

(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám

200619 B

(22) Bejelentés napja: 1987. 07. 10. (21) (3160/87)

Bejelentés elsőbbsége: (33) US
(32) 1986. 07. 11.
(31) (884 447)

(41) (42) Közzététel napja: 1988. 01. 28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990. 07. 30.

(51)

Int Cl⁵
C25B 3/04
C25B 11/04

(72) Feltaláló(k):
K. BON Charles, Concord
M. KNOWLES Vera, Martínez, Kalifornia, US

(73) Szabadalmas:
The Dow Chemical Co., Midland,
Michigan, US

(54) ELJÁRÁS SZERVES VEGYÜLETEK ELEKTROKÉMIAI SZINTÉZISEINÉL ALKALMAZOTT EZÜSTKATÓDOK AKTIVÁLÁSÁRA VAGY REAKTIVÁLÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás szerves vegyületek elektrokémiai szintéziseinél alkalmazott ezüstkatódok aktiválására vagy reaktiválására, oly módon, hogy a katódot legalább 9,4 pH-jú legalább 0,01 t%, előnyösen 0,075–5 tömeg% alkálifém- vagy alkáliföldfém-hipokloritot tartalmazó lúgos oldattal legalább 20 percig kezelik és adott esetben a katódokat ismert módon anódos oxidálással előkezelik.

A leírás terjedelme: 4 oldal, ábra nélkül

HU 200619 B

A találmány szerves vegyületek elektrokémiai szintéziseinél alkalmazott ezüstkatódok aktiválására vagy reaktiválására vonatkozik.

A szerves vegyületek elektrokémiai szintézisei során alkalmazott ezüstkatódoktól igen nagy hatásosságot kívánnak meg. Ismert azonban, hogy a hatásosság a használat során csökken és ezért folyamatos eljárások során azokat periodikusan reaktiválni kell. Az ezüstkatódok aktiválását és reaktiválását általában anódos folyamattal végzik, amely során az inaktív elektródot vizes, hidroxid-tartalmú katódos folyadékba merítik, anódosan polarizálják, amikor is az ezüst egy része a katód felületén kolloidális ezüstoxidá alakul és egyidejűleg fel is durvul. A polaritást ezután megfordítva és általában többször változtatva az oxidot elektrolitikusan mikrokristályos ezüstté alakítják, amely az elektrokémiai szintézisek során megfelelően aktív.

Egy másik ismert módszernél úgy járnak el, hogy a katódos, hidroxil-iont tartalmazó vizes folyadékhoz kismennyiségű, vízben oldható ezüstsót, így például ezüstitritet adagolnak és a képződött kolloid-eloszlású ezüstoxid-hidrátot keveréssel diszperzióban tartják, majd a kapott részecskéket áram segítségével elektrolitikusan, aktív, mikrokristályos ezüstté redukálják. Ezt a módszert a 4 242 183 számú egyesült államok-beli szabadalmi leírásban ismertetik.

Az árammal való aktiválás, ill. reaktivitás igen hasznos, de a katód aktiválásának mértéke nem elég hatásos. Mivel egy elektrokémiai folyamat gazdaságossága igen nagy mértékben függ a felhasznált elektrolitikus cella hatásosságától, igen lényeges az egyszerű és hatásos aktiválási, ill. reaktiválási eljárás.

Találmányunk célja, ilyen aktiválási és reaktiválási eljárás biztosítása.

Felismertük, hogy a hatásos ezüstkatód aktiválást és reaktiválást tudunk elérni, ha a katódot kompatibilis oxidálószer oldatával érintkeztetjük.

A fentiek alapján találmányunk tárgya eljárás szerves vegyületek elektrokémiai szintéziseinél alkalmazott ezüst-elektrodok aktiválására és reaktiválására, amely eljárásnál a katódot az ezüstöt ezüstoxidá oxidálni képes, nehézfémek gyakorlatilag nem tartalmazó oxidálószer lúgos oldatával érintkeztetjük annyira ideig, amely elegendő a kívánt hatásosság elérésére.

A találmány szerinti eljárást más aktiválási eljárásokkal együtt vagy azoktól függetlenül is alkalmazhatjuk.

A találmány szerinti eljárást könnyen kivitelezhetjük, ha a katódokat az oxidálószer tartalmazó oldattal az elektrolitikus cellában vagy bármely más alkalmas tartályban érintkeztetjük. Az érintkezés módja bármilyen lehet, így például a katódot bemezítjük a mechanikusan kevert oldatba vagy a katódot mozgathatjuk az oldatban. Más módszer szerint úgy járunk el, hogy az oxidáló oldatot, a katódot tartalmazó tartályba adagoljuk, amely tartály lehet maga az elektrolitikus cella. Előnyösen úgy járunk el, hogy az oxidáló oldatot az aktiválni vagy reaktiválni kívánt elektródot tartalmazó elektrolitikus cellán áramoltatjuk keresztül. Ez utóbbi módszer a legtakarékosabb, a szükséges felszerelés és a felhasznált idő szempontjából egyaránt.

Egy előnyös reaktiválási eljárásnál úgy járunk el, hogy az elektrolitikus cellát a folyamatból eltávolítjuk, vízzel átöblítjük, adott esetben erős ásványi savval,

így például sósavval tisztítjuk, majd ezután a kompatibilis oxidálószer tartalmazó alkálikus oldatot a cellán átáramoltatjuk. Az oxidálószer ezután a cellából leszívjuk, a cellát adott esetben vízzel vagy elektrolit oldattal átöblítjük, majd a kívánt elektrolit oldattal feltöltve a cella ismételen felhasználható. Esetenként azonban szükséges lehet az ezüstkatódot a felhasználás előtt még a találmány szerinti aktiváláson felül anódosan kezelni vagy más módon elektrolitikusan aktiválni. Ennél a folyamatnál hasonlóan járunk el, csak a cellát a folyamatból nem távolítjuk el és az elektródot nem szívjuk le.

Az ezüst katódot az elektrolitos cellában való beszerelés előtt vagy a használat után a cellából való kiszereles után egy vagy több, a cellától eltérő tartályban is aktiválhatjuk, ill. reaktiválhatjuk.

A találmány szerinti eljárásnál kompatibilis oxidálószerként olyan vegyületek alkalmazhatók, amelyek alkálikus oldatban stabilak, képesek a fém-ezüst ezüstoxidá való alakítására és nem tartalmaznak a megengedettnél több nehézfémeket. Ilyenek például a következő vegyületek: alkálifém- vagy alkáli földfém-halogenidek, -hipohalogenidek, -halogenátok, -perhalogenátok, -nitritek, -peroxidok, -hidroperoxidok, -(1-4 szénatomos peralkanoátok) vagy -perbenzoátok. Ezeket a vegyületeket közvetlenül is adagolhatjuk vagy a megfelelő alkálifém- vagy alkáli földfém-hidroxidokból vagy -oxidokból és a megfelelő halogénből, savból vagy hidrogén-peroxidból in situ is előállíthatjuk. Halogénként előnyösen klórt vagy brómot alkalmazunk. A nehézfémek károsak az ezüst-elektrodra, ezért kell a jelenlétüket kerülni. Néhány felhasználható oxidálószer a következőkben sorolunk fel: nátrium-hipoklorit, kálium-hipobromid, magnézium-klorát, nátrium-bromát, kalcium-klorit, kálium-bromit, kálium-peroxid, nátrium-nitrit, nátrium-hidrogén-peroxid, kálium-peracetát vagy nátrium-perbenzoát. Legelőnyösebb a nátrium-hipoklorit, mivel könnyen hozzáférhető és olcsó.

A találmány szerinti eljárásnál alkalmazott vizes oldatban az oxidálószer olyan koncentrációban alkalmazzuk, hogy elegendő legyen az ezüstkatód egy részének ezüstoxidá való oxidálásához. Általában híg oldatokat használunk, amelyek 0,001 és 10 t%, előnyösen 0,01-1 t%, még előnyösebben 0,05-0,5 t% oxidálószer tartalmaznak.

A találmány szerinti eljárásnál felhasznált vizes oldatok az oxidálószer mellett még egyéb anyagokat is tartalmazhatnak. A lúgos kémhatás biztosítására általában alkálifém- vagy alkáli földfém-hidroxidokat, így például nátrium- vagy kálium-hidroxidot adagolunk.

A pH értéke előnyösen nagyobb, mint 8, még előnyösebben nagyobb, mint 9. Az oldat egyéb, oldott vagy diszpergált kompatibilis anyagokat is tartalmazhat, amely anyagokba beleértjük az elektrokémiai folyamat kiindulási anyagait, végtermékét, valamint melléktermékeit, továbbá különböző szerves oldószereket. A kompatibilis anyag azt jelenti, hogy az, az ezüst-elektroddal nem lép reakcióba, nem tartalmaz nehézfémeket vagy azok sóit, és az oxidálószerrel nem oxidálható.

Az ezüstkatódot az oxidálószerrel addig kell érintkeztetni, amíg a kívánt hatásosságot elérjük. Ezen felüli érintkeztetést kerülni kell, hogy az ezüstvesz-

teséget minimalizálni lehessen. A kontakt idő általában 0,03–3 óra, előnyösen 0,1–1,0 óra, még előnyösebben 0,25–0,75 óra. Az érintkezétnél a hőmérséklet és a nyomás értéke nem kritikus, általában környezeti hőmérsékleten és nyomáson dolgozunk.

Az oxidáló oldatot a reaktivált elektrolitikus cellából általában leszívattuk, mielőtt az elektrolitot beadagoljuk és az áramot rákapcsoljuk. Mindazonáltal úgy is eljárhatunk, különösen nátrium-hipoklorit alkalmazása esetén, hogy az oldatot nem távolítjuk el, mivel olyan anyagokra bomlik, amelyek a rendszert az elektrolízis alatt nem károsítják és a folyamatot nem zavarják.

Az ezüstkatódok igen előnyösen alkalmazhatók különböző szerves vegyületek elektrokémiai előállításánál és különösen előnyösen alkalmazhatók 3,5,6-triklór- és 3,4,5,6-tetraklór-pikolinsav elektrokémiai redukálásánál, amikor is herbicid hatású 3,6-diklór-pikolinsavat nyerünk.

A következő példákkal a találmány szerinti eljárást részletesebben illusztráljuk.

1. Példa

3,4,5,6-tetraklór-pikolinsavat alakítottunk át elektrokémiai úton expandált ezüst-elektrod alkalmazásával, amelynél az elektrod aktivitása lecsökkent, és értéke 0,026 amper/cm² volt, ez a normál érték 33 %-a.

Ezt az elektrodot 30 percre vizes, 0,5 t% nátrium-hipokloritot tartalmazó oldatba mártottuk, majd vízzel leöblítettük. Az így kezelt elektrod áramsűrűségét megmértük, értéke 0,124 amper/cm² volt. A kiindulási és a kezelés utáni áramsűrűséget azonosan 1,2 V feszültségnél határoztuk meg.

2. Példa

3,4,5,6-tetraklór-pikolinsav redukálásánál alkalmazott expandált ezüst-elektrodot reaktiváltunk anélkül, hogy azt a cellából eltávolítottuk volna.

A cellát lekapcsoltuk, az elektrolitot leszívattuk, vízzel leöblítettük, majd egymást követően vízzel, 18 %-os sósavval, majd ismételen vízzel öblítettük, majd 2 t% nátrium-hidroxidot és 0,5 t% nátrium-hipokloritot tartalmazó vizes oldatot szivattyúztunk a cellába és 20 percen át cirkuláltattuk. Ezután az oldatot leszívattuk és a cellát a folyamatba visszahelyeztük ismételt felhasználásra. Az ily módon, naponta kétszer reaktivált cellával 18,8 kg 3,6-diklór-pikolinsavat lehet

óránként előállítani, míg a nátrium-hipoklorit nélkül aktivált cellákkal csak 15,65 kg-ot óránként.

3. Példa

Folyamatos működésű, rozsdamentes anóddal és ezüst-szitaelektroddal ellátott elektrolitikus cellában, amely 2 t% nátrium-hidroxidot és 1 t% tetraklór-pikolinsavat tartalmazó vizes oldatot tartalmaz, a katód áramsűrűsége az inaktiválódás miatt csupán 0,021 amper/cm² 1,2 V-on mérve.

Ezen elektrodot ismert módon – a katódot anódosan (a 4 242 183 számú egyesült államokbeli szabadalmi leírás eljárása szerint) oxidálva vagy 16 %-os sósavval vagy 20 %-os kénsavval öblítve – aktiválva, jelentéktelen mértékű aktiválás-növekedést értünk el, 1,2 V feszültségen mérve az áramsűrűség értéke az aktiválás előttihez viszonyítva, gyakorlatilag nem változott.

Ha viszont a cellát ezt követően 0,5 t% nátrium-hipokloritot tartalmazó 10-es pH-jú oldattal töltjük meg, és a folyadékot 30 percen át cirkuláltatjuk, a katód áramsűrűsége a 0,021 amper/cm² értékről 0,128 amper/cm²-re emelkedett, 1,2 V-nál mérve. A feszültséget ezüst-klorid referencia elektroddal mértük, amelyet közvetlenül, kapillárison keresztül az ezüst-elektrod mögé csatlakoztattunk.

4. Példa

A 3. példa szerint járunk el, azzal a különbséggel, hogy az aktiváló oldat 0,075 t% nátrium-hipokloritot tartalmaz és a pH-ja 9,4 volt. Az aktiválást 35 percig végezve az áramsűrűség 0,128 amper/cm²-re (1,2 V) növekedett.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás szerves vegyületek elektrokémiai szintéziséinél előnyösen 3,6-pikolinsav 3,4,5,6-tetrapikolinsavból, 3,5,6-triklór-pikolinsavból vagy ezek keverékéből való előállításánál alkalmazott ezüstkatódok aktiválásra, vagy reaktiválására *azzal jellemezve*, hogy a katódot legalább 9,4 pH-jú, legalább 0,01 t%, előnyösen 0,075–5 tömeg% alkálifém- vagy alkáliföldfém-hipokloritot tartalmazó lúgos oldattal legalább 20 percig kezeljük és adott esetben a katódokat ismert módon anódos oxidálással előkezeljük.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oxidálószerként nátrium-hipokloritot alkalmazunk.