

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication : 2 755 121  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 96 13028

51 Int Cl<sup>6</sup> : C 01 B 15/023

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.10.96.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 30.04.98 Bulletin 98/18.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

71 Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

72 Inventeur(s) : LE LOARER JEAN LUC, NEDEZ  
CHRISTOPHE et TAXIL BERNARD.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire :

54 PROCÉDE DE REGENERATION DES DERIVES DE L'ANTHRAQUINONE AU COURS DU PROCÉDE DE  
SYNTHÉSE DE L'EAU OXYGÉNÉE.

57 La présente invention concerne un procédé de régé-  
nération d'une solution de travail pour la production d'eau  
oxygénée, dans lequel on met en contact la solution de tra-  
vail avec de l'alumine, ladite alumine étant issue d'une  
mise en forme par coagulation en gouttes ou par extrusion.

FR 2 755 121 - A1



## PROCEDE DE REGENERATION DES DERIVES DE L'ANTHRAQUINONE AU COURS DU PROCEDE DE SYNTHESE DE L'EAU OXYGENEE

La présente invention a trait au procédé de préparation de l'eau oxygénée à partir  
5 de composés de la quinone et plus spécifiquement à un nouveau moyen de traitement  
des solutions de travail mises en oeuvre dans ce procédé de fabrication.

Le procédé courant de fabrication de l'eau oxygénée est le procédé dit à  
l'antraquinone. Ce procédé met en général en oeuvre un mélange de composés  
10 anthraquinones substitués et anthrahydroquinones comme, par exemple, la 2-  
éthylantraquinone (EAQ), la 2-éthyl-5,6,7,8-tétrahydroantraquinone (THEAQ), la 2-  
éthylanthrahydroquinone (EAHQ), la 2-éthyl-5,6,7,8-tétrahydroanthrahydroquinone  
(THEAHQ). Ces composés sont généralement dissous dans un mélange de solvants  
15 polaires et/ou apolaires, le tout constituant ce qui traditionnellement est appelé la  
solution de travail.

Ce procédé de fabrication de l'eau oxygénée consiste à réaliser des cycles de  
réductions et oxydations successives de la solution de travail.

Ainsi, selon la première étape du cycle, une hydrogénation catalytique de la  
solution de travail est réalisée, ce qui permet de convertir l'antraquinone en  
20 anthrahydroquinone. Puis, cette hydrogénation est suivie d'une oxydation assurée en  
présence d'air, d'oxygène ou d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène. Lors de  
cette oxydation, l'antrahydroquinone est rétrogradée en antraquinone avec formation  
d'eau oxygénée.

Une extraction, en général en présence d'eau, permet d'obtenir une solution  
25 aqueuse d'eau oxygénée qui peut être alors purifiée et concentrée.

En parallèle, la solution de travail est régénérée afin d'être utilisée à l'occasion du  
cycle suivant d'oxydation/réduction.

Pendant les étapes successives de réduction et d'oxydation de la solution de  
travail, une partie des composés de l'antraquinone de départ est peu à peu convertie  
30 en produits de dégradation qui peuvent influencer le rendement de la synthèse de l'eau  
oxygénée.

Ainsi, des réactions secondaires conduisent notamment, au cours de  
l'hydrogénation, à des oxathrones et des anthranones, et, au cours de l'oxydation, à  
des époxydes de tétrahydroantraquinone. Ces composés constituent des sous-  
35 produits qui occasionnent une augmentation de densité et de viscosité de la solution de  
travail et entraînent une désactivation du catalyseur d'hydrogénation, en cas  
d'accumulation.

D'autre part, au cours des réactions de réduction, les composés de l'antraquinone de départ sont convertis en tétrahydroantraquinones qui donnent des taux d'oxydation faibles d'où une perte de rendement.

5 Il n'est donc pas conseillé d'utiliser des solutions de travail contenant des proportions élevées de ces produits de dégradation de l'antraquinone.

Pour résoudre ce problème, il a été proposé, dans le brevet US 2.739.875, de traiter les solutions de travail à base de composés de l'antraquinone et contenant des produits de dégradation de ces dernières afin de les régénérer et les réutiliser dans le procédé de synthèse de l'eau oxygénée. Selon ce document, la solution de travail est  
10 mise au contact d'alumine activée ou de magnésie tout en chauffant. L'alumine a pour effet de rétrograder les produits de dégradation de l'antraquinone en anthraquinone, notamment la tétrahydroantraquinone en anthraquinone et les époxydes en tétrahydroantraquinone, puis en anthraquinone.

Le brevet FR 1 468 707 a également apporté un perfectionnement à ce procédé  
15 de régénération de la solution de travail en proposant d'utiliser une alumine dopée par une substance alcaline.

Un but de la présente invention est d'améliorer encore la capacité de l'alumine à régénérer les produits de dégradation de l'antraquinone et d'assurer un maintien de  
20 l'activité de ladite alumine sur un grand nombre de cycles de régénération.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de régénération d'une solution de travail pour la production d'eau oxygénée, ladite solution de travail contenant au moins un dérivé de l'antraquinone et au moins un produit de dégradation de ce dérivé, ce  
25 produit étant issu des réductions et oxydations successives de la solution de travail, dans lequel on met en contact la solution de travail avec de l'alumine, ladite alumine étant issue d'une mise en forme par coagulation en gouttes ou par extrusion.

Le principe de l'invention tient donc à la manière dont l'alumine a été préparée tout particulièrement en ce qui concerne sa mise en forme. Ainsi, le procédé de régénération  
30 selon l'invention met en oeuvre une alumine pouvant être obtenue suivant plusieurs mises en forme.

Selon un premier mode, l'alumine utilisée peut être des billes d'alumine issues d'une mise en forme par coagulation en gouttes (ou "oil-drop"). Ce type de billes peut par exemple être préparé par un procédé selon l'enseignement des brevets EP-B-015  
35 801 ou EP-B-097 539. Le contrôle de la porosité peut être réalisé en particulier selon le procédé décrit dans le brevet EP-B-097 539 par coagulation en gouttes d'une suspension ou d'une dispersion aqueuse d'alumine ou d'une solution d'un sel basique d'aluminium se présentant sous forme d'une émulsion constituée d'une phase

organique, d'une phase aqueuse et d'un agent de surface ou d'un émulsionnant. Ladite phase organique peut en particulier être un hydrocarbure, l'agent surfactant ou émulsionnant est par exemple du Galoryl EM 10®.

5 Les billes d'alumine mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention ne doivent pas être issues d'un procédé de mise en forme de l'alumine par technologie tournante. On entend par technologie tournante tout appareil dans lequel l'agglomération s'effectue par mise en contact et rotation du produit à granuler sur lui-même. Comme appareil de ce type, on peut citer le drageoir tournant, le tambour tournant.

10 Selon un deuxième mode de l'invention, il peut également s'agir d'extrudés d'alumine. Ceux-ci sont généralement obtenus par malaxage puis extrusion d'une matière à base d'alumine, ladite matière pouvant être issue de la déshydratation rapide d'hydrargillite ou de la précipitation d'alumine boehmite ou pseudo-boehmite, et enfin calcination. Au cours du malaxage, l'alumine peut être mélangée à des additifs, tels que des porogènes. A titre d'exemple, les extrudés peuvent être préparés par le procédé de  
15 préparation décrit dans le brevet US 3.856.708.

D'une manière générale, on préfère utiliser de extrudés d'alumine plutôt que des billes issues d'une coagulation en gouttes.

20 De préférence, l'alumine utilisée dans le procédé selon l'invention présente un volume poreux total (VPT) d'au moins 0,25 ml/g, de préférence d'au moins 0,40 ml/g.

Ce volume poreux total (VPT) est mesuré de la façon suivante. On détermine la valeur de la densité de grain et de la densité absolue, les densités de grain ( $D_g$ ) et absolue ( $D_a$ ) étant respectivement mesurées par la méthode de picnométrie au mercure et à l'hélium. Et le VPT est ensuite donné par la formule :

25 
$$\frac{1}{D_g} - \frac{1}{D_a}$$

30 En général, on met en oeuvre des alumines de granulométrie d'au plus 5 mm, de préférence d'au plus 3,5 mm, encore plus avantageusement d'au plus 2,4 mm. La granulométrie correspond dans le cas d'une mise en forme par coagulation en gouttes au diamètre des billes et dans le cas d'extrudés au diamètre de leur section transversale.

De préférence, l'alumine présente une surface spécifique d'au moins 10 m<sup>2</sup>/g, de préférence d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g.

35 Cette surface spécifique est une surface mesurée par la méthode BET.

On entend par surface mesurée par la méthode BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à

partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

5 De manière préférentielle, le procédé selon l'invention met en oeuvre une alumine comprenant au moins un composé d'un élément choisi parmi les alcalins, les terres rares et les alcalino-terreux.

Ce composé peut être un oxyde, un hydroxyde, un sel ou un mélange de ceux-ci. On peut citer, à titre d'exemple, en plus des hydroxydes, les sulfates, nitrates, halogénures, acétates, formiates, carbonates et les sels d'acides carboxyliques.

10 On utilise de préférence les éléments choisis parmi le sodium, le potassium, le calcium et le lanthane.

Le taux d'alcalin, de terre rare et/ou d'alcalino-terreux est en général d'au moins 15 mmole pour 100 g d'alumine, de préférence d'au moins 30 mmole, encore plus préférentiellement compris entre 30 et 400 mmole, avantageusement compris entre 30 et 160 mmole.

Le dépôt de ce composé sur ou dans l'alumine peut être réalisé par toute méthode connue de l'homme du métier. Il peut être réalisé, par exemple, par imprégnation de l'alumine déjà préparée avec les éléments alcalins, de terres rares ou alcalino-terreux ou des précurseurs de ces éléments, ou par mélange des éléments alcalins, de terres rares ou alcalino-terreux ou des précurseurs avec l'alumine au cours de la mise en forme de ces matières. Ces éléments peuvent également être introduits dans l'alumine par coprécipitation de l'alumine et des éléments alcalins, de terres rares ou alcalino-terreux ou de leurs précurseurs.

25 Dans le cas d'un dépôt par imprégnation, celui-ci se fait de manière connue par mise en contact de l'alumine avec une solution, un sol ou un gel comprenant au moins un élément alcalin, de terres rares ou alcalino-terreux sous forme d'oxyde ou de sel ou d'un de leurs précurseurs.

L'opération est réalisée en général par trempage de l'alumine dans un volume déterminé de solution d'au moins un précurseur d'un élément alcalin, de terres rares ou alcalino-terreux. Par solution d'un précurseur d'un de ces éléments, on entend une solution d'un sel ou composé de l'élément, ou d'au moins un, des éléments alcalins, de terres rares ou alcalino-terreux, ces sels et composés étant thermiquement décomposables.

35 La concentration en sel de la solution est choisie en fonction de la quantité d'élément à déposer sur l'alumine.

Selon un mode préféré, ces éléments sont déposés par imprégnation à sec, c'est-à-dire que l'imprégnation est faite avec juste le volume de solution nécessaire à ladite imprégnation, sans excès.

L'alumine peut ensuite être soumise à une opération de séchage et éventuellement de calcination. Par exemple, elle peut être calcinée à une température située entre 150 et 1000 °C, de préférence entre 300 et 800 °C.

5 Lorsque le dépôt des éléments est réalisé au cours de la mise en forme, ces derniers ou leurs précurseurs sont mélangés à l'alumine avant sa mise en forme.

Le procédé de régénération selon l'invention convient particulièrement lorsque le produit de dégradation du dérivé de l'antraquinone est une tétrahydroantraquinone, un anthranone ou un époxyde d'une tétrahydroantraquinone.

10

Selon le procédé de l'invention, la solution de travail à régénérer est mise au contact de l'alumine à une température comprise entre environ 40 et 160 °C. Cette régénération peut être réalisée en continu si bien que cette étape peut faire partie intégrante du procédé continu de synthèse, par exemple en régénérant une partie de la solution de travail à chaque cycle de réduction/oxydation, puis en la réintroduisant au cycle suivant.

15

D'autres composés que ceux cités précédemment peuvent être utilisés pour la synthèse de l'eau oxygénée, et notamment :

20

- la 2-t-butylantraquinone, la 2-sec-amylantraquinone et leurs correspondants 5,6,7,8-tétrahydroantraquinones,
- les 2-alkyl-1,2,3,4-tétrahydroantraquinones,
- les 1-alkyl-1,2,3,4-tétrahydroantraquinones,
- les 1-alkyl-5,6,7,8-tétrahydroantraquinones,
- les 1-alkényl-5,6,7,8-tétrahydroantraquinones,
- 25 - la 2-méthyl-6-amylantraquinone,
- la 2-méthyl-7-amylantraquinone,
- la 2-t-amyltétrahydroantraquinone,
- la 2-sec-isoamyl-tétrahydroantraquinone.

30

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

**EXEMPLES**

5 Les échantillons d'alumine testés sont prétraités sous courant d'air d'azote à 300 °C durant 3 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité suite à leur stockage et afin de pouvoir comparer leur efficacité dans des conditions identiques.

10 On introduit 4 g d'alumine ainsi prétraités dans 25 g d'une solution de travail hydrogénée à 68 % (en volume) contenant 1,2 % (en poids) d'époxyde de tétrahydroéthylanthraquinone et maintenue à 72 °C. Après 3 heures d'agitation, une analyse de la solution est réalisée par chromatographie et le taux de conversion de l'époxyde est calculé.

Les résultats et autres données sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Alumine	Mise en forme	Granulométrie (mm)	Taux de Na <sub>2</sub> O en poids	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	VPT (ml/g)	Taux de conversion (%)
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

15 TT\* : technologie tournante  
 ME\* : malaxage/extrusion  
 CG\* : coagulation en gouttes

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de régénération d'une solution de travail pour la production d'eau oxygénée, ladite solution de travail contenant au moins un dérivé de l'antraquinone et au moins  
5 un produit de dégradation de ce dérivé, ce produit étant issu des réductions et oxydations successives de la solution de travail, dans lequel on met en contact la solution de travail avec de l'alumine, caractérisé en ce que ladite alumine est issue d'une mise en forme par coagulation en gouttes ou par extrusion.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alumine présente un volume poreux total d'au moins 0,25 ml/g, de préférence d'au moins 0,40 ml/g.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'alumine présente une granulométrie d'au plus 5 mm, de préférence d'au plus 3,5 mm.
- 15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alumine présente une surface spécifique d'au moins 10 m<sup>2</sup>/g, de préférence d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'alumine comprend au moins un composé d'un élément choisi parmi les alcalins, les terres rares et les alcalino-terreux.
6. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le taux d'alcalin, de  
25 terres rares et/ou d'alcalino-terreux est d'au moins 15 mmole pour 100 g d'alumine, de préférence d'au moins 30 mmole, encore plus préférentiellement compris entre 30 et 400 mmole, avantageusement entre 30 et 160 mmole.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce  
30 que le produit de dégradation du dérivé de l'antraquinone est une tétrahydroantraquinone, un anthranone ou un époxyde d'une tétrahydroantraquinone.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR 2 195 590 A (FMC CORP) * page 2, ligne 38 - page 3, ligne 7 * ---	1
A	GB 798 237 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * page 2, ligne 86 - page 3, ligne 21 * ---	1
A,D	FR 1 468 707 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER) * exemple 2 * ---	1
A	US 4 566 998 A (OCHOA VICTOR M ET AL) * revendications 1-5 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
1 Juillet 1997		Clement, J-P
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  -----  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)