

Warszawa, 10 listopada 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



6016 15/02 2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20537.

Kl. 12 i, 16.

Österreichische Chemische Werke Gesellschaft m. b. H.
(Wiedeń, Austrija).

12 i, 15/02

Sposób otrzymywania wysokoprocentowych związków nadtlennowych.

Zgłoszono 10 listopada 1932 r.

Udzielono 21 września 1934 r.

Pierwszeństwo: 10 maja 1932 r. dla zastrz. 1, 2; 4 lipca 1932 r. dla zastrz. 3—7 (Austrija).

Proponowano już otrzymywać związki, zawierające czynny tlen, bezpośrednio w postaci stałej w ten sposób, że na sole, wolne od wody krystalizacyjnej (jak boraks, fosforan lub siarczan sodowy, siarczan magnezu, ałun i t. d.), działa się wodnym roztworem nadtlenu wodoru, przyczem zamiast wody krystalizacyjnej pochłaniany jest roztwór nadtlenu wodoru. Proponowano później, w celu otrzymywania nadwęglanów o dużej zawartości czynnego tlenu, stosować, jako materiał początkowy, węglan, który stracił zaledwie część swej wody krystalizacyjnej, albo mieszaninę so-

dy bezwodnej ze sproszkowaną sodą krystaliczną. W ten sposób powstaje papkowata masa, którą następnie przez odsysanie, odciśnięcie lub podobny zabieg uwalnia się od ługu macierzystego albo też suszy w próżni lub w strumieniu suchego powietrza bez odsączania ługu macierzystego. Sądzo-no, że woda roztworu nadtlenu wodoru rozpuszcza część mieszaniny węglanów, przyczem w roztworze tym powstaje nowy produkt, zawierający tlen, rozpuszczony zaś węglan działa wysalająco na związek nadtlenowy aż do osiągnięcia stanu końcowego, w którym obok wielkiej ilości nadwę-

glanu i małej ilości węgla w postaci stałej znajduje się w roztworze nieco nadwęglanu obok dużej ilości węgla. W powyższy sposób nie osiągnięto równieżżądanego stopnia trwałości. Trwałość produktu przy magazynowaniu zostaje zwiększona, lecz w stopniu niedostatecznym, przez dodatek do gotowego preparatu znanych materiałów, w postaci stabilizatorów ochronnych, albo też przez zwykłe prowadzenie reakcji w obecności takich materiałów. Prócz tego, przy otrzymywaniu związków z tlenków albo węglanów, których wodne roztwory mają odczyn alkaliczny i wskutek tego same przez się działają rozkładająco na nadtlenek wodoru, wydajność tlenu jest niedostateczna i przy otrzymywaniu bardziej stężonych związków tego rodzaju ponosi się znaczne straty tlenu.

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie otrzymywania stałych nadtlenuków wysoko-procentowych i soli nadtlenowych o prawie nieograniczonej przy magazynowaniu trwałości z wydajnością tlenu bardzo zadowalającą, a częściowo prawie ilościową. Sposób zahacza o metodę pierwotną i, w odróżnieniu od propozycji późniejszych, stosuje zasadniczo, jako materiały wyjściowe, sole wolne od wody krystalizacyjnej; sole te traktuje się tak ograniczoną ilością roztworu nadtlenu wodoru, iż bezpośrednio powstają mieszaniny praktycznie suche. Zawartość wody w związkach suchych korzystnie jest zmniejszyć jeszcze bardziej, bez potrzeby przerw w pracy, przez suszenie ochronne w próżni, działanie strumienia powietrza zimnego lub ciepłego lub w podobny sposób, każdorazowo przed całkowitem związaniem cieczy. W taki sam sposób, zgodnie z wynalazkiem, przez działanie wodnego roztworu nadtlenu wodoru na suche tlenki metali otrzymuje się nadtenki wysoko-procentowe.

Okazało się, że z otrzymanych na sucho soli, a raczej mieszanin, powstałych bezpośrednio w postaci stałej, można później od-

pędzić wodę pochłoniętą, co najmniej w większej części, bez strat tlenu, dzięki czemu można osiągać stężenia, nieosiągalne dotychczas zupełnie lub osiągalne jedynie z dużymi stratami tlenu, zapomocą zwykłych handlowych roztworów nadtlenu wodoru. Dotyczy to również przypadku nadwęglanów, a także nadtlenuków: sodowego, wapniowego i magnezowego. Sposób według wynalazku różni się od znanych procesów otrzymywania nadfosforanów, które z małymi stratami tlenu prowadzą do produktów wysoko-procentowych, przede wszystkim swą prostotą i ekonomicznością.

Następną zaletę ogólną sposobu według wynalazku stanowi to, że czystość materiałów początkowych nie gra tu roli specjalnej, podczas gdy zwykle najdrobniejsze ilości materiałów (zwłaszcza tlenków metali), działających katalitycznie i towarzyszących zawsze materiałom początkowym, powodują straty wskutek katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru. Z tego też powodu proponowano usuwać te katalizatory z roztworów reakcyjnych całkowicie jeszcze przed rozpoczęciem reakcji. W przeciwieństwie do tego, wysokie wydajności przemiany według wynalazku niniejszego osiąga się przy użyciu technicznych materiałów początkowych bez dalszego ich oczyszczania.

Warunkiem nieodzownym osiągnięcia wyniku pomyślnego jest unikanie nawet przejściowego powstawania mieszaniny wilgotnej, t. j. podczas mieszania roztworu nadtlenu wodoru z materiałami stałymi w żadnym miejscu nie powinna się nagromadzić ilość cieczy, mogąca spowodować rozpad hydrolityczny. Odpowiednio odmierzoną ilość roztworu H_2O_2 należy rozprowadzić zupełnie równomiernie przy dodawaniu do materiału stałego.

Trwałość produktów powstających, dużą już samą przez się, można jeszcze zwiększać w znany sposób przez dodanie stabilizatorów. Te materiały ochronne można dodawać albo do roztworu nadtlenu wodo-

ru, albo też, jako ciała stałe, włączać do tlenków albo soli, przeznaczonych do reakcji. Materiały ochronne można wprowadzać częściowo do materiału stałego, częściowo zaś — do roztworu nadtlenu wodoru, tak iż zmieszanie następuje dopiero podczas reakcji, albo też ciała ochronne wytwarza się podczas samej reakcji z dodatków odpowiednich, wprowadzonych do każdego z obu składników reakcji. Stabilizatorami, które się dodaje do jednego lub obu składników reakcji, mogą być, np.: kwas pyrofosforowy, pyro-fosforany, szkło wodne, kwas protalbinowy, guma arabska, chlorek sodowy, kwas borowy, chlorek cyny. Do reakcji wymiany podwójnej można stosować pary odczynników, z których pierwszego dodaje się do materiału stałego, a drugiego — do cieczy: chlorek magnezu — szkło wodne, cynian — kwas siarkowy, cynian — kwas fosforowy, cynian — kwas fluorowodorowy, fluorek cyny — kwas fosforowy.

Następnie wykryto, że sposobem niniejszym można otrzymywać produkty o stężeniu najwyższym, wprowadzając do reakcji w kilku bezpośrednio po sobie następujących procesach cząstkowych jedną i tę samą ilość stałego materiału początkowego wraz z dodatkowymi ilościami roztworu nadtlenu wodoru, przyczem produkt reakcji z każdego poprzedniego procesu cząstkowego odwadnia się każdorazowo przed dalszym ciągiem obróbki tak, aby mógł pochłaniać dalsze ilości nadtlenu wodoru. Konieczny warunek powodzenia stanowi to, aby, podczas wprowadzania roztworu nadtlenu wodoru do materiałów stałych, w żadnym miejscu nie nastąpiło nagromadzenie się cieczy, mogącej spowodować rozpad hydrolityczny. W razie potrzeby stężenie produktu otrzymanego podwyższa się jeszcze bardziej przez odwadnianie ochronne.

W pewnych przypadkach, do już przereagowanego produktu mieszanego, przed albo po dodaniu dalszych ilości roztworu

nadtlenku wodoru, albo wraz z niemi, dodaje się świeże ilości stałego materiału początkowego, ewentualnie wraz z dodatkowymi ilościami stabilizatorów.

Okazało się, że roztworem nadtlenu wodoru w postaci rozpylonej dobrze jest działać na tlenki metali albo sole, albo na już przereagowany produkt mieszany. W ten sposób zapewnia się otrzymywanie produktów zupełnie jednolitych. W tym celu materiał stały (podobnie do metody Humphries'a, stosowanej do uszlachetnienia mąki) można przesiewać przez sito, podlegające wstrząsom poziomym, i do miążkiego, opadającego materiału przesianego wprowadzać bardzo drobno rozpylony roztwór nadtlenu wodoru w postaci deszczu lub mgły. Najlepiej zarówno materiał stały, jak i roztwór nadtlenu wodoru tak wdmuchiwać do komory reakcyjnej, np. za pomocą dysz rozpylających, aby składniki reakcji spotykały się w tej komorze w stanie rozpylonym. W tej odmianie wykonania wynalazku część wody zostaje odpędzona już podczas reakcji tak, iż bezpośrednio otrzymuje się produkty o wyższej zawartości czynnego tlenu. Jeśli do rozpylania posługiwać się strumieniem powietrza zimnego, to służy on podczas reakcji jednocześnie jako środek oziębiający. Zależnie jednak od rodzaju produktów reakcji, może być korzystne stosowanie powietrza, ogrzanego już podczas reakcji, aby w ten sposób spęgać działanie odwadniające powietrza. W związku z wykonaniem procesu w dwóch lub większej liczbie procesów cząstkowych, kolejno po sobie następujących, w pewnych okolicznościach osiąga się korzyść, polegającą na tem, że suszenie specjalne produktów reakcji, przed dodaniem dalszych ilości roztworu nadtlenu wodoru, można pominąć. Przez późniejsze suszenie ochronne produktów mieszanych, np. przez rozpylanie lub na walcach, również i w tym przypadku można jeszcze bardziej zwiększyć stężenie i trwałość produktów.

Wreszcie okazało się, że sposób niniejszy wraz ze wszystkimi ulepszeniami, uprzednio opisanymi, nadaje się korzystnie również do otrzymywania nadtlenu i nadzwiazków organicznych.

Przykład I. 10 kg sody wyprażonej, zmieszanej uprzednio z 200 g chlorku magnezowego, wprowadza się, energicznie mieszając, w reakcję ze 6,5 litra 40% wodnego roztworu nadtlenu wodoru, zawierającego, jako dodatek, 5% szkła wodnego, przyczem roztwór nadtlenu wodoru dopływa strumieniem powolnym, tak iż H_2O_2 jest pochłaniane przez sól w miarę dodawania, a wywiązywanie się ciepła jest słabe. Otrzymuje się produkt o 13% H_2O_2 z wydajnością tlenu, wynoszącą 98,75%. Związek, otrzymany jako praktycznie suchy, natychmiast po zmieszaniu przeprowadza się przez suszarkę, suszącą powietrzem zimnem lub gorącym. W ten sposób otrzymuje się produkt stały, zawierający 24% H_2O_2 , co odpowiada 86,2% Na_2CO_4 , przyczem wydajność tlenu wynosi 95%.

Przykład II. 1 kg wapna palonego miesza się starannie z 500 cm³ 30% wodnego roztworu nadtlenu wodoru (zawierającego 2% kwasu borowego), który dodaje się stopniowo. Otrzymuje się suchy produkt reakcji, w którym zawartość H_2O_2 wynosi około 10%. Wydajność tlenu wynosi 80%. Po przejściu przez suszarkę z powietrzem zimnem lub gorącym zawartość H_2O_2 wzrasta do 12%, co odpowiada 25,45% CaO_2 przy wydajności 75%.

Przykład III. 1 kg tlenku magnezowego wprowadza się w reakcję z 1000 cm³ 30% wodnego roztworu nadtlenu wodoru (zawierającego 2% kwasu fosforowego), starannie regulując dopływ, i otrzymuje się suchy produkt reakcji, powstający z wydajnością 93% i zawierający 13% H_2O_2 . Podczas suszenia w strumieniu powietrza zawartość nadtlenu wodoru wzrasta do 17%, co odpowiada 28,15% MgO_2 , przy wydajności tlenu równej 90%.

Przykład IV. 20 kg sody wyprażonej, zmieszanej uprzednio z 300 g chlorku magnezowego i 200 g soli kuchennej, wprowadza się w reakcję z 14 litrami 40% roztworu nadtlenu wodoru. Zarówno mieszaninę stałej sody ze wspomnianymi dodatkami soli, jak i roztwór nadtlenu wodoru wprowadza się zapomocą rozpylaczy, pracujących powietrzem sprężonem, do bani powietrznej; wraz z roztworem nadtlenu wodoru wprowadza się jednocześnie podczas reakcji 1000 cm³ roztworu szkła wodnego. Otrzymuje się bezpośrednio suchy produkt reakcji, zawierający około 17% H_2O_2 , przyczem wydajność tlenu wynosi 98,5%. Jeśli ten produkt mieszany obrabiać dalej w suszarkach kanałowych albo w aparatach Bühlera przy pomocy powietrza sprężonego, to otrzymuje się produkt końcowy, zawierający 24% H_2O_2 , co odpowiada 86,2% Na_2CO_4 , przyczem wydajność tlenu w odniesieniu do całego procesu wynosi 96%.

Przykład V. 10 kg ziarnistego bezwodnego pyrofosforanu sodowego, zadanego uprzednio 10 g fluorku cyny, wprowadza się w reakcję, według przykładu IV, w bani powietrznej z 4 litrami 50% roztworu nadtlenu wodoru, zawierającego 1% kwasu fosforowego. Otrzymuje się bezpośrednio produkt suchy, zawierający około 14% H_2O_2 ze 100% wydajnością tlenu. Przy dalszej obróbce powietrzem ciepłym stężenie wzrasta do 20% H_2O_2 przy 98% wydajności całkowitej.

Przykład VI. 20 kg sody wyprażonej, zmieszanej uprzednio z 700 g chlorku magnezowego, wprowadza się w reakcję z 12,5 litrami 40% roztworu nadtlenu wodoru, zawierającego 5% szkła wodnego. Reakcję można poprowadzić podobnie do procesu Humphries'a. Tak otrzymany produkt suszy się, np. w suszarce kanałowej albo strumieniowej w rodzaju szybko suszącej suszarki Bühlera, ogrzanem powietrzem (około 35°C). Otrzymuje się produkt reakcji z zawartością 17% H_2O_2 i z wydaj-

nością tlenu, wynoszącą 99%. Produkt ten po dodaniu mieszaniny, składającej się z 1 kg sody wyprażonej z 20 g kwasu cynowego, przerabia się natychmiast jeszcze raz z 12,5 litrami 40% roztworu nadtlenu wodoru. Po wysuszeniu otrzymuje się produkt końcowy, zawierający 28% H_2O_2 , z wydajnością tlenu, równą 97%. Nadwęglan, otrzymany w ten sposób, nie wykazał żadnego rozkładu po leżeniu dwumiesięcznym.

Przykład VII. 10 kg mocznika wprowadza się w reakcję z 3 litrami 70% roztworu nadtlenu wodoru. Po wysuszeniu otrzymuje się produkt, zawierający 17% H_2O_2 , ze 100% wydajnością. Przy dalszym traktowaniu 3 litrami 70% roztworu nadtlenu wodoru otrzymuje się z 98% wydajnością produkt, zawierający około 34% H_2O_2 . Jako stabilizatory stosuje się alkohol i kwasy organiczne, przyczem alkohol wprowadza się do roztworu nadtlenu wodoru, a stałe kwasy organiczne wprowadza się, jako domieszkę, do mocznika.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania wysokoprotentowych związków nadtlenowych przez traktowanie tlenków metali albo soli wodnym roztworem nadtlenu wodoru, znamienny tem, że suche tlenki metali albo sole bezwodne miesza się z ograniczonymi ilościami roztworu nadtlenu wodoru tak, aby nawet przejściowo nie powstawała mieszanina wilgotna, a następnie w produkcie, otrzymanym bezpośrednio w postaci stałej, jeszcze bardziej obniża się zawartość wody przez suszenie ochronne w próżni, odwadnianie w strumieniu powietrza, korzystnie natychmiast, w każdym zaś razie przed całkowitem związaniem cieczy, dzięki czemu zwiększa się zawartość czynnego tlenu oraz trwałość produktu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do stałego albo do ciekłego składnika reakcji, albo do obydwu tych składni-

ków, dodaje się stabilizatorów albo wytwarza się je podczas reakcji z odpowiednich dodatków.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że jedną i tę samą ilość stałego materiału wyjściowego wprowadza się w reakcję w kilku bezpośrednio po sobie następujących procesach cząstkowych z dodatkowymi ilościami roztworu nadtlenu wodoru, przyczem produkt reakcji z poprzedniego procesu cząstkowego przed dalszym ciągiem obróbki odwadnia się każdorazowo tak, aby mógł on pochłaniać dalsze ilości nadtlenu wodoru, a następnie stężenie otrzymanego produktu końcowego zwiększa się, ewentualnie, jeszcze bardziej przez odwodnienie ochronne.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że do już przereagowanego produktu mieszanego, przed dodaniem dalszych ilości nadtlenu wodoru albo po dodaniu nadtlenu wodoru, albo jednocześnie z dodawaniem nadtlenu wodoru dodaje się również świeże ilości stałego materiału wyjściowego, ewentualnie wraz z dodatkowymi ilościami stabilizatorów.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamienny tem, że na stały materiał wyjściowy albo na świeżo otrzymane produkty reakcji działa się roztworem nadtlenu wodoru w postaci rozpylonej.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że zarówno roztwór nadtlenu wodoru, jak i materiały stałe wdmuchuje się do komory reakcyjnej, np. zapomocą dysz rozpylających.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że stosuje się go do wytwarzania organicznych soli oraz związków nadtlenowych.

Österreichische Chemische
Werke Gesellschaft m. b. H.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.