



NORGE

[NO]

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134140

(51) Int. Cl.² B 01 J 8/00

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr. 4085/71

(22) Inngitt 04.11.71

(23) Løpedag 04.11.71

(41) Alment tilgjengelig fra 09.05.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.05.76

(30) Prioritet begjært 06.11.70, USA, nr. 87503

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte og apparatur for gjennomføring av redoks-reaksjoner.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE MEAD CORPORATION,
Talbott Tower,
Dayton, Ohio 45402,
USA.

(72) Oppfinner GLEN CHARLES SMITH, Chillicothe, Ohio,
FREDERICK WILLIAM SANDERS, Chillicothe, Ohio,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 124294 (12d-1/04)
Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 3256/70 (12e)
Britisk patent nr. 702907, 1183356
BRD patent nr. 877744 (12g-11/82)



Patentskrift nr. 134140

Int. Cl.² B 01 J 8/00

THE MEAD CORPORATION

Rettelse

På side 4 linje 14 og 15 står «polyklor-p-xylen» og «polydiklortrifluoretylen», det skal være: «polyklor-p-xylylen» og polydiklordifluoretylen».

På side 14 linje 6 står «polydiklortrifluoretylen», det skal være: «polydiklordifluoretylen».

På side 51 linje 7 og 29 står «polyklor-p-xylen» og «polydiklortrifluoretylen», det skal være: «polyklor-p-xylylen» og «polydiklordifluoretylen».

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte og apparatur for å øke produksjonshastigheten ved spontane reduksjons-oksydasjonsreaksjoner, der reaktantene er til stede i form av to ublandede fluide faser. Spesielt angår foreliggende oppfinnelse direkte den type katalyse og elektrokatalyse hvor en elektronledende fast overflate, dvs. en katalysator, frembringes på grenseflaten mellom reaktantene, hvilken overflate utgjør stedet for den kjemiske reaksjon, og hvor den faste overflate, dvs. katalysatoren, på grenseflaten mellom reaktantene er elektronledende for å oppnå optimal ytelse.

På katalyseområdet, er det kjent at spesielle fint oppdelte stoffer øker reaksjonshastigheten. For eksempel er fint oppdelt nikkel og kobolt nyttet som katalysatorer ved hydrogenisering av vegetabiliske oljer. For eksempel beskriver U.S. patent nr. 1.083.930 at det er oppnådd forbedrede resultater ved bruk av tynne folier og flak som lettere forblir dispergert enn fine pulvere gjør. I dette og andre eksempler bobles hydrogengass gjennom den vegetabiliske olje, slik at både katalysatorpartikler eller flak og uoppløste hydrogenbobler vanligvis bringes i kontakt med oljen over hele overflaten. Tilsynelatende inntreffer hovedreaksjonen mellom hydrogengass som er oppløst i oljen som kommer i kontakt med katalysatoren, hvor sistnevnte helt er fuktet av olje.

U.S. patent nr. 2.365.729 beskriver oksydasjonen av en vandig sur oppløsning av jern(II)sulfat til jern(III)sulfat hvor granulært aktivert karbon, antagelig inneholdende absorbert oksygen eller luft benyttes som katalysator. Karbonet suspenderes i væsken mens oksydasjonsmidlet bobles gjennom denne, eller det benyttes en aktivert karbondiffusør for å danne oksydasjonsmiddel-

2
134140

bobler som strømmer gjennom væsken, eller væsken og oksydasjonsmidlet føres samtidig gjennom et tårn eller kolonne som er pakket med aktivert karbon. Karbonet er i disse tilfelle fuktet på i det vesentlige hele overflaten av den vandige oppløsning, og er i det vesentlige helt omgitt av massen av den reduserende væske.

U.S. patent nr. 1.146.363 beskriver bruken av karbon i granulær form som et katalytisk eller rensende middel, hvor karbonet befinner seg i en kolonne eller perkulator hvori væsken strømmer gjennom et lag av granulært karbon. Karbonet blir neddyppet i eller oversvømmet av væsken.

Canadisk patent nr. 814.882 og det referansematerial som er nevnt der, beskriver en adsorpsjonsprosess til fremstilling av polysulfidkokevæske hvor hydrogensulfidgass adsorberes på aktivert karbon i nærvær av luft eller oksygen, slik at hydrogensulfid oksyderes til elementært svovel som avsettes på karbonet. Når karbonet er mettet med svovel, vaskes svovelet ut ved hjelp av en alkalisk oppløsning. De beste resultater sies å oppnås ved å mette hydrogensulfidet med vanddamp før kontakten med karbonet og ved å fjerne det dannede svovel ved alkalisk utvasking for å etterlate en alkalisk rest til nøytralisering av den svovelsyre som dannes under reaksjonen. Reaktantene i oksydasjonstrinnet i denne fremgangsmåte er begge gasser, og reaksjonen sies å skride frem ved en i og for seg kjent rekkefølge, dvs. først adsorpsjon og deretter oksydasjon, noe som gir fast svovel som etterhvert blokkerer den adsorptive karbonoverflate.

U.S. patent nr. 3.249.522 beskriver bruken av hydrogensulfidgass som brennstoff i en elektrokjemisk brennstoffcelle, hvor produktene er svovel, sulfider, polysulfider og den dannede elektriske strøm. Brennstoffcellen selv omfatter en anode og en katode atskilt av et ionebyttingsmembran, hvor anoden er karbon katalysert med platina og katoden er karbon katalysert med nikkel. Hydrogensulfid mates til anoderommet og oksygenet tilføres til katoderommet, og elektrolytten er alkalisk. Prosessen omfatter oksydering av hydrogensulfid ved anoden og reduksjon av oksygen ved katoden. Som ved elektrokjemiske prosesser generelt, karakteriseres cellen ved at den har elektroder og elektriske forbindelser for å lede den elektriske strøm utenfor cellen. Oksydasjonsreaksjonen inntreffer ved en elektrode, reduksjonsreaksjonen

ved den andre elektrode, og de kjemiske oksydasjons- og reduksjonsmidler forhindres fra å møtes inne i cellen ved hjelp av midtmembranet. Reaksjonene som inntreffer ved hver elektrode omfatter et kjemisk stoff og elektroner, og akselereres katalytisk på grunn av sammensetningen av elektrodene, noe som øker den elektriske strøm som produseres.

U.S. patent nr. 3.409.520 beskriver et elektrokjemisk system til fjerning av hydrogensulfidgass fra en naturgassblanding, et system som er av elektrolytisk art. Elektrolysecellene omfatter et anoderom separert fra katoden ved hjelp av en diffusjonsbarriere. Med en sur elektrolytt er det anodiske oksydasjonsprodukt svovel, mens hydrogengass dannes ved katoden. Hvis elektrolytten er basisk, er det anodiske oksydasjonsprodukt polysulfid, mens hydrogengass dannes ved katoden. Dette system krever anvendelse av strøm fra en ytre kilde.

Den katalytiske oksydasjon av hydrogensulfid i en alkalisk oppløsning slik at det dannes svovel er beskrevet i U.S. patent nr. 3.471.254. Katalysatoren er et ftalocyanin kompleks som er oppløselig i vandig sulfid og uoppløselig i sulfidfrie vandige oppløsninger, og katalysatoren gjenvinnes som en koagulerert masse og føres tilbake igjen.

U.S. patent nr. 2.135.879 beskriver luftoksydasjonen av kalsiumhydrosulfid, dvs. reaksjonsproduktet av kalk eller kalsiumhydroxyd og hydrogensulfid, ved bruk av en nikkelsulfidkatalysator som fremstiller polysulfid, tiosulfat og sulfat i et forhold på 74:73:17. For å øke mengden polysulfid, blandes 0,1% til 1,0% hydrogensulfidgass med luftoksydasjonsmidlet slik at det fremkommer et overskudd av hydrogensulfid i oksydasjonstrinnet.

U.S. patent nr. 3.470.061 beskriver dannelsen av polysulfid ved bruk av uoppløselig manganoksydforbindelser som tjener som oksydasjonsmidlet og som regenereres etter bruk ved oppvarming i luft for å heve manganoksydasjonsmidlet til nest høyere oksydasjonstrinn. Dette sistnevnte patent diskuterer også de manglene ved fremgangsmåtene beskrevet i U.S. patent nr. 3.216.887, se ovenfor, så vel som fremgangsmåtene som er beskrevet i U.S. patent nr. 3.210.235 og U.S. patent nr. 2.944.928.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte

for gjennomføring av termodynamiske, spontane redoks-reaksjoner hvor den ene av reduksjonsmidlet henholdsvis oksydasjonsmidlet foreligger som væskefase, f.eks. i form av en vandig oppløsning, og den andre foreligger som en væske- eller gassformig fase, hvilket reduksjonsmiddel henholdsvis oksydasjonsmiddel ikke er oppløselig i den flytende fase hvori den andre reaksjonsdeltager foreligger, hvorved reaksjonen gjennomføres i nærvær av katalysatorer som foreligger i fast form og som er kjemisk inert overfor reaksjonsdeltagere og reaksjonsprodukter, og fremgangsmåten karakteriseres ved at man som katalysatorer anvender slik som har en del av sine overflater dekket med et hydrofobt materiale valgt blant polystyren, polytetrafluoretylen, polyetylen, silikoner, klortrifluoretylen, forpolymeriserte silikonoljer, silikonfett, polyklor-p-xylen, parafin, paratoluensulfonamid, polydiklortrifluoretylen og oktadecylamid, slik at en fullstendig fukting av katalysatoren av den (de) som flytende fase(r) foreliggende reaksjonsdeltager(e) forhindres, hvorved katalysatoren under reaksjonen bringes i kontakt med begge reaktanter ved deres grenseflater og at katalysatoren, som i og for seg kjent, er valgt blant karbon, aktivert karbon, platinabehandlet asbest, og nikkel, karbon og aktivert karbon inneholdende inneslutninger valgt blant nikkel, jern, kobolt, sølv, platina, palladium, manganksyder, mangansulfider, jernoksyder, nikkeloksyd, nikkel-sulfid, koboltsulfid og blandinger derav.

Videre angår oppfinnelsen en katalytisk apparatur for utførelse av den fremgangsmåte som er angitt ovenfor.

I henhold til foreliggende oppfinnelse kan det således frembringes forskjellige oksydasjons- og reduksjonsprodukter ved hjelp av en reduksjons-oksydasjonsprosess utført i nærvær av et fast elektronledende stoff. Oksydasjonsmidlet er et fluid slik som oksygen, luft eller en blanding av oksygen med andre gasser, en vandig oppløsning av et oksydasjonsmiddel slik som et permanganat, eller organisk stoff slik som nitrobenzen, mens reduksjonsmidlet er et andre fluid, ikke-blandbart med oksydasjonsmidlet, og som danner en grenseflate med oksydasjonsmidlet, for eksempel en vandig oppløsning av en organisk væske, eller en gass slik som hydrogengass. Det elektronledende stoff som er relativt inert kjemisk sett med henblikk både på

oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet, er antatt å virke som elektronleder fra reduserende molekyler eller ioner i kontakt til oksyderende molekyler eller ioner i kontakt, og således å fremskynde overføringen av elektroner som er involvert i reaksjonen. Til forskjell fra elektrokjemiske systemer, for eksempel elektrolyser eller brennstoffceller hvor anoden og katoden er atskilt ved barrierer eller membraner og hvori oksydasjon inntreffer ved en elektrode og reduksjon ved den annen, omfatter systemet i henhold til foreliggende oppfinnelse oksydasjons- og reduksjonsreaksjoner som skjer ved siden av hverandre på det elektronledende materiale, som ikke krever bruk av membraner eller barrierer.

Frengangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse øker hastigheten for produktdannelse og påvirker den relative hastighet for produktdannelse hvor flere produkter dannes ved oksydasjon eller reduksjon. Et typisk eksempel på det sistnevnte system er oksydasjonen av en vandig sulfidoppløsning ved dannelse enten av svovel eller tiosulfatprodukter.

I henhold til foreliggende oppfinnelse bringes således oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet samtidig i kontakt med det elektronledende materiale og i kontakt med hverandre, mens kontakten mellom oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet holdes minimal bortsett fra på de steder hvor begge er i kontakt med det elektronledende stoff. I slike systemer i henhold til foreliggende oppfinnelse danner oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet en grenseflate, mens det elektronledende stoff er anbragt i grenseflaten og samtidig holdt i kontakt både med reduksjonsmidlet og oksydasjonsmidlet.

Et viktig trekk ved foreliggende oppfinnelse er å forhindre at det elektronledende faste stoff er i kontakt kun med en av reaktantene, dvs. enten med reduksjonsmidlet eller med oksydasjonsmidlet. Slik det er brukt i beskrivelsen i foreliggende oppfinnelse, betyr uttrykket "oversvømt" at det elektronledende materiale er i eksklusiv kontakt med enten oksydasjonsmidlet eller reduksjonsmidlet. Hvis det elektronledende materiale i henhold til foreliggende oppfinnelse oversvømmes, oppnås det ikke noen økning i produktannelseshastigheten.

Betraktninger om katalyse og elektrokjemi kan til en viss grad være anvendelig på de nye oppdagelser i henhold til

134140

foreliggende oppfinnelse. Hvis for eksempel det elektronledende materiale i henhold til foreliggende oppfinnelse betraktes som en elektrode, selv om ingen forbindelseskabler er festet til denne for tilførsel eller fjerning av elektrisk strøm, inntreder både oksydasjon og reduksjon på den samme "elektrode", dvs. en gjenstand virker som både anode og katode og både oksydasjons- og reduksjonsproduktene dannes ved den samme "elektrode" gjenstand. Mens en slik gjenstand kan karakteriseres som en "blandet potensial elektrode", er kinetikken i systemet i henhold til foreliggende oppfinnelse ikke tilstrekkelig definert eller forstått til å gi en fullstendig forklaring av reaksjonsmekanismen. På samme måte, med henblikk på det ledende stoffs faste natur, ser det ut til å være til stede elementer for heterogen katalyse da virkningen av det foreliggende system er å øke hastighetene for produktdannelse vesentlig over de som er mulig ved fravær av det faste elektronledende stoff. Karakteriseringen ved et uttrykk slik som heterogen katalyse, frembringer likeledes ingen total forklaring eller forståelse for reaksjonsmekanismen.

Likegyldig hvorvidt forklaringen på reaksjonsmekanismen er basert på katalyse, elektrokjemi eller en kombinasjon av dette, gir oppnådde data følgende generelle regler som kan anvendes med henblikk på foreliggende oppfinnelse:

(a) Reduksjons-oksydasjonsreaksjonen må være termodynamisk spontan i den mening at forandringen i den frie energi er negativ;

(b) Oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet må være i stand til å danne en grenseflate eller en grense;

(c) Oversvømming av det elektronledende stoff må unngås; og

(d) Både oksydasjonsmiddel og reduksjonsmiddel bør være i kontakt med hverandre og det elektronledende stoff.

I de tilfelle hvor spesielle av alternativt mulige produkter foretrukket skal dannes, er i tillegg følgende regler anvendelige;

(e) Sammenblanding av oksydasjonsmiddel og reduksjonsmiddel utenfor det sted eller region av det elektronledende stoff bør unngås; og

(f) Reaksjon mellom reduksjonsmidlet og oksydasjonsmidlet annet enn ved "reduksjons-oksydasjonsreaksjonsonen", slik

som definert nedenfor, bør minimaliseres eller helst elimineres.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter et prinsipielt nytt konsept og en ny måte for gjennomføring av fremstilling av kjemiske stoffer ved hjelp av en reduksjons-oksydasjonsreaksjon. Denne nye gjennomføring omfatter regulert kontakt av et fluid oksydasjonsmiddel og et fluid reduksjonsmiddel hvori kontakten primært skjer ved en grenseflate på et sted på et elektronledende fast stoff, hvor den sistnevnte begrensede kontakt er et vesentlig element ved systemet. Denne regulerte kontakt står i motsetning til sammenblanding av reaktantene slik som gassbobler i en væske, for eksempel ved en diffusør, og reaksjonen utføres på kontaktstedet mellom oksydasjonsmiddel, reduksjonsmiddel og elektronledende fast stoff. For enkelhets skyld er følgende uttrykk innført for å identifisere fremgangsmåten og dennes vesentlige elementer:

"Katalysatoren" betyr det elektronledende faste stoff som danner stedet for grenseflatekontakten mellom reduksjonsmidlet og oksydasjonsmidlet som samtidig bør kontaktes av disse slik at den ønskede reaksjon fremkommer.

"Reduksjon" er den netto forandring som skjer ved det kjemiske stoff (oksydasjonsmiddel) som virker som elektronakseptor.

"Oksydasjon" er den netto forandring som skjer ved et kjemisk stoff (reduksjonsmiddel) som virker som elektron-donator.

"Reduksjons-oksydasjonsreaksjonssone" er stedet for samtidig kontakt mellom oksydasjonsmiddel, reduksjonsmiddel og katalysator hvor størstedelen av reaksjonsproduktene dannes.

Fordi reaksjonssonen omfatter en gass, en væske og katalysatoren, eller to væsker og katalysatoren, må dette være i kontakt med gassen og være fuktet av væsken, men ikke oversvømt av noen av dem, eller i kontakt med begge væsker og ikke oversvømmet av noen av dem. Fuktet, slik det her er brukt, betyr at kontaktvinkelen mellom katalysatoren og den ene væske er lav, dvs. mindre enn omkring 90° , og tilnærmet null. Hvis kontaktvinkelen er høy, for eksempel større enn omkring 90° og tilnærmet 180° , vil den ene væske ha en tendens til å trekke seg vekk fra overflaten av katalysatoren, og overflaten av kata-

134140

lysatoren er effektivt i det vesentlige kun i kontakt med gassen, eller den annen væske, dvs. oversvømmet av gassen eller den annen væske. På den annen side, hvis overflaten av katalysatoren lett fuktes av den ene væsken, dvs. med en kontaktvinkel som nærmer seg null mellom katalysatoroverflaten og den ene væske, vil denne væske ha en tendens til å dekke overflaten av katalysatoren, og overflaten av katalysatoren er effektivt i det vesentlige i kontakt kun med den ene væske, dvs. oversvømt av den ene væske. En fremgangsmåte for å forhindre oversvømming av den ene eller den andre av væskene er å behandle katalysatoren for å gjøre dette delvis "fuktighetsavstøtende". Dette vil si til katalysatoren å tilsette en mindre andel av et inert stoff som ikke fuktes av den ene eller andre av væskereaktantene, dvs. at kontaktvinkelen mellom dette inerte additiv og den ene eller den andre væske er større enn omkring 90° .

Den fysiske utførelse av systemet i henhold til foreliggende oppfinnelse kan være en hvilken som helst av flere forskjellige former. For eksempel kan oversvømming av katalysatoren forhindres ved å gjøre det elektronledende stoff delvis fuktighetsavstøtende, i hvilket tilfelle det kan benyttes forskjellige fremgangsmåter, for eksempel flytende sjikt ("floating bed"), vertikale arrangementer, kolonner eller tårn. Når katalysatoren er gjort delvis fuktighetsavstøtende, er det flytende sjikt foretrukket på grunn av konstruksjonens enkelhet, noe som vil beskrives nedenfor.

Fig. 1 er en skjematisk illustrasjon av en reaktor i henhold til foreliggende oppfinnelse;

Fig. 2 er en skjematisk illustrasjon av en reaktor i henhold til foreliggende oppfinnelse, hvori det er to produkt-frembringende soner;

Fig. 3 er en forenklet illustrasjon av en reaktor i henhold til foreliggende oppfinnelse, hvori delvis fuktighetsavstøtende fast partikkelformig stoff flyter på overflaten av reduksjonsmidlet;

Fig. 4 er en skjematisk illustrasjon av en kontinuerlig reaktor i henhold til foreliggende oppfinnelse hvori katalysatoren holdes til grenseflaten mellom oksydasjonsmiddel og reduksjonsmiddel;

Fig. 5 er en diagrammatisk illustrasjon av en annen

form for kontinuerlig reaktor i henhold til foreliggende oppfinnelse hvori det benyttes flere kar, og hvori katalysatoren flyter på reduksjonsmidlets overflate;

Fig. 6 er et tverrsnitt langs linjen 6-6 i fig. 5;

Fig. 7 er et tverrsnitt av et kolonnetårn i henhold til foreliggende oppfinnelse;

Fig. 8 er en diagrammatisk illustrasjon av en lukket tårnreaktor i henhold til foreliggende oppfinnelse med deler fjernet for å vise de indre bestanddeler av denne;

Fig. 9 er et forstørret fragmentsnitt langs linjen 9-9 i fig. 8; og

Fig. 10 er et forstørret fragmentsnitt langs linjen 10-10 i fig. 8.

Den hastighetsøkende evne som oppnås ved foreliggende oppfinnelse er demonstrert ved følgende representative eksempler på reduksjons-oksydasjonsreaksjoner som er utført etter prinsippene i henhold til foreliggende oppfinnelse:

(a) Oksydasjon av ammonium, kalium, natrium og strontium-sulfider ved hjelp av luft til de tilsvarende polysulfider eller tiosulfater;

(b) Oksydasjon av natriumtiosulfat ved hjelp av luft til natriumsulfat;

(c) Oksydasjon av jern(II)sulfat eller jern(II)-ammoniumsulfat ved hjelp av luft til jern(III)sulfat;

(d) Oksydasjon av hydrogensulfid oppløst i alkaliske salter ved hjelp av luft;

(e) Oksydasjon av natrium eller kaliumjodid til jod ved hjelp av luft;

(f) Oksydasjon av hydrokinon til kinhydron ved hjelp av luft;

(g) Oksydasjon av fenol ved hjelp av luft;

(h) Oksydasjon av natriumstannitt til natriumstannat ved hjelp av luft;

(i) Oksydasjon av benzidin til benzidin-blått ved hjelp av luft;

(j) Oksydasjon av leukoindigo til indigoblått ved hjelp av luft;

(k) Oksydasjon av ravsyrealdehyd ved hjelp av

luft;

(l) Reduksjon av sølvnitrat til sølv ved hjelp av hydrogengass;

(m) Reduksjon av cer(IV)sulfat til cer(III)sulfat ved hjelp av hydrogengass;

(n) Oksydasjon av benzaldehyd til benzosyre ved hjelp av luft;

(o) Oksydasjon av anilin ved hjelp av luft;

(p) Reduksjon av kaliumpermanganat ved hjelp av hydrogen;

(q) Reduksjon av klor ved hjelp av vann; og

(r) Reduksjon av nitrobenzen ved hjelp av vandig natriumsulfid.

Oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet kan være organiske eller uorganiske stoffer i form av gasser, væsker eller flytende oppløsninger. Oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet karakteriseres også ved at de danner en grenseflate eller en grense når de to bringes i kontakt med hverandre, for eksempel gass-væske; væske-gass; og væske-væske systemer.

Det elektronledende stoff, dvs. katalysatoren som anvendes i henhold til foreliggende oppfinnelse, er et fast stoff som i det vesentlige er inert med henblikk på oksydasjonsmidlet, reduksjonsmidlet og produktene i den betydning at det ikke angripes kjemisk av disse eller reagerer med disse. Et stoff med et høyt forhold mellom overflateareal og vekt er foretrukket på grunn av at det gir større grenseflatekontakt. Den spesifikke motstand i stoffet bør være slik at den tillater overføring av elektronene som er involvert i reaksjonen. Stoffer med en spesifikk motstand på mindre enn omkring 10^5 ohm-centimeter kan brukes selv om de foretrukne stoffer har en spesifikk motstand på 10^3 ohm-centimeter eller mindre.

I tillegg er katalysatoren strukturert for å fremme samtidig kontakt med både oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet og kan foreligge i forskjellige fysiske former for å gjennomføre dette formål. I det tilfelle hvor katalysatoren foreligger i partikkelform, er partiklene strukturert for å frembringe et stort overflateareal, for eksempel individuelle partikler av ikke-porøse fast stoffer med stort overflateareal, eller de

kan være strukturert slik at de danner større partikler som er porøse. Hvis katalysatoren er en plate eller en fast enhetlig gjenstand, slik som for eksempel når partiklene bindes sammen, er gjenstanden strukturert slik at det opprettholdes porøsitet og stort overflateareal. Det vil i henhold til dette være tydelig at det kan benyttes forskjellige former for katalysator, og det kan benyttes forskjellige konfigurasjoner. Katalysatoren kan være båret av en plate, eller være formet til et rør eller en plate. Katalysatoren kan være stasjonært eller bevegelig, for eksempel et roterende rør. Hvordan formen enn er bør katalysatoren i tillegg til de kvaliteter som allerede er nevnt, være strukturert slik at det oppnås et relativt høyt overflateareal og slik at en samtidig kontakt med reaktantene fremmes.

For å starte og å regulere reaksjonen i henhold til foreliggende oppfinnelse, bringes reduksjonsmidlet og oksydasjonsmidlet i kontakt med hverandre og med katalysatoren og holdes i en slik forbindelse at oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet er i kontakt med hverandre i det vesentlige kun i det samme område hvor de samtidig er i kontakt med katalysatoren. Et viktig aspekt ved foreliggende oppfinnelse er å forhindre at katalysatoren oversvømmes av enten reduksjonsmidlet eller oksydasjonsmidlet. Hvis katalysatoren oversvømmes av flytende reaktanter, vil den flytende film betraktelig senke diffusjonshastigheten for den andre reaktant til overflaten av katalysatoren. Hvis katalysatoren er oversvømmet av gassformig reaktant, forhindres den flytende reaktant fra å nå frem til overflaten av katalysatoren på den måte som er ment ved foreliggende oppfinnelse. Ved drift i ikke-oversvømmet tilstand, slik som beskrevet ovenfor, økes hastigheten for produktdannelse, og der det er flere alternative oksydasjons- eller reduksjonsprodukter, kan de relative produktannelseshastigheter forandres.

Et viktig trekk ved foreliggende oppfinnelse er å forsikre at oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet kommer i kontakt med hverandre primært på katalysatoren.

I det tilfelle det benyttes porøse stoffer som katalysator, vil det være tydelig at hverken oksydasjonsmidlet eller reduksjonsmidlet bør tvinges gjennom porene i katalysatoren på den måte at en porøs gjenstand brukes som en diffusør

for å danne små bobler av den ene reaktant som er i sammenblandingskontakt med den andre reaktant.

Typisk for de elektronledende stoffer som kan benyttes som katalysator er karbon, aktivert karbon, platinisert asbest, nikkel, eller karbon eller aktivert karbon som inneholder inneslutninger slik som nikkel, jern, kobolt, sølv, platina, palladium, manganoksyd (for eksempel mangandioxyd), mangansulfider, jernoksyder eller hydratiserte oksyder, nikkeloksyd, nikkelsulfid og koboltsulfid eller blandinger av disse. Av de ovenfor nevnte stoffer ser karbon og aktivert karbon ut til å gi optimal ytelse på grunn av det relativt store forhold mellom overflateareal og vekt som kan oppnås, og på grunn av enkelheten med hvilken inneslutninger av metaller og forbindelser av metaller kan føres inn i stoffet, så vel som den grad til hvilken karbon kan finoppdeles. Videre er det et lett oppnåelig stoff som kan oppnås i et vidt spektrum av partikkelstørrelser og overflatearealer. Karboner fra forskjellige kilder resulterer ofte i forskjellige reaksjonshastigheter. Disse variasjoner bestemmes lett ved enkle fremgangsmåter. Typisk for de karboner som kan brukes i henhold til foreliggende oppfinnelse er kjørør eller andre former for osot eller karboner fremstillet ved i og for seg kjente måter fra forskjellige kilder som for eksempel tre, maiskolber, bønner, nøtteskall, pressede sukkerrør, lignin, kull, tjærer, petroleumrester, ben, torv og andre karbonholdige stoffer.

Partikkelstørrelsen kan variere fra 9 millimikron til relativt store størrelser, for eksempel 2,5 centimeter eller mer, og vanligvis tilsettes karbonet som en blanding av forskjellige partikkelstørrelser.

Overflatearealene av de karbonholdige stoffer kan variere fra 3 kvadratmeter pr. gram til ut over 950 kvadratmeter pr. gram, bestemt ved gassabsorpsjon ved bruk av "BET"-metoden.

Karbonet kan arrangeres på forskjellige fysiske måter for eksempel på et porøst nikkelsubstrat med pulverformig platina der pulverformig karbon med fuktighetsavstøtende middel, er alt anbragt på en side av nikkelsubstratet slik som beskrevet i "Fuel Cells", Prentice Hall, 1969, sidene 402-403; en porøs karbonplate eller et rør, behandlet for å forhindre oversvømming,

eller en masse av delvis fuktighetsavstøtende karbongranulat eller pulver som flyter på overflaten av reduksjonsmidlet; eller et sjikt av katalysator-materialene med en dybde større enn kapillarstigningen av den flytende reaktant, båret slik at det er i kontakt med overflaten av den flytende reaktant.

Karbon kan gjøres delvis fuktighetsavstøtende som følger:

Polytetrafluoretylen (PTFE) i form av en emulsjon blandes sammen med partikkelformig karbon i en mengde på mellom 0,1% og 100%, beregnet på karbon fast stoffer. Blandingen oppvarmes for å fjerne bæreren og dispersjonsmidlet for PTFE. Andre fremgangsmåter omfatter behandling av partikkelformig karbon i en mengde på 1 gram lineært polyetylen pr. 10 gram karbon. Polyetylenet oppløses i en mengde av 1 gram polyetylen pr. 100 gram varmt toluen og heller over karbonet. Etter behandling oppvarmes karbonet til omkring 105°C for å fordampe toluen. Partiklene er ikke enhetlig fuktighetsavstøtende, men de fleste er tilstrekkelig fuktighetsavstøtende til å flyte fra noen timer til noen dager.

Ved bruk av den fremgangsmåte som er beskrevet ovenfor, kan partikkelformig karbon også gjøres delvis fuktighetsavstøtende mot vandige reaktanter ved hjelp av polystyren, fluor-karbonharpikser, polyetylenemulsjoner, silikoner eller andre hydrofobe stoffer, ved hjelp av enhver egnet fremgangsmåte som unngår total innkapsling av hydrofobe stoffer som er ugjennomtrengelige for reaktantene eller de dannede produkter. Andre stoffer som kan brukes er klortrifluoretylen, forpolymeriserte silikonoljer og høyvakuum silikonfett for eksempel.

En annen fremgangsmåte omfatter sublimering av et klorert paraxylylendimer i et vakuumkammer, og avsetning av dampen på stoffer slik som partikkelformig karbon og porøs sintret nikkel, slik at det dannes et polyklor-p-xylylen, kjent som "parylen".

I de tilfelle hvor det benyttes stoffer slik som fint oppdelt platina i en asbestbærer, skjer behandlingen ved å benytte en 1% oppløsning av polyetylen i toluen, fukting av asbestbæreren med oppløsning, avhelling av overskytende væske og deretter tørking i ovn for å fordampe toluen.

I et annet eksempel benyttes parafinvoks i en mengde som varierer fra 1/2 til 2 gram pr. 10 gram partikkelformig karbon. Parafinet oppløses i et oppløsningsmiddel slik som heksan eller toluen, karbonet tilføres blandingen, oppvarmes og oppløsningsmidlet fordampes deretter. Cetylalkohol kan og benyttes og anvendes på samme måte. Paratoluensulfonamid, polydiklortrifluor-etylen og oktadecylamin kan også brukes og påføres ved blanding med karbonet og oppvarming av blandingen slik at behandlingsstoffene adherer til karbonet.

Det partikkelformige karbon kan bindes ved hjelp av en karboksylert styren-butandienlateks benyttet i en mengde på 5 gram av en 25% fast stoff dispersjon pr. 10 gram karbon. Det resulterende materiale er et ark som kan benyttes på grenseflaten mellom et oksydasjonsmiddel og et reduksjonsmiddel. I et annet eksempel oppløses polyetylen i toluen, polyetylenet benyttes i en mengde av 5 gram pr. 10 gram granulært karbon og toluenet fjernes ved flotasjon av blandingen på kokende vann. Resultatet var et bundet produkt som var tilstrekkelig porøst til å tillate gjennomgang av oksydasjonsmidlet og tilstrekkelig fuktighetsavstøtende til å flyte.

I henhold til foreliggende oppfinnelse kan apparaturen for å gjennomføre redoks-reaksjonene foreligge i forskjellige former som er noe avhengig av den type katalysator som benyttes. Hvis katalysatoren er fuktighetsavstøtende nok til å tillate noe fukting og allikevel tillate flyting, en foretrukket form i henhold til foreliggende oppfinnelse, kan det benyttes forskjellige konstruksjoner slik det vil være tydelig for fagmannen. Hvis en katalysator ikke er fuktighetsavstøtende nok, er den foretrukne form et sjiktsystem hvori katalysatoren anbringes ved grenseflaten mellom oksydasjonsmiddel og reduksjonsmiddel slik at det strekker seg utover kapillarstigningen for grenseflaten. Den fuktighetsavstøtende katalysator kan være mere ønskelig på grunn av de forskjellige konstruksjoner som kan benyttes og som gir den prinsipielle forbindelse som bør opprettes mellom oksydasjonsmiddel, reduksjonsmiddel og katalysator.

Med henvisning til fig. 1, som viser en reaktorform i henhold til foreliggende oppfinnelse, er en beholder 10 av polypropylen, rustfritt stål eller lignende utstyrt med strøm-

ningsinnretninger 12 og 14 for tilføring av en første fluid reaktant og for å fjerne reaktanten og reaksjonsproduktene. Anbragt inne i beholderen slik at den utgjør en vegg av denne er en katalysator 15 i form av et porøst legeme. Beholderen 10 er også utstyrt med andre strømningsinnretninger 16 og 17 for tilførsel av en andre fluid reaktant og for å fjerne ikke-brukt reaktant.

Ved drift tilføres reaktantene gjennom inntakene 12 og 16 slik at de oppretter en grenseflate inne i porene av katalysatoren 15 som således danner reduksjons-oksydasjonsreaksjonssonen. Den ene reaktant som innføres gjennom inntaket 12 kan være flytende reduksjonsmiddel som føres fra et reservoar (ikke vist) gjennom rommet 19 ved hjelp av en pumpe (ikke vist) og deretter tilbake til det samme eller et annet reservoar. Oksydasjonsmidlet kan være en væske eller en gass som tilføres rommet 20, i tilfelle gass kan denne være under lett trykk. Katalysatoren kan være i form av en porøs plate, gjort fuktighetsavstøtende for å forhindre oversvømming.

Eksempel 1

Det ble konstruert en liten enhet i henhold til fig. 1 og den ovenfor gitte beskrivelse, hvori katalysatoren var et porøst nikkelsubstrat hvorpå det var avsatt platinasort, porøst pulverformig karbon hvor en del av overflaten var belagt med et hydrofobt materiale, slik at det hele dannet en porøs plate med et areal på $49,0 \text{ cm}^2$ i kontakt med en reduserende væske. Denne reduserende væske som sirkulerte gjennom rommet 19 var en to molar oppløsning av natriumsulfid, og oksydasjonsmidlet var gassformig oksygen som ble tilført rommet 20 fra en trykksylinder, en vannkolonne som ble benyttet til å opprettholde et trykk på 40,64 cm vannsøyle for oksygenet i rommet 20. Natriumsulfid-oppløsningen ble sirkulert fra et lite reservoar gjennom rommet 19, og tilbake til det samme reservoar. Etter 65 driftstimer viste analyser av sirkulasjonsoppløsningen at oksydasjon var inntrådt slik at det var fremstilt 72,7 gram svovel, men intet tiosulfat, i henhold til ligningen $\text{Na}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{S} + 2\text{NaOH}$. Denne svovelproduksjon tilsvarer et oksygenforbruk i en mengde på 115,13 gram oksygen pr. time pr. m^2 katalysatoroverflate.

134140

Eksempel 2

Eksempel 1 ble gjentatt med den forskjell at katalysatoren var en porøs fuktighetsavstøtende karbonplate, med en tykkelse på omkring 6,35 mm. I dette sistnevnte tilfelle viste analyser av sirkulasjonsoppløsningen etter 23 timers driftstid at det var inntrådt oksydasjon slik at det var fremstilt 26,6 gram svovel i henhold til ligningen $\text{Na}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + 2\text{NaOH}$, og også 28,2 gram natriumtiosulfat i henhold til ligningen $2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$. Disse produkter tilsvarer et oksygenforbruk i en mengde av 194,76 gram oksygen pr. time pr. m^2 katalysatoroverflate.

For sammenligningens skyld bør man merke seg at oksyngengass som føres over overflaten av en natriumsulfidoppløsning i fravær av katalysatoren reagerer meget mindre hurtig enn i disse to eksempler. I tillegg produserer den oksydasjon som inntreffer i dette sammenligningstilfelle tiosulfat og enda høyere oksyderte produkter slik som sulfitt eller sulfat. Katalysatorapparatet i dette eksempel i henhold til fig. 1 har resultert i en økning av oksydasjonshastigheten, mens det foretrukket ble dannet det laveste oksydasjonsprodukt, nemlig svovel. Også katalysatoren i eksempel 2 forårsaket en oksydasjonshastighet på 1,7 ganger den for katalysatoren i eksempel 1, av ukjente grunner, men det er antatt at dette har forbindelse enten med permeabiliteten overfor oksygen eller diffusiviteten overfor oppløsningen eller begge deler.

Som det vil være tydelig, kan apparaturen som er vist i fig. 1 ha katalysatoren 15 anbragt horisontalt over rommet 19 ved å dreie hele apparaturen 90° . I denne form benyttes rommet helst som et rom for væske, slik at nivået for væsken holdes slik at væsken kommer i kontakt med katalysatoren, men ikke helt omgir hele legemet 15. Det andre fluid er også i kontakt med katalysatoren 15 og kommer i kontakt med væsken i rommet 19 slik at det dannes en grenseflate i porene i katalysatoren som i dette tilfelle utgjør reaksjonssonen. I disse stillinger vil lite, hvis noe, fluid trenge helt gjennom katalysatoren slik at det dannes bobler i den flytende reaktant, og derved sikre at redoksreaksjonen utføres prinsipielt på steder på katalysatoren. Anbragt på denne måte behøver det ikke være nødvendig å benytte et trykksystem for fluidet i rommet 20.

I den form som er vist i fig. 2, hvor de samme referansetall er benyttet hvor dette er mulig, er en variant illustrert, hvori to separate katalysatorlegemer 15 og 15a dannes slik at de danner vegger i beholderen 10. Rommet 19 mottar en av de fluide reaktanter som tilføres gjennom inntaket 12, reaksjonsproduktet fjernes gjennom uttaksrøret 14. Den andre fluide reaktant tilføres gjennom inntakene 16 og 16a og ikke-reagert stoff og produkt kan trekkes av gjennom uttakene 17 og 17a.

Eksempel 3

En liten enhet ble konstruert i henhold til fig. 2, hvori det var to katalysatorlegemer, hvert med et areal på $49,0 \text{ cm}^2$, og begge besto av porøse plater laget av porøst nikkel-substrat hvorpå det var avsatt platinasort, porøst pulverformig karbon og fuktighetsavstøtende middel. Reduksjonsvæsken som sirkulerte gjennom rommet 19 var en to molar oppløsning av natriumsulfid, og oksydasjonsmidlet var gassformig oksygen som ble tilført rommene 20 og 20a fra en trykksylinder, en $40,64 \text{ cm}$ vannkolonne som ble benyttet til å opprettholde trykk i oksygenet i rommene. Natriumsulfidoppløsningen ble sirkulert fra et lite reservoar gjennom rommet 19, og tilbake til det samme reservoar. Etter 4 driftstimer viste analyse av sirkulasjonsvæsken at det var fremstilt $26,6 \text{ gram}$ svovel, men intet tiosulfat. Denne svovelproduksjon tilsvarer et oksygenforbruk på $344,32 \text{ gram}$ oksygen pr. time pr. m^2 katalysatoroverflate.

Et enkelt arrangement for å gjennomføre foreliggende oppfinnelse på satsbasis, og for å bedømme katalysatoren, er vist i fig. 3, hvor en beholder 25 inneholder flytende reaksjonsmiddel 26. Katalysatoren 29 foreligger i form av partikler som flyter på overflaten av og er båret oppe av den flytende reaktant, og som samtidig er i kontakt med den andre reaktant som kan være en væske eller en gass.

Dette relativt enkle arrangement som er vist i fig. 3 kan benyttes til å bestemme effektiviteten av forskjellige katalysatorsystemer, ved å foreta forberedende bestemmelse av anvendeligheten, og som kan benyttes i væske-væske eller gass-væske systemer. Det spesielle arrangement i fig. 3 kan benyttes med en katalysator som er båret på grenseflaten, og en egnet effektiv metode å gjennomføre dette på er å gjøre katalysatoren fuktighets-

134140

avstøtende, slik som for eksempel fuktighetsavstøtende partikkelformig karbon. På denne måte oppnås det et flytende sjikt hvori katalysatoren opprettholdes på grenseflaten som dannes mellom de to reaktanter.

Eksempel 4Oksydasjon av natriumsulfid ved hjelp av luft.

Et 250 ml begerglass med en diameter på 63,5 cm ble benyttet som beholder for en satsreaksjon. I dette var anbragt 175 ml to molar natriumsulfidoppløsning, og på overflaten av oppløsningen var utspredd delvis fuktighetsavstøtende karbonpartikler som var fjernet fra overflaten av en brennstoffcelle-elektrode. Aktiviteten var tydelig ved at det dannet seg et sjikt med gul farve som spredde seg ut gjennom hele oppløsningen, og det ble dannet varme på overflaten. Natriumsulfidoppløsningen er reduksjonsmiddel i dette tilfelle, og oksygenet i luften er oksydasjonsmidlet. Etter 1,25 timer ble oppløsningen analysert. Forsøket ble gjentatt to ganger med analyser etter fire timer henholdsvis etter 72 timer. De samme forsøk ble gjentatt nok en gang, men med den forskjell at det flytende karbon var et aktivert karbon som var behandlet med polyetylen på den måte som er beskrevet tidligere. I motsetning til de brilliant färvade oppløsninger under det flytende karbon, forble natriumsulfidoppløsningene som ble eksponert til luft under identiske betingelser uten det flytende karbon farveløse overfor øyet, og med neglisjerbare mengder oksydasjonsprodukter ved analyse. Alle de numeriske resultater av disse forsøk er oppført i den følgende tabell:

Tid i timer	Gram dannet svovel	Gram dannet natrium-tiosulfat	Oksygenforbruk ved fremstilling av disse svovelprodukter i gram/time/m ² eksponert overflate
Karbon fra brennstoffcelle-elektrode			
1-1/4	1,96	intet	24,3
4	3,69	intet	14,3
72	5,37	6,04	3,77
Aktivert karbon, behandlet med polyetylen			
5	0,98	intet	3,01
24	3,88	intet	2,47

Eksempel 5

Oksydasjon av hydrogensulfid, absorbert i alkaliske salter, ved hjelp av luft.

Hydrogensulfidgass ble boblet gjennom en vandig oppløsning som inneholdt 20% trikaliumfosfat, K_3PO_4 . Den resulterende oppløsning ble oppdelt i andeler på 90 gram hver, anbragt i 250 ml begerglass som var av omtrentlig samme dimensjoner, heretter kalt "tilpasset". På en andel ble det anbragt 2 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% PTFE (beregnet på karbonvekten), mens en annen del var uten karbon. Den ovenfor gitte fremgangsmåte ble gjentatt bortsett fra at oppløsningen av trikaliumfosfat på 20% ble erstattet med en vandig oppløsning som inneholdt 40% trikaliumfosfat. Begerglassene som inneholdt andelene av oppløsningen ble eksponert til den omgivende atmosfære i målte tidsrom, etter hvilke like deler ble trukket av og analysert på sulfidsvovel og svovel med valens null, det sistnevnte tydeligvis i oppløsning som kaliumpolysulfid. Resultatene er anført i den følgende tabell, i hvilken de analytiske sammensetninger som ble funnet er utstrykt i gram pr. liter som svovel:

Eksponerings- tid til luft timer	20% K_3PO_4			
	Intet karbon		Karbon med 2% PTFE	
	Sulfid	Svovel	Sulfid	Svovel
0	2,8	Intet	2,8	Intet
3,33	2,4	Intet	0,8	1,5
27	1,7	Intet	0,4	1,1

Eksponerings- tid til luft timer	40% K_3PO_4			
	Intet karbon		Karbon med 2% PTFE	
	Sulfid	Svovel	Sulfid	Svovel
0	5,1	Intet	5,1	Intet
4,33	4,5	Intet	1,6	2,4
28	3,0	Intet	0,7	2,8

Nærværet av det flytende karbon i de ovenfor angitte forsøk har klart øket hastigheten for forsvinningen av svovel i form av sulfid og øket hastigheten for opptreden av svovel med valens null, sammenlignet med de oksydasjonshastigheter som ble funnet uten karbonet under ellers identiske betingelser.

Eksempel 6Oksydasjon av natriumtiosulfat ved hjelp av luft.

Natriumtiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, i en mengde på 100 gram ble oppløst i vann slik at det ga 1000 gram oppløsning, og 60 gram natriumbikarbonat ble tilsatt og oppløst som en alkalisk buffer for å forhindre utfelling av fritt svovel. Andeler av oppløsningen på 200 ml hver, dvs. 215 gram, ble anbragt i tilpassede 250 ml begerglass. På overflaten av den ene del ble det anbragt 2 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% PTFE. Like store prøver ble trukket av fra hvert begerglass etter tidsavstemte intervaller, og analysert ved hjelp av standard fremgangsmåter på gjenværende tiosulfat og på sulfat. Sammensetningene er uttrykt i gram pr. liter av den angitte formel. De oppnådde resultater er angitt i den følgende tabell:

Ekspone- rings- tid til luft timer	Intet karbon		Karbon aktivert med 2% PTFE	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	SO_4^{--}	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	SO_4^{--}
0	68,3	0,7	68,3	0,7
48	67,0	0,6	63,4	1,8
120	64,5	-	52,5	-

Nærværet av flytende fuktighetsavstøtende karbon har klart øket hastigheten for forsvinning av natriumtiosulfat. Kun en del av oksydasjonsproduktet var natriumsulfat, fordi det funne sulfat var mindre enn ekvivalent til det tapte tiosulfat. Natriumsulfitt som var antatt å være ett av oksydasjonsproduktene, vil ikke kunne påvises i analysen på sulfat og det ble ikke foretatt noen analyse på sulfitt.

Eksempel 7Oksydasjon av jern(II)sulfat til jern(III)sulfat ved hjelp av luft.

Jern(II)oppløsninger ble fremstilt med en konsentrasjon på omkring 3 gram pr. liter jern(II), til hvilke det ble tilsatt 32 ml 10% vandig svovelsyre pr. liter. En oppløsning ble fremstilt ved å oppløse jern(II)ammoniumsulfat, en annen ved å oppløse jern(II)sulfat. Andeler på 200 gram hver av jern(II)ammoniumsulfatoppløsningen og andeler på 150 gram hver av jern(II)sulfatoppløsningen ble anbragt i tilpassede 400 ml begerglass. På en andel av hver type oppløsning ble det anbragt aktivert karbon,

behandlet med 2% polyetylen, i en mengde akkurat tilstrekkelig til å dekke overflaten. På en annen andel av hver type oppløsning ble det anbragt en lignende mengde karbon skrapet av fra en brennstoffcelle-elektrode. En andel av hver type oppløsning ble latt være som den var, uten karbon. De seks begerglass som inneholdt andelene ble eksponert til omgivelsesluft, og like store prøver ble trukket av fra hver etter tidsavstemte intervaller. Prøvene ble analysert på jern(II) ved standard fremgangsmåte ved bruk av kaliumpermanganat-titrering. Resultatene er oppført i den følgende tabell, hvori verdiene er gram pr. liter jern(II):

Eksponerings- tid til luft timer	Jern(II)ammoniumsulfat			Jern(II)sulfat		
	Intet karbon	Karbon med 2% PE	Brenn- stoff- celle- karbon	Intet karbon	Karbon med 2% PE	Brenn- stoff- celle- karbon
0,5	2,8	2,8	2,7	3,0	3,0	3,0
5	2,6	2,6	2,5	2,8	2,7	2,6
24	2,7	2,5	2,3	2,8	2,7	2,4
29	2,7	2,5	2,3	2,9	2,6	2,3
48	2,8	2,5	2,1	3,0	2,6	2,1
53	2,8	2,4	2,1	3,1	2,6	2,0
72	3,0	2,4	2,4	3,3	2,5	1,9
77	3,0	2,4	1,9	3,4	2,6	1,9
144	3,6	2,1	1,4	4,8	2,5	1,5

Disse resultater kan forklares ved å bemerke at ukompensert fordampning av vann skjedde fra alle andelene av oppløsningen, noe som forårsaket en økning i konsentrasjonen, mens oksydasjonen forårsaket en reduksjon i konsentrasjonen av jern(II) ved å danne jern(III). I de tilfelle hvor andelene ikke hadde karbon, var nettoforandringen en økning i konsentrasjonen på grunn av meget lav oksydasjon, og fordampning, mens det i tilfelle med de andeler som hadde flytende karbon, var nettoforandringen en reduksjon i konsentrasjonen på grunn av en hurtigere oksydasjon av jern(II) til jern(III).

134140

Eksempel 8Oksydasjon av natriumstannitt til natriumstannat ved hjelp av luft.

En grunnoppløsning ble fremstilt ved å oppløse omtrent 0,075 gram formelvekt av tinn(II)klorid i to molar natriumhydroxyd slik at det utgjorde en liter oppløsning (omkring 9 gram tinn pr. liter). Andeler av denne oppløsning på 50 gram hver ble anbragt i tilpassede 150 ml begerglass. På overflaten av en andel ble anbragt 0,5 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% polyetylen. På overflaten av en annen andel var anbragt 0,2 gram karbon som var skrappt fra overflaten av en brennstoffcelle-elektrode. Overflaten av en tredje andel ble latt være, dvs. uten flytende karbon. Etter 3,2 timers henstand under eksponering til luft, ble prøver trukket av fra hver andel og analysert på tinn(II), ved hjelp av en standard fremgangsmåte ved bruk av kaliumpermanganat-titrering. Konsentrasjonen av de funne tinn(II), i gram pr. liter, var som følger, og må sammenlignes med en opprinnelig verdi på 8,9:

Intet karbon	Karbon med 2% polyetylen	Karbon fra brennstoff- celle-elektrode
6,4	2,1	0,7

De ovenfor angitte tall kan også sammenlignes med resultater som ble oppnådd ved å boble luft i en mengde på 600 cm³ pr. minutt gjennom 60 ml av en lignende grunnoppløsning av natriumstannitt i et vertikalt glassrør med en diameter på 2,5 cm:

Tidsrom i timer:	0	1	2,5	3,5	4,5	5,5
Tinn(II), gram/liter:	9,1	8,6	5,7	4,5	3,1	1,6

Man vil se at forsvinningen av tinn(II) skjedde hurtigere ved disse brusende betingelser enn under den rolige karbonfrie overflate, men de rolige flytende karbonkatalysatorer forårsaket forsvinning av tinn(II) ennu hurtigere. Reaksjonsproduktet er antatt å være tinn(IV) som under de alkaliske betingelser i dette eksempel vil foreligge i form av natriumstannat.

Eksempel 9Oksydasjon av natriumjodid til jod ved hjelp av luft.

En oppløsning av to molar vandig natriumjodid ble

fremstilt. Andeler av denne oppløsning på 20 gram hver ble anbragt i tilpassede 50 ml begerglass. På overflaten av en andel ble anbragt 1,5 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% polyetylen. Overflaten av en annen andel ble latt være, dvs. uten flytende karbon. Etter et kort tidsrom, antok oppløsningen under karbonet en dyp brun farge. En benzenekstrakt av denne oppløsning var purpur. En dråpe av den brune vandige oppløsning forårsaket en blå flekk på jodstivelsespapir, og en annen dråpe i en oppløsning av amylose utviklet også en blå farge. Andelen som var eksponert på samme måte, men uten flytende katalysator utviklet en lett gul farge. Disse fakta indikerer at luftoksydasjonen til frigjøring av jod skjedd med begge prøver, men mange ganger mere hurtig i oppløsningen under det flytende karbon.

Eksempel 10

Oksydasjon av hydrokinon ved hjelp av luft.

Vandig fosforsyre med en pH på 4,0 ble benyttet som oppløsningsmiddel for å oppløse 50 gram hydrokinon slik at det utgjorde en 1 liters oppløsning. Andeler av denne oppløsning på 200 gram hver ble anbragt i to tilpassede 250 ml begerglass og et 1000 ml begerglass. På overflaten av en av andelene i et 250 ml begerglass ble det anbragt 2 gram aktivert trekull som var behandlet med 2% PTFE. Like mengder ble trukket av fra hver andel etter henstand i 48 timer, og gjenværende hydrokinon ble analysert ved hjelp av en standard fremgangsmåte med titrering med kaliumdikromat til et potensiometrisk slutt punkt. Av de opprinnelige 10 gram hydrokinon i hvert begerglass var det tilbake følgende:

	Intet karbon		Aktivert karbon med 2% PTFE
	250 ml begerglass	1000 ml begerglass	250 ml begerglass
Overflateareal, cm ²	32	81	32
Hydrokinon, gram	9,5	9,5	8,6

Det største areal eksponert overflate er tydeligvis uten merkbar virkning, mens nærvær av det fuktighetsavstøtende flytende karbon akselererer den oksydative fjerning av hydrokinon.

Den ovenfor benyttede fremgangsmåte ble gjentatt med unntak av at oppløsningen inneholdt 11,5 gram hydrokinon og 1 gram

natriumsulfitt oppløst i vandig natriumhydroxyd med en pH på 9,5, slik at det utgjorde en liten oppløsning; katalysatoren besto av det samme aktiverte karbon, men var behandlet med 20% PTFE; og like store prøver ble trukket av med flere timers intervaller. Av de opprinnelige 2,3 gram hydrokinon i hvert begerglass var det tilbake følgende:

Eksponerings- tid til luft timer	Intet karbon		Aktivert karbon med 20% PTFE
	250 ml begerglass	1000 ml begerglass	250 ml begerglass
20	2,0	2,1	1,9
44	2,0	1,8	1,7
68	1,8	1,7	1,5
92	1,7	1,6	1,4
116	-	-	1,1

Oksydasjonsproduktet er antatt å være kinhydron som er grønt. Da en av de oksyderte oppløsninger ovenfor ble fordampet til tørr tilstand, ble det i resten av hvite krystaller funnet grønne krystaller.

I det ovenfor gitte eksempel ser det større overflateareal som ble eksponert i det største begerglasset ut til å øke oksydasjonshastigheten, men nærværet av flytende karbon på oppløsningen i et mindre begerglass har en større virkning enn det økede areal.

Eksempel 11

Oksydasjon av fenol ved hjelp av luft.

Det ble laget en oppløsning av 1 gram 2,6-dimetyl-fenol i 20 ml en normal natriumhydroxyd. Halvparten av den resulterende oppløsning ble anbragt i hvert av to tilpassede 50 ml begerglass. På overflaten av en del ble det anbragt 0,5 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% PTFE. Oppløsningene i begerglassene sto først i tre timer ved 85°C, deretter over natt ved romtemperatur. Oppløsningen under det flytende karbon viste først gulning, deretter mørknet den og ble brun i løpet av mindre enn en time, mens oppløsningen uten karbon forble gul i resten av forsøksperioden. Begge oppløsninger, etter henstand slik som ovenfor nevnt, ble nøytralisert med hydroklorsyre, ekstrahert

med etyleter og eterekstraktene fordampet i urglass ved romtemperatur. De første rester var en gul olje fra ikke-karbonandelen og en gummiaktig brun pasta fra andelen med flytende karbon. Etter ytterligere fem dager hadde den gule olje fordampet, kun etterlatende små spor av brun fast rest. Den gummiaktige brune pasta ble til et klart, skjørt, rødaktig-brunt fast stoff.

Den ovenfor nevnte fremgangsmåte ble gjentatt, bortsett fra at utgangsstoffet var 2,6-diisopropylfenol. Fordampning av eterekstraktene etterlot en masse av gule krystaller fra andelen uten karbon, og en rødaktig-brun krystallmasse fra delen med flytende karbon. Etter en ytterligere periode på flere dager på et varmt sted, hadde de gule krystaller sublimert, etterlatende et spor av brunt, mens de rødaktige-brune krystaller forble til stede.

De endelige brune rester utviklet ikke farve med krystallfiolett lakton, det siste et følsomt reagens for fenoler. Tydeligvis hadde det flytende karbon akselerert en oksydativ polymerisering som omfattet fenolgruppene, muligens ved danning av polyfenoxyetere.

Eksempel 12

Oksydasjon av benzidin ved hjelp av luft.

Benzidinhydroklorid ble oppløst i vann slik at det utgjorde en oppløsning på omkring 5 vektprosent. Andeler av denne oppløsning på 20 gram hver ble anbragt i tilpassede 50 ml begerglass. På overflaten av en av delene ble det anbragt aktivert karbon som var behandlet med 2% polyetylen. På overflaten av en annen andel ble det anbragt aktivert karbon som var gjort fuktighetsavstøtende med 2% PTFE. På overflaten av en tredje andel ble det anbragt omkring 0,2 gram karbon som var skrapet av fra overflaten av en brennstoffcelle-elektrode. Andre andeler ble latt være, uten karbon. Etter en time kunne man skimte blå farve i oppløsningen under karbonet som stammet fra brennstoffcelle-elektroden, men ikke i noen av de andre andeler. Etter omkring to timer kunne blå farve lett skimtes i alle oppløsningene under flytende karbon, men fremdeles ikke i andelene uten karbon på overflaten. Etter som tiden gikk ble den blå farve i oppløsningene under de forskjellige flytende karboner lett intensivert,

134140

hvoretter de igjen ble blekere etter hvert som det blå produkt ble oksydert selv. Ikke på noe tidspunkt var det mulig å skimte blå farve i de eksponerte oppløsningene uten flytende karbon. Virkningen av oksydasjonsmidler for å fremstille en blå farve med benzidiner er vel kjent i analytisk kjemi, og det vesentlige farvefrembringende oksydasjonsprodukt er sagt å være p-kinonimid, som kombineres med uforandret benzidin slik at den farvede komponent fremkommer.

Eksempel 13

Oksydasjon av anilin ved hjelp av luft.

Anilinhydroklorid ble oppløst i vann slik at det utgjorde en oppløsning på omkring 3 vektprosent, beregnet som anilin. Andeler av denne oppløsning på 10 gram hver ble anbragt i tilpassede 50 ml begerglass. På overflaten av hver andel ble det anbragt aktivert karbon som var behandlet med 2% polyetylen. Overflaten av en annen andel ble latt være, uten karbon. Andelene ble eksponert til omgivende luft over natt, hvoretter det ble observert at begge andeler av oppløsningen var blitt brune, mens det i tillegg hadde samlet seg grønne krystaller på bunnen av det begerglass som inneholdt oppløsningen på hvilken det var anbragt flytende karbon.

Oksydasjonen av anilin til fremstilling av farvede forbindelser er vel kjent i farvestoffkjemien, selv om de nøyaktige strukturer av de farvede produkter kan være tvilsomme. Blant de farvede produkter som fremstilles ved oksydasjon av anilin er de grønne substanser som er kjent som fiolett protoemeraldin og blått emeraldin.

Disse resultater er antatt å være en positiv indikasjon på en akselerert oksydasjon av anilin forårsaket av nærværet av katalysatoren, i tillegg til den ordinære brunfarving av anilin som inntreffer hurtig ved kontakt med luft.

Eksempel 14

Oksydasjon av leukoindigo til indigoblått ved hjelp av luft.

En oppløsning ble fremstilt ved å oppløse 0,2 gram indigokarmin (et sulfonert indigo, farveindeks 1180) og 1 gram natriumkarbonat i 500 gram vann, og denne oppløsning ble titrert med natriumhydrosulfitt ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) til den blå farve forsvant.

Andeler av denne oppløsning på 150 gram hver ble anbragt i tilpassede 250 ml begerglass. På en andel ble det anbragt 5 gram polyetylen perler. På en annen andel ble det anbragt 5 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% PTFE. På en tredje andel ble det anbragt 5 gram aktivert karbon som var behandlet med 10% PTFE. Etter få minutter viste oppløsningen under karbon som var gjort fuktighetsavstøtende med 2% PTFE blåfarvede strømningslinjer som fra toppen strakte seg nesten til bunnen av begerglasset, mens samtidig oppløsningen under karbonet som var gjort fuktighetsavstøtende med 10% PTFE viste færre strømningslinjer av blå farve fra toppen som ikke nådde ned til bunnen, og oppløsningen under polyetylen perlene viste kun en tynn blå film på grenseflaten. Etter omkring 30 minutter var begge oppløsningene under flytende karbon dypblå, mens oppløsningen under polyetylen perlene ikke var vesentlig blåere enn tidligere.

Disse resultater er antatt å indikere at katalysatoren bevirker en akselerasjon av oksydasjonen av leukobasen til indigoblått.

Eksempel 15

Oksydasjon av natriumhydrosulfitt og leukoindigo ved hjelp av luft.

En oppløsning ble fremstilt ved å oppløse 0,2 gram indigokarmin og 1 gram natriumkarbonat i 500 gram vann, og den blå oppløsningen ble gjort gul ved i tillegg å oppløse 0,3 gram natriumhydrosulfitt, det sistnevnte frembragte da et overskudd av reduksjonsmiddel. Andeler av denne oppløsning på 150 gram hver ble anbragt i tilpassede 250 ml begerglass. På en andel ble det anbragt 5 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% PTFE, og en annen andel ble latt være, uten flytende katalysator. Etter omkring 15 minutter var blåfarvede strømningslinjer synlige i oppløsningen under det flytende karbon, og disse strakte seg mot bunnen, mens andelene uten katalysator kun viste meget svake og diskontinuerlige blå flekker. Oksydasjonen fortsatte slik at etter omkring to timer var oppløsningen under det flytende karbon helt mørke blå, mens oppløsningen uten karbon fremdeles var gul bortsett fra de svake og diskontinuerlige blå flekker som tidligere var bemerket.

Tydeligvis akselererer katalysatoren de oksydative

reaksjoner slik at alt natriumhydrosulfittreduksjonsmiddel og i det minste en del av leukoindigo ble oksydert, slik som vist av den blå farve, mens etter det samme tidsrom fremdeles var til stede natriumhydrosulfitt i fravær av katalysatoren, slik at dette reduksjonsmiddel forhindret dannelsen av betydelige mengder indigoblått. Oksydasjonsproduktet av natriumhydrosulfitt er antatt å være natriumsulfitt.

Eksempel 16

Reduksjon av sølvnitrat ved hjelp av hydrogen.

Andeler på 100 ml hver av vandige sølvnitratoppløsninger ble anbragt i seks tilpassede 250 ml Erlenmeyerkolber av glass, og ble der eksponert til like gassatmosfærer på den måte at de var forbundet i serie. Hver kolbe ble lukket med en gummikork gjennom hvilke det førte to bøyde glassrør, slik at et glassrør tjente til tilførsel for gasstrømmen og det andre tjente som avløp. I fire av kolbene førte tilførsels- og uttaksrørene kun gjennom korkene, men strakte seg ikke ned til løsningene i kolbene, mens i to av kolbene var tilførselsrørene lange nok til å passere overflaten av oppløsningene i kolbene, og disse to rør sluttet i frittete glassdiffusører, dvs. spredere. Uttaksrørene var de samme som i de andre kolber.

Det ble fremstilt to oppløsninger av sølvnitrat, begge gikk ut i fra en grunnoppløsning av sølvnitrat i vann med en konsentrasjon på 10 vektprosent. Den første ble fremstilt ved til 800 ml grunnoppløsning å tilsette 40 ml konsentrert ammoniakk, langsomt og under omrøring, noe som gjorde at det dannet seg et brunt bunnfall, og deretter tilsetning av ammoniakk dråpevis inntil bunnfallet gikk i oppløsning igjen. Den andre oppløsning besto av uforandret grunnoppløsning. De to oppløsninger ble betegnet "ammoniakalsk" og "vandig" til atskillelse. Andeler av den ammoniakalske oppløsning ble anbragt i tre av kolbene og andeler av den vandige oppløsning ble anbragt i de andre tre kolber.

Hvert sett på tre kolber omfattet en i hvilken det var anbragt 4 gram polyetylen-perler på overflaten, en hvor det var anbragt 4 gram aktivert karbon som var behandlet med PTFE på overflaten og en som var lukket med en av de korker som hadde en spredere. Kolbene ble forbundet i serie med plastikkør, uttaksrøret fra en kolbe ble forbundet med tilførselsrøret til

den neste, på den måte som er indikert i den nedenfor følgende tabell. En kilde for hydrogengass ble forbundet til innførselsrøret for den første kolbe. Hydrogenstrømmen ble startet med en hastighet på 100 ml pr. minutt til den første kolbe, og fortsatte på denne måte i 7 timer, ble avbrutt over natt i 16 1/2 time og deretter gjenopptatt og fortsatt med samme strømningshastighet den neste dag i ytterligere 7 1/2 time. Fremkommende avleiringer og bunnfall i kolbene ble notert. Analyse ble foretatt ved avfiltrering av alt uoppløselig stoff, forbrenning av filterpapiret og andre forbrennbare stoffer og veiing av den gjenværende aske. Sølvmetallet forble i filtratet som sølvnitrat og ble bestemt ved titrasjon. Andelen av sølv som ble funnet som uoppløselige forbindelser, beregnet som sølv, og andelen av det som ble funnet som sølvnitrat i oppløsning er uttrykt som prosentandel av den totale mengde sølv funnet ved analysen.

Kolbe nr.	Oppløsning	Hydrogen		Oppløselig sølv %	pH
		Bestemmende faktor	Uoppløselig sølv %		
1	Vandig	PE perler	2,5	97,5	6,3
2	Vandig	Katalysator	22,3	77,7	3,6
3	Ammoniakalsk	PE perler	1,5	98,5	11,5
4	Ammoniakalsk	Katalysator	24,8	75,2	10,0
5	Vandig	Spreader	6,3	93,7	9,4
6	Ammoniakalsk	Spreader	2,4	97,6	10,6

Det ble bemerkt at kolbe nr. 1 viste et lett glansløst bunnfall, mens kolbe nr. 2 viste store mengder av et skinnende bunnfall på bunnen av kolben. Kolbe nr. 3 viste et lett brunfarvet bunnfall, mens kolbe nr. 4 hadde mengder av sølv avleiret på karbonet. Begge kolbene med spreadere viste svarte avleiringer på veggene av kolbene, og mørkt bunnfall under klare overstående oppløsninger.

Vurdering av disse data og beskrivelser antyder at det flytende karbon akselererte reduksjonen av sølvnitrat til metallisk sølv, selv sammenlignet med det tilfelle hvor hydrogen ble boblet gjennom oppløsningen fra en spreader. Samtidig med dannelsen av sølv dannes det syre, og den siste kolonne som viser pH indikerer også at den største senkning av pH, dvs. den største dannelse av syre, er forbundet med de kolber som inneholder kata-

lysator. Tilsynelatende påvirkes reaksjonsgraden kun meget lite av nærvær eller fravær av ammoniakk.

Eksempel 17

Reduksjon av kaliumpermanganat ved hjelp av hydrogen.

Andeler på 100 ml hver av vandig kaliumpermanganat-oppløsning ble anbragt i fire tilpassede 250 ml Erlenmeyerkolber av glass og ble eksponert til samme gassatmosfære ved at de var forbundet i serie. Hver kolbe var lukket med en gummikork, gjennom hvilke det førte to bøyde glassrør, hvorav et tjente til tilførsel for gasstrømmen, det andre som avløp. I tre av kolbene førte tilførsels- og avløpsrørene kun gjennom korkene, men strakte seg ikke til oppløsningen i kolbene, mens i en av kolbene var tilførselsrøret langt nok til å strekke seg forbi overflaten av oppløsningen i kolben, og dette rør sluttet i en frittstående glassdiffusør, dvs. en spreder. Utløpsrøret var det samme som i de andre kolbene. Oppløsningen ble fremstilt ved å oppløse 1 vektprosent kaliumpermanganat i vann, og 100 ml andeler ble anbragt i hver kolbe. På overflaten av oppløsningen i en av kolbene ble det anbragt 4 gram polyetylen-perler. På overflaten av oppløsningen i en annen kolbe ble det anbragt 4 gram aktivert karbon som var behandlet med PTFE. En tredje kolbe ble lukket med en kork som inneholdt en spreder. Kolbene ble forbundet i serie med plastikkrør, slik at utløpsrøret fra en var forbundet til tilførselsrøret til den neste, i den rekkefølge som er indikert i den nedenfor følgende tabell. En kilde for hydrogengass ble forbundet med inntaksrøret for den første kolbe. Hydrogenstrømmen ble startet i en mengde på 100 ml pr. minutt til den første kolben, fortsatt i 6 timer, avbrutt over natt og gjenopptatt i ytterligere 7 1/2 time. Innholdene i kolbene ble analysert først ved filtrering og deretter titrering av filtratet på gjenværende permanganat. Resultatene er oppført i den følgende tabell:

Kolbe nr.	Bestemmende faktor	Konsentrasjon av gjenværende KMnO_4 (normalitet)	Prosentuall forbruk av KMnO_4
1	PE perler	0,282	5,7
2	Intet	0,256	14,1
3	Katalysator	0,000	100,0
4	Spreader	0,121	59,7

Den opprinnelige normalitet av kaliumpermanganatoppløsningen var funnet å være 0,299. Ved en siste undersøkelse viste alle prøver et mørkt brunt bunnfall på bunnen av kolbene, mens kolbene nr. 3 og 4 viste mere enn de andre. Reaksjonsgraden i kolben som inneholdt katalysator, selv om denne oppløsning var i ro, hadde vesentlig overskredet reaksjonsgraden i kolben med boblesprederen. Den antatte reaksjon er reduksjonen av kaliumpermanganat til et uoppløselig brunt manganoksyd, muligens mangandioxyd. Ligningen som representerer en slik reaksjon er

$$2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Eksempel 18

Reduksjon av klor ved hjelp av vann.

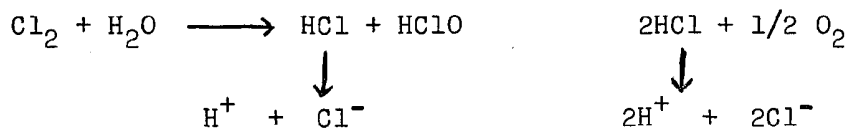
En-liters andeler av de-ionisert vann fremstilt ved destillering og gjennomføring gjennom et ione-byttende harpikssjikt ble anbragt i fire tilpassede to-liters reagensflasker av glass, og eksponert til klorgass fra en felles fordeler. Hver flaske var lukket med en gummikork gjennom hvilken det førte to bøyde glassrør, av hvilke det ene tjente som tilførsel for gassstrømmen og det andre som avløp. I to av flaskene førte glassrørene kun gjennom korkene, men strakte seg ikke ned til vannet i disse, mens tilførselsrøret i de to andre flasker var langt nok til å rekke forbi overflaten av vannet i flasken, og disse rør endte i en frittet glassdiffusør, dvs. en spreader. Utløpsrørene var de samme i alle fire flasker, og var åpne mot atmosfæren i en røykkappe. På overflaten av vannet i to av flaskene ble det anbragt 20 gram aktivert karbon som var behandlet med PTFE. En av flaskene som inneholdt det flytende karbon ble lukket med en av korkene som inneholdt en spreader. Inntakene til de fire flaskene, som hvert var utstyrt med en stoppehane, ble forbundet ved hjelp av et plastikkør til klorgassfordeleren,

og klorstrømmen til flaskene ble justert slik at de var omtrent like, og slik at det ble opprettholdt et lett positivt trykk for å fortrenge og utelukke luft fra flaskene. Vannet ble således holdt under klor i 22 timer ved romtemperatur. Prøver av vannet i hver flaske ble analysert umiddelbart på oppløst klor (1.) ved titrering med natriumtiosulfat, og pH (2.) ble målt.

For bedre sammenligning ble pH-verdiene overført til tilsynelatende hydrogenionekonsentrasjon (3.). Resultatene er anført i den følgende tabell, hvori alle verdier bortsett fra pH er uttrykt som konsentrasjonen i ekvivalenter pr. liter:

Bestemmende faktor	Umiddelbar analyse		
	1. Cl ₂	2. pH	3. (H ⁺)
Intet, rolig	0,17	2,1	0,008
Katalysator, rolig	0,01	1,3	0,050
Katalysator, spredet	0,10	1,2	0,063
Intet, spredet	0,17	2,1	0,008

Det er vanligvis antatt at klor i kontakt med vann kan oppløses, for derved å gi oppløsningen en grønn teint, eller kan reagere med vannet slik at det dannes hydroklorosyre og hypoklorosyre, sistnevnte karakterisert ved en distinkt odør. Hypoklorosyre kan dekomponeres slik at det dannes saltsyre og oksygen. Saltsyre er kilde for hydrogenioner som måles ved hjelp av pH, mens hypoklorosyre er relativt meget mindre ionisert. Reaksjonssekvensen kan representeres ved følgende kjemiske ligninger:



Den ovenfor angitte tabell viser at mere oppløst klor (Cl₂) viser seg i flasker hvor katalysatorene var fraværende, mens det var nærvær av katalysator ble funnet større konsentrasjoner av hydrogenioner (H⁺), beregnet ut fra pH, og dette hydrogenion kan kun skyldes reaksjonen av klor med vann, slik foreliggende eksempel ble foretatt. Tydeligvis akselererer katalysatoren reaksjonen av

klor med vann, noe som forårsaker at relativt lite oppløst, ikke-reagert klor er tilbake. Sprederen som tilfører klor under den flytende katalysator lykkedes tydeligvis til en viss grad å motvirke katalysatoren idet at den tillot ikke-omsatt klor å foreligge i oppløsning under katalysatoren, slik at det antagelig ikke hadde anledning til å komme i kontakt med dette.

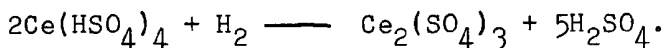
Eksempel 19

Reduksjon av surt cersulfat ved hjelp av hydrogen.

Andeler på 100 ml hver av vandig surt cersulfatoppløsning ble anbragt i fire tilpassede 250 ml Erlenmeyerkolber av glass, og ble eksponert til like hydrogenatmosfærer ved at de var forbundet i serie. Hver kolbe var lukket med en gummikork, gjennom hvilke det førte to bøyde glassrør, hvorav et tjente som tilførsel for gasstrømmen og det andre som utløp. I tre av flaskene førte tilførsels- og utløpsrøret kun gjennom korkene, men strakte seg ikke til oppløsningen i kolbene, mens tilførselsrøret i en av kolbene var langt nok til å føre under overflaten på oppløsningen i kolben, og dette rør sluttet i en frittet glassdiffusør, dvs. en spreader. Utløpsrøret var det samme som i de andre kolber. Oppløsningen ble fremstilt ved å oppløse 40 gram surt cersulfat ($\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$), i 960 gram destillert vann, og deretter tilsette 20 gram konsentrert svovelsyre. På overflaten av oppløsningen i en av kolbene ble det anbragt 4 gram polyetylen-perler. På overflaten av oppløsningen i en annen kolbe ble det anbragt 4 gram aktivert karbon som var behandlet med PTFE. En tredje kolbe ble lukket med den kork som inneholdt en spreader. Kolbene ble forbundet i serie med plastikkrør, slik at utløpsrøret for en av kolbene var forbundet med tilførselsrøret for den neste, i den rekkefølge som er antydnet i den nedenfor følgende tabell. En hydrogen-kilde ble forbundet til tilførselsrøret i den første kolbe. Hydrogenstrømmen ble startet i en mengde på omkring 100 ml pr. minutt til den første kolbe, og ble fortsatt i omkring fire timer, mens kolbene ble nøyaktig observert. Resultatene er anført i følgende tabell:

Kolbe- rekkefølge	Bestemmende faktor	Observasjoner
1	Intet	Oppløsningens utseende forble ufor- andret, klar, gul.
2	PE-perler	Oppløsningens utseende forble ufor- andret, klar, gul.
3	Katalysator	Gul-hvitt bunnfall synlig i 15 minutter, oppblanding i omkring 2 1/2 time.
4	Spreader	Uklarhet synlig i 1 time, intensivering og oppblanding meget langsomt.

I motsetning til den høye oppløselighet av cer(IV)-sulfat eller surt sulfat i vann, er cer(III)sulfat meget lite oppløselig. Mens den nøyaktige sammensetning av bunnfallet kan være tvilsomt, er tilsynekomsten av et uoppløselig stoff i den sure sulfatoppløsning antatt å utgjøre et bevis på dannelsen av en forbindelse av cer som der har valensen tre, redusert fra valensen fire i utgangsstoffet. Uttrykt ved sulfater av cer, kan den vesentlige reduksjon som bekreftes av tilsynekomsten av bunnfallet representeres ved følgende ligning:



Tydeligvis har katalysatoren vesentlig akselerert reaksjonen mellom hydrogengass og cer(IV)oppløsningen, selv gjennom katalysatoren som fløt på en rolig overflate. Boblende hydrogengass gjennom cer(IV)-oppløsningen med en spreader akselererte reaksjonen sammenlignet med rolige overflater uten katalysator. Den visuelle analyse gjennomført ved tilsynekomsten av bunnfallet antydte at reaksjonen foregikk flere ganger mere hurtig med katalysator enn med spreader.

Eksempel 20

Okkydasjon av benzaldehyd til benzoesyre ved hjelp av luft.

Andeler på 20 gram hver av benzaldehyd ble anbragt i tilpassede 50 ml begerglass. I et av begerglassene ble det anbragt 1/2 gram aktivert karbon som var behandlet med kromkomplekst fluorkarbon. Etter eksponering til omgivende luft i omkring 20 timer inneholdt benzaldehydet under det flytende karbon mange krystaller av et fast stoff, og disse kleber til sidene og bunnen av begerglasset. Benzaldehydet uten karbon

var uforandret i utseende. Det flytende karbon ble fjernet fra en andel benzaldehyd og begge begerglass ble eksponert til omgivende luft i ytterligere flere dager, i løpet av hvilke det flytende stoff forsvant totalt, og det ikke var mulig å bestemme noen lukt av benzaldehyd i noen av begerglassene. I begerglasset uten karbon ble det igjen et meget tynt gult sjikt, mens det i begerglasset som hadde inneholdt det flytende karbon var en stor avsetning av et hvitt krystallinsk stoff. En prøve av dette krystallinske stoff ble innarbeidet i en kaliumbromidpellet ved hjelp av en i og for seg kjent fremgangsmåte, og den infrarøde absorpsjon ble notert. Absorpsjonssignalene var de man vanligvis setter i forbindelse med benzoesyre, mens absorpsjonen som vanligvis tilskrives bensaldehyd manglet.

Det er antatt at benzaldehydet ble oksydert ved hjelp av luft slik at det ble dannet benzoesyre i henhold til ligningen: $C_6H_5CHO + 1/2 O_2 \longrightarrow C_6H_5COOH$. I fravær av den flytende katalysator skjedde oksydasjonen tydeligvis i en neglisjerbar grad, mens nærværet av flytende katalysator akselererte oksydasjonsgraden slik at omdanningen til benzoesyre var total. Selv om produktet ikke ble veiet, sannsynliggjør den visuelle bedømmelse av krystallmassen et utbytte på 10% eller mer.

Under henvisning til fig. 4, utstyres en beholder 30 med et inntak 31 for tilførsel av en fluid reaktant 32 og et uttak 33 for fjerning av reaksjonsprodukter og ikke-omsatt fluid reaktant. Anbragt inne i beholderen 30 er et siktelement 34 anbragt med henblikk på nivå av reaktanten 32 i beholderen 30 slik at dette kommer i kontakt med undersiden av sikten 34, og tykkelsen av sjiktet katalysator 35 ble proporsjonert slik at dettes vertikale høyde er større enn reaktantens kapillare stigeveie, for på denne måte å forhindre oversvømming av katalysatoren av reaktanten, slik at den fri overflate 36 av katalysatoren kontinuerlig eksponeres til en andre reaktant, og at driften således i det vesentlige foregår på samme måte som et flytende sjikt. Som tidligere beskrevet kan den ene fluide reaktant være reduksjonsmidlet, dvs. en væske, og den andre reaktant kan være oksydasjonsmidlet, dvs. en væske eller en gass. Katalysatoren 35 kan foreligge i flere former i arrangement i fig. 4, for eksempel som en porøs karbonplate laget av bundede porøse karbonpartikler

som er båret oppe enten av en sikt eller et annet egnet arrangement. Avhengig av størrelse, tverrsnitt og styrke på platen, kan den være fremstilt slik at den er selvbærende for derved å eliminere bæresikter eller andre strukturer. Dette arrangement, lik de som tidligere er beskrevet, sikrer at ethvert oksydasjonsmiddel som kommer i kontakt med reduksjonsmidlet også må komme i kontakt med katalysatoren for derved å etablere reaksjonssonen.

En annen form for apparatur er vist i fig. 5 og 6 hvori reaktoren 45 spesielt er egnet for et kontinuerlig system som benytter en flytende reaktant og en gassformig reaktant, og som omfatter flere vertikalt stablede karelementer 46 oppbåret i spesielle avstander ved hjelp av innretninger 47. I den viste utførelsesform er det fire kar selv om det selvfølgelig kan benyttes et større eller mindre antall. Hvert kar er utstyrt med flere i en viss avstand fra hverandre anbragte elementer 48 som strekker seg fra en vegg 49 i karet. Oppdelingselementene 48 slutter kort før den motsatte vegg 51. Fra den motsatte vegg 51 strekker det seg et andre antall oppdelingselementer 53, og disse slutter kort før vegg 49. Flytende reaktant tilføres karet gjennom et inntak 55 og på grunn av arrangementet med oppdelings-elementene 48 og 53 beveger reaktanten seg som en serpentin til karuttaket 56 som tillater den flytende reaktant å strømme til det neste lavere kar. På denne måte beveger den flytende reaktant seg fra et kar til det neste og trekkes til slutt av gjennom et uttak 57.

Reaksjonen utføres i nærvær av en katalysator som for eksempel kan være partikkelformig karbon som er behandlet med PTFE og som flyter på overflaten av den flytende reaktant svært lik den måten som er beskrevet i forbindelse med fig. 3. Apparaturen i fig. 5 og 6 representerer imidlertid et kontinuerlig system hvori frisk flytende reaktant tilføres gjennom inntaket 55 og fjernes ved uttaket 57. Katalysatoren som er i partikkelform forhindres fra å vandre gjennom reaktoren ved hjelp av avvisningsplater 60, anbragt slik i den flytende reaktants vei at de tillater gjennomgang av reaktanten under seg, men katalysatoren holdes stasjonært. Den andre reaktant er en gass som sirkulerer mellom karene.

Eksempel 21Oksydasjon av natriumsulfid ved hjelp av luft.

En apparatur ble konstruert i henhold til beskrivelsen av fig. 5 og 6, bestående av åtte kar stablet på hverandre med et bestemt mellomrom, og hvert kar hadde dimensjonene 61 cm x 122 cm x 5 cm, og de var oppdelt slik at serpentinneien gjennom hvert kar var omkring 8,23 m. Karene var forbundet i serier, slik at væsken som ble tilført til et hjørne av toppkaret beveget seg gjennom serpentinneien i hvert kar og strømmet ut fra et hjørne av bunnkaret. Den flytende katalysator besto av partikkelformig aktivert karbon som var behandlet med 2% polyetylen anbragt som et sjikt i hvert kar.

I et første forsøk besto reduksjonsmiddelopløsningen av vandig natriumsulfid, omtrent to molar i konsentrasjon, som strømmet gjennom apparaturen i en hastighet på 430 til 490 cm³ pr. minutt. Kontinuerlig drift ble opprettholdt i 5 1/2 time. Ved slutten av dette tidsrom ble prøver systematisk trukket av fra avløpet fra hvert kar og analysert ved hjelp av standard fremgangsmåter for å bestemme sulfid, svovel og tiosulfat. Svovelets opprinnelige tilstand var som sulfid, og ved oksydasjon kan dette omdannes til elementært svovel oppløst som polysulfid, og videre til tiosulfat. Analysene viste ikke noe tilstedeværende tiosulfat, kun sulfid og elementært svovel oppløst som polysulfid, det sistnevnte i de analytiske resultater for enkelhets skyld kalt svovel. Den følgende tabell oppfører typiske analytiske resultater av prøver på hvert nivå, uttrykt som gram pr. liter av svovel:

Kar nr.: <u>Tilmatning</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	
Sulfid:	64,6	59,0	51,0	43,9	34,6	31,1	-	27,2	25,3
Svovel:	Intet	5,1	12,5	19,9	28,2	33,0	-	36,2	37,2

I et annet forsøk besto reduksjonsmiddelopløsningen av vandig natriumsulfid med omtrent en molar konsentrasjon som strømmet gjennom apparaturen i en hastighet på 400 cm³ pr. minutt. En typisk prøvetaging fra en 28 timers periode med kontinuerlig drift er anført i den følgende tabell. Som før ble det ikke funnet noe tiosulfat i prøvene, og sulfid og svovel er

uttrykt som gram pr. liter av svovel:

Kar nr.: <u>Tilmatning</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	
Sulfid:	31,9	25,8	20,4	17,0	14,9	13,3	12,3	11,5	10,7
Svovel:	Intet	5,9	10,9	14,2	15,9	16,5	18,4	19,1	19,9

I begge disse tilfelle var den gjennomsnittlige oppholdstid for reduksjonsmiddelopløsningen i apparaturen mindre enn 2 timer, og erfaringer har vist at eksponering av natrium-sulfidopløsninger til luft uten en katalysator gir neglisjerbar oksydativ reaksjon selv ved mange ganger denne lengde for eksponeringen. Videre er gjennomføringen av en oksydativ reaksjon i denne apparatur relativt hurtig sammenlignet med en reduksjonsmiddelopløsning som står rolig under en flytende katalysator.

Ytterligere en form for reaktor er illustrert i fig. 7 i form av en kolonne 65 med sylindrisk form. Reduksjonsmiddel tilføres gjennom et inntak som kan være 66 eller 67 og ikke-reagert reduksjonsmiddel og produkt trekkes av fra et uttak som kan være 67 eller 66, avhengig av hvorvidt væsken strømmes oppover eller nedover. Oksydasjonsmiddel kan tilføres gjennom forbindelsene 68 eller 69 avhengig av hvorvidt det er ønskelig med motstrøm eller medstrøm. Inne i kolonnen befinner det seg katalysator 70, helst i form av partikkelformig karbon som holdes på riktig plass ved hjelp av sikter 71 og 73. Katalysatoren 70 opprettholdes i denne utførelsesform i en ikke-oversvømmet tilstand ved å gjøre det partikkelformige karbon delvis fuktighetsavstøtende slik som tidligere beskrevet. Det vil være tydelig for fagmannen at forskjellige modifikasjoner kan gjennomføres med den innretning som er vist i fig. 7. For eksempel kan katalysatoren foreligge i form av en delvis fuktighetsavstøtende masse av adhart partikkelformig karbon, eller de andre materialer som tidligere er beskrevet kan benyttes. Andre former for innretninger kan benyttes for å holde det partikkelformige stoff stasjonært, og kolonnen kan arrangeres vertikalt, slik som vist, eller horisontalt eller i en bestemt vinkel mellom disse, med katalysatoren behandlet i den hensikt å frembringe en reduksjons-oksydasjonsreaksjonssone på stedet for kontakt mellom katalysatoren, oksydasjonsmidlet og reduksjonsmidlet, for derved å for-

hindre vesentlig reaksjon på andre steder enn reaksjonssonen.

Eksempel 22

Oksydasjon av natriumsulfid ved hjelp av luft i en kolonne-reaktor i motstrøm.

Det ble konstruert en apparatur i henhold til fig. 7, hvori kolonnen 65 var et glassrør med 47,6 mm innvendig diameter. Reduksjonsmidlet ble tilført gjennom et inntak i toppen 66 og produktet ble trukket av fra et uttak 67. Luft ble tilført gjennom en rørledning 69 fra en pumpe som ga en jevn strømningshastighet, motstrøm. Katalysatoren 70 besto av et sjikt som beskrevet nedenfor, med en dybde på 40,64 cm. Sjiktet ble båret av en sjikt i bunnen av røret 65, over inntaket 66 og uttaket 67. Det aktiverte karbon var behandlet med 2, 5 henholdsvis 10 prosent PTFE for å frembringe en katalysator, og disse tre katalysatorer ble sammenlignet med hverandre og med det samme aktiverte karbon uten behandling i en serie forsøk. Reduksjonsmidlet besto av en vandig oppløsning av natriumsulfid, omtrent to molar i konsentrasjon. Oppholdstiden for reduksjonsmiddelopløsningen i sjiktet ble beregnet fra dimensjonene og ut fra gjennomstrømmet mengde, og ble variert ved å forandre hastigheten for gjennomstrømning av reduksjonsmiddel. Prøver på avløp ble trukket av for analyse når det etter hver forandring var oppnådd stabile betingelser, og disse ble analysert ved hjelp av standard fremgangsmåter på sulfid, elementært svovel oppløst som polysulfid og tiosulfat. De analytiske resultater fra denne serie forsøk er oppført i den følgende tabell, hvori konsentrasjonen i gram pr. liter for hver produkttype er uttrykt som svovelekvivalent:

Oppholdstid minutter	<u>33</u>	<u>47</u>	<u>53</u>	<u>64</u>	<u>69</u>	<u>72</u>	<u>77</u>	<u>84</u>	<u>102</u>
Aktivert karbon, ikke gjort fuktighetsavstøtende									
Sulfid			50,6				53,1		
Svovel			1,9				1,6		
Tiosulfat			0,0				1,3		
Aktivert karbon med 2% PTFE									
Sulfid	40,6	32,3			18,2				
Svovel	14,1	24,3			25,9				
Tiosulfat	1,3	2,6			10,2				
Aktivert karbon med 5% PTFE									
Sulfid	35,2	25,9				17,9			
Svovel	21,4	28,2				32,6			
Tiosulfat	2,6	9,0				16,6			
Aktivert karbon med 10% PTFE									
Sulfid	36,2		27,2				18,6	11,8	
Svovel	24,6		29,1				34,6	27,5	
Tiosulfat	0,0		0,0				7,7	35,8	

Opprinnelig var konsentrasjonen av reduksjonsmiddel-
"sulfidet" omkring 64 gram pr. liter, og konsentrasjonene av oksy-
dasjonsproduktene svovel og tiosulfat var praktisk talt null. Man
vil merke seg at etterhvert som oppholdstiden øker, reduseres
sulfidinnholdet og svovel og tiosulfat økes. Det vil videre be-
merkes at oksydasjon kun inntreffer langsomt når det aktiverte karbon
ikke er gjort fuktighetsavstøtende, selv om oksydasjonsmidlet,
luft, er til stede og det er til stede partikkelformig aktivert
karbon. Hvis karbonet ikke er gjort fuktighetsavstøtende, er
den tre fasige gjensidige kontakt ikke til stede, slik at det
under disse betingelser ikke foreligger noen reduksjons-oksyda-
sjonsreaksjonssone i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 23

Oksydasjon av natriumsulfid og av jern(II)sulfat ved hjelp av luft
i en kolonnereaktor, motstrøms.

Det ble konstruert en annen apparatur i henhold til
fig. 7, og den ble drevet som beskrevet i eksempel 22, bortsett

fra at glassrøret som dannet kolonnen 65 var 2,54 cm i diameter, og sjiktet var fylt opp til en dybde på 71,1 cm. Dessuten var i denne kolonne væskeuttaket forbundet til et standrør hvis over-svømming var på nivå med toppen av sjiktet. Væske som ble til-ført gjennom toppen strømmet nedigjennom sjiktet, mostrøms-luften som strømmet oppover, men standrøret på utsiden av kolon-nen opprettholdt en vannsøyle og forhindret væske på innsiden av kolonnen å tørke ut, bortsett fra når den innstrømmende væske fortrengte denne gjennom standrøret.

Forsøkene ble utført med to reduksjonsoppløsninger, en som i konsentrasjon var omtrent to molar, og den andre var jern(II)sulfat med en konsentrasjon på omkring to molar. Hver av reduksjonsmiddelopløsningene ble prøvet med hver av to par-tikkelformig aktiverte karboner i røret i et sjikt med en dybde på 71,1 cm, i atskilte forsøk, hvor det ene partikkelformige ak-tiverte karbon ble benyttet slik det forelå, og det andre var det samme produkt som var behandlet med 10 vektprosent PTFE. I hvert tilfelle ble reduksjonsmiddelopløsningen ført gjennom kolonnen ved en fast hastighet som ble notert, og prøver ble trukket av for analyse når det var oppnådd faste driftsbetingelser. I alle tilfelle ble luft ført opp igjennom kolonnen ved romtemperatur og i en mengde på 250 cm³ pr. minutt. Resultatene av disse fire forsøk er angitt i følgende tabeller:

Natriumsulfidopløsning

Aktivert karbon slik det forelå

Strømningshastighet (gram pr. time):	<u>391</u>	<u>312</u>	<u>192</u>	<u>48</u>
Sulfid (gram pr. liter som S):	63,3	63,1	58,9	57,4
Svovel (gram pr. liter som S):	1,0	0,5	0,5	1,0
Tiosulfat (gram pr. liter som S):	Intet	Intet	2,5	2,5

	Aktivert karbon med 10% PFTE					
Strømningshastighet (gram pr. time):	<u>54</u>	<u>26</u>	<u>444</u>	<u>308</u>	<u>226</u>	<u>140</u>
Sulfid (gram pr. liter som S):	3,7	1,9	36,6	31,08	25,4	9,9
Svovel (gram pr. liter som S):	11,8	8,5	17,9	26,6	32,8	31,8
Tiosulfat (gram pr. liter som S):	42,9	50,6	3,2	Intet	Intet	21,8

Sulfidreduksjonsmidlet hadde en opprinnelig konsentrasjon på omkring 64 gram pr. liter, beregnet som S, praktisk talt uten svovel og tiosulfat. Konsentrasjonen av sulfidreduksjonsmiddel forble høy i det tilfelle hvor det ble benyttet aktivert karbon slik det forelå, noe som viste at det inntrådte relativt lite oksydasjonsreaksjon, sammenlignet med det tilfelle hvor det aktiverte karbon var behandlet. De lavere verdier for strømningshastighet resulterte i en lengere oppholdstid for reduksjonsmiddelopløsningen i det aktiverte karbonsjikt, og overensstemmende med dette inntrådte mer reaksjon.

Jern(II)sulfatopløsning

Aktivert karbon slik det forelå

Strømningshastighet (gram pr. time):	27
Jern(II) (ekvivalenter pr. liter):	1,10
Jern(III) (ekvivalenter pr. liter):	0,04

Aktivert karbon med 10% PFTE

Strømningshastighet (gram pr. time):	29
Jern(II) (ekvivalenter pr. liter):	0,65
Jern(III) (ekvivalenter pr. liter):	0,62

Jern(II)reduksjonsmidlet hadde en opprinnelig konsentrasjon på omkring 1,25 ekvivalenter pr. liter med meget lite tilstedeværende jern(III). Førings av reduksjonsmidlet gikk gjennom kolonnen som var pakket med aktivert karbon slik det forelå for-

årsaket meget liten oksydasjon ved hjelp av luft, slik det er vist av de små konsentrasjoner fremstilt jern(III), mens den samme drift gjennom kolonnen som var pakket med aktivert karbon som var gjort fuktighetsavstøtende forårsaket at så å si halvparten av jern(II) var ved hjelp av luft blitt oksydert til jern(III):

Under henvisning til fig. 8 til 10, vises det en lukket tårnreaktor 75 som omfatter flere vertikalt stablede kar-elementer 76, hvorav fire er vist, selv om det kan benyttes flere eller færre hvis ønskelig. I dette arrangement, hvor hvert kar er fremstilt av polypropylen, rustfritt stål eller andre egnede stoffer, omfatter hvert kar flere i en viss avstand fra hverandre anbragte oppdelingselementer 77 som strekker seg fra en endevegg 78 og som slutter kort før den andre endevegg 79. Fra veggen 79 strekker det seg en andre serie av i en viss avstand fra hverandre anbragte oppdelingselementer 80 som slutter kort før veggen 78. Oppdelingselementene 77 og 80 danner strømningskanaler for reduksjonsmiddel og oksydasjonsmiddel. Denne gassformige reaktant tilføres gjennom inntaket 81 som er anbragt i toppdekslet 82, mens den flytende reaktant tilføres gjennom inntaket 84, også i toppdekslet. Et inntakskammer 85 for flytende reaktant dannes av platene 86 og 87 som definerer rommet mellom den nærliggende sidevegg og det nærliggende oppdelingselement 80. Platene slutter kort før dekslet 82 slik at det fremkommer en gjennomgangsåpning for gassformig reaktant, mens platen 87 er atskilt fra bunnen av karet for å tillate strøm av flytende reaktant under platen. Nærliggende inntakskammere for flytende reaktant er et gassinntakskammer 88 som er definert av platen 86 og endeveggen 79.

Ikke-omsatt flytende reaktant og produkt og noe gassformig reaktant trekkes av fra et uttak 89 anbragt i et kammer 85a som dannes av platene 86a og 87a, i struktur tilsvarende platene 86 og 87. Toppen av uttaket 89 strekker seg utover bunnen av platen 87a, slik som vist i fig. 10, for å heve nivået for flytende reaktant slik at katalysatoren 90 i form av partikkelformig karbon som er gjort fuktighetsavstøtende forhindres fra å strømme fra et kar til det neste. Gassformig reaktant passerer over toppen av platene 86a og 87a til et

134140

uttakskammer 88a og gjennom uttaket 91 til det nest lavere kar. For enkelhets skyld er hvert kar av i det vesentlige samme konstruksjon, med passasjene 89a og 91a ved inntaksenden av karet plugget eller forseglet slik som vist i fig. 9. Når så reaktantene strømmer til det nest lavere kar, beveger de seg begge i en retning motsatt den i karet ovenfor, og slipper ut gjennom kammeret, i struktur og anbringelse tilsvarende kammerne 85a og 88a. I det siste kar, trekkes ikke-omsatt gassformig reaktant, hvis noen, og de gjenværende gasser av fra tårnets uttak 92, mens ikke-omsatt flytende reaktant og produkter trekkes av fra kar-uttaket 93.

Dekslet 82 er forseglet til toppkaret ved hjelp av låseinnretninger slik at det dannes en kontinuerlig strømningskanal som dannes av oppdelingselementene og veggene, slik som vist i fig. 8. Bunnen av toppkaret danner dekslet for karet under det, toppkaret er utstyrt med et separat deksel. Karene er låst ved låseinnretninger 95 som kan være av forskjellig utførelse. I den form som er vist i fig. 8 til 10, utgjøres låseinnretningene av elastiske gjenstander anbragt på toppen av oppdelingselementene 77 og 80 og til toppen av side- og endeveggene i hvert kar. På denne måte kan en positiv regulering av gassstrømningshastigheten opprettholdes og systemet kan settes under trykk hvis ønskelig.

Eksempel 24

Oksydasjon av natriumsulfid i et lukket tårn av stablede kar, ved hjelp av luft.

Det ble konstruert en apparatur i henhold til fig. 8 og 10, som inneholdt seks kar i stablet konstruksjon i lukket tårn, hvor hvert kar var 122 cm langt, 61 cm bredt og 5 cm dypt, oppdelt på en slik måte at det flytende reduksjonsmiddel strømmet gjennom hvert kar langs en serpentinformet sti som var 8,23 m lang. Luftoksydasjonsmidlet ble tilført i en mengde på 44 liter pr. minutt, mens reduksjonsmidlet ble tilført i en mengde av 400 cm³ pr. minutt. Reduksjonsmidlet var en vandig oppløsning av natriumsulfid med omtrentlig to molar konsentrasjon. Aktivert karbon som var behandlet med 1% PTFE ble benyttet som katalysator og ble anbragt på overflaten av det vandige natriumsulfid i hvert av karene. Ved denne strømningshastighet for reduksjons-

midlet, var den gjennomsnittlige oppholdstid for reduksjonsmidlet i apparaturen omkring 90 minutter til sammen, eller omkring 15 minutter i hvert kar. Apparaturen ble drevet kontinuerlig i omkring 6 timer, og ved slutten av dette tidsrom ble det tatt prøver fra hvert kar som ble analysert. Reduksjonsmidlet var natriumsulfid som ble oksydert for å gi produktene elementært svovel oppløst som natriumpolysulfid og natriumtiosulfat. De analytiske resultater er uttrykt som gram pr. liter svovel i hver av de tre former, nemlig sulfid, svovel og tiosulfat. Karakteristiske resultater fra dette forsøk er vist i følgende tabell:

Kar nr.	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Sulfid (gram pr. liter som S):	62,1	60,5	57,4	52,5	45,1	28,2
Svovel (gram pr. liter som S):	Intet	Intet	1,6	3,5	11,2	28,5
Tiosulfat (gram pr. liter som S):	Intet	Intet	3,0	6,5	20,0	50,2
Temperatur (°C):	58,89	57,78	63,89	83,89	90,56	89,44

De ovenfor viste temperaturer indikerer oppvarming forårsaket av reaksjonen. Temperaturen kan reduseres ved å øke luftens strømningshastighet, for derved å overføre reaksjonsvarmen til det økede gassvolum. Så lenge oksygen tilføres i overskudd av det som er nødvendig for den oksydative reaksjon, kan temperaturen heves ved å senke luftstrømmen, og således overføre reaksjonsvarmen til et mindre gassvolum. Muligheten til således å regulere gassvolumet som strømmer gjennom apparaturen med den resulterende mulig til å regulere temperaturen, er et av de karakteristiske trekk ved den stablede konfigurasjon med lukket tårn.

Eksempel 25

Væske/Væskereaksjon mellom nitrobenzen som oksydasjonsmiddel og vandig natriumsulfid som reduksjonsmiddel.

I hvert av to 250 ml begerglass ble det anbragt 100 grams andeler av en vandig natriumsulfidopløsning. På hver andel ble det helt 50 gram nitrobenzen som dannet et ublandbart flytende sjikt. Begerglassene ble anbragt på en varm plate og

134140

oppvarmet slik at temperaturen i innholdet var $93,33^{\circ}\text{C}$. Til et av begerglassene ble det helt 3 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% PTFE. Karbonet sank gjennom det varme nitrobenzen og la seg på grensefalten mellom nitrobenzen og natriumsulfidoppløsningen. Over hvert begerglass ble det anbragt et urglass fylt med vann for å redusere fordampningen, og begerglassene ble tillatt å stå i 15 timer på den varme plate, med innholdet ved en temperatur på omkring $93,33^{\circ}\text{C}$. Ved slutten av dette tidsrom viste nitrobenzensjiktet og det vandige sjikt farver i varierende grad, fra gult til rød-oransje skygger, med farver av størst intensitet i det begerglass som inneholdt karbonet. De vandige sjikt ble separert fra nitrobenzensjiktene, og andeler av hver ble analysert kvantitativt ved titrasjon på innholdet av sulfid, svovel oppløst som polysulfid og tiosulfat, mens andre andeler ble ekstrahert med etyleter. Etter at etyleterekstraktene var fordampet, ble det funnet en avsetning av et glitrende oransje-rødt farvet krystallinsk stoff. Det ble bemerket en iøyenfallende forskjell i mengden av krystallinsk stoff, mengden fra reaksjonsbegerglasset uten karbon var en liten mengde og den fra det karbonholdige reaksjonsbegerglass var en større mengde, for øyet utgjorde forskjellen omkring en faktor på ti. Prøver av disse krystallinske stoffer ble undersøkt ved infrarød absorpsjonsspektroskopisk analyse ved bruk av i og for seg kjente fremgangsmåter, og stoffene ble funnet å ha infrarød absorpsjon som var karakteristisk kun for azoxybenzen. Prøver på nitrobenzensjiktene ble på samme måte undersøkt ved infrarød absorpsjonsspektroskopi, med en film av nitrobenzen-væsken anbragt mellom sølvklorid-pellets i spektrometret. Den oransje bestanddel i nitrobenzensjiktet var til stede i en mengde for liten til å gi bestembar karakteristisk infrarød absorpsjon, men anilinets karakteristiske absorpsjon ble funnet i, og kun i, den prøve som var tatt fra reaksjonsbegerglasset uten karbon.

Da nærværet av luft i det ovenfor angitte eksempel eventuelt kan tilføre et annet oksydasjonsmiddel ved siden av nitrobenzen til systemet, ble eksemplet delvis gjentatt under en nitrogenatmosfære. I hvert av to 250 ml begerglass ble det anbragt 100 grams andeler av den vandige natriumsulfidoppløsning, og på siden av hvert begerglass ble det hengt opp en liten dyse

som slapp ut nitrogengass til begerglasset i en mengde på omkring 10 cm^3 pr. minutt. Nitrogenstrømmen ble opprettholdt gjennom forsøksperioden. To andeler hver på 50 gram nitrobenzen ble oppveiet i separate begerglass, og de to vandige andeler og de to nitrobenzenandeler ble anbragt på en varm plate og oppvarmet inntil temperaturen i innholdet var $93,33^\circ\text{C}$, og deretter ble nitrobenzenandelene helt inn i de vandige andeler, slik at de begge dannet et ublandbart flytende sjikt. Til ett av disse begerglass ble det helt 3 gram aktivert karbon som var behandlet med 2% PTFE, som sank gjennom nitrobenzenet og la seg på grenseflaten mellom nitrobenzen og natriumsulfidoppløsningen. Disse begerglass ble tillatt å stå på den varme plate slik at temperaturen i innholdet ble opprettholdt på $93,33^\circ\text{C}$. Ved å senke en pipette gjennom nitrobenzensjiktet ble det tatt prøver av det underliggende vandige sjikt i intervaller på omkring en og omkring fem timer, og disse prøver ble analysert på sulfid, svovel oppløst som polysulfid og på tiosulfat slik som tidligere. Ved slutten av perioden på fem timer var de gule til oransje-røde farver sterkt utviklet, med farver med den sterkeste intensitet i det begerglass som inneholdt karbon. En sammensatt eter-ekstrakt av vann og karbonsjikt ble tilsatt til nitrobenzenet og eteren ble fordampet fra nitrobenzensjiktene og en 5 grams andel av hvert nitrobenzensjikt ble fordampet ved romtemperatur i åpen luft for å finne de relative mengder fast stoff og deres utseende.

Alle resultater fra dette forsøk er oppført i den følgende tabell:

Bestemmende faktor	Vandige sjikt			Nitrobenzen	Fordampet rest
	Sulfid	Svovel	Tiosulfat		
	(gram/liter som svovel)			Farve	Vekt
Intet karbon	6,7	13,4	51,7	Oransje-gul	0,024 g
Karbon på grenseflaten	2,6	8,0	64,0	Betrakte-lig	0,142 g
Intet karbon	50,5	6,7	14,1	Oransje-gul	0,030 g
Etter 1 time	18,3	36,3	19,2		
Etter 4 timer					
Karbon på grenseflaten	44,7	16,0	14,7	Rød-oransje	0,067 g
Etter 1,75 timer	16,9	34,7	28,8		
Etter 4,5 timer					

Under henvisning til den ovenfor gitte tabell, indikerer mengden forbrukte ekvivalenter oksygen, i gram pr. liter, den reaksjonsgrad som er skjedd med det vandige reduksjonsmiddel. I hvert av de tre par sammenlignbare tall, er den ekvivalente oksygenmengde som er forbrukt større i nærvær av karbon på grenseflaten enn hvis karbon ikke var til stede. Den reduksjonsgrad som er skjedd på nitrobenzen-oksydasjonsmidlet ble ikke målt, men med henblikk på farven er det tydelig at nærværet av karbon på grenseflaten forårsaket hurtigere dannelselse av azoxybenzen enn det som var tilfelle når karbon ikke var til stede på grenseflaten. Azoxybenzen er det eneste ventede produkt som har den bemerkede oransje-rød farve, de alternative reduksjonsprodukter fra nitrobenzen, nemlig hydrazobenzen, azobenzen og anilin er farveløse eller kun svakt farvet. Opp-treden av anilin i nitrobenzensjiktet uten karbon antyder en tendens for reaksjonen til å skride frem hele veien til det mest reduserte produkt, nemlig anilin, i motsetning til den tendens ved nærvær av en katalysator til å holde produktene på et mellom-liggende reduksjonstrinn, nemlig azoxybenzen, hvor dette sist-nevnte ville vært tilfelle selv om den totale gjennomførte reduksjon, som er ekvivalent den viste totale gjennomførte oksydasjon i de viste tidsintervaller, er større i nærvær av katalysator.

Hastigheten og/eller effektiviteten i systemet i henhold til foreliggende oppfinnelse kan økes ved bruk av inneslutninger og lignende i katalysatoren. For eksempel viser inneslutninger av metaller og metallforbindelser i det partikkel-formige karbon seg å øke reaksjonsgraden utover det som oppnås ved bruk av det samme karbon uten inneslutninger. Inneslutningene kan fremkomme som beskrevet nedenfor:

Koboltsulfat ble oppløst i vann i en mengde på 0,5 gram pr. 100 ml vann. Partikkelformig karbon ble tilsatt i en mengde på 10 gram pr. 100 ml oppløsning. Den resulterende blanding ble oppvarmet til koking og deretter tørket i en ovn ved 110°C. Det faste stoff ble deretter behandlet med natriumhydroxyd for å utfelle uoppløselige koboltstoffer, hvorefter faststoffene ble filtrert og vasket med 0,1 normal natriumhydroxyd. Karbonet ble deretter neddyppet i natriumsulfidoppløsning i fire timer, filtrert og vasket med varmt vann tre

134140

ganger og deretter tørket igjen ved 110°C.

Mangan(II)nitrat ble oppløst i en lett sur oppløsning i en mengde på 0,5 gram pr. 100 ml vann som var surgjort med 0,1 gram salpetersyre. Resten av behandlingen var den samme som er beskrevet i forbindelse med koboltsulfat.

Den samme fremgangsmåte som er beskrevet ovenfor ble brukt bortsett fra at inneslutningen var avledet fra jern(III)-sulfat som var oppløst i 0,1 normal svovelsyre.

Nikkelsulfat, sølvnitrat og klorplatinasyre ble brukt individuelt og bearbeidet slik at det ble dannet inneslutninger slik som beskrevet ovenfor.

Alle slike inneslutninger ble notert å øke reaksjonsgraden utover det som ble oppnådd uten inneslutningene.

De tidligere beskrevne spesielle eksempler er representative for de termodynamisk spontane reduksjons-oksydasjonsreaksjoner som kan gjennomføres i henhold til foreliggende oppfinnelse. Fra den ovenfor gitte beskrivelse av prinsippene og driften i henhold til foreliggende oppfinnelse, vil det være tydelig for fagmannen at det kan benyttes forskjellige andre reaktanter og stoffer for å gjennomføre foreliggende oppfinnelse.

Ikke bare er foreliggende oppfinnelse anvendelig for et vidt område av redoks-reaksjoner, men ved å følge prinsippene i henhold til foreliggende oppfinnelse kan det oppstå fordeler ved å opprettholde et egnet forhold mellom reduksjonsmiddel, oksydasjonsmiddel og katalysator, slik som heri beskrevet.

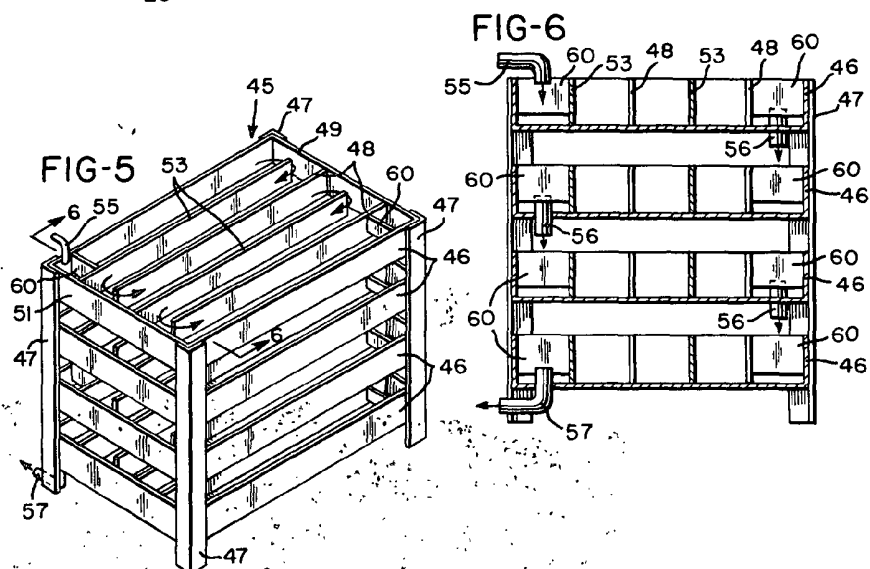
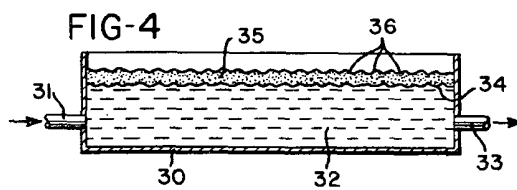
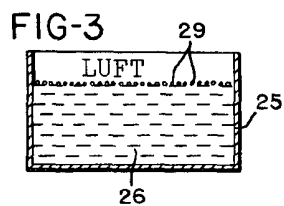
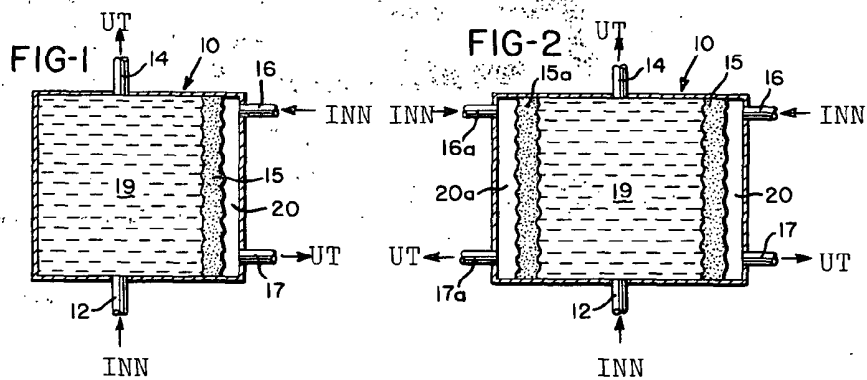
P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for gjennomføring av termodynamiske, spontane redoks-reaksjoner hvor den ene av reduksjonsmidlet henholdsvis oksydasjonsmidlet foreligger som væskefase, for eksempel i form av en vandig oppløsning, og den andre foreligger som en væske- eller gassformig fase, hvilket reduksjonsmiddel henholdsvis oksydasjonsmiddel ikke er oppløselig i den flytende fase hvori den andre reaksjonsdeltager foreligger, hvorved reaksjonen gjennomføres i nærvær av katalysatorer som foreligger

i fast form og som er kjemisk inert overfor reaksjonsdeltagere og reaksjonsprodukter, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som katalysatorer anvender slike som har en del av sine overflater dekket med et hydrofobt materiale valgt blant polystyren, polytetrafluoretylen, polyetylen, silikoner, klortrifluoretylen, forpolymeriserte silikonoljer, silikonfett, polyklor-p-xylen, parafin, paratoluensulfonamid, polydiklortrifluoretylen og oktadecylamid, slik at en fullstendig fukting av katalysatoren av den (de) som flytende fase(r) foreliggende reaksjonsdeltager(e) forhindres, hvorved katalysatoren under reaksjonen bringes i kontakt med begge reaktanter ved deres grenseflater og at katalysatoren, som i og for seg kjent, er valgt blant karbon, aktivert karbon, platinabehandlet asbest, og nikkel, karbon og aktivert karbon inneholdende inneslutninger valgt blant nikkel, jern, kobolt, sølv, platina, palladium, manganoksyder, mangansulfider, jernoksyder, nikkeloksyd, nikkel-sulfid, koboltsulfid og blandinger derav.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som fast katalysator anvendes partikkelformig karbon.

3. Katalytisk apparatur for utførelse av fremgangsmåten ifølge krav 1, omfattende et reaksjonskammer, anordning for innføring av reaksjonsdeltagere og anordninger for fjerning av reaksjonsprodukter, k a r a k t e r i s e r t v e d at den som katalysatorer inneholder slike som har en del av sine overflater dekket med et hydrofobt materiale valgt blant polystyren, polytetrafluoretylen, polyetylen, silikoner, klortrifluoretylen, forpolymeriserte silikonoljer, silikonfett, polyklor-p-xylen, parafin, paratoluensulfonamid, polydiklortrifluoretylen og oktadecylamid, der katalysatoren selv, som i og for seg kjent, består av karbon, aktivert karbon, platinabehandlet asbest og nikkel, karbon og aktivert karbon inneholdende inneslutninger valgt blant nikkel, jern, kobolt, sølv, platina, palladium, manganoksyder, mangansulfider, jernoksyder, nikkeloksyd, nikkel-sulfid, koboltsulfid og blandinger derav.



134140

