность 1340 кг/м³) (например, Merck) осуществляли при 50°C по аналогичной методике примера 1. Расход растворителя для экстракции измеряли путем определения концентрации растворителя в рафинате. Результаты показаны в следующей таблице.

Растворитель для экстракции	H ₂ O ₂ в загрузке (г/л)	H ₂ O ₂ в рафинате (г/л)	H ₂ O ₂ в экстракте (г/л)	Отношение распределения H ₂ O ₂	Растворит. для экстракции в рафинате (мас.%)
Гидросульфат 1-метилимидазолия	6,3	2,7×10 ⁻¹	9,7	36	0,4
Трифторметансульфонат 1-этил-3-метилимидазолия	5,7	3,7×10 ⁻¹	9,8	27	0,1
Трифторметансульфонат тетраметилизотиоурония	7,9	2,2×10 ⁻¹	7,7	35	0,04
Сахаринат холина (включает 5% по массе воды)	5,7	1,8×10 ⁻¹	7,2	40	0,03

Пример 5 (Сравнительный, экстракция с водой): Методику примера 3 повторяли, но с водой в качестве растворителя для экстракции (при комнатной температуре).

Равновесные концентрации пероксида водорода определяли как составляющие до 2,9 г/л в экстракте и 0,029 г/л в рафинате, давая отношение распределения 99.

Пример 6 (Сравнительный, экстракция с водой): Методику примера 4 повторяли, но с водой в качестве растворителя для экстракции. Концентрация пероксида водорода в загружаемом органическом растворе составляла 6,5 г/л, в то время как равновесные концентрации пероксида водорода определяли как составляющие до 6,3 г/л в экстракте и 0,33 г/л в рафинате, давая отношение распределения 19.

Пример 7 (Извлечение пероксида водорода): Для подтверждения возможности извлечения пероксида водорода упариванием раствор сахарината холина, содержащий 20% по массе воды, уравнивали с рабочим раствором, как указано в примере 4, с получением содержания пероксида водорода в экстракте 6,35 г/л. По причинам безопасности полученный экстракт разбавляли водой до содержания воды 50% по массе и затем помещали на ротаторный испаритель, эксплуатируемый

при 8,5-9 кПа и 55-62°C. Упаренную часть экстракта конденсировали и собирали, и после 50 минут конденсации конденсат содержал 47% пероксида водорода, первоначально присутствующего в экстракте.

Аналогичную процедуру повторяли с гидросульфатом 1-метилимидазолия, содержащим 5% по массе воды, с получением содержания пероксида водорода в экстракте 3,1 г/л. После 60-минутной обработки на роторном испарителе конденсат содержал 97% пероксида, первоначально присутствующего в экстракте, что свидетельствовало по существу о полном извлечении.

Формула изобретения

1. Способ получения пероксида водорода, включающий стадию экстракции из жидкости в жидкость, где указанная стадия экстракции включает приведение в контакт органического раствора, содержащего пероксид водорода, с растворителем для экстракции, содержащим менее чем около 30% по массе воды, для достижения экстракции пероксида водорода в указанный растворитель для экстракции, и получение экстракта, содержащего пероксид водорода.

2. Способ по п.1, где плотность растворителя для экстракции составляет от около 950 до около 1800 кг/м³.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, где $\log K_{ow}$ при 25°C и атмосферном давлении для безводной части растворителя для экстракции составляет ниже 0.

4. Способ по п.1, где давление пара безводной части растворителя для экстракции составляет при 50°C ниже 10 кПа.

5. Способ по п.1, где растворитель для экстракции содержит по меньшей мере частично органическую соль, содержащую по меньшей мере один вид органического катиона и/или органического аниона.

6. Способ по п.5, где содержание по меньшей мере частично органической соли в растворителе для экстракции составляет от около 50% до около 100%.

7. Способ по п.5, где по меньшей мере частично органическая соль содержит катион, выбранный из группы, состоящей из катионов 1-алкил-3-метилимидазолия, 1,2,3-триметилимидазолия, 1-метилимидазолия, N-алкилпиридиния, N-бутилпиридиния, пирролидиния, гуанидиния, алкилгуанидиния, изоуруния, тетраметилизотиоуруния, PR_4^+ , SR_4^+ , NR_4^+ и их смесей, где R, независимо друг от друга, является необязательно замещенным алкилом, алкенилом, или арилом, или водородом.

8. Способ по п.5, где по меньшей мере частично органическая соль содержит анион, выбранный из группы, состоящей из гексафторфосфата, тетрафторбората, фторсульфоната, гексафторантимоната, гексафторарсената, хлораллюмината, бромаллюмината, бис(трифторметилсульфонил)имида, трис(трифторметилсульфонил)метида, трицианометида, дицианамиды, нафтафторбутансульфоната, трифторметансульфата, 2,2,2-трифторуретансульфоната, нитрата, сульфата, гидросульфата, фосфата, RO_4^{2-} , $R_2PO_4^-$, $R_2PO_2^-$, перхлората, ацетата, алкилсульфоната, сульфосукцината бис(2-этилгексил)натрия, сульфата простого диэтиленгликольмонометилового эфира, сульфата простого алкилолигоэфира, пивалата, тетраалкилбората, пропионата, сукцината, сахарината, гликолата, стеарата, лактата, малата, тартрата, цитрата, аскорбата, глутамата, бензоата, салицилата, метансульфоната, толуолсульфоната и их смесей, где R, независимо друг от друга, является необязательно замещенным алкилом, алкенилом или арилом, или водородом.

9. Способ по п.7, где по меньшей мере частично органическая соль выбрана из группы, состоящей из гидросульфата 1-метилимидазолия, трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия, трифторметансульфоната тетраметилизотиоурония, сахарината холина и их смесей.

10. Способ по п.1, где растворитель для экстракции включает дендримерную структуру.

11. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию извлечения пероксида водорода из экстракта.

12. Способ по п.11, где пероксид водорода извлекают из экстракта упариванием.

13. Способ получения пероксида водорода, включающий стадии гидрирования хинонов в рабочем растворе, окисления гидрированных хинонов в указанном рабочем растворе, с получением пероксида водорода, и экстракции и необязательно извлечения пероксида водорода из указанного рабочего раствора, причем экстракцию и необязательное извлечение проводят согласно любому из пп.1-12 с рабочим раствором, состоящим из органического раствора, содержащего пероксид водорода.

14. Способ по п.13, где плотность растворителя для экстракции составляет от около 950 до около 1800 кг/м³.

15. Способ по п.13, где $\log K_{ow}$ при 25°C и атмосферном давлении для безводной части растворителя для экстракции составляет ниже 0.

16. Способ по п.13, где давление пара безводной части растворителя для экстракции составляет при 50°C ниже 10 кПа.

17. Способ по п.13, где растворитель для экстракции содержит по меньшей мере частично органическую соль, содержащую по меньшей мере один вид органического катиона и/или органического аниона.

18. Способ по п.17, где содержание по меньшей мере частично органической соли в растворителе для экстракции составляет от около 50% до около 100%.

19. Способ по п.17, где по меньшей мере частично органическая соль содержит катион, выбранный из группы, состоящей из катионов 1-алкил-3-метилимидазолия, 1,2,3-триметилимидазолия, 1-метилимидазолия, N-алкилпиридиния, N-бутилпиридиния, пирролидиния, гуанидиния, алкилгуанидиния, изоурония, тетраметилизотиоурония, PR_4^+ , SR_4^+ , NR_4^+ и их смесей, где R, независимо друг от друга, является необязательно замещенным алкилом, алкенилом, или арилом, или водородом.

20. Способ по п.17, где по меньшей мере частично органическая соль содержит анион, выбранный из группы, состоящей из гексафторфосфата, тетрафторбората, фторсульфоната, гексафторантимоната, гексафторарсената, хлораллюмината, бромаллюмината, бис(трифторметилсульфонил)имида,

трис(трифторметилсульфонил)метида, трицианометида, дицианамида, нонафторбутансульфоната, трифторметансульфата, 2,2,2-трифторуретансульфоната, нитрата, сульфата, гидросульфата, фосфата, RP_4^{2-} , $R_2P_4^-$, $R_2P_2^-$, перхлората,

ацетата, алкилсульфоната, сульфосукцината бис(2-этилгексил)натрия, сульфата простого диэтиленгликольмонометилового эфира, сульфата простого алкилолигоэфира, пивалата, тетраалкилбората, пропионата, сукцината, сахарината, гликолата, стеарата, лактата, малата, тартрата, цитрата, аскорбата, глутамата, бензоата, салицилата, метансульфоната, толуолсульфоната и их смесей, где R, независимо друг от друга, является необязательно замещенным алкилом, алкенилом или, арилом, или водородом.

21. Способ по п.19, где по меньшей мере частично органическая соль выбрана из

группы, состоящей из гидросульфата 1-метилимидазолия, трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия, трифторметансульфоната тетраметилизотиоурония, сахарината холина и их смесей.

5 22. Способ по п.20, где по меньшей мере частично органическая соль выбрана из группы, состоящей из гидросульфата 1-метилимидазолия, трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия, трифторметансульфоната тетраметилизотиоурония, сахарината холина и их смесей.

10 23. Способ по п.13, где растворитель для экстракции включает дендримерную структуру.

24. Способ по п.13, дополнительно включающий стадию извлечения пероксида водорода из экстракта.

25. Способ по п.13, где пероксид водорода извлекают из экстракта упариванием.

15

20

25

30

35

40

45

50