

3996-30/301 et al

HOLL. P A T E N T Nr. 52521.

185

004873

Verfahren zur Herstellung von Peroxyden durch unvollkommene
Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.

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

K.

Es ist bekannt, Kohlenwasserstoffe zur Herstellung von Alkohol, Aldehyden, Ketonen, Säure und Esters unvollkommen zu verbrennen. Es ist auch bekannt, dass bei unvollkommener Verbrennung von Kohlenwasserstoffen Peroxyden entstehen können. Sowohl die Anwesenheit von organischen Peroxyden wie von Wasserstoffperoxyd ist in den Reaktionsprodukten festgestellt.

Das Verfahren laut Erfindung bezweckt besonders das Herstellen von Peroxyden und sie verschafft dafür eine Verfahrensweise, die sehr gut nach technischem Masstab angewandt werden kann. Wie bekannt, ist es im allgemeinen empfehlenswert bei den in der Technik gebrauchten Apparatur Metallkonstruktionen anzuwenden. Metalle, wie Kupfer, Zink und Gusseisen schienen jedoch, wenigstens wenn die Herstellung von Peroxyden beabsichtigt wird, als Wandmaterial für die Gefässe, in denen die unvollkommene Verbrennung von Kohlenwasserstoffen stattfinden soll, ungeeignet, weil diese Metalle die Zersetzung der Peroxyden katalytisch fördern, sodass sich ausschliesslich Alkohol, Aldehyden, Säure und ähnliche bilden. Auch rostfreier Stahl als solcher ist als Material für Reaktionsgefässe bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Peroxyden nicht oder weniger gut geeignet, da auch dieser bei der für die unvollkommene Verbrennung erforderlichen hohen Temperatur, die Zersetzung der gebildeten Peroxyden scheint zu beschleunigen. So bekam Lenher bei der unvollkommenen Verbrennung von Aethen in einem Reaktionsgefäss aus rostfreiem Stahl bei einer Temperatur von 365° C keine Peroxyden, jedoch als Hauptprodukt Formaldehyd (siehe Journ. Am. Chem. Soc. 53, 1931, Seite 3737-3751 insbesondere Tabelle V und VI auf Seite 3744 und Absatz 3 auf Seite 3747). Es hat sich nun herausgestellt, dass bei Anwendung von nicht

rostenden Metallsorten, wie V₄A-Stahl, NCT₃, Monelmetal und ähnlichen, ein nachteiliger Einfluss der Wand des Reaktionsgefäßes nur dann auftritt, wenn diese Wand eine hohe Temperatur hat. Wenn die Wand jedoch auf eine Temperatur gehalten wird, die 200° C nicht übersteigt, dann ist von einem nachteiligen Einfluss nichts mehr zu spüren. Das Verfahren laut Erfindung besteht also hierin, dass bei der unvollkommenen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Peroxyden die Wand des Gefäßes, in dem die unvollkommene Verbrennung stattfindet, aus nicht rostendem Metall hergestellt ist und dass diese Wand gleichzeitig auf eine unter 200° C liegende Temperatur gehalten wird. In dieser Weise erhält man sehr gute Erträge an Peroxyden. Um die Wand des Reaktionsgefäßes unter 200° C zu halten, kann z.B. von Aethenglycol, Mineralöl, Wasser, Dampf oder ähnlichen Gebrauch gemacht werden.

Aus dem deutschen Patentheft Nr. 439.834 ist es bekannt, dass bei dem Herstellen und Aufbewahren von Wasserstoffperoxyd und anderen aktiven Sauerstoff enthaltenden Auflösungen vor teilhaft Gebrauch gemacht werden kann von aus einer bestimmten Stahlorte, nämlich Chromstahl, wie z.B. V₂A-Stahl, hergestellten Gefäßen. Hieraus konnte man jedoch nicht ersehen, dass die Herstellung von Peroxyden durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (die bei stark erhöhter Temperatur verläuft) mit gutem Erfolg in Reaktionsgefäßen vorgenommen werden kann, die aus einem willkürlichen nicht-rostenden Metall hergestellt sind, wenn man nur dafür sorgt, dass die Wand des Reaktionsgefäßes unter 200° C gehalten wird.

Es ist erwünscht, auch für die anderen Teile der Apparatur, mit denen die Verbrennungsprodukte in Berührung kommen können, z.B. für den Kühler, Material zu nehmen, das keinen ungünstigen Einfluss auf der Stabilität der Peroxyden hat. Man kann z.B. Glas, Quarz, emailliertes Eisen, verzinnertes Messing, rostfreie Metallsorten, anodisch oxydiertes Aluminium und ähnliche, gebrauchen.

Das Reaktionsgefäß kann jede geeignete Form haben. Es kann als

Rotationskörper ausgeführt werden und z.B. zylinderförmig, elliptisch, birnenförmig oder kugelförmig sein. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes soll im Verhältnis zu seiner Fläche gross sein.

Aus diesen Gründen wird der Gebrauch eines kugelförmigen Reaktionsgefäßes bevorzugt.

Die zu reagierende Gasmischung wird am liebsten so in das Reaktionsgefäß geführt, dass eine turbulente Bewegung entsteht, bei der das Gas erst an der Wand des Reaktionsgefäßes entlang strömt, um dann im Inneren des Apparates zu reagieren, sodass das an Peroxyden reichste Gas nicht mit der Wand in Berührung kommt. In dieser Weise wird das eingeführte Gas durch Mischung mit Gas, das bereits reagiert hat, etwa auf Reaktionstemperatur gebracht.

Das Reaktionsprodukt soll schnell abgeführt und gekühlt werden. In dem flüssigen Reaktionsprodukt befinden sich die erwünschten Peroxyden.

Die Kühlung kann so stattfinden, dass ein Teil der gebildeten Nebenprodukte, wie Formaldehyd und Acetaldehyd, Dampfform bleibt. Für die Herstellung der Peroxyden kann von aliphatischen oder cyclo^{al}phatischen Kohlenwasserstoffen ausgegangen werden. Besonders kommen gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Aethan, Propan, Butan, Aethen, Propen und Buten, in Frage.

B e i s p i e l I.

In der Zeichnung ist I ein kugelförmiges V₂A-stählernes Reaktionsgefäß von 200 Liter Inhalt, umgeben von einem Kühlmantel 2, durch den eine Kühlflüssigkeit (Aethenglycol) strömt, die die Temperatur der Wand des Gefäßes 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 4 versehen ist, durch den Vorwärmer 5 in das Reaktionsgefäß. Der Vorwärmer 5 wird nur

gebraucht um die Reaktion einzuleiten. Ist die Verbrennung einmal in Gang gesetzt, dann wird 5 ausgeschaltet. Die Gasmischung wird in eine Menge von 70 m^3 pro Stunde so in das Reaktionsgefäß geführt, dass eine turbulente Bewegung entsteht, bei der sie erst an der Wand des Gefäßes entlang strömt, wonach die Verbrennung im Inneren des Gefäßes bei einer Temperatur von 470° C stattfindet. Das Verbrennungsprodukt wird durch einen Kühler 6 geführt, in dem es zu 40° 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 besteht aus einer wässrigen, in der Hauptsache Wasserstoffperoxyd enthaltenden Auflösung, die $20 \text{ mg aeq. aktiven Sauerstoffes}$ pro cm^3 enthält. Pro 70 m^3 Propansauerstoffmischung wird 8 Liter dieser Auflösung gebildet. Diese Menge kann zu ca. 60 Liter erhöht werden, wenn ein Teil des Reaktionsgases, nachdem frisches Propan und frischer Sauerstoff hinzugefügt ist, aufs neue in das Reaktionsgefäß geführt werden. Zum Vergleich dient, dass, wenn die Wand des Reaktionsgefäßes auf eine Temperatur von 205° C gehalten wird, nicht weniger als 80% der gebildeten Peroxyden durch den V2A-Stahl zersetzt wurden und bei einer Wandtemperatur von 220° C . der Prozentsatz der zersetzten Peroxyden 96 betrug.

B e i s p i e l II.

In dieselbe Reaktionskammer wie im Beispiel I wird eine Mischung von 90 Vol.% Aethan und 10 Vol.% Sauerstoff geführt, in welcher Mischung 0,1 Vol.% Acetaldehyddampf anwesend war. Die Gasmischung wird in einer Menge von 40 m^3 pro Stunde unter übrigens denselben ^{Bedingungen} ~~Umständen~~ wie in Beispiel I eingeleitet, wobei die Wand des Reaktionsgefäßes auf ca. 150° C . gehalten wird.

Die Verbrennung im Inneren des Reaktionsgefäßes findet bei einer Temperatur von ca. 435° C . ^{statt} Dank der Anwesenheit von Acet-

aldehyddampf, wird bei der unvollkommenen Verbrennung von Aethan bei der ziemlich niedrigen Temperatur einen hohen Ertrag an Wasserstoffperoxyd erhalten.

Das Verbrennungsprodukt wird bis auf 40° C. gekühlt, wobei ein Teil der gebildeten Nebenprodukte, namentlich Formaldehyd, in Gasform bleibt.

Das flüssige Reaktionsprodukt wird abgeführt und besteht aus einer wässerigen Peroxydenauflösung (in der Hauptsache Wasserstoffperoxyd), die 6 mg aeq. aktiven Sauerstoffes pro cm³ (als Wasserstoffperoxyd) enthält. Pro 40 m³ Aethan-Sauerstoffmischung wird pro Stunde 5 Liter dieser Auflösung gebildet, aus der durch Destillation nach Hinzufügung von 1 kg Natriumsulfat pro Liter der Auflösung, 400 cm³ 30%-iges Wasserstoffperoxyd pro Liter Auflösung entsteht. Der Ertrag an Wasserstoffperoxyd, berechnet auf 1 kg verbrauchten Kohlenwasserstoff, beträgt 350 g. Das nicht-kondensierte Verbrennungsgas, das u.a. 83,4 Vol.% Aethan und 10,6 Vol.% Aethen enthält, werden nach Hinzufügung von frischem Aethan und Sauerstoff aufs neue in die Reaktionskammer geführt.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

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 angewendet 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.