



C (45) Patenti on annettu
Toteennäytetty

(51) Kv.ik./Int.Cl.⁴ C 25 B 1/00 // C 01 F 17/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	842566
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	26.06.84
(23)	Alkupäivä - Giltighetsdag	26.06.84
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	06.01.85
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.01.88
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	05.07.83
Japani-Japan(JP) 121790/83 Toteennäytetty-Styrkt		

(71) Kawasaki Kasei Chemicals Ltd., 3-8-2, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo,
Japani-Japan(JP)

(72) Tatsuyoshi Komatsu, Kanagawa-ken, Shigeaki Numata, Kanagawa-ken,
Katsuhiko Hioki, Kanagawa-ken, Toshihiko Sumino, Kanagawa-ken,
Japani-Japan(JP)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä serum(3)-sulfaatin elektrolysoimiseksi -
Förfarande för elektrolysering av serum(3)-sulfat

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää serum(3)-sulfaatin hapettamiseksi elektrolyyttisesti serum(4)-sulfaatiksi rikkihapon vesiliuoksessa. Keksinnön mukaisessa menetelmässä serum(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyyttiseen kennoon syötettävässä elektrolyytissä ylläpidetään, serum(4)-sulfaatin läsnäollessa, tasolla, joka on vähintään serum(3)-sulfaatin kylästyspitoisuus rikkihapon vesiliukoisessa (poisluettuna serum(3)-sulfaatti ja serum(4)-sulfaatti) elektrolyysin alkuperäisessä rikkihapon väkevyydessä ja lämpötilassa ja korkeintaan serum(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus serum(4)-sulfaatin läsnäollessa rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysin alkuperäisessä rikkihapon väkevyydessä ja lämpötilassa ja serum(4)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä ylläpidetään tasolla, joka on korkeintaan serum(4)-sulfaatin kyllästyspitoisuus rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysin alkuperäisessä rikkihapon väkevyydessä ja lämpötilassa.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för elektrolys av cerium-(III)-sulfat vid elektrolytisk oxidation av cerium(III)-sulfat till cerium(IV)-sulfat i vattenhaltig svavelsyralösning. I förfarandet enligt uppfinningen upprätthålls koncentrationen av cerium(III)-sulfat i elektrolyten, som skall matas till den elektrolytiska cellen, genom närvaro av cerium(IV)-sulfat på en nivå, vilken åtminstone uppgår till den mättade koncentrationen av cerium-(III)-sulfat i den vattenhaltiga svavelsyralösningen (exkluderande cerium(III)-sulfat och cerium(IV)-sulfat) vid den initiella svavelsyrakoncentrationen och vid elektrolystemperaturen, och högst uppgår till den mättade koncentrationen av cerium(III)-sulfat i närvaro av cerium(IV)-sulfat i den vattenhaltiga svavelsyralösningen vid den initiella svavelsyrakoncentrationen och elektrolystemperaturen, och att koncentrationen av cerium(IV)-sulfat i elektrolyten upprätthålls på en nivå som högst uppgår till den mättade koncentrationen av cerium(IV)-sulfat i den vattenhaltiga svavelsyralösningen vid den initiella svavelsyrakoncentrationen och vid elektrolystemperaturen.

Menetelmä serium(3)-sulfaatin elektrolysoimiseksi

Esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään rikkihapon vesiliuokseen liuotetun serium(3)-sulfaatin hapettamiseksi elektrolyyttisesti serium(4)-sulfaatiksi teollisesti edullisella tavalla. Tarkemmin sanottuna se kohdistuu menetelmään serium(3)-sulfaatin, jota on muodostunut hapetettaessa hapettuvaa yhdistettä rikkihapon vesiliuokseen liuotetulla serium(4)-sulfaatilla, hapettamiseksi elektrolyyttisesti serium(4)-sulfaatin regeneroimiseksi teollisesti edullisella tavalla.

Ennestään on tunnettua hapettaa orgaaninen yhdiste, kuten naftaleeni, serium(4)-sulfaatti/rikkihappovesiliuoksen avulla orgaanisen yhdisteen vastaavaksi hapetustuotteeksi, kuten 1,4-naftokinoniksi (japanilainen tutkittu patenttijulkaisu nro 34978/1974 ja japanilainen tutkimaton patenttijulkaisu nro 61321/1981). Hapetusreaktiossa serium(4)-sulfaatin kanssa serium(4)-sulfaatti pelkistyy serium(3)-sulfaatiksi. Koska serium(4)-yhdiste on kaltaista, on tavanomaista käyttää jotain pelkistyksessä muodostuneen serium(3)-sulfaatin hapetusmenetelmää ja regeneroida serium(4)-sulfaatti, joka sitten palautetaan uudelleenkäytettäväksi edellä mainitussa hapetusreaktiossa. Menetelmäksi serium(4)-sulfaatin regeneroimiseksi serium(3)-sulfaatista on ehdotettu sähkökemiallista menetelmää, kuten elektrolyyttistä menetelmää tai kemiallista menetelmää hapetusta ja regenerointia varten. Yleisesti käytetään kuitenkin menetelmää, jossa serium(3)-sulfaatti regenerointia varten hapetetaan elektrolyysin avulla.

Menetelmänä serium(3)-sulfaatti/rikkihappovesiliuoksen elektrolysoimiseksi voidaan mainita esimerkiksi menetelmä, jossa serium(3)-sulfaatti/rikkihappovesiliuos, joka muodostuu serium(4)-sulfaatin pelkistyessä tuloksena hapetettavan yhdisteen hapetusreaktiosta serium(4)-sulfaatin kanssa, hapetetaan elektrolyyttisesti panoksittain tai

jatkuvatoimisessa menetelmässä käyttäen diafragmaa, kuten ioninvaihtomembraania ja elektrodia, joka on valmistettu esimerkiksi lyijyoksidilla päällystetystä titaanista, platinalla elektrolyyttisesti päällystetystä titaanista, iridium/titaani- tai platina/iridium/titaani-seoksesta anodina, serium(4)-sulfaatti/rikkihappovesiliuoksen regeneroimiseksi, kuten on esitetty esimerkiksi japanilaisessa tutkitussa patenttijulkaisussa nro 34978/1974, japanilaisessa tutkimattomassa patenttijulkaisussa nro 61321/1981, Toshi Ishino et al., Technol. Rept. Osaka Univ. 10, sivut 261-269 (1960), japanilaisessa tutkitussa patenttijulkaisussa nro 41561/1970 ja US-patentissa nro 4 312 721. Kuitenkin kaikissa näissä tavanomaisissa menetelmissä serium(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä, jota syötetään elektrolyyttiseen kennoon, on korkeintaan 0,1 moolia/litra (serium(3)-sulfaatin molekyylin sisältämän seriumin (ionien) pitoisuus on noin 0,2 moolia/litra). Toisin sanoen elektrolyysi suoritettiin serium(3)-sulfaatin pitoisuudella, joka oli korkeintaan serium(3)-sulfaatin suurin liukoisuus rikkihapon vesiliuokseen elektrolyysin aikana käytetyssä rikkihappopitoisuudessa ja lämpötilassa. Nimittäin maksimiliukoisuus tai serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus rikkihapon vesiliuokseen määräytyy rikkihapon väkyyden ja lämpötilan mukaan. Se on esim. 0,125 moolia/litra 6-%:seen rikkihapon vesiliuokseen 50°C:n lämpötilassa; 0,115 moolia/litra ja 0,05 moolia/litra rikkihapon 10-%:seen vesiliuokseen 50°C:n ja 80°C:n lämpötiloissa vastavasti ja 0,11 moolia/litra ja 0,05 moolia/litra rikkihapon 14-%:seen vesiliuokseen 50°C:n ja 80°C:n lämpötiloissa vastaavasti. Täten serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus on huomattavasti pienempi kuin serium(4)-sulfaatin kyllästyspitoisuus, joka on esimerkiksi 0,67 moolia/litra rikkihapon 6-%:seen vesiliuokseen 50°C:n lämpötilassa. On oletettu, että elektrolyysi on suoritettava pitoisuudella, joka ei ole suurempi kuin serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus. Tällaisessa serium(3)-sulfaatin tavanomaisessa

elektrolyysissä serium(3)-sulfaatin pitoisuus laskee helposti pienemmäksi kuin 0,1 moolia/litra elektrolyysin vai-
kutuksesta, joten on mahdotonta parantaa virtahyötysuhdet-
ta. Lisäksi serium(4)-sulfaatin, jota saadaan tässä elekt-
5 rolyysissä ja jota on tarkoitus käyttää hapetettavan yh-
disteen hapetusreaktiossa, pitoisuus on rajoitettu tasol-
le, joka on oleellisesti pienempi kuin serium(4)-sulfaa-
tin kyllästyspitoisuus, joten liuoksen määrä tuoteyksik-
köä kohti, jota on käytettävä elektrolyysissä ja reaktios-
10 sa kasvaa, ja lämpöhäviöt tulevat suuriksi. Tästä seuraa
teollis-tuotannollisia vaikeuksia, esim. virtahyötysuhde,
laitteiston teho ja lämmön hyötysuhde alenevat suuresti.
Siten on oletettu, että tällaisen elektrolyysin sovelta-
minen teolliseen käyttöön on vaikeaa.

15 Esillä olevan keksinnön tekijät ovat suorittaneet
laajoja tutkimuksia tarkoituksenaan ratkaista edellä esi-
tetyt tavanomaiseen menetelmään liittyvät teollis-tuotan-
nolliset vaikeudet ja kehittää teollisesti edullinen me-
netelmä elektrolyysiä varten käyttämällä serium(3)-sul-
20 faatti/rikkihappo-vesiliuosta. Esillä olevan keksinnön
tekijöiden suorittamien kokeiden perusteella on ensinnä-
kin havaittu, että ei pelkästään elektrolyytin sekoitus
elektrolyysitankissa tai elektrolyytin lineaarinen vir-
tausnopeus, elektrolyysin lämpötila ja virtatiheys, vaan
25 myös serium(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä, so.
rikkihapon vesiliuoksessa, on erittäin merkityksellistä.
Esimerkiksi, kuten kuviossa 1 on esitetty, virtahyöty-
suhde laskee äkillisesti, kun serium(3)-sulfaatin pitoi-
suus rikkihapon vesiliuoksessa on pieni, erityisesti niin
30 pieni kuin 0,1 moolia litrassa, jopa edullisissa olosuh-
teissa suuren virtahyötysuhteen saamiseksi pakkovirtausta
käyttävässä elektrolyyttisessä diafragmakennossa. Muiden
tutkimusten tuloksena esillä olean keksinnön tekijät ovat
havainneet, että vaikka serium(4)-sulfaatin liukenevuus
35 rikkihapon vesiliuokseen ei oleellisesti muutu serium(3)-
sulfaatin läsnäolon vaikutuksesta, serium(3)-sulfaatin

liukenevuus rikkihapon vesiliuokseen suurenee merkittävästi, kun läsnäolevan serum(4)-sulfaatin määrä kasvaa. Täten serum(3)-sulfaatin pitoisuutta rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysiä varten voidaan merkittävästi suurentaa edellä mainittuun, tavanomaisen elektrolyysin tapaukseen verrattuna serum(4)-sulfaatin läsnäolon avulla. Virtahyötysuhde tällaisen serum(3)-sulfaatti/serum(4)-sulfaatti/rikkihappo-vesiliuoksen elektrolyyttisessä hapetuksessa osoittaa saman riippuvuuden serum(3)-sulfaatin pitoisuudesta kuin virtahyötysuhde serum(3)-sulfaatti/rikkihappo-vesiliuoksen elektrolyyttisen hapetuksen tapauksessa, kuten kuviossa 1 on esitetty silloinkin, kun serum(4)-sulfaattia on läsnä. Esillä oleva keksintö perustuu näihin havaintoihin.

Nimittäin esillä oleva keksintö tarjoaa menetelmän serum(3)-sulfaatin elektrolysoimiseksi hapetettaessa elektrolyyttisesti serum(3)-sulfaattia serum(4)-sulfaattiksi rikkihapon vesiliuoksessa, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että serum(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyyttiseen kennoon syötettävässä elektrolyytissä pidetään serum(4)-sulfaatin läsnäolon avulla tasolla, joka on vähintään serum(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus rikkihapon vesiliuoksessa (poisluettuna serum(4)-sulfaatti) elektrolyysin rikkihapon alkuväkevyydellä ja elektrolyysin lämpötilassa ja korkeintaan serum(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus serum(4)-sulfaatin läsnäollessa rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysin rikkihapon alkuväkevyydellä ja elektrolyysin lämpötilassa ja serum(4)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä pidetään tasolla, joka on korkeintaan serum(4)-sulfaatin kyllästyspitoisuus rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysin rikkihapon alkuväkevyydellä ja elektrolyysin lämpötilassa.

Esillä olevaa keksintöä esitellään seuraavassa suositeltavien toteutusten avulla.

Mukaanliitetyissä piirroksissa:

Kuvio 1 on graafinen esitys, joka osoittaa virta-

hyötysuhteen riippuvuutta serium(3)-sulfaatin pitoisuudesta serium(3)-sulfaatti/serium(4)-sulfaatti/rikkihappovesiliuoksessa. Elektrolyysi suoritettiin virtatiheydellä $16,3 \text{ A/dm}^2$, rikkihapon vesiliuoksen väkevyys oli 10 %
5 50°C olevassa elektrolyytin lämpötilassa ja elektrolyytin lineaarinen nopeus oli 0,4 m/s käytettäessä fluoratusta hartsityyppisestä kationinvaihtomembraanista valmistettua diafragmaa ja katodi oli valmistettu verkkotyyppisestä SUS 316L-elektrodista ja anodi oli verkkotyyppinen platina/titaani-elektrodi (tunnusmerkki ○ kuviossa) tai
10 platina-iridium/titaani-elektrodi (tunnusmerkki ● kuviossa).

Kuviot 2-4 ovat graafisia esityksiä, jotka osoittavat serium(3)-sulfaatin liukenevuuden riippuvaisuutta
15 samanaikaisesti läsnäolevan serium(4)-sulfaatin pitoisuudesta rikkihapon vesiliuoksessa. Kuvio 2 esittää liukoisuutta rikkihapon 6-%:seen vesiliuokseen, kuvio 3 esittää liukoisuutta rikkihapon 10-%:seen vesiliuokseen ja kuvio 4 esittää liukoisuutta rikkihapon 14-%:seen vesiliuokseen
20 joko 50°C :n tai 80°C :n lämpötilassa. Merkki A tarkoittaa kuvioissa serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuutta ja merkki B tarkoittaa serium(4)-sulfaatin kyllästyspitoisuutta.

Kuvio 5 on yksinkertaistettu vuokaavio palautus-
25 prosessista esillä olevan keksinnön mukaisen elektrolyysin suorittamiseksi jatkuvatoimisesti, jolloin elektrolyysijärjestelmä (A-puoli) on yhdistetty reaktiojärjestelmään (B-puoli) hapetuskelpoisen yhdisteen hapettamiseksi (esimerkiksi orgaanisen yhdisteen, kuten naftaleenin).

30 Hapetuskelpoisena yhdisteenä, joka on hapetettava serium(4)-sulfaatti/serium(3)-sulfaatti/rikkihappovesiliuokseen liuotetun serium(4)-sulfaatin avulla, joka on regeneroitu hapettamalla elektrolyyttisesti serium(3)-sulfaatti esillä olevan keksinnön avulla, voidaan mainita
35 orgaaninen yhdiste. Erityisesti voidaan mainita monitytimiset, aromaattiset, substituoimattomat tai substituoitut hiilivety-yhdisteet, kuten naftaleeni, antraseeni,

difenylyli, pyreeni, fenantreeni, nitronaftaleeni, 2-metyylinaftaleeni, 2-tert-butyylinaftaleeni, 2-kloronaftaleeni, tetraliini tai 2-etyyli-antraseeni; tolueeni ja sen johdannaiset, kuten ksyleeni, p-nitrotolueeni, p-metoksitolueeni tai p-fenoksitolueeni; ja sekundääriset alkoholit, kuten 4-dodekanoli. Hapetettaessa serum(4)-sulfaatin avulla ne muodostavat vastaavia kinoneja, aldehydejä tai ketoneja. Erityisesimerkkeinä tuotteista voidaan mainita 1,4-naftokinoni, antrakinoni, 2-fenyylibentsokinoni, pyreenikinoni, 9,10-fenantrakinoni, 5-nitro-1,4-naftokinoni, 2-metyyli-1,4-naftokinoni, 2-tert-butyli-1,4-naftokinoni, 2-kloori-1,4-naftokinoni, tetraloni tai 2-etyyli-antrakinoni; bentsaldehydi, tolualdehydi, p-nitrobentsaldehydi, anisaldehydi, p-fenoksibentsaldehydi ja niiden johdannaiset; ja ketonit, kuten 4-dodekanoni.

Hapetuskelpoisen yhdisteen (orgaanisen yhdisteen) hapetusreaktio edellä mainittuun serum(4)-sulfaatti/serum(3)-sulfaatti/rikkihappo-vesiliuokseen liuotetun serum(4)-sulfaatin kanssa suoritetaan yleensä seuraavalla tavalla. Nimittäin hapetettavan yhdisteen (orgaanisen yhdisteen) ja etukäteen määrätyn koostumuksen omaavan serum(4)-sulfaatti/serum(3)-sulfaatti-rikkihappo-vesiliuoksen annetaan reagoida keskenään sekoittaen 40-80°C olevassa lämpötilassa veden kanssa sekoittumattoman orgaanisen liuottimen läsnäollessa tai ilman sitä ja tarvittaessa dispergoivan aineen läsnäollessa. Tämä hapetusreaktio suoritetaan edullisesti sellaisissa olosuhteissa, että serum(3)-sulfaatti kokonaisuudessaan, mukaanluettuna reaktiossa muodostunut serum(3)-sulfaatti, on liuenneena (esimerkiksi tilassa, joka on esitetty "serum(3)-sulfaatin liukoisuuskäyrän serum(4)-sulfaatin pitoisuuden suhteen rikkihapon vesiliuoksessa" sisäpuolella tai liuenneella puolella kuvioissa 2-4).

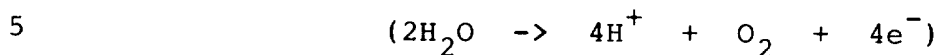
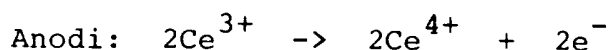
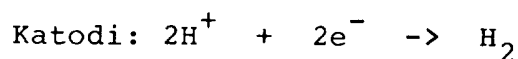
Hapetusreaktion jälkeen reaktiotuote eristetään tavanomaiden erotusmenetelmien avulla, kuten saostamalla, suodattamalla tai neste-neste-erotuksen avulla, uutta-

mallalla se veteen sekoittumattomaan orgaaniseen liuottimeen ja tarvittaessa reaktiotuotetta vesikerroksessa erottamisen jälkeen uutetaan edelleen liuottimella. Reaktiotuote voidaan saada kiinteässä muodossa joko sellaisenaan tai liuottimen poistamisen jälkeen. Vaihtoehtoisesti tuotetta voidaan käyttää lähtömateriaalina seuraavassa reaktiossa joko liuotettuna edellä mainittuun orgaaniseen liuottimeen tai tarvittaessa puhdistuksen jälkeen.

Veteen sekoittumattomana orgaanisena liuottimena, jota käytetään edellä mainitussa hapetusreaktiossa, voidaan mainita aromaattiset hiilivedyt tai niiden johdannaiset, kuten tert-butyylibentseeni tai klooribentseeni; alifaattiset hiilivedyt, kuten n-heksaani, n-pentaani tai n-oktaani; tai klooratut alifaattiset hiilivedyt, kuten hiilitetrakloridi, kloorimetyleni, difluoroetaani, trikloorietaani tai tetrakloorietaani. Nämä orgaaniset liuottimet eivät reagoi serium(4)-sulfaatin kanssa.

Täten vesikerros tuotteen erottamisen jälkeen, joka on muodostunut hapetuskelpoisen yhdisteen (orgaanisen yhdisteen) hapetusreaktiossa serium(4)-sulfaatin kanssa, sisältää serium(3)-sulfaattia ja serium(4)-sulfaattia. Jos tällaista vesikerrosta syötetään elektrolyyttiseen kennoon serium(3)-sulfaatin elektrolyysin suorittamiseksi esillä olevan keksinnön mukaisesti, on edullista, jos vesipitoinen kerros on liuoksena esimerkiksi serium(3)-sulfaattikiteiden saostumisen välttämiseksi elektrolyyttiseen kennoon tai elektrodeille, diafragmoille tai elektrolyyttisen kennon väliseinille tai näiden materiaalien hankautumisen estämiseksi kiteiden vaikutuksesta.

Esillä olevan keksinnön mukaisen serium(3)-sulfaatin elektrolyysissä katodilla muodostuu vetyä ja anodilla muodostuu serium(4)-ioneja päätuotteena ja happea sivutuotteena, kuten seuraavissa kaavoissa on esitetty:



Tämän tyyppisen vesiliuoksen elektrolyysimenetelmänä on tavallisesti edullista käyttää pakkokierrätystyyppistä jatkuvaa elektrolyyttijärjestelmää, kuten on esitetty A-puolella kuvan 5 vuokaaviossa. Nimittäin katodin puolella käytetään katolyttin kierrätysjärjestelmää, joka muodostuu katolyttitankista 15, joka on yhdistetty johtojen 16 ja 17 avulla diafragmatyyppiseen elektrolyyttiseen kennoon 1, ja poistoputkesta 14 muodostunutta kaasua varten. Toisaalta anodin puolella käytetään jatkuvatoimista elektrolyttin kierrätysjärjestelmää elektrolyttin pakkokiertoa varten, mikä järjestelmä käsittää anolyttin valmistustankin 2, joka on liitetty johdoilla 7, 8, 9 ja 10 elektrolyyttiseen kennoon 1, ja poistoputken 13 muodostunutta kaasua varten. Osa elektrolyyttisen kennon 1 elektrolyytistä syötetään tässä jatkuvatoimisessa elektrolyttin kierrätysjärjestelmässä johdon 11 kautta reaktoriin 3 järjestelmässä orgaanisen yhdisteen hapetusreaktiota varten serium(4)-sulfaatin kanssa, kuten on esitetty piirroksen 5 vuokaavion B-puolella ja sitä käytetään hapetuskelpoisen syöttömateriaalin (orgaanisen yhdisteen) hapetusreaktiossa, jota materiaalia syötetään reaktoriin 3 syöttöputken 5 kautta, orgaanisen liuottimen läsnäollessa tai ilman sitä. Hapetusreaktion jälkeen edellä mainitun hapetuskelpoisen syöttömateriaalin (orgaanisen yhdisteen) hapetusreaktiotuote erotetaan erottimessa 4 orgaanisen liuottimen läsnäollessa tai ilman sitä, poistetaan poistoputken 6 kautta ja syötetään sitten tuotantoprosessiin. Toisaalta vesipitoinen kerros hapetuskelpoisen syöttömateriaalin (orgaanisen materiaalin) hapetusreaktiotuotteen erottamisen jälkeen poistetaan erot-

timesta 4 poistoputken 12 kautta ja johdetaan edellä mainittuun valmistustankkiin 2 ja kun etukäteen määrätty elektrolyytin koostumus on säädetty, se syötetään elektrolyyttiseen kennoon 1 poistoputken 10 kautta ja syöttöputken 7 kautta elektrolyyttiseen kennoon. Täten jatkuva-

5 toimista kierrätysmenettelyä, joka käsittää A- ja B-puolen, kuten kuvion 5 vuokaavion toteutuksena on esitetty, voidaan käyttää teollisesti erittäin edullisesti. Tarvit-

10 taessa voidaan kuitenkin käyttää kertapanosjärjestelmää tai ei-kiertävää järjestelmää, kuten on esitetty esimerkiksi japanilaisessa tutkitussa patenttijulkaisussa nro 34978/1974.

Diafragmatyyppisena elektrolyyttikennona 1 on tavallista käyttää sellaista, jollaista rakenteeltaan tavallisesti käytetään vesipitoisen elektrolyyttiliuoksen elektrolyysissä. Esimerkiksi, kuten japanilaisessa tutkitussa patenttijulkaisussa nro 41561/1970 on esitetty, elektrodit voidaan valmistaa materiaaleista, jotka ovat kemiallisesti kestäviä niiden käyttöolosuhteissa. Katodin suhteen on tavallista käyttää materiaalia, jonka vedyn yli-

15 jännite on riittävän alhainen vedyn kehittymiseksi ennen metalli-ionien pelkistämistä valenssitilaan nolla. Anodin suhteen on taas tavanomaista käyttää materiaalia, jonka hapen yli-

20 jännite on riittävän suuri serium(3)-ionien hapettamiseksi aktiivisen hapen avulla, jota muodostuu samanaikaisesti hapen purkautuessa tai satunnaisesti anodin rajapinnalla elektrolyysin olosuhteissa ja joka adsorboituu kemiallisesti tai riittävän voimakkaan kemiallisen hapetusaineen, kuten lyijydioksidin avustamana.

25 Siten sopivana anodimateriaalina voidaan käyttää elektrodia, joka on päällystetty platinalla tai platinaryhmän metalliseoksella, kuten platinalla, platinalla päällystetyllä titaanilla, iridium/titaanilla tai platina-iridium/titaanilla tai lyijyoksidilla päällystetyllä titaanilla, magneetiitilla tai ferriitillä. Katodimateriaalina

30 voidaan käyttää platinaa, titaania, sirkoniumia, tantaalia, ruostumatonta terästä tai grafiittia. Elektrodin

35

muotona on yleistä käyttää litteää levyä tai metalliverkkoa. Edelleen diafragmana voidaan mainita neutraali diafragma, kationinvaihtomembraani tai anioninvaihtomembraani. Erikoisesti neutraalina diafragmana voidaan mainita
5 hienojakoiset huokoiset diafragmat, jotka on valmistettu esimerkiksi hienojakoisesta kuitumaisesta lasimatosta, polypropyleenistä tai poly(tetrafluoroetyleenistä). Ioninvaihtomembraanina voidaan mainita Nafion (valmistaa DuPont Co.), Selemion (Asahi Glass Co., Ltd) tai Aciplex (Asahi
10 Chemical Industries Co., Ltd). On kuitenkin edullista käyttää fluorattua hartsityyppeistä kationinvaihtomembraania tai fluorattua hartsityyppeistä neutraalia membraania.

Elektrolyyttisenä kennona, jota käytetään esillä
15 olevan keksinnön mukaisessa elektrolyysissä, käytetään edullisesti diafragmalla varustettua kennoa tarkoituksena estää muodostuneen kaasumaisen hapen ja kaasumaisen vedyn sekoittuminen, estää hapetuksessa anodilla muodostuneiden serium(4)-ionien migraatio anodilta katodille ja sallia
20 vetyionien siirtyminen selektiivisesti sen lävitse virta-hyötysuhteen parantamiseksi. Kuitenkin on mahdollista käyttää diafragmatonta kennoa, kunhan sen rakenne sallii molemmilla elektrodeilla muodostuneen hapen ja vedyn erot-
tamisen asianmukaisesti ja turvallisesti. Lisäksi on ta-
25 vallista käyttää pakotettua kierrätysjärjestelmää elektrolyysikennoa varten ja käyttää järjestelmää, jossa elektrolyyttiset yksikkökennot on sijoitettu rinnan tai sarjaan tai molempien tyyppien yhdistelmää. Lisäksi elektrolyyttinen kenno voi olla tyypiltään unipolaarinen tai
30 bipolaarinen. Diafragmatyyppisessä elektrolyyttisessä kennossa, jota käytetään serium(3)-sulfaatin elektrolyyttisessä hapettamisessa, on tavallista syöttää serium(3)-ioneja sisältävää elektrolyyttiä anodipuolelle ja laimeaa rikkihappoa katodipuolelle.

35 Jos serium(3)-sulfaatin elektrolyyttistä hapettamista suoritetaan teollisessa mittakaavassa, on välttämätöntä ylläpitää elektrolyyttiseen kennoon syötettävässä elektrolyytissä serium(3)-sulfaatin pitoisuutta, joka

ei ole suurempi kuin sen liukoisuus elektrolyytin tukkeutumisen välttämiseksi kiteiden saostumisen (so. erottumisen) tai laskeutumisen vuoksi kennossa. Samanaikaisesti, kuten kuviosta 1 myös ilmenee, on välttämätöntä ylläpitää
5 serium(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä tasolla, joka on vähintään 0,08 moolia/litra, edullisesti vähintään 0,1 moolia/litra virtahyötysuhteen, energiahyötysuhteen ja laitteiston tehon parantamiseksi.

Kuitenkin välttämättömien olosuhteiden muodostamiseksi tavanomaisen menetelmän avulla, serium(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä täytyy olla korkeintaan serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus (so. serium(3)-sulfaatin maksimiliukoisuus, esimerkiksi 0,125 moolia/litra rikkihapon 6-%:seen vesiliuokseen 50°C:n lämpötilassa kuviossa
10 2, 0,115 moolia/litra rikkihapon 10-%:ssä vesiliuoksessa 50°C:n lämpötilassa kuviossa 3 tai 0,11 moolia/litra rikkihapon 14-%:ssä vesiliuoksessa 50°C:n lämpötilassa kuviossa 4), kuten piste A osoittaa kuvioiden 2-4 vasemmalla puolella. Suuren virtahyötysuhteen saavuttamiseksi
15 samanaikaisesti on välttämätöntä ylläpitää elektrolyytin virtauksen suurta lineaarista nopeutta ja/tai pientä virtatiheyttä tai suorittaa elektrolyysi serium(3)-sulfaatin pitoisuuden erittäin kapealla toiminta-alueella, jolloin aiheutuu käytännöllisiä vaikeuksia teolliseen toimintaan.
20
25

Kun taas esillä olevan keksinnön menetelmän mukaan serium(3)-sulfaatin elektrolyysiä varten serium(4)-sulfaattia on alunperin läsnä elektrolyysissä kennoon syötettävässä elektrolyytissä, jolloin 1) serium(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä voidaan pitää tasolla, joka
30 on vähintään serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus rikkihapon vesiliuoksessa rikkihapon alkupitoisuudella ja elektrolyysin lämpötilassa ja 2) korkeintaan serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus serium(4)-sulfaatin pitoisuuden
35 suhteen, jota on samanaikaisesti läsnä rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysin alkupitoisuudella ja lämpötilassa ja 3) serium(4)-sulfaatin pitoisuutta säädetään

siten, että se pysyy korkeintaan serium(4)-sulfaatin kyl-
 lästyspitoisuustasolla rikkihapon vesiliuoksessa elektro-
 lyysin alkupitoisuudella ja lämpötilassa, jolloin asian-
 mukaisesti täytetään vaatimukset edellä mainitun teolli-
 5 sen sovellutuksen suhteen ja poistetaan tavanomaisen mene-
 telmän teolliset vaikeudet.

Seuraavassa edellä mainitut vaatimukset (1), (2)
 ja (3) esillä olevan keksinnön mukaista elektrolyysiä var-
 ten, so. serium(3)-sulfaatin ja serium(4)-sulfaatin pitoi-
 10 suusalueet elektrolyyttiseen kennoon syötettävässä elektro-
 lyytissä, esitellään erityisesti kuviin 2, 3 ja 4 viita-
 ten. Esimerkiksi tapauksessa, jossa elektrolyyttiä syö-
 tetään elektrolyyttiseen kennoon 50°C lämpötilassa, vaa-
 dittavat pitoisuudet ovat kolmen viivan, s.o. käyrän AB
 15 ja suorien viivojen AC ja BC määrittämällä varjostetulla
 alueella jokaisessa kuviossa (jota tämän jälkeen kutsutaan
 yksinkertaisesti "ABC-varjostettu osa"). Nimittäin käyrä
 AB kuviossa 2 on serium(3)-sulfaatin $\text{[Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{]}$ -liukoi-
 suuskäyrä (molaarinen kyllästyspitoisuus) serium(4)-sul-
 20 faatin $\text{[Ce}_2(\text{SO}_4)_2\text{]}$ molaarisen pitoisuuden suhteen
 (abskissa), joka on läsnä samanaikaisesti rikkihapon
 6-%: sessa vesiliuoksessa 50°C lämpötilassa ja osoittaa
 siten serium(3)-sulfaatin molaarisen pitoisuuden ylärajan
 serium(4)-sulfaatin molaarisen pitoisuuden suhteen, joka
 25 on läsnä samanaikaisesti rikkihapon vesiliuoksessa, kuten
 edellä esitetty vaatimus (2) määrittää. Suora viiva AC
 kuviossa 2 on abskissan kanssa samansuuntainen suora viiva
 ja osoittaa siten etukäteen määrättyä arvoa, joka vastaa
 serium(3)-sulfaatin molaarisen pitoisuuden alarajaa, kuten
 30 edellä mainitussa vaatimuksessa (1) on määritelty, s.o.
 serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuutta (0,125 moolia/lit-
 ra) rikkihapon vesiliuoksessa. Edelleen suora viiva BC ku-
 viossa 2 on ordinaatan kanssa samansuuntainen suora viiva
 ja osoittaa siten etukäteen määrättyä arvoa, joka vastaa
 35 serium(4)-sulfaatin molaarisen pitoisuuden ylärajaa, kuten
 edellä esitetty vaatimus (3) määrittää, s.o. serium(4)-

sulfaatin kyllästyspitoisuutta (0,67 moolia/litra) rikkihapon vesiliuoksessa. Varjostetun alueen merkitys (s.o. ABC-varjostettu osa), minkä alueen nämä kolme viivaa määrittävät, s.o. käyrä AB ja suorat viivat AC ja BC, voidaan soveltaa samoin tapaukseen, jossa käytetään rikkihapon 10-%:sta vesiliuosta 50°C lämpötilassa kuviossa 3 ja tapaukseen, jossa käytetään rikkihapon 14-%:sta vesiliuosta 50°C lämpötilassa kuviossa 4. Edelleen tapauksessa, jossa elektrolyyttiseen kennoon syötettävän elektrolyytin lämpötila on 80°C, serium(3)-sulfaatin ja serium(4)-sulfaatin pitoisuudet ovat myös alueella, jonka määrittävät käyrä AB 80°C lämpötilassa ja suorat viivat AC ja BC 80°C lämpötilassa, tapauksessa, jossa käytetään rikkihapon 10-%:sta vesiliuosta 80°C lämpötilassa, kuten kuvion 3 alaosassa on esitetty.

Esillä olevan keksinnön elektrolyysin mukaan, kun serium(3)-sulfaatin ja serium(4)-sulfaatin pitoisuudet on säädetty esillä olevan keksinnön edellä esitettyjen vaatimusten mukaisiksi, s.o. säädetty ABC-varjostetulle osalle kuviossa 2, syötössä ennen johtamista elektrolyyttiseen kennoon 1 syöttöputken 7 kautta, kuten kuvion 5 vuokaaviossa on esitetty, elektrolyytin koostumus elektrolyyttisen kennon 1 poistossa, so. poistoputken 8 kautta ulosvirtaavan elektrolyytin koostumus, voi olla jokin valinnainen pitoisuus kuvion 2 ABC-varjostetun osan ulkopuolella, koska elektrolyytti voidaan pitää liuoksena niin kauan, kuin pitoisuus ei ylitä serium(4)-sulfaatin liukoisuutta. Täten esillä olevan keksinnön mukainen elektrolyysi on erikoisen edullinen, jos sitä käytetään tapauksessa, jossa erot serium(3)-sulfaatin ja serium(4)-sulfaatin pitoisuuksissa syötön ja poiston välillä ovat merkittäviä, esimerkiksi pyrittäessä parantamaan serium(3)-ionien muutosta serium(4)-ioneiksi (s.o. tapauksessa, jossa käytetään pientä virtausnopeutta tai sarjajärjestelyä). Esimerkiksi kuviossa 2, jos elektrolyyttiä, jonka koostumus on $m_1[\bar{\text{Ce}}_2(\text{SO}_4)_3=$

0,18 moolia/litra ja $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 0,3$ moolia/litra⁷ tai $m_2/\bar{\text{Ce}}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,225$ moolia/litra ja $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 0,42$ moolia/litra⁷ elektrolyyttisen kennon tulossa, syötetään elektrolyyttiseen kennoon, serium(3)-sulfaatin pitoisuus

5 asteittain alenee ja serium(4)-sulfaatin pitoisuus vähitellen kasvaa elektrolyysin edetessä. Käyttöviivoja, jotka esittävät pitoisuusmuutoksia näissä tapauksissa, esittävät suora viiva m_1l_1 ja suora viiva m_2l_2 (molemmat l_1 ja l_2 esittävät serium(4)-sulfaatin kyllästyspitoisuutta). Näistä

10 käyttöviivoista voidaan havaita, että esillä olevan keksinnön elektrolyysin mukaan, joka on esitetty A-puolella kuviossa 5, on mahdollista käyttää suurempia pitoisuusmuutoksia kuin tavanomaisessa menetelmässä ja siten ei pelkästään virtahyötysuhdetta voida parantaa esillä olevan keksinnön mukaisessa elektrolyysissä, vaan on myös mahdollista vähentää liuosmäärää, jota käytetään hapetuskelpoisen yhdisteen (s.o. orgaanisen yhdisteen) hapetusreaktiossa B-

15 puolella kuviossa 5, jolloin kuvion 5 mukainen prosessi voidaan kokonaisuudessaan suorittaa teollisesti edullisella tavalla.

Jos tarkoituksena on saada mahdollisimman suuri virtahyötysuhde, voidaan elektrolyytin koostumus elektrolyyttisen kennon poistossa ylläpitää esimerkiksi kohdassa n_1 kuviossa 2, jolloin serium(3)-sulfaatin pitoisuus on

25 0,1 moolia/litra tai suurempi. Toisaalta, jos käytetään pakokierrätysjärjestelmää, jolloin elektrolyyttiset kennot on sijoitettu rinnakkain keskenään elektrolyytin kierrätysmäärän, s.o. lineaarisen nopeuden suurentamiseksi, muutos elektrolyytin koostumuksessa elektrolyyttisen kennon tulon

30 ja poiston välillä minimoidaan ja tällöin on mahdollista suorittaa elektrolyysi suurella virtatiheydellä sekä suurella serium(3)-sulfaatin pitoisuudella säätämällä syöttökoostumukseksi $h_1/\bar{\text{Ce}}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,15$ moolia/litra ja $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 0,45$ moolia/litra⁷ ja poistokoostumukseksi $k_1/\bar{\text{Ce}}_2(\text{SO}_4)_3$

35 $= 0,125$ moolia/litra ja $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 0,50$ moolia/litra⁷, tai käyttämällä koostumusta $k_2/\bar{\text{Ce}}_2(\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 = 0,15$ moolia/litra ja $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 = 0,60$ moolia/litra⁷, jolloin oleellista

muutosta ei havaita elektrolyyttisen kennon syötön ja poiston välillä kuviossa 2. Tässä tapauksessa muutos elektrolyytin koostumuksessa elektrolyyttisen kennon syötön ja poiston välillä pidetään tasapainotilassa tasauksen avulla sen poistomäärän (putken 11 kautta), joka johdetaan reaktiojärjestelmään B-puolelle kuviossa 5 ja sen kierrätysmäärän välillä (putken 12 kautta), joka palautetaan elektrolyysijärjestelmään A-puolelle kuviossa 5 reaktiojärjestelmästä, kuten edellä kuvioon 5 viitaten on mainittu.

Kuten edellä on esitetty, jos otetaan huomioon kuvion 5 mukainen prosessi kokonaisuudessaan mukaanluettuna materiaalit, virtahyötysuhde ja energiahyötysuhde serium(3)-sulfaatin elektrolyysijärjestelmässä A-puolella kuviossa 5 sekä käyttöolosuhteet hapetuskelpoisen yhdisteen (esim. orgaanisen yhdisteen) hapetusreaktiojärjestelmässä serium(4)-sulfaatin kanssa B-puolella kuviossa 5, esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän suositeltava toteutus serium(3)-sulfaatin elektrolyysiä varten, jolloin saavutetaan selvä teollinen tehokkuuden kasvu tavanomaiseen menetelmään verrattuna, voidaan yhteenvedona esittää seuraavasti.

Elektrolyytin lämpötila:

30 - 80°C, edullisesti 40 - 80°C, edullisimmin 40 - 60°C.

Virtatiheys:

5 - 30 A/dm², edullisesti 10 - 20 A/dm².

Elektrolyytin koostumus elektrolyysikennon sisäänmenossa:

a) Rikkihapon väkevyys: noin 5-15 %, edullisesti noin 6-12 %, edullisimmin noin 6-10 %.

b) Serium(3)-sulfaatin pitoisuus: vähintään 0,08 moolia/litra, edullisesti vähintään 0,1 moolia/litra, edullisimmin vähintään 0,12 moolia/litra ja korkeintaan 0,30 moolia/litra, edullisesti korkeintaan 0,20 moolia/litra, edullisimmin korkeintaan 0,18 moolia/litra.

c) Serium(4)-sulfaatin pitoisuus: korkeintaan kyl-
lätyspitoisuus ja vähintään 0,28 moolia/litra, edullisem-
min vähintään 0,30 moolia/litra.

5 Elektrolyytin koostumus elektrolyyttisen kennon
poistossa:

a) Rikkihapon väkevyys: sama kuin kohdassa a)
edellä.

b) Serium(3)-sulfaatin pitoisuus: vähintään 0,06
moolia/litra, edullisesti vähintään 0,08 moolia/litra,
10 edullisimmin vähintään 0,1 moolia/litra.

c) Serium(4)-sulfaatin pitoisuus: korkeintaan kyl-
lätyspitoisuus, edullisesti korkeintaan 0,6 moolia/lit-
ra ja vähintään 0,35 moolia/litra.

15 Elektrolyysireaktioissa kuluu vettä. Siksi vettä
syötetään sopivaan kohtaan elektrolyysijärjestelmää, esi-
merkiksi kuvion 5 anolyytin valmistustankkiin 2.

20 Esillä olevaa keksintöä esitellään seuraavassa
edelleen yksityiskohtaisesti esimerkkeihin viitaten. Se-
lityksessä "%" tarkoittaa "paino-%", ellei toisin ole
mainittu.

Esimerkki 1

Puolijatkuva panostyyppinen elektrolyysi

1) Anolyytin valmistustankkiin pantiin 1,16 kg
serium(4)-sulfaattia, 0,98 kg serium(3)-sulfaattia ja
25 10,6 kg 8-%sta rikkihapon vesiliuosta anolyytin saamisek-
si, jonka kokonaistilavuus oli noin 10 litraa. Serium(4)-
sulfaatin ja serium(3)-sulfaatin pitoisuudet anolyytissä
olivat 0,349 moolia/litra ja 0,173 moolia/litra vastaavasti.
Toisaalta katolyyttitankkiin syötettiin 10 litraa 8 %sta
30 rikkihapon vesiliuosta katolytyksi.

Elektrolyyttisessä kennossa käytettiin anodina
verkkotyyppistä platinalla galvanoitua titaanilevyä, kato-
dina käytettiin metalliverkkotyyppistä ruostumatonta te-
rästä (SUS 316L) olevaa levyä ja diafragmana käytettiin
35 fluorattua hartsityypistä kationinvaihtomembraania. Tämän
elektrolyyttisen kennon anodille ja katodille syötettiin

anolyyttiä ja katolyyttiä anolyytin valmistustankista ja katolyyttitankista vastaavasti. Elektrolyysi suoritettiin 50°C lämpötilassa, 2,8 - 3,2 voltin jännitteellä virta-
tiheydellä 16,34 A/dm² ja elektrolyytin lineaarinen vir-
tausnopeus elektrolyyttisessä kennossa oli 0,4 m/s. Anolyytti ja katolyytti, jotka poistettiin elektrolyyttisestä
kennosta, palautettiin edellä mainittuun anolyytin valmistustankkiin ja katolyyttitankkiin vastaavasti ja palautettiin uudestaan elektrolyyttiseen kennoon. Täten se-
rium(3)-ionien pitoisuus anolyytin valmistustankissa ajanmittaan aleni ja serium(4)-sulfaatin pitoisuus vastaavasti kasvoi.

Noin kahden tunnin kuluttua serium(3)-sulfaatin pitoisuus anolyytissä anolyytin valmistustankissa saavutti arvon 0,120 moolia/litra ja elektrolyysi lopetettiin. Serium(4)-sulfaatin pitoisuus tällä hetkellä oli 0,455 moolia/litra. Virtahyötysuhde oli 98,5 %.

2) Sitten suoritettiin koe käyttäen edellä olevassa kohdassa (1) saatua elektrolyyttiä naftaleenin hapettamiseksi.

Lasilla vuorattuun reaktoriin, joka oli varustettu sekoittajalla ja erottimella, syötettiin elektrolyyttiä ja liuosta, joka oli valmistettu liuottamalla 340 g (2,66 moolia) naftaleenia 350 grammaa tert -butyylibentseeniä ja niiden annettiin reagoida 50°C lämpötilassa voimakkaasti sekoittaen. Kun serium(4)-sulfaatin pitoisuus vesipitoisessa kerroksessa saavutti arvon noin 0,35 moolia/litra (serium(3)-sulfaatin pitoisuus oli 0,17 moolia/litra) reaktio lopetettiin.

Reaktion jälkeen öljykerros ja vesipitoinen kerros erotettiin. Vesipitoiseen kerrokseen liuennut naftokinoni uutettiin kahdesti 3 litralla tert -butyylibentseeniä ja tällöin saatu uuteöljykerros (tert -butyylibentseenikerros) yhdistettiin edellä mainittuun reaktion jälkeen erotettuun öljykerrokseen. Yhdistetyille öljykerroksille suoritettiin

suurinopeuksinen nestekromatografinen käsittely, jolloin analysoitiin naftokinoni ja reagoimaton naftaleeni. Tuloksena naftokinonin ja talteenotetun naftaleenin määrät olivat 23,9 g ja 320 g vastaavasti. Täten naftokinonin saanto reagoineutta naftaleenia kohti oli 97 mooli-%.

Toisaalta serum(4)-sulfaatin pitoisuus vesipitoisessa kerroksessa oli 0,35 moolia/litra ja serum(3)-sulfaatin pitoisuus oli 0,171 moolia/litra. (3) Käyttäen naftokinonin uuttamisen jälkeen saatua vesipitoista kerrosta suoritettiin elektrolyysi ja hapetusreaktio samalla tavalla kuin kohdissa (1) ja (2) edellä, jolloin saatiin samantaiset tulokset.

Esimerkki 2

Käytettiin platina-iridium/titaani-elektrodia
Suoritettiin koe samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi, että anodina käytettiin platina-iridium-sintraattia titaanielektrodia.

Tällöin saadut tulokset olivat samat kuin esimerkissä 1 paitsi, että virtahyötysuhde 2,5 - 3,1 voltin jännitteellä oli 99,0 %.

Esimerkki 3

Käytettiin grafiittilevyelektrodia
Suoritettiin koe samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi, että ruostumatonta terästä (SUS 316L) olevan elektrodin asemasta käytettiin grafiittilevyelektrodia katodina.

Tällöin saadut tulokset olivat samat kuin esimerkissä 1 paitsi, että virtahyötysuhde 2,8 - 3,4 voltin jännitteellä oli 96 %.

Esimerkki 4

Diafragmana käytettiin neutraalia membraania.
Koe suoritettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 paitsi, että kationinvaihtomembraanin asemasta käytettiin fluorattua, hartsityyppistä, huokoista diafragmaa diafragmana.

Tällöin saadut tulokset olivat samat kuin esimerkiksi 1 paitsi, että virtahyötysuhde 2,73 - 3,13 voltin jännitteellä oli 96,0 %.

Esimerkki 5

5 Pakkokierrätystyyppinen jatkuva elektrolyysi

Jatkuvassa elektrolyysijärjestelmässä, kuten kierätysprosessin vuokaavion A-puolella on kuviossa 5 esitetty, suoritettiin serium(3)-sulfaatin elektrolyysi seuraavissa olosuhteissa. B-puoli kuviossa 5 esittää hapetuskelpoisen yhdisteen (esim. orgaanisen yhdisteen, kuten naftaleenin) hapetusreaktiojärjestelmää serium(4)-sulfaatin kanssa.

15 Käytettiin elektrolyyttistä kennoa 1, joka käsitti platinalla galvanoidun titaanilevyn anodina, ruostumattoman teräslevyn (SUS 316L) katodina, fluorattuna hartsi-tyyppiä olevan kationinvaihtomembraanin diafragmana ja erottimen.

20 Elektrolyyttiseen kennoon 1 anodipuolelle syötet-
tävän anolyytin serium(3)-sulfaatin pitoisuuden pitämiseksi tasolla noin 0,15 moolia/litra serium(3)-sulfaatti-serium(4)-sulfaatti-rikkihappo-vesiliuos (jota tämän jälkeen kutsutaan yksinkertaisesti "reaktioliuokseksi") erotettiin reaktion jälkeen reaktorissa 3 kuvion 5 mukaisen reaktiojärjestelmän B-puolella erottimen 4 avulla ja palautettiin putken 12 kautta anolyytin valmistustankkiin 2 ja anolyyttiä, jonka serium(3)-sulfaattipitoisuus pidettiin tasolla noin 0,15 moolia/litra, syötettiin valmistustankista 2 putkien 10 ja 7 kautta elektrolyyttisen kennon 1 anodipuolelle. Toisaalta elektrolyysin jälkeen elektrolyyttisestä kennosta 1 putken 8 kautta ulosvirtaavasta elektrolyytistä poistettiin elektrolyyttiä määrä, joka vastasi vesipitoisesta reaktioliuoksesta reaktiojärjestelmään palautettavaa määrää kuvion 5 B-puolelle putken 11 kautta ja syötettiin reaktiojärjestelmään (s.o. reaktoriin 3) ja loppuosa elektrolyytistä poiston jälkeen
35 (pääosa elektrolyytistä elektrolyysin jälkeen) palautet-

tiin edellä mainittuun valmistustankkiin 2 putken 9 kautta. Toisaalta syötettiin katolyyttitankista 15 rikkihapon 8-%:sta vesiliuosta katolyyttinä putken 16 kautta elektrolyyttisen kennon 1 katodipuolelle ja käytettiin elektrolyyssissä ja palautettiin sitten putken 17 kautta katolyyttitankkiin 15 kierrätystä varten.

Elektrolyysi suoritettiin 50°C olevassa elektrolyytin lämpötilassa virtatiheydellä 15 A/dm², noin 3 voltin jännitteellä ja 1 - 40 cm/s olevalla virtausnopeudella elektrolyyttisessä kennossa. Elektrolyytin, joka poistui virtaamalla elektrolyyssin jälkeen elektrolyyttisestä kennosta 1 putken 8 kautta virtausnopeudella 300 litraa tunnissa kuvion 5 A-puolelta, koostumuksessa serum(3)-sulfaatin pitoisuus oli 0,15 moolia/litra, serum(4)-sulfaatin pitoisuus oli 0,488 moolia/litra ja rikkihapon väkevyys oli noin 8,5 %. (Muutokset serum(3)-sulfaatin ja serum(4)-sulfaatin määrissä yhden läpikulun aikana elektrolyyttisen kennon 1 lävitse olivat noin $-6,25 \times 10^{-6}$ moolia/litra ja noin $1,25 \times 10^{-5}$ moolia/litra vastaavasti). Osa tästä elektrolyytistä s.o. 10 litraa tunnissa, poistettiin jatkuvasti putken 11 kautta ja syötettiin reaktoriin 3 kuvion 5 mukaisen reaktiojärjestelmän B-puolelle, kuten edellä on mainittu. Reaktoriin 3 syötettiin hapetuskelpoista yhdistettä (esim. orgaanista yhdistettä, kuten naftaleenia) syöttömateriaalina syöttöputken 5 kautta ja sille suoritettiin hapetusreaktio. Hapetusreaktion jälkeen erotettiin reaktiotuote erottimen 4 avulla, poistettiin putken 6 kautta ja syötettiin tuoteprosessiin. Vesipitoinen reaktioliuos, joka erotettiin reaktiotuotteesta erottimessa 4 (koostumus: 0,194 moolia/litra serum(3)-sulfaattia, 0,400 moolia/litra serum(4)-sulfaattia ja 10 % rikkihappoa) palautettiin putken 12 kautta valmistustankkiin 2.

Toisaalta pääosa elektrolyyttisestä kennosta poistettua elektrolyyttiä palautettiin putken 9 kautta valmistustankkiin 2, yhdistettiin putken 12 kautta palautettuun vesipitoiseen reaktioliuokseen ja palautettiin elektrolyyttiseen kennoon putkien 10 ja 7 kautta.

Virtahyötysuhde oli tuolloin 98 %.

1. Menetelmä serium(3)-sulfaatin elektrolysoimiseksi serium(3)-sulfaatin elektrolyyttisessä hapetuksessa
5 serium(4)-sulfaatiksi rikkihapon vesiliuoksessa, t u n -
n e t t u siitä, että serium(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyyttiseen kennoon syötettävässä elektrolyytissä pidetään, serium(4)-sulfaatin läsnäollessa, tasolla, joka on vähintään serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus rikki-
10 hapon vesiliuoksessa (poisluettuna serium(4)-sulfaatti) elektrolyysin rikkihapon alkuväkevyydellä ja elektrolyysilämpötilassa ja korkeintaan serium(3)-sulfaatin kyllästyspitoisuus serium(4)-sulfaatin läsnäollessa rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysin rikkihapon alkuväkevyydellä
15 ja elektrolyysilämpötilassa ja serium(4)-sulfaatin pitoisuus elektrolyytissä pidetään tasolla, joka on korkeintaan serium(4)-sulfaatin kyllästyspitoisuus rikkihapon vesiliuoksessa elektrolyysin rikkihapon alkuväkevyydellä ja elektrolyysilämpötilassa.

20 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkihapon pitoisuus elektrolyytissä on noin 5-15 paino-%.

25 3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytin serium(3)-sulfaatin pitoisuus elektrolyyttisen kennon poiston kohdalla on vähintään 0,08 mol/l.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyysilämpötila on 30-80°C.

Patentkrav:

1. Förfarande för elektrolys av cerium(III)-sulfat vid elektrolytisk oxidation av cerium(III)-sulfat till cerium(IV)-sulfat i en vattenhaltig svavelsyralösning, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrationen av cerium(III)-sulfat i den elektrolyt, som matas till den elektrolytiska cellen, upprätthålls genom närvaro av cerium(IV)-sulfat på en nivå som åtminstone uppgår till den mättade koncentrationen av cerium(III)-sulfat i svavelsyralösningen (exkluderande cerium(IV)-sulfat) vid den initiella svavelsyrakoncentrationen och vid den rådande elektrolystemperaturen, och högst uppgår till den mättade koncentrationen av cerium(III)-sulfat i närvaro av cerium(IV)-sulfat i svavelsyralösningen vid den initiella svavelsyrakoncentrationen och den rådande elektrolystemperaturen, och att koncentrationen av cerium(IV)-sulfat i elektrolyten upprätthålls på en nivå som högst uppgår till den mättade koncentrationen av cerium(IV)-sulfat i svavelsyralösningen vid den initiella svavelsyrakoncentrationen och vid den rådande elektrolystemperaturen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrationen av svavelsyra i elektrolyten är ca. 5 - 15 vikt-%.

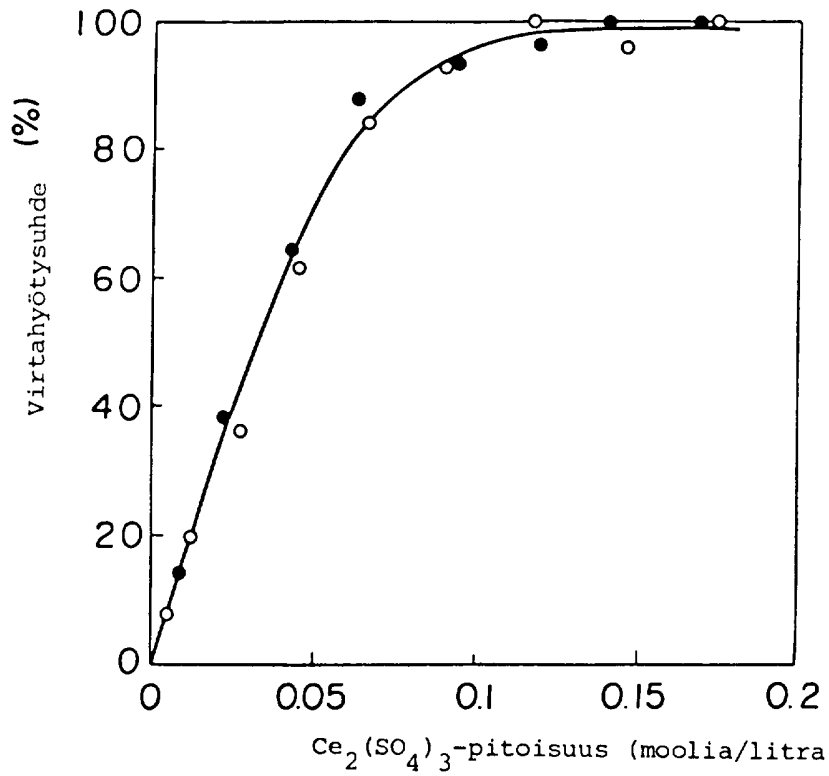
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrationen av cerium(III)-sulfat i elektrolyten vid utloppet från den elektrolytiska cellen är åtminstone 0,08 mol/l.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektrolystemperaturen är 30 - 80°C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

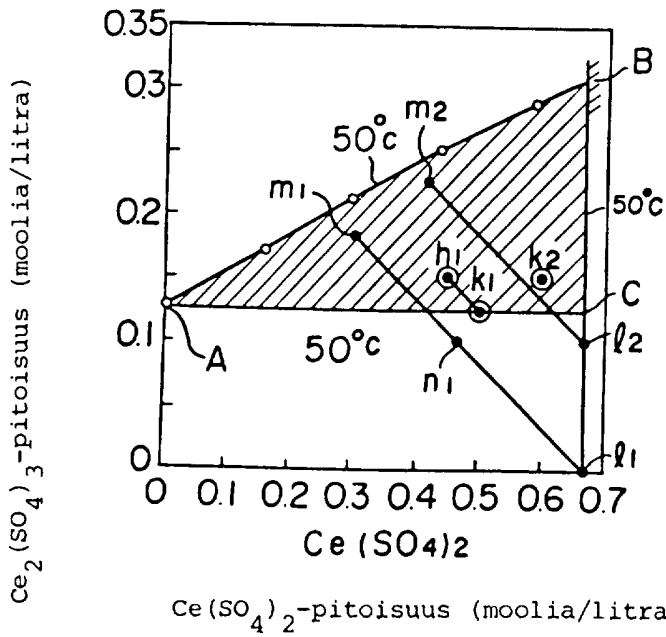
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 209 991 (C 01 f 17/00). USA(US) 4 312 721 (C 25 B 3/02).

KUVA 1



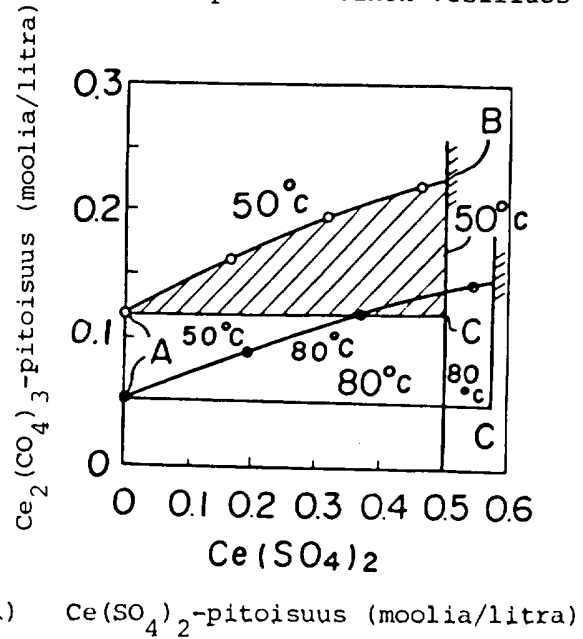
KUVA 2

Rikkihapon 6-%:inen vesiliuos



KUVA 3

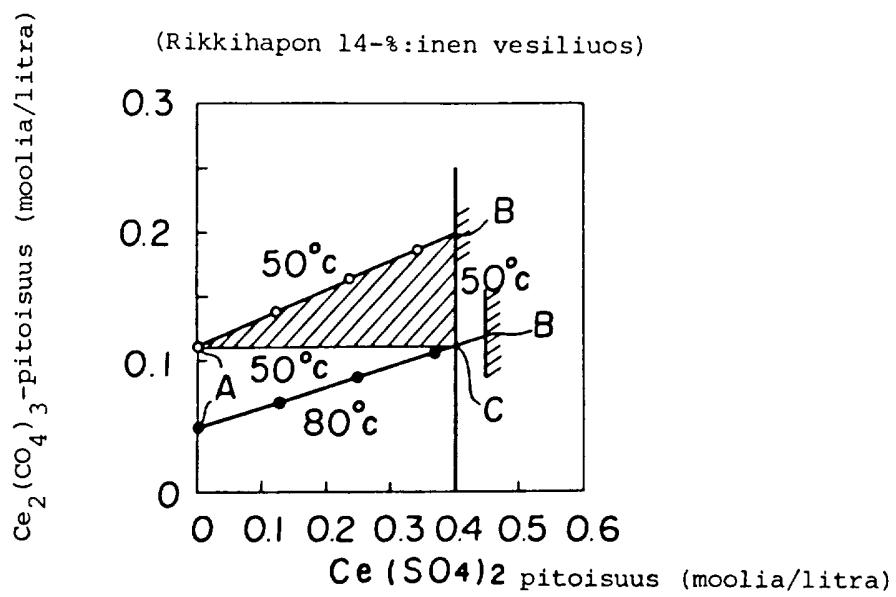
Rikkihapon 10-%:inen vesiliuos



75193

KUVA 4

(Rikkihapon 14-%:inen vesiliuos)



KUVA 5

