



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 65608**

C Patentti myönnetty 11.06.1984

(45) Patent meddelat

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 01 B 15/023

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	782554
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.08.78
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	21.08.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	27.02.79
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.02.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.08.77

Ruotsi-Sverige(SE) 7709607-1

- (71) Elektrokemiska Aktiebolaget, S-445 01 Surte 1, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Bengt Gustaf Franzén, Torslanda, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Forssén & Salomaa Oy
(54) Vetyperoksidin valmistusmenetelmä - Förfarande för framställning av väteperoxid

Tämän keksinnön kohteena on vetyperoksidin valmistusmenetelmä, jossa liuottimeen liuotetut antrakinonit ja tetrahydroantrakinonit hydrataan, saadut hydraustuotteet hapetetaan, ja hapetuksessa muodostunut vetyperoksidi uutetaan vedellä.

Tunnetun antrakinonimenetelmän mukaan vetyperoksidia valmistettaessa hydrataan orgaaniseen liuottimeen liuotettu alkyylantrakinoni ja/tai tetrahydroantrakinoni ja tetrahydroaklyylantrakinoni vastaavien antrahydrokinonien katalyysaattorin läsnäollessa. Katalyysaattorin tultua poistetuksi hapetetaan antrahydrokinonit ilmalla tai happikaasulla, jolloin vetyperoksidia saadaan samanaikaisesti kuin alkuperäiset antrakinonit muodostuvat uudelleen. Vetyperoksidi uutetaan vedellä, jonka jälkeen ns. työliuos palautetaan hydrausvaiheeseen. Työliuos sisältää tavallisesti ainakin kahta liuotintyyppiä, joilla on erilaiset ominaisuudet. Toisen liuotintyyppin on voitava liuottaa suuri antrakinonipitoisuus. Tämä kyky liuottaa vastaava suuri antrahydrokinonipitoisuus sitävastoin ei useimmiten riitä. Benseenijohdannainen, jonka molekyylissä on 8-10 hiiliatomia, on osoittautunut olevan sopiva liuotin antrakinoneja ja tetrahydroantrakinoneja varten. Jotta antrahydrokinonien saostuminen ei tapahtuisi hydrausvaiheessa, käytetään lisäksi toista liuotintyyppiä, orgaanista nestettä, joka verraten helposti liuottaa antrahydrokinoneja ja tetrahydroantrakinoneja. Korkeammat alifaattiset, sekundääriset alko-

holit ovat osoittautuneet olevan riittävän hyviä liuottimia tähän tarkoitukseen. Esimerkkejä tällaisista sekundäärisistä alkoholeista ovat alkoholit, joissa on 7-9 hiiliatomia, kuten 4-heptanoli, 2-oktanoli, 2,6-dimetyyli-4-heptanoli.

Työliuokselle ja liuottimille asetetaan useita vaatimuksia, joista useita on esitetty esim. ruotsalaisessa patenttijulkaisussa 340 442. Tässä patenttijulkaisussa ei kuitenkaan mainita, että vetyperoksidin jakautumiskertoimella työliuokseen ja vesivaiheeseen nähden on oltava työliuoksen tuottavuuteen ja menetelmän varmuuteen nähden sopiva suuruus. Jakautumiskertoimella tarkoitetaan suhdetta painon grammaa vetyperoksidia vesivaiheen litraa kohti ja orgaanisen nestevaiheen vastaavan väkevyyden välillä tasapainossa. Työliuoksen tuottavuudella tarkoitetaan vetyperoksidipitoisuutta ilmaistuna grammoissa litraa kohti, jonka työliuos käytännössä korkeintaan voi sisältää hapetuksen jälkeen. Tämä pitoisuus riippuu työliuoksen kokonaiskoostumuksesta, kuten on esitetty esim. länsisaksalaisessa kuulutusjulkaisussa 1 112 051.

Suuri jakautumiskerroin työliuoksessa on edullinen uutettaessa. Se mahdollistaa sen, että vesiuute voi saada suuren vetyperoksidipitoisuuden. Liian suuri jakautumiskerroin annetun työliuoksen vetyperoksidipitoisuuden yhteydessä voi kuitenkin olla uskallettua, jos pienehkö määrä vesivaihetta syntyy työliuoksessa ennen uuttamista. Tällainen vesivaihe voi esimerkiksi muodostua vetyperoksidin hajotessa veteen ja happeen. Jakautumiskerroin kerrottuna määrällä grammaa vetyperoksidia työliuoksen litraa kohti ei saa huomattavasti ylittää 600. Tämä tarkoittaa sitä, että suurin mahdollinen vetyperoksidipitoisuus vesivaiheessa ei saa olla suurempi kuin noin 600 grammaa litraa kohti. Muussa tapauksessa on olemassa räjähtävän reaktion vaara vesivaiheen ja orgaanisen vaiheen välillä.

Benseenijohdannaisten, joita voidaan käyttää antrakinonin liuottimina jakautumiskerroin nousee arvoon 2000-3000. Alifaattisten sekundääristen alkoholien, joita käytetään antrahydrokinonien liuottimina, on kuitenkin huomattavasti pienempi. 2-oktanolin jakautumiskerroin on esimerkiksi 11.

Jotta antrakinoniväkevyys hapetetussa työliuoksessa olisi suuri, on tavallisesti noin 50 tilavuusprosenttia liuotinsisällöstä oltava aromaattisia hiilivetyjä. Jos loput on 2-oktanolia, tulee seoksen jakautumiskertoimeksi noin 30.

Tällaisessa työliuoksessa, jonka jakautumiskerroin on 30 on esimerkiksi koostumus muuten sellainen, että vetyperoksidipitoisuus hapetuksen jälkeen ei voi olla suurempi kuin 14 grammaa litraa kohti. Suurimmaksi mahdolliseksi vetyperoksidiväkevyydeksi vesiuutteessa tulee silloin 420 grammaa litraa kohti, joka on epätyytyttävä. Jos liuotin 2-oktanolii kokonaan korvataan 2,6-dimetyyli-4-heptanolilla tulee jakautumiskertoimeksi noin 50. Vetyperoksidipitoisuudeksi vesivaiheessa voi silloin tulla 700 grammaa litraa kohti, joka voi olla uskallettu.

Tämä keksintö tarkoittaa vetyperoksidin valmistusmenetelmää, jossa liuottimeen liuotetut antrakininonit ja tetrahydroantrakininonit hydrataan, saadut hydraustuotteet hapetetaan, ja hapetuksessa muodostunut vetyperoksidi uutetaan vedellä. Keksinnön mukainen menetelmä tunnetaan siitä, että ainakin kahta korkeampaa, sekundääristä, alifaattista alkoholia käytetään hydrauksessa muodostuneiden hydrokinonien liuottimina. Esimerkkejä sekundäärisistä, alifaattisista alkoholeista, joita voidaan keksinnön mukaan käyttää, ovat alkoholit, joissa on 7-9 hiiliatomia. Erikoisesti voidaan mainita 2-oktanolii ja 2,6-dimetyyli-4-heptanolii. Muuttamalla tällaisten alkoholien, joilla on erilainen jakautumiskerroin, keskinäistä tilavuussuhdetta, voidaan työliuoksen jakautumiskerroin hapetetussa työliuoksessa olevaan vetyperoksidipitoisuuteen nähden säätää sopivaan suuruuteen, ilman että pääasiallisesti antrakininonia- ja tetrahydroantrakininonia liuottavien liuottimien osuutta tarvitsee muuttaa.

Suuri jakautumiskerroin on edullinen uuttamiseen nähden. Sitä voidaan käyttää joko materiaalin tai energian säästämiseksi menetelmässä tai suuren vetyperoksidipitoisuuden saamiseksi vesiuutteessa. Viimeksi mainittu merkitsee myöskin materiaalin säästöä varastointitiloissa ja energian säästöä kuljetuksissa sekä mahdollisissa seuraavissa väkevöimisissä. Kuten aikaisemmin on mainittu, voi kuitenkin liian suureen jakautumiskertoimeen sisältyä vaaroja. Teollisissa menetelmissä voi jakautumiskerroin vaihdella esim. 30 ja 70 välillä, ja sopiva arvo voi esim. olla 45. Keksinnön mukainen työliuos voi tämän jakautumiskertoimen saamiseksi sisältää esim.

46-54 % aromaattista hiilivetyä

15-32 % ensimmäistä liuotinta, jonka muodostaa sekundäärinen alkoholi

39-14 % toista liuotinta, jonka muodostaa toinen sekundäärinen alkoholi

Antrakinonimenetelmässä käytetyille liuottimille asetetaan useita vaatimuksia, joista sopivan jakautumiskertoimen vaatimus on tärkeä mutta ei yksin ratkaiseva. Hydrattaessa ja hapetettaessa antrakinonit muodostavat verraten helposti sivutuotteita. Läsnäolevista tetrahydrokinoneista muodostuu epoksijedeja, jotka ovat täysin tehottomia reaktion ylläpitäjiksi vetyperoksidimenetelmässä. Tunnetaan tosin menetelmiä tehollisten tetrahydrokinonien jälleenmuodostamiseksi epoksijedeista, mutta tällaisiin menetelmiin liittyy apuainesten ja energian suurempi kulutus.

Työliuoksen keksinnön mukainen liuotinos voi esimerkiksi sisältää

- 52 % aromaattisia hiilivetyjä
- 30 % 2-oktanolia
- 18 % 2,6-dimetyyli-4-heptanolia

Sen jakautumiskerroin on 45. Jos hapetettu työliuos sisältää 12 grammaa vetyperoksidia litraa kohti, voi vesiuute sisältää vetyperoksidia korkeintaan 540 g litraa kohti, joka on varmuuteen nähden hyväksyttävä arvo ja edullinen materiaalin- ja energiankäyttöön nähden.

Noin 105 g tetrahydrokinoneja ja liuottimina aromaattisia hiilivetyjä, 2-oktanolia ja 2,6-dimetyyli-4-heptanolia tilavuussuhteissa 5:2:3 sisältävää työliuosta käytettiin 2100 tunnin aikana jatkuvassa vetyperoksidin valmistusmenetelmässä. Katalysaattorina hydrattaessa käytettiin hienojakoista raneynikkeliä. Mainittuna aikana hydrattiin, hapetettiin ja uutettiin työliuoksen kaikki osat noin 600 g. Koko koeaikana ei tapahtunut mitään erikoista epoksidiin kehittymistä eikä myöskään erottunut muulla tavalla sellaisia epäedullisia hapettumistuotteita työliuoksesta. Käyttöajan lopussa todettiin, että työliuos sisälsi 2 g epoksijedeja litraa kohti, joka on yllättävän pieni pitoisuus. Saksalaisessa kuulutusjulkaisussa 1 273 499 mainitaan arvoon 17-50 grammaa litraa kohti nousevat epoksidipitoisuudet.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vetyperoksidin valmistamiseksi antrakinonimenetelmän mukaan, jossa antrakinonien pääasiallisena liuottimena käytetään benseenihillivetyjä, t u n n e t t u siitä, että hydrauksessa muodostuneiden hydraustuotteiden liuottimina lisäksi sisältyy työliuokseen ainakin kaksi sekundääristä, alifaattista alkoholia, ja että kaikki työliuokseen sisältyvät liuottimet saate- taan sellaisiin suhteisiin, että työliuoksen jakautumiskerroin tulee suurem- maksi kuin 30 ja pienemmäksi kuin 50.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholit ovat alkoholeja, joissa on 7-9 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrauksessa muodostuneiden hydraustuotteiden liuottimena käytetään 2-okta- nolin ja 2,6-dimetyyli-4-heptanolin seosta.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av väteperoxid enligt antrakinonprocessen, varvid som huvudsakligt lösningsmedel för antrakinonerna användes bensenkol- väten, k ä n n e t e c k n a t av att som lösningsmedel för vid hydreringen bildade hydreringsprodukter ingår dessutom i arbetslösningen minst två högre, sekundära, alifatiska alkoholer och av att samtliga i arbetslösningen ingående lösningsmedel proportioneras så, att arbetslösningens fördelningskoefficient blir högre än 30 och lägre än 50.

2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkoholerna utgöres av alkoholer med 7-9 kolatomer.

3. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som lösnings- medel för vid hydreringen bildade hydreringsprodukter användes en blandning av 2-oktanol och 2,6-dimetyl-4-heptanol.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 228 949 (C 01 b 15/01).

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 197 853 (C 01 b 15/02).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 686 567 (1 (ii)). Norja-Norge(NO) 105 014 (C 01 b).

Ruotsi-Sverige(SE) 386 655 (C 01 B 15/025).