

NORGE

[B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 131458



(51) Int. Cl. ² C 07 F 7/24

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	4274/69
(22) Inngitt	28.10.69
(23) Løpedag	28.10.69
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	05.05.70
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	24.02.75
(30) Prioritet begjært fra:	04.11.68 og 02.10.69
	USA, nr. 773321 og 863096

(71)(73) CONTINENTAL OIL COMPANY, (a Corporation of Delaware),
1000 South Pine Street,
Ponca City, Okla., USA.

(72) YANG, Kang,
REEDY, James Duvall,
JOHNSON, Morris Arthur,
HARWOOD, William Horace,
alle: Ponca City, Okla., USA.

(74) Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

(54) Fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling av tetraalkylblyforbindelser.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling av tetraalkylblyforbindelser i en elektrolytisk celle omfattende en blykatode, en anode av et material som er bestandig overfor angrep av brom, og en strømpermeabel skillevegg som skiller katolytten fra anolytten, ved at det føres en elektrolyserende likestrøm gjennom den flytende katolytt som omfatter et alkybromid eller en blanding av to alkybromider, hvori alkylgruppen har 1 til 3 karbonatomer, en strömbærer bestående av tetraalkylammoniumbromid og/eller tetrabutylfosfoniumbromid og et løsningsmiddel, og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at det som strömbærer

131458

anvendes tetrabutylammoniumbromid og/eller tetrabutylfosfoniumbromid, at det som løsningsmiddel anvendes vann idet molforholdet vann/strømbærer ligger mellom 30:1 og 1000:1, idet det dessuten i katolytten er tilstede et ikke-hydroksylisk oppløsningsfremmende middel for alkylbromidet.

Katodisk fremstilling av alkylblyforbindelser er kjent.

Eksempelvis har Calingaert og Mead beskrevet dannelsen av tetraalkylbly ved en blykatode ved å elektrolysere en katolytt bestående av et alkyljodid i enten alkoholiske natronlut (Calingaert US patentskrift nr. 1.539.297) eller vandig natronlut inneholdende kasein (Mead US patentskrift nr. 1.567.159). Også Silversmith m.fl. har beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av tetraalkylblyforbindelser ved at man ved en blykatode elektrolyserer en oppløsning av et alkylhalogenid i en normalt flytende, ikke-hydroksylisk katodisk oppløsning (Silversmith US patentskrift nr. 3.197.392). Det siste arbeide på dette område synes å være av Smeltz (US patentskrift nr. 3.392.093) hvor det beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av tetraalkylblyforbindelser ved en blykatode i en elektrolysecelle med en katolytt inneholdende acetonitril som løsningsmiddel, et alkylhalogenid som alkyleringsmiddel, et tetraalkylammoniummonohalogenid som strømbærer og fra omkring 1 til omkring 20 mol vann pr. mol av nevnte strømbærer tilsatt som et biproduktundertrykkende middel.

Elektrolytiske prosesser for fremstilling av tetraalkylblyforbindelser hvori det anvendes en blykatode, kan klassifiseres på basis av det anvendte hovedløsningsmiddel anvendt i katolytten. Denne klassifisering er som følger:

- (A) Prosesser hvori det anvendes vann
- (B) Prosesser hvori det anvendes alkoholer
- (C) Prosesser hvori det anvendes aprotiske løsningsmidler (som hverken avgir eller mottar protoner).

I prosesser som henhører under klassifikasjonstypen (A) har vann vært brukt sammen med NaOH hvor alkylhalogenidet C_2H_5J

dispergeres ved å bruke kasein (US patentskrift nr. 1.567.159). Utbyttet ved disse prosesser er mindre enn 10%, og når C_2H_5Br brukes, er utbyttet funnet å være ubetydelig. Dette lave utbytte sammen med bruken av kostbare jodider er tyensynlig en grunn til den manglende kommersielle interesse for disse prosesser.

I prosesser som henhører under klassifikasjonstypen (B), har NaOH (se US patentskrift nr. 1.539.297) og $(C_2H_5)_4NBr$ (se nederlandsk patentskrift nr. 650.8049) vært anvendt som bærende elektrolytter. Imidlertid er det funnet at utbyttet oppnådd med C_2H_5Br i etanol-NaOH-systemet er nær lik null, og med C_2H_5Br i $(C_2H_5)_4NBr$ -systemet er utbyttet rapportert bare å være ca. 35%. En prosess med slikt lavt utbytte og hvori bireaksjoner dominerer har ingen kommersiell interesse.

I prosesser av klassifikasjonstypen (C) opptrer alltid ulemper slik som (1) at det aprotiske løsningsmiddel er dårligere ledende enn vandige systemer, (2) at materialene som trenges for cellekonstruksjonen, spesielt cellemembranen som skiller anolytten fra katolytten, er mindre stabil i aprotiske løsningsmidler enn i vandige systemer, (3) at halogener frembragt ved anoden har tendens til å reagere med de fleste aprotiske løsningsmidler, og (4) aprotiske løsningsmidler er dyrere enn vann. I noen tilfeller har en liten vannmengde vært tilsatt til et aprotisk løsningsmiddel for å undertrykke bireaksjoner, men hvor hovedløsningsmiddelkomponenten er et aprotisk løsningsmiddel, kan disse ulemper ikke avhjelpes så lenge vannet forblir den minste komponent.

Det er nå uventet funnet at vann kan brukes som katolytt-løsningsmiddel i en elektrolyttisk prosess for fremstilling av tetraalkylblyforbindelser, forutsatt at visse strömbærende salter og visse løsningsfremmende midler innføres i katolytten. Når tetrabutylammoniumbromid eller tetrabutylfosfoniumbromid brukes som strömbærer og aceton eller en vannlöselig eter, slik som tetrahydrofuran, brukes som løsningsfremmende middel for den katodiske reduksjon for dannelselse av tetraalkylbly fra en

131458

blykatode og alkylbromid, resulterer nærværet av en hovedmengde vann i dette system i et utbytte av tetraalkylbly som nærmer seg 100% strömnytte. I systemer som dette er anolytten vann inneholdende en strömbærer og er det derfor en enkel sak å fjerne bromet fra anolytten ved destillasjon eller andre vanlige foranstaltninger som er vel kjent på området. Egnede strömbærere for anolytten er tetrabutylammoniumbromid og/eller tetrabutylfosfoniumbromid.

Mens de tidligere kjente systemer, hvori vann er en hovedkomponent, ikke ga tilfredsstillende utbytter, gir det foreliggende system et meget höyt, tilnærmet kvantitativt utbytte av tetraalkylbly.

Fig. 1 er en grafisk fremstilling som viser virkningen av forholdet vann/strömbærer på fremstillingen av alkylblyforbindelser. I denne grafiske fremstilling er den prosentvise mengde bly omdannet til tetraetylble (TEL) tegnet inn som ordinat mot forholdet mol vann/mol strömbærer som abscisse for prosessen beskrevet i eksempel 5.

Fig. 2 er en grafisk fremstilling som viser virkningen av acetonkonsentrasjonen på fremstillingen av alkylblyforbindelser. I denne grafiske fremstilling er den prosentvise mengde bly omdannet til tetraetylble inntegnet som ordinat mot forholdet $(100 \times \text{aceton}) \text{ g} / (\text{aceton} + \text{vann}) \text{ g}$ for fremgangsmåten beskrevet i eksempel 6.

De fölgende eksempler vil gi en klarere forståelse av foreliggende oppfinnelse:

Eksempel 1

En "Pyrex"-celle ble delt i katode- og anoderom ved å bruke en anionvekslermembran. Katolytten hadde fölgende sammensetning:

Forbindelser:	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	(C ₄ H ₉) ₄ PBr	CH ₃ COCH ₃
Mol:	27,2	0,138	0,0295	0,740

131458

Blykatoden hadde et effektivt flateareal på ca. 3 cm^2 . Anolyttsammensetningen var: 55,5 mol vann og 0,167 mol Na_2CO_3 . En kullstang ble brukt som anode. Før elektrolyseringen ble både katolytten og anolytten avgasset ved gjennombobling av etylen. De to rom ble så tildekket under etylentrykk på $0,35 \text{ kg/cm}^2$. I anoderommet fikk etylen boble gjennom under elektrolysen for å spyle ut fritt halogen. Elektrolysen ble utført ved konstant strømstyrke under anvendelse av en spenningsregulator. Etter elektrolysen ble et overskudd av vann tilsatt til katolytten og det dannede TEL ble ekstrahert med heksan. Det fremstilte produkt ble analysert kromatografisk. Toppen ble påvist ved oppfangning fulgt av massespektrometrisk analyse. Elektrolysering i fem timer ved 150 mA ga følgende resultater:

Mol TEL dannet = $7,00 \times 10^{-3}$
 Gram Pb omsatt = 1,524
 % strömütbytte for TEL-dannelsen = 100,1%
 % strömütbytte for Pb-omsetningen = 105,3%

Eksempel 2

Katolyttsammensetningen var:

Forbindelser:	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBr}$	CH_3COCH_3
Mol:	13,9	0,184	0,0147	0,774

Elektrolysen ble utført i løpet av tre timer ved 150 mA.

Andre detaljer var som i eksempel 1.

Mol TEL dannet = $3,72 \times 10^{-3}$
 Gram Pb omsatt = 0,8667
 % strömütbytte for TEL-dannelsen = 88,6%
 % strömütbytte for Pb-omsetningen = 99,6%

Eksempel 3

Katolyttsammensetningen var:

Forbindelser:	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBr}$	Tetrahydrofuran (THF)
---------------	----------------------	---------------------------------	--------------------------------------	--------------------------

131458

Mol: 1,39 0,184 0,0295 0,901

Elektrolysen ble utført som i eksempel 1 i 3 timer ved 150 mA.

%strömutflytte for TEL-dannelsen = 85,7%

%strömutflytte for Pb-omsetningen = 89,0%

Eksempel 4

Katolyttsammensetningen var:

Forbindelser: H₂O C₂H₅Br (C₄H₉)₄NBr THF
Mol: 1,39 0,184 0,0310 0,485

Elektrolysen ble utført som i eksempel 1 i 3 timer ved 150 mA.

% strömutflytte for TEL-dannelsen = 84,8%

% strömutflytte for Pb-omsetningen = 91,5%

Eksempel 5

Dette eksempel viser avhengigheten av TEL av konsentrasjonsforholdet (vann)/(C₄H₉)₄NBr). Anolytten besto av 10 g BrC₂H₄Br sammen med 16 vektprosent (C₄H₉)₄NBr i vann. Elektrolysen ble utført ved 180 mA/cm² med forholdet aceton g/vann g = 0,675 og overskudd av etylbromid. Resultatene er vist grafisk i fig. 1 for forskjellige mol vann/mol strömbærer-forhold.

Eksempel 6

Dette eksempel viser virkningen av en tilsetning av et løsningsfremmende middel på TEL-utflyttet. Anolyttsammensetningen var den samme som i eksempel 5. Elektrolysen ble utført ved 150 mA/cm² med forholdet mol vann/mol strömbærer = 188 og overskudd av etylbromid. Resultatene er vist grafisk i fig. 2 for forskjellige aceton/vannforhold.

Eksempel 7

Katolyttsammensetningen var: 14 g etylenbromid og 60 g av en oppløsning som hadde en sammensetning på 10 g (C₄H₉)₄NBr, 105 g vann og 50 g CH₃CN.

131458

Anolyttsammensetningen var 60 g av en oppløsning som hadde en sammensetning på 350 g vann, 14 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ og 7 g NH_4Br .

Etter avgassing med Ar ble elektrolysen utført med en strømmetthet på 38 mA/cm^2 som ga en total elektrisetetsmengde på $(3,75 \times 10^{-3}) \times (4 \times 96,500)$ coulomb. Resultater: virkningsgrad for blytap = 100, prosent bly gjenvunnet som TEL = 91 prosent.

Eksempel 8

Katolyttsammensetningen var: 50 g vann, 10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$, 3,60 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ og 14 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Anolyttsammensetningen: den samme som i eksempel 7.

Elektrolyse: den samme som i eksempel 7.

Resultater: virkningsgrad for blytap = 96 prosent,
prosent bly gjenvunnet som TEL = 89 prosent.

Som vist i eksempel 5, øker TEL-utbyttet ved den foreliggende oppfinnelse meget sterkt med økende forhold vann/strømbærer. US patentskrift nr. 3.392.093 lærer at for å oppnå et godt utbytte av alkylblyforbindelser, bør dette forhold ikke overskride 20. Det er nå fastslått en stikk motsatt lære, idet det har vist seg at for oppnåelse av et kommersielt tiltalende utbytte, bør dette forhold overskride 30.

Som vist i fig. 6, forbedrer tilsetningen av aceton til katolytten TEL-utbyttet i sterk grad. I henhold til vanlige antatte forestillinger frembringer den elektro-kjemiske reduksjon av vandig keton ved blykatoden blyholdige produkter som ikke er tetraalkylblyforbindelser (J. Tafel, Ber., 39,3626, (1906). Den kjensgjerning at det i henhold til oppfinnelsen er oppnådd tilnærmet kvantitativt utbytte av TEL i nærvær av aceton var følgelig helt uventet.

Det er en rekke forskjellige elektrokjemiske prosesser som frembringer TEL med meget høyt utbytte fra etylbromider.

Alle disse faller imidlertid inn under klassifikasjonen (C) og

131458

følgelig anvendes et eller annet aprotisk løsningsmiddel som hovedløsningsmiddel-komponent. Sammenlignet med disse prosesser har fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen adskillige avgjørende fordeler. Først og fremst kan vann anvendes som anodisk løsningsmiddel uten å komplisere katodeprosessforløpet. Dette er meget viktig fordi brom frembragt ved anoden lett kan gjenvinnes ved å bruke forskjellige kjente metoder.

Den andre fordel ved foreliggende fremgangsmåte er at katolytten er sterkt ledende og følgelig blir strømforbruket lavt. Dessuten er både vann og løsningsmidlet for alkyleringsmidlet så billige at betraktelig spalting av disse forbindelser ved katoden, hvilket kan opptre ved eventuell høy strømtetthet, ikke er noe alvorlig problem. Dette er imidlertid ikke tilfellet i det system hvor det brukes aprotiske løsningsmidler.

Konsentrasjonen av etylbromid kan varieres innenfor vide grenser. I et ekstremt tilfelle (eksempel 9) ga rent alkylbromid sammen med salter et rimelig bra utbytte av TEL, mens i det andre ekstreme tilfelle (eksempel 6) var en liten mengde etylbromid uten noe som helst løsningsmiddel nok til å gi et rimelig utbytte av TEL. Dette er vist i følgende eksempel.

Eksempel 9

Katolyttsammensetningen var: 0,551 mol C_2H_5Br og 0,0236 mol $(C_4H_9)_4PBr$. Elektrolysen ble utført med kationmembran ved 50 mA i en time, ved 62 mA i en time og ved 70 mA i to timer.

% strømutflytte for TEL-dannelsen = 78%

Mens konsentrasjonen av alkyleringsmidlet kan varieres innen vide grenser som ovenfor vist, foretrekkes det å bruke vann og et løsningsfremmende middel for å redusere strømutflyttene og forbedre alkylblyutflytte.

131458

Arten av det løsningsfremmende middel er også viktig ved den foreliggende oppfinnelse. Aceton og tetrahydrofuran kan anvendes med godt resultat som vist i de foregående eksempler, men etylalkohol er lite tilfredsstillende som nedenfor vist.

Eksempel 10

Katolyttsammensetningen var:

Forbindelser:	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	(C ₄ H ₉) ₄ PBr	CH ₃ OH
Mol:	5,54	0,275	0,0295	4,06

Elektrolysen ble utført i løpet av tre timer ved 150 mA.

Andre detaljer var de samme som i eksempel 1.

Mol TEL dannet = $7,16 \times 10^{-4}$

Gram Pb omsatt = 0,3236

% strømutbytte for TEL-dannelsen = 17%

% strømutbytte for Pb-omsetningen = 37%

Av vesentlig betydning ved foreliggende oppfinnelse er riktig valg av bærende elektrolytt. Som tidligere nevnt, kan ikke NaOH anvendes. Mens tetrabutylfosfoniumbromid og tetrabutylammoniumbromid gir utmerkede resultater, gir tetraethylammoniumbromid uventet lavt utbytte (eksempel 11). Kjente metoder lærer at tetraethylammoniumbromid er en god elektrolytt i aprotiske løsningsmidler. Dessuten kan det ikke finnes noe som helst eksperimentelt resultat som antyder at andre alkylammoniumsalter skulle være bedre enn tetraethylammoniumbromid ved fremstillingen av TEL. Et annet salt, nemlig LiBr, som i henhold til en tidligere lære skulle være en god elektrolytt, gir bare et lavt TEL-utbytte (eksempel 12).

Eksempel 11

Katolyttsammensetningen var:

Forbindelser:	H ₂ O	C ₂ H ₅ Br	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	Aceton
Mol:	2,77	0,138	0,0476	1,55

Elektrolysen ble utført som beskrevet i eksempel 1 ved 150 mA

131458

i to timer. Der var betraktelig gassdannelse ved katoden og TEL-utbyttet var meget lavt som angitt nedenfor:

$$\begin{aligned} \text{Mol TEL dannet} &= 2,80 \times 10^{-3} \\ \% \text{ strömütbytte for TEL-dannelsen} &= 22\% \end{aligned}$$

Eksempel 12

Katolyttsammensetningen var:

Forbindelse:	CH ₃ COCH ₃	C ₂ H ₅ Br	LiBr
Mol:	0,861	0,459	0,0921

Elektrolysen ble utfört i löpet av 1,43 timer ved 100 mA under anvendelse av en kationvekslermembran.

$$\begin{aligned} \text{Mol TEL dannet} &= 5,54 \times 10^{-4} \\ \% \text{ strömütbytte for TEL-dannelsen} &= 41\% \end{aligned}$$

I dette försök oppträdte det en alvorlig gassutvikling og utvilsomt var dette en av årsakene til det lave utbytte. Tilsetning av vann i dette system reduserte TEL-utbyttet sterkt.

I tillegg til TEL kan foreliggende fremgangsmåte også produsere TML, TP(propyl)L og metyl-etyl-blandet-bly. Dette er vist i de fölgende eksempler.

Eksempel 13

En H-type celle ble avdelt i katode- og anoderom ved hjelp av en anionvekslermembran. Katolyttsammensetningen var: 4,5 g (C₄H₉)₄NBr, 41,5 g vann, 13 g CH₃COCH₃ og 2004 ml CH₃Br ved 760 mm Hg (romtemperatur). Anolyttsammensetningen var 8,0 g (NH₄)₂CO₃ i 100 g vann. Katoden var en blyplate med et effektivt overflateareal på ca. 3 cm², og anoden var en kullstang. Under elektrolysen ble cellen kjølt med kald luft slik at damptrykket av CH₃Br i katoden holdt seg under 0,35 kg/cm². Etter å ha elektrolysert i en time ved 200 mA, ble det funnet 0,487 g TML og 0,3930 g blytap. Fölgelig var %

131458

strömutflytte for TML-produksjonen = 98% og strömutflyttet for blytapet 101%.

Eksempel 14

Katoderommet inneholdt 20 g tetrabutylammoniumbromid, 100 g acetone og 210 g vann. Anoderommet inneholdt 36 g ammoniumkarbonat løst i 450 ml vann. Anoden var en kullstang og katoden var en blyplate, ca. 8 cm², som var tilberedt og veiet før og etter hver omsetning. Innholdene i begge halvceller ble kraftig omrørt med en magnetisk røreanordning.

Katoderommet ble avgasset først med argon og så med metylbromid. Oppløsningen ble elektrolysert i ca. 7 timer ved 1 amp. med svak gjennombobling av metylbromid i katoderommet. Blytapet ved slutten av elektrolysen var 13,30 g. Det organiske lag ble fraskilt og vasket med tre ganger 125 ml vann. Utbyttet, 10,60 g produkt etter fraskillelse, ble tørket over natriumsulfat og filtrert. Gasskromatografi viste bare spor av metylbromid med mer enn 99% TML. Ingen andre komponenter ble påvist. Dette produkt ble brukt ved fremstilling av brennstoffblanding for motorer som antibankemiddel.

Eksempel 15

Katolyttsammensetningen anvendt for fremstilling av TPL (tetrapropylbly) var: 15,0 g C₃H₇Br (normal) og 75 ml av en oppløsning inneholdende 100 g vann, 10 g (C₄H₉)₄NBr og 40 g acetone. Anolyttsammensetningen var: 10 g BrC₂H₄Br og 70 g av en oppløsning inneholdende 210 g vann og 40 g (C₄H₉)₄NBr. Katoden var en blystang med en effektiv overflate på 5,26 cm². Elektrolysen ble utført ved 600 mA som ga en total elektrisitetsmengde på $7,46 \times 10^{-3} \times (4 \times 96500)$ coulomb. Produktet ble ekstrahert med n-heksan og analysert kromatografisk.

Resultater: Blytap = 1,3689 g, dvs. 89% strömutflytte
 TPL dannet = 2,20 g, dvs. 88% strömutflytte
 Prosent bly omdannet til TPL = 88%

Hovedbiproduktet var (C₃H₇)₃PbPb(C₃H₇)₃.

131458Eksempel 16

Blandede blyforbindelser ble fremstilt under følgende betingelser:

Katode: 14 g C_2H_5Br , 0,665 g CH_3Br og 75 ml av en oppløsning med en sammensetning av 10 g $(C_4H_9)_4NBr$, 100 g H_2O og 35 g CH_3COCH_3 .

Anode: 10 g BrC_2H_4Br og 70 g av en oppløsning med en sammensetning av 40 g $(C_4H_9)_4NBr$ og 210 g H_2O .

Elektrolyse 114 mA/cm^2 , total $(4 \times 96500) \times 7,46 \times 10^{-3}$ coulomb.

Resultater: Blytap = 1,44 g

Bly gjenvunnet som blandet blyalkyl = 1,45 g. Sammensetningen av blandede blyalkylforbindelser: $(CH_3)_4Pb = 8,85\%$, $(CH_3)_3Pb(C_2H_5) = 10,30\%$, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2 = 7,75\%$, $(CH_3)Pb(C_2H_5)_3 = 16,18\%$ og $(C_2H_5)_4Pb = 56,92\%$.

Eksempel 17

Blandede blyforbindelser ble fremstilt under følgende betingelser:

Katode: 14 g C_2H_5Br , 0,798 g CH_3Br , andre komponenter de samme som i eksempel 16.

Anode: 20 g BrC_2H_4Br , andre komponenter som i eksempel 15.

Elektrolyse: Samme som i eksempel 16.

Resultater: blytap = 1,44 g.

Bly gjenvunnet som blandede blyalkylforbindelser = 1,44 g. Sammensetningen av blandede blyalkylforb.: $(CH_3)_4Pb = 16,70\%$, $(CH_3)_3Pb(C_2H_5) = 19,21\%$, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2 = 11,83\%$, $(CH_3)Pb(C_2H_5)_3 = 18,72\%$ og $(C_2H_5)_4Pb = 33,54\%$.

Eksempel 18

Katoderommet inneholdt 20 g tetrabutylammoniumbromid, 100 g aceton og 210 g vann. Anoderommet inneholdt 36 g ammoniumkarbonat løst i 450 ml vann. Anoden var en kullstang og katoden en blyplate ca. 8 cm^2 , som ble tilberedt og veiet før og etter hver omsetning.

I katoderommet ble tilsatt 15 g etylbromid og oppløsningen ble elektrolysert ved omkring 1 amp i flere timer med et metylbromidtrykk på $0,35 \text{ kg/cm}^2$, og en celletemperatur på 27°C . Produktet ble påvist ved gasskromatografi i det vesentlige å bestå av TML, med bare spor av TEL og andre blyalkylforbindelser.

Eksempel 19

Katoderommet inneholdt 20 g tetrabutylammoniumbromid, 100 g aceton og 210 g vann. Anoderommet inneholdt 36 g ammoniumkarbonat løst i 450 ml vann. Anoden var en kullstang og katoden en blyplate på ca. 8 cm^2 som ble tilberedt og veiet før og etter hver omsetning.

I katoderommet ble tilsatt 30 g etylbromid. Katodeoppløsningen ble avgasset først med argon og så med metylbromid. Opp-løsningen ble elektrolysert ved et trykk $0,05 \text{ kg/cm}^2$ metylbromid og 1 amp i flere timer. Etter elektrolysen ble det organiske lag i katoderommet fraskilt, vasket med vann, tørket over natriumsulfat og evakuert på en roterende evaporator ved omgivelsens temperatur i noen få minutter. Gasskromatografi viste at produktet var 98% TEL, ca. 1% metyltrietylbley (PbMeEt_3) og bare spor av TML. Blytapet var 9,63 g.

Flere forskjellige strøm-permeable membraner er kjent på området og kan anvendes som celledividerende ved foreliggende prosess. Egnede membraner er porøs porselen, asbest, glassfiberpapir, cellulosebestanddel som porøs cellofan og pergament, filmer av agargel og ionevekslerharpikser.

I foreliggende beskrivelse er det lagt vekt på den kjensgjerning ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen at alkylbromid kan anvendes i vandig oppløsning med eller uten et løsningsfremmende middel. For å bli økonomisk vellykket må brom dannet ved anoden gjenvinnes tilnærmet kvantitativt. I denne forbindelse er det foreliggende system ideelt. Når det anvendes en anionvekslermembran, bør lekkasje av $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+$ eller $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ til anoden være meget liten og

131458

bromtap på grunn av omsetning med disse ioner blir meget lavt. Selv om en viss lekkasje skulle opptre, kan brom lett gjenvinnes ved å omsette kompleksforbindelsen mellom Br_2 og utlekket salt med etylen. Resulterende dibrometan kan brukes i mototbrennstoffblandinger.

Eksisterende patentskrifter lærer at slike ioner som Li^+ , Na^+ og $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ er like gode strömbærere. I foreliggende system er ikke noen av disse ioner tilfredsstillende. Den kjøpsgjerning at $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ - og $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}^+$ -ioner er meget bedre strömbærere er hverken forventet eller foregrepet i noen eksisterende metoder. I aprotiske-lösningsmiddelsystemer gir bruken av $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ et godt utbytte av alkylbly og dette resultat er med en gang blitt generalisert uten noe eksperimentelt grunnlag derhen at alle kvaternære alkylsalter arbeider like godt. I foreliggende system er det klart demonstrert at ionet, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, hvorpå hele den ovennevnte geraldisering er basert, i virkeligheten er meget dårlig, og at man må bruke det kvaternære tetraalkylsalt hvis kjede har karbontall 4.

Ved den foreliggende oppfinnelse er valget av lösningsfremmende middel av stor betydning. Aceton og tetrahydrofuran virker meget bra, mens alkohol er helt utilfredsstillende. Såvidt vites inneholder eksisterende litteratur og patentskrifter ingen eksperimentelle data som antyder at aceton og tetrahydrofuran skulle virke bedre enn alkohol ved den elektrokjemiske reduksjon av alkylhalogenider i vandig lösning. Det antas også at bruken av aceton og vannlöselige etere som alkylbromid-lösningsfremmende midler i elektrokjemisk reduksjon i vandig lösning er helt uventet. Noen andre lösningsfremmende midler som kan brukes, omfatter enkelte ketoner: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ og CH_3CN .

Til tross for at oppfatningen av metylblyreaksjonen ble utviklet på grunnlag av arbeide med elektrokjemisk fremstilling av TEL, er den relative letthet og renhet hvormed denne reaksjon forløper sammenlignet med TEL-prosessen et fullstendig uventet resultat ved det foreliggende arbeid.

Studier av antibankeegenskapene til det erholdte produkt viser at rent TML kan isoleres direkte fra cellen bare med vasking med vann. I tilfellet av TEL inneholder produktet som isoleres fra cellen, etter vasking med vann fremdeles en del etylbromid såvel som blyholdige forurensninger, sannsynligvis heksaetyldiblyforbindelser. Etylbromid kan lett fjernes ved vakuumdestillasjon, men diblyforbindelsene blir fremdeles igjen. Hvis TEL brukes i denne form som motorbrennstoffblanding, er antibankeegenskapene, pr. gram bly tilsatt bensin, betraktelig lavere. Dette TEL kan lett renses ved enkel dampdestillasjon. Den gule diblyforbindelse forsvinner og det erholdte TEL viser seg å være like godt som kommersielt TEL. Imidlertid er dampdestillasjon et ytterligere tinn i prosessen. Dessuten er ved store mengder TEL faren for forgiftning og eksplosjon større.

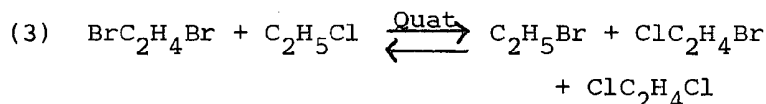
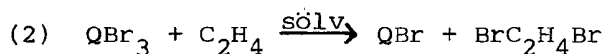
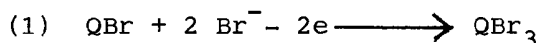
Det er nylig iaktatt at TML muligens er heldigere med hensyn til aktuelt veioktantall enn med hensyn til "Research" - eller "motor"-oktantall som vanligvis bestemmes ved raffineriene. En ulempe er naturligvis den høyere pris på TML i forhold til TEL. Ved fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse kan TML produseres billigere enn TEL. Omkostningsfaktorer innbefatter råmaterialer, elektrisk strøm, rensing og produkttap. TML-prosessen er for hver av disse faktorerens vedkommende overlegen overfor TEL-prosessen.

I noen tilfeller er blandede blyalkylforbindelser overlegne med hensyn til bankeegenskaper i forhold til tetraetylbly (TEL) og tetrametylbly (TML). Disse antibankeforbindelser har vært dyrere å fremstille og mer brysomme å tilberede enn TEL og TML. I forbindelse med den foreliggende oppfinnelse er det utviklet en enkel og billig metode for fremstilling av blandede blyalkylforbindelser (MLA). Dessuten er sammensetningen av disse MLA merkbart forskjellig fra vanlige MLA. Ved å variere temperaturen i cellen og metylbromidtrykket kan sammensetningen av det erholdte MLA varieres.

131458

En fullstendig uventet fordel ved foreliggende MLA-prosess i forhold til TEL-prosessen er mangelen på uønskede biprodukter. Produktet i henhold til foreliggende reaksjon er fargelöst til svakt gult i motsetning til klart gult for TEL-produktet. Årsaken hertil er ikke forstått, men der er meget mindre mørkt bunnfall ved foreliggende omsetning enn ved TEL. Resultater av oktantallundersøkelser viser at urensset elektrokjemisk MLA er like effektiv på et vekt/volumforhold, bly til bensin, som kommersielt analoge forbindelser.

Brom dannet ved anoden kan gjenvinnes, f.eks. ved bromresykeringsmetoden under anvendelse av tetrabutylammoniumbromid (QBr) i anoden og som er basert på følgende tre reaksjoner:



Oksydasjonen av bromioner ved anoden gir et vannuløselig tribromid, QBr₃. Tribromidet har tendens til å hefte til kulanoden. Det kan imidlertid lett fjernes fra cellen under anvendelse av et løsningsmiddel som er ublandbart med vann. Enten 1,2-dibrometan eller etylbromid kan brukes for dette formål. Reaksjon (2) er tilnærmet fullstendig innen 10 minutter ved 100°C og atmosfæretrykk av etylen.

Utvekslingsreaksjonen (3) katalyseres av kvaternært fosfonium (quat): (C₄H₉)₃PC₁₈H₃₇⁺Br⁻. Utvekslingshastigheten öker lineært med ökende quat-konsentrasjon, den kan også ökes sterkt med ökende temperatur. Fortrinnsvis utföres reaksjon (3) utenfor anodeströmkretsen. Det er således tilstrekkelig bare å betrakte reaksjonene (1) og (2) som sluttende anodeströmkretsen.

131458

Når dibrometan brukes som løsningsmiddel i reaksjon (2), må dets lekkasje til katoden minskes. Ellers får man et strömptap på grunn av reduksjonen:



Etylbromid lider ikke under denne mangel. Dessuten er løsligheten av tribromid i etylenbromid (overskrider 10 vektprosent ved romtemperatur) meget høyere enn løsligheten i dibrometan (overskrider 5 vektprosent ved 40°C). Disse betraktninger vil lede tanken hen på bruken av etylbromid, men da må reaksjon (2) utføres i et trykk-kar, idet damptrykket av etylbromid ved 100°C er omkring 5,7 atmosfærer. Dessuten må alt løsningsmidlet stripes av for gjenvinning av produktet, dibrometan. Når dibrometan brukes som løsningsmiddel, kan reaksjon (2) utføres ved atmosfæretrykk og produktgjenvinningen forenkles i høy grad. Disse forhold bør vurderes omhyggelig ved valg av løsningsmiddel.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for elektrolytisk fremstilling av tetraalkylbly-forbindelser i en elektrolytisk celle omfattende en blykatode, en anode av et material som er bestandig overfor angrep av brom, og en strömpermeabel skillevegg som skiller katolytten fra anolytten, ved at det føres en elektrolyserende likeström gjennom den flytende katolytt som omfatter et alkylbromid eller en blanding av to alkylbromider, hvori alkylgruppen har 1 til 3 karbonatomer, en strömbærer bestående av tetraalkylammoniumbromid og/eller tetrabutylfosfoniumbromid og et løsningsmiddel,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det som strömbærer anvendes tetrabutylammoniumbromid og/eller tetrabutylfosfoniumbromid, at det som løsningsmiddel anvendes vann, idet molforholdet vann/strömbærer ligger mellom 30:1 og 1000:1, idet det dessuten i katolytten er tilstede et ikkehydroksylisk opplösning-fremmende middel for alkylbromidet.

131458

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det som oppløsningsfremmende middel anvendes aceton, tetrahydrofuran, acetonitril eller propionitril.

(56) Anførte publikasjoner:
US patent nr. 3392093 (204-72)

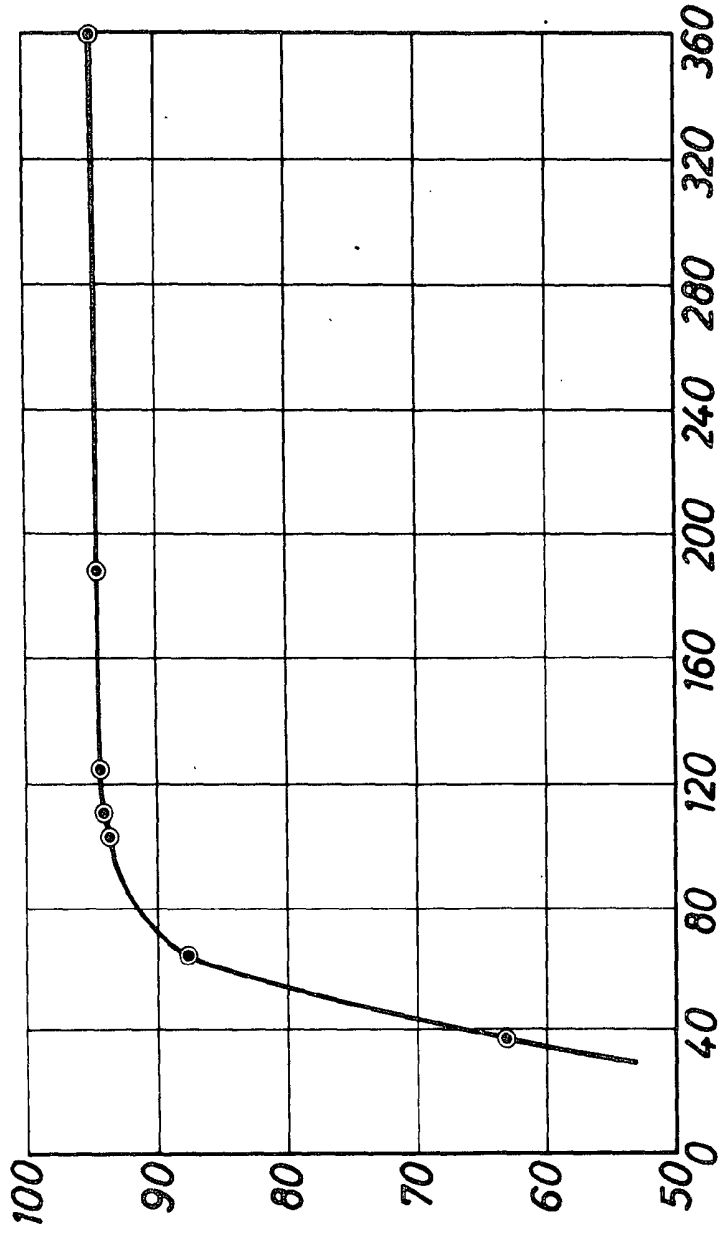


FIG. 1.

131458

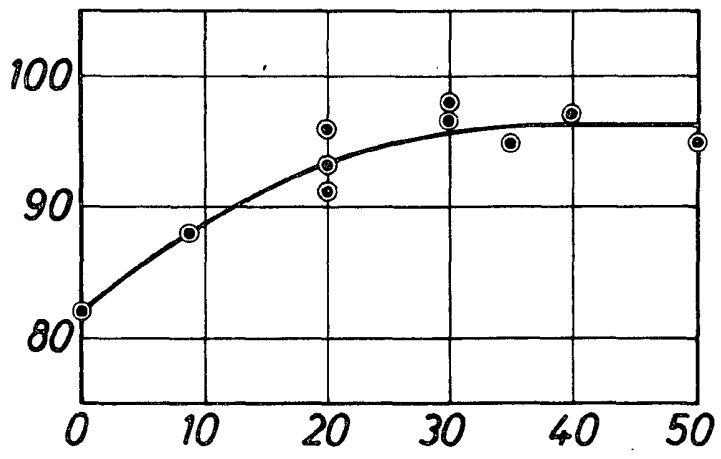


FIG. 2.