



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1578/84

(51) Int.Cl.⁵ C 25 B 3/00

(22) Indleveringsdag: 16 mar 1984

(41) Alm. tilgængelig: 18 sep 1984

(44) Fremlagt: 01 jul 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 17 mar 1983 IT 20115/83

(71) Ansøger: *ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.; Via Ruggero Settimo, 55; Palermo, IT

(72) Opfinder: Franco *Buonomo; IT, Giuseppe *Bellussi; IT, Bruno *Notari; IT

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af kvaternære ammoniumhydroxider ved elektrodialyse

(56) Fremdragne publikationer

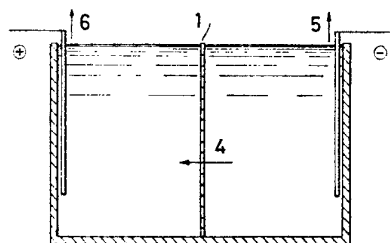
(57) Sammendrag:

1578-84

Fremgangsmåde til fremstilling af kvaternære ammoniumhydroxider ud fra kvaternære ammoniumhalogenider ved elektrodialyse i en elektrolysecelle bestående af to rum, nemlig et anode- og et katoderum, adskilt af en permselektiv anionbyttermembran.

1578-84

Fig.3



Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af kvaternære ammoniumhydroxider ved elektrodialyse i en elektrolysecelle indeholdende to rum, nemlig et anode- og et katoderum.

5 Kvaternære ammoniumhydroxider anvendes i dag industrielt som bærer-elektrolytter, stabilisatorer eller opløsningsmidler for organiske forbindelser i vandige opløsninger ved elektrokemiske processer, mikrobicider, som hjælpestoffer, der f.eks. muliggør udveksling af
10 siliciumatomer med metalatomer ved fremstillingen af en række forskellige zeolitter osv.

Den direkte fremstilling af kvaternære ammoniumsalte udføres normalt ved en additionsreaktion ud fra den tilsvarende trialkylamin og et alkylsulfat, -carbonat eller -halogenid. Alkylsulfaterne og -carbonaterne,
15 især methyl- og ethylsulfater, er forbindelser med høj teratogen aktivitet.

I modsætning hertil er de halogenerede forbindelser relativt harmløse. Desuden adderes alkylchloriderne, -bromiderne og -iodiderne overordentlig nemt til trialkylaminer til dannelse af de tilsvarende kvaternære ammoniumsalte.

De metoder, der oftest anvendes til omdannelse af saltet til hydroxidet, er følgende: Reaktionen mellem halogenidet og det hydratiserede oxid af et metal, hvis
25 halogenid er uopløseligt i vand (Ag_2O , HgO), som beskrevet f.eks. i SU patentskrift nr. 662.547; ionbytning over et anionresin som beskrevet i US patentskrift nr. 3.579.581; eller ionbytning mod KOH i alkoholiske opløsninger af tetraalkylammoniumchlorider eller -bromider
30 (ANAL. CHEM. bind 34, 1962, side 172).

Ved fremstilling af $\text{Ag}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ og $\text{HgO}(\text{H}_2\text{O})$, anvendes alkalimetahydroxider (NaOH , KOH), som absorberes nemt af det hydratiserede oxid. Elimination af alkalimetahydroxidet tager en betydelig tid og kræver en betydelig mængde vaskevand, ellers opnås en ammoniumbase,
35

der indeholder store koncentrationer af uønskede alkali-
metaller. Totalprocessen er i betragtning af den høje
pris for de anvendte metaller ikke økonomisk til indu-
striel fremstilling af kvaternære ammoniumbaser. Ved
5 den anden fremgangsmåde, hvorunder der anvendes anion-
bytterresiner, fører den lave ionbytningskapacitet for
resinerne til et lille udbytte af ammoniumbase per gen-
nemløb og pr. enhed af resinvolumenet. Endvidere gør de
komplekse operationer, der er involveret ved regenerere-
10 ringen af det brugte resin, de store mængder opløsning-
er, der er nødvendige for at gennemføre regenereringen,
og vanskeligheden ved at komme af med de væskeformige
effluenter, som er forurenet med ammoniumbasen og med
produkter, der stammer fra det brugte resin, det vanske-
15 ligt at udføre denne proces i industriel målestok. En-
delig er det ikke muligt at opnå alkalimetalfrie ammoni-
umbaser ved at udsætte halogenidet for ionbytning mod
alkalimetalbaser i alkoholisk opløsning, fordi alkalime-
talhalogeniderne har en vis opløselighed i alkoholiske
20 opløsninger.

Fremgangsmåder baseret på elektrodialyse har for-
nyligt været foreslået til ionbytningsreaktioner. Denne
relativt nye teknologi har vundet betydeligt frem på
grund af forskningen i forbindelsen med nye ionsemiper-
25 meable membraner, og af at man som følge deraf råder
over disse. I US patentskrifterne nr. 3.402.115 og
3.523.068 beskrives to fremgangsmåder, ved hvilke der
anvendes elektrolyseceller. De beskrevne fremgangsmåder
er baserede på syntese af hydroxid ud fra kvaternære am-
30 moniumsalte med ikke-elektrolyserbare anioner (sulfat,
nitrat, carbonat). Fremgangsmåden, der er beskrevet i
det førstnævnte patentskrift, (US 3.402.115), er baseret
på anvendelsen af en elektrolysecelle (fig. 1), indehol-
dende tre rum, der er adskilt af to membraner, af hvilke
35 den ene er en anionbyttermembran (1), og den anden er
en kationbyttermembran (2). Først føres en syreopløs-

ning (anvendelse af svovlsyre) til anoderummet, opløsningen af det kvaternære ammoniumsalt føres til det midterste rum, og en meget fortyndet opløsning af kvaternært ammoniumhydroxid føres til katoderummet. Idet man lader strøm passere gennem systemet, vandrer tetraalkylammoniumkationen (TAA^+) (3) mod katoden gennem kationbyttermembranen, og anionen (4) vandrer mod anoden gennem anionbyttermembranen. Der udvikles H_2 (5) ved katoden, hvorved der dannes en TAAOH-opløsning, medens der udvikles O_2 (6) ved anoden, hvorved der dannes en sur opløsning.

Fremgangsmåden, der er beskrevet i det andet patentskrift (US 3.523.068), er baseret på anvendelsen af en elektrolysecelle (fig. 2) indeholdende to rum, der er adskilt af en kationbyttermembran (2). Til at begynde med føres en sur opløsning af et kvaternært ammoniumsalt af en anion, som ikke aflades ved elektrolyse, til anoderummet, og katoderummet fyldes med destilleret vand. Idet man lader strøm løbe gennem systemet, vandrer kationen (3) ind i katoderummet, hvor der udvikles H_2 (5), hvorved der dannes en TAAOH-opløsning, medens der udvikles O_2 (6) i anoderummet, hvorved pH reduceres.

Begrænsningerne ved disse metoder er følgende: Behovet for at anvende andre kvaternære ammoniumsalte end halogeniderne, disse salte skal fremstilles ud fra alkylsulfater (hvis skadelighed allerede er nævnt); forekomsten af stærkt sure opløsninger, hvilket fører til problemer med korrosionsbestandighed for konstruktionsmaterialerne; og anvendelsen af kationmembraner, som skal være stærkt selektive mod alkylammoniumgruppen, således at hvert alkylammoniumsalt kræver en passende type membran i overensstemmelse med sammensætningen af den organiske del af molekylet.

Disse membraner tillader desuden udissocieret salt at passere mod katoden og sikrer således ikke et højt udbytte ved ionbytningen, og det opnåede produkt har ikke den krævede høje renhed. Af denne grund renses

basen, der opnås ved fremgangsmåden beskrevet i US patentskrift nr. 3.523.068, ved passage gennem et anionbytterresin, hvilket fører til de angivne ulemper for en sådan proces. (Eisenhauer et al. US 3.523.068, side 4, linie 35).

Sluttelig har man ved elektrolyttiske processer, der er baseret på vandringen af alkylammoniumkationen, observeret, at denne vandrer sammen med adskillige molekyler hydratvand, hvilket udgør en hindring for opnåelsen af koncentrerede baseopløsninger.

Man har nu overraskende fundet en fremgangsmåde til fremstilling af kvaternære ammoniumhydroxider, ved hvilken der anvendes stoffer, der i det væsentlige er uskadelige. Fremgangsmåden er simpel i drift og har lave anlægs- og driftsomkostninger. De kvaternære ammoniumhydroxider, som er fremstillede ved denne fremgangsmåde, har lave produktionsomkostninger og et lille indhold af urenheder, i modsætning til de kvaternære baser, der er fremstillede ved de kendte fremgangsmåder, og som har en beskeden renhed og høje produktionsomkostninger.

Opfindelsen tilvejebringer en fremgangsmåde til fremstilling af kvaternære ammoniumhydroxider ud fra kvaternære ammoniumhalogenider, hvilken fremgangsmåde er baseret på anvendelse af en elektrolysecelle indeholdende to rum, nemlig et anode- og et katoderum, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Det kvaternære ammoniumhalogenid kan også være et tetraalkylammoniumhalogenid. I den forbindelse kan fremgangsmåden f.eks. anvendes til fremstilling af tetrapropylammoniumhydroxid ud fra det tilsvarende bromid.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er beskrevet nedenfor med henvisning til fig. 3, som viser en elektrolysecelle til anvendelse ved fremgangsmåden.

Fremgangsmåden er baseret på anvendelsen af en

elektrolysecelle, indeholdende to rum, nemlig et anode- og et katoderum, adskilt af en permselektiv anionbyttermembran (1).

En NH_4OH -opløsning fyldes i anoderummet, og en
5 opløsning af det kvaternære ammoniumhalogenid fyldes i katoderummet. Idet man lægger en potentialforskel over de to elektroder, vandrer halogenidionerne (4) fra katoderummet til anoderummet gennem membranen.

Der udvikles hydrogen (5) ved katoden og oxygen
10 (6) ved anoden. pH-værdien i anoderummet falder under processen som en følge af halogenidets gradvise neutralisation af NH_4^+ .

Afladningsspændingen for oxygen ($2\text{OH}^- = \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$) er en funktion af pH og øges, når pH øges i
15 overensstemmelse med ligningen $E_0 = E_0' - 0,059 \text{ pH}$, hvor E_0' , afladningsspændingen ved $\text{pH} = 0$, er 1,227 V ved 25°C , når anoden er fremstillet af et materiale, såsom Pt, på hvilket overspændingen er næsten nul. For at hindre afladningen af halogenid og den deraf følgende
20 uønskede forekomst af halogener i anoderummet, må pH heri holdes på en værdi, der er >8 , og alle nødvendige justeringer kan udføres ved tilsætning af små mængder NH_3 under processen.

Ved slutningen af processen indeholder anoderum-
25 met en ammoniakholdig opløsning af ammoniumhalogenid, medens katoderummet indeholder en vandig opløsning af kvaternært ammoniumhydroxid. I nogle tilfælde er der, afhængigt af processens varighed, en lille mængde ammoniak til stede i elektrolytten i katoderummet. Dette
30 kan let fjernes ved destillation og ved hjælp af en svag strøm af nitrogen eller CO_2 -fri luft, der bobles gennem opløsningen. Fremgangsmåden er egnet til batchvis drift. Anoden kan f. eks. bestå af grafit, platin, titanplatinat.

35 Katoden kan f. eks. bestå af grafit, rustfrit stål, titanplatinat.

Driftstemperaturen kan være på mellem 15°C og

60°C, men ligger fortrinsvis mellem 25°C og 45°C.

Opløsningerne i de to rum kan holdes under moderat omrøring. Dette forbedrer væskefornyelsen ved elektrode- og membranoverfladerne, hvor der kan dannes koncentrationsgradienter. Herved kan der dannes neutrale eller let sure zoner i nærheden af anoden, hvorved halogenidafladningen favoriseres.

Anionbyttermembranen kan være en vilkårlig af de anionbyttermembraner, der anvendes ved processer til af-saltning af brakvand, og jo mere selektiv membranen er med hensyn til NH_4^+ , X^- ionerne (X^- er anionen), jo større vil udbyttet være ved ionbytningsprocessen.

Ifølge den angivne fremgangsmåde er Faraday-udbyttet, når elektrolysen udføres batchvis, på mellem 30 og 65%, og den procentvise ionbytning kan presses op på mere end 98%, med et nyttigt produktudbytte på samme størrelse.

Det kvaternære ammoniumhalogenid, der fyldes i katoderummet, forefindes i vandig opløsning. Dette halogenid har fortrinsvis en koncentration på mellem 10 og 60 vægt-%, især på mellem 20 og 40 vægt-%.

Fordelene ved den beskrevne fremgangsmåde er indlysende. For det første kan en vilkårlig type anionmembran anvendes til alle alkylammoniumhalogeniderne, uafhængigt af arten af den organiske kæde, idet det er anionen, som vandrer. Dette gør det muligt at fremstille alle de ønskede baser ved brug af kun ét apparatur og en enkelt type membran. Det nyttige produkt opnås med et tilstrækkelig højt Faraday-udbytte og med lavt elektricitetsforbrug. Elektrodialysen kan udføres på en sådan måde, at man får alle anioner til at vandre og således opnår en ren base.

Nedenfor gives to eksempler til nærmere belysning af opfindelsen.

Eksempel 1

Elektrolysecellen indeholder et anoderum og et katoderum, som er adskilt af en anionbyttermembran med
5 et areal på 30 cm^2 , leveret af BDH.

Elektroderne er af grafit med et overfladeareal på 24 cm^2 . En vandig opløsning af tetrapropylammoniumbromid, fremstillet ved opløsning af 80 g salt i 450 g destilleret vand, fyldes i elektrolysecellens katoderum.
10 500 g af en 4,8 vægt-%'s vandig opløsning af NH_3 fyldes i anoderummet.

De to opløsninger cirkuleres i de to rum ved hjælp af to væskepumper.

En vandfødte varmeveksler forbindes til katode-
15 kredsløbet for at holde opløsningen på en temperatur under 25°C .

Når man påtrykker cellen en spænding, vil den modstand, der ydes af opløsningen i starten af testen, falde under dialysenforløbet, og den vil gå imod en konstant værdi. Den påtrykte spænding må være så stor, at
20 der opnås et katodepotential, der er $> -2,0 \text{ V}$, målt i forhold til en mættet calomelelektrode. Fig. 4 viser den procentvise Br^- -bytning i katoderummet som funktion af den ladningsmængde, som har passeret gennem cellen.
25 På grafen angiver ordinataksen den procentvise mængde Br^- , der er byttet, og abscissen angiver ampere gange timer.

Tabel 1 viser analyseresultaterne for to prøver, som blev udtaget efter otte timers drift og ved slutningen af testen.
30

T A B E L 1

Elektrodialysetid:		Elektrodialysetid:	
8 timer		17 timer	
Katode- rum	Anode- rum	Katode- rum	Anode- rum

Br⁻, gram 1,66 20,82 0,16 22,30

Total alkalinitet ækvivalent med
angivne gram TPAOH 58,63 70,84

TPAOH (efter elimination af NH₃;
NH₃ rest 10 ppm), gram 50,5 52,40

% Br⁻ byttet 93,1 99,3

Br⁻ balance 93,6

TPAOH udbytte 85,82

Br-balancen er defineret som følger:

$$\frac{\text{gram Br}^{-}\text{fundet (anode + katode)}}{\text{gram Br}^{-}\text{tilført}} \times 100$$

5

Br-balancen er 93,6 efter 17 timers elektrolyse.

Udbyttet af den kvaternære ammoniumbase (TPAOH) er defineret som følger:

$$\frac{\text{gram TPAOH opnået}}{\text{gram TPAOH svarende til tilført mængde TPA Br}} \times 100$$

10

Udbyttet af den kvaternære ammoniumbase er 85,82 efter 17 timers elektrolyse.

15

Efter fjernelse af ammoniakken blev katodeopløsningen analyseret for urenheder, hvilket gav følgende resultat:

20	Na	2	ppm
	K	0,0	ppm
	Fe	0,1	ppm
	Br	300	ppm
	NH ₃	10	ppm

25

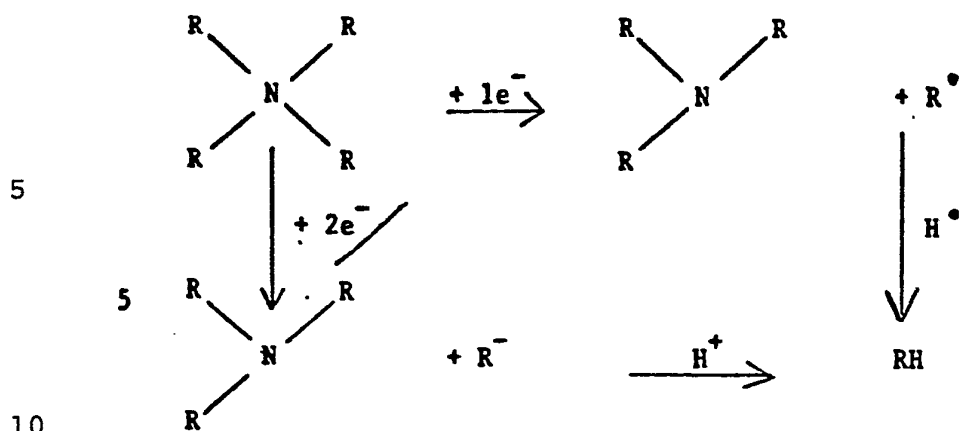
Eksemplerne 2 - 5

Der blev udført forskellige tests ved hjælp af den i eksempel 1 beskrevne celle og ved hjælp af den samme fremgangsmåde, bortset fra, at man varierede testenes varighed og dermed den totale mængde ampere-timer pr. vægtenhed af TPA.Br. Resultaterne er vist i Tabel 2.

Katodeafloadningen af de kvaternære ammoniumkationer kan ske ifølge to mekanismer, som kan angives skematisk som nedenfor: (M. Finkelstein, R.C. Petersen, S.D. Ross, J. Am. Chem. Soc. 81, 2361, (1959)).

35

10



Under de tests, som blev udført, blev katode- og anodeopløsningerne og gasserne, der blev udviklet ved elektroderne, analyseret, og der blev ikke fundet spor af alkaner eller alkener.

15 Direkte målinger af katodepotentialet under de beskrevne driftsbetingelser og ved strømtætheder på 19 mA/cm² og 100 mA/cm² gav potentialer på henholdsvis -0,86 V og -1,82 V i forhold til en standard calomel-elektrode. Disse potentialværdier er meget mindre end
20 afladningsspændingen for tetrapropylammoniumionen (-2,52 V mod SCE på Hg). Disse tests viser, at der ikke sker en nedbrydning af tetraalkylammoniumionen under processen.

Br⁻ og tetrapropylammoniumhydroxid-balancerne i
25 tabel 1 og 2 er påvirkede af små tab af opløsning på grund af de forskellige manøvrer og af renheden af det anvendte bromid.

30

35

T a b e l 2

	Katodeopløsning				Anodeopløsning			
	Start Br ⁻ g	Slut Br ⁻ g	TPA-OH g	TPA-OH udbytte %	Slut Br ⁻ g	Br ⁻ balance	% Br ⁻ udvekslet	Ampere- timer.
Dialyse 2 (-NH ₃)	24,0	1,26	55,1	90,26	21,70	95,70	94,8	34
Dialyse 3 (-NH ₃)	24,0	0,71	52,1	85,30	20,80	89,50	97,0	47
Dialyse 4 (-NH ₃)	24,0	0,23	60,2	99,80	23,65	99,50	99,0	51
Dialyse 5 (-NH ₃)	24,0	0,16	52,4	85,82	22,30	93,58	99,3	54

DK 161386 B

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til fremstilling af kvaternære ammoniumhydroxider ved elektrodialyse i en elektrolysecelle indeholdende to rum, nemlig et anode- og et kato-
5 derum, k e n d e t e g n e t ved, at kvaternære ammoniumhalogenider udsættes for elektrodialyse i en vandig opløsning ved en temperatur mellem 15 og 60°C, at de to rum er adskilt af en permselektiv anionbyttermembran, og at halogenidafladning ved anoden hindres ved, at man
10 holder pH i anoderummet større end 8.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det kvaternære ammoniumhalogenid er et tetraalkylammoniumhalogenid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at tetraalkylammoniumhalogenidet er et tetrapropylammoniumhalogenid.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det kvaternære ammoniumhalogenid er bromidet.

20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturen er på mellem 25 og 45°C.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det kvaternære ammoniumhalogenid
25 foreligger i en vandig opløsning med en koncentration på mellem 10 og 60 vægt-%.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det kvaternære ammoniumhalogenid foreligger i en koncentration på mellem 20 og 40 vægt-%.

30 8. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at pH holdes på værdier, der er større end 8, ved tilsætning af ammoniak til anoderummet, medens processen forløber.

Fig.1

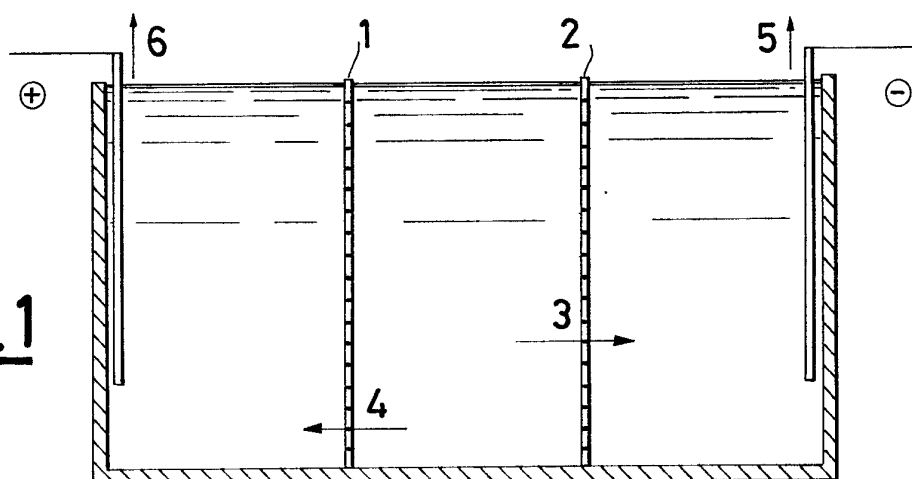


Fig.2

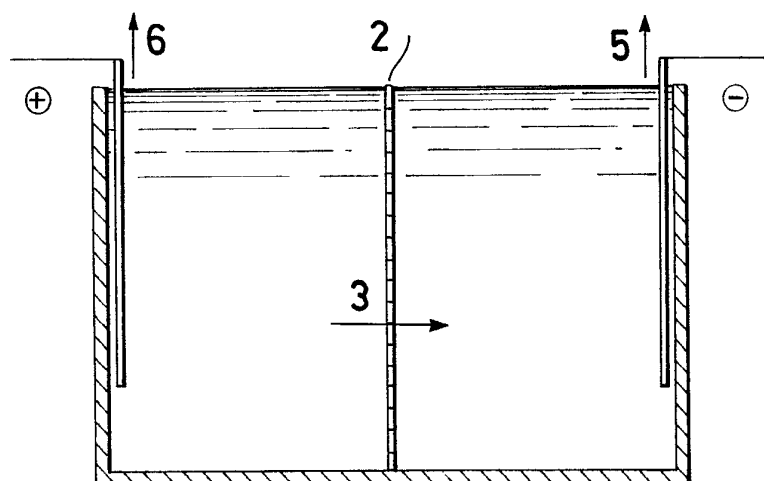


Fig.3

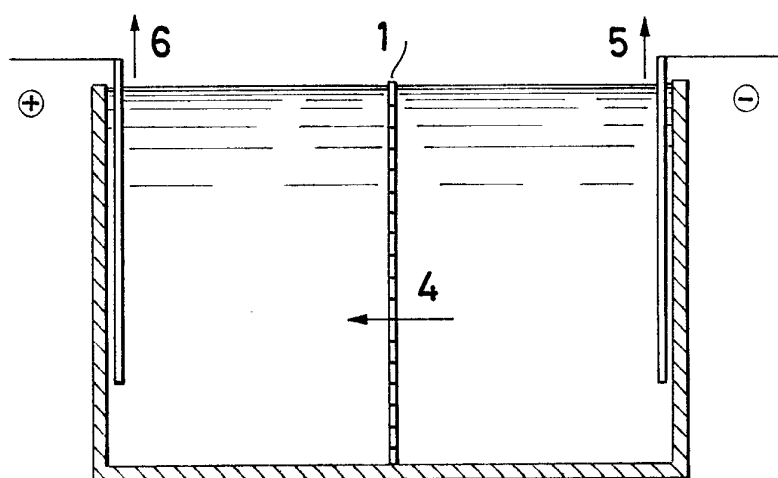


Fig. 4

