



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

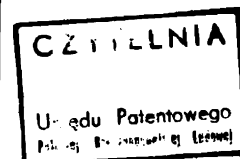
Zgłoszono: 11.05.78 (P. 206742)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.01.80

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1985

Int. Cl.³
C01B 15/013



Twórcy wynalazku: Jan Ejsymont, Ewa Kajder, Antoni Kowalski,
Witold Kozakiewicz, Zygmunt Kowalski, Bolesław
Kot, Anna Strojna

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Jagielloński, Kraków; Zakłady
Chemiczne „Alwernia”, Alwernia (Polska)

Sposób otrzymywania zateżonego i oczyszczonego nadtlenu wodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zateżonego i oczyszczonego nadtlenu wodoru przez rektyfikację roztworu o stężeniu 20—40% wagowych H_2O_2 .

Metodą antrachinonową otrzymuje się nadtlenek wodoru o stężeniu około 30% wagowych H_2O_2 . Jest on zanieczyszczony związkami organicznymi pochodzącymi z zastosowanych surowców oraz kationami metali. Często w przemyśle wymagane jest zastosowanie nadtlenu wodoru o wyższym stężeniu i większej czystości. Stosuje się więc różne metody prowadzące do uzyskania czystego zateżonego nadtlenu wodoru.

Bezpośrednie odparowanie wody może być korzystnym sposobem zateżenia tylko czystych roztworów nadtlenu wodoru.

W przypadku roztworów zanieczyszczonych, szczególnie związkami organicznymi, ten sposób zateżenia jest nieodpowiedni, powoduje bowiem kumulację zanieczyszczeń, co obniża jakość produktu i w efekcie prowadzić może do jego eksplozywnego rozkładu. Stosowana metoda musi uwzględniać dwa istotne dla jakości produktu aspekty: usunięcie z surowca zanieczyszczeń lotnych i nielotnych oraz zateżenie surowca do wymaganej koncentracji. Wśród stosowanych metod należy wyróżnić krystalizację oraz destylację wraz z rektyfikacją.

Z patentu USA nr 3 152 052 znany jest sposób zateżenia nadtlenu wodoru polegający na odpa-

2

rowaniu w wyparce oczyszczającej 90—98% objętościowych wodnego roztworu nadtlenu wodoru i rektyfikacji otrzymanych par w celu uzyskania zateżonego roztworu nadtlenu. W celu obniżenia strat pozostałe 2—10% objętościowych roztworu odprowadzonego z wyparki oczyszczającej poddaje się rektyfikacji w odrębnej kolumnie.

Uważa się, że według proponowanego sposobu możliwe jest odparowanie na przykład 90% objętościowych surowca, jeżeli jego wyjściowe stężenie wynosi około 15% wagowych. Przy wyższych stężeniach nadtlenu np. 30% wagowych ilość odparowanego surowca wynosi około 50% objętościowych. Analiza krzywych Raoult'a dla układu H_2O_2 — H_2O wykazuje, że zawartość H_2O_2 w surowcu wprowadzonym do wyparki determinuje procent objętości odparowanej cieczy. Uważa się, że stosując surowiec o stężeniu większym niż około 15% wagowych do wyparki wraz z surowcem należy doprowadzić wodę w postaci cieczy lub pary. Stężenie surowca oraz ilość doprowadzonej wody określa stopień odparowania surowca (% jego wykorzystania), zaś ~~sposób~~ według wynalazku znany z patentu USA nr 3 152 052 pozwala uzyskać wysoki ~~stopień~~ wykorzystania surowca, ale tylko przy niskich ~~zawartościach~~ nadtlenu wodoru w surowcu.

Według innego sposobu znanego z patentu polskiego nr 81 017 nadtlenek wodoru o małej zawartości zanieczyszczeń oczyszcza się i zateża w

dwóch etapach. W pierwszym etapie surowiec zawierający 40—55% wagowych H_2O_2 zatęża się przez odparowanie wody do stężenia 55—75% wagowych H_2O_2 . Równocześnie w trakcie odparowania następuje usunięcie zanieczyszczeń lotnych. Otrzymany produkt, pozbawiony zanieczyszczeń lotnych, rozcieńcza się w następnym etapie do zawartości 20—30% wagowych i poddaje ponownemu odparowaniu. Opary rektyfikowane są w kolumnie rektyfikacyjnej. Proces prowadzi się w zakresie ciśnień 50—90 mm Hg.

Celem niniejszego wynalazku jest otrzymanie zatężonego i oczyszczonego roztworu nadtlenu wodoru poprzez odparowanie surowca wraz z parą wodną, a następnie rektyfikację uzyskanych par. Analiza krzywych równowagowych stężenia H_2O_2 w cieczy i w parze (J. Am. Chem. Soc. 74, 3715/1952) pozwoliła stwierdzić, że korzystnie jest wprowadzić do wyparki surowy nadtlenek wodoru wraz z parą wodną.

Urządzenie do odparowania surowca pełni wówczas podwójną funkcję odparownika oraz aparatu do wymiany masy. Surowiec wprowadzony do urządzenia kontaktuje się z roztworem o wyższym stężeniu. Wprowadzona para wodna ma na celu odpędzenie części nadtlenu wodoru z roztworu wyjściowego.

Stwierdzono, że zatężony i oczyszczony nadtlenek wodoru otrzymuje się przez wprowadzenie surowca i pary wodnej pod ciśnieniem 0,05—4,0 ata, korzystnie 0,2—0,5 ata, przy wzajemnym stosunku 01—20, korzystnie 0,4—12 do wyparki, w której panuje temperatura 35°—90°C, korzystnie 69°—77°C i ciśnienie 30—300 mm Hg, korzystnie 130—170 mm Hg. Otrzymany w wyparce strumień pary kieruje się bezpośrednio lub pośrednio do kolumny rektyfikacyjnej poniżej czwartej półki stosując system numeracji półek od góry.

Orosieniem kolumny rektyfikacyjnej jest woda destylowana w ilości 0,1—0,5 kg/kg wprowadzonej pary lub w analogicznej ilości destylatu, z którego usunięto ogólnie znanymi metodami zanieczyszczenia organiczne.

Ciecz z dołu kolumny rektyfikacyjnej kierowana jest do wyparki zatężeniowej, w której utrzymywana jest temperatura 40°—90°C, korzystnie 73°—82°C i ciśnienie 30—300 mm Hg, korzystnie 130—170 mm Hg. Pary z wyparki zatężeniowej zwraca się z powrotem do kolumny rektyfikacyjnej.

Do surowca podawanego do wyparki wstępnej dodaje się substancje stabilizujące wodne roztwory nadtlenu wodoru. Substancje stabilizujące wodne roztwory nadtlenu wodoru podawane są do kolumny rektyfikacyjnej w orosieniu lub w dodatkowym strumieniu roztworu wodnego stabilizatorów.

Zaletą wynalazku jest mniejsze zużycie energii, możliwość stosowania roztworów surowca w dużym zakresie stężeń oraz możliwość swobodnej regulacji ilości uzyskiwanego roztworu odparowywanego.

Przykład I. 1,25 kg/h surowca o stężeniu 31% wagowych H_2O_2 doprowadza się do wyparki wstępnej, do której równolegle wprowadza się 1,83 kg/h pary wodnej. Temperatura nad wyciąg

cieczą w wyparce wynosi 69°C, ciśnienie 130 mm Hg. Otrzymuje się 3 kg/h pary o stężeniu 11,6% wagowych H_2O_2 . Para ta jest wprowadzana od dołu kolumny pod piątą półkę teoretyczną, zaś od góry wprowadza się czystą wodę jako orosienie w ilości 0,63 kg/h. Z kolumny do wyparki zatężeniowej sływa grawitacyjnie 0,82 kg/h cieczy o stężeniu 44,9% wagowych H_2O_2 .

Z wyparki zatężeniowej odbiera się 0,51 kg/h roztworu o stężeniu 60% wagowych H_2O_2 . Temperatura w wyparce zatężeniowej wynosi 73°C. Stopień wykorzystania surowca definiowany jako ilość nadtlenu wodoru w oczyszczonym produkcie do ilości nadtlenu wodoru zawartej w wprowadzonym surowcu wynosi 90%.

Przykład II, 1,15 kg/h surowca o stężeniu 31% wagowych H_2O_2 doprowadza się do wyparki wstępnej. Równolegle dozowana jest para wodna w ilości 1,88 kg/h. Temperatura w wyparce wstępnej wynosi 74,5°C, ciśnienie 170 mm Hg. Para wprowadzana jest od dołu do kolumny rektyfikacyjnej, zaś od góry w przeciwprądzie wprowadza się orosienie w ilości 0,58 kg/h. Z kolumny do wyparki zatężeniowej sływa 0,76 kg cieczy o stężeniu 44,9% wagowych H_2O_2 .

Z wyparki wstępnej odbiera się nadtlenek wodoru w ilości 0,072 kg/h nadtlenu wodoru o stężeniu 50% wagowych H_2O_2 . Z wyparki zatężeniowej odbiera się 0,46 kg/h cieczy o stężeniu 60% wagowych H_2O_2 . Temperatura w wyparce zatężeniowej wynosi 80°C, ciśnienie 170 mm Hg. Stopień wykorzystania surowca równy jest 90%.

Przykład III. 3,91 kg/h surowca o stężeniu 27,5% wagowych H_2O_2 doprowadza się do wyparki wstępnej. Równolegle dozowana jest para wodna w ilości 0,59 kg/h. Temperatura w wyparce wynosi 74,5°C, ciśnienie 170 mm Hg. Otrzymuje się 3 kg/h pary o zawartości 10,7% wagowych H_2O_2 . Parę od dołu wprowadza się pod piątą półkę teoretyczną kolumny. Od góry dozowana jest woda destylowana jako orosienie w ilości 0,53 kg/h. Z kolumny wypływa ciecz o stężeniu 48,1% wagowych H_2O_2 w ilości 0,69 kg/h.

Z wyparki wstępnej odbiera się 1,51 kg cieczy odpadowej o stężeniu 50% wagowych. Z wyparki zatężeniowej odbiera się ciecz 60% w ilości 0,49 kg/h. Temperatura cieczy w wyparce 80°C, ciśnienie 170 mm Hg. Stopień wykorzystania surowca równy 30%.

Przykład IV. 1,33 kg/h surowca o stężeniu 30% wagowych H_2O_2 doprowadza się do wyparki wstępnej. Równolegle dozowana jest para wodna w ilości 1,6 kg/h. Temperatura w wyparce wynosi 39°C, ciśnienie 30 mm Hg. Otrzymuje się 3 kg pary o zawartości 12% wagowych H_2O_2 . Parę od dołu wprowadza się pod piątą półkę teoretyczną kolumny. Od góry dozowana jest woda destylowana jako orosienie w ilości 0,41 kg/h. Z kolumny wypływa ciecz o stężeniu 47% wagowych H_2O_2 w ilości 0,77 kg/h. Z wyparki wstępnej odbiera się 0,07 kg cieczy odpadowej o stężeniu 50% wagowych H_2O_2 . Z wyparki zatężeniowej odbiera się ciecz 60% w ilości 0,60 kg/h. Temperatura cieczy w wyparce 42,5°C, ciśnienie 30 mm Hg. Stopień wykorzystania surowca równy 90%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania zatężonego i oczyszczonego nadtlenu wodoru, **znamienny tym**, że do kolumny rektyfikacyjnej jako surowiec podaje się bezpośrednio lub pośrednio strumień oparów uzyskany z wyparki wstępnej pracującej w temperaturze 35°—90°C, korzystnie 69°—77°C i ciśnieniu 30—300 mm Hg, korzystnie 130—170 mm Hg, zasilanej surowym roztworem nadtlenu wodoru zawierającym 20—40% wagowych nadtlenu wodoru i parę wodną o ciśnieniu 0,05—4,0 ata, korzystnie 0,2—0,5 ata, przy wzajemnym stosunku 0,1—20, korzystnie 0,4—12, a ciecz z dołu kolumny rektyfikacyjnej kierowana jest do wyparki zatężeniowej, w której utrzymywana jest temperatura 40°—90°C, korzystnie 73°—82°C i ciśnienie 30—300 mm Hg, korzystnie 130—170 mm Hg, zaś pary z wyparki zatężeniowej zawracane są do kolumny

rektyfikacyjnej, orosieniem kolumny rektyfikacyjnej jest woda destylowana w ilości 0,1—0,5 kg/kg wprowadzonej pary lub część destylatu, z którego usunięto ogólnie znanymi metodami zanieczyszczenia organiczne.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do surowca podawanego do wyparki wstępnej dodaje się substancje stabilizujące wodne roztwory nadtlenu wodoru.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że substancje stabilizujące wodne roztwory nadtlenu wodoru podaje się do kolumny rektyfikacyjnej w orosieniu lub dodatkowym strumieniu roztworu wodnego stabilizatorów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pary z wyparki wstępnej podaje się bezpośrednio lub pośrednio do kolumny rektyfikacyjnej poniżej czwartej półki stosując system numeracji półek od góry.