

004863

3996-30/301 et al

HOLL. P A T E N T Nr. 52522.

183

Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxyden durch unvollkommene Verbrennung von gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen.

V.

(eingereicht am 10. April 1940, erteilt am 15. Dezember 1941.)

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe zur Herstellung von Alkohol, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäure und Esters unvollkommen zu verbrennen. Dass dabei auch organische Peroxyden und Wasserstoffperoxyd entstehen können, ist ebenfalls bekannt. So scheint dies Journ. Am. Chem. Soc. 53 Seite 3737-3765 (1931), dass bei der unvollkommenen Verbrennung von Aethen die Bildung von Wasserstoffperoxyd auftritt, sei es vermutlich in der Hauptsache als Zwischenprodukt. Auch auf Seite 25-26 von Machu: "Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen" (1937) kommt die Bildung von Perverbindungen bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zur Sprache.

Man fand nun, dass, wenn ^{man} von bestimmten Kohlenwasserstoffen, nämlich gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, also Aethan, Propan, Buthan oder Isobuthan, oder Mischungen davon, ausgeht und spezielle Reaktionsbedingungen was Temperatur und Sauerstoff betrifft beachtet, die unvollkommene Verbrennung so ^{vorgenommen} ~~geföhrt~~ werden kann, dass ein Peroxyd enthaltendes Reaktionsprodukt entsteht, das in der Hauptsache Wasserstoffperoxyd enthält.

Die bei dem Verfahren laut Erfindung anzuwendenden Reaktionstemperaturen dürfen nur zwischen engen Grenzen, nämlich zwischen 440 und 500° C variieren, während zur Erlangung maximaler Erträge an Wasserstoffperoxyd, das Volumverhältnis zwischen Kohlenwasserstoff und Sauerstoff mindestens ca. 4 : 1 sein soll. Hierdurch wird gleichzeitig die Explosionsgefahr unterbunden, denn diese Verhältnisse liegen ausserhalb des Explosionsgebietes.

Besonders gute Erfolge werden erreicht mit einem Volumver-

hältnis zwischen Kohlenwasserstoff und Sauerstoff von mindestens 7 : 1, z.B. etwa 9 : 1. Bei diesem Verhältnis kann man die Reaktionstemperatur einfacher auf dem erwünschten Wert halten, als bei kleineren Verhältnissen zwischen Kohlenwasserstoff und Sauerstoff, wobei mehr Wärme frei kommt, was besonders bei der technischen Ausführung wichtig ist. Das Verfahren laut Erfindung besteht also darin, dass zur Herstellung eines in der Hauptsache Wasserstoffperoxyd enthaltenden Reaktionsproduktes gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen im Molekül, z.B. Propan, mit Hilfe von Sauerstoff unvollkommen verbrannt werden bei zwischen 440 und 500° C liegenden Temperaturen, bei der das Volumverhältnis zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem Sauerstoff mindestens 4 : 1, vorzugsweise 7 : 1 oder mehr beträgt.

Die Reaktionszeit soll kurz sein und nicht mehr als einige Sekunden, z.B. 5 Sekunden, betragen. Längere Reaktionszeiten geben niedrigere Wasserstoffperoxyd-Erträge.

Das Verfahren kann sowohl unter normalem als unter erhöhtem Druck vorgenommen werden. Es ist erwünscht, unter erhöhtem Druck zu arbeiten, wenn das von den erwünschten Reaktionsprodukten befreite Abgas nach einem Brenngassystem abgeführt wird, um darin verbrannt zu werden.

Die Graphik von Bild 1 gibt die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd bezüglich eingeführten Kohlwasserstoffes als Funktion der Durchschnittsreaktionstemperatur von einer Mischung von 9 Vol. Propan und 1. Volum Sauerstoff bei einer Kontaktzeit von 4,6 Sekunden, an. Aus der Graphik geht hervor, dass bei einer Temperatur von ca. 440° C die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd gut 0,8 Mol. pro 100 Mol. Propan beträgt, welche Ausbeute mit steigenden Temperaturen zunimmt, bis bei ca. 465° C ein Maximum von ca. 1,5 Mol. H₂O₂ pro 100 Mol. C₃H₈ erreicht ist. Unter übrigens den gleichen Reaktionsbedingungen arbeitend, jedoch nun mit einem Volumverhältnis von Propan zu Sauerstoff von 4 : 1, wurde bei ca 44° C ebenfalls eine Ausbeute von gut 0,8 Mol. H₂O₂ pro 100 Mol. C₃H₈ erreicht, während bei einem Volumverhältnis unter 4 : 1, nämlich 2,3 : 1, die Ausbeute weniger als 0,1 Mol. H₂O₂ pro 100 Mol. C₃H₈ betrug.

In den zu verbrennenden Gasmischungen dürfen auch andere Stoffe, so wie andere Kohlenwasserstoffe (z.B. Propen) und weiter Stickstoff, Kohlenmonoxyd, Kohlensäure und ähnliche anwesend sein, diese sollen dann jedoch nicht mehr als ca. 30 Vol.% der Gasmischung betragen. Die Reaktion kann in einem Gefäß stattfinden, das die Form eines Rotationskörpers hat. Das Gefäß kann z.B. zylinderförmig, birnenförmig oder kugelförmig ausgeführt sein.

Das Gefäß soll möglichst viel frei gehalten werden von Stoffen, die einen nachteiligen Einfluss auf die Stabilität des gebildeten Wasserstoffperoxyds ausübt. Zu diesen Stoffen gehören verschiedene Metalle, wie Kupfer und Guss-eisen, im allgemeinen rostende Metallsorten und ferner im allgemeinen Metalloxyden. Man konstruiert das Reaktionsgefäß also z.B. von Glas, Quarz, emailliertes Metall u.ä.. Da in technischer Apparatur der Gebrauch von Glas, Quarz, oder Email jedoch Schwierigkeiten machen kann, wird vorzugsweise von nicht rostenden Metallsorten wie V₂A-Stahl, NCT₃, Monelmetall u.ä. Gebrauch gemacht.

Die zu reagierende Gasmischung wird vorzugsweise so in das Reaktionsgefäß geführt, dass eine turbulente Bewegung entsteht, bei der das Gas erst an der Wand des Apparates entlang strömt, um danach innen im Reaktionsgefäß verbrannt zu werden. Das Reaktionsprodukt wird dann schnell abgeführt und gekühlt. Im flüssigen Reaktionsprodukt befindet sich das erwünschte Wasserstoffperoxyd.

Die Kühlung kann so stattfinden, dass ein Teil der gebildeten Nebenprodukte, wie Formaldehyd und Acetaldehyd, in Dampfform bleiben, dies um Wasserstoffperoxydverlusten ~~vorzubeugen~~, infolge Reaktionen mit diesen Verbindungen, vorzubeugen. Die Temperatur, bei der das Reaktionsprodukt gekühlt werden soll, damit die erwähnte Ausscheidung entsteht, variiert mit dem Druck, unter dem das Verfahren vorgenommen wird. Wenn man unter normalem Druck arbeitet, beträgt die Kühlflüssigkeitstemperatur z.B. ca. 40° C.

Der Kontakt zwischen dem gebildeten Wasserstoffperoxyd und sich auf hohe Temperatur befindendem Metall, auch rostfreiem Metall, soll möglichst viel unterbunden werden.

Um die Kontaktmöglichkeit zu beschränken, können mehrere Massnahmen getroffen werden. So können die Reaktionsgefässe so gross wie möglich gemacht und in einer Form ausgeführt werden, bei der das Verhältnis zwischen dem Inhalt und der Fläche möglichst gross ist, dies ist der Fall bei kugelförmigen Reaktionsgefässen. Man kann die Wand des Reaktionsgefässes ausserdem kühlen. Es ~~maximal~~^{ist} erwünscht ~~herausge-~~
~~stakt~~, dass die Temperatur der Wand 200° C. nicht übersteigt. Mit Beachtung der obenerwähnten Vorsorgemassnahmen ist es möglich, den nachteiligen Einfluss der Wand der Apparatur auf die Stabilität des gebildeten Wasserstoffperoxyds möglichst viel auszuschalten.

Der Wasserstoffperoxyd-Ertrag bezüglich eingeführten Kohlenwasserstoffes kann vergrössert werden durch das Aethan, Propan, Euthan oder Isobuthan, eventuell nach Hinzufügung neuer Mengen an Kohlenwasserstoff und Sauerstoff, mehrere Malen durch das Reaktionsgefäss zu führen, also eine Zirkulation anzuwenden. Es ist dann z.B. möglich, pro 100 Gewichtsteile Propan 40 Gewichtsteile Wasserstoffperoxyd herzustellen.

B e i s p i e l .

In der Zeichnung (Bild 2) ist ein kugelförmiges V₂A-stählernes Reaktionsgefäss 1 von 200 Liter Inhalt umgeben von einem Kühlmantel 2, durch das eine Kühlflüssigkeit (Aethenglycol) strömt, die die Temperatur der Wand des Reaktionsgefässes auf ca. 150° C. hält.

Die zu verbrennende Gasmischung, die aus 90 Vol.% Propan und 10 Vol.% Sauerstoff besteht, tritt durch die Röhre 3, die mit einem Verteilkopf versehen sein kann, durch den Vorwärmer 5 in das Reaktionsgefäss.

Der Vorwärmer 5 wird nun gebraucht um die Reaktion einzuleiten. Ist die Verbrennung einmal im Gange, dann wird er ausgeschaltet.

Die Gasmischung wird in einer Menge von 70^3 pro Stunde so in das Reaktionsgefäss geführt, dass eine turbulente Bewegung entsteht, bei der sie erst an der Wand des Gefässes entlang strömt, nachdem die Verbrennung innen im Gefäss bei einer

Temperatur von 470°C stattfindet.

Das Verbrennungsprodukt wird durch einen Kühler 6 geführt, in dem es bis 400°C . gekühlt wird. Ein Teil der gebildeten Nebenprodukte, unter denen Formaldehyd und Acetaldehyd, bleibt dabei in Gasform und wird durch 8 abgeführt.

Das flüssige Produkt wird durch 7 abgeführt und ist eine wässrige, in der Hauptsache Wasserstoffperoxyd enthaltende Auflösung, die 20 mm aeq. aktiven Sauerstoffes pro cm^3 enthält. Pro 70 m^3 Propan-Sauerstoffmischung wird 8 Liter dieser Auflösung gebildet. Diese Menge kann bis ca 60 Liter erhöht werden, wenn ein Teil des Reaktionsgases nach Hinzufügung von frischem Propan und Sauerstoff aus neue in das Reaktionsgefäß geführt wird.

Die entstandene H_2O_2 enthaltende Auflösung kann für allerlei Oxydationsreaktionen gebraucht werden, für die H_2O_2 als Oxydationsmittel anzuwenden ist. U.a. kann Natriummetaborat damit zu Benzoylperoxyd oxydiert werden, Benzoylchlorid in Benzoylperoxyd, Butanonperoxyd aus Buthanon hergestellt werden, usw.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

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 diesem 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.