

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254005
(11) (B1)

[51] Int. Cl.⁴
C 07 D 303/04

(22) Prihlášené 08 08 84

(21) (PV 6020-84)

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

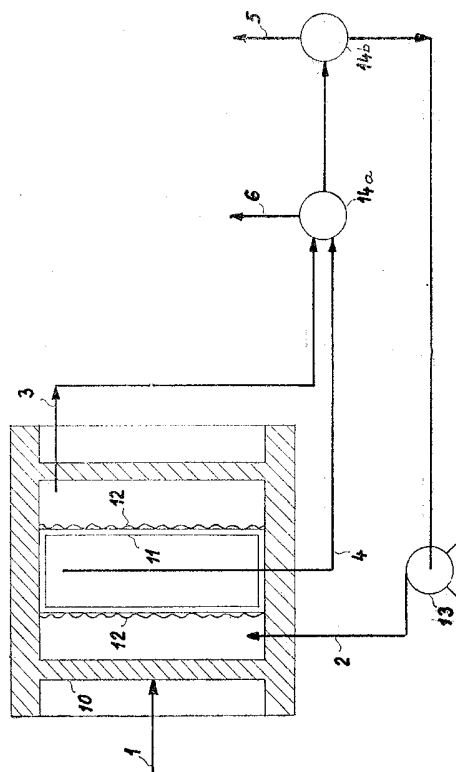
MITTER LADISLAV ing., ČALOVO, ADAM VALÉR ing., BRATISLAVA,
MONDOČKO JOZEF ing., GLEVITZKÝ EDMUND ing.,
KRÁĽ BOHUMIL ing. CSc., PRIEVIDZA, MIKULA GUSTÁV ing.,
LEHOTA pod Vtáčnikom

(54) Spôsob výroby alkénoxidov

1

Spôsob výroby alkénoxidov s výhodou propylénoxidu elektrolýzou spočíva v tom, že sa využíva ovplyvňovanie veľkosti pomeru anódového priestoru a anódovej plochy zmenou pomeru odtekajúceho anolytu a katolytu v rozsahu 3 : 1 až 1 : 6, s výhodou v rozsahu 2 : 1 až 1 : 2 hmotnostne, pričom regulovanie vzájomného pomeru anolytu ku katolytu sa zabezpečuje odberom anolytu v mieste, kde dochádza k tvorbe alkénhalogénhydrínu. Uvedeným postupom sa zlepšuje energetická bilancia procesu.

2



Predmetom vynálezu je spôsob výroby alkénoxidov známym postupom elektrolýzou s tým, že sa využíva zistená skutočnosť, že čiastočným odvádzaním reakčných zložiek z anódového priestoru elektrolýzera sa udržiava koncentrácia alkénchlórhydrínu na úrovni pod kritickou koncentráciou vzniku vedľajších reakcií a znižuje sa energetická náročnosť procesu. Využitie tejto zistenej skutočnosti umožňuje tiež zvýšiť amperické zaťaženie elektrolýzera, čo má zásadný význam pre využitie tohto postupu v praxi.

Výrobou alkénoxidov podľa známeho stavu techniky možno uskutočniť zásadne s dvomi rozličnými technologickými postupmi, buď adíciou kyseliny chlórnej na alkén a následne dehydrochloráciou vzniknutého alkénchlórhydrínu, alebo priamou oxidáciou alkénov. Priama oxidácia v prípade vyšších alkénov, napr. propylénu je z hľadiska prevádzkového problematická, lebo výťažky sú veľmi nízke. Príprava alkénoxidov prostredníctvom chlórhydrínu neelektrolytickou cestou v dvoch stupňoch má tiež určité nedostatky, najmä z hľadiska ekológie, lebo pri dehydrochlorácii príslušného chlórhydrínu odpadáva veľké množstvo chloridov, ktoré sa dostávajú do vodných tokov a zvyšujú soľnosť odpadných vôd.

Je výhodné spojiť elektrolytickú prípravu alkénhalogénhydrínu s jeho dehydrohalogenáciou hydroxidom vznikajúcim na katóde a elektrolyt recirkulovať cez elektrolýzer, čím prakticky nevzniká žiaden odpad. Táto myšlienka je predmetom niekoľkých patentov, avšak z hľadiska výťažkov a zvolenej konštrukcie elektrolýzera, resp. hydrodynamiky elektrolytu v elektrolytických reakčných zónach, je stále široký priestor na podstatné vylepšenie podmienok pre využitie tohto postupu.

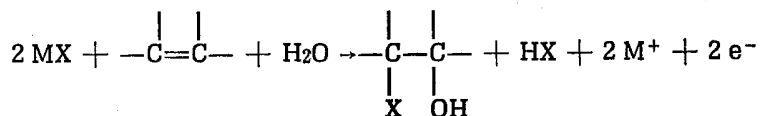
Elektrolytická príprava etylénchlórhydrínu a anódová oxidácia etylénu na etylénglykol sa už v patentoch uvádzajú a to McElroya (USA pat. 1 253 615, 1 253 617). Glas-

stone S. Ind. Chemist 7, 315 (1931) uvádza ako príklad súčasnej chlorácie a oxidácie anorganických látok v elektrolýzere prípravu etylénchlórhydrínu. Patankar a i. [J. Sci. Ind. Res. 11 B, 365 (1952)] skúmali prúdové výťažky pri elektrolýze roztokov NaCl na chlórhydrín a optimum 84 % zistili pri prúdovom zaťažení 22,5 mA/cm² s 10%-ným roztokom NaCl pri 1 °C. Kalinin a Stender [Ž. príkl. Chim. 19, 1 045 (1946)] pracovali s relatívne veľkými prúdovými hustotami a vysokou koncentráciou NaCl. Používali poréznu diafragmu, grafitové anódy. Pri počiatkovej koncentrácii NaCl 2 mól/l, prúdovej hustote 74 mA/cm² a teplote 25 °C dosiahli na etylénchlórhydrín prúdový výťažok 86 perc. Pri ešte vyšších prúdových hustotách prúdový výťažok klesal. Selvig a Ibl [Chem. Ing. Techn. 42, 4, 180 (1970)] sledovali prúdový výťažok v závislosti na koncentrácii elektrolytu, veľkosti elektrolýzera a koncentraciu vzniknutého chlórhydrínu. Zistili, že zmenšený pomer objemu anódového priestoru k anódovej ploche vedie k zhoršeniu prúdového výťažku vo vzťahu so stúpajúcou koncentráciou chlórhydrínu v anódovom priestore.

Elektrolytický článok na elektrochemickú oxidáciu alkénov na alkénoxidy môže byť s diafragmou, ionovýmennou membránou, bez diafragmy alebo môže byť gravitačného typu.

Reakcie, ktoré prebiehajú v anolyte a majú za následok tvorbu halogénhydrínu sú podpísané napr. v USA pat. 3 288 692, Brit. pat. 1 049 756, Franc. pat. 1 375 298, NSR pat. 1 768 443 a 1 618 405.

Výrazom anolyt sa označuje vodné elektrolytické médium, ktoré je v blízkosti anódy elektrolytického článku, t. j. tá časť vodného elektrolytu, v ktorom dochádza k tvorbe halogénhydrínu. Celkovú reakciu, ktorá sa uskutočňuje v anolyte je možné sumárne vyjadriť nasledovne:



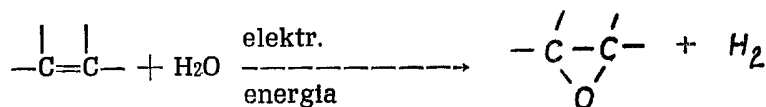
kde

M je alkalický kov

X je halogén.

Zatiaľ čo reakcie, pri ktorých sa tvorí halogénhydrín sa uskutočňujú v blízkosti anódy, voda sa elektrolyzuje na katóde elektrolytického článku, pričom sa tvorí hydro-

xylový ión a vodík. Katodický elektrolyt (katolyt) je teda alkalický. Keď sa medzi produkt halogénhydrín tvoriaci sa v anolyte dostane do styku s alkalickým katolytom, prebieha dehydrohalogenácia so vznikom alkénoxidu, vody a regeneruje sa halogenidový ión. Sumárne reakciu prebiehajúcu v elektrolýzere môžeme napísať:



Okrem vyznačenej reakcie však dochádza pri elektrolyze k tvorbe vedľajších produktov (napr. dihalogenderiváty alkénu reakciou halogénu s dvojnou väzbou alkénu, hydroxyzlúčeniny vplyvom hydratácie vzniklého alkénoxidu a pod.). Podmienky elektrolyzy aj následného delenia alkénoxidu ovplyvňujú tiež tvorbu vedľajších produktov.

Halogenid kovu, ktorý sa používa ako elektrolyt, musí byť vodorozpustný, rovnako ako jemu zodpovedajúci hydroxid. Obvykle sa používajú fluoridy, chloridy, bromidy alebo jodidy kovov sodíka, draslíka, lítia, bária, vápnika, stroncia alebo horčíka. Najčastejšie sa používajú chloridy alkalických kovov, hlavne sodíka z dôvodu dobrej rozpustnosti ich hydroxidov ako i z dôvodu, že sú dostupnejšie. Koncentrácia roztokov môže byť v rozsahu 2 až 20 % (NSR patent 1 768 443, 1 618 405, 2 020 590).

Rýchlosť, ktorou sa elektrolyt privádza do elektrolyzera, sa môže meniť v širokom rozmedzí 4 až 80 cm³/min (NSR pat. 1 618 405), 10 až 100 cm³/min (NSR pat. 1 290 926), 20 až 200 cm³/min (NSR pat. 1 768 359) na 1 dm² anódovej plochy.

Príkladom vhodných organických zlúčenín, ktoré sa môžu elektrolyticky epoxidovať, sú alkény homologickej rady C_nH_{2n} ako etén, propén, butén, pentén, u ktorých „n“ je číslo od 2 do 14. Môžu byť použité alkény, u ktorých dvojité väzby nie je koncová a alkény s rozvetveným reťazcom. Použitý alkén nemusí byť úplne čistý a môže obsahovať zodpovedajúci alkán ako je etan, propan a pod., ktoré nerušia oxidačnú reakciu. Rýchlosť pridávania alkénu závisí od rýchlosti reakcie na príslušný halogénhydrín alebo sa pridáva alkén v prebytku. Elektrolytický článok pracuje v širokom rozmedzí teplôt a tlakov. Teplota je spravidla v rozmedzí 30 až 90 °C, tlak môže byť atmosférický i vyšší až do 2 MPa (USA pat. 3 288 692), resp. i nižší (NSR pat. 1 768 443).

Ako anódy sa používajú elektródy z grafitu, platiny, titanu pokrytého vrstvou vzácneho kovu, ako je napr. platina a ďalšie (NSR pat. 1 618 405, 2 020 590, 1 290 926).

Katóda môže byť tvorená ľubovoľným vodivým materiálom, ktorý je chemicky odolný voči lúhom. Obvyklé je z ocele alebo nerezu ocele a môže sa používať i s diafragmou alebo bez diafragmy. Diafragma je používaná väčšinou z azbestu, polyetylénu, polyvinylových zlúčenín a pod.

Popis, zloženie a činnosť rôznych typov elektrolytických článkov sú vyčerpávajúce uvedené v Britskom patente 1 049 756.

Každá z uvedených prác sa vyznačovala nedoriešeným problémom poklesu prúdového výťažku pri zmenšení pomeru objemu anódového priestoru k anódovej ploche, čo následne obmedzovalo prúdové zaťaženie.

Zväčšiť tento pomer, t. j. anódový objem k anódovej ploche však doteraz známymi postupmi sa uskutočňuje tak, že sa zväčší

medzielektródová vzdialenosť, čo následne vyvolá zvýšené pracovné napätie, čo podstatne negatívne ovplyvní energetickú bilanciu elektrolyzy. Z citovaných literárnych a patentových údajov nie je vymedzený vzájomný pomer odtoku anolytu a katolytu.

V NSR pat. 1 243 170, 1 258 856, 2 020 590, 1 295 535 sa uvádzajú len krajné možnosti kedy celý objem anolytu prechádza cez diafragmu do priestoru katódy, alebo pri úplnom oddelení katódového a anódového priestoru membránou neprechádza z anódového do katódového priestoru žiadny anolyt a reakcia dehydrohalogenácie sa uskutoční mimo elektrochemický článok.

Postupom podľa vynálezu tento nežiadúci vplyv pri zachovaní prúdového výťažku sa odstráni tým, že z anódového priestoru podľa zaťaženia elektrolyzera sa určitý podiel anolytu kontinuálne odoberie a mimo elektrolyzera sa zmieša s katolytom, kde nastane úplná dehydrohalogenácia alkénhalogénhydrínu a vylepší sa hydrodynamika elektrolytu počas elektrolyzy.

Spôsob výroby alkénoxidov z alkénov v elektrochemickom systéme pozostávajúcom z anódy, katódy a diafragmy, za použitia elektrolytu obsahujúceho halogenid, vyznačený tým, že sa reguluje vzájomný pomer odtoku anolytu a katolytu z elektrolytickej reakčnej zóny v rozsahu 3 : 1 až 1 : 6 hmotnostne s výhodou v rozsahu 2 : 1 až 1 : 2, pričom regulovanie vzájomného pomeru anolytu ku katolytu sa zabezpečuje odberom anolytu v mieste kde dochádza k tvorbe alkénhalogénhydrínu.

Výhoda postupu podľa vynálezu je v tom, že vzájomným pomerom pretekajúceho katolytu a anolytu zdanlivo možno pomer anódového priestoru a anódovej plochy zväčšiť bez toho, aby sa zvýšilo pracovné napätie elektrolyzera.

Odvod na odber anolytu je umiestnený v jednej výške s katódou a trubka je vsunutá do hĺbky reakčnej zóny. Je to dôležité z hľadiska zachovania žiadúcich hydrodynamických podmienok elektrolytu v priestore elektrolyzera. Elektrolyzer je konštruovaný tak, aby príslušný alkén prechádzal cez poréznu anódovú plochu a anolyt zo spodnej časti elektrolyzera je usmernенý pozdĺž anódovej plochy.

Technologický postup osvetľujúci podstatu vynálezu je schematicky znázornený na obrázku:

Elektrolyt sa privádza cez cirkulačné čerpadlo 13 vedením 2 do elektrolyzera, kde na anóde 10 dochádza k elektrochemickej reakcii s privádzaným alkénom cez prívod 1 za vzniku alkénhalogénhydrínu. Časť elektrolytu prejde cez diafragmu 12 a katódu 11, kde na katóde 11 dochádza k elektrochemickému rozkladu vody. Odpor diafragmy 12 určuje tiež pomer odtoku anolytu 3 a katolytu 4 z elektrolytickej reakčnej zóny. Tento odpor je možné zmeniť hustotou materiá-

lu alebo druhom materiálu difragmy. Anolyt odvodom 3 sa vedie do zmiešavača a vydeľovača 14a, kde sa oddelí vodík a nezreagovaný olefín odvodom 6. Katolyt odvodom 4 sa vedie tiež do zmiešavača a vydeľovača 14a. Vo vydeľovačoch 14b sa vydeľuje žiadaný olefínoxid 5. Elektrolyt po vydelení reakčných zložiek sa recirkuluje čerpadlom 13 vedenia 2 späť do procesu.

Príklad 1

Na elektrolýzere schematicky znázornenom na obrázku bol pripravený propylénoxid nasledovným postupom:

Do anódového priestoru elektrolýzera sa privádzal 10%-ný vodný roztok NaCl pri teplote 25 °C, rýchlosťou 35 cm³/min. Propén o konc. 99,5 % sa dávkoval cez poréznu grafitovú anódu rýchlosťou 0,14 g/min. Prúdové zaťaženie bolo 9 A, napätie článku 3,5 V.

Časť anolytu neprechádzala katódou a bola odvádzaná mimo elektrolýzera. Vzájomný pomer odtoku anolytu a katolytu bol 1 : 5.

Po zmiešaní prúdov anolytu a katolytu zreagoval propylénchlórhydrín na propylénoxid. Z reakčnej zmesi 2,1 litra sa rektifikáciou a vymrazením odplynov získalo 8,87 g propylénoxidu. Teoretický výťažok propylénoxidu vypočítaný z času a amper. zaťaženia bol 9,75 g. Prúdový výťažok na propylénoxid sa dosiahol 90,97 % hmot.

Príklad 2

Za podmienok ako v príklade 1 sa do elektrolýzera privádzal 8,5%-ný roztok NaCl rýchlosťou 44 cm³/min. Propén sa dávkoval rýchlosťou 0,27 g/min. Prúdové zaťaženie bolo 17,1 A, napätie článku 4 V.

Vzájomný pomer odtoku anolytu ku katolytu bol 3 : 1. Spracovaním 3,3 litra zmiešaného roztoku anolytu a katolytu sa získalo 21,97 g propylénoxidu. Teoretický výťažok za udaných podmienok na propylénoxid bol 23,16 g, z toho vypočítaný prúdový výťažok dosiahol 94,86 % hmot.

Príklad 3

Na zariadení podľa obrázku bol elektrolýtický vyrobený etylénoxid nasledovne:

Za podmienok ako v príklade 1 sa do elektrolýzera privádzal 8,5%-ný roztok NaCl rýchlosťou 40 cm³/min. Etén a konc. 99,6 % sa dávkoval rýchlosťou 0,16 g/min. Prúdové zaťaženie bolo 15 A, napätie článku 3,7 V.

Vzájomný pomer odtoku anolytu ku katolytu bol 2 : 1. Spracovaním 3,6 litra zmiešaného roztoku anolytu a katolytu sa získalo 16,73 g etylénoxidu. Teoretický výťažok za udaných podmienok na etylénoxid bol 18,49 gramu, z toho vypočítaný prúdový výťažok dosiahol 90,48 % hmot.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby alkénoxidov z alkénov v elektrochemickom systéme pozostávajúcom z anódy, katódy a diafragmy, za použitia elektrolytu obsahujúceho halogenid, vyznačený tým, že sa reguluje vzájomný pomer odtoku anolytu a katolytu z elektrolýtickej

reakčnej zóny v rozsahu 3 : 1 až 1 : 6 hmotnostne, s výhodou v rozsahu 2 : 1 až 1 : 2 hmotnostne, pričom regulovanie vzájomného pomeru anolytu ku katolytu sa zabezpečuje odberom anolytu v mieste kde dochádza k tvorbe alkénhalogénhydrínu.

