

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegnings-skrift nr. 115286

Int. Cl. B 01 k

Kl. 12 h-1

Patentsøknad nr. 157 968 Inngitt 6. mai 1965

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegnings-skrift utgitt 16. sept. 1968

Shell Internationale Research Maatschappij N.V., 30, Carel van Bylandtlaan, Haag, Nederland.

Ernest William Haycock, 7962, Terraca Drive, El Cerrito, Calif., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Apparat for kontinuerlig elektrolytisk fremstilling av kjemiske forbindelser.

Foreliggende oppfinnelse angår et apparat for kontinuerlig elektrolytisk fremstilling av kjemiske forbindelser.

Elektrokjemiske prosesser kan oppdeles i en serie hovedtrinn, nemlig: (1) adsorpsjon av reaktanten på elektroden, (2) elektronoverføring mellom reaktanten og elektroden, og (3) desorpsjon av reaksjonsproduktet fra elektroden. Hvert av disse trinn kan føre med seg polarisasjonsfenomener (aktiveringspolarisasjon). En annen type elektrokjemisk polarisasjon som kan spille en rolle i elektrolytiske prosesser er den såkalte konsentrasjonspolarisasjon. Denne type oppstår som følge av utilstrekkelig tilgang av reaktanter til elektrodeoverflaten. Elektrokjemisk polarisasjon, målt som en økning av potentialet over grenseflaten mellom elektrode og elektrolytt når strømstyrken økes, øker kraftforbruket som må til for å frembringe en ekvivalent kjemisk forandring. Økonomisk drift av elektrokjemiske

prosesser avhenger i stor utstrekning av mulighetene for å redusere polarisasjonsvirkninger. Således har nødvendigheten av å anvende høye spenninger vært en alvorlig hindring ved fremstilling av kjemiske forbindelser ved elektrokjemiske reaksjoner.

Det er et mål med denne oppfinnelse å forbedre utførelsen av elektrolytiske fremstillingsprosesser ved å redusere polarisasjonen.

Ved hjelp av den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes der således et apparat for kontinuerlig elektrolytisk fremstilling av kjemiske forbindelser, hvilket apparat består av et kar inneholdende en hovedelektrode, en motelektrode og et diafragma som skiller rommet mellom elektrodene, og er karakterisert ved at diafragmaet (13) avgrenser en strømningskanal i hvilken i det minste en del av hovedelektroden (12) er anbragt, og apparatet er forsynt med et innløp (16) for tilførsel til nevnte strømningskanal av en

strøm av faste ledende partikler inneholdende adsorbent reaktant og et utløp (17) for uttagning fra nevnte strømningskanal av strømmen av faste ledende partikler inneholdende adsorbent reaksjonsprodukt.

Den elektrolytiske fremstilling av kjemiske forbindelser i apparatet ifølge oppfinnelsen utføres ved at man:

a. leder en elektrisk strøm gjennom en elektrolytt mellom en enhetlig hovedelektrode og en enhetlig motelektrode ved å forbinde dem med en likestrømskilde, idet minst en del av nevnte hovedelektrode er anbragt i en kontaktsoner som er adskilt fra motelektroden ved hjelp av et diafragma.

b. bringer nevnte hovedelektrode i kontakt med en strøm av faste ledende partikler som inneholder adsorbent reaktant, hvorved overføringen av elektrisk ladning mellom partiklene og hovedelektroden finner sted med omdannelse av adsorbent reaktant til den ønskede kjemiske forbindelse og

c. fjerner de faste ledende partikler og reaksjonsprodukter fra kontaktsonen.

I en foretrukken utførelsesform av denne prosess utføres absorpsjonen av reaktanter og/eller desorpsjonen av produkter i det minste delvis som prosesser som er adskilt fra ladningsoverføringsprosessen. På denne måte kan den egentlige reaksjonstid, dvs. den tid reaktantene er underkastet elektrolysebetingelser, reduseres til den tid som kreves for å bevirke ladningsoverføringen, hvilket resulterer i undertrykkelse av uønskede sidereaksjoner og konsekutive reaksjoner. Særlig ved fremstilling av organiske forbindelser kan den forbedring av selektiviteten som derved oppnås, være av stor betydning. En ytterligere fordel ved adskillelsen av de tre grunntrinn er at konsentrasjonspolarisasjon og aktiveringspolarisasjon forbundet med adsorpsjon og desorpsjon vil kunne reguleres bare ved hjelp av strømningshastigheten av elektrodepartiklene.

Apparatet ifølge oppfinnelsen muliggjør en høy grad av fleksibilitet i den elektrolytiske prosess og muliggjør en høy grad av regulering, fordi det er mulig å fjerne elektrodematerialet kontinuerlig fra systemet (dvs. ved å fjerne alle eller en del av elektrodepartiklene fra separatoren og erstatte dem med friske eller regenererte partikler).

Systemets fleksibilitet kan utnyttes på den måte at forskjellige ledende metaller kan anvendes i partiklene og i de enhetlige hovedelektroder. Således er det mulig å anvende i de førstnevnte et metall som virker katalyserende på reaksjonen og for de sistnevnte et metall som er inert, men som er bedre egnet for lang brukstid.

Fleksibiliteten kan dessuten nyttiggjøres ved at apparatet ifølge oppfinnelsen anvendes til å studere kombinerte elektrokatalytiske prosesser. Det er velkjent at absorpsjonen av organiske materialer fra oppløsning på metalloverflater er avhengig av metalloverflatens potensial med hensyn til oppløsningen. Dersom hovedelektroden holdes på et innstilt potensial relativt til elektrolytten, er det mulig å frembringe forbed-

ret og selektiv adsorpsjon av organiske molekyler på en partikkelformig katalysator-elektrode og derved forbedre utbyttet eller selektiviteten ved prosesser som nu anses å være utelukkende termisk-katalytiske prosesser. Et typisk eksempel er den klasse av reduksjonsreaksjoner, f. eks. reduksjon av aldehyder til alkoholer, hvor det er vanlig praksis å anvende «Raney»-nikkel-katalysator i vandig miljø.

Fordi elektrodepartiklene kan gjøres små, har de et høyt forhold mellom overflateareal og volum hvorved man oppnår den innlysende fordel det medfører å ha et stort overflateareal for adsorpsjon av reaktanten. Eksisterende elektrolyseanlegg vil derved kunne gjøres betydelig mindre i størrelse. Dessuten er det mer økonomisk å oppdele faste elektrodematerialer i små fragmenter enn å gjøre en enhetlig elektrode porøs, og desorpsjonen lettes.

Når reaktantstrømmen og elektrodepartiklene ledes kontinuerlig gjennom cellen, oppnås forbedret farvespredning. Dette vil derfor føre til at industrielle elektrolyseanlegg lettere vil kunne reguleres og varmen utnyttes.

De faste elektrodepartikler består av elektrisk ledende materiale, fortrinnsvis nylig fremstilt for å sikre rene overflater. Betegnelsen «ledende» er her ment å omfatte utmerkede ledere såsom metaller og carbon, og halv-ledere, såsom silicium, germanium, selen og salter. Spesifikke eksempler er sølv, kobber, jern, kobber(I)oxyd og partikler overtrukket med metaller såsom platina. Såvidt vites er partikkelstørrelsen ikke kritisk, og partiklene kan f. eks. være fra omtrent 1 μ til 1 mm i diameter. Da imidlertid mindre størrelser leder til øket forhold mellom overflate og volum, foretrekkes det i alminnelighet å anvende den minste diameter som er forlikelig med enkel separasjon av produktstrømmen, og der foretrekkes derfor partikler av større størrelse i området fra 10 til 500 μ . Videre lettes behandlingen av partiklene ved at partikkelstørrelsen begrenses til et snevert område, f. eks. slik at 90 vektprosent faller innenfor et diameterområde hvor forholdet mellom yttergrensene er 1 til 3. Partiklene kan være inerte overfor reaksjonen, eller de kan virke katalyserende, f. eks. bestå av katalysator eller være overtrukket med sådan.

Apparatet ifølge oppfinnelsen kan anvendes for alle elektrokjemiske fremstillingsreaksjoner ved hvilke der kan anvendes enhetlige elektroder. Eksempler er reduksjon av aldehyder til alkoholer, oxydasjon av aldehyder til syrer, reduksjon av flerverdige bindinger, f. eks. i naftalen, og reduksjon av nitrobenzen for fremstilling av anilin. Det vil være klart at hovedelektroden, ved hvilken det ønskede reaksjonsprodukt dannes, kan være katoden eller anoden. Således finner reduksjonsreaksjonene sted ved katoden, mens oxydasjonsreaksjonene finner sted ved anoden.

Når bare den ene elektrode er gjort partikkelformig, kan den annen elektrode være en selvødeleggende elektrode av en hvilken som helst type som er anvendelig sammen med hovedprosessen som finner sted ved den førstnevnte elektrode. Det er imidlertid innlysende at der i mange tilfelle, og bestandig når ikke-selvødeleggende

elektroder benyttes, kan anvendes elektroder som begge er partikkelformige.

Oppfinnelsen skal ytterligere beskrives med henvisning til de vedføyede tegninger som viser foretrukne utførelsesformer.

Fig. 1 er et skjematisk sideriss av et anlegg utført i henhold til oppfinnelsen, hvor elektrolysecellen er vist i snitt.

Fig. 2 viser et tverrsnitt etter linjen 2—2 på fig. 1.

Fig. 3 viser et vertikalsnitt gjennom en spesiell utførelsesform av en ladningsfrembringende enhet som er egnet for anvendelse i anlegget vist på fig. 1.

Fig. 4 viser et vertikalt tverrsnitt av en annen utførelsesform av en del av den ledningsfrembringende enhet, som er anvendelig når der benyttes en gassformig reaktant.

Fig. 5 viser et vertikalt tverrsnitt gjennom en elektrolysecelle etter et modifisert arrangement hvor der er anordnet en strømningskanal for hver elektrode.

Fig. 6 viser et tverrsnitt etter linjen 6—6 på fig. 5.

Fig. 7 viser et vertikalt tverrsnitt av en porøs hovedelektrode som illustrerer en ytterligere utførelsesform.

Fig. 8 viser et utsnitt av en elektrodevegg som er modifisert for tilpasning til gassformige strømmer.

Fig. 1 og 2 viser et lukket kar 10 som inneholder enhetlige faste elektroder 11 og 12 separert ved hjelp av en gjennomtrengelig vegg 13 som eksempelvis kan være sylindrisk og omslutte den sistnevnte elektrode. Veggen kan være av et hvilket som helst materiale, såsom av keramikk, sintret glass eller en permeabel harpiks, som tillater ionene å passere, men hovedsakelig utestenger væsker. Den er montert på endestykker dannet i bunnen av karet og i dekslet 14. Elektroden 11 kan være porøs, f. eks. av trådnetting formet som en sylinder som omgir veggen 13, og elektrisk forbundet med en leder 15. Et innløpsrør 16 og et utløpsrør 17 er forbundet slik at de kommuniserer med strømningskanalen som dannes av veggen 13. Elektroden 12 er her kaldt hovedelektroden, og elektroden 11 den motstående elektrode eller sekundærelektroden. Den førstnevnte elektrode inneholdes i nevnte strømningskanal og er fortrinnsvis utstyrt med utspringende kontaktorganer, såsom metallfingre 18, for å fremme kontakten med elektrodepartikler, slik det vil fremgå av tegningen. Elektroden er elektrisk isolert fra karet ved hjelp av føringer 19 og 20 og er forbundet med den elektriske strømkrets 21 og 22. Sistnevnte er videre forbundet med en likestrømskilde. Mellom elektrodene er der en elektrolytt. I den viste utførelsesform består denne delvis av en væskeelektrolytt 23 som inneholdes i karet på utsiden av nevnte strømningskanal dannet av veggen og delvis av væskestrømmen som strømmer gjennom kanalen. Det vil imidlertid forstås at disse trekk ikke er ment å begrense oppfinnelsen, da der som elektrolytt 23 er mulig å anvende en hvilken som helst egnet kjent elektrolytt, som kan foreligge i pastaform og inneholdes i et porøst,

fast stoff. Dessuten kan elektrolytten 23 stå i direkte kontakt med hovedelektroden, såsom ved at man anbringer hovedelektroden ved veggen 13 eller ved at man danner veggen av selve elektroden og former den med porer, slik det vil fremgå av redegjørelsen for fig. 7 og 8.

Innløpsrøret 16 får tilført en flytende strøm fra en ladningsdannende enhet 24. Når hovedelektroden 12 er adskilt fra veggen 13, som vist, må denne strøm inneholde en elektrolyttvæske. Når imidlertid elektroden er utformet som vist på fig. 8, er dette ikke vesentlig, og den flytende strøm kan være en væske som ikke er elektrolytt, eller en gass. I begge tilfelle inneholder den flytende strøm reaktanten, dvs. den er enten selve reaktanten eller en bærer eller et oppløsningsmiddel for denne. Reaktanten kan være en væske eller et fast stoff eller en gass oppløst i væsken. Denne væske, som inneholder reaktanten, tilføres ved hjelp av en rørledning 25 gjennom en pumpe 26 og rørledning 27 til den ladningsdannende enhet, og friske eller regenererte faste elektrodepartikler tilføres fra en kilde 28 via en reguleringsinnretning, såsom en stjernemater («star-feeder») 29 og et standrør 30. Strømmen gjennom standrøret reguleres ytterligere ved hjelp av en klemmeventil 31, idet nevnte stjernemater benyttes til å regulere tilførselen av regenererte partikler.

Den ladningsdannende enhet kan f. eks. være en medrivningsinnretning såsom den som er vist på fig. 3. Enheten omfatter et hus 24a som inneholder en venturi 32 som er forbundet med rørledningene 16 og 27 og i innsnevringen er forsynt med åpninger 33 for innstrømning av elektrodepartikler fra det omgivende kammer.

Når reaktanten opprinnelig foreligger i gassform, kan eventuelt et ytterligere innløpsrør 34, som reguleres ved hjelp av en ventil 35, forbindes med huset 24a. Den gassformige reaktant ledes til kammeret som inneholder elektrodepartiklene for å adsorberes på disse og føres med disse inn i væskestrømmen.

I en modifisert utførelsesform av apparatet føres den gassformige reaktant inn i væskestrømmen på den måte som er vist på fig. 4. Her er et gasskammer 36 forsynt med et gassinløpsrør 37. Gjennom hele kammeret i en avstand fra kammerveggene er det anordnet en sentral passasje som i endene avgrenses av flensrør 38 og, imellom disse, av en porøs hylse 39. Innretningen er forbundet ved hjelp av dens endeflenser mellom enheten 24 og enten rørledningen 16 eller 27, for å muliggjøre diffusjon av gass inn i væsken gjennom den porøse hylse 39.

Utløpsrøret 17 er forbundet med en separasjonsenhet 40 som kan være av en hvilken som helst type egnet for separering av komponentene i utløpsblandingen og, vanligvis, for desorpsjon, dvs. separasjon av elektrodepartiklene fra reaksjonsproduktet. En hvilken som helst teknikk, såsom fordampning ved oppvarming, ekstraksjon med et oppløsningsmiddel, og krystallisasjon kan benyttes i enheten 40, fra hvilken reaksjonsproduktet og ikke omsatt væske kan taes ut gjennom et eller flere utløpsrør 41. Fordi slike separasjonsmetoder i seg selv er velkjente, skal de ik-

ke beskrives ytterligere her. Det skal imidlertid sies at typen av separasjon vil avhenge av arten av reaksjonsproduktet. Eksempelvis skilles i de fleste tilfelle reaksjonsproduktet og uomsatte deler av strømmen fra elektrodepartiklene, og de sistnevnte taes ut, fortrinnsvis i tørr tilstand, gjennom en rørledning 42.

Efter separasjon og uttagning ved 42 kan elektrodepartiklene resirkuleres til standrøret 30 for ny anvendelse, eller alle eller en del av dem kan taes ut gjennom en rørledning 43 under regulering ved hjelp av en ventil 44. Ennskjønt det foretrekkes i den viste utførelsesform å ta elektrodepartiklene ut i tørr tilstand for å lette transport ved egen tyngde gjennom et standrør og medrivning i væsken på den ovenfor beskrevne måte, er dette ikke noe absolutt krav. Således kan oppfinnelsen utføres under anvendelse av fuktige partikler, idet der benyttes andre kjente eller hensiktsmessige apparatyper for transport og medrivning av partiklene i væskestrømmen. Sådant utstyr kan innbefatte bevegelige deler og roterende skruer.

Karet 10 er forsynt med forbindelsesrør 45 og 46, utstyrt med ventiler 47 og 48, for tilførsel og uttagning av elektrolytten 23.

Under drift adsorberes reaktanten, som tilføres ved 25 dersom den er en væske eller ved 34 eller 37 når den er gassformig, på de faste elektrodepartikler som tilføres fra kilden 28 og/eller fra separasjonsenheten 40. Disse partikler dispergeres i væskestrømmen som kommer inn i cellen via rørledningen 16. Elektrodene 11 og 12 holdes på forskjellige elektriske potensialer ved at de påtrykkes et likestrømspotensial. Ionestrømmen strømmer mellom elektrodene 11 og 12 gjennom elektrolytten 23, den gjennomtrengelige vegg 13 og elektrolytten som utgjøres av væsken som kommer inn i cellen via rørledningen 16.

Når de dispergerte elektrodepartikler kommer i kontakt med hovedelektroden 12 — eller med fingerne 18 som utgjør en del av denne — finner der sted en ladningsoverføring som resulterer i at det adsorberte materiale reagerer elektrokjemisk. En del av reaksjonsproduktet kan frigjøres fra elektrodepartiklene, mens en annen del kan forbli adsorbent på disse. I hvert tilfelle forblir reaksjonsproduktet i blanding med nevnte partikler i væskestrømmen, som taes ut gjennom rørledningen 17. Det vil være klart at også andre reaksjonsprodukter kan dannes i elektrolytten ved reaksjon mellom motsatt ladede ioner og at også disse fjernes fra cellen. Produkter som dannes i det rom som avgrenses av vegg 13, taes således ut sammen med væskestrømmen ved 17, mens de som dannes i elektrolytten 23 ved sekundærelektroden, fjernes gjennom rørledningen 45, enten kontinuerlig eller periodevis.

Elektropartiklene separeres fra reaksjonsproduktet og, vanligvis, også fra den uomsatte væske i enheten 40 ved hvilken som helst av de ovennevnte metoder.

Det er å merke at i den foregående utførelsesform var interessen konsentrert om elektrokjemiske reaksjoner som finner sted ved hovedelektroden 12—18, hvilken reaksjon ledsages av

en hvilken som helst annen elektrokjemisk reaksjon ved sekundærelektroden 11. Når elektrolytten 23 ikke sirkuleres, kan denne eller materialet i sekundærelektroden 11 forbrukes. Reaktanten kan imidlertid tilføres kontinuerlig og reaksjonsproduktene taes ut via rørledningene 45 og 46.

Det er også mulig å anvende prinsippet med partikkelformige elektroder både ved katoden og anoden, og en celle som er egnet for denne utførelse, er vist på fig. 5 og 6. Cellekaret er formet som et par buede sidevegger 50, 51, som er festet til motstående sider av en gjennomtrengelig membran 52 og forsynt med øvre lukkeplater 53, 54 og nedre lukkeplater 55, 56. De sistnevnte plater har munnstykker 57, 58, som kan tilknyttes individuelle ladningsdannende enheter, i henhold til hvilket som helst av de ovennevnte arrangementer, hvorved en væskestrøm som inneholder dispergerte elektrodepartikler kan tilføres. Karet har dessuten et par uttaksmunnstykker 59, 60, som kan forbindes med utløpsrør som leder til separasjonsenheter for fraskillelse av elektrodepartiklene. Hver av de vertikale strømningskanaler som avgrenses på hver side av membranen, inneholder en hovedelektrode 61 eller 62, som er utstyrt med elektrisk ledende kontaktorganer såsom horisontale skjermmer 63 eller 64. Hovedelektrodene er montert i topplokkene ved hjelp av isolerende fóring 65 og 66.

Den annen utførelsesform av cellen drives på samme måte som beskrevet tidligere, med den forskjell at de adskilte operasjoner adsorpsjon, ladningsoverføringreaksjon og desorpsjon utføres for begge elektrodene 61 og 62.

Som tidligere angitt kan selve elektroden danne eller utgjøre en del av den gjennomtrengelige vegg. Dette er vist på fig. 7, hvor vegg 70 er en sylindrisk vegg av porøst materiale som omfatter et ledende metall. Denne vegg er i endene festet ved hjelp av isolerende rør 71, 72 til endestykker 73 og 74, hvilke tilsvarende endestykkene 14 og 15 på fig. 1 og er montert i karet på samme måte som disse. Vegg 70 omslutter en vertikal strømningskanal og danner den enhetlige elektrode, som er elektrisk forbundet med en leder 75 som stikker ut av karet gjennom en isolerende fóring 76. Vegg 70 kan ha metalliske kontaktorganer, såsom fingere 77 som er rettet innover for å lette kontakten med elektrodepartiklene som føres med væsken som strømmer gjennom røret. Vegg 70 kan bestå av metall med tilstrekkelig store porer til å muliggjøre bevegelse av ioner gjennom denne, eller den kan bestå av et inert materiale, såsom porøs harpiks, på hvilket det er avsatt metall i en tilstrekkelig mengde til å danne en kontinuerlig elektrisk strømkrets. Deler 11, 14, 15 og 20 er som tidligere beskrevet.

Når fluidumet som frakter elektrodepartiklene, er en gass, er fingrene 77 nyttige bare når de fuktes av en elektrolytt, fordi det er nødvendig at der finnes en bane for ioner fra elektrolytten på utsiden av den gjennomtrengelige skillevegg til det punkt hvor ladningsoverføringen og reaksjonen finner sted. En konstruksjon som er egnet for reaksjoner hvor der inngår en gass-

strøm, er vist på fig. 8, som viser en porøs vegg 80 som ville bli anvendt som materialet på vegg 70 på fig. 7. Den indre overflate er fortrinnsvis ujevn og overtrukket med et skikt av ledende metall 81 som er elektrisk ledende over hele rørets lengde og danner hovedelektroden, men som er forsynt med poreåpninger gjennom hvilke elektrolytt 82 fra utsiden av røret kan fukte elektroden. Elektrodepartiklene 83, som fraktes med gasstrømmen, virker på den fuktige hovedelektrode slik at denne forårsaker en ladningsoverføring og den elektrokjemiske reaksjon.

Det vil forstås at oppfinnelsen ikke er begrenset til oppadgående strømning av dispersjonen inneholdende elektrodepartiklene gjennom kanalen som inneholder hovedelektroden.

Eksempel 1.

For reduksjon av nitrobenzen for fremstilling av anilin ble der fremstilt en 0,002 molar oppløsning av nitrobenzen i vandig 1 molar H_2SO_4 . Forsøkene ble utført ved romtemperatur i et 200 ml beger inneholdende to elektroder. Hovedelektroden var et platina-ark med overflate 4,2 cm^2 på hver side, mens sekundærelektroden besto av platina omgitt av en gjennomtrengelig vegg av sintret glass. Begeret ble fylt med en vandig elektrolytt og omrørt ved hjelp av en rører. Hovedelektrodens spenning med hensyn til elektrolytten var $-0,5$ V (målt ved hjelp av Ag/Ag Cl i 1 M Na Cl som referanseelektrode). Elektrodepartiklene som ble anvendt i forsøkene 2 og 3, var av sølv, som virker katalyserende på reaksjonen. Partiklene hadde diametre mellom 50 og 150 μ og var suspendert i oppløsningen i de konsentrasjoner som er oppført i tabellen. I forsøk 4, som er tatt med i sammenligningsøyemed, ble der anvendt en sølv hovedelektrode for å bestemme katalysatorvirkningen. Resultatene var som vist i tabell 1:

Forsøk	Sølvpartikler gram/liter	Strøm milliampere
1	ingen	5
2	2,5	40
3	3,75	71
4	ingen	14

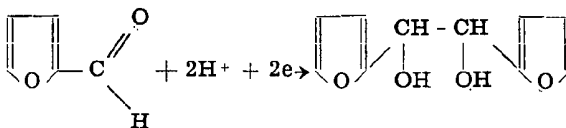
Dette eksempel viser effektiviteten av den katalyserende, partikkelformige elektrode både sammenlignet med en ikke-katalyserende elektrode og sammenlignet, i forsøk 4, med en katalyserende elektrode. Ennskjønt overflaten av de sølvpartikler som på et gitt tidspunkt var i kontakt med hovedelektroden, var liten i forhold til overflaten av hovedelektroden, var sølvpartiklene langt mere effektive enn en enhetlig elektrode bestående av sølv.

Forsøkene som er beskrevet i eksemplene 2 og 3 ble utført i en sylindrisk celle med 750 ml kapasitet, idet der ble anvendt en ytre, sylindrisk arbeidselektrode og en indre, anodisk sylindrisk sekundærelektrode av platina, som var skjermet og inneholdt i en kopp av aluminiumoxyd eller

porøst polyetylen. Elektrolytten ble omrørt ved mekanisk omrøring, hvilket fremmet dispergeringen og sirkuleringen av metallpartiklene.

Eksempel 2.

Reduksjonen av aldehyder til alkoholer illustreres ved reduksjonen av furfural til hydrofuroin, etter den følgende ligning:



Det ble fremstilt en elektrolytt inneholdende 48,5 g furfural (0,5 mol) oppløst i 500 ml 10 vektprosent. kaliumdihydrogenfosfat. Nitrogen ble boblet gjennom elektrolytten, mens en sylindrisk blykatode ble holdt ved et potensial på $-1,2$ V (relativt til en Ag/AgCl referanseelektrode). Strømtettheten under reaksjonen falt fra 0,006 Amp/ cm^2 til 0,005 Amp/ cm^2 . Reaksjonen ble utført i 5 timer under avkjøling av cellen med sirkulerende vann, slik at temperaturen ikke overskred 15° C.

Cellens innhold ble ekstrahert fire ganger med ether, idet der hver gang ble brukt en ny mengde av 100 ml. De fire ekstrakter ble slått sammen og tørret, og etter fordampning av etheren ble der erholdt 40,9 g av en gul væske som ved destillasjon ble separert i:

- 1) 24,8 g av en lysegul væske som kokte mellom 129° og 130° C ved 0,6 mm Hg. Denne væske ble funnet å være en blanding av 23,5 g furfural og 1,3 g ved furfurylalkohol ved GLC-analyse.
- 2) 7,4 g av en gul viskøs olje som kokte mellom 138° og 144° C ved 0,6 mm Hg. En CLC-analyse viste at denne væske besto av rent hydrofuroin.

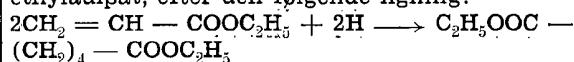
Den ovenfor beskrevne elektrolyse ble gjentatt under de samme betingelser, men med tilsetning av 41,4 g (0,2 gramatom) pulverisert bly. Reaksjonen ble utført i 5 timer, hvorefter reaksjonsproduktet ble opparbeidet. Den nedenstående tabell 2 viser at strømutnyttelsen var høyere når den pulveriserte blyelektrode ble brukt, og at også omdannelsen til og utbyttet av hydrofuroin øket.

Tabell 2.

	Uten pulverisert bly %	Med pulverisert bly %
Strømutnyttelse	38,6	50,4
Omdannelse til produkt	15,2	16,2
Utbytte	29,6	34,2

Eksempel 3.

Reduksjonen av flerverdige bindinger illustreres ved reduksjonen av ethylacrylat til diethyladipat, etter den følgende ligning:



Elektrolytten besto av 100 g (1,0 mol) ethylacrylat (stabilisert) i 500 ml 0,5 normal natriumhydroxyd. En tinnkatode ble holdt ved et potensial på $-1,9$ V (relativt til en AG/AGCl referanseelektrode). Cellen ble kjølt ved hjelp av sirkulerende vann for å holde reaksjonstemperaturen under 15° C. Reaksjonen ble utført i 15 timer, hvorefter reaksjonsblandingen ble ekstrahert fem ganger med ether, hver gang med en frisk mengde på 100 ml. De fem ekstrakter ble slått sammen og opparbeidet. Det ble erholdt 17,6 g diethyladipat og 35,3 g ethylacrylat.

Den ovenfor beskrevne elektrolyse ble gjen tatt under de samme betingelser, men med tilsetning av 23,6 g pulverisert tinn. Også i dette tilfelle øket strømutnyttelsen, omdannelsen til produkt og utbytte når den pulveriserte tinnelektrode ble anvendt. Dette er vist i den nedenstående tabell 3:

Tabell 3.

	Uten pulverisert tinn %	Med pulverisert tinn %
Strømutnyttelse	32,7	52,3
Omdannelse til produkt	17,6	23,7
Utbytte	27,2	45,6

Eksempel 4.

Et eksempel på en oxydasjonsreaksjon er oxydasjonen av methanol for fremstilling av oxyderte forbindelser opp til maursyre. Hovedelektroden var en spiral som var inneholdt i en sylinder av skuret glass, som avgrenset elektrolytten og den partikkelformige elektrode, og som var omgitt av et platina-ark som dannet sekundærelektroden. Den studerte reaksjon fant sted inne i sylindren, og partiklene ble suspendert og omrørt ved sirkulering av elektrolytten gjennom sylindren. Elektrolytten var 1 M fosforsyre, og temperaturen ble holdt på 20° C.

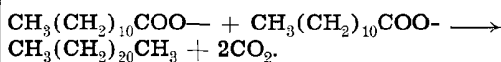
Uten partikkelformig elektrodemateriale og med anodepotensialer mindre enn $+1,5$ V (relativt til en Ag/AgCl referanseelektrode) var den elektriske strøm ubetydelig, nemlig mindre enn 5 milliampere på en elektrode med et overflateareal på $17,5$ cm². For høyere potensialer øket den elektriske strøm som følge av elektrolyse av elektrolytten og utvikling av oxygen. Med platina-overtrukke karbonpartikler, men i fravær av methanol i elektrolytten, hersket tilsvarende betingelser. I begge forsøk ga aererte og de aererte elektrolytter tilsvarende resultater.

Når den for luft befridd 1M fosforsyre elektrolytt inneholdt 0,1 M methanol, var den elektriske strømstyrke med den samme hovedelektrode 5—10 milliampere for et potensial på 0,5 V uten partikkelformige elektroder, men øket til 35—40 milliampere når der ble brukt platina-overtrukke karbonpartikler. Denne partikkelformige elektrode førte derfor til en firedobling av strømstyrken, hvilket indikerer en forbedring av strømutnyttelsen.

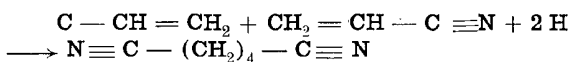
I det følgende er det gitt noen andre eksempler på spesifikke elektrokjemiske reaksjoner som kan utføres ved anvendelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen:

a) Oxydasjonen av aldehyder til syrer, f. eks. oxydasjonen av acrolein til acrylsyre, under anvendelse av katalyserende sølvpulver som den partikkelformige elektrode. Elektrolytten har en pH-verdi på ca. 8 og inneholder natriumkarbonat og natriumbikarbonat. Reaksjonen finner sted ved anoden.

b) Elektrolysen av salter av carboxylsyrer ifølge Kolbe, ved hvilken disse salter forbindes under tap av carboxylgruppene og dannelse av carbondioxyd, under anvendelse av sølvpulver som en partikkelformig elektrode. Et eksempel på Kolbe-syntesen er fremstillingen av docosan fra laurinsyre og natriumlaurat i et blandet oppløsningsmiddel bestående av ethanol og vann, i henhold til den følgende ligning:



c) Reduksjonen av flerverdige bindinger, ytterligere illustrert ved reduksjonen av acrylnitril til adipinsyrenitriler med en tinn-hovedelektrode i et svakt basisk medium, under anvendelse av tinnpulver som partikkelformig elektrode. Ligningen er som følger:



Patentkrav:

1. Apparat for kontinuerlig elektrolytisk fremstilling av kjemiske forbindelser, hvilket apparat består av et kar inneholdende en hovedelektrode, en motelektrode og et diafragma som skiller rommet mellom elektrodene, karakterisert ved at diafragmaet (13) avgrenser en strømningskanal i hvilken i det minste en del av hovedelektroden (12) er anbragt, og apparatet er forsynt med et innløp (16) for tilførsel til nevnte strømningskanal av en strøm av faste ledende partikler inneholdende adsorbent reaktant og et utløp (17) for uttagning fra nevnte strømningskanal av strømmen av faste ledende partikler inneholdende adsorbent reaksjonsprodukt.

2. Apparat ifølge krav 1, karakterisert ved at rommet som inneholder motelektroden (11), danner en ytterligere strømningskanal som er forsynt med et innløp (45) for tilførsel til denne av en annen strøm av faste, ledende partikler inneholdende adsorbent reaktant samt med et utløp (46) for uttagning derfra av den annen strøm av faste ledende partikler inneholdende adsorbent reaksjonsprodukt.

3. Apparat ifølge krav 1, karakterisert ved at hovedelektroden (12) i sin helhet er anordnet inne i diafragmaet (13) i en avstand fra dette.

4. Apparat ifølge et av kravene 1—3, karakterisert ved at diafragmaet (13) utgjør en del av hovedelektroden (12).

5. Apparat ifølge krav 4, karakterisert ved at den indre overflate av diafragmaet (13) er korrugert og belagt med et lag av elektrisk ledende metall som er forsynt med poreåpninger for passasje av elektrolytten.

6. Apparat ifølge et av kravene 1—4, karakterisert ved at en del av hovedelektroden (12) består av fingre (18) og/eller metalliske skjærmer som er anordnet på tvers i strømningskanalen.

7. Apparat ifølge et av kravene 1—6, k a-

rakterisert ved at karet (10) er forbundet med et egnet kretsløp for transport av partiklene, hvilket kretsløp er forsynt med en innretning (40) for separasjon av reaksjonsproduktet fra partiklene, og med et innløp for reaktant og friske partikler samt et utløp for reaksjonsprodukt og forbrukte partikler.

Anførte publikasjoner:

— — —

115286

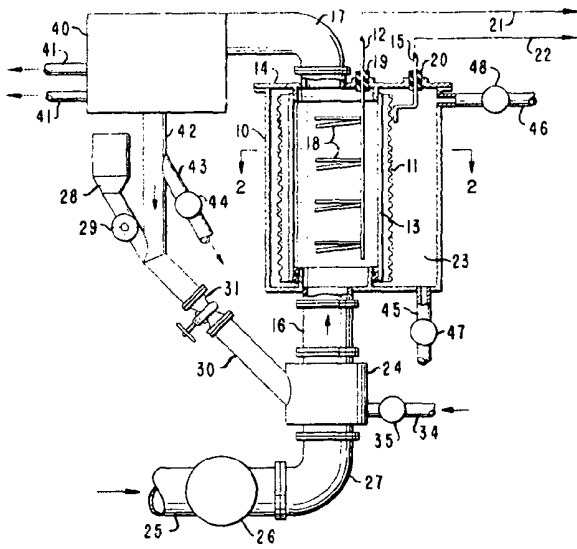


FIG. 1

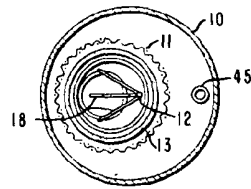


FIG. 2

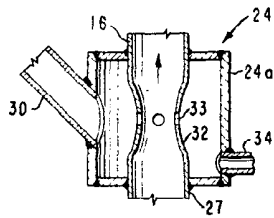


FIG. 3

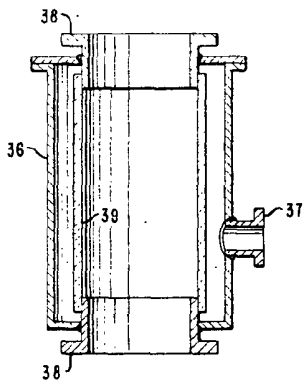


FIG. 4

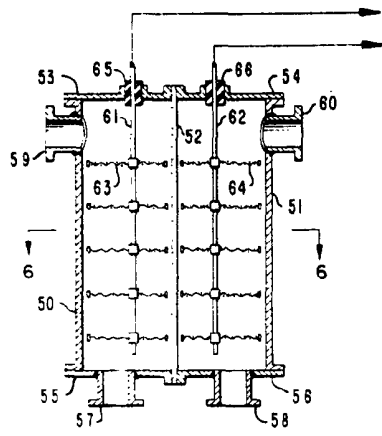


FIG. 5

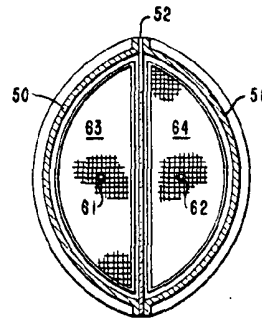


FIG. 6

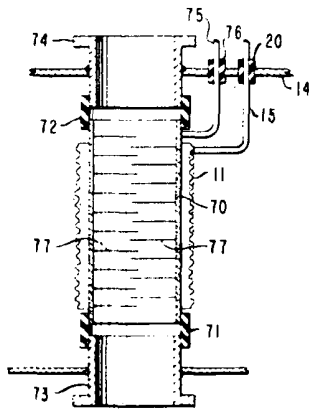


FIG. 7

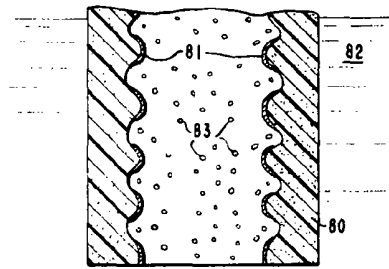


FIG. 8