

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761182 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21)	Patentihakemus - Patentansökan - Patent application	761182
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification C07C	
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	28.04.1976
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	28.04.1976
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	31.10.1976
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	12.06.2019
(32) (33) (31)	Etuoikeus - Prioritet - Priority	
	30.04.1975 DE 2519300	

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Deutsche Gold und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt/Main, BRD, SAKSA, (DE)
2 • Degussa Ag, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Prescher, Günter, BRD, SAKSA, (DE)
2 • Weiberg, Otto, BRD, SAKSA, (DE)
3 • Waldmann, Helmut, BRD, SAKSA, (DE)
4 • Seifert, Hermann, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

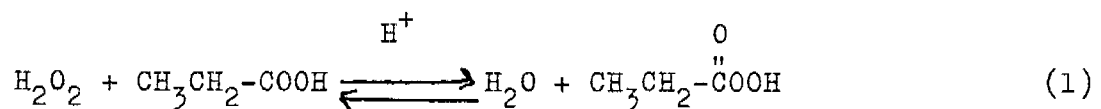
Menetelmä perpropionihappoliuosten valmistamiseksi
Förfarande för framställning av perpropionsyralösningar

1. Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler; Weissfrauenstrasse Frankfurt/Main;
2. Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Länsi-Saksa

Menetelmä perpropionihappoliuosten valmistamiseksi - Förfarande för framställning av perpropionsyralösningar

Esiteltävä keksintö kohdistuu menetelmään perpropionihapon valmistamiseksi vetyperoksidista ja propionihaposta.

Perpropionihapon synteesi vetyperoksidista ja propionihaposta on tunnettua (Swern, Organic Peroxides I, Wiley, 1970) sivut 369-372). Vetyperoksidin reagoittaminen propionihapon kanssa tapahtuu happamen katalyytin läsnäollessa yhtälön (1) mukaisesti:



tasapainoseokseksi, joka sisältää perpropionihappoa, propionihappoa, vetyperoksidia, vettä ja hapanta katalyyttiä. Perpropionihapon pitoisuus määräytyy lähtöaineiden pitoisuuksien ja vetyperoksidin ja propionihapon lähtömoollisuhteesta. Yleensä käytetään vetyperoksidia 30-90 painoprosenttisina pitoisuuksina, edullisesti 50-70 painoprosenttia. Propionihappo lisätään puhtaassa muodossa tai vesiliuoksena.

Happamiksi katalyyteiksi soveltuvat mineraalihat, esimerkiksi rikki-

happo, happamat suolat kuten esimerkiksi natriumvetysulfaatti tai myös kationi vaihtajat, jotka perustuvat sulfonoituihin, osittain verkoitettuihin polystyrcleihin H^+ - muodossa. Näiden katalyyttien määrää voidaan vaihdella laajoissa rajoissa.

Yhtälön (1) mukaan muodostuneita seoksia voidaan tunnetulla tavalla käyttää hapetusreaktioihin.

Yhtälön (1) mukaisesti muodostuneita tasapainoseoksia esiintyy myös menetelmissä valmistettaessa vedettäviä perpropionihappoliuoksia välituotteina (DT-OS 2.262.970).

On siten mitä tärkeintä mainittujen reaktioseosten valmistaminen ja käyttö räjähdysvarmoissa olosuhteissa.

On tunnettua, että vetyperoksidin vediluos, erikoisesti väkevöitynä voi muodostaa orgaanisten aineiden kanssa räjähdyskykyisiä ja räjähdysvaarallisia seoksia. Samoin tunnetaan alempien perkarbonihappojen räjähdyskyky sellaisinaan tai liuoksissaan. Yllättävästi on osoittautunut, että reaktioseokset joita muodostuu reagoitettaessa vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa yhtälön (1) mukaisesti, ovat räjähdysvaarallisia jopa käytettäessä 50 painoprosenttia vetyperoksidia, so. painosuhteessa vetyperoksidi: vesi = 1, sekä vedetöntä propionihappoa. Nyt on yllättävästi havaittu, että perpropionihappoa voidaan valmistaa reagoittamalla vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa räjähdysvarmoissa olosuhteissa, jos vetyperoksidin reaktio propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa suoritetaan käyttämällä lähtömoolisuhteena vetyperoksidi: propionihappo suurempaa kuin 3,5:1, reaktiolämpötila rajoitetaan korkeintaan $60^{\circ}C$:een ja painosuhte vetyperoksidi (100 paino-%): vesi ennen reaktion alkua propionihapon kanssa korkeintaan arvoon noin 0,8, jolloin rikkipitoisuus samalla reaktioseoksessa on 10-40 paino-%.

Odotuksen vastaisesti havaittiin termisessä rasituksessa käyttäen osittaista, määrättyä sulkemista teräshylsyihin ja rasitettaessa reaktioseosta aloitepanoksen räjähdysiskulla suljettuna teräsputkeen (Explosivstoffe 9,4 (1961)), että yhtälön (1) mukaisesti muodostuvat reaktioseokset ovat silloin räjähdysvarmoja, kun lähtömoolisuhte vetyperoksidi: propionihappo rajoitetaan suuremmaksi kuin 3,5:1 edullisesti arvoon 3,8-10:1 reaktiolämpötila rajoitetaan korkeintaan arvoon $60^{\circ}C$ ja painosuhte vetyperoksidi (100 paino-%):vesi

ennen reaktion alkua propionihapon kanssa rajoitetaan korkeintaan arvoon noin 0,8, jolloin rikkihappopitoisuus reaktioseoksessa on 10-40 painoprosenttia.

Reaktioseoksia valmistettaessa käytetty reaktiolämpötila on yleensä välillä 20-60°C, edullisesti välillä 30-45°C ja erikoisen edullisesti välillä 35-40°C.

Keksintöä esitellään seuraavassa oheisten kokeiden avulla, jossa yhteydessä selitetään myös niissä käytetty räjähdysvaarallisuuden käsite.

Esimerkki

Aineiden räjähdysvaarallisuuden määrittämiseen on olemassa erilaisia menetelmiä. Esiteltävää keksintöä varten käytettiin reaktioseosten räjähdysvaarallisuuden määrittämiseen, joita seoksia muodostuu reagoitettaessa vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa, käyttäytymistä termisessä rasituksessa käyttäen osittaista määritettyä sulkua.

Eräs menetelmä räjähdyskykyisten aineiden herkkyyden määrittämiseksi termisen rasituksen suhteen toisistaan erotettavien, vertailukelpoisten lukuarvojen saamiseksi on aineen kuumentaminen teräshylsyssä, joka on suljettu määrätyn aukon omaavalla suutinlevyllä. Teräshylsy valmistetaan syvävetolevystä ja on sen sisäläpimitta 24 mm, pituus 75 mm ja seinänpaksuus 0,5 mm. Avoimesta päästään on hylsy varustettu kiinnitysrenkaalla. Hylsy suljetaan pyöreällä, porauksen käsittävällä suutinlevyllä. Käytetään suutinlevyjä, joiden sylinterimäisten virtausaukkojen läpimitat hajaantumiskaasuja varten ovat 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20 mm.

Teräshylsyihin sijoitetaan tutkittavaa ainetta, jolloin katalyyttisen hajaantumisen estämiseksi teräshylsyjen seinämät on varustettu polyteeniä tai vastaavaa olevalla päällysteellä. Aineotoksen tilavuus on noin 27 ml. Termistä rasitusta varten johdetaan 4 Teclu-polttimosta keskimäärin 2,4 kcal/sek oleva lämpömäärä. Kolmessa kokeessa täytyy tapahtua vähintään yksi räjähdys, jossa hylsy hajoo kolmeen tai useampaan osaan ("rajaläpimitta"). Täten määritettyä rajaläpimittaa pidetään mittana tutkittavan aineen termiselle herkkyydelle. Mitä suurempi rajaläpimitta on, sitä suurempi on termisen herkkyyden arvo. Arvoja 2-2,5 mm pidetään siirtymäarvoina vaaralliselle alueelle.

Tutkittavat reaktioseokset valmistettiin esitetyn pitoisuuden omaavasta vetyperoksidista käyttäen vedetöntä propionihappoa ja väkevöityä rikkihappoa. Teräshylsykokeista saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Kuten taulukosta voidaan nähdä, joudutaan räjähdysvaaralliselle alueelle jos painosuhte vetyperoksidi: vesi lähtövetyperoksidissa nostetaan arvosta 0,82 arvoon 1,0.

Painosuhte vetyperoksidi vesi lähtövetyperoksi- dissa	Lähtömoollisuude vetyperoksidi: propionihappo	Rikkihappo- osuus %	Rajalävistäjä (mm)
1.) 0,82	5	20	2,5
2.) 0,82	7	20	1,5
3.) 0,82	10	20	1,0
4.) 0,82	5	30	2,5
5.) 0,82	7	30	2
6.) 0,82	8	30	2
7.) 0,82	10	30	1,5
8.) 0,67	6	20	1,5
9.) 0,67	10	20	1
10.) 0,67	5	30	2,5
11.) 0,67	6	30	2
12.) 0,67	7	30	2
13.) 0,67	10	30	1
14.) 0,54	4	30	2
15.) 0,54	6	30	1
16.) 1,0	5,6	20	5
17.) 1,0	6,7	20	5
18.) 1,0	9,4	20	4
19.) 1,0	4,2	30	5
20.) 1,0	6,2	30	5
21.) 1,0	8,4	30	4

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä propionihappoliuosten valmistamiseksi reagoittamalla vetyperoksidia propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa räjähdysturvallisissa olosuhteissa, t u n n e t t u siitä, että vetyperoksidin reagoittaminen propionihapon kanssa rikkihapon läsnäollessa suoritetaan käyttäen vetyperoksidin ja propionihapon lähtömoolisuhdetta yli 3,5:1, rajoittamalla reaktiolämpötila korkeintaan 60°C :seen ja vetyperoksidin (100 paino-%) ja veden painosuhte ennen reagoittamista propionihapon kanssa korkeintaan arvoon 0,82, jolloin rikkihappopitoisuus on reaktioseoksessa 10-40 paino-%.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan $30-45^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av perpropionsyralösningar genom omsättande av väteperoxid med propionsyra i närvaro av svavelsyra under explosionssäkra förhållanden, k ä n n e t e c k n a t där av, att man utför omsättningen av väteperoxid med propionsyra i närvaro av svavelsyra vid ett insatsmolförhållande väteperoxid: propionsyra av över 3,5:1, begränsar omsättningstemperaturen till maximum 60°C och viktförhållandet väteperoxid (100 vikt-%): vatten före omsättningen med propionsyra till maximalt 0,82, varvid svavelsyrakoncentrationen i reaktionsblandningen uppgår till 10-40 vikt-%.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att man genomför omsättningen vid en temperatur av $30-45^{\circ}\text{C}$.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland

2262970, 207073/10

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

8.11.83

J. - - Kalle

Allekirjoitus