

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **239740**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432256**

(51) Int.Cl.
C07C 409/24 (2006.01)
C07C 407/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **17.12.2019**

(54) **Szybkie wytwarzanie wodnych roztworów kwasu nadoctowego
o podwyższonej trwałości**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
28.06.2021 BUP 13/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
03.01.2022 WUP 01/22

(73) Uprawniony z patentu:
**SANECHEM SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Warszawa, PL**

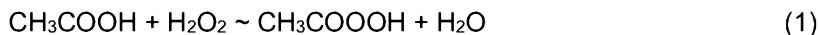
(72) Twórca(y) wynalazku:
PIOTR GRZYBOWSKI , Warszawa, PL
OLGA ADAMSKA, Ryki, PL
KLAUDIA WOJTASIK, Wólka Gołębska, PL
ŁUKASZ DZIUBAK, Borowina, PL
ANITA KOWALSKA, Paprotnia, PL
JACEK JUSZKIEWICZ, Kraków, PL

PL 239740 B1

Opis wynalazku

Opis

Kwas nadoctowy (PAA) jest wydajnym i skutecznym środkiem dezynfekcyjnym. W praktyce stosowany jest w postaci wodnych roztworów o stężeniu PAA w zakresie od 0,001% do 35%. Kwas nadoctowy otrzymywany jest w reakcji kwasu octowego z nadtlentkiem wodoru. Proces produkcyjny polega na zmieszaniu wodnego roztworu kwasu octowego z wodnym roztworem nadtlentku wodoru. Oba surowce lepiej jest stosować w roztworach o dużych stężeniach tak dla przyspieszenia reakcji jak i dla uzyskania wysokich stężeń PAA w mieszaninie poreakcyjnej. Dla przyspieszenia reakcji jest ona katalizowana najczęściej dodatkiem kwasu mineralnego. PAA powstaje w reakcji (1):



Reakcja powstawania PAA nie przebiega do końca gdyż jest reakcją odwracalną i w środowisku reakcji osiąga ona stan równowagi chemicznej. W zależności od stężenia i proporcji użytych w reakcji substratów uzyskuje się produkt końcowy o różnym równowagowym stężeniu PAA. Poza PAA mieszanina poreakcyjna zawiera także nieprzereagowany nadtlenek wodoru i kwas octowy oraz wodę. Roztwory PAA dodatkowo można uzupełniać stabilizatorami, które hamują powolny, naturalny rozkład tak PAA jak i rozkład obecnego w roztworze nadtlentku wodoru. Do stabilizacji roztworów PAA stosuje się różne dodatki sekwestrujące takich jak pirofosforan sodu czy dodatki chelatujące. Zapewnienie wysokiej stabilności produktu jest ważne gdyż umożliwia jego dłuższe magazynowanie, transport na większe odległości od miejsca wytwarzania oraz dłuższy okres aplikowania zakupionej partii produktu bez utraty skuteczności działania dezynfekcyjnego. Handlowe roztwory PAA są to najczęściej roztwory albo o wyższym stężeniu albo rozcieńczone roztwory do bezpośredniej aplikacji o składzie korygowanym do określonych, zestandaryzowanych stężeń.

Do wytwarzania PAA można użyć różnych ilości substratów w różnych proporcjach. W rezultacie także różne mogą być później stężenia PAA oraz ilości nieprzereagowanych substratów w równowagowej mieszaninie poreakcyjnej. Pociąga to za sobą nadmierne i nieefektywne zużycie substratów na wytworzenie produktowego roztworu PAA. Pociąga to za sobą nadmierny koszt produktu poprzez zużywanie do jego jednostkowego wytworzenia nadmiernych ilości kwasu octowego i perhydrolu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wygodnego i szybkiego wytwarzania stabilnych roztworów PAA o stężeniu przynajmniej 15% nadających się do przedłużonego magazynowania i transportowania bez obserwowania w nich redukcji zawartości PAA.

Metoda wytwarzania PAA jest znana od dawna i polega na zmieszaniu roztworu kwasu octowego i perhydrolu. Przyspieszeniu reakcji sprzyja podwyższenie temperatury oraz zastosowanie katalizatorów kwasowych. W opisie US 5349083 przedstawiona jest metoda prowadzenia reakcji pomiędzy względnie rozcieńczonymi roztworami kwasu octowego i wody utlenionej a produktem końcowym jest względnie rozcieńczony roztwór PAA. Uzyskiwane roztwory PAA są niestabilne i zawarty w nich PAA ulega stopniowemu rozkładowi co prowadzi do utraty jego własności użytkowych. Z tego powodu w WO 1994015465 opisany jest sposób przygotowania osobno roztworów reagentów i mieszanie ich w różnych proporcjach w celu przygotowania roboczego roztworu PAA. W mieszaninie reagentów stosowanych do syntezy PAA stopniowo dochodzi do równowagi chemicznej w której ustalają się końcowe proporcje wszystkich składników takich roztworów. Aby skrócić czas syntezy PAA postuluje się w niektórych rozwiązaniach jak US 5,368,897 wykonanie przyspieszonej syntezy PAA wobec reagentów o podwyższonym stężeniu a następnie rozcieńczaniu mieszaniny reakcyjnej. Do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej proponowane jest wykorzystanie wody i/lub jej roztworów z kwasem octowym i wodą utlenioną jak w US 4,297,298. Aby zapewnić większą stabilność PAA w wytwarzanych roztworach zaleca się w US 0194735 rozcieńczanie będącego w równowadze stężonego roztworu PAA za pomocą odpowiednich roztworów dla osiągnięcia po zmieszaniu ponownie składu równowagowego. Metoda taka komplikuje proces produkcyjny i wymaga ścisłej kontroli aktualnych stężeń używanych roztworów. W US 5,349,084 także opisany jest sposób przygotowania rozcieńczonych roztworów PAA o maksymalnym stężeniu 12,5% wag. drogą rozcieńczania bardziej stężonych, wyjściowych roztworów PAA. Podobnie rozcieńczenie roztworu PAA przy użyciu wody, perhydrolu i kwasu octowego zalecane jest w US 5,977,403 gdzie zaleca się także na etapie syntezy PAA stosowanie podwyższonej temperatury a jako katalizatora użycie organicznego kwasu fosfoniowego. Po rozcieńczeniu wyjściowej mieszaniny reakcyjnej zalecane jest tam osiągnięcie molowej proporcji kwasu octowego do wody utlenionej równej 1,4:1,8.

W trakcie własnych badań nad syntezą kwasu nadooctowego (PAA) stwierdzono niespodziewanie, że bardzo wysoką prędkość reakcji powstawania PAA oraz wysoką stabilność otrzymanych roztworów uzyskuje się stosując do reakcji lodowaty kwas octowy wobec nadmiaru stężonego, 60% roztworu wody utlenionej (perhydrolu) ponad ilość stechiometryczną odpowiadającą ilości użytego do reakcji kwasu octowego. Dla bardziej efektywnego przyspieszenia reakcję syntezy PAA należy dodatkowo prowadzić w podwyższonej temperaturze i korzystnie wobec homogenicznego kwasowego katalizatora. Doskonale rolę katalizatora spełnia w mieszaninie reakcyjnej kwas siarkowy użyty w ilości maksymalnie do 1.0% wag. Niespodziewanie okazało się także że nadmiar wody utlenionej używanej dla przyspieszenia reakcji powstawania PAA zapewnia także poprawę stabilności roztworów o stężeniu 15% wag. PAA i dzięki temu roztwory te nadają się do wygodnego magazynowania w dłuższym okresie i do rozprowadzania do odbiorców gdzie mogą być dalej rozcieńczane wodą bezpośrednio przed użyciem do celów dezynfekcyjnych. Jednocześnie metoda wytwarzania PAA jest bardzo szybka a proces wytwarzania kończy się szybkim schłodzeniem mieszaniny reakcyjnej poprzez dodanie zimnej wody służącej jednocześnie do korekcji końcowego stężenia PAA. W tak prowadzonym procesie wytwarzania PAA do rozcieńczania mieszaniny reakcyjnej używana jest wyłącznie woda demineralizowana i/lub destylowana a nie wodne roztwory nadtlenku wodom i kwasu octowego wymagające wcześniejszego starannego i pracochłonnego przygotowania.

Sposób przygotowania handlowych roztworów 15% PAA przedstawiony jest na przykładach wykonania. W przykładzie 1 proces wytwarzania roztworu PAA jest procesem okresowym a w przykładzie 2 jest realizowany w sposób ciągły.

Przykład 1

Do zaizolowanego termicznie reaktora ze stali nierdzewnej o objętości 0,85 m³ z mieszadłem wprowadzono mieszaninę 250 kg lodowatego kwasu octowego i 1,5 kg stężonego kwasu siarkowego zagrzaną wstępnie do 60°C a następnie 114 kg 60% roztwór perhydrolu zagrzanego wstępnie do temperatury 45°C przy włączonym mieszadle. Po upływie 5 minut przerwano reakcję dodając do reaktora 100 kg wody destylowanej o temperaturze 2,0°C przy włączonym mieszadle. W rezultacie w reaktorze uzyskano gotowy, końcowy roztwór PAA będący mieszaniną reagentów i produktów reakcji o temperaturze 38,6°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej pobraną z reaktora poddano analizie na zawartość kwasu nadooctowego metodą chromatograficzną. Uzyskano wynik 15,1% wagowych kwasu nadooctowego.

Przykład 2

Do zaizolowanego termicznie przepływowego mieszalnika statycznego ze stali nierdzewnej o objętości 50 dm³ wprowadzano w sposób ciągły kontrolowany strumień lodowatego kwasu octowego zawierający 0,4% wag. kwasu siarkowego zagrzanego wstępnie do 65°C z natężeniem 3 kg/min oraz strumień 60% perhydrolu zagrzany wstępnie do 47°C z natężeniem 5 kg/min. Mieszanina reakcyjna opuszczała mieszalnik statyczny łącznym strumieniem masowym 8 kg/min i przechodziła od razu do drugiego identycznego mieszalnika statycznego. Do drugiego mieszalnika statycznego wprowadzany był także strumień zimnej wody o temperaturze 3°C w ilości 1 kg/min. Produkt końcowy na wyjściu z drugiego mieszalnika miał temperaturę 42,1°C. Próbkę mieszaniny poreakcyjnej poddano badaniu na zawartość kwasu nadooctowego metodą analizy chromatograficznej. Uzyskano wynik 15,2% wagowych kwasu nadooctowego.

Przykład 3

Ocena stabilności roztworów kwasu nadooctowego.

Aby ocenić stabilność uzyskiwanych roztworów kwasu nadooctowego w czasie pobrano jednocześnie do zamykanych naczyń szklanych próbki produktu z Przykładu 1 w ilości 6 sztuk o objętościach po ok. 0,5 dm³ każda i poddano je przyspieszonemu starzeniu. W tym celu próbki przetrzymywano w cieplarni w temperaturze 40°C i poddawano je kolejno oznaczaniu na zawartości kwasu nadooctowego. Analizę zawartości kwasu nadooctowego w próbkach wykonywano metodą chromatograficzną. Wyniki analiz przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1
Zestawienie wyników

| Numer próbki | Czas przetrzymywania próbki w cieplarni, godziny | Początkowe stężenie kwasu nadoctowego w próbce, % wag. | Końcowe stężenie kwasu nadoctowego w próbce, % wag. |
|--------------|--|--|---|
| 1 | 2 | 15,1 | 15,1 |
| 2 | 24 | 15,1 | 15,0 |
| 3 | 47 | 15,1 | 15,0 |
| 4 | 71 | 15,1 | 14,9 |
| 5 | 99 | 15,1 | 14,8 |
| 6 | 121 | 15,1 | 14,8 |

Wyniki potwierdziły wysoką stabilność roztworów kwasu nadoctowego wytworzonych nową metodą.

Zastrzeżenia patentowe

1. Szybki sposób wytwarzania handlowego wodnego roztworu kwasu nadoctowego zawierającego przynajmniej 15% wag kwasu nadoctowego o dobrej stabilności, **znamienny tym**, że przygotowuje się go w reakcji zachodzącej podczas szybkiego zmieszania lodowatego kwasu octowego oraz nadmiaru w stosunku do ilości stechiometrycznej roztworu 60% perhydrolu wobec kwaśnego katalizatora w podwyższonej temperaturze a następnie gwałtowne przerwanie reakcji poprzez dodanie chłodnej wody destylowanej lub demineralizowanej.
2. Sposób wytwarzania handlowego wodnego roztworu kwasu nadoctowego zawierającego przynajmniej 15% wag kwasu nadoctowego o dobrej stabilności według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że substraty miesza się ze sobą w temperaturze w zakresie od 40°C do 70°C. korzystnie w zakresie od 45°C do 65°C.
3. Szybki sposób wytwarzania handlowego wodnego roztworu kwasu nadoctowego zawierającego przynajmniej 15% wag kwasu nadoctowego o dobrej stabilności według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że do reakcji używa się nadtlenu wodoru w formie 60% roztworu perhydrolu w takiej ilości, aby w mieszaninie reakcyjnej proporcja ilości moli wprowadzanego nadtlenu wodoru do ilości moli wprowadzanego kwasu octowego wynosiła od 4:1 do 1,2:1; korzystnie od 3:1 do 1,5:1.
4. Szybki sposób wytwarzania handlowego wodnego roztworu kwasu nadoctowego zawierającego przynajmniej 15% wag kwasu nadoctowego o dobrej stabilności według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że do przerwania reakcji używa się zimnej wody destylowanej i/lub demineralizowanej o temperaturze w zakresie od 0°C do 15°C, korzystnie od 0°C do 6°C.