

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

93137

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.05.74 (P. 171077)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP

C07c 39/08

Int. Cl.³.

C07C 39/08

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jan Kowalski, Bolesław Fleszar

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza,
Rzeszów (Polska)

Sposób elektrochemicznego otrzymywania hydrochinonu i pirokatechiny oraz urządzenie do elektrochemicznego otrzymywania hydrochinonu i pirokatechiny

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania hydrochinonu i pirokatechiny na drodze elektrolizy roztworów fenolu oraz urządzenie do elektrochemicznego otrzymywania hydrochinonu i pirokatechiny.

Znane elektrochemiczne sposoby otrzymywania hydrochinonu i fenolu polegają na anodowym utlenianiu fenolu, głównie na anodzie ołowiowej w roztworach kwasu siarkowego. W metodach tych otrzymuje się hydrochinon oraz wodór, który powstaje na katodzie. Poza tym powstają smoły, które wraz z wodorem stanowią produkty bezużyteczne i uciążliwe; wodór ze względu na niebezpieczeństwo wybuchu, natomiast smoły ze względu na hamowanie elektrolizy i utrudnione oczyszczanie hydrochinonu. Hydrochinon i pirokatechinę można również otrzymać przez utlenianie fenolu w warunkach homogennych, a mianowicie przez wygrzewanie roztworu będącego mieszaniną kwasów trójchlorooctowego, octowego i fosforowego oraz fenolu i nadtlenu wodoru. W metodzie tej duża ilość nadtlenu wodoru ulega rozkładowi i proces ten zachodzi z małą wydajnością. Poza tym wadą tego sposobu jest konieczność posługiwania się jako surowcem łatwo rozkładającym się nadtlenkiem wodoru.

Celem wynalazku jest uniknięcie wad dotychczas znanych i stosowanych sposobów otrzymywania hydrochinonu.

W sposobie będącym przedmiotem niniejszego wynalazku utlenianie fenolu do hydrochinonu i pirokatechiny prowadzi się przez utlenianie fenolu na katodzie o potencjale od -0,3 V do -0,5 V względem nasyczonej elektrody kalomelowej, przy czym stężenie fenolu wynosi 2–3% wagowych, a do elektrolizy stosuje się roztwory kwasu siarkowego o stężeniu 0,05–2 mol/dcm³ lub roztwory będące równomolową mieszaniną kwasu fosforowego i siarkowego o łącznym stężeniu 0,05–1 mol/dcm³, natomiast temperatura elektrolitu może się wahać w granicach 18–60°C. Ponadto proces ten prowadzi się w obecności katalizatorów przyspieszających rozpad nadtlenu wodoru a zwłaszcza układ Fe²⁺/Fe³⁺.

Proces według wynalazku prowadzi się w elektrolizerze przepływowym lub bezprzepływowym wyposażonym w anodę z gąbczastego dwutlenku ołowiu lub ołowiu pokrytego elektrolitycznie dwutlenkiem ołowiu. Można stosować również anodę z grafitu. Materiałem, z którego wykonuje się katodę jest blacha lub siatka miedziana,

albo blacha lub siatka miedziana pokryta elektrolitycznie rtęcią. Ponadto elektrolizer posiada bełkotkę do doprowadzania tlenu, szybkoobrotowe śmigłowe mieszadło i wężownicę chłodzącą. Charakterystyczną cechą elektrolizera stosowanego do realizacji opisanego sposobu jest to, że katoda zbudowana jest z kilkunastu współśrodkowych krążków wykonanych najlepiej z siatki, łączonych za pomocą prętów z miedzi. Krążki posiadają współśrodkowe otwory dla mieszadła.

W sposobie według wynalazku zużycie energii elektrycznej na jednostkę wagową dwuhydroksybenzenów jest prawie o połowę mniejsze niż w metodach utleniania anodowego. W tych warunkach tworzy się oprócz hydrochinonu cenna substancja, jaką jest pirokatechina. Ponadto nie tworzą się smoły.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. W przykładzie pierwszym przedstawiono przebieg elektrochemicznego utleniania fenolu do hydrochinonu i pirokatechiny przy zastosowaniu elektrolizera bezprzeponowego, który pokazano w przekroju osiowym na fig. 1. Elektrolizer przedstawiony w przykładowym wykonaniu na fig. 1 posiada anodę 1 wykonaną z gąbczastego dwutlenku ołowiu oraz katodę krążkową 2 połączoną z elektrodą kalomelową 3 za pośrednictwem kapilary Ługina 4 oraz klucza elektrolitycznego 5. Katodę krążkową 2 wykonano z siatki miedzianej, pokrytej elektrolitycznie rtęcią. Poszczególne krążki katody posiadają w środku otwory 6 dla mieszadła 7 oraz po dwa otwory na obwodzie, przez które zostały połączone za pomocą dwóch prętów 8. Tlen do elektrolizera doprowadzany jest z zewnątrz przez bełkotkę 9, natomiast za pomocą wężownicy 10 nie dopuszcza się do wzrostu temperatury do ponad 60°C. Potencjał katody mierzy się miliwoltomierzem 11. Do opisanego elektrolizera wlewa się taką ilość 0,1 mola roztworu H_2SO_4 zawierającego 3% wagowych fenolu i $0,5 \cdot 10^{-3}$ mola/dcm³ siarczanu żelazawego, aby nad katodą 2 grubość warstwy elektrolitu wynosiła 2 cm. Następnie przy włączonym miliwoltomierzu 11 elektrolizer łączy się ze źródłem napięcia stałego, doprowadza potencjał katody 2 do około -0,3 V względem nasyconej elektrody kalomelowej 3, przepuszcza tlen z szybkością 0,4 litra/minutę, przez 4 godziny utrzymując potencjał katody od -0,3 do -0,5 V.

Z elektrolizowanego roztworu produkty elektrolizy i nieprzereagowany fenol wyodrębnia się na drodze dwukrotnej ekstrakcji eterem etylowym. Suchą pozostałość otrzymaną przez oddestylowanie eteru rozdziela się na drodze frakcyjnej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem równym około 10 mm słupa rtęci. Na drodze opisanego postępowania otrzymano 2,1 g hydrochinonu oraz 1,1 g pirokatechiny.

P r z y k ł a d II. W przykładzie drugim przedstawiono przebieg elektrochemicznego utleniania fenolu do hydrochinonu i pirokatechiny w elektrolizerze przeponowym, który pokazano w przekroju osiowym na fig. 2. Elektrolizer przedstawiony w przykładowym wykonaniu na fig. 2 składa się z dwóch współśrodkowych naczyń, naczynia zewnętrznego 12 zawierającego anodę 1 wykonaną z grafitu oraz naczynia wewnętrznego 13, którego dno stanowi przepona 14 z celulozid lub spieku szklanego albo płótna azbestowego stosowanego w elektrolizerach przemysłowych. W naczyniu wewnętrznym 13 znajduje się katoda krążkowa, wykonana z siatki miedzianej. Tlen z zewnątrz doprowadzany jest do naczynia wewnętrznego 13 przez bełkotkę 9. Współśrodkowo z katodą 2 zamocowane jest mieszadło śmigłowe 7, natomiast na zewnątrz katody 2 znajduje się wężownica 10 do regulacji temperatury elektrolitu. Katoda 2 połączona jest z elektrodą kalomelową 3 przez kapilarę Ługina 4 oraz klucz elektrolityczny 5. Dla kontroli potencjału katody zastosowano miliwoltomierz 11. W celu przeprowadzenia procesu według wynalazku do naczynia zewnętrznego 12 wlewa się mieszaninę 0,1 mola H_2SO_4 i 0,1 mola H_3PO_4 a do wewnętrznego 13 mieszaninę powyższych kwasów zawierającą 3% wagowych fenolu. Ilość roztworów musi być taka, aby poziom w obu naczyniach był jednakowy, a warstwa nad katodą miała grubość 2 cm. Następnie przez bełkotkę 9 przepuszcza się tlen z szybkością 0,4 litra/minutę, elektrolizer łączy się ze źródłem zasilania i ustala takie natężenie prądu, aby potencjał katody 2 wynosił od -0,3 do -0,5 V względem nasyconej elektrody kalomelowej 3. Następnie elektrolizę prowadzi się przez około 5 godzin utrzymując temperaturę w granicach $35 \pm 10^\circ C$ za pomocą wężownicy 10.

Dalszy tok postępowania jak w przykładzie I. W wyniku przeprowadzonego postępowania uzyskano 1,9 g hydrochinonu oraz 0,9 g pirokatechiny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób elektrochemicznego otrzymywania hydrochinonu i pirokatechiny na drodze elektrolizy roztworów fenolu, z n a m i e n n y t y m, że fenol utlenia się na katodzie o potencjale od -0,3 do -0,5 V względem nasyconej elektrody kalomelowej, przy czym stężenie fenolu wynosi 2–3% wagowych, a jako elektrolit stosuje się roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 0,05–2 mol/dcm³ lub roztwór równomolowy kwasu fosforowego i siarkowego o stężeniu 0,05–1 mol/dcm³, przy temperaturze elektrolitu 18–60°C.

2. Urządzenie do elektrochemicznego otrzymywania hydrochinonu i pirokatechiny na drodze elektrolizy, wyposażone w katodę z blachy lub siatki miedzianej albo blachy i siatki miedzianej pokrytej elektrolitycznie rtęcią, z n a m i e n n e t y m, że katoda 2 jest zbudowana z krążków współśrodkowych z otworami 6 na mieszadło 7, połączonych drutem lub prętem miedzianym 8.

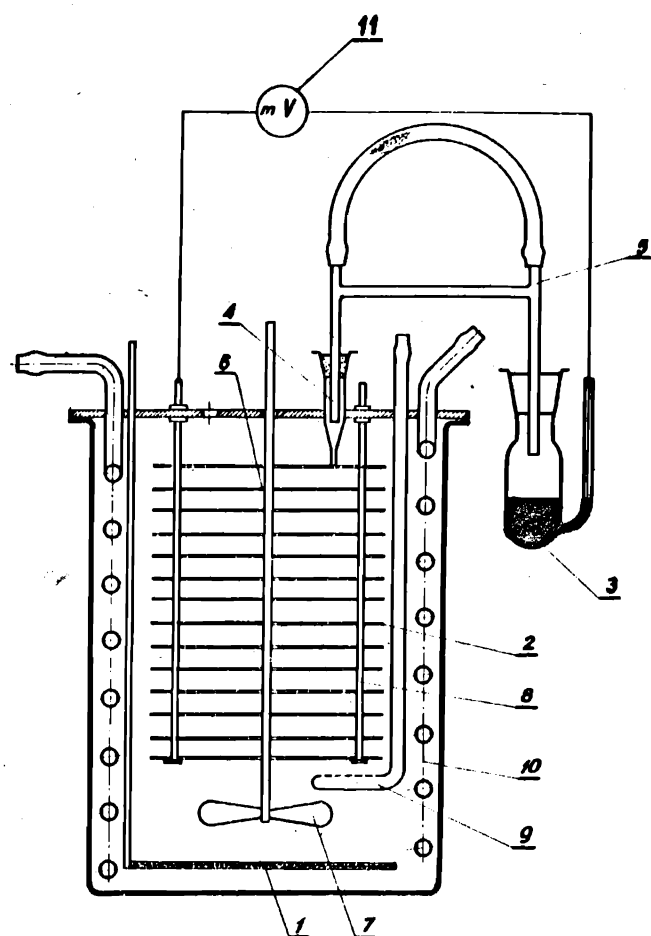


Fig. 1.

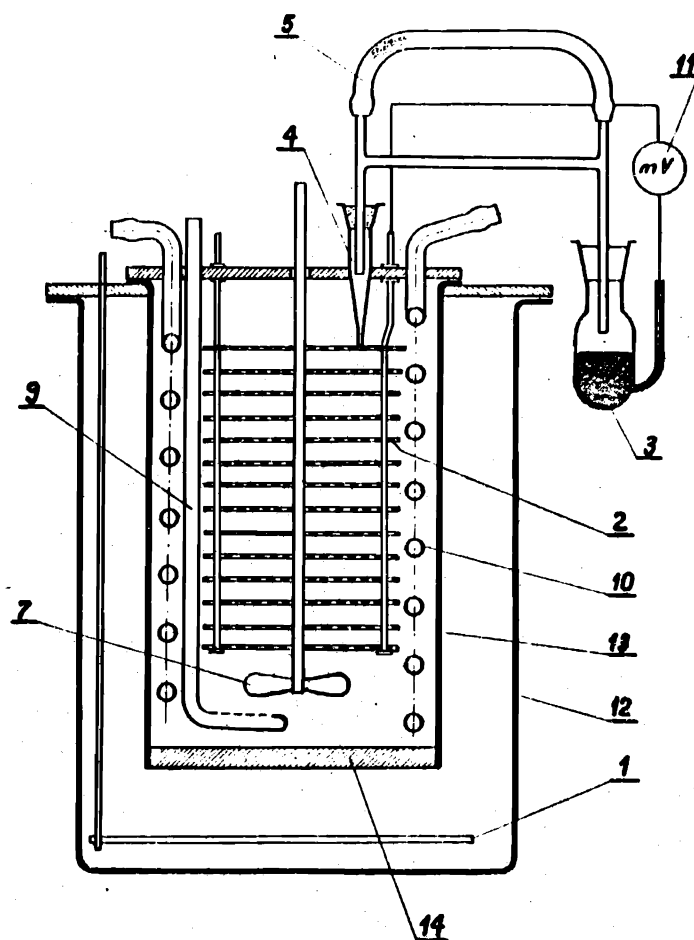


Fig. 2