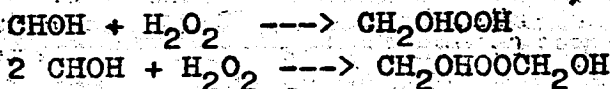


HERSTELLUNG VON PROPANPEROXYD IN EINER SEMITECHNISCHEN
VERSUCHSANLAGE

EINLEITUNG:

Durch Oxydation von Propan mit Sauerstoff unter geeigneten Bedingungen erhält man flüssige Reaktionsprodukte, die nachfolgend mit dem Namen "Propanperoxyd" bezeichnet sind und die in der Hauptsache aus einer Mischung von Wasser, Wasserstoffperoxyd und Oxyalkylperoxyden bestehen. Diese Oxyalkylperoxyden werden nach der Kondensation des Reaktionsproduktes aus bei der Reaktion entstandenen Aldehyden (in der Hauptsache Formaldehyd) und Wasserstoffperoxyd gebildet laut:



Infolgedessen ist die Menge an freiem Wasserstoffperoxyd in dem Reaktionsprodukt, von dem Verhältnis zwischen der Menge Aldehyd und der Menge Wasserstoffperoxyd abhängig.

Unter den optimalen Reaktionsbedingungen (Temperatur 465°C; Kontaktzeit 5 Sekunden) beträgt der freie Wasserstoffgehalt in der Auflösung ca. 60 Mol.% bezogen auf die Totalmenge an Peroxyden.

Einzelheiten für die praktische Durchführung des Verfahrens sind in den nachfolgenden Patentansprüchen niedergelegt:

1. Holl. Patent Nr. 52521.

Verfahren zur Herstellung von Peroxyden durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (eingereicht am 10. April 1940, erteilt am 15. Dezember 1941).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Peroxyden durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Wand des Raumes, in dem die Verbrennung stattfindet, aus nicht-rostendem Metall besteht und dass die Wandtemperatur 200°C nicht übersteigt.
2. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass ein Reaktionsgefäß von grossem Inhalt im Verhältnis zu seiner Fläche, z.B. ein kugelförmiges Reaktionsgefäß angewandt wird.
3. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass das Gas an der Wand des Reaktionsgefäßes entlang strömt, wonach man es innen im Reaktionsgefäß reagieren lässt.
4. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass die

Reaktionsprodukte schnellstens abgeführt und gekühlt werden.

2. Holl. Patent Nr. 52522.

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd durch unvollkommene Verbrennung von gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen (eingereicht am 10. April 1940, erteilt am 15. Dezember 1941).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, bei einer Temperatur zwischen 440 und 500°C mit Hilfe von Sauerstoff unvollkommen verbrannt werden, wobei das Volumverhältnis zwischen diesen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff mindestens 4:1, vorzugsweise 7:1 oder mehr, beträgt.
2. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass die entstandenen Reaktionsprodukte, abhängig von dem Druck, soweit gekühlt werden, dass das erwünschte Wasserstoffperoxyd in das flüssige Reaktionsprodukt übergeht und Nebenprodukte, wie Formaldehyd und Acetaldehyd in Dampf-Form bleiben.

3. Holl. Patent Nr. 55114.

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus unvollkommenen Verbrennungsprodukten von gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Destillation nach Entfernung oder Umwandlung der vorhandenen organischen Peroxyden (eingereicht am 5. August 1941, erteilt am 15. März 1943).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd aus unvollkommenen Verbrennungsprodukten gasförmiger Kohlenwasserstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoffperoxyd durch fraktionierte Destillation gewonnen wird, nachdem die vorhandenen organischen Peroxyden entfernt oder umgewandelt sind.
2. Verfahren laut 1., dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Peroxyden durch Umwandlung in Säuren entfernt werden, wozu das unvollkommene Verbrennungsprodukt einige Zeit, vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 40 und 100°C erwärmt wird.
3. Verfahren laut 1. oder 2., dadurch gekennzeichnet, dass die fraktionierte Destillation so vorgenommen wird, dass eine Mischung von Wasser und Säuren aus der Spitze einer ersten Rektifiziersäule tritt und Wasserstoffperoxyd

Bodenprodukt bleibt, die oben aus der Säule tretende Mischung in eine zweite Rektifiziersäule, etwa in der Mitte, gebracht wird und der oben aus dieser Säule kommende Wasserdampf über einen Kühler in den Destillierkessel zurückgeführt wird.

VERFAHRENSWEISE UND BESCHREIBUNG DES SCHEMAS DER SEMITECHNISCHEN APPARATUR.

Eine Mischung von 12,7 m³/h möglichst höchst prozentiges Propan (1) und 4,8 m³/h Sauerstoff (3) werden dem Reaktionsgefäß (2) über ein Reduzierventil und einen Messer zugeführt. An Stelle von Sauerstoff kann im Notfalle der Apparat auch Stickstoff (4) zugeführt werden.

Da eine grosse Wandfläche die Zersetzung der bei der Reaktion gebildeten Peroxyden fördert, ist das Reaktionsgefäß - um das Fläche-Volumverhältnis möglichst klein zu halten - kugelförmig ausgebildet.

Um eine Zersetzung der gebildeten Propanperoxyden zu vermeiden, ist das Reaktionsgefäß (in dem Patent Nr. 52521 beschrieben) innen mit V₂A-Stahl ausgeschlagen und mit einem Luftkühlmantel versehen, der es gestattet, die Reaktionswand bis auf eine Temperatur zu kühlen, die über dem Taupunkt des Reaktionsgutes liegt.

Die Propan/Sauerstoffmischung wird durch eine ringförmige Spalte derartig in die Kugel geführt, dass sie an der Wand entlang nach unten strömt und in eine drehende Bewegung kommt.

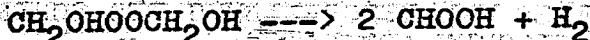
Zur Einleitung der Reaktion wird das Gasgemisch mit einer Zündkerze entzündet. Nachdem die Reaktion in Gang gekommen ist, ist eine Fremdzündung nicht mehr erforderlich. Die Reaktionstemperatur wird durch Variierung des Sauerstoffgehaltes des zugeführten Gases auf ca. 465°C eingestellt. Vermutlich ist der benötigte Prozentsatz Sauerstoff niedriger als im Schema angegeben.

Das gasförmige Reaktionsgemisch wird durch die Leitung (6), die nur soweit gekühlt ist, dass das bei der Reaktion entstehende Wasser noch über seinem Taupunkt liegt, dem Kühler (7) zugeführt und dort auf ca. 35°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur bleiben noch bedeutende Mengen an Aldehyden (Acetaldehyd) in der Gasphase, wodurch der freie Wasserstoffperoxydgehalt der Reaktionsflüssigkeit grösser ist als wenn man auf eine niedrigere Temperatur kühlt.

Das aus dem Kühler austretende Flüssigkeitgemisch passiert einen zweiten Eiskühler (8), wo es auf 0° gekühlt wird, um unerwünschte Zersetzung zu unterbinden, und wird in dem Vorratsgefäß (9) gesammelt. Pro Stunde werden ca. 1,5 Liter Peroxydflüssigkeit gebildet mit einem aktiven Sauer-

stoffgehalt von ca. 18 mg aeq. pro cm³. Von diesen 18 mg aeq. sind etwa 10 mg aeq. Wasserstoffperoxyd und 8 mg aeq. Oxyalkylperoxyd.

Um aus dieser Auflösung das Wasserstoffperoxyd zu isolieren werden in einer nicht im Schema angegebenen Rektifizierskule, die organischen Peroxyden selektiv in Ameisensäure (Essigsäure) und Wasserstoff umgewandelt laut:



während das Wasserstoffperoxyd praktisch nicht angegriffen wird.

Durch Rektifikation mit Dampf ist vorgesehen 30 %-iges Wasserstoffperoxyd und Ameisensäure (Essigsäure) azeotrop zu gewinnen.

Das den Kühler (7) verlassende, nicht kondensierbare Reaktionsgas (16,3 m³/h) ist wie folgt zusammengestellt:

0,6 % CO₂

8,8 % C₃H₆

3,2 % O₂

3,0 % CO

0,1 % H₂

84,3 % C₃H₈

Dieses Gas wird mittels Schwefelsäurewäsche (11) von Propen befreit und durch die Umlaufpumpe (10) zum Teil wieder aufs neue in das Reaktionsgefäß (2) geführt.

AUSBEUTEN OHNE ZIRKULATION.

Laut Schema werden aus 12,7 m³/h Propan 1,5 Liter/h Propanperoxyd gewonnen; aus 100 m³/h Propan also ca. 12 Liter/h Propanperoxyd (spez. Gew. = 1,1).

Bei einem Gehalt von 10 mg aeq. H₂O₂ per cm³ und einer Rektifikationsausbeute von ca. 70 % könnten also per 100 m³ eingeführtes Propan:

$$\frac{12 \times 1,1 \times 0,7 \times 10 \times 17}{1000} = 1,58 \text{ kg } 100\% \text{-iges H}_2\text{O}_2$$

gewonnen werden, entsprechend 5,2 kg Wasserstoffperoxyd 30 %-ig.

Da das Reaktionsprodukt per Mol. Peroxyd etwa 0,6 Mol. Aldehyd enthält, der zu ca. 70 % in Säure umgewandelt wird, kann man bei einem Einsatz von 100 m³ Propan eine Säureausbeute erwarten von etwa:

$$\frac{12 \times 1,1 \times 0,6 \times 9 \times 0,7 \times 50}{1000} = 2,5 \text{ kg Ameisensäure}$$

(Essigsäure). (Das Mol. Gewicht der Mischung von Ameisensäure und Essigsäure ist auf 50 angenommen.)

Die Ausbeuten an Wasserstoffsperoxyd bei Zirkulation des Reaktionsgases können erst nach Abschluss der semitechnischen Versuche angegeben werden.

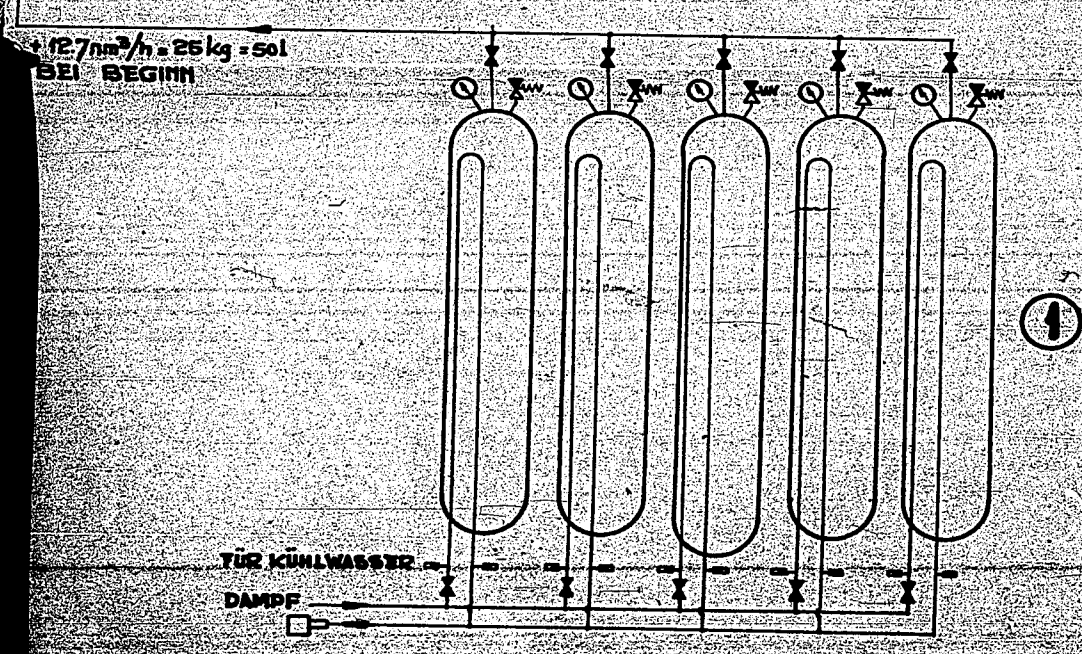
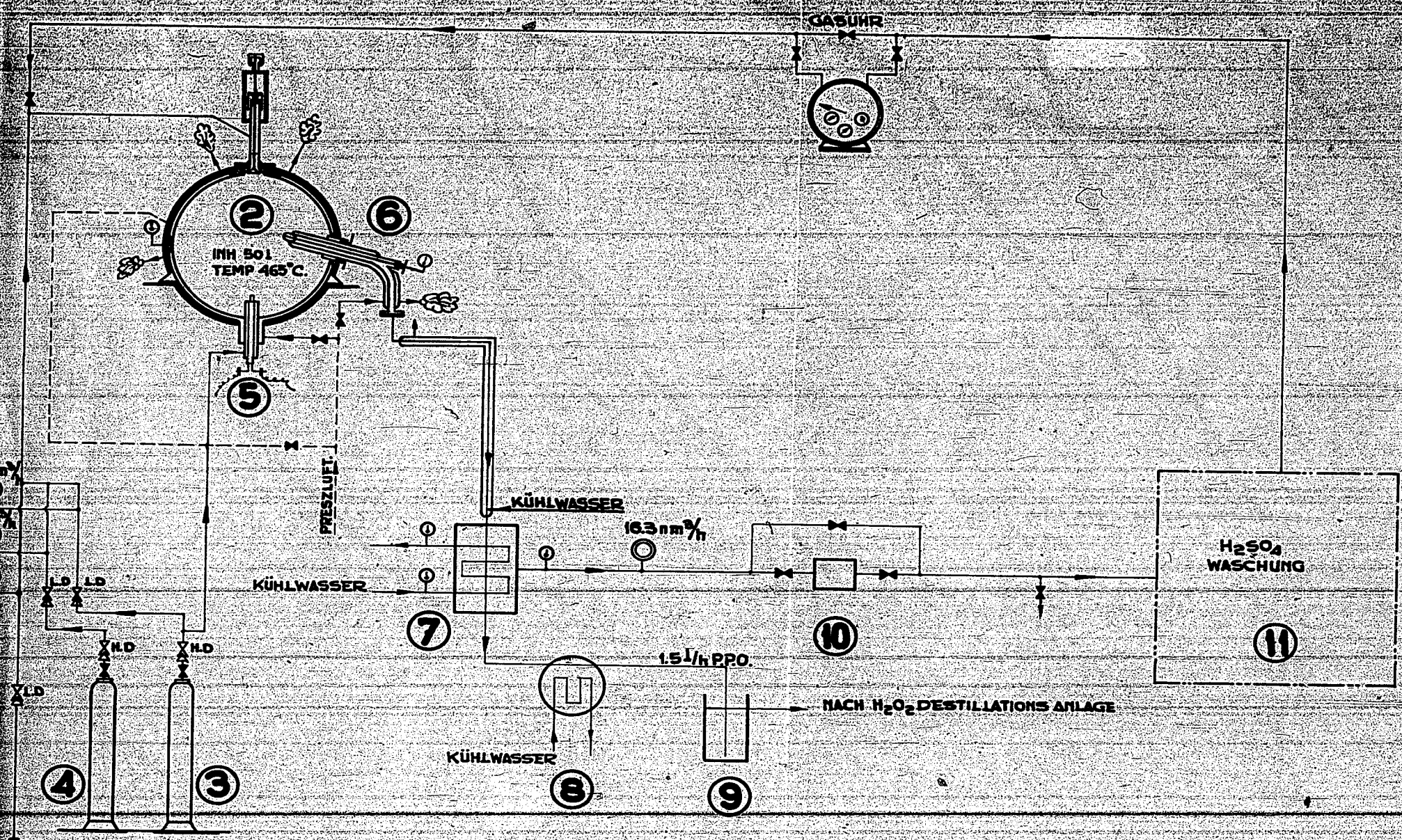
LABORATORIUM
N. V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
Prof. Zerbe

Amsterdam, den 21. April 1944.
Betr. Nr. O/1900/0040.
K 7651.
W.
888

Anlage: Blaupause Nr. 20313-A₂.

002430

- ⊗ VENTIL
- ⊗ REDUZIER VENTIL
- ⊗w SICHERHEITS VENTIL
- ⊙ MANOMETER
- ⊙ THERMOMETER
- ⊙ MENGEN MESSER.
- ⊞ KONDENSTOFF



11	1	WASCHUNG MIT H ₂ SO ₄
10	1	GAS UMLAUF PUMPE 30 nm ³ /h
9	1	FLÜSSIGKEITSVERSCHLUSS EMPFÄNGER FÜR PEROXYDE 15 l/h PPO
8	1	FLÜSSIGKEIT TIEF KÜHLER
7	1	KONDENSATOR (KÜHLFLÄCHE 25 m ²) MIT ABSCHIEDER
6	1	LUFT GEKÜHLTER AUSTRITT AUS DEM REAKTOR
5	1	ELEKTR. ZÜNDUNG
4	1	STICKSTOFF FLASCHEN ODER LUFT
3	6	SAUERSTOFF
2	1	V.a REAKTIONSRaum
1	5	PROPAN LAGER TANKS JE 125 l FÜLLUNG

WIRTSCHAFTLICHE DATUM	E	
	D	
	C	
	B	
	A	

Post. No.	Annual	Benaming	vlg. H.C.N.N.	Fabriks-merk	Opmerkingen
Bewerkingstekens					
V Ruwe snede					
W Glad afwerken					
WV Glad (zonder net)					
Waar niet anders vermeld met onbewerkt					
L.B.P.M.A.			TECH. No. 20313. Ag		
BENAMING: SCHEMA FÜR DIE TECHNISCHE ANLAGE FÜR DIE HERSTELLUNG VON PROPANPEROXYD					
ONDERDEEL					
GEB. 1/1/1954					
GECONT.					

+ 127 nm³/h = 25 kg = 50 l
BEI BEGINN