

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

237893
(11) (B1)

(22) Prihlášené 02 02 84
(21) [PV 781-84]

(40) Zverejnené 14 12 84

(45) Vydané 15 03 87

[51] Int. Cl.⁴
C 01 D 3/06

[75]

Autor vynálezu

FILADELFY IVAN ing., KAVALA MIROSLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
SIGOTSKÝ MILAN ing., NOVÁKY, DVONČOVÁ EDITA ing., PARTIZÁNSKE,
RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA

[54] Spôsob odstraňovania organických látok z roztokov chloridu sodného

1

2

Účelom vynálezu je zlepšenie kvality roztokov chloridu sodného, vznikajúcich pri výrobe propylénoxidu dehydrochloráciou propylénchlórhydrínu lúhom sodným, odstránením prímiesí organických látok najmä 1,2-propándiolu, čím sa umožní využitie týchto roztokov, prípadne pevného chloridu sodného izolovaného z týchto roztokov, na výrobu hydroxidu sodného a chlóru diafragmovou, amalgámovou alebo membránovou elektrolýzou.

Odstránenie 1,2-propándiolu z uvedených roztokov sa dosiahne pôsobením oxidačných činidiel, menovite technického roztoku chlórnanu sodného alebo chlórnanu sodného vznikajúceho „in situ“ zavádzaním elementárneho chlóru do alkalického roztoku chloridu sodného. Účinnosť a rýchlosť procesu možno zvýšiť, ak sa realizuje pri zvýšenej teplote, s výhodou 85 až 95 °C.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania organických látok z roztokov chloridu sodného, umožňujúceho opätovné využitie chloridu sodného odchádzajúceho vo forme odpadných soľaniek z organických výrob, najmä z výroby propylénoxidu, v uzavretom cykle spájajúcom uvedené výroby s elektrolyzou.

Pri chlórhydrínovom postupe výroby propylénoxidu je druhým stupňom výroby dehydrochlorácia propylénchlórhydrínu pôsobením alkálií. V úlohe dehydrochloračného činidla sa v naprostej väčšine prípadov používa vápenné mlieko — suspenzia hydroxidu vápenatého vo vode. Vedľajším produktom reakcie je chlorid vápenatý.

Hydroxid sodný je prinajmenej rovnako účinným dehydrochloračným činidlom ako vápno. Jeho použitie v tejto úlohe je obmedzované hlavne ekonomickými dôvodmi — vyššou cenou. V prípade použitia hydroxidu sodného je vedľajším produktom reakcie chlorid sodný.

Vzniklé chloridy odchádzajú z výrobného procesu vo forme odpadnej soľanky, obsahujúcej okrem príslušného chloridu ešte malý prebytok alkálie a menšie množstvá látok vznikajúcich vedľajšími, resp. následnými reakciami. Pri výrobe propylénoxidu sú to: dichlórpropán, dichlórdiizopropyléter a najmä 1,2-propándiol. Táto odpadná soľanka odchádza do odpadných vôd a s nimi do povrchových i podvrchových vôd, ktorých kvalitu prenikavo zhoršuje, pričom hlavným nepriaznivo pôsobiacim činiteľom je vo vode dobre rozpustný chlorid vápenatý, resp. sodný.

Izoláciou chloridu vápenatého z odpadnej soľanky možno zlikvidovať soľnosť odpadných vôd a súčasne získať dobre predajný produkt, vo veľkom používaný napr. pri zimnej údržbe komunikácií; pri ťažbe, preprave a spracovaní sypkých substrátov; pri výrobe sušiacich prostriedkov, impregnačných činidiel a chladiacich médií. Vlastná izolácia chloridu vápenatého je realizovateľná prostým odparením vody, vzhľadom na nízku cenu chloridu vápenatého a vysokú energetickú náročnosť odparovania je však ekonomicky neefektívna. Efektívnosť výroby môže zlepšiť využitie zdrojov odpadného tepla, napr. dymových plynov vhodných parametrov [čs. autorské osvedčenie 194 439]. Tieto zdroje sú však lokálne viazané a kvantitatívne obmedzené.

Negatívne ekologické účinky chloridu sodného v odpadných vodách sú obdobné ako v prípade chloridu vápenatého. Púha zámena vápna hydroxidom sodným, bez izolácie chloridu sodného z odpadných vôd, príp. jeho využitie vo forme soľanky, by teda nebola žiadnym prínosom. Známe sú snahy o riešenie tohto problému spojením diafragmovej elektrolyzy s výrobou propylénoxidu, pri ktorej sa v úlohe dehydrochloračného činidla používa hydroxid sodný (franc. pat. 1 443 994; NSR pat. 1 291 328).

Problém, ktorý bráni úspešnej priemyselnej realizácii takýchto postupov a ktorý uvedené pramene obchádzajú, je prítomnosť 1,2-propándiolu v odpadnej soľanke.

1,2-Propándiol vzniká z propylénoxidu následnou reakciou v stupni dehydrochlorácie propylénchlórhydrínu a v dôsledku dokonalej miešateľnosti s vodou a vysokej teploty varu je zo soľanky len veľmi ťažko oddeľiteľný. Pri izolácii pevného chloridu sodného zo soľanky, s úmyslom vracať ho na amalgámovú elektrolyzu, ostáva 1,2-propándiol zachytený na kryštáloch chloridu sodného, spolu s ním prechádza do elektrolyzy a rýchle znižuje prúdové výťažky, v dôsledku čoho sa elektrolyza musí prerušiť. Menej je 1,2-propándiol škodlivý pri membránovej elektrolyze, kde dovolený obsah organických látok kolíše podľa rôznych autorov od 0,01 ppm až po 0,01 % hmot. Popísaná je tiež diafragmová elektrolyza roztokov chloridu sodného, obsahujúcich až 0,5 g 1,2-propándiolu v 1 litri soľanky.

Čistenie odpadných vôd dvojitou oxidáciou je obsahom čs. autor. osvedčenia 210 384, podľa ktorého v úlohe oxidačného činidla pre druhý stupeň môže byť použitý chlór alebo jeho zlúčeniny uvoľňujúce aktívny chlór. Tento postup sa však zameriava iba na likvidáciu organických látok v odpadných vodách, ktorých ďalšie zúžitkovanie sa nepredpokladá. Jedná sa o katalytickú oxidáciu a splodiny premeny katalyzátora zostávajú v odpadných vodách, takže aplikácia tohto postupu pri čistení soľanky pre amalgámovú elektrolyzu je vylúčená.

Známe je tiež spojenie chlórhydrínového postupu výroby propylénoxidu s diafragmovou elektrolyzou, pri ktorom sa soľanka, odpadajúca pri dehydrochlorácii a vracajúca sa na elektrolyzu, spracováva elementárnym chlórrom [NSR pat. 1 768 443] alebo časťou anolytu z elektrolyzy, obsahujúceho chlór, resp. produkty jeho hydrolýzy [NSR pat. 1 768 395].

Podľa tohto vynálezu sa spôsob odstraňovania organických látok z roztokov chloridu sodného, vznikajúcich pri výrobe propylénoxidu dehydrochloráciou propylénchlórhydrínu hydroxidom sodným, na kvalitu umožňujúcu použitie týchto roztokov ako suroviny pri elektrolytickej výrobe chlóru a hydroxidu sodného diafragmovou, amalgámovou alebo membránovou elektrolyzou, pôsobením oxidačných činidiel uskutočňuje tak, že na roztoky chloridu sodného sa pôsobí technickým roztokom chlórnanu sodného obsahujúcim minimálne 80 g, s výhodou viac ako 140 g aktívneho chlóru v 1 dm³ a 1 až 100 g hydroxidu sodného v 1 dm³, alebo chlórnanom sodným vznikajúcim „in situ“ zavádzaním elementárneho chlóru do alkalického soľanky, v ktorej obsah hydroxidu sodného je minimálne 0,6 % hmot., s výhodou 1,0 až 1,5 % hmot., v množ-

stve 1,0 až 1,5-násobnom, s výhodou 1,2 až 1,3-násobnom ako je teoreticky potrebné množstvo na úplnú oxidáciu organických látok, pri teplote 20 až 105 °C, s výhodou 85 až 95 °C.

Čistenie odpadnej soľanky postupom podľa tohto vynálezu je výhodné uskutočňovať pri teplotách 20 až 105 °C, s výhodou pri teplotách 85 až 95 °C.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je skutočnosť, že do soľanky sa nezavádzajú cudzorodé látky, ani pri tomto postupe nevznikajú, nakoľko vzniká chlorid sodný a organické produkty s teplotou varu nižšou ako je teplota varu vody, resp. oxidácia prebieha až na oxid uhličitý a vodu.

Postup podľa tohto vynálezu je technicky ľahko uskutočniteľný bez väčších nárokov na investície, energeticky a surovinovo nenáročný.

Kladným znakom postupu podľa tohto vynálezu je aj skutočnosť, že sa dosahuje prakticky úplne odstránenie organických látok z odpadných soľaniek, čím je možné získať po zakoncentrovaní, prípadne po úplnom odparení vody chlorid sodný vhodný nielen na diafragmovú elektrolýzu, ale aj pre amalgamovú elektrolýzu, ktorá je citlivá aj na stopy organických nečistôt v elektrolyzovanej soľanke. Soľanka vyčistená týmto spôsobom je vhodná aj na výrobu hydroxidu sodného a chlóru membránovou elektrolýzou.

Spôsob čistenia podľa tohto vynálezu je zrejmý z príkladov prevedenia, ktoré však nevyčerpávajú všetky jeho možnosti a varianty.

Príklad 1

K 50 g modelovej zmesi, obsahujúcej 18,0 perc. hmot. chloridu sodného a 1,11 % hmot. 1,2-propándiolu vo vode, sa pri laboratórnej teplote 22 °C pridá 20 cm³, t. j. 24,6 g technického roztoku chlórnanu sodného o obsahu aktívneho chlóru 160,8 g · dm⁻³. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 60 min na 0,24 % hmot., čo predstavuje jeho 67,7 % konverziu.

Príklad 2

50 g modelovej zmesi, rovnakého zloženia ako v príklade 1, sa vyhrejje na 90 °C a pridá sa 15 cm³, t. j. 18,5 g technického roztoku chlórnanu sodného o obsahu aktívneho chlóru 160,8 g · dm⁻³. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 5 min na 0,08 % hmot., čo predstavuje jeho 88,6 % konverziu; po 20 min na 0,04 % hmot., čo predstavuje 94,3 perc. konverziu a po 60 min na 0,03 % hmot., čo predstavuje 95,7 % konverziu 1,2-propándiolu.

Príklad 3

50 g modelovej zmesi, rovnakého zlože-

nia ako v príkladoch 1 a 2, sa vyhrejje na 90 °C a pridá sa 20 cm³, t. j. 24,6 g rovnakého roztoku chlórnanu sodného ako v uvedených príkladoch. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 5 min na 0,02 % hmot., po 10 min na 0,01 % hmot. a po 30 min na 0 % hmot., čo predstavuje 97,3 %; 98,7 %; resp. 100 % konverziu na 1,2-propándiol.

Príklad 4

50 g modelovej zmesi obsahujúcej 18,0 % hmot. chloridu sodného a 0,53 % hmot. 1,2-propándiolu vo vode sa vyhrejje na 90 °C a pridá sa 15 cm³, t. j. 18,5 g rovnakého roztoku chlórnanu sodného ako v príkladoch 1 až 3. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 5 min na 0,07 % hmot., po 20 min na 0,02 % hmot. a po 60 min na 0 % hmot., čo predstavuje 81,0 %; 94,6 %; resp. 100 % konverziu 1,2-propándiolu.

Príklad 5

50 g modelovej zmesi, rovnakého zloženia ako v príklade 4, sa vyhrejje na 90 °C a pridá sa 20 cm³, t. j. 24,6 g rovnakého roztoku chlórnanu sodného ako v príkladoch 1 až 4. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 5 min na 0,03 % hmot., po 10 min na 0,01 % hmot. a po 30 min na 0 % hmot., čo predstavuje 91,0 %; 97,0 %; resp. 100 perc. konverziu 1,2-propándiolu.

Príklad 6

50 g odpadnej soľanky z výroby propylénoxidu dehydrochloráciou propylénchlórhydrienu hydroxidom sodným, obsahujúcej 5,2 % hmot. chloridu sodného a 0,71 % hmot. 1,2-propándiolu sa vyhrejje na 90 °C a pridá sa 20 cm³, t. j. 24,6 g rovnakého roztoku chlórnanu sodného ako v príkladoch 1 až 5. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 5 min na 0,02 % hmot., po 10 min na 0,01 % hmot., po 20 min na 0,006 % hmot. a po 30 min na 0 % hmot., čo predstavuje 95,8 %; 97,9 %; 98,7 %; resp. 100 % konverziu 1,2-propándiolu. Celkový obsah organických látok v soľanke po 30 min pôsobenia roztoku chlórnanu sodného je nižší než 0,0005 % hmot.

Príklad 7

Do sklenenej valcovitej nádoby objemu 200 cm³ a priemeru 3,6 cm sa naleje 50 g modelovej zmesi, obsahujúcej 18,0 % hmot. chloridu sodného a 0,5 % hmot. 1,2-propándiolu vo vode. Pri laboratórnej teplote 22 stupňov Celsia a za stáleho miešania sa do zmesi cez sklenú fritu s veľkosťou pórov 15 až 40 μm začne zavádzať elementárny chlór v množstve 3,5 dm³ · h⁻¹. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 30 min na 0,43 % hmot., po 60 min na 0,32 % hmot. a po 120 min na 0,27 % hmot., čo predstavuje 14,0

perc.; 36,0 %; resp. 46,0 % konverziu 1,2-propándiolu.

Príklad 8

Na modelovú zmes rovnakého zloženia ako v príklade 7 s tým rozdielom, že zmes je vyhriata na 90 °C. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 30 min na 0,31 % hmot., po 60 min na 0,12 % hmot. a po 120 min na 0,02 % hmot., čo predstavuje 38,0 %; 76,0 perc.; resp. 96,0 % konverziu 1,2-propándiolu.

Príklad 9

Na modelovú zmes, obsahujúcu 18,0 % chloridu sodného, 0,6 % hmot. hydroxidu sodného a 0,5 % hmot. 1,2-propándiolu vo vode, sa pôsobí plynným chlórrom rovnako ako v príklade 8. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 30 min na 0,15 % hmot.; po 60 min na 0,06 % hmot. a po 120 min na 0 % hmot., čo predstavuje 70,0 %; 88,0 %; resp. 100 % konverziu 1,2-propándiolu.

Príklad 10

Na modelovú zmes, obsahujúcu 18,0 % hmot. chloridu sodného, 1,2 % hmot. hydroxidu sodného a 0,5 % hmot. 1,2-propán-

diolu vo vode, sa pôsobí plynným chlórrom rovnakým spôsobom ako v príkladoch 8 a 9. Obsah 1,2-propándiolu klesne po 30 min na 0,04 % hmot.; po 60 min na 0,02 % hmot. a po 120 min na 0 % hmot., čo predstavuje 92,0 %; 96,0 %; resp. 100 % konverziu 1,2-propándiolu.

Príklad 11

K 50 hmotnostným dielom soľanky rovnakého pôvodu a zloženia ako v príklade 6 sa pridá 25 hmotnostných dielov rovnakého roztoku chlórnanu sodného ako v príkladoch 1 až 6. Zmes sa za stáleho miešania vyhreje v priebehu 30 min na 90 °C a pri tejto teplote sa mieša ďalších 30 min. Potom sa teplota zvýši na teplotu varu a zmes sa odparí do sucha. Získa sa cca 5,3 hmot. dielov pevného chloridu sodného, neobsahujúceho žiadne organické látky. Získaný chlorid sodný sa rozpustí na nasýtený vodný roztok, ktorý sa podrobí elektrolýze v laboratórnom amalgámovom elektrolyzéri, pričom prúdové výťažky a bezporuchový chod elektrolyzéra sú rovnaké, ako pri použití soľanky, pripravenej z prírodnej soli, používanej ako surovina v amalgámovej elektrolýze pri priemyselnej výrobe hydroxidu sodného a chlóru.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob odstraňovania organických látok z roztokov chloridu sodného, vznikajúcich pri výrobe propylénoxidu dehydrochloráciou propylénchlórhydrínu hydroxidom sodným na kvalitu umožňujúcu použitie týchto roztokov ako suroviny pri elektrolytickej výrobe chlóru a hydroxidu sodného diafragmou, amalgámovou alebo membránovou elektrolýzou, pôsobením oxidačných činidiel, vyznačujúci sa tým, že na roztoky chloridu sodného sa pôsobí technickým roztokom chlórnanu sodného obsahujúcim aspoň 80

gramov, s výhodou nad 140 g aktívneho chlóru v 1 dm³ a 1 až 100 g hydroxidu sodného v 1 dm³ alebo chlórnanom sodným vznikajúcim „in situ“ zavádzaním elementárneho chlóru do alkalického soľanky, v ktorej obsah hydroxidu sodného je aspoň 0,6 perc. hmot., s výhodou 1,0 až 1,5 % hmot., v množstve 1,0- až 1,5-násobnom, s výhodou 1,2- až 1,3-násobnom ako je teoreticky potrebné množstvo na úplnú oxidáciu organických látok, pri teplote 20 až 105 °C, s výhodou 85 až 95 °C.