

بررسی روش های تولید هیدروژن پراکسید با غلظت های مختلف

محمد علی پور^۱، شهرام قنبری پاکدهی^۲

1- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، 2- دکترای مهندسی شیمی و عضو هیئت علمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده

هیدروژن پراکسید ماده ای است با خصوصیات و کاربردهای متفاوت؛ در صنایع کاغذسازی، بهداشتی، دارویی، نظامی، هوا فضا، رنگ و صنایع مختلف دیگر کاربرد دارد و علت گستردگی کاربرد آن، خواص جالب غلظت های مختلف این ماده است. این ماده در غلظت های پایین خطر چندانی ندارد اما در غلظت های بالاتر از 60٪ وزنی، احتمال تجزیه و انفجار آن وجود دارد که با رعایت مسائل ایمنی می توان این خطرات را از بین برد. این ماده سال هاست که تولید می شود و حتی بسیاری از روش های خالص سازی و تغلیظ آن شناخته شده هستند اما به واسطه کاربرد بسیار فراوان و مهم آن، همچنان روش های آزمایشگاهی و صنعتی تولید این ماده در حال کشف و بهبود است، لذا در این تحقیق تمام روش های ممکن و شناخته شده تولید هیدروژن پراکسید معرفی شده و راه های تولید غلظت های مختلف این ماده بیان می شود.

واژه های کلیدی: هیدروژن پراکسید- تولید- تغلیظ

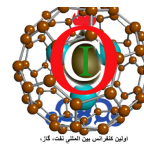
1- مقدمه

ماده شیمیایی هیدروژن پراکسید که به آن آب اکسیژنه نیز گفته می شود ماده ای است نسبتاً قدیمی که خصوصیات جالب و شگفت انگیزی دارد. این ماده در همه جای محیط اطراف ما وجود دارد؛ طی یک فرایند فوتوشیمیایی در سطح آب بوجود می آید و میزان تولید آن، بسته به شرایط سطح تا 109 میکروگرم بر متر مکعب هم می رسد. در جو زمین نیز هیدروژن پراکسید بر اثر تجزیه تابشی نور خورشید (فوتولیز^۳) بر ازن یا آلدئیدها بوجود می آید. حتی در بازدم انسان نیز به مقدار 300 تا 1000 میکروگرم بر متر مکعب تولید می شود. به علت خواص فیزیکی و شیمیایی خاص (نظیر اختلاط به میزان قابل توجهی در آب در دمای 32 درجه فارنهایت، دانسیته بالا، نقطه جوش بالا، دسترسی نامحدود و گازهای خروجی غیر سمی) کاربرد آن در صنعت روز

¹ دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر - saaed.alipour@gmail.com

² دانشکده شیمی و مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی مالک اشتر - sh_ghanbari73@yahoo.com

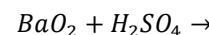
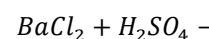
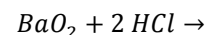
³ Photolysis



به روز افزایش یافت. در ابتدا، سالها با غلظت کمتر از 52٪ وزنی در صنعت کاغذسازی و استخراج روغنها، تولید فومها، اکسیدانها، تخلیص نمکهای فلزی و غیره کاربرد داشت [1]. همزمان با ثبت هیدروژن پراکسید به عنوان یک منبع انرژی، آلمانها برای اولین بار در سال 1943 با غلظت 60٪ وزنی از این ماده به عنوان پیشرانهای زیر دریایی استفاده نمودند. در جنگ جهانی دوم کاربرد آن در هواپیماها و راکتها (به علت دارا بودن واکنش اتوکاتالیستی شدیداً گرمازا و تولید اکسیژن و بخار سوپر هیت غیر سمی) گسترش یافت. با توجه به غلظتهای مختلف این ماده، کاربردهای آن تا به امروز متنوع بوده است. هیدروژن پراکسید، خواص اکسیدکنندگی و رنگبری بالایی دارد؛ خلوص نظامی این ماده بعنوان سوخت موتور و نیز عامل اکسیدکننده به کار می رود. کاربرد آن در مواد ضد عفونی کننده، صنایع کاغذسازی و در پرتاب موشک بعنوان اکسید کننده (مخصوصاً در غلظتهای بسیار بالا) در سیستمهای دوپیشرانهای و نیز تک پیشرانهای در سیستم تصحیح مدار ماهوارهها می باشد. آب اکسیژنه خالص و با غلظت پایین، در صنایع میکروالکترونیک برای پاک کردن IC به کار می رود [2]. همچنین به عنوان تأمین کننده نیروی لازم برای نیروگاهها در یک شرایط خاص مورد استفاده قرار می گیرد. مهمترین کاربرد آن به عنوان یک اکسید کننده و بستر کاتالیستی برای سیستم احتراق تجهیزات و وسایل سنگین که نیاز به قدرت زیاد دارند، می باشد (به عنوان یک اکسید کننده در سیستم احتراق زیر دریاییها). در این مقاله قصد بر آن است که روشهای مختلف تولید این ماده معرفی شده و راههای جلوگیری از تجزیه این ماده که ممکن است خطرات زیادی داشته باشد، بیان گردد. تولید این ماده با غلظتهای بالا از روشهای متفاوتی از جمله کریستالیزاسیون سرمایشی و تقطیر تحت خلاء صورت می گیرد که نکته بسیار مهم، ایمنی این روشهاست [3].

2- تاریخچه تولید

هیدروژن پراکسید اولین بار توسط لوئیس ژاکه تنارد^۲ به وسیله واکنش باریم پراکسید^۳ با نیتریک اسید^۴ در آکادمی علوم پاریس کشف شد. این فرایند با استفاده از هیدروکلریک اسید^۵ بجای نیتریک اسید اصلاح شد. فرایند تنارد از اواخر قرن نوزدهم تا اواسط قرن بیستم مورد استفاده قرار می گرفت [1].



در تهیه Voltaic cell و کار با اکسیدکنندههای قلیایی خاکی، تنارد متوجه شکل گیری هیدروژن پراکسید از واکنش باریم پراکسید با نیتریک اسید سرد شد و در ابتدا آنرا آب اکسید شده نامید. سپس وی به طور شخصی و گسترده در خصوص تجزیه کاتالیستی هیدروژن پراکسید، اندازه گیری دانسیته، اکسیژن باقی مانده و تعیین نقاط جوش نرمال و غیره مطالعاتی را شروع کرد. همچنین برای تغلیظ آن، تقطیر در خلأ و کریستالیزاسیون را به کار گرفت و در نهایت اعلام کرد که هیدروژن پراکسید برای حذف سولفید از روغنهای رنگی به کار می رود. نتایج تحقیقات وی منتج به انتشار مقالاتی در این زمینه گردید. هر چند دیگر شیمی دانان

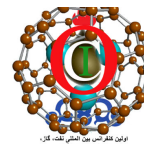
¹ Disinfectant

² Louis Jacques Thénard

³ Barium Peroxide

⁴ Nitric Acid

⁵ Hydrochloric Acid



قبل از آن هیدروژن پراکسید تولید کرده بودند اما تنارد به عنوان اولین کسی که آن را تولید و تعریف کرد، شناخته می‌شود و یک خیابان در پاریس به نام او نامگذاری شده است. اولین استفاده از کشف او به صورت مستقیم توسط ناپلئون شروع شد و گسترش آن در باطری‌ها بود. او متوجه عملکردهای بین اکسید باریم و اسید نیتریک که هیدروژن پراکسید را تشکیل می‌دادند، شد. با تکنیک‌های متفاوت، مطالعات مختلفی انجام داد و متوجه شد که چندین اسید و فلز قلیایی دیگر می‌توانند هیدروژن پراکسید را شکل دهند؛ ابتدا اسید هیدروکلریک و اکسید باریم را با هم ترکیب کرد، زیرا این مواد هیدروژن پراکسید خالص‌تری تولید می‌کنند. اساسی‌ترین فرآیند این بود که با حرارت دادن نیترات باریم و گرفتن نیتروژن آن، اکسید باریم را تشکیل داد، سپس به آن گرما داد و در معرض گاز اکسیژن قرار داد و اکسید باریم را شکل داد؛ سپس این مواد را در اسید هیدروکلریک حل کرد و هیدروژن پراکسید را تولید کرد. اسید سولفوریک را به آن اضافه کرد، چون باعث رسوب سولفات باریم می‌شد و اسید هیدروکلریک را مجدداً تولید می‌کرد؛ اکسید باریم و رسوبات سولفات باریم مکرراً تولید شد تا به محلول 33٪ هیدروژن پراکسید منجر شد. در سال 1924، رایدل و لونشاین¹ از سولفات آمونیوم در شرایط الکترولیز بجای اسید سولفوریک استفاده کردند. در نتیجه این فرآیند، تولید هیدروژن پراکسید تقریباً به 35000 تن در هر سال افزایش یافت [4].

3- روش‌های تولید هیدروژن پراکسید

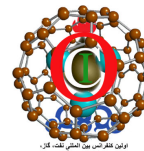
هیدروژن پراکسید تولید شده در روش‌های مختلف معمولاً همراه با ناخالصی است و غلظت آن نیز پایین است، به طوری که در بخش بعدی ذکر خواهد شد، برای افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، ابتدا باید ناخالصی‌های موجود در محلول خام هیدروژن پراکسید معلوم باشد. از آنجا که روش‌های مختلفی برای تولید هیدروژن پراکسید وجود دارد، لذا این ناخالصی‌ها متفاوت خواهند بود. در این جا برخی از مهمترین روش‌های تولید هیدروژن پراکسید معرفی می‌گردد.

3-1- روش‌های تولید هیدروژن پراکسید با خلوص کم و غلظت کمتر از 35٪ وزنی

3-1-1- اتواکسیداسیون آنتراکینون

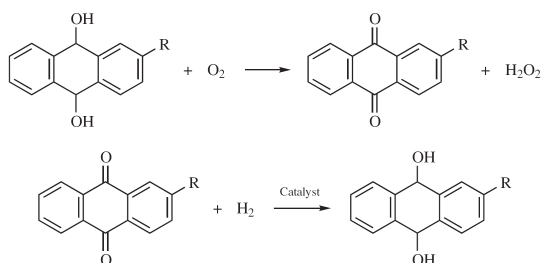
در انجام این فرآیند، در ابتدا 2- آلکیل آنتراکینون حل شده در محلول به صورت کاتالیستی به آنتراکینون احیاء می‌شود. در این فرآیند آنتراکینون (ماده موثر و مخلوط حاوی حلال) محلول کاری نامیده می‌شوند. محلول کاری حاوی آنتراکینون پس از جدا شدن از کاتالیست هیدروژناسیون، در معرض O₂ (معمولاً هوا) قرار گرفته تا تولید همزمان آنتراکینون و هیدروژن پراکسید رخ دهد. هیدروژن پراکسید به وسیله آب استخراج شده و تا درجه خلوص مدنظر پالایش و تغلیظ می‌گردد. سپس محلول باقیمانده به چرخه باز می‌گردد. فرآیند احیاء کاتالیستی حلقه‌های آروماتیک اشباع نشده تولید 5، 6، 7، 8 تتراهیدرو آنتراکینون می‌کند که خود بعد از احیاء تبدیل به 1، 2، 3، 4، 5، 6، 7، 8 اکتاهیدرو آنتراکینون می‌شود. توتومریزاسیون آنتراکینون نیز عامل تولید هیدروکسی آنترون‌ها و سپس احیاء آن به آنترون‌ها است. تتراهیدروآنتراکینون تشکیل یافته نیز بعد از اکسید شدن به دو ماده شبه تتراهیدروآنتراکینون و هیدروژن پراکسید تبدیل می‌شود. مشتقات آنتراکینونی تولید شده در طول چرخه فرآیند با اینکه تولید هیدروژن پراکسید نمی‌کنند، اما مستعد واکنش‌های دیگری هستند. به طوری که اشاره شد محلول کاری این فرآیند شامل آنتراکینون، حلال و محصولات جانبی مراحل اکسیداسیون و احیاء می باشد که ترکیب آن می‌بایست همواره برای انجام

¹ Reidel and Lowenstein



عملیات در شرایط اپتیمم باشد. به صورت تئوری توانایی تولید این فرآیند تحت عنوان ظرفیت محلول کاری تعریف می شود. ظرفیت محلول کاری برای حل کردن مواد موثر در هر دو فرآیند اکسیداسیون و احیاء را، می توان با اصلاح کردن گروه های استخلافی برای بهبود کاراکترهای حلالیت و یا کاربرد حلال های قویتر افزایش داد. محلول هایی که در حال حاضر در مقیاس صنعتی مورد مصرف هستند 2- اتیل، 2- ترتابوتیل و 2 آمیلان تراکینون ها می باشند. مواد موثر و محلول موثر می بایست از لحاظ شیمیایی پایدار باشند. حلال باید به میزان جزئی در آب حلالیت داشته و دارای دمای اشتعال بالا، فراریت کم و غیرسمی باشد [5].

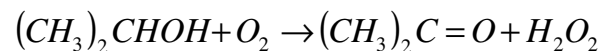
محصولات جانبی باید از محلول کاری حذف گردند. محلول کاری با فرآیندهای مختلفی همچون استفاده از بازی، اسیدها و اکسیدهای فلزی، کلریدها، سیلیکات ها، دی تیونات ها به همراه O_2 و یا اوزون و سپس شستشو با آب، پالایش می گردد. بازیافت مواد موثر از راه های کریستالیزاسیون مجدد، استخراج محلول های تصفیه شده با الکل، تقطیر محلول کاری، استفاده از رزین های تبادل یونی و یا ایزوله کردن صورت می گیرد. کاتالیست های مورد استفاده در فرآیند بازیافت محلول کاری، آلومینا و سدیم آلومینوسیلیکات می باشد.



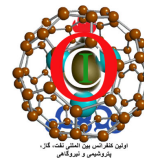
برخی از محصولات جانبی هم بوجود می آیند.

3-1-2- اکسیداسیون الکل

اکسیداسیون جزئی الکل نوع اول و یا دوم در فاز بخار و یا مایع، سبب ایجاد هیدروژن پراکسید آلدئید و یا کتون می شود. فرآیند فاز مایع بر پایه اکسیداسیون ایزوپروپیل الکل می باشد:



این فرآیند در دمای $70-160^\circ C$ و فشار $10-20 atm$ انجام می گیرد و نیازی به کاتالیست نیست. الکل ایزوپروپیل آبدار در تماس با گازهای حاوی O_2 در دما و فشار اختلاط سبب تولید هیدروژن پراکسید در فاز مایع می شوند. مخلوط حاصل، شامل هیدروژن پراکسید، استون و الکل ایزوپروپیل در تبخیرکننده فیلم ریزان جدا شده، مواد آلی و آبی به بالا برده، تقطیر شده و محصولات جانبی استون و الکل ایزوپروپیل بازیافت می شوند. هیدروژن پراکسید استخراجی هم توسط آب همواره در رقت حدود 50% نگه داشته می شود تا خطری نباشد. سپس هیدروژن پراکسید حاصل به وسیله فرآیند غیرهمسوی استخراج حلال و تماس با رزین های تبادل یونی و افزودن پایدارکننده ها، تخلیص می گردد. راندمان مطلوب برای تولید هیدروژن پراکسید 87-97% می باشد. فرآیندهای دیگر، شامل اکسیداسیون فاز بخار الکل های نوع اول و یا دوم و سپس اکسیداسیون فوتوشیمیایی در حضور دی اکسید تیتانیوم است [1].



3-1-3- اتواکسیداسیون هیدروکربن

هیدروژن پراکسید را می توان مستقیماً از اکسیداسیون جزئی فاز بخار هیدروکربن ها و یا بطور غیرمستقیم از هیدروپراکسیدهای هیدروکربن های مختلف بدست آورد. اما این روش صنعتی نشده است. چرا که محصولات جانبی فرآیند سبب پیچیدگی تخلیص و تغلیظ هیدروژن پراکسید می گردد [5].

3-1-4- اتواکسیداسیون ترکیبات نیتروژنی

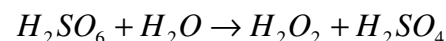
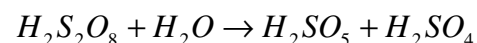
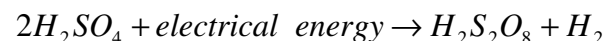
در این روش از فرآیندهای احیاء و اکسیداسیون هیدرازوبنزن در یک چرخه استفاده می شود که هرگز قابلیت رقابت با اتواکسیداسیون آنتراکینون را نداشته است [1].

3-1-5- هیدرولیز اسیدهای پراکسی کربوکسیلیک

پراکسی استیک اسید در صنعت از اتواکسیداسیون استالدهید بدست می آید که استفاده از آن تولید یک مخلوط تعادلی از اسیداستیک و هیدروژن پراکسید می کند. بازیافت هیدروژن پراکسید با تقطیر و یا رسوب دادن پراکسید به صورت نمک کلسیم و سپس کربناسیون با کربن دی اکسید صورت می گیرد. راه دیگر، تماس الکل ها و اسید پراکسی کربوکسیلیک در حضور کاتالیست های استریفیکاسیون است. اما این روش نیز صنعتی نشده است [1].

3-1-6- روش الکترولیتی

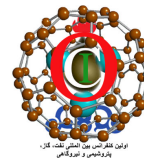
فرآیند الکترولیتی بر پایه هیدرولیز پراکسی دی سولفات هاست که این پراکسی دی سولفات ها از اکسیداسیون محلول های اسیدی حاوی سولفات به کمک آند بدست آمده اند [5]:



فرآیندهای الکترولیتی نیازمند پالایش پیوسته و پیشرفته الکترولیت ها است که شامل هزینه و انرژی های زیادی است و لذا از لحاظ اقتصادی با اتواکسیداسیون آنتراکینون قابل رقابت نیست. احیاء کاتدی اکسیژن با الکترولیت بازی، مستقیماً تولید هیدروژن پراکسید کرده و بعد از نیتراکینون، الکترولیت با تقطیر و یا تشکیل پراکسید فلزی و غیرحلال بازیافت می شود. این روش به دلیل مشکلات موجود هنوز به مقیاس تولید صنعتی نرسیده است.

3-1-7- ترکیب مستقیم هیدروژن و اکسیژن

هیدروژن پراکسید را می توان مستقیماً به وسیله گرما، تخلیه الکتریکی یا واکنش فلزات فعال با هیدروژن و اکسیژن تولید کرد. در میان این ها، روش تخلیه الکتریکی متحمل هزینه های بالایی است و در سطح پایلوت باقی مانده است، اما تلاش ها در جهت صنعتی کردن فرآیندهای کاتالیستی فلزات متمرکز است. یعنی هیدروژن و اکسیژن در محیطی اسیدی در حضور فلز گروه پلاتین و برخی افزودنی ها واکنش داده و هیدروژن پراکسید تولید می شود [5].



3-1-8- روش غیر آلی

روش های اختراعی اخیر به کمک پراکسید باریم به اینگونه است که هوای داغ باریم پراکسید در حضور اسید سولفوریک و اسیدفسفریک تولید هیدروژن و اکسیژن با غلظت 8-3% و نمک باریم غیرقابل حل نماید. رزین های تبادل یونی اسیدی نیز برای فرآیندهای بر پایه پراکسید سدیم مطرح شده اند. که در آن استفاده از اسید و حلال غیرقابل حل در آب جهت جلوگیری از مشکلات بازیابی هیدروژن و اکسیژن پیشنهاد شده است. البته مواجهه با میزان بالای نمک های سدیم غیرقابل حل اجتناب ناپذیر است [5].

بنابه مدارک منتشر شده و با توجه به تجهیزات و امکانات فراهم شده از سال 1975 در ایالات متحده آمریکا، تولید هیدروژن پراکسید براساس اتواکسیداسیون آنتراکینونی است. امروزه تقریباً تمام واحدهای صنعتی، این ماده را از روش آنتراکینون تولید می کنند.

3-2- روش های تولید هیدروژن پراکسید با خلوص بالا و غلظت بالاتر از 35%

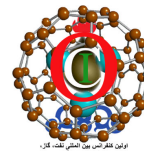
هیدروژن پراکسید تولیدی در روش های بالا، بسیار ناخالص بوده و غلظت آن ها معمولاً کمتر از 35% است. برای تولید این ماده با غلظت های بالا، ابتدا باید ناخالصی ها از محلول جدا شده و سپس تغلیظ شود زیرا وجود ناخالصی در محلول هیدروژن پراکسید به عنوان کاتالیست عمل نموده و باعث تجزیه این ماده می شود که بسیار خطرناک است؛ لذا مرحله خالص سازی از اهمیت بالایی برخوردار است [3].

3-2-1- خالص سازی هیدروژن پراکسید

ناخالصی های موجود در هیدروژن پراکسید، منشاء مختلفی دارند، از جمله ورود پس ماند کاتالیست مورد استفاده به داخل محلول هیدروژن پراکسید در هنگام تولید این ماده، تجزیه محصولات تولید شده، حلال مورد استفاده، هوای اطراف و ظروف مورد استفاده. این ناخالصی ها به سه دسته کاتیونی، آنیونی و TOC¹ تقسیم می شوند. انواع روش های جداسازی ناخالصی ها از محلول تجاری هیدروژن پراکسید عبارتند از تبادل یون، تقطیر، جذب سطحی و اسمز معکوس [3].

ناخالصی های آلی بدلیل فرآریت بیشتر نسبت به هیدروژن پراکسید، بوسیله تقطیر، از هم جدا می شوند. اگر اختلاف فرآریت ناخالصی ها و هیدروژن پراکسید زیاد نباشد، از روش استخراج می توان استفاده نمود. روش تقطیر برای جداسازی آنیون ها و کاتیون ها رضایت بخش نیست، زیرا این ناخالصی ها خصوصاً در غلظت های کم، فرآر نیستند (غلظت یون ها در محلول تجاری هیدروژن پراکسید در حد ppm است). البته برای جداسازی TOC از محلول هیدروژن پراکسید از روش جذب سطحی با کربن فعال نیز می توان استفاده نمود. برای جداسازی ناخالصی های آنیونی که بیشتر آن ها سولفات، کلراید، نیترات و فسفات هستند و ناخالصی های کاتیونی که بیشتر آن ها فلزات و آمونیوم هستند، از روش تبادل یون با رزین می توان استفاده نمود. فرآیند جداسازی با اسمز معکوس، در یک یا چند مرحله به طور سری یا موازی و با جریان برگشتی به واحد تولید هیدروژن پراکسید صورت می -

¹ Total Organic Carbon



گیرد که در انتها وارد واحد تقطیر می شود. غشاهای مورد استفاده برای اسمز معکوس پلی آمید^۱، پلی پیپرازین آمید^۲، پلی-اکریلونیتریل^۳ و پلی سولفونات^۴ است. قبل از واحد اسمز معکوس، از واحد رزین تبادل یونی استفاده می شود که خلوص محصول را بالا می برد. ستون های تبادل یونی می توانند به صورت سری یا موازی باشند. روش اسمز معکوس به تنهایی برای جداسازی ناخالصی ها از محلول هیدروژن پراکسید کافی نیست و حتماً باید قبل و بعد از این فرایند واحدهای تقطیر، تبادل یون و یا الترافیلتراسیون^۵ وجود داشته باشد. امروزه تقریباً در تمام واحدهای صنعتی، از روش تبادل یون برای خالص سازی محلول هیدروژن پراکسید استفاده می شود. نمونه ای از رزین های آنیونی عبارتند از: (Amberlite IRA-400, IRA-402)، (Dowex 1, 21K)، (Doulite A42, A101)، (Permutit S-2)، (Nalcite SBR, SAR) و (DIAION PA316, PA416). نمونه ای از رزین های تبادل کاتیون عبارتند از: (Amberlite IR120, 200C)، (Dowex 50)، (Doulite C-25)، (Nalcite HCR)، (DIAION PK224، PK228) و (Amberjet 1500H)[3].

3-2-2- افزایش غلظت هیدروژن پراکسید

تغلیظ هیدروژن پراکسید به صورت کلی شامل دو مرحله می باشد؛ مرحله اول تغلیظ محلول هیدروژن پراکسید 35٪ تا غلظت حدود 90٪ وزنی و مرحله دوم تغلیظ محلول 90٪ تا غلظت حدود 98٪ وزنی است که برای مرحله اول از روش های مختلفی استفاده شده است که مهمترین آن ها استفاده از غشا و تقطیر تحت خلاء می باشد و مهمترین روش برای مرحله دوم استفاده از فرایند کریستالیزاسیون سرمایشی می باشد [3 و 6]. در روش کریستالیزاسیون سرمایشی معمولاً از کریستالیزورهای *stirrer vessel, scraper, cooling plate, screw, drum* و *tube bundle* استفاده می شود [7 و 8]. روش دیگر که برای تغلیظ محلول هیدروژن پراکسید از 35٪ به 98٪ وزنی مورد استفاده قرار گرفته است، اضافه کردن پرکلرات منیزیم خشک به محلول سرد هیدروژن پراکسید می باشد. به محلول هیدروژن پراکسید سرد شده تا صفر درجه سانتیگراد در یک جعبه خشک، پرکلرات منیزیم خشک اضافه می شود؛ غالباً در نتیجه حلالیت بالای $Mg(ClO_4)_2$ در آب و در هیدروژن پراکسید محلول های ویسکوز بدست می آید. وقتی مقدار زیادی از پرکلرات منیزیم به محلول 30٪ وزنی هیدروژن پراکسید اضافه شود، سوسپانسیون هایی بدست می آید. هیدروژن پراکسید از مخلوط بدست آمده با تقطیر در خلاء در $20^{\circ}C$ در *trap* سرد شده و سپس جداسازی شروع می گردد. در عملیات یک مرحله ای با محلول هیدروژن پراکسید 30٪ وزنی با پرکلرات منیزیم با نسبت 1 به 6 از $Mg(ClO_4)_2$ به H_2O می تواند بخش اعظم آب موجود در محلول را نگه داشته و محلول هیدروژن پراکسید 82٪ وزنی را بدست آورد که با تقطیر در خلاء می توان به آن رسید؛ همچنین با این روش و استفاده از محلول هیدروژن پراکسید 78/5٪ وزنی و نسبت 1/2 به 2 از $Mg(ClO_4)_2$ به H_2O می توان به محلول هیدروژن پراکسید با غلظت نزدیک به 100٪ وزنی رسید [7]. روش فوق برای تغلیظ محلول هیدروژن پراکسید با مصرف زیاد انرژی، از دست رفتن مقدار قابل ملاحظه ای از ماده و همچنین خطر انفجار همراه است. ناخالصی های زیاد جامد که غالباً بسیار کوچک بوده و در حد میکرو می باشند، در تجزیه هیدروژن پراکسید به عنوان کاتالیست عمل می کنند. این ناخالصی ها در اثر حرارت، باعث تجزیه انفجاری هیدروژن پراکسید می شوند. همچنین در محدوده وسیعی از غلظت های هیدروژن پراکسید، مخلوط های این ماده با مواد آلی که به عنوان حلال به کار می روند، تولید یک ماده انفجاری می کند.

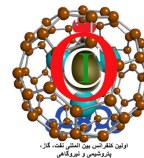
¹ Polyamide

² Polypiperazinamide

³ Polyacrylonitrile

⁴ Polysulfone

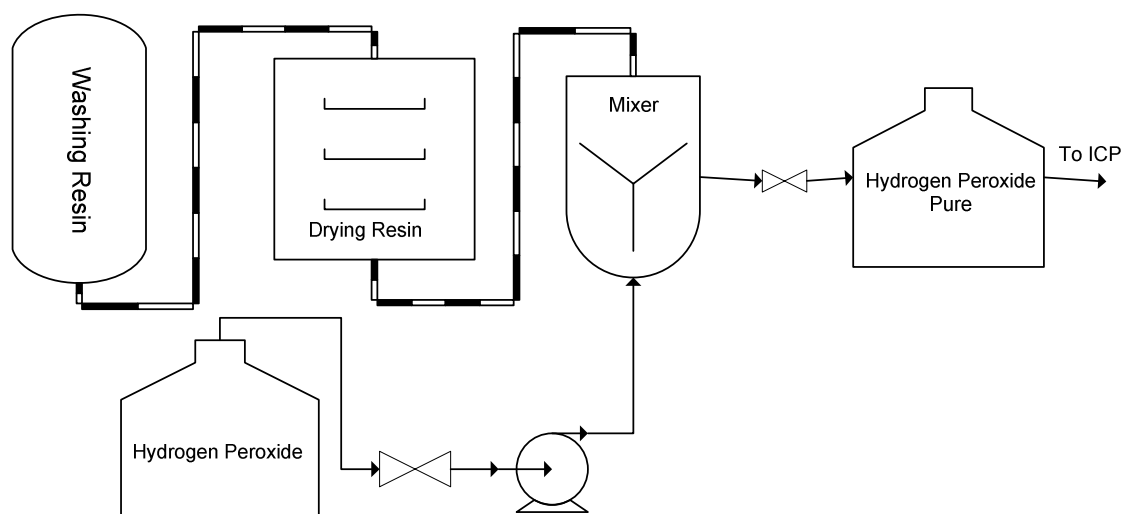
⁵ Ultrafiltration



3-2-3- افزایش مقیاس¹ تولید هیدروژن پراکسید با غلظت بالا

همان طور که گفته شد، برای افزایش غلظت هیدروژن پراکسید و جلوگیری از تجزیه این ماده در غلظت های بالا، ابتدا باید جداسازی ناخالصی ها و سپس عملیات تغلیظ انجام گیرد. هیدروژن پراکسید در غلظت های پایین تا حدود زیادی به آب شباهت دارد و از آنجایی که سیستم های جداسازی ناخالصی ها (از جمله یون ها) برای آب بسیار شناخته شده است، لذا در افزایش مقیاس برای تولید هیدروژن پراکسید خالص، می توان از آب به عنوان یک نمونه عملی استفاده کرد. این روش، ساده ترین و مطمئن ترین روش برای جداسازی یون هاست زیرا در صورتی که این روش مفید واقع شود، در هزینه طراحی و زمان، صرفه جویی شده است. ساخت دستگاه جدید بر مبنای این پیش فرض ها انجام گرفته است [9].

سیستم آزمایشگاهی جداسازی یون ها از محلول هیدروژن پراکسید مطابق شکل (1) است. اندازه گیری یون ها به روش نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی² (ICP)، انجام می گیرد.

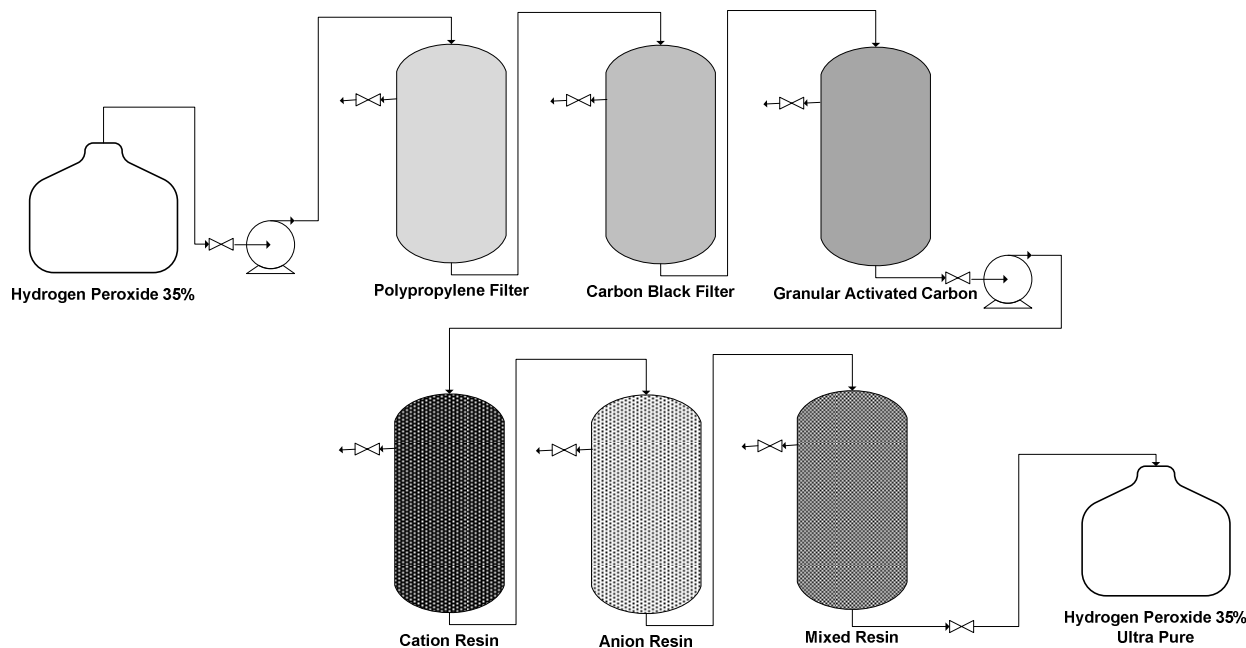
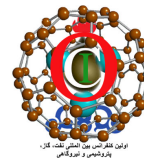


شکل 1- شماتیک آزمایشگاهی سیستم جداسازی یون ها

این آزمایش بر روی محلول آب هم انجام گرفت که نتایج مشابهی با هیدروژن پراکسید حاصل گشت، از این رو برای افزایش مقیاس، سیستمی مطابق شکل (2) جوابگو خواهد بود [9].

¹ Scale up

² Inductively Coupled Plasma



شکل 2- شماتیک سیستم جداسازی ناخالصی‌ها از محلول هیدروژن پراکسید در مقیاس بنچ¹

حال بعد از خالص‌سازی هیدروژن پراکسید، می‌توان عملیات تغلیظ را آغاز نمود. در زمینه تغلیظ هیدروژن پراکسید روش‌های متفاوتی گزارش شده است (نظیر غشاء، ماده جاذب آبگیر جامد یا مایع، تقطیر در خلاء، استخراج و کریستالیزاسیون سرمایشی جزء به جزء) که در یک جمع‌بندی کلی می‌توان اشاره نمود که مناسب‌ترین روش، روش تقطیر تحت خلاء تا غلظت حدود 90٪، و سپس روش کریستالیزاسیون سرمایشی تا غلظت حدود 98٪ وزنی است.

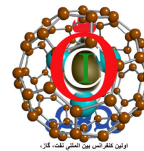
4- نتیجه‌گیری

برای تولید هیدروژن پراکسید در مقیاس آزمایشگاهی، روش‌های متفاوتی وجود دارد اما در مقیاس صنعتی امروزه تقریباً تمام واحدهای صنعتی از روش آنتراکینون استفاده می‌کنند. در هنگام تولید این ماده، ناخالصی‌های زیادی وارد محلول هیدروژن پراکسید می‌شود که عمده آن‌ها از ورود پس‌ماند کاتالیست مورد استفاده به داخل محلول هیدروژن پراکسید در هنگام تولید این ماده، تجزیه محصولات تولید شده، حلال مورد استفاده، هوای اطراف و ظروف مورد استفاده نشأت گرفته‌اند. علاوه بر ناخالص بودن، غلظت هیدروژن پراکسید تولیدی نیز کمتر از 35٪ وزنی است و از آنجایی که غلظت‌های بالای این ماده نیز کاربردهای فراوانی دارد لذا باید عمل تغلیظ انجام گیرد و چون هیدروژن پراکسید در غلظت‌های بالا به دلیل وجود ناخالصی‌ها، تجزیه می‌شود، لذا باید

¹ Bench scale

اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



عملیات خالص سازی انجام داد که در این میان، روش تبادل یون با استفاده از رزین، بسیار پر کاربردتر از سایر روش هاست. پس از جداسازی ناخالصی ها، عملیات تغلیظ در دو قسمت تقطیر تحت خلاء تا حدود 90٪ وزنی و کریستالیزاسیون سرمایشی تا حدود 98٪ وزنی روش های مناسبی هستند.

مراجع

- [1] Kirk, O, (2008), "Encyclopedia Of Chemical Technology" 5th. Ed., J. Wiley & Sons.
- [2] Lin, Q., Jiang, Y., Geng, J., Qian, Y., (2008), "Removal of Organic Impurities with Activated Carbons for Ultra-Pure Hydrogen Peroxide Preparation", Chemical Engineering Journal, 139, 264–271.
- [3] قنبری پاکدهی، شهرام، علی پور، محمد، اسماعیلی جندابه، مهدی، خدایی، معصومه، (1390) "خالص سازی و تغلیظ هیدروژن پراکسید"، مجله علمی - ترویجی تحقیق و توسعه مواد پرنرژتی، شماره 1 شماره پیاپی 13، سال هفتم، ص 65-70.
- [4] Jones, C. W, Clark, J. H., (2000), "Applications of Hydrogen Peroxide and Derivatives", Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [5] Goor, G., Glenneberg, J., Jacobi, S., (2007), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Wiley-VCH, Weinheim, Hydrogen peroxide, pp. 18–20.
- [6] Charles D.Hurd and M.P.Puterbaugh. "Concentration Of Hydrogen Peroxide Solutions", March.6, 1930
- [7] Titova, K. V., Nikol Skaya, V. P., Bayanov, V. V., Suprun, I. P., (2002), "Methods for Concentration of Hydrogen Peroxide to obtain it in Anhydrous", Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 75, No. 12, pp. 1903-1906.
- [8] Nordhoff, S., Creutz, M., Gross, S., Wagner, R., (2004), "Crystallization Process For Producing Highly Concentrated Hydrogen Peroxide", US. Pat. 6780206.
- [9] علی پور، محمد، (1389)، "بررسی پارامترهای موثر بر جداسازی ناخالصی ها از محلول آبی تجاری هیدروژن پراکسید و بهینه سازی آنها"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.