

05.10.00

PV 2000 - 3676

Způsob výroby peroxidu vodíku přímou syntézou

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby peroxidu vodíku ve formě vodného roztoku přímou syntézou z vodíku a kyslíku. Syntéza se provádí na heterogenním katalyzátoru v přítomnosti vody.

Dosavadní stav techniky

Přímá syntéza peroxidu vodíku reakcí vodíku s kyslíkem v kyselém vodném médiu v přítomnosti katalyzátoru z ušlechtilého kovu na nosiči je známa z různých dokumentů. Například je možné poukázat na US patenty 4,009 252 a 4,681 751 a EP patentu O 274 830. U způsobů popsaných v těchto dokumentech se používá čistě vodné reakční médium, které pro účely inhibice rozkladu vytvořeného peroxidu vodíku obsahuje silnou kyselinu, jako H_2SO_4 a/nebo HCl. Heterogenní katalyzátory, obsahující Pd na aktivním uhlí nebo jiné Pd a/nebo Pt, katalyzují reakci. Přísadou promotoru bromidu se zvyšuje selektivita. S těmito způsoby souvisí různé problémy, mezi nimi i příliš nízká selektivita a/nebo příliš malá koncentrace H_2O_2 a malá prostorově-časová výtěžnost, příliš velké vyhazování katalyzátoru a velká korozivita.

Řada dokumentů se zaměřuje na přípravu zlepšených katalyzátorů pro druhově stejné způsoby, aby se snížilo rozpouštění katalyzátoru a/nebo korozivní vlastnosti média, zde lze poukázat například na EP-A O 366 419, EP-A O 498 166, EP-A O 504 741 a EP-A O 492 064.

Druhově stejný způsob se může provádět podle EP-A O 366 419, tím že se plynná směs obsahující H_2 a O_2 vede

přes lože katalyzátoru umístěné v reaktoru se zkrápěným ložem, zatím co se současně v souporoudu zkrápí katalyzátorové lože vodnou fází obsahující H_2SO_4 a HCl ; vodná fáze se vede v okruhu. Při tomto způsobu se sice za použití katalyzátoru ušlechtilého kovu, který je vázán na hydrofóbním nosiči, docílí při obvyklých podmínkách tlaku a teploty vysoká selektivita, protikladem toho je ale ten nedostatek, že se docílí velmi nízká koncentrace H_2O_2 /0,15 až 0,3 %/. Pro získání roztoků obvyklých na trhu se musí připojit nákladné, hospodárnost snižující, stupně zkoncentrování a/nebo destilace.

O zlepšení výše hodnoceného způsobu poučuje dokument EP-A 579 109. I zde zkrápí kapalná fáze v souporoudu směs obsahující H_2 a O_2 přes lože katalyzátoru na bázi ušlechtilého kovu vázaného na aktivním uhlí na anorganický oxid nebo síran. Podstatné je dodržení objemového poměru plynné fáze ke kapalné fázi v rozmezí 500 až 10000. Například se při dobré selektivitě co se týká H_2 získá vodný roztok peroxidu s obsahem H_2O_2 okolo asi 5 % hmotn. . I tato koncentrace H_2O_2 , která je oproti koncentraci obvyklé na trhu nízká, vyžaduje zpravidla i u tohoto způsobu následné zkoncentrování.

Podle způsobu, který je popsán v US patentu 5. 169 618, se plynná fáze, obsahující H_2 a O_2 , s výhodou taková jejíž poměr parciálního tlaku H_2 k O_2 je asi 1 k 10, a kyselá vodná fáze vede pulzujícím prouděním přes pevné lože katalyzátoru. Kapalná a plynná fáze vystupující z reaktoru se hromadí a potom vedou opět v okruhu. Pomocí pulzujícího tekoucího systému se má dosáhnout

zlepšený přechod H_2 ke katalyzátoru a tím zvýšená prostorově-časová výtěžnost. Při tomto způsobu je možné, odtáhnout vodný roztok z okruhu, který obsahuje až do 20 % hmotn. Dodržení "pulse-flow-regimes" je kromě příkladu sice možné při objemovém poměru plynné fáze ke kapalně fázi okolo 100 až 150, ale je to co se týká technologie a řízení velmi nákladné. Existovalá proto potřeba jednoduchého ovladatelného konceptu způsobu.

Stejně za použití katalyzátoru na pevném loži, avšak v nepřítomnosti jakéhokoliv rozpouštědla, pracuje způsob podle WO 97/32812. Reakční plynná směs proudící pevným ložem není nasycená vodou a peroxidem vodíku. Vzniklý peroxid vodíku se oddělí v separačním stupni dále zařazeného reaktoru od reakčního plynu. Vzhledem k tomu, že se reakce provádí v nepřítomnosti kapaliny, je reakční rychlost a výtěžek vysoký. Nevýhodou je, že se musí nechat cirkulovat velice veliký objem plynu, aby se zabránilo kondenzaci H_2O a H_2O_2 v reaktoru. Pro izolování peroxidu vodíku se musí velice zvýšit tlak v dále zařazeném separačním stupni a/nebo se musí snížit teplota. Při kompresi plynné fáze obsahující H_2O_2 existuje ale vysoké riziko bezpečnosti a kromě toho je kompresní stupeň technicky nákladný.

Úlohou vynálezu je dát k dispozici další druhově odpovídající stupeň, podle něhož by bylo možné odbírat z reaktoru přímo vodný roztok H_2O_2 a obsahem nejméně 10 % hmotn. . Způsob by měl být technicky bezpečný a jednoduše ovladatelný.

Podstata vynálezu

Úloha je vyřešena způsobem výroby vodného roztoku peroxidu vodíku, který zahrnuje přímou syntézu z vodíku

kyslíku, přičemž plynná směs, obsahující vodík a kyslík proudí v přítomnosti vody kontinuálně přes povrch heterogenního katalyzátoru, který je uspořádán v reaktoru jako pevné lože nebo jako povlak stěny, a vzniklý vodný roztok peroxidu se odebírá na dolním konci reaktoru, jehož podstata spočívá v tom, že se do reaktoru přivádí plynná směs obsahující vodík a kyslík, která je v podstatě nasycená nebo přesycená vodní párou, uvnitř reaktoru se část vodní páry nechá zkondenzovat a/nebo se zpracuje koalescencí, nastaví se poměr zavedené plynné směsi Nl/h k odebrané kapalině l/h větší než 15.000 a plynná směs opouštějící reaktor se po naložení vodíkem, kyslíkem a vodní párou recykluje.

Při způsobu podle vynálezu se kapalná fáze, která zkrápí lože katalyzátoru nebo zkrápí podélně stěny povlečené katalyzátorem, vyrobí kondenzací a/nebo koalescencí části vodní páry obsažené v plynné směsi. Při použití plynných směsí, nasycených v podstatě vodní párou- znamená pojem "v podstatě" až 100 % stupně nasycení- se snížením teploty v reaktoru nedosáhne rosný bod. S výhodou se používá plynná směs téměř nasycená nebo s výhodou přesycená H_2O . Při použití přesycené plynné směsi, tedy směsi obsahující vodní mlhu, může se teplota v reaktoru udržet konstantní. V případě potřeby se může získat větší množství kapaliny dalším snížením teploty. Požadované množství vody, které je podstatné pro koncentraci vzniklého peroxidu vodíku, se tedy může regulovat pomocí teplotního profilu v reaktoru a/nebo vodní párou popřípadě obsahem mlhy.

S výhodou se plynná fáze a vznikající kapalná fáze vedou v souproudu, neboť při tomto způsobu se můžr snadno

zabránit zatopení reaktoru. Aby se dosáhla vysoká prostorově-časová výtěžnost, nenakape se voda na lože katalyzátoru, nýbrž se přivádí ve formě mlhy, získané například kompresí vzduchu, který slouží jako zdroj O_2 . Tím se zaručí rovnoměrné vedení reakce. Použitím plyné směsi nasycené v podstatě vodní parou nebo obsahující mlhu se zabrání přehřátí katalyzátoru a snížení selektivity a získá se přímo vodný roztok peroxidu vodíku v požadované koncentraci.

Reakční plyny vodík a kyslík, obsažené v použité plyné směsi zreagují v reaktoru pouze částečně. Plyná směs, opouštějící reaktor, se po svém naložení vodíkem, kyslíkem a vodní parou se přivádí opět do reaktoru. Konverze H_2 uvnitř reaktoru a tím rychlost tvorby H_2O_2 je určující pro velikost recirkulace plynu. Podstatné pro vynález je dodržení určitých poměrů plyné směsi zavedené za časovou jednotku k odebrané kapalině- poměr má být stejný nebo s výhodou větší než 15.000. Zejména výhodně se poměr nastaví v rozmezí 20.000 až 50.000, nejvýhodněji 25.000 až 40.000. Malé množství kapalně fáze, vztaženo na plynou fázi, dovoluje rychlou reakci plynů H_2 a O_2 na povrchu katalyzátoru s vysokou selektivitou H_2 vztaženo na tvorbu H_2O_2 a získání vodného roztoku peroxidu vodíku a vysokou koncentrací H_2O_2 ve vysokém výtěžku.

H_2 , O_2 , vodní páru a popřípadě inertní plyny obsahující plyná směs by z bezpečnostních důvodů neměla mít s výhodou složení, které má sklon k detonaci. Obsah H_2 se s výhodou omezuje na hodnoty okolo 6 % obj; s výhodou je obsah H_2 v rozmezí 3 až 5 % obj. Obsah kyslíku v plyné směsi může být stechiometrický nebo vyšší než stechiometrický.

S výhodou se kyslík používá výhradně nebo převážně ve formě vzduchu. Obsah O_2 v používané plynné směsi je obecně v rozmezí 10 až 20 % obj., zejména pak 18 až 19 % obj. Nezbytná vodní pára se do plynné směsi může přivádět spolu s používaným vzduchem nebo jako taková. Plynná směs přesycená vodní parou obsahuje vodu ve formě mlhy.

Podmínky týkající se tlaku a teploty odpovídají podmínkám, které jsou známé ze stavu techniky. Tak může být reakční teplota v rozmezí 0 až 90 °C, s výhodou je ale rozmezí teploty 20 až 70 °C. Tlak může být v rozmezí atmosferického tlaku až asi 10 MPa. S výhodou se reakce provádí v rozmezí 0,5 až 5 MPa. Obzvláštní výhodou způsobu podle vynálezu je to, že se zde může pracovat při nižších tlacích, jako například 1 MPa až tlacích nižších než 5 MPa.

Při provádění způsobu podle vynálezu se mohou pro konverzi používat známé katalyzátory. Při tom se jedná o takové, které obsahují jeden nebo několik prvků 8. a/nebo 1. vedlejší skupiny periodického systému, zejména prvky z řady Ru, Rh, Pd, Ir, Pt a Au, přičemž zejména výhodné je Pd a Pt. Prvek nebo prvky, které jsou katalyticky účinné, jsou nejčastěji vázány na nosič ve formě částic, tyto mohou být ale také uspořádány ve formě povlaku s dostatečně velkým účinným povrchem na monolitickém nosiči opatřeném kanály nebo na jiných plochých nosičích. Zejména s výhodou se používají katalyzátory z ušlechtilých kovů vázaných na nosiči, neboť tyto se hodí pro použití v reaktorech se zkrápěným ložem jako násyp s předem stanovenou velikostí částic. Velikost částic vhodných nosičů je obecně v rozmezí 0,05 až 2mm. Obsah ušlechtilého kovu v nosiči katalyzátoru je obecně v rozmezí 0,01 až 10 % hmotn.

Jako materiály nosičů se kromě aktivního uhlí hodí ve vodě rozpustné oxidy, směsné oxidy, sírany, fosforečnany a křemičitany ušlechtilých kovů, Al, Si, Sn a kovů 3. až 8 vedlejší skupiny periodického systému. Nejčastěji používanými nosiči jsou aktivní uhlí, ale při výběru by se mělo dbát na to, aby co nejméně vyvolávaly rozklad peroxidu vodíku. Z oxidů jsou obecně výhodné SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 a Ta_2O_5 a ze síranů je výhodný síran barnatý.

Při výběru vhodného materiálu nosičů je podle jedné zvláštní formy provedení výhodné, když nosič má kyselá centra, které stabilizují peroxid vodíku. Nosič může obsahovat například minerální kyseliny, jako například zejména kyselinu sírovou, kyselinu fosforečnou nebo heteropolykyselinu ve fixované formě, nebo kyselý oxid, jako například V_2O_5 , je součástí směsného oxidu. U jiných kyselých nosičů se jedná o anorganické nebo organické iontoměniče, jako například kyselý zeolity, snad ZSMS, dále polysiloxany obsahující skupiny kyseliny sulfonové, makroporézní organické iontoměniče obsahující skupiny kyseliny sulfonové nebo kyseliny fosfonové.

Podle další formy vytvoření vynálezu se konverze provádí v přítomnosti kyseliny, zejména minerální kyseliny, jako kyseliny sírové, kyseliny solné, kyseliny fosforečné. Tyto kyseliny se mohou nanášet na lože katalyzátoru v kapalném formě, možná v roztoku. Alternativně se mohou přidávat do plynné směsi, která se má používat, v malých množstvích kyselý plyn, jako například SO_2 , SO_3 , NO_2 a HCl , aby se omezil rozklad H_2O_2 . Také přídavek kokatalyzátorů, jako halogenidů, ze-

jména bromidů, je známý. Katalyzátory tohoto druhu mohou být fixovány na nosiči katalyzátoru nebo se mohou přivádět během konverze ve formě prášku nebo jako roztok do systému.

Reaktory, používané při způsobu podle vynálezu, jsou s výhodou vytvořeny jako reaktory se zkrápěným ložem. Trubkové reaktory dovolí jednoduchým způsobem odvádět teplo chladícím pláštěm, který je uspořádán okolo nich. V takovýchto reaktorech se proud plynu zavádí nahore, a vzniklý vodný roztok peroxidu vodíku a plyn obsahující H_2 nasycený vodní párou a O_2 vystupují dole. Podle jiného způsobu provedení vynálezu se katalyzátor nachází na povrchu kovových nebo keramických stěn uspořádaných v reaktoru, které jsou uspořádány analogicky jako výměník tepla ve formě desek a rovněž jsou tak vytvořeny, nebo na povrchu kanálů monolitických bloků katalyzátoru.

Vynález je dále blíže vysvětlen pomocí následujících příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Způsob podle vynálezu byl vyzkoušen v laboratorní aparatuře se zkrápěným ložem podle obr:

Trubkový dvouplášťový reaktor 1, opatřený chladícím pláštěm, obsahuje ve vnitřní trubce lože 2 katalyzátoru. Cirkulační potrubí 3 pro plyn obsahuje kompresor 4, nezbytný pro cirkulaci, toto vede ze spodní části reaktoru, který slouží pro dělení plynu a kapaliny, ven a v horní části reaktoru dovnitř. Do cirkulačního potrubí 3 pro plyn ústí potrubí pro napájení vodíku 5, vodní páry 6 kyslíku nebo vzduchu 7 a při potřebě plynných aditiv 8; alternativně se aditiva mohou dostat do hlavy

reaktoru v plynné nebo kapalné formě i přes potrubí 9. Vodný roztok H_2O_2 se odtahuje na spodku reaktoru přes potrubí 10. Přebytek plynu se může odvádět přes potrubí 11.

Zkušební reaktor měl vnitřní průměr 18 mm a délku 400 mm. Náplň katalyzátoru byla 100 ml a sestávala z vytlačených výlisků /1,8 mm/ z 1 % paládia na aktivním uhlí.

Reakční podmínky a výsledky vyplývají z tabulky. Ve všech příkladech byl jako složka kyslíku použit syntetický vzduch v Messer Griesheimových tlakových plynových lahvích. /složení 21 % obj. kyslíku, zbytek dusík/. Reakce se prováděla v přítomnosti kyseliny a bromidu, které byly nadávkovány jako vodný roztok. Při pokusech 1 až 3 se pracovalo s recyklací plynu, to znamená že odpadní plyn byl úplně vyfoukán. Při pokusu 4 byl odpadní plyn doplnil syntetickým vzduchem a vodíkem. Část odpadního plynu se vyfoukal, aby se odstranil inertní dusík.

Tabulka

příklad č.	1	2	3	4
s/bez	bez	bez	bez	s
recyklace plynu				

použitá směs plynu / % obj./				
H ₂	4,0	4,0	4,0	4,0
O ₂	20,0	20,0	20,0	15,0
N ₂	75,4	75,4	75,7	80,9
H ₂ O	0,62	0,62	0,32	0,06

H ₂ O jako mlha /g/h/	-	30,3	17,6	65,3

kapalné aditivum /g/h/ složení	7,5	7,5	6	12
H ₂ SO ₄ /mol/l/	0,05	0,1	0,05	0,1
NaBr /mol/l/	0,0005	0,001	0,0005	0,001

plynná směs	2000	2000	1000	3334
prosazení Nl/h				
tlak /MPa/	2,0	2,0	1,0	5,0
teplota:				
vstup	50 °C	50 °C	25 °C	25 °C
výstup	20 °C	25 °C	25 °C	25 °C

kapalina	23	70	26	104
odběr ml/h				
koncentrace H ₂ O ₂ /% hmotn./	30,5	29,1	9,7	26,4
objemový poměr plyn /Nl/h/ ke kapalině /l/h/	86103	29103	39103	32103

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby peroxidu vodíku přímou syntézou, zahrnující přímou syntézu z vodíku a kyslíku, přičemž plynná směs, obsahující vodík a kyslík, proudí v přítomnosti vody kontinuálně přes povrch heterogenního katalyzátoru uspořádaného v reaktoru jako pevné lože nebo povlak stěny a vzniklý vodný roztok peroxidu vodíku se odebírá na dolním konci reaktoru, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do reaktoru přivádí plynná směs obsahující vodík a kyslík, která je v podstatě nasycená nebo přesycená vodní parou, uvnitř reaktoru se část vodní páry nechá zkondenzovat a/nebo se zpracuje koalescencí, poměr zavedené plynné směsi /Nl/h/ k odebrané kapalině /l/h/ se nastaví rovný nebo větší než 15.000 a plynná směs opouštějící reaktor se po naložení vodíkem, kyslíkem a vodní parou recykluje.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se poměr zavedené plynné směsi /Nl/h/ k odebrané kapalině /l/h/ nastaví na hodnoty v rozmezí 20.000 až 50.000.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do reaktoru přivádí plynná směs přesycená vodní parou.

4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se do reaktoru přivádí plynná směs se 3 až 5 % obj. vodíku a 10 až 20 % obj., zejména 18 až 19 % obj. kyslíku.

5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se reakce provádí při te-

plotě v rozmezí 20 až 70 °C a při tlaku 0,1 až 10 MPa, zejména pak 1 až 5 MPa.

6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že heterogenní katalyzátor obsahuje jeden nebo několik kovů 8. vedlejší skupiny periodického systému, zejména pak ušlechtilý kov z řady Ru, Rh, Pd, a Pt.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátor je vázán na nosiči z řady aktivního uhlí, anorganických oxidů kovů, zejména SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 a křemičitanů, zejména kyselých křemičitanů se strukturou zeolitů.

8. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se katalyzátor se střední velikostí částic 0,05 až 3 mm umístí jako pevné ložev trubkovém reaktoru se zkrápěným ložem.

9. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se konverze provádí v přítomnosti kyseliny, zejména minerální kyseliny, a/nebo halogenidu, zejména bromidu.

05.10.00

PV 2000 - 3676

1/1

OBR. 1

