



Patent dodatkowy
do patentu nr 76737

Zgłoszono: 19.05.1972 (P. 155487)

Pierwszeństwo: 21.05.1971 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1976

MKP C01b 15/02

Int. Cl.² C01B 15/02

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
PRL

Twórcy wynalazku: Gerhard Käbisch, Rudolf Träbe

Uprawniony z patentu: Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania roztworów nadtlenu wodoru

1

Wynalazek dotyczy ulepszenia sposobu wytwarzania metodą antrachinonową roztworów nadtlenu wodoru o stężeniu nadtlenu wodoru powyżej 50% i o zawartości węgla poniżej 300 mg C/l, przez zateżnianie surowego produktu ekstrakcji za pomocą odpędzania wody, opisanego w patencie nr 76737.

Według sposobu opisanego w powyższym patencie głównym zwiększa się zawartość H_2O_2 w wodnych surowych produktach ekstrakcji H_2O_2 , uzyskanych w operacji ekstrakcji w cyklicznym procesie antrachinonowym, za pomocą zastosowania etapu odpędzania wody, który zużywa stosunkowo mało energii. Według tego sposobu uzyskuje się stężenie H_2O_2 w granicach 65—80%.

Stosując ten znany sposób, jeżeli prowadzi się zateżnianie przez odpędzanie wody do wyższych niż 80% stężeń H_2O_2 , można dojść do wyższych niż wyżej podano zanieczyszczeń węglem czyli wyżej niż 300 mg C/l. Wiadomo jednak, że w miarę wzrastania zawartości węgla, oraz temperatury, jest coraz trudniej otrzymać stężone roztwory H_2O_2 , w związku z tym według patentu głównego uzyskane stężenie nie może w skali technicznej dowolnie wzrastać. Związkiem ze względu na zasady bezpieczeństwa technicznego stężenie H_2O_2 w operacji odparowywania w żadnym wypadku nie powinno przekroczyć 90%.

Koncentraty o większym stężeniu niż 90% H_2O_2 można wytwarzać przez znaną już dawno operację

2

wymrażania (Schumb, Satterfield, Wentworth, Hydrogen Peroxide, New York—London 1955, s. 210/216).

W procesie zateżniania przez wymrażanie polepsza się jednocześnie stopień czystości nadtlenu wodoru. Obserwacja ta nie jest właściwie nowa, ponieważ operacja wymrażania według znanego wykresu (H_2O/H_2O_2) krzywych topnienia i krzepnięcia oznacza praktycznie przekrystalizowanie, co w oczywisty sposób związane jest z pewnym efektem oczyszczania.

Chociaż zateżnianie H_2O_2 przez wymrażanie jest znane od dawna, tylko bardzo małą część ogólnej produkcji nadtlenu wodoru otrzymuje się w postaci produktu powyżej 90-procentowego.

Powodem tego jest fakt, że do wytwarzania koncentratów H_2O_2 o zawartości powyżej 90% stosuje się zawsze destylaty H_2O_2 jako produkt wyjściowy. Jeżeli ma się uzyskać powyżej 90% produkt o wysokiej czystości, stosuje się często nawet dwukrotnie całkowicie przedestylowany nadtlenek wodoru jako produkt wyjściowy do operacji wymrażania. Pojęcie produkt o wysokiej czystości oznacza produkt handlowy, który odpowiada używanej w USA jakości „Food grade-Quality” (do produktów żywnościowych) (w odniesieniu do stężenia 30 procentowego zawartość węgla powinna wtedy wynosić np. poniżej 20 mg C/l). Jest więc zrozumiałe, że nie operacja wymrażania jako taka stoi na przeszkodzie w uzyskiwaniu w szerokim

zakresie nadtlenu wodoru o stężeniu powyżej 90%, lecz trudności związane z wytwarzaniem potrzebnego do tej operacji substratu. Jeżeli usunęłoby się tę przeszkodę, uzyskaloby się wiele możliwości zastosowań produktu o stężeniu powyżej 90%, co byłoby również korzystne z uwagi na transport.

Stwierdzono, że koncentraty po procesie odparowywania, które uzyskuje się według patentu głównego, można użyć do prostego i bezpiecznego wytwarzania nadtlenu wodoru o stężeniu 90%, jeżeli surowy produkt ekstrakcji uzyskany według patentu głównego najpierw zateża się do ponad 80% przez odpędzanie wody, a następnie uzyskany produkt o stężeniu ponad 80% doprowadza się za pomocą operacji wymrażania do stężenia ponad 90%, korzystnie do ponad 95%.

Niespodziewanie otrzymuje się wtedy podczas operacji wymrażania produkty, które posiadają jakość „Food-grade Quality”. Rezultat taki jest zaskakujący dla fachowca, gdyż jak dotychczas wysoki stopień czystości mógł być uzyskany tylko przy zastosowaniu surowca o wysokiej czystości, czyli dwukrotnie destylowanego.

Sposób według wynalazku polega więc na tym, że najpierw uzyskuje się surowy produkt ekstrakcji H_2O_2 o możliwie wysokim stężeniu, jak w procesie zamkniętym w metodzie antrachinonowej, o stężeniu powyżej 80%, korzystnie w zakresie 83–90% wagowych, następnie zateża go przez odparowanie wody, wymagające małego poboru energii i zateżony koncentrat dzieli na dwie frakcje w wymrażalniku.

Frakcja produktu 2 zawiera H_2O_2 o wysokiej czystości w stężeniu powyżej 90%, korzystnie powyżej 95% i o jakości „Food-grade Quality”. Frakcja ługu macierzystego M zawiera zanieczyszczenia pochodzące z produktu wyjściowego prawie całkowicie rozpuszczone i powinna posiadać stężenie H_2O_2 poniżej 80%, korzystnie w zakresie 65–75%, ług macierzysty o obniżonej zawartości H_2O_2 można wprost dalej stosować w procesach, które nie stawiają wysokich wymagań co do czystości produktu. Korzystną formą realizowania sposobu według wynalazku jest jednak najpierw obniżenie stopnia zanieczyszczenia ługu macierzystego w odpowiedni, znany sposób, a następnie zawrócenie znowu do operacji odparowywania. Korzyści tego obniżenia zanieczyszczeń sposobem według wynalazku wynikają z następujących rozważań:

Operacja wymrażania jest wtedy ekonomicznie szczególnie opłacalna, jeżeli ilość frakcji ługu macierzystego jest mała w stosunku do frakcji nadtlenu wodoru o wysokiej czystości (patrz przykład II). Wtedy frakcja ługu macierzystego nie tylko wykazuje niską zawartość H_2O_2 (co wywiera korzystny wpływ na bezpieczeństwo operacji oczyszczania), lecz także zawiera zanieczyszczenia prawie całkowicie rozpuszczone. Podczas gdy obecnie jest bardzo trudno ilościowo usunąć zanieczyszczenia z silnie zanieczyszczonego nadtlenu wodoru, jaki stanowi ług macierzysty, to niespodziewanie łatwo można oddzielić conajmniej dużą część zanieczyszczeń małym wysiłkiem.

Zawartość zanieczyszczeń w ługu macierzystym korzystnie powinno się obniżyć do takiego poziomu, który byłby równy lub niższy od poziomu zawartości zanieczyszczeń w koncentracie z procesu odparowywania o tym samym stężeniu H_2O_2 (patrz przykład III). Wtedy oczyszczony ług macierzysty można znowu zawrócić do operacji zateżania (według przykładu I). Jeżeli ług macierzysty według opisanego sposobu prowadzenia procesu zostanie zawrócony do obiegu po uprzednim oczyszczeniu, to sposób według wynalazku daje jako jedyny produkt końcowy nadtlenek wodoru o wysokiej czystości i o stężeniu ponad 90%.

Dla obniżenia stopnia zanieczyszczenia ługu macierzystego można zastosować właściwie znane metody, jak na przykład: oczyszczanie za pomocą adsorbentów (Al_2O_3 , węgiel aktywny), oczyszczanie za pomocą wymiennicy jonowych, oczyszczanie za pomocą substancji wielkocząsteczkowych (polietylen), oczyszczanie za pomocą koagulacji (flokulacji), oczyszczanie w urządzeniu do wzbogacania przez odpędzenie („stripper-enricher”) i inne.

Sposobem według wynalazku udaje się otrzymać niespodziewanie, bez stosowania operacji destylacji H_2O_2 , produkt o wysokim stężeniu i czystości. W korzystnym sposobie przeprowadzenia procesu szczególnie ekonomiczny sposób pracy polega na tym, że nie trzeba dokonywać całkowitego oczyszczenia ługu macierzystego z operacji wymrażania, lecz tylko wystarczy obniżyć w nim stężenie zanieczyszczeń, zanim ług ten zostanie zawrócony do procesu zateżania.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Zateżanie produktu ekstrakcji H_2O_2 . W procesie zamkniętym metodą antrachinonową uzyskuje się surowy produkt H_2O_2 w operacji ekstrakcji, którego właściwości zamieszczono w rubryce 1 tablicy 1.

15 l produktu zateża się przez odpędzenie wody w kotle destylacyjnym o pojemności 20 l z nasadzoną kolumną frakcjonującą pod próżnią 35 torrów, tak, aby pozostałość posiadała stężenie H_2O_2 88%; podczas gdy zateżanie według patentu nr 76737 daje próbę, która analizowana wykazuje stężenie H_2O_2 70% w pozostałości. Właściwości produktu 70% zamieszczono w rubryce 4, a produktu 88 procentowego w rubryce 5 powyżej tablicy.

Przykład II. Frakcjonowanie koncentratu z operacji odparowywania.

W kolumnie frakcjonującej NW 20 o długości 5 m, którą chłodzi się do temperatury $-42^{\circ}C$, przelżywa na godzinę 485 g (= 350 ml) koncentratu z odparowywania o zawartości H_2O_2 88% (tablica 1, rubryka 5). W operacji wymrażania uzyskuje się następujące dwie frakcje:

frakcję P: 310 g najczystszy produktu o stężeniu H_2O_2 99% na dole kolumny, frakcję M: 175 g ługu macierzystego o stężeniu H_2O_2 68,3% w górnej części kolumny.

Stąd uzyskuje się rozdział H_2O_2 (na godzinę) według następującego bilansu:

Tablica 1

Właściwości	Wymiar wielkości	Surowy produkt ekstrakcji	Koncentrat z procesu odparowywania	Koncentrat z procesu odparowywania
1	2	3	4	5
Zawartość H_2O_2	% wagowe	50	70	88
Zawartość węgla	mg C/l	171	178	239
Stabilność	% rozkładu po 15 godzinach w temp. 95°C	0,7	0,6	0,8
Zabarwienie	wg skali $FeCl_3$	1	2	3
Pozostałość po odparowaniu	mg/l	111	125	169
Pozostałość po prażeniu	mg/l	43	67	90

frakcja P zawiera 307 g H_2O_2 (w przeliczeniu na produkt 100 procentowy)
 frakcja M zawiera 119 g H_2O_2 (w przeliczeniu na produkt 100 procentowy).

Łącznie 426 g H_2O_2 (w przeliczeniu na produkt 100 procentowy).

Właściwości frakcji zamieszczono w następującej 30 tablicy 2.

Tablica 2

Właściwości	Wymiar wielkości	Koncentrat z procesu odparowyw.	Frakcja P	Frakcja M
Zawartość H_2O_2	% wagowe	88	99	68,3
Zawartość węgla	mg C/l	239	36	563
Stabilność	% rozkładu p 15 godzinach w temp. 95°C	0,8	0,1	1,3
Zabarwienie	według skali $FeCl_3$	3	0—1	6
Pozostałość po odparowaniu	mg/l	169	38	375
Pozostałość po prażeniu	mg/l	90	10	158

Wartości obrazujące właściwości frakcji P leżą częściowo znacznie poniżej granicy jakości „Food grade Quality”.

Przykład III. Oczyszczanie ługu macierzystego H_2O_2 . Ług macierzysty (tablica 2, frakcja M) otrzymany przez frakcjonowanie według przykładu II przepuszcza się w ilości 1,2 l/godzinę przez

kolumnę NW 25 o długości 60 cm, w której znajduje się 150 ml wymiennika jonowego (usieciowanego polistyrenu z czwartorzędową zasadą amoniową). Przez przepuszczenie przez kolumnę (temperatura kolumny 20°C) produkt oczyszcza się. Następująca tablica obrazuje poprawę jakości produktu po operacji oczyszczania.

Tablica 3

Właściwości	Wymiar wielkości	Przed oczyszczeniem	Po oczyszczeniu
Zawartość H_2O_2	% wagowe	68,3	68,4
Zawartość węgla	mg C/l	563	181
Stabilność	% rozkładu po 15 godzinach w temp. 95°C	1,3	0,3
Zabarwienie	według skali $FeCl_3$	6	2
Pozostałość po odparowaniu	mg/l	375	111
Pozostałość po prażeniu	mg/l	158	12

Właściwości oczyszczonego ługu macierzystego były więc praktycznie równe lub lepsze niż właściwości koncentratu z operacji odparowywania o stężeniu H_2O_2 mniej więcej równym (porównaj tablicę 1, rubrykę 4 z tablicą 3, rubryką 4). Należy zawsze przestrzegać spełnienia tego warunku. W takim przypadku można zwracać oczyszczony ług macierzysty ponownie do procesu zateżniania według przykładu I. Jeżeli oczyszczony ług macierzysty wykazuje wyraźnie gorsze właściwości niż koncentrat z procesu odparowywania (przy równej zawartości H_2O_2), wtedy należy odpowiednio zintensyfikować proces oczyszczania, na przykład przez załadowanie większej ilości wymiennicza jonowego do kolumny lub zmniejszenie szybkości przepływu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów nadtlenu wodoru, metodą antrachinonową, o stężeniu nadtlenu

wodoru powyżej 50% i o zawartości węgla poniżej 300 mg C/l, przez zateżnienie surowego produktu ekstrakcji za pomocą odpędzania wody, według patentu nr 76737, **znamienny tym**, że po zateżnieniu surowego produktu ekstrakcji przez odpędzanie wody do stężenia ponad 80%, uzyskany produkt o stężeniu ponad 80% doprowadza się za pomocą wymrażania do stężenia ponad 90%, korzystnie ponad 95%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nastawia się temperaturę chłodzenia podczas wymrażania w taki sposób, aby otrzymać jako produkt uboczny ług macierzysty o zawartości nadtlenu wodoru poniżej 80%, korzystnie 65—75%.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że otrzymany jako produkt uboczny podczas wymrażania ług macierzysty poddaje się częściowemu oczyszczeniu, a następnie zwraca się go do obiegu w etapie zateżnienia przez odpędzanie wody.