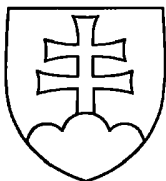


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 29.01.1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 98/01524
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 10.02.1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: FR
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 09.04.2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade
vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/FR99/00186
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO 99/41190

(21) Číslo dokumentu:

1193-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

C 01B 15/029

(71) Prihlasovateľ: ATOFINA, Puteaux, FR;

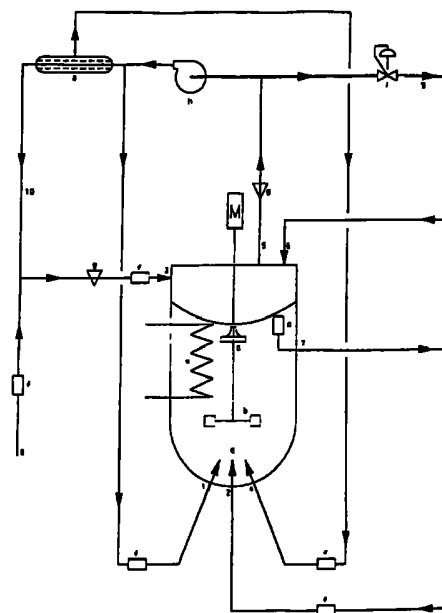
(72) Pôvodca vynálezu: Devic Michel, Saint Foy Lès Lyon, FR;
Delaïs Lionel, Senlis, FR;

(74) Zástupca: Majlingová Marta, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob prípravy vodného roztoku peroxidu vodíka priamo z vodíka a kyslíka a zariadenie na jeho vykonávanie**

(57) Anotácia:

Spôsob, pri ktorom sa vodík a kyslík privádzajú do vodného prostredia v pomeroch, ktoré sú z oblasti vznietenia vodíkovo-kyslíkovej zmesi, pričom v súvislej plynnej fáze sú uvedené plyny prítomné v pomeroch mimo oblasť vznietenia. Reaktor na výrobu peroxidu vodíka je jedným alebo viacerými vstupmi plyného vodíka (2, 4), ktorý vstupuje vo forme malých bublín do spodnej časti vodného reakčného prostredia, jedným alebo viacerými vstupmi plyného kyslíka (1) voliteľne obsahujúceho vodík vo forme malých bublín do spodnej časti vodného reakčného prostredia, regulátorom tlaku (i), ktorý umožňuje udržiavať vnútri reaktora stály tlak vypúšťaním nadbytku plyných ne-spotrebovaných reaktantov (9), a jedným alebo viacerými vstupmi plyného kyslíka voliteľne obsahujúceho vodík do spojitkej plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia. Uvedené vstupy sú ovládané analyzátorom (g) plynov (5) opúšťajúcich reaktor tak, aby molový pomer vodíka ku kyslíku v spojitkej plynnej fáze bol menší ako 0,0416.



Spôsob prípravy vodného roztoku peroxidu vodíka priamo z vodíka a kyslíka a zariadenie na jeho uskutočnenie

Oblasť techniky

Vynález sa týka katalytického procesu a zariadenia na dokonale bezpečnú prípravu vodných roztokov peroxidu vodíka s vysokou úrovňou koncentrácií H_2O_2 priamo z vodíka a kyslíka. Podrobnejšie, vynález sa týka spôsobu, pri ktorom sa vodík a kyslík privádzajú do vodného prostredia v pomeroch, ktoré sú z oblasti vznietenia vodíko-kyslíkovej zmesi, pričom v súvislej plynnej fáze sú prítomné v pomeroch mimo oblasť vznietenia. Vynález sa týka tiež zariadenia na uskutočnenie tohto spôsobu.

Je známe, že plynná zmes kyslíka a vodíka je horľavá, dokonca výbušná, ak je vodík prítomný v molových koncentráciách medzi 4 a 94 % (pri štandardnom tlaku a teplote), inak vyjadrené, keď pomer molovej koncentrácie vodíka k molovej koncentrácií kyslíka je väčší ako 0,0416 (Encyclopédie des Gaz, Air Liquide, strana 909).

Na vylúčenie rizika výbuchu alebo požiaru sa odporúča, aby sa alebo pracovalo s pomerom vodík/kyslík nižším ako spodná hranica oblasti vznietenia, alebo sa pracovalo s použitím inertného plynu ako je dusík, argón, hélium alebo neón (Patenty USA 4 681 751, USA 4 009 252, EP 0 787 681).

Na dosiahnutie uspokojivých produkčných výsledkov treba ale v skutočnosti pracovať s pomerom vodík/kyslík v rozmedzí v oblasti vznietenia uvedených plynov. Tak spis USA 4 009 252 uvádza molový pomer vodíka/kyslíka medzi 1/20 a 1/1,5, výhodne medzi 1/10 a 1/2. Podobne z patentového spisu USA 4 336 239 je zrejmé, že sa pracuje s menším molovým pomerom vodíka a kyslíka ako 0,2, výhodne medzi 1/15 a 1/12.

Výraz "priama syntéza roztoku peroxidu vodíka" sa chápe tak, že označuje syntézu peroxidu vodíka z vodíka a kyslíka vo vodnom prostredí, ktoré obsahuje katalyzátor.

Uvedená priama syntéza vodného roztoku peroxidu vodíka, nepretržitá alebo násadová, v miešanom reaktore je predmetom mnohých štúdií. Taký reaktor vo

všeobecnosti zahŕňa vodnú oblasť, v ktorej sa nachádza pracovný roztok a katalyzátor a oblasť, ktorú zaplňajú plyny a ktorá je nad vodnou oblasťou. Reaktor je vybavený miešacím systémom, ktorý umožňuje nielen miešanie vodnej oblasti ale aj dispergovanie plynov vo vodnej fáze. Reaktanty, menovite vodík a kyslík a inertné plyny sa stretávajú do oblasti vyplnenej plynmi.

Výraz "pracovný roztok" označuje vodné prostredie, obsahujúce vodu, kyseliny a voliteľne inhibítory rozkladu alebo stabilizátory peroxidu vodíka, v ktorom vzniká peroxid vodíka.

Zistilo sa, že pri priamej syntéze vodného roztoku peroxidu vodíka v hore opísanom miešanom reaktore je katalyzátor vplyvom miešania vrhaný na steny reaktora a je v oblasti hriadeľa miešadla vyplnenej plynmi v priamom styku s reaktantmi. Častice katalyzátora v oblasti vyplnenej plynmi počas syntézy vysychajú a spôsobujú spontánne vzplanutie vodíko-kyslíkovej plynnej zmesi, ak molová koncentrácia vodíka je vyššia ako 0,04.

Táto skutočnosť je dôvodom, prečo v Príklade 1 patentového spisu USA 4 279 883, ktorý opisuje priamu nepretržitú syntézu vodného roztoku peroxidu vodíka v miešanom reaktore sa plynná zmes vodíka, kyslíka a dusíka plynulo privádza do reaktora v oblasti vyplnenej plynmi tak, že parciálne tlaky vodíka, kyslíka a dusíka, odoberaných na výstupe sa udržiavajú na 0,5 MPa, 4,9 MPa a 11,3 MPa, inak vyjadrené na molovej koncentrácii vodíka 3 %. Priemyselná výroba vodného roztoku peroxidu vodíka v bezpečných podmienkach podľa patentového spisu USA 4 279 883 je ale z hľadiska hospodárnosti otázna, nakoľko poskytuje iba nízku koncentráciu vodného roztoku peroxidu vodíka.

Aby bol uvedený vodný roztok použiteľný, treba ho dodatočne spracovať skoncentrovaním v osobitnom výrobnom stupni.

Uvedenú priamu syntézu vodného roztoku peroxidu vodíka možno vykonať tiež v rúrovom reaktore, ktorý je tvorený dlhou rúrou (potrubím), vyplnenou pracovným roztokom, v ktorom je dispergovaný katalyzátor a do ktorého sa stretávajú plynná zmes vodíka a kyslíka vo forme malých bubliniek s pomerom nad uvedenú spodnú hranicu oblasti vznietenia vodíkovo-kyslíkovej zmesi (patent USA 5 194 242). Bezpečnosť takého procesu je zabezpečená iba tým, že sa predpokladá, že plynné reaktanty sa v reaktore udržiavajú vo forme malých

bubliniek. Podľa patentového spisu USA 5 641 467 sa uvedený predpoklad môže zabezpečiť iba vysokou rýchlosťou cirkulácie pracovného roztoku.

Autori tohto vynálezu teraz vynášli katalytický spôsob prípravy a zariadenie, ktoré umožňuje prípravu vysoko koncentrovaných vodných roztokov peroxidu vodíka priamo z vodíka a kyslíka v miešanom reaktore; uvedený spôsob je dokonale bezpečný a hospodárny.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je spôsob prípravy vodného roztoku peroxidu vodíka v miešanom reaktore priamo z vodíka a kyslíka, v ktorom sa vodík a kyslík vstrekujú vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia, ktoré je upravené na kyslú reakciu pridaním minerálnej kyseliny a ktoré obsahuje katalyzátor v dispergovanom stave, pričom molové prietokové rýchlosti sú také, aby pomer molového prietoku vodíka k molovému prietoku kyslíka bol väčší ako 0,0416; v uvedenom spôsobe sa do spojitaj plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia privádza kyslík a to v takom množstve, aby molový pomer vodíka ku kyslíku v plynnej spojitaj fáze bol nižší ako 0,0416.

Výraz "malé bublinky" treba chápať tak, že označuje bublinky so stredným priemerom menším ako 3 mm.

Vstrekovanie vodíka a vstrekovanie kyslíka vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia sa výhodne vykonáva na dne miešaného reaktora; vstrekovanie uvedených plynov je ďalej výhodné vtedy, ak sa plyny privádzajú v tesnej vzájomnej blízkosti tak, aby sa bublinky H_2 a bublinky O_2 čo najrýchlejšie spolu zmiešali.

Na okyslenie sa použije minerálna kyselina, ako je napríklad kyselina sírová a kyselina ortofosforečná.

Vodné reakčné prostredia môže navyše obsahovať stabilizátory peroxidu vodíka, ako sú napríklad fosfonáty alebo cín, a inhibítory rozkladu ako sú napríklad halogenidy. Veľmi výhodným inhibítorom sú bromidy a výhodne sa použijú v kombinácii bromidu s voľným brómom (Br_2).

Podľa tohto vynálezu môže kyslík, vstrekaný vo forme malých bubliniek, privádzaný do spodnej časti vodného reakčného prostredia a kyslík, privádzaný do hornej časti vodného reakčného prostredia obsahovať aj vodík v takom množstve, aby pomer molovej koncentrácie vodíka k molovej koncentrácii kyslíka je nižší ako 0,0416.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno vykonávať ako nepretržitý rovnako dobre ako polonepretržitý.

Prívod kyslíka vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia sa môže uskutočniť celkom alebo iba sčasti rozptyľovačom plynu na vstupe do reaktora.

Rozptyľovač plynu na vstupe do reaktora možno použiť tiež na prívode do spojitkej plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia. V tomto prípade možno zloženie vytekajúcich plynov nastavovať pridávaním kyslíka a/alebo voliteľne odstraňovaním vodíka tak, aby pomer molovej koncentrácie vodíka k molovej koncentrácii kyslíka v spojitkej plynnej fáze bol nižší ako 0,0416.

Všeobecne použitý katalyzátor obsahuje najmenej jeden prvok, vybraný z kovov skupiny IB alebo skupiny VIII Periodickej tabuľky prvkov. Výhodné je použitie zlata, platiny, paládia a ruténia. Výhodnejšie sa použije paládium, platina alebo kombinácia paládia s platinou, alebo ešte výhodnejšie sa použije paládium alebo kombinácia paládia s platinou.

V prípade kompozitného paládio-platinového katalyzátora je platina prítomná v množstve 1 až 50 % (hmotnostných) celkovej hmotnosti kovov, výhodne je podiel platiny 2 % z hmotnosti kovov.

Podľa tohto vynálezu sa môže jednať tiež o katalyzátor na nosiči. Všeobecne používané nosiče sú napríklad oxid kremičitý, oxid hlinitý, oxid kremičitý-oxidy hlinité a oxid titaničitý.

Katalyzátor bez nosiča alebo katalyzátor na nosiči sú vo všeobecnosti dispergované vo vodnom reakčnom prostredí. Výhodné je použitie katalyzátora na nosiči, výhodnejšie je použitie katalyzátora na nosiči, ktorý obsahuje medzi 0,2 až 2 % (hmotnostné) kovu alebo kovov vzhľadom na hmotnosť nosiča.

Teplota a tlak vo vnútri reaktora sa nastavujú tak, aby sa optimalizovala selektivita reakcie vzhľadom na vodík a produktivita vzhľadom na peroxid vodíka.

Teplota je všeobecne medzi 0 a 60 °C, výhodne medzi 5 a 30 °C.

Tlak vo vnútri reaktora je všeobecne vyšší ako tlak atmosférický; výhodne je tlak medzi 3,0 a 10,0 MPa (30 a 100 bar), výhodnejšie medzi 4,0 a 6,0 MPa (40 a 60 bar).

Uvedený pomer molového prietoku vodíka a molového prietoku kyslíka, ktoré sú vstrekané do spodnej časti vodného reakčného prostredia môže byť v širokom rozmedzí. Výhodne môže byť medzi 0,05 a 5 a najmä medzi 0,2 a 1. Najvýhodnejšie je použiť molový pomer 0,3.

Ak sa spôsob výroby vykonáva polonepretržite, potom sa celé množstvo pracovného roztoku a celé množstvo katalyzátora privedie do reaktora pred začiatkom priamej syntézy a potom sa plynulo privádza vodík a kyslík.

Pracovný roztok s pridaným katalyzátorom možno do reaktora privádzať tiež nepretržite a nepretržite privádzať vodík a kyslík. V tomto prípade sa z reaktora plynulo odoberá roztok, obsahujúci vytvorený peroxid vodíka.

Konečný roztok z polonepretržitého spôsobu obsahuje vytvorený peroxid vodíka a katalyzátor, ktorý sa následne oddelí filtráciou. Pri nepretržitom spôsobe sa roztok odoberá z reaktora plynulo a potom sa voliteľne môže znova privádzať do reaktora.

Ďalej tento vynález poskytuje zariadenie, ktoré umožňuje dokonale bezpečným a hospodárnym spôsobom vyrábať koncentrované vodné roztoky peroxidu vodíka priamo z vodíka a kyslíka. Uvedené zariadenie zahŕňa reaktor s miešaním, do ktorého je plynulo alebo pretržitým spôsobom privádzaný pracovný roztok, vyznačujúce sa tým, že reaktor má a) jeden alebo viac vstupov plynného vodíka, vo forme malých bubliniek, v spodnej časti vodného reakčného prostredia; b) jeden alebo viac vstupov plynného kyslíka, voliteľne obsahujúceho vodík, vo forme malých bubliniek, v spodnej časti vodného reakčného prostredia, prívod (prívody) kyslíka do tekutej fázy sú výhodne v tesnej blízkosti prívodu (prívodov) vodíka tak, aby sa bublinky H_2 a O_2 spolu rýchlo zmiešali; c) regulátor tlaku, ktorý umožňuje udržiavať vnútorný tlak v reaktore konštantný vypúšťaním nespotrebovaných plynných reaktantov a d) jeden alebo viac vstupov plynného kyslíka, voliteľne obsahujúceho vodík, do spojitely plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia, uvedený(é) vstup(y) je(sú) ovládaný(é)

analyzátorom prúdu plynov, vystupujúcich z reaktora tak, aby v spojitkej plynnej fáze bol molový pomer vodíka ku kyslíku nižší ako 0,0416.

Reaktor je vybavený výstupom, ktorý umožňuje nepretržité alebo polonepretržité odvádzanie vodného roztoku peroxidu vodíka. Tento výstup je voliteľne vybavený filtrom, ktorý umožňuje oddeľovať katalyzátor z vodného roztoku peroxidu vodíka.

Prúd plynov, odchádzajúci z reaktora možno podľa tohto vynálezu opätovne použiť do prívodu kyslíka v spodnej časti vodného reakčného prostredia. Uvedený prúd odchádzajúcich plynov možno po voliteľnej úprave zloženia pridaním plynného kyslíka alebo voliteľne po odstránení vodíka, napríklad použitím membrány, tiež opätovne použiť do prívodu kyslíka do spojitkej plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia. Týmto spôsobom prípadne oddelený vodík možno opätovne použiť na nástrek v spodnej časti vodného reakčného prostredia.

Najmenej jeden vstup vodíka a najmenej jeden vstup kyslíka vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia je výhodne situovaný v dne miešaného reaktora.

Uvedený reaktor môže byť autokláv valcového, valcovokónického alebo sférického tvaru s miešaním pomocou zvislého hriadeľa, vybaveného jedným alebo viacerými rýchlobežnými miešadlami, alebo jednou alebo viacerými turbínami.

Vo všeobecnosti to môže byť akýkoľvek vhodný, bežne používaný reaktor, v ktorom možno použiť dispergovaný katalyzátor a ktorý je schopný umožniť dobrý prestup tepla a udržiavanie plynných reaktantov vo forme mraku čo najväčšieho počtu malých bubliniek v reakčnom prostredí.

Miešanie obsahu reaktora možno vykonávať tiež niekoľkými nezávislými miešadlami alebo turbínami, poháňanými cez hriadeľ miešadla, ktorá prechádza dnom, alebo vrchnou časťou alebo stenami reaktora. Turbína umiestená v hornej časti vodného reakčného prostredia môže byť "samonasávacieho" typu, ktorá nasáva spojitú plynnú fázu v reaktore hriadeľom miešadla, ktorý je dutý a potom rozptyľuje plynnú fázu do vodného reakčného prostredia, alebo sa môže použiť miešadlo "prírubového" typu.

Miešanie možno podporiť zariadeniami, ktoré sa bežne používajú na dosiahnutie vysokej účinnosti miešania, ako sú napríklad jedna alebo viac miešacích zarážok, umiestených vertikálne alebo radiálne.

Na zabezpečenie regulácie teploty reakčného prostredia sa bežne použijú výmenníky tepla ako sú rúrkové cievky - hady, zväzky vertikálnych rúr alebo iné súpravy radiálne orientovaných vertikálnych platní, alebo vinuté závitovky. Tieto výmenníky sú výhodne umiestené vo vnútri reaktora. Výhodné je použitie vertikálnych zväzkov rúr alebo vinutých závitoviek, alebo zväzkov vertikálnych platní umiestených radiálne.

Teplotu reakčnej zmesi možno regulovať tiež použitím plášťového reaktora s cirkulujúcou vodou.

Reaktor podľa tohto vynálezu je riešený tak, že pri havarijnom zastavení miešania môžu všetky bublinky účinkom gravitačných síl samovoľne stúpať hore a priamo dosiahnuť súvislú plynnú fázu. Rôzne zariadenia, vstavané do vnútra reaktora na zabezpečenie výmeny tepla a/alebo miešania nesmú vytvárať prekážky stúpaniu bubliniek a nesmú spôsobovať vznik vreciek plynov vo vnútri vodného reakčného prostredia.

Reaktor môže byť vyhotovený z akéhokoľvek materiálu, ktorý je kompatibilný s použitými reaktantmi. Možno použiť napríklad kovy ako je nehrdzavejúca oceľ typu 304L alebo 316L Hastelloy zlatiny, alebo iné materiály s povlakom chemicky odolných polymérov, napríklad s povlakmi PVDF (polyvinylidénfluoridu), PTFE (polytetrafluóretylénu), PFA (kopolyméru C_2F_4 a perfluorovaných vinylových éterov), alebo FEP (kopolyméru C_2F_4 a C_3F_6).

Prívod kyslíka alebo vodíka vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia sa môže uskutočniť rúrkami alebo doštičkami zo spekaného kovu, alebo inými rôznymi typmi hubíc, ktoré umožňujú vstrekať plyn s vysokou rýchlosťou a tým spôsobovať tvorbu veľkého počtu malých bubliniek.

Zariadenie a blokový nákres, objasňujúci uskutočnenie uvedeného spôsobu podľa tohto vynálezu je na samostatnom obrázku a opisuje sa v nasledujúcom texte.

Prehľad obrázkov na výkrese

Na obrázku je znázornené zariadenie na prípravu roztoku peroxidu vodíka priamo z kyslíka a vodíka.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Zariadenie na uskutočňovanie spôsobu pozostáva z reaktora, miešaného pomocou samonasávacej turbíny a s turbomixérom b na zvislom hriadieli. Pri zahájení činnosti reaktor obsahuje pracovný roztok a katalyzátor, dispergovaný v pracovnom roztoku; teplota tejto zmesi sa upraví na reakčnú teplotu,

- do spojenej plynnej fázy reaktora sa privádza kyslík cez 3, pochádzajúci pôvodne z prívodu 8 ; možno ho označiť ako nerecyklovaný kyslík; a
- vodík sa vstrekuje dnom reaktora prívodom 2 .

Tlakový reagulátor i umožňuje udržiavať konštantný tlak vo vnútri reaktora odpúšťaním nadbytku nespotrebovaných plyných reaktantov 9. Podobne sa udržiava aj konštantná teplota reakčného prostredia pomocou výmenníka tepla e.

Do reaktora sa potom plynulo privádzajú: prívodom 6 pracovný roztok; prívodmi 2 a 4 vodík vo forme malých bubliniek; prívodom 1 kyslík vo forme malých bubliniek; prívodom 3 kyslík v takom množstve, aby molová koncentrácia vodíka v spojenej plynnej fáze vždy bola nižšia ako 4 %.

Prívodný systém 3 je ovládaný in-line analyzátorom g prietoku plynov 5, vystupujúcich z reaktora. Prívod kyslíka 3 sa uskutočňuje tokom kyslíka z 8 a z toku 10; posledne uvedený prívod 10 kyslíka vzniká z odplynov na výstupe z reaktora po odstránení vodíka pomocou membrány s. Odstránený vodík sa použije ako časť privádzaného vodíka 4 do spodnej časti reakčného prostredia.

Kyslík 1, vstrekaný do spodnej časti reakčného prostredia pochádza celkom z odplynov na výstupe z reaktora a obsahuje vodík.

Všetky prietoky plynov sa regulujú hmotnostnými prietokomermi f. Prietoky kyslíka a vodíka, vstrekaných do spodnej časti reakčného prostredia sa volia tak,

aby pomer molového prietoku vodíka k molovému prietoku kyslíka bol vždy vyšší ako 0,0416.

Vstrekovacie hubice d umožňujú vstrekovať reaktanty vo forme malých bubliniek.

Čerpadlo h umožňuje recykláciu nespotrebovaného vodíka a nespotrebovaného kyslíka.

Vodný roztok s vytvoreným peroxidom vodíka sa súčasne zbavuje katalyzátora filtráciou filtrom c a plynulo sa odvádza z.

Ďalšie jednotlivé uskutočnenia tohto vynálezu sa uvádzajú v nasledujúcich príkladoch.

Príklady 1 až 10

Príprava katalyzátora

Použitý katalyzátor obsahoval 0,8 % hmotnostných kovového paládia a 0,04 % hmotnostných platiny; uvedené kovy boli na nosiči z mikropórovitého oxidu kremičitého. Katalyzátor sa pripravil impregnáciou oxidu kremičitého od spoločnosti Aldrich (číslo tovaru 28 851 – 9), ktorý mal nasledujúce vlastnosti:

stredná veľkosť častíc = 5 až 15 μm

špecifický povrch BET = 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

celkový objem pórov = 0,75 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

stredný priemer pórov = 60 Å;

vodným roztokom, ktorý obsahoval PdCl_2 a H_2PtCl_6 ; nasledovalo sušenie a konečné tepelné spracovanie 3 hodiny pri 300 °C v prúde vodíka.

Reaktor

Reaktor je plášťovaný autokláv z nehrdzavejúcej ocele s cirkuláciou vody a s objemom 100 cm^3 ; vnútorné steny majú povlak PTFE. Autokláv je vybavený miešadlom, pozostávajúcom z vertikálneho hriadeľa s turbínkou, ktorá má šesť radiálnych lopatiek. Reaktor je vybavený dvoma vstupmi, vyrobenými z PTFE

kapilár, vložených do dna reaktora, ktorú umožňujú vstrekať vodík a kyslík vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia. Reaktor je ďalej vybavený vstupom vo vrchnom kryte autoklávu, čo umožňuje privádzať kyslík tak, aby molový pomer vodíka ku kyslíku v spojitnej plynnej fáze bol vždy nižší ako 0,0416, to znamená pomer mimo oblasť vznietenia vodíkovo-kyslíkovej zmesi.

Nástrek reaktantov do vodného prostredia a nástrek kyslíka do spojitnej plynnej fázy sú regulované s použitím hmotnostných prietokomerov.

Vo vnútri reaktora sa udržiava stály tlak pomocou vypúšťacieho zariadenia. Vodík a kyslík, ktoré opúšťajú reaktor sú kvantitatívne stanovované in-line pomocou plynovej chromatografie.

Príprava vodných roztokov (I)

Vodný roztok sa pripravil pridaním 0,5 g H_3PO_4 , 2,5 g H_2SO_4 a 50 mg bromidu sodného do 1 000 ml destilovanej vody a 5 mg brómu (Br_2) vo forme 1 % brómovej vody.

Všeobecný postup

50 g vodného roztoku (I) a 0,3 g katalyzátora sa vložili do autoklávu; vodné reakčné prostredie sa uviedlo na vyžadovanú teplotu a pri tejto teplote sa udržiavalo. Potom sa otvoril vstup kyslíka do spojitnej plynnej fázy. Tlak v autokláve sa zvýšil a udržiaval na zvolenej hodnote pomocou regulátora tlaku.

Potom sa do vodného reakčného prostredia vstrekovali vodík a kyslík v zvolených pomeroch a potom sa každých 10 minút kvantitatívne stanovoval obsah vodíka v plynách, vystupujúcich z tlakového regulátora.

Po uplynutí vyžadovanej reakčnej doby sa zastavili prívody kyslíka a vodíka do vodného reakčného prostredia a udržiaval sa prívod kyslíka do spojitnej plynnej fázy kým vodík z kyslíka celkom nezmizol. Potom sa prívod kyslíka zastavil, reaktor sa uviedol na atmosférický tlak a nakoniec sa získal roztok peroxidu vodíka.

Získaný vodný roztok peroxidu vodíka sa odvážil, oddelil od katalyzátora filtráciou filtrom. Výsledný roztok sa potom kvantitatívne analyzoval jodometrickým

stanovením peroxidu, čo umožňuje vyjadriť koncentráciu peroxidu vodíka v produkte.

Spotreba vodíka sa merala z rozdielu medzi množstvom vstrekaného vodíka a množstvom, ktoré opustilo reaktor.

Selektivita priamej syntézy peroxidu vodíka vzhľadom na vodík je určená ako percento, vyjadrené počtom molov vzniknutého peroxidu vodíka k počtu molov spotrebovaného vodíka.

Pracovné podmienky a získané výsledky z rôznych pokusov (Príklady 1 až 10) sú uvedené spolu v Tab. 1.

Tabuľka 1

Príklad	Teplota (°C)	Reakčná doba (h)	Prietok H ₂ vstrekaného do vodného prostredia*	Prietok H ₂ vstrekaného do vodného prostredia*	Pomer prietokov H ₂ /O ₂ , vstrekaných do vodného prostredia
1	20	3	4	0,1	40
2	20	3	4	1	4
3	20	3	4	2	2
4	20	3	4	3	1,3
5	20	3	4	4	1
6	20	3	4	6	0,67
7	20	3	4	8	0,5
8	12	5	2	0,01	200
9	12	5	2	9	0,2
10	12	5	2	2	1

Pozn.: * prietoky udané v dm³ za hodinu v prepočte na štandardné podmienky

Pokračovanie Tabuľky 1

Príklad	Prietok O ₂ vstrekaného do plynnej spojitej fázy*	Pomer prietokov H ₂ /O ₂ , spolu	Koncentrácia H ₂ O ₂ roztoku (%)	Selektivita vzhľadom na H ₂ (%)
1	95	0,042	15	60
2	95	0,041	17	69
3	94	0,041	18	72
4	93	0,041	17	75
5	92	0,041	17	77
6	90	0,041	15	81
7	88	0,041	13	82
8	48	0,041	15	41
9	39	0,041	7	88
10	46	0,041	13	88

Príklady 11 až 13

Použil sa valcový reaktor, vyrobený z nehrdzavejúcej ocele typu 316L s vnútorným priemerom 98 mm, výšky 200 mm a celkovým objemom 1 500 ml. Vnútorne steny reaktory mali povlak vrstvou PTFE o hrúbke 1 mm.

Miešanie bolo zabezpečené zvislým hriadeľom s prírubovou turbínou, ktorej nasávanie bolo orientované smerom zhora dole. Prírubový typ turbíny s priemerom 45 mm a s 8 lopatkami bol umiestnený v strede reaktora.

Na konci vertikálneho hriadeľa v blízkosti dna reaktora bolo pripevnené axiálne vrtuľové miešadlo (propeler) s priemerom 30 mm a so šiestimi šikmými lopatkami.

Reaktor bol ďalej vybavený štyrmi vertikálnymi usmerňovacími prepážkami miešania a výmenníkom tepla v tvare zväzku 8 vertikálnych rúrok, v ktorých cirkulovala voda s teplotou 17 °C.

Vodík a kyslíka sa vstrekovali do tekutej fázy dvoma rúrkami z nehrdzavejúcej ocele, ktorých vývody boli tesne pri sebe a boli umiestené v blízkosti axiálneho propelera.

Použil sa rovnaký postup ako v predchádzajúcom príklade s výnimkou, že sa použilo 700 g vodného roztoku (I) a 6 g katalyzátora.

Pracovné podmienky a dosiahnuté výsledky pokusov (Príklady 11 až 13) sú uvedené spolu v Tab.2.

Tabuľka 2

Príklad	Teplota (°C)	Reakčná doba (h)	Prietok H ₂ vstrekovaného do vodného prostredia*	Prietok H ₂ vstrekovaného do vodného prostredia*	Pomer prietokov H ₂ /O ₂ , vstrekovaných do vodného prostredia
11	21	3	120	300	0,4
12	21	3	80	160	0,5
13	20	3	80	188	0,42

pokračovanie Tabuľky 2

Príklad	Prietok O ₂ vstrekovaného do plynnej spojitej fázy*	Pomer prietokov H ₂ /O ₂ , spolu	Koncentrácia H ₂ O ₂ roztoku (%)	Selektivita vzhľadom na H ₂ (%)
11	2850	0,04	20,1	83
12	1760	0,04	15,3	84
13	1760	0,039	16,2	85

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy vodného roztoku peroxidu vodíka v miešanom reaktore priamo z vodíka a kyslíka, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa vodík a kyslík vstrekujú vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia, ktoré je upravené do kyslej reakcie prídavkom minerálnej kyseliny a ktoré obsahuje katalyzátor v dispergovanom stave, s takými prietokmi, aby pomer molového prietoku vodíka k molovému prietoku kyslíka bol väčší ako 0,0416, pričom kyslík sa privádza do spojitaj plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia v takých množstvách, aby v spojitaj plynnej fáze bol molový pomer vodíka ku kyslíku menší ako 0,0416.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vstrekovanie vodíka a kyslíka vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia je umiestené na dne miešaného reaktora.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vstupy vodíka a kyslíka do spodnej časti vodného reakčného prostredia sú tesne vedľa seba.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že reakčné prostredie obsahuje stabilizátory peroxidu vodíka.

5. Spôsob podľa ktoréhokolvek z nárokov 1 až 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že reakčné prostredie obsahuje halogenidy.

6. Spôsob podľa nároku 5, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že halogenid je bromid.

7. Spôsob podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa použije bromid v kombinácii s voľným brómom.

8. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje paládium.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor obsahuje platinu.

10. Spôsob podľa nároku 8 alebo 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že katalyzátor je na nosiči.

11. Spôsob podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nosič vyberie spomedzi oxidu kremičitého, oxidu hlinitého alebo oxidu kremičitého s oxidmi hlinitými.

12. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kyslík privádzaný do spojitaj plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia obsahuje vodík.

13. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že kyslík vstrekovany vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia obsahuje vodík.

14. Zariadenie na prípravu vodného roztoku peroxidu vodíka priamo z vodíka a kyslíka, pozostávajúce z reaktora s miešaním, napájaného nepretržite alebo nie nepretržite pracovným roztokom, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že reaktor je vybavený jedným alebo viacerými vstupmi plynného vodíka, ktorý vstupuje vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia, jedným alebo viacerými vstupmi plynného kyslíka, voliteľne obsahujúceho vodík, vo forme malých bubliniek do spodnej časti vodného reakčného prostredia, regulátorom tlaku, ktorý umožňuje udržiavať vo vnútri reaktora stály tlak vypúšťaním nadbytku plynných nespotrebovaných reaktantov, a jedným alebo viacerými vstupmi plynného kyslíka, voliteľne obsahujúceho vodík, do spojitaj plynnej fázy a/alebo do hornej časti vodného reakčného prostredia; uvedené vstup(y) je (sú) ovládaný(é) analyzátorom

plynov opusťajúcich reaktor tak, aby molový pomer vodíka ku kyslíku v spojitkej plynnej fáze bol menší ako 0,0416.

15. Zariadenie podľa nároku 14, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že reaktor je vybavený výstupom na odoberanie vodného roztoku peroxidu vodíka.

16. Zariadenie podľa nároku 14 alebo 15, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že prúd plynov, odchádzajúcich z reaktora sa spätne vstrekuje do okruhu napájania spodnej časti vodného reakčného prostredia kyslíkom.

17. Zariadenie podľa nároku 14 alebo 15, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že prúd plynov, odchádzajúcich z reaktora sa po voliteľnej úprave zloženia pridaním kyslíka alebo voliteľne odstránením vodíka spätne vstrekuje do okruhu napájania plynnej spojitkej fázy a/alebo hornej časti vodného reakčného prostredia.

18. Zariadenie podľa niektorého z nárokov 14 až 17, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že najmenej jeden vstup pre vodík vo forme malých bublínok a najmenej jeden vstup pre kyslík vo forme malých bublínok sú umiestené na dne miešaného reaktora.

19. Zariadenie podľa niektorého z nárokov 14 až 18, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že vstupy pre kyslík a vodík do spodnej časti vodného reakčného prostredia sú tesne vedľa seba.

20. Zariadenie podľa niektorého z nárokov 14 až 19, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že miešanie reaktora sa uskutočňuje jedným alebo viacerými rýchlobežnými miešadlami alebo turbínami.

21. Zariadenie podľa nároku 20, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že turbíny sú prírubové turbíny.

22. Zariadenie podľa nároku 20, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že turbíny sú samonasávacie turbíny.

23. Zariadenie podľa ktoréhokoľvek z nárokov 14 až 22, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že miešaný reaktor je vybavený výmenníkom tepla.

24. Zariadenie podľa nároku 23, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že výmenník je vertikálny zväzok rúr alebo vinutá závitovka alebo vertikálny zväzok platní uložených radiálne.

25. Zariadenie podľa ktoréhokoľvek z nárokov 14 až 24, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že v prípade prerušenia miešania všetky malé bublinky účinkom gravitácie samovoľne stúpajú vo vodnom reakčnom prostredí k rozhraniu medzi vodným prostredím a spojitou plynnou fázou.

1/1

