



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.05.76 (P. 189312)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.12.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1979

Int. Cl.² C01B 7/10
C25B 1/24

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Republiki Ludowej

Twórcy wynalazku: Rafał Dylewski, Alfred Krystek, Barbara Bradecka

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice
(Polska)

Sposób regeneracji bromu z bromowodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji bromu z bromowodoru powstającego w reakcji bromowania różnych substancji chemicznych. Sposób ten pozwala na regenerację całej ilości bromowodoru bez powstawania żadnych odpadów mogących zanieczyszczać środowisko. Podczas reakcji bromowania związków organicznych nasyconych jedynie połową użytej do bromowania ilości bromu wchodzi w skład żądanej substancji. Druga połowa wiąże się z wypieranym wodorem w bromowodor, który nie nadaje się bezpośrednio do bromowania związków nasyconych; do tego celu należy z bromowodoru odzyskać pierwiastkowy brom.

Znanych jest wiele metod regeneracji bromu z bromowodoru. Niektóre z nich polegają na utlenianiu bromowodoru takimi czynnikami utleniającymi jak kwas chromowy lub nadmanganian potasowy. Są one skuteczne lecz mają tę wadę, że ich stosowanie powoduje powstawanie kłopotliwych odpadów np. soli chromu lub manganu zanieczyszczonych bromem. Znane są też metody utleniania bromowodoru tlenkami azotu lub tlenem z powietrza jednakże wymagają one stosowania drogich katalizatorów.

Natomiast metoda utleniania bromowodoru chlorem jest ekonomiczna jedynie tam, gdzie chlor jest produkowany na miejscu. Poza tym dwie ostatnie metody wymagają stosowania skomplikowanego oczyszczania bromu od nieutlenionego bromowodoru i innych domieszek gazowych np. chloru, tlenków azotu i składników powietrza.

W literaturze opisano metodę elektrolityczną produkcji bromu z różnych roztworów zawierających bromki, np. z ługów pokarnalitowych względnie z solanki z Morza

2

Martwego, lecz proponowane rozwiązania nie pozwalały na osiąganie wysokich wydajności i nie są stosowane.

We francuskim opisie patentowym nr 1493735 przedstawiono sposób elektrolitycznej produkcji bromu z bromku sodowego, nie podając przy tym sposobu przerobu odpadowego bromowodoru drogą elektrolitycznej regeneracji bromu.

Sposób według wynalazku polega na absorpcji bromowodoru w roztworze zawierającym wodorotlenek metalu alkalicznego i elektrolizie powstałego bromku metalu alkalicznego w elektrolizerze przepływowym, gdzie katodit będący roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego i bromku metalu alkalicznego stosuje się do absorpcji bromowodoru, a z anolitu desorbuje się brom w temperaturze bliskiej wrzenia, po czym odbromowany anolit i roztwór po absorpcji bromowodoru zwraca się do elektrolizy.

Proces elektrolizy prowadzi się w elektrolizerze posiadającym oddzielone diafragmami przestrzenie anodowe, katodowe i znajdujące się pomiędzy nimi przestrzenie środkowe, a roztwór elektrolitu doprowadza się tak, aby ciśnienie hydrostatyczne w komorach środkowych było wyższe niż w anodowych i katodowych. Katodit zawierający wodorotlenek i bromek metalu alkalicznego odbiera się przelewem z przestrzeni katodowych, natomiast anolit stanowiący roztwór bromu i bromku metalu alkalicznego odbiera się przelewem z komór anodowych. Anolit, przed desorpcją bromu zakwasza się bromowodorem lub kwasem bromowodorowym. Roztwór bromku metalu alkalicznego po desorpcji bromu doprowadza się do przestrzeni anodowej, a roztwór po absorpcji bromowodoru przekazuje się do

przestrzeni środkowych i katodowych elektrolizera. Można także obydwie roztwory bromku metalu alkalicznego tj. po desorpcji bromu oraz po absorpcji bromowodoru doprowadzić łącznie do komór środkowych elektrolizera, skąd następuje ich przesączenie w sposób ciągły do komór anodowych i katodowych.

Według wynalazku, którego istotę przedstawia fig. 1, proces elektrolizy roztworu bromku sodowego prowadzi się w elektrolizerze trójkomorowym z dwiema przeponami 2 i 3, które rozdzielają przestrzeń elektrolizera na komory: środkową 1, anodową 4 i katodową 5. Do przestrzeni środkowej 1 i katodowej 5 doprowadza się roztwór po absorpcji bromowodoru, zawierający bromek sodowy i niewielką ilość nie przereagowanego wodorotlenku sodowego. Do przestrzeni anodowej 4 doprowadza się roztwór bromku sodowego po desorpcji bromu, mogący zawierać niewielką ilość nie zdesorbowanego bromu.

W czasie elektrolizy na anodzie 6 rozkładają się jony bromkowe. Roztwór anodowy wzbogacony w brom odpływa przelewem 7 do zbiornika, do którego dodaje się również bromowódz lub kwas bromowodorowy w celu rozłożenia tlenowych związków bromu, np. bromianu sodowego. Zakwaszony roztwór kieruje się do urządzenia wyparnego, w którym desorbuje się gazowy brom i po osuszeniu znany metodami, np. przy użyciu sit molekularnych, przeznaczają się go do bromowania związków organicznych. Na katodzie 8 rozkładają się jony wodorowe. Katolit odpływający przelewem 9 jest roztworem wodorotlenku i bromku sodowego. Jest on kierowany do absorpcji bromowodoru, który wiąże się z wodorotlenkiem sodowym dając bromek sodowy. Roztwór po absorpcji zwraca się do zasilania komór 1 i 5 elektrolizera.

W czasie elektrolizy w komorze pośredniej 1 poziom roztworu jest wyższy niż w komorach 4 i 5, co powoduje ciągły powolny przepływ roztworu przez przepony 2 i 3, zapobiegający stratom wodorotlenku sodowego wynikającym z migracji jonów wodorotlenkowych w polu elektrycznym. Proces według wynalazku jest bezodpadowy, ponieważ anolit i katolit są w obiegach zamkniętych. Wydzielony na katodzie wodór jest cennym współproduktem bromu.

Jeśli w układzie absorpcji bromowodoru osiąga się całkowite zubożenie wodorotlenku sodowego w katolicie a w układzie desorpcji bromu — wysoki stopień odpędzenia bromu, stosując jednocześnie przepony o przepuszczalności dobranej do gęstości prądu, wówczas możliwe jest prowadzenie procesu w sposób przedstawiony na fig. 2.

Elektrolizę prowadzi się w elektrolizerze trójkomorowym. Roztwór bromku sodowego doprowadzany jest w sposób ciągły do komory środkowej elektrolizera 1. Przesącza się on przez diafragmy 2 i 3 do komór: anodowej 4 i katodowej 5. Roztwór anodowy wzbogacony w brom wydzielony na anodzie 6 odpływa przelewem 7 do zbiornika, w którym dodatkiem bromowodoru lub kwasu bromowodorowego

rozkłada się tlenowe związki bromu, a następnie do urządzenia odpędowego, w którym desorbuje się gazowy brom i przeznaczają go do suszenia znanymi metodami. Na katodzie 8 rozkładają się jony wodorowe. Katolit odpływający przelewem 9, będący roztworem bromku i wodorotlenku sodowego, jest kierowany do absorpcji bromowodoru, który wiąże się z wodorotlenkiem sodowym dając bromek sodowy. Roztwór bromku sodowego po absorpcji bromowodoru łączy się z roztworem bromku sodowego po desorpcji bromu z analitu i kieruje ponownie do komory środkowej 1 elektrolizera.

W obydwu opisanych przypadkach trójkomorowe zespoły elektrolityczne mogą być łączone w wielokomorowe, korzystne pod względem energetycznym zestawy wielokomorowe typu prasy filtracyjnej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji bromu z gazów zawierających bromowódz z zastosowaniem alkalicznej absorpcji bromowodoru, **znamienny tym**, że powstały w procesie absorpcji roztwór bromku metalu alkalicznego poddaje się elektrolizie w elektrolizerze przeponowym, katolit będący roztworem bromku i wodorotlenku metalu alkalicznego stosuje się do absorpcji bromowodoru, a z anolitu desorbuje się brom w znany sposób, po czym odbromowany anolit i roztwór po absorpcji bromowodoru zwraca się do elektrolizy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces elektrolizy prowadzi się w elektrolizerze posiadającym oddzielone diafragmami przestrzenie anodowe, katodowe i znajdujące się pomiędzy nimi przestrzenie środkowe a roztwór elektrolitu doprowadza się tak, by ciśnienie hydrostatyczne w komorach środkowych było wyższe niż w anodowych i katodowych, przy czym katolit zawierający wodorotlenek i bromek metalu alkalicznego odbiera się przelewem z przestrzeni katodowych, natomiast anolit stanowiący roztwór bromu i bromku metalu alkalicznego odbiera się przelewem z komór anodowych.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że anolit stanowiący roztwór bromu i bromku metalu alkalicznego przed desorpcją bromu zakwasza się bromowodem lub kwasem bromowodorowym.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do elektrolizera doprowadza się roztwór po desorpcji bromu do przestrzeni anodowej a roztwór po absorpcji bromowodoru doprowadza się do przestrzeni środkowych i katodowych.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że roztwory zawierające bromek metalu alkalicznego po desorpcji bromu i po absorpcji bromowodoru łącznie doprowadza się do komór środkowych elektrolizera skąd przesącza się je w sposób ciągły do komór anodowych i katodowych, z których odpływa odpowiednimi przelewami anolit i katolit.

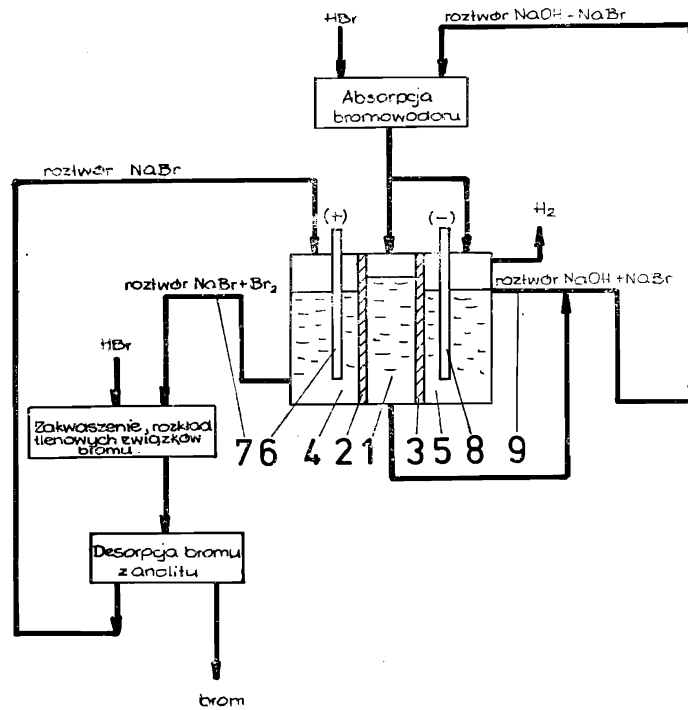


Fig. 1

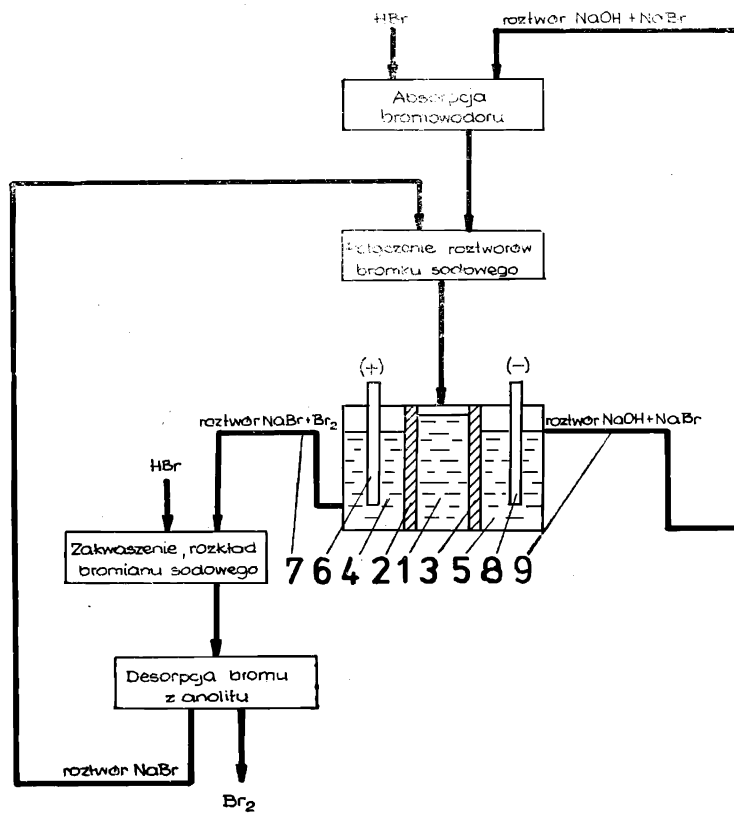


Fig. 2