



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.IV.1966 (P 114 319)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.XI.1968

Kl. 12 h, 1

MKP B 01 k 3/00

CZYTELNIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: dr inż. Adam Korczyński

Właściciel patentu: Politechnika Śląska (Katedra Elektrochemii Technicznej), Gliwice (Polska)

Sposób prowadzenia elektrolitycznych procesów redukcyjnych

1

Wynalazek dotyczy elektrolitycznych procesów wytwarzania różnych produktów uzyskiwanych drogą redukcji substratów, które wprowadza się do przestrzeni katodowej podczas elektrolizy roztworu nazywanego elektrolitem podstawowym. Jako elektrolit podstawowy stosuje się roztwory kwasów lub soli. W tego rodzaju procesach otrzymuje się np. hydroksyloaminę z kwasu azotowego, różne aminy z nitrozwiązków semikarbazyd z nitromocznika itp.

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia elektrolitycznych procesów redukcyjnych przy zastosowaniu roztworu chlorowodoru lub chlorków jako elektrolitu z zapobieganiem wydzielaniu się chloru z przestrzeni anodowej elektrolizera.

Znane procesy przemysłowe oparte na redukcji elektrolitycznej z reguły posługują się roztworami wodnymi kwasu siarkowego jako elektrolitem podstawowym, ponieważ celowo unika się stosowania elektrolitów zawierających jon chlorkowy. Przy elektrolizie chlorowodoru lub chlorku wydzielą się na anodzie chlor, którego nie można swobodnie wypuszczać, a wobec tego należy odbierać, odprowadzać poza pomieszczenie elektrolizy, oczyszczać i w końcu skraplać lub absorbować. Zabiegi te są skomplikowane i wymagają kosztownych urządzeń. Są one opłacalne jedynie w tak wielkiej skali przemysłowej, w jakiej prowadzi się np. elektrolizę roztworu chlorku sodowego.

2

Procesy redukcyjne, których dotyczy wynalazek, są prowadzone w przemyśle w skali o wiele mniejszej, a wymienione zabiegi z chlorem całkowicie niweczyłyby ich rentowność.

5 Dalszą ujemną cechą wydzielania chloru na anodzie jest jego skłonność do rozpuszczania się w elektrolicie i dyfundowania do przestrzeni katodowej, gdzie utlenia on wtórnie produkt otrzymany drogą redukcji, zmniejszając tym samym wydajność procesu. Ponadto wydzielanie chloru wymaga stałego uzupełniania elektrolitu podstawowego i doprowadzania go do wymaganego składu.

15 Stosowanie w analogicznych procesach roztworu kwasu siarkowego jako elektrolitu podstawowego jest korzystniejsze, gdyż na anodzie wydzielą się tlen, którego rozpuszczalność w elektrolicie jest niewielka, zaś kwas siarkowy w elektrolicie podstawowym nie podlega rozkładowi.

20 Gdyby nie wyżej wymienione wady stosowania roztworu chlorowodoru lub chlorku, ten elektrolit podstawowy byłby korzystniejszy, gdyż można się przy nim posługiwać anodami z węgla grafitowanego — natomiast przy elektrolicie podstawowym opartym na kwasie siarkowym, a zwłaszcza, gdy przypadkowo pojawiają się domieszki np. kwasu azotowego, konieczne jest stosowanie anod platynowych. Ponadto w wielu przypadkach zależy na otrzymaniu produktu w postaci chlorku

lub chlorowodoru, a nie w postaci siarczynu. Przy posługiwaniu się kwasem siarkowym nie-
zbędna jest wówczas przeróbka siarczynu na
chlorek lub chlorowodorek.

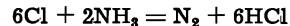
Wynalazek usuwa całkowicie wyżej wymienio-
ne wady stosowania jako elektrolitu podstawo-
wego roztworów kwasu solnego lub chlorków,
nie niwecząc korzyści związanych z tym elektro-
litem. Wynalazek polega na wprowadzaniu amoniaku
do przestrzeni anodowej, gdyż jak się oka-
zało, amoniak ulega w środowisku wodnym utle-
nieniu do azotu przez chlor in statu nascendi. W
wyniku tej reakcji wydzielanie chloru gazowego
z przestrzeni anodowej zostaje zastąpione przez
wydzielanie azotu, jak również nie tworzy się roz-
twór chloru w elektrolicie.

Zastosowanie wynalazku umożliwia realizację licz-
nych procesów redukcyjnych przy posługiwaniu
się roztworem chlorowodoru lub chlorków jako
elektrolitem podstawowym z uzyskaniem wyso-
kich wydajności produktów, a w miarę potrzeby
pozwała na bezpośrednie uzyskanie produktów w
postaci chlorowodorów.

Według wynalazku elektrolizę prowadzi się spo-
sobem okresowym lub ciągłym w elektrolizerze
diafragmowym zaopatrzonym w węglową grafi-
towaną anodę i rtęciową katodę. W większości
przypadków najkorzystniejsze jest stosowanie kwa-
su solnego, jako elektrolitu podstawowego, a moż-
liwe jest również posługiwanie się roztworem
chlorku. Substrat wprowadza się do przestrzeni
katodowej, z której przy postępowaniu okresowym
odbiera się elektrolit po uzyskaniu dostatecznej
koncentracji produktu. W procesie ciągłym odbiera
się elektrolit w sposób ciągły zawierając go po
częściowym lub całkowitym wydzieleniu pro-
duktu i po uzupełnieniu jego składu do składu
wymaganego.

Do przestrzeni anodowej doprowadza się amoniak
w sposób ciągły i to niezależnie od tego, czy
proces prowadzony jest sposobem ciągłym, czy
okresowym, ponieważ amoniak powinien być

wprowadzany w miarę przebiegu elektrolizy w
ilości stechiometrycznej według reakcji:



5

Amoniak może być stosowany w postaci wody
amoniakalnej. Korzystniejsze jest stosowanie amoniaku
gazowego, aby nie rozcieńczać elektrolitu.

10

Przykład. W winidurkowym elektrolizerze
diafragmowym o pojemności 2 litry przy zasto-
sowaniu półkowej katody rtęciowej i anody wę-
glowej grafitowanej redukowano kwas azotowy do
hydroksyloaminy w środowisku kwasu solnego
o stężeniu 220 g HCl/l. Kwas azotowy wprowa-
dzano do elektrolizera w sposób ciągły utrzymu-
jąc jego stężenie w przestrzeni katodowej na po-
ziomie 50 g HNO₃/l. Utrzymywano temperaturę
20°, posługiwano się prądem o natężeniu 30 A, co
dawało katodową gęstość prądową 20 A/dcm².

20

Podczas elektrolizy stosowano intensywne mie-
szanie katodowe. Równocześnie wprowadzano do ko-
mory anodowej amoniak gazowy z prędkością oko-
ło 8 nl/godz. Efekt procesu elektroredukcji ozna-
czano analitycznie nadmanganometryczną metodą
Raschiga, stosując w próbie wstępną redukcję
wodnego kwasu azotowego do amoniaku. W wy-
niku tak prowadzonej elektrolizy otrzymywano
roztwór chlorowodoru hydroksylaminy w wod-
nym roztworze kwasu solnego z wydajnością prą-
dową powyżej 90% przy czym stężenie chlorowo-
dorku wzrastało z szybkością około 11,5 g/godz.

30

Zastrzeżenie patentowe

35

Sposób prowadzenia elektrolitycznych procesów
redukcyjnych polegający na doprowadzaniu sub-
stratu do przestrzeni katodowej podczas elektroli-
zy wodnego roztworu chlorowodoru lub chlorku,
znamienny tym, że do przestrzeni anodowej wpro-
wadza się w sposób ciągły amoniak w ilości ste-
chiometrycznej w stosunku do chloru powstają-
cego na anodzie.

40

Dokonano jednej poprawki

