



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: C 01 B 15/023

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 PATENTSCHRIFT A5

11

618 946

21 Gesuchsnummer: 9420/76

73 Inhaber:  
Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals  
Roessler, Frankfurt a.M. (DE)

22 Anmeldungsdatum: 22.07.1976

30 Priorität(en): 23.07.1975 DE 2532819

72 Erfinder:  
Dr. Günter Giesselmann, Heusenstamm (DE)  
Dr. Gerd Schreyer, Hanau (DE)  
Dr. Rudolf Wagner, Hanau (DE)

24 Patent erteilt: 29.08.1980

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 29.08.1980

74 Vertreter:  
Bovard & Cie., Bern

54 Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid.

57 Bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren wird zum Lösen der als Ausgangsmaterial verwendeten Alkylanthrahydrochinone ein Gemisch von mindestens zwei Lösungsmitteln verschiedener Substanzklassen eingesetzt. Durch das Lösungsmittelgemisch wird eine hohe Kapazität der Arbeitslösung erreicht, und gleichzeitig liegt ein Verteilungskoeffizient gegenüber wässrigem Wasserstoffperoxid vor, der ein völlig sicheres Arbeiten in der Oxidationsstufe erlaubt. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Wasserstoffperoxid hoher Qualität bei hoher Betriebssicherheit ohne Störungen in der Hydrier-, Oxidations- und Extraktionsstufe.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren unter Verwendung von Alkylanthrachinonen als Ausgangsmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Lösen der Alkylanthrahydrochinone ein Gemisch von mindestens zwei Lösungsmitteln verschiedener Substanzklassen einsetzt, durch die eine hohe Kapazität der Arbeitslösung erreicht wird und gleichzeitig ein Verteilungskoeffizient gegenüber wässrigem Wasserstoffperoxid vorliegt, der ein sicheres Arbeiten in der Oxidationsstufe erlaubt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Lösen ein Gemisch von tetrasubstituierten Harnstoffen und Phosphorsäuretriestern einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von Tetraalkylharnstoffen und Phosphorsäuretriestern einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von N,N-Diäthyl-N',N'- oder N,N'-Diäthyl, N,N'-di-n-butylharnstoff und Trioctylphosphat einsetzt.

Bekanntlich wird bei dem Anthrachinonprozess zur Herstellung von Wasserstoffperoxid ein 2-Alkylanthrachinon, das in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst ist, katalytisch zum entsprechenden 2-Alkylanthrahydrochinon hydriert und anschliessend mit Luft oder sauerstoffangereicherter Luft oxidiert, wobei das eingesetzte 2-Alkylanthrachinon unter Bildung von Wasserstoffperoxid zurückerhalten wird. Das Wasserstoffperoxid wird mit Wasser extrahiert und die Lösung des 2-Alkylanthrachinons im organischen Lösungsmittel in die Hydrierstufe zurückgeführt.

Im Verlaufe der aufeinanderfolgenden Recyclisierungen wird das 2-Alkylanthrachinon zum Teil in das entsprechende 2-Alkyltetrahydroanthrachinon umgewandelt. Dieses kann seinerseits durch aufeinanderfolgende Reduktion und Oxidation Wasserstoffperoxid liefern, nimmt also auch als Reaktionsträger aktiv am Kreislauf teil.

Nach dem Verfahren der DE-PS 2 018 686 ist es bekannt, tetrasubstituierte Harnstoffe als Komponenten eines Lösungsmittelgemisches mit Kohlenwasserstoffen im Alkylanthrachinonverfahren (AO-Verfahren) einzusetzen. Dadurch wurde die Kapazität der Arbeitslösung für die Herstellung von Wasserstoffperoxid wesentlich erhöht, da die genannten Harnstoffe eine bessere Löslichkeit für Alkylanthrahydrochinone besitzen.

Neben einer hohen Kapazität wird aber von einer Arbeitslösung – neben vielen anderen Bedingungen – ein grosser Verteilungskoeffizient gegenüber wässrigem Wasserstoffperoxid gefordert, um in der Extraktionsstufe mit minimalem Aufwand eine hohe Wasserstoffperoxid-Konzentration zu erreichen.

Unter dem Verteilungskoeffizienten versteht man hier den Quotienten aus den Wasserstoffperoxid-Konzentrationen, die sich im Gleichgewicht eines Zweiphasengemisches Wasser-Arbeitslösung in der wässrigen Phase

$$\frac{\text{kg H}_2\text{O}_2}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

und in der organischen Phase

$$\frac{\text{kg H}_2\text{O}_2}{\text{kg Arbeitslösung}}$$

einstellen.

In Hinblick auf diesen Verteilungskoeffizienten liegt ein tetrasubstituierter Harnstoff, welcher eine hohe Kapazität der ihn enthaltenden Arbeitslösung erlaubt, – nämlich N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff – ungünstig.

5 Nach dem Verfahren der DE-PS 1 261 838 werden Alkylphosphorsäureester in Verbindung mit Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel für das Alkylanthrachinonverfahren eingesetzt. Solche Arbeitslösungen bringen zwar nur mässige Produktionskapazitäten, zeichnen sich aber durch einen sehr guten 10 Verteilungskoeffizienten gegenüber wässrigem Wasserstoffperoxid aus.

Ein sehr hoher Verteilungskoeffizient bringt zwar Vorteile in der Extraktionsstufe, kann aber ab einem gewissen Wert auch äusserst unerwünscht sein.

15 Der Grund liegt im folgenden:

In der Oxidationsstufe des Kreisprozesses zur Herstellung von Wasserstoffperoxid findet unvermeidbar eine geringe Zersetzung des sich bildenden Wasserstoffperoxids statt. Bei geringfügigen Betriebsstörungen kann die Zersetzungsrate aber 20 so hoch werden, dass sich neben der organischen Phase eine wässrige ausbildet. Besitzt nun die entsprechende Arbeitslösung einen «zu guten» Verteilungskoeffizienten gegenüber wässrigem Wasserstoffperoxid, so kann sich derart hochkonzentriertes, wässriges Wasserstoffperoxid neben der organischen Phase ausbilden, dass das gesamte System – nachweisbar 25 – ein explosionsfähiges Gemisch darstellt.

Im nachstehenden bedeuten die Bezeichnungen «G%» und «ppm» Gew. % bzw. Gewichtsteil(e)/Mio Gewichtsteile, und die Teilangaben sind Volumenteile.

30 Experimente zeigten, dass Zweiphasengemische von üblichen Arbeitslösungen mit wässrigem Wasserstoffperoxid, welches einen Wasserstoffperoxidgehalt von 50G% überschreitet, Detonationen weiterleiten können.

Als Ausweg aus der dargestellten Situation könnte man 35 eine Kombination von Lösungsmitteln für Anthrahydrochinone in Betracht ziehen, und zwar derart, dass

a) eine möglichst hohe Kapazität der Arbeitslösung erreicht wird,

b) ein Verteilungskoeffizient gegenüber wässrigem Wasserstoffperoxid vorliegt, der in der Oxidationsstufe die Bildung 40 eines explosionsfähigen Gemisches nicht zulässt, der aber dennoch gross genug ist, um H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der gewünschten Konzentration in technisch vertretbarem Aufwand erzeugen zu können.

Die nachfolgenden Arbeitslösungen stellen solche Gemische dar: 45

Eine Arbeitslösung, welche als Lösungsmittel 75 Teile eines Kohlenwasserstoffgemisches, 12,5 Teile Trioctylphosphat und 12,5 Teile N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff enthält, lässt – nach weiteren Versuchen – bei einer um 25 % höheren 50 Beladung, nämlich mit 12,5 g Wasserstoffperoxid pro Liter Arbeitslösung, nur die Anreicherung von höchstens 47,5 G%igem wässrigem Wasserstoffperoxid neben der organischen Phase zu. Das resultierende Gemisch liegt ausserhalb der Gefahrengrenze.

55 Eine andere Arbeitslösung, welche als Lösungsmittel 70 Teile eines Kohlenwasserstoffgemisches, 15 Teile Trioctylphosphat und 15 Teile N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff enthält, lässt bei einer Beladung von 15 g Wasserstoffperoxid pro Liter Arbeitslösung sogar nur eine Anreicherung von höchstens 47,6 G%igem wässrigem Wasserstoffperoxid zu. 60

Eine Kombination von Hydrochinonlösern, d. h. speziellen Lösungsmitteln für Alkylhydrochinone, war aber für den Fachmann durchaus nicht naheliegend, da der Einfluss der einzelnen Komponenten, wenn sie gemeinsam eingesetzt werden, 65 auf den Gesamtprozess nicht vorausbestimmbar ist.

Beispielsweise kann die Aktivität und/oder Selektivität des Hydrierkatalysators verändert werden. Das Verhalten der Arbeitslösung in der Extraktion ist nicht vorhersehbar. Ferner

besteht die Gefahr eines negativen Einflusses auf die Stabilität des Reaktionsträgers und einer möglichen Verminderung der Qualität des produzierten Wasserstoffperoxids.

Aus diesen Gründen sind bis jetzt noch keine Gemische von Hydrochinonlösern im AO-Verfahren eingesetzt worden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinonverfahren entgegen den Befürchtungen, nämlich Störungen in der Hydrierstufe, in der Oxidation und Extraktion und Qualitätsminderung des anfallenden Produktes sich sogar eine verbesserte Durchführung des Gesamtverfahrens erzielen lässt, wenn man zum Lösen der Alkylanthrahydrochinone ein Gemisch von mindestens 2 Lösungsmitteln einsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Patentanspruch 1 definiert.

Als Lösungsmittel für die Alkylanthrahydrochinone eignen sich besonders Gemische, die Komponenten wie Phosphorsäuretriester, tetrasubstituierte Harnstoffe, Methylcyclohexylacetat, Di-isobutylcarbinol, enthalten.

Als besonders bevorzugt eignen sich Mischungen von tetrasubstituierten Harnstoffen mit Phosphorsäuretriestern, vor allem N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff mit Trioctylphosphat, (Tris-2-äthylhexylphosphat).

Das Mengenverhältnis der einzelnen Hydrochinonlöser kann in weiten Grenzen schwanken. Es ist z. B. möglich, die Kapazität einer Arbeitslösung, die nur einen einzigen Hydrochinonlöser, wie z. B. Tris-2-äthylhexylphosphat, enthält, durch Hinzufügen eines tetrasubstituierten Harnstoffs wie N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff sehr erheblich zu erhöhen.

Da tetraalkylierte Harnstoffe im allgemeinen günstigere Dichte- und Viscositätseigenschaften als Tris-2-äthylhexylphosphat besitzen, werden bei einem teilweisen Ersatz des Phosphates durch den Harnstoff Dichte und Viscosität der Gesamtlösung verbessert. Die verbesserte Selektivität der Hydrierstufe zeigte sich deutlich in einer verminderten Bildung des sehr unerwünschten Nebenproduktes Alkyloctahydroanthrachinon.

Genauso überraschend war auch die Qualität des in Technikumsversuchen erzeugten Wasserstoffperoxid, welche durch den Kohlenstoffgehalt des Produktes gekennzeichnet ist. Arbeitslösungen mit dem Lösungsmittel N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff/Kohlenwasserstoffgemisch lieferten in der Technikumsanlage unter Produktionsbedingungen 40 G%iges Wasserstoffperoxid mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 350 ppm Arbeitslösungen mit den Lösungsmittelkomponenten Trioctylphosphat und Kohlenwasserstoffen lieferten Wasserstoffperoxid gleicher Konzentration mit etwa 180 ppm Kohlenstoff.

Mit einem Lösungsmittelgemisch Kohlenwasserstoffe-Trioctylphosphat-N,N-Diäthyl-di-n-butylharnstoff konnte 40 G%iges Wasserstoffperoxid mit einem Kohlenstoffgehalt von ebenfalls etwa 180 ppm erzeugt werden. Dieser Wert liegt also beträchtlich unter dem im günstigen Falle zu erwartenden Mittelwert von 265 ppm dieses Gemisches.

Der technische Fortschritt des erfindungsgemässen Verfahrens beruht darauf, dass durch die Verwendung eines Gemisches von mindestens zwei Lösungsmitteln, sog. Hydrochinonlöser, zum Lösen der Alkylanthrahydrochinone Arbeitslösungen hergestellt werden können, die eine hohe Betriebssicherheit gewährleisten, bei gleichzeitig hoher Kapazität für Wasserstoffperoxid.

Ausserdem wird die Selektivität des Hydrierkatalysators in positivem Sinne deutlich verändert und ein kohlenstoffarmes Wasserstoffperoxid gewonnen.

Besonders hervorzuheben ist, dass durch Gemische von Hydrochinonlösern der Verteilungskoeffizient der Arbeitslösungen gegenüber wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen in

weiten Grenzen variiert und auch bei hohen Kapazitäten so eingestellt werden kann, dass speziell in der Oxidationsstufe des Kreisprozesses sich keine gefährlichen Wasserstoffperoxidkonzentrationen anreichern können.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele erläutert:

#### Beispiel 1

In einer den Betriebsbedingungen angepassten Technikumsapparatur wurde folgende Arbeitslösung getestet:

85 g 2-Äthylanthrachinon, 85 g 2-Äthyltetrahydroanthrachinon in 1 Liter Lösungsmittel, bestehend aus 75 Volumenteilen Tetramethylbenzol-Gemisch, 12,5 Volumenteilen Trioctylphosphat und 12,5 Volumenteilen N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff. Diese Zusammensetzung erlaubte eine Produktionskapazität von 12,5 g Wasserstoffperoxid pro Liter Kreislaufauflösung.

Nach einer Laufdauer von 500 h zeigte der Hydrierkatalysator noch dieselbe Aktivität wie zu Beginn des Versuches. In den einzelnen Verfahrensstufen des Kreisprozesses traten keine, auf das Dreikomponenten-Lösungsmittel-Gemisch zurückzuführenden Schwierigkeiten auf.

#### Beispiel 2

In derselben Apparatur wurde eine Kreislaufauflösung getestet, welche sich wie folgt zusammensetzte:

100 g 2-Äthylanthrachinon, 100 g 2-Äthyltetrahydroanthrachinon in 1 Liter Lösungsmittel, bestehend aus 70 Volumenteilen Tetramethylbenzol-Gemisch, 15 Volumenteilen Trioctylphosphat und 15 Volumenteilen N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff.

Diese Lösung brachte eine Produktionskapazität von 15 g Wasserstoffperoxid pro Liter Kreislaufauflösung. Das produzierte 40 G%ige Wasserstoffperoxid besass einen Kohlenstoffgehalt von 180 ppm.

Eine Arbeitslösung, welche als Lösungsmittelgemisch 30 Teile Trioctylphosphat und 70 Teile Tetramethylbenzol-Gemisch enthält, besitzt dagegen nur eine maximale praktizierbare Produktionskapazität von 11,5 g pro Liter Arbeitslösung.

Das in dieser Apparatur mit einer herkömmlichen, als Lösungsmittel nur das Tetramethylbenzol-Gemisch und Trioctylphosphat enthaltenden Kreislaufauflösung erzeugte Wasserstoffperoxid, enthielt dieselbe Menge an Kohlenstoff, nämlich 45 180 ppm.

#### Beispiel 3

Es wurden 3 verschiedene Kreislaufauflösungen bei 60° C und 6 atü Wasserstoffdruck in Gegenwart von Palladiumschwarz 50 einem Hydriertest unterworfen. Die Ausgangslösungen setzten sich wie folgt zusammen:

Lösung 1: 50 g 2-Äthylanthrachinon in Tetramethylbenzol-Gemisch/Trioctylphosphat = 75 : 25

Lösung 2: 50 g 2-Äthylanthrachinon in Tetramethylbenzol-Gemisch/Trioctylphosphat/N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff = 70 : 15 : 15

Lösung 3: 50 g 2-Äthylanthrachinon in Tetramethyl-Trioctylphosphat/N,N-Diäthyl-N',N'-di-n-butylharnstoff = 70 : 25 : 5.

Lösung 1 besass nach 72 h folgende Chinonzusammensetzung: 5,34 G% 2-Äthyltetrahydroanthrachinon und 94,66 G% 2-Äthylanthrachinon;

Lösung 2: 1,83 G% 2-Äthyltetrahydroanthrachinon, 90,17 G% 2-Äthylanthrachinon und 8,0 G% 2-Äthylanthrachinon;

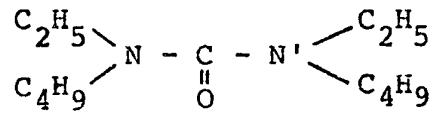
Lösung 3: 2,67 G% 2-Äthyltetrahydroanthrachinon, 88,83 G% 2-Äthylanthrachinon und 8,5 G% 2-Äthylanthrachinon.

## Beispiel 4

In einer den Betriebsbedingungen angepassten Technikums-  
apparatur wurde folgende Arbeitslösung getestet:

85 g 2-Äthylanthrachinon, 85 g 2-Äthyltetrahydroantra-

chinon in 1 Liter Lösungsmittel, bestehend aus 70 Volumteilen  
Tetramethylbenzol-Gemisch, 15 Volumteilen Trioctylphosphat  
und 15 Volumteilen N,N'-Diäthyl-N,N'-di-n-butylharnstoff der  
Formel



Diese Zusammensetzung erbrachte eine Produktionskapazität  
von 15,5 g Wasserstoffperoxid pro Liter Kreislauflösung.

Nach einer Laufdauer von 700 h zeigte der Hydrierkataly-  
sator noch dieselbe Aktivität wie zu Beginn des Versuches. In

den einzelnen Verfahrensstufen des Kreisprozesses traten  
keine auf das Dreikomponenten-Lösungsmittelgemisch zu-  
rückzuführenden Schwierigkeiten auf.