

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90 084

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

MKP
C01b 15/02

Int. Cl.².
C01B 15/02

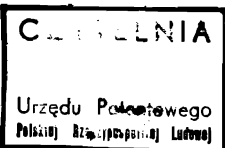
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.06.73 (P. 163452)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.08.74

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1978



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Ekaterina Yakovlevna Pneva, Ljudmila Pavlovna Seljutina, Ljudmila Epifanovna Makka-
vecva, Anatoly Efimovich Krokmaljuk, Ljudmila Yakovlevna Dmitrieva, Tatiana Petrovna Glazman, Jury Mikhail-
lovich Klinaev, Olga Arkadievna Kyjakk, Iraida Vladimirovna Kulchitskaya, Nikolai Georgievich Dunets, Tamara
Timofeevna Kovalskaya, Vladimir Ivanovich Shivarov, Agnia Andreevna Shkurkina, Alexandr Pavlovich Miklyaev,
Zinaida Alexandrovna Solovieva, Leningrad (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania nadtlenu wodoru

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nadtlenu wodoru, zwłaszcza sposób wytwarzania nad-
tlenu wodoru na drodze utleniania alkoholi drugorzędowych tlenem cząsteczkowym w fazie ciekłej.

Nadtlenek wodoru stosuje się powszechnie w przemyśle tekstylnym, celulozowo-papierniczym i w mydlar-
skim jako czynnik wybielający. W przemyśle chemicznym stosuje się nadtlenu wodoru jako czynnik utleniający
w celu wytworzenia związków nadtlenkowych, a także stosuje się go w innych dziedzinach.

Znane są różne przemysłowe sposoby wytwarzania nadtlenu wodoru. Obecnie najbardziej w praktyce
rozpowszechnionym sposobem wytwarzania nadtlenu wodoru jest tak zwany sposób antrachinonowy, polegają-
cy na stosowanej naprzemian redukcji i utlenianiu alkiloantrachinonu, rozpuszczonego w mieszaninie rozpuszczal-
ników. Sposób ten cechuje złożoność procesu technologicznego i oprzyrządowania aparatury, trudność automa-
tyzacji tego procesu, a także szereg innych wad.

Znany jest też sposób wytwarzania nadtlenu wodoru na drodze utleniania w fazie ciekłej alkoholi drugo-
rzędowych gazem, zawierającym tlen.

Według obecnego stanu techniki sposób utleniania alkoholi drugorzędowych tlenem powietrza lub miesza-
niną azotowo-tlenową, prowadzony metodą ciągłą w temperaturze 70–160°C i pod ciśnieniem 1–70 atmosfer,
z dodatkiem inicjatorów reakcji utleniania i stabilizatorów nadtlenu wodoru, realizuje się w układzie kilku stref
utleniania, połączonych kolejno w kierunku przepływu cieczy, w których utleniany alkohol, doprowadzony do
pierwszej strefy utleniania, przepływa z jednej strefy do kolejnej, spotykając się w każdej z nich ze świeżym
strumieniem powietrza lub mieszaniną azotowo-tlenową. W miarę przepływu utlenianego alkoholu ze strefy do
strefy stężenie nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej stopniowo wzrasta od 2,6–4,2% wagowych w strefie
pierwszej do 8–12% wagowych w strefie ostatniej. Doprowadzenie powietrza lub mieszaniny azotowo-tlenowej
do strefy utleniania prowadzi się przy tym równolegle, to znaczy powietrze wprowadza się do każdej strefy
niezależnym strumieniem i odpowiednio gaz poreakcyjny odprowadza się oddzielnie z każdej strefy poprzez
skraplane, oddzielane z gazu produkty organiczne zawierając je do odpowiednich stref.

Jak wynika z warunków utrzymywanych w znanym sposobie, tlen z powietrza w każdej odrębnej strefie
używa się, aż do osiągnięcia końcowego stężenia równego 7% objętościowych, a stężenie nadtlenu wodoru

w strefie ostatniej w kierunku przepływu cieczy wynosi 10–12% wagowych. Z obliczenia wydajności nadtlenu wodoru wynika, że nie przekracza ona, w przeliczeniu na zużyciu alkoholu, 81% wydajności teoretycznej.

W sposobie utleniania alkoholi obok procesu tworzenia się nadtlenu wodoru zachodzi proces tworzenia się ketonu oraz przebiega z dużą szybkością reakcja uboczna utleniania ketonu do kwasów. W wyniku tego procesu w mieszaninie reakcyjnej nagromadza się do 0,5% wagowych kwasów. Podwyższona zawartość kwasów w mieszaninie reakcyjnej ma niekorzystne znaczenie podczas wyodrębniania i oczyszczania nadtlenu wodoru, zwiększając koszty produkcji, komplikując proces technologiczny i oprzyrządowanie aparatury.

W innych przypadkach, gdy utlenianie alkoholu zwłaszcza izopropylowego, prowadzi się w bardziej łagodnych warunkach, mianowicie stosując obniżoną temperaturę, a zatem utlenianie zachodzi z niewielką szybkością, uzyskuje się niskie stężenie nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej. W przypadku, gdy jako czynnik utleniający stosuje się tlen, a nie powietrze, wydajności uzyskiwanego nadtlenu wodoru są wyższe, niż osiągnąć znanyymi sposobami, lecz wówczas sposób ten jest nieopłacalny, a niebezpieczne warunki pracy są nie do przyjęcia w wielkoprzemysłowej skali produkcyjnej.

W celu intensyfikacji sposobu utleniania alkoholi zaleca się dodawanie związków typu nadtlenuków lub jonów metali ciężkich, takich jak żelazo, mangan, lub też kobalt, lub też naświetlanie alkoholu promieniami ultrafioletowymi w obecności dwutlenku tytanu.

Wspomniane warunki prowadzenia procesu utleniania alkoholi odnośnie sposobu i kolejności dodawania wyjściowych składników (alkoholu i gazu utleniającego), intensywności zużycia tlenu z powietrza oraz sposobów intensyfikacji reakcji przez wprowadzenie katalitycznych dodatków jonów metali lub stosowania naświetlania nie są optymalnymi. Warunki te nie umożliwiają uzyskania najlepszych parametrów procesu, a zwłaszcza wysokiej szybkości przebiegu reakcji tworzenia nadtlenu wodoru i wysokiego jego stężenia w mieszaninie reakcyjnej, przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej, prawie ilościowej wydajności produktu i niskiej kwasowości otrzymanej mieszaniny reakcyjnej. Zasadniczą przyczyną obniżenia wskaźników sposobu utleniania jest niewystarczająca szybkość dopływu tlenu do strefy reakcyjnej oraz niezgodność tej szybkości z szybkością przebiegającego procesu. Niezgodność ta pojawia się wówczas, gdy zachodzi wysokie wyczerpywanie tlenu z gazu utleniającego, przy jednoczesnym nagromadzaniu się w mieszaninie reakcyjnej stosunkowo dużych ilości (5–12% wagowych) nadtlenu wodoru. Ponieważ nadtlenek wodoru zwłaszcza przy stężeniu 5–12% wagowych, przejawia silne działanie inicjujące proces utleniania alkoholu, to już w drugiej i w dalszych strefach utleniania reakcja nabiera takiego przyspieszenia, które nie może być zabezpieczone w tlen wskutek zmniejszania szybkości przenikania masy w miarę zużywania tlenu z gazu utleniającego. Dlatego też przy wysokim wyczerpywaniu tlenu, na przykład do 70% objętościowych, w procesie przebiegającym w drugiej i dalszych strefach pojawia się tak zwany głód tlenu. Z tej przyczyny reakcja tworzenia się nadtlenu wodoru ulega zahamowaniu i nawet zatrzymaniu całkowitemu, a w zamian za to zachodzi proces, wymagający mniejszej ilości tlenu, to jest proces tworzenia się z alkoholu ketonu i wody. Jednocześnie z tym procesem nadtlenek wodoru, znajdujący się w mieszaninie reakcyjnej, z powodu niedostatecznej ilości tlenu zaczyna utleniać aceton do kwasów lub sadzy. W ten sposób powstają warunki obniżające wydajność nadtlenu wodoru oraz szybkość jego tworzenia i sprzyjające ubocznym reakcjom tworzenia się acetonu, kwasów i sadzy.

W znanych sposobach podano metody rozdzielania mieszanin reakcyjnych i wyodrębniania głównych produktów, to znaczy nadtlenu wodoru, ketonu i nieprzereagowanego alkoholu, jednakże brak jest rozwiązania problemu usuwania kwasów. W literaturze fachowej stwierdza się fakt nagromadzenia kwasów w mieszaninach reakcyjnych, otrzymywanych przy utlenianiu alkoholu oraz wskazuje się, że mogą one być odpędzane z roztworu nadtlenu wodoru przy zastosowaniu pary i przeprowadzone w kondensat. Tego rodzaju rozwiązanie problemu usuwania kwasów, nie jest wystarczające, ponieważ zawartość kwasu w kondensacie dochodzi do 1%, co przekracza dopuszczalne normy sanitarne i dlatego też nie można kondensatu traktować jako ścieku i kierować go bezpośrednio do zbiorników wodnych lub do oczyszczania biologicznego. Z tego powodu oczyszczanie otrzymywanego roztworu nadtlenu wodoru z kwasu i utylizacja tego kwasu stanowi nie rozwiązany problem.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie omówionych niedogodności. W tym celu należało opracować nowy sposób utleniania alkoholi drugorzędowych gazem, zawierającym tlen, które pozwoliłoby na zwiększenie wydajności produktu, na zmniejszenia tworzenia się produktów ubocznych i na zapewnienie bezpieczeństwa prowadzenia procesu.

Sposób wytwarzania nadtlenu wodoru na drodze utleniania drugorzędowych alkoholi tlenem z powietrza lub gazem zawierającym tlen w temperaturze 70–160°C i pod ciśnieniem 1–70 atmosfer w obecności stabilizatorów nadtlenu wodoru i inicjatorów reakcji utleniania, przeprowadzony w kilku, co najmniej w dwóch, kolejno umieszczonych strefach utleniania, z następnym wydzieleniem nadtlenu wodoru za pomocą rektyfikacji oraz oczyszczeniem go świeżą parą, polega według wynalazku na tym, że gaz utleniający, taki jak powietrze lub

mieszanina azotowotlenowa, przepuszcza się przez strefy utleniania tak, aby ten gaz, doprowadzony do pierwszej strefy, przechodził kolejno przez pozostałe strefy, spotykając się z wprowadzonym w celu utlenienia alkoholem drugorzędowym, oraz aby stosunek stężenia tlenu w gazie uchodzącym z każdej oddzielnej strefy (KO_2), do stężenia nadtlenu wodoru (KH_2O_2) wynosił nie mniej niż 1,3.

Określony powyżej stosunek stężenia tlenu (KO_2) do stężenia nadtlenu wodoru (KH_2O_2) oznacza, że stężeniu tlenu uchodzącego z każdej strefy, powinno odpowiadać określone stężenie nadtlenu wodoru w danej strefie. Na przykład jeśli stężenie tlenu w gazie, uchodzącym ze strefy utleniania wynosi 13–15,6% objętościowych, to stężenie nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej tej strefy, powinno wynosić 10–12% wagowych, co odpowiada powyżej podanemu stosunkowi równemu 1,3. Wartość tę otrzymuje się z podzielenia wartości liczbowej stężenia tlenu (KO_2) przez wartość liczbową stężenia nadtlenu wodoru (KH_2O_2). Stężenie nadtlenu wodoru i stężenie tlenu w każdej ze stref może być różne, jednakże stałe; przy czym stężenie nadtlenu wodoru zmniejsza się w strefach w kierunku przepływu gazu utleniającego. Na przykład, jeśli w układzie utleniania, składającym się z 5 stref, w strefie pierwszej, według kierunku przepływu gazu, stężenie nadtlenu wodoru wynosi 10–12% wagowych, to w strefie piątej stężenie nadtlenu wodoru będzie wynosić 1–2% wagowych. Przy zachowaniu określonego powyżej stosunku, a mianowicie nie mniej niż 1,3, w procesie utleniania alkoholi drugorzędowych osiąga się wydajność nadtlenu wodoru, bliską teoretycznej. Oprócz tego zmniejsza się szybkość tworzenia kwasu, ubocznego produktu.

Aby zachować określony stosunek, postępuje się przy doprowadzeniu wyjściowego alkoholu, w taki sposób, aby 50–80% objętościowych całej ilości alkoholu drugorzędowego doprowadzanego celem utleniania, przechodziło do strefy ostatniej według kierunku przepływu gazu utleniającego, a pozostała ilość alkoholu rozdzielałaby się na inne strefy, a korzystnie aby przechodziła do strefy pierwszej i drugiej licząc według kierunku przepływu gazu.

Tego rodzaju rozmieszczenie alkoholu w strefach pozwala na zachowanie w nich określonej konwersji alkoholu w nadtlenek wodoru i stężenia nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej.

Część, doprowadzonego celem utleniania, alkoholu drugorzędowego może być zastąpiona kondensatem, stanowiącym skondensowane pary alkoholu, ketonu i wody, uniesione przez gaz, uchodzący ze stref utleniania. Ilość doprowadzonego kondensatu może stanowić do 50% całkowitej ilości alkoholu drugorzędowego, doprowadzonego celem utleniania. Doprowadzenie kondensatu do stref można prowadzić różnymi sposobami, lecz najkorzystniej jest doprowadzić do dwóch pierwszych stref licząc według kierunku przepływu gazu.

W ten sposób zwraca się do procesu utleniania te składniki, które zostały uniesione przez gaz.

W wyniku stosowania wyżej omówionego sposobu doprowadzania alkoholu i kondensatu osiąga się prowadzenie procesu utleniania w pożądanym kierunku.

Reakcja utleniania alkoholi drugorzędowych, zachodząca w tym procesie, jest reakcją rodnikowo-łańcuchową, dlatego też właściwą jej jest zdolność samoprzyspieszania, samodzielnego zwiększania konwersji alkoholu i nagromadzania ponad normę dopuszczalną związków typu nadtlenuków. Intensywność rozwinięcia reakcji czyli konwersję alkoholu, można łatwiej i wygodniej podtrzymywać przez rozcieńczenie alkoholem mieszaniny reakcyjnej, co jest spełniane przez doprowadzanie odpowiedniej ilości alkoholu i kondensatu do oddzielnych stref. W wyniku tak przyjętego zasilania stref utleniania, stężenie aktywnych centrów i wolnych rodników mieszaniny reakcyjnej pozostaje stałe, co pozwala w następstwie na utrzymanie określonego, stałego stopnia konwersji alkoholu utlenianego, a zatem i stężenia nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej. Stałe stężenie nadtlenu wodoru w każdej oddzielnej strefie, jak wspomniano powyżej, jest jednym z ważnych warunków pozwalających na utrzymanie określonej wartości stosunku. Jeśli w jednej ze stref utleniania zostanie zachwiany określony stosunek, czyli jeśli jego wartość będzie mniejsza niż 1,3, wówczas do tej strefy konieczne jest wprowadzenie takiej ilości alkoholu lub kondensatu, która doprowadziłaby ustalony stosunek do pożądanej wartości. Korzystne jest utrzymywanie wartości tego stosunku w zakresie 1,5–7. W takim przypadku wydajność nadtlenu wodoru osiąga 98,5 a nagromadzenie kwasu, produktu ubocznego obniża się do 0,2% wagowych.

Celem intensyfikacji procesu utleniania, do wyjściowego alkoholu drugorzędowego wprowadza się inicjator, który według wynalazku stanowi eter, odpowiadający budową i liczbą atomów węgla alkoholowi utlenianemu. Jako inicjatory stosuje się eter izopropylowy w przypadku utleniania alkoholu izopropylowego, eter dwucykloheksylowy, w przypadku utleniania cykloheksanonu i inne.

Dodatek eteru w ilości 1–4% ciężaru alkoholu, przyspiesza rozwinięcie reakcji utleniania 1,2–1,5-krotnie w porównaniu z procesem, prowadzonym bez tego dodatku. Działanie eteru oparte jest na stosunkowo łatwej zdolności jego utleniania się tlenem cząsteczkowym, z następującym potem rozpadem tworzących się hydronadtlenków na wolne rodniki, inicjujące łańcuchy reakcyjne. Inicjowanie procesu utleniania alkoholi przy pomocy eterów ma szereg zalet.

W przeciwieństwie do inicjowania, zgodnie ze znanym sposobem, przy inicjowaniu eterami, wydajność nadtlenu wodoru jest wysoka, przy jednoczesnym zachowaniu dużej szybkości procesu. Przy zastosowaniu opisanych eterów otrzymuje się te same produkty końcowe, co przy utlenianiu danego alkoholu, czyli nadtlenek wodoru i keton, wobec czego mieszanina reakcyjna nie jest zanieczyszczona substancjami ubocznymi. Etery według wynalazku są dostępne i tanie.

W procesie wytwarzania nadtlenu wodoru przez utlenianie alkoholi drugorzędowych, dużą rolę ma znalezienie sposobu usunięcia z mieszaniny reakcyjnej produktu ubocznego, kwasu organicznego i jego utylizacja.

Sposób usuwania kwasów organicznych i następująca ich utylizacja według wynalazku polega na tym, że parę mieszaniny wody i kwasu otrzymaną przy wydzielaniu nadtlenu wodoru z mieszaniny reakcyjnej i oczyszczaniu go parą, podaje się zetknięciu z roztworem soli usuwanego kwasu przy pH roztworu wyższym od 7. Temperaturę roztworu podczas tej operacji utrzymuje się powyżej temperatury wrzenia wody. Utrzymanie niezbędnej wartości pH zapewnia się przez ciągłe doprowadzanie do roztworu, zasady i/lub innych związków, zdolnych do reakcji z usuwanym kwasem.

Podczas zetknięcia zachodzi związanie kwasu, znajdującego się w parach, w odpowiednią sól, a następnie jej strącanie. Sól ta po oddzieleniu od roztworu macierzystego może być stosowana jako produkt handlowy. Roztwór macierzysty zwraca ponownie do procesu wytrącania soli kwasu, uprzednio doprowadzając jego pH do niezbędnej wartości, przewyższającej 7. Pary wody, uwolnione od kwasu, można stosować jako niskotemperaturową parę ogrzewczą lub po kondensacji, jako kondensat dla potrzeb procesu utleniania. Jako alkohole drugorzędowe korzystnie stosuje się według wynalazku, następujące alkohole: alkohol izopropylowy, drugorzędowy alkohol butylowy, alkohol cykloheksylowy i inne alkohole drugorzędowe.

Jako stabilizatory nadtlenu wodoru stosuje się kwas fosforowy i jego sole, cynian sodowy i inne.

Sposób wytwarzania nadtlenu wodoru realizuje się praktycznie np. tak jak podano niżej.

Proces utleniania alkoholu prowadzi się w reaktorze, podzielonym na szereg sekcji, umieszczonych jedna nad drugą, a każda z nich pełni rolę strefy utleniania. Gaz utleniający, na przykład powietrze, doprowadza się metodą ciągłą z szybkością od 100 do 500 m³/m²h, do dolnej sekcji, a wyjściowy alkohol drugorzędowy, zawierający fosforan sodowy w ilości 150–170 mg/l i inicjator - eter izopropylowy w ilości od 0,1 do 4% wagowych, doprowadza się metodą ciągłą do górnej sekcji z szybkością od 0,1 do 0,5 h⁻¹. Jednocześnie z doprowadzeniem alkoholu do górnej sekcji inne sekcje zasila się alkoholem lub kondensatem, tworzącym się przy chłodzeniu gazu wylotowego. Reaktor jest zaopatrzony w płaszczyznię celem umożliwienia ogrzewania przy pomocy pary oraz utrzymywania temperatury w sekcjach w zakresie 70°C–160°C, korzystnie od 112°C–135°C. Proces utleniania przebiega pod ciśnieniem 1–70 atmosfer, korzystnie 10–30 atmosfer. Powietrze, doprowadzane do dolnej sekcji, pierwszej, licząc według kierunku przepływu gazu, przechodzi kolejno przez następujące sekcje, spotykając się ze strumieniem alkoholu, który z górnej sekcji kolejno ścieka do sekcji niżej położonych. Zachodzi przy tym utlenianie alkoholu, z utworzeniem nadtlenu wodoru, ketonu i kwasów. Utlenianie prowadzi się tak, aby stosunek stężenia tlenu, uchodzącego z każdej sekcji K₂O₂ do stężenia nadtlenu wodoru, tworzącego się w danej sekcji, nie był mniejszy niż 1,3.

Gaz uchodzący z górnej sekcji, zawiera pary acetonu, alkoholu izopropylowego i wody. Celem uniknięcia strat wymienionych składników, gaz ochładza się a kondensat w celu utleniania zwraca się do procesu.

Z pierwszej sekcji, według kierunku przepływu gazu, mieszaninę reakcyjną, zawierającą nadtlenek wodoru, keton, nieprzereagowany alkohol drugorzędowy i kwas, kieruje się do procesu rektyfikacji celem rozdzielenia. W wyniku tego, w destylacie otrzymuje się keton i alkohol, a w zbiorniku kolumny rektyfikacyjnej otrzymuje się wodny roztwór nadtlenu wodoru, zawierający nieznaczne ilości kwasu. Roztwór ten poddaje się obróbce świeżą parą, przy pomocy której usuwa się z niego kwas. Pary, zawierające kwas, przepuszcza się przez wodny roztwór soli usuwanego kwasu, przy pH roztworu wyższym od 7 i w temperaturze wyższej, niż temperatura wrzenia wody. Kwas, w wyniku tej operacji, przekształca się w sól i strąca, osad oddziela się przez odsączenie. Oddzielona sól kwasu może być stosowana jako produkt handlowy.

Zgodnie z powyższym przytoczonym opisem, należy stwierdzić, że sposób według wynalazku pozwala na zwiększenie wydajności nadtlenu wodoru o 15–25% w porównaniu ze znanymi sposobami, na dwukrotne zmniejszenie ilości kwasu jako produktu ubocznego w porównaniu ze znanym sposobem, na zwiększenie szybkości procesu przez dodanie jako nowego inicjatora eteru, odpowiadającego strukturą i liczbą atomów węgla alkoholowi utlenianemu. Oprócz tego sposób według wynalazku pozwala na prowadzenie oczyszczania ścieków przez wydzielenie z nich produktu ubocznego – kwasu, którego sól może być stosowana jako produkt handlowy.

Podane przykłady objaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Proces utleniania prowadzi się na opisanej wyżej drodze postępowania.

Utlenianie alkoholu izopropylowego prowadzi się w trzech sekcjach, umieszczonych jedna nad drugą. Alkohol, zawierający 160 mg/l dwuzasadowego fosforanu sodowego, doprowadza się metodą ciągłą do górnej sekcji z szybkością 25 l/h, a do dwóch dolnych sekcji kondensat z szybkością 12–13 l/h do każdej. Szybkość doprowadzania powietrza wynosi 133 m³/h na 1 m² przekroju aparatu, ciśnienie 10 atmosfer, a temperaturę w sekcjach utrzymuje się w granicach 115°C – 127°C. Stężenie tlenu przy wylocie z każdej sekcji KO₂ i stężenie nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej KH₂O₂, jak również ich stosunek, przytoczono w tablicy I.

Tablica I

Nr sekcji	KO ₂ w % objęt.	KH ₂ O ₂ w % wag.	$\frac{KO_2}{KH_2O_2}$
I	17,7	10,4	1,7
II	14,2	6,0	2,4
III	10,2	4,0	2,6

Wydajność nadtlenu wodoru wynosi 97% wydajności teoretycznej, a stężenie kwasu octowego 0,19% wagowych. Po rozdzielaniu mieszaniny reakcyjnej przez rektyfikację wodny roztwór nadtlenu wodoru poddaje się oczyszczaniu z kwasu przy pomocy świeżej pary. Wylotowe pary wodne zawierające 0,54% wagowych kwasu octowego, kontaktuje się w neutralizatorze z wodnym roztworem octanu sodowego w temperaturze 60°C i pod końcowym ciśnieniem 150 mm słupa rtęci, wodny roztwór alkalizuje się w sposób ciągły sodą żrącą do pH = 12. Na skutek takiego postępowania pary wylotowe nie zawierają kwasu, a uzyskiwany osad zawiera czysty, krystaliczny octan sodowy, który odsącza się, a roztwór macierzysty w sposób ciągły zawraca się do aparatu celem neutralizacji.

Przykład II. Utlenianie alkoholu izopropylowego prowadzi się tak samo, jak w przykładzie I z tym, że do alkoholu wyjściowego dodaje się inicjator, to jest eter izopropylowy w ilości ~ 2% wagowych. W obecności eteru izopropylowego szybkość przebiegu procesu zwiększa się o 1,5 raza, a wydajność nadtlenu wodoru jest taka sama, jak podano w przykładzie I.

Przykład III. Proces utleniania przeprowadza się tak, jak w przykładzie I, z tym, że zamiast alkoholu izopropylowego, stosuje się drugorzędowy alkohol butylowy. Stężenie kwasu w gazie wylotowym i stężenie nadtlenu wodoru, jak również ich stosunki, przytoczono w tablicy II.

Tablica II

Nr sekcji	KO ₂ w % objęt.	KH ₂ O ₂ w % objęt.	$\frac{KO_2}{KH_2O_2}$
I	17,6	9,8	1,8
II	14,9	7,1	2,1
III	10,3	5,8	1,8

W procesie utleniania wydajność nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej wynosi ~ 95%, a stężenie kwasu, w przeliczeniu na kwas propionowy wynosi ~ 0,22%.

Po rozdzielaniu mieszaniny reakcyjnej, wodny roztwór nadtlenu wodoru oczyszcza się z kwasu, świeżą parą wodną. Pary zawierające ~ 0,7% kwasu propionowego, kontaktuje się z roztworem propionianu sodowego o pH = 9. W ten sposób oczyszcza się całkowicie pary wylotowe z kwasu, a jako osad otrzymuje się propionian sodowy, który odsącza się, suszy i stosuje jako produkt handlowy, roztwór macierzysty zawraca się do neutralizatora.

Przykład IV. Proces utleniania alkoholu izopropylowego prowadzi się w pięciu sekcjach, umieszczonych jedna nad drugą. Szybkość doprowadzania powietrza wynosi 250 m³/h na 1 m² przekroju aparatu, ciśnienie 10 atmosfer; temperaturę w sekcjach utrzymuje się od 115°C w pierwszej, według przepływu gazu, sekcji i do 135°C w górnej, piątej sekcji. Główny strumień alkoholu izopropylowego z dodatkiem dwuzasadowego fosforanu sodowego w ilości 160 mg/l, jako stabilizatora, doprowadza się do górnej, piątej sekcji z szybkością równą ~ 50 l/h, a kondensat doprowadza się do dwóch niższych, pierwszej i drugiej sekcji, z jednakową szybkością ~ 35 l/h. Oprócz tego, do trzeciej sekcji podaje się alkohol w ilości ~ 15 l/h.

Stężenie tlenu, uchodzącego z każdej sekcji, stężenie nadtlenu wodoru i ich stosunek przytoczono w tablicy III.

Tablica III

Nr sekcji	KO ₂ w % objęt.	KH ₂ O ₂ w % objęt.	$\frac{KO_2}{KH_2O_2}$
I	18,1	12,5	1,44
II	15,8	10,1	1,56
III	13,3	8,3	1,60
IV	10,4	5,4	1,93
V	8,4	3,0	2,80

W procesie utleniania wydajność nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej wynosi 98,5%, a stężenie kwasu octowego ~ 0,21% wagowych.

Po rozdzieleniu mieszaniny reakcyjnej przez rektyfikację i oczyszczeniu wodnego roztworu nadtlenu wodoru z kwasu octowego, pary wodne, zawierające ~ 0,6% wymienionego kwasu, kieruje się do neutralizatora, wypełnionego roztworem octanu amonowego, do którego doprowadza się amoniak w celu utrzymania pH roztworu na wysokości 7,8. Dla końcowego ciśnienia 150 mm słupa rtęci, temperaturę utrzymuje się równą ~ 50°C. Para wylotowa nie zawiera kwasu octowego, a otrzymany osad octanu amonowego, po odsączeniu i wysuszeniu wykorzystuje się jako produkt handlowy, przy czym roztwór macierzysty zawraca się do neutralizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nadtlenu wodoru na drodze utleniania drugorzędowych alkoholi tlenem z powietrza lub mieszaniną azotowo-tlenową, w temperaturze 70-160°C i pod ciśnieniem 1-70 atmosfer, w obecności stabilizatorów nadtlenu wodoru, przeprowadzany w umieszczonych kolejno strefach utleniania, z następnym wydzieleniem nadtlenu wodoru za pomocą rektyfikacji oraz oczyszczaniem go świeżą parą, z n a m i e n n y t y m, że gaz utleniający, taki jak powietrze lub mieszanina azotowo-tlenowa, przepuszcza się przez strefy utleniania tak, aby ten gaz, doprowadzony do pierwszej strefy, przechodził kolejno przez pozostałe strefy, spotykając się z wprowadzonym w celu utlenienia alkoholem drugorzędowym, oraz aby stosunek stężenia tlenu w gazie, uchodzącym z każdej oddzielnej strefy, do stężenia tworzącego się w niej nadtlenu wodoru wynosił co najmniej 1,3.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że utlenianie prowadzi się utrzymując wartości stosunku stężenia tlenu w gazie KO₂ do stężenia nadtlenu wodoru KH₂O₂ równą 1,5-7.

3. Sposób według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że w celu utrzymania wskazanej wartości stosunku stężenia tlenu w gazie i stężenia nadtlenu wodoru w mieszaninie reakcyjnej, wprowadzanie wyjściowego alkoholu drugorzędowego do stref reakcyjnych prowadzi się tak, że co najmniej połowę jego ilości wprowadza się do strefy ostatniej według kierunku przepływu gazu utleniającego, a pozostałą ilość alkoholu rozdziela się do pozostałych stref.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do zasilania odrębnych stref stosuje się zamiast alkoholu kondensat, wydzielony z gazów wylotowych na drodze kondensacji.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w celu intensyfikacji reakcji utleniania do wyjściowego II-rzędowego alkoholu wprowadza się eter odpowiadający budową i liczbą atomów węgla alkoholowi wyjściowemu.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako eter stosuje się eter izopropylowy, eter izobutyłowy, eter dwucykloheksylowy.

7. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że dodaje się 0,1-4% wagowych eteru.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w celu usunięcia kwasu, świeżą parą, otrzymaną podczas oczyszczania nadtlenu wodoru, doprowadza się do zetknięcia z wodnym roztworem soli usuwanego kwasu o wartości pH roztworu większej od 7, w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia wody, przy czym kwas w postaci soli strąca się, a osad oddziela się.