

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

<p>(51) Международная классификация изобретения³: C07C 17/02, 19/02 C25B 3/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Номер международной публикации: WO 80/01686 (43) Дата международной публикации: 21 августа 1980 (24.07.80)</p>
<p>(21) Номер международной заявки: PCT/SU79/00001 (22) Дата международной подачи: 23 января 1979 (23.01.79) (71) Заявитель (для всех государств, кроме US): ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОХИМИИ АН СССР [SU/SU]; Москва 117071, Ленгр-т, д. 31 (SU) [INSTITUT ELEKTROKIMIJA AN SSSR, Moscow (SU)]. (72) Изобретатели; и (75) Изобретатели/Заявители (только для US): ТЕДОР-РАДЗЕ Гурами Акакиевич [SU/SU]; Москва, ул. Широкая, д. 1, корп. 3, кв. 687 (SU) [TEDORADZE, Gurami Akakievich, Moscow (SU)]. ПОНОМАРЕНКО Евгения Александровна [SU/SU]; Москва, шоссе Энтузиастов, д. 100, корп. 6, кв. 148 (SU) [PONOMARENKO, Evgeniya Aleksandrovna, Moscow (SU)]. СОКОЛОВ Юрий Михайлович [SU/SU]; Москва, Окружной пр-д, д. 33,</p>		<p>корп. 1, кв. 72 (SU) [SOKOLOV, Yury Mikhailovich, Moscow (SU)]. ПАПРОЦКАЯ Валентина Александровна [SU/SU]; г. Пушкино, Московской обл., микрорайон Серебрянка, д. 53, кв. 96 (SU) [PAPROTSKAYA, Valentina Aleksandrovna, Pushkino (SU)]. ТОМИЛОВ Андрей Петрович [SU/SU]; Москва, 5-ая Парковая ул., д. 56, корп. 6, кв. 59 (SU) [TOMILOV, Andrei Petrovich, Moscow (SU)]. (81) Указанные государства: DE, JP, US Опубликована с: <i>Отчетом о международном поиске</i></p>
<p>(54) Title: METHOD FOR OBTAINING 1,2-DICHLORETHANE (54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА (57) Abstract: A method for obtaining 1,2-dichlorethane comprises the electrolysis of the 12-36 percent aqueous solution of hydrochloric acid at a temperature of 45-70°C with simultaneous supply of ethylene into the anode space. A metal of the iron group, or a compound including a metal of that group, or an alloy containing at least one of the metals of the iron group or any combination of the above substances is added to the aqueous solution of the hydrochloric acid before the electrolysis is started, so that the concentration of the ions of the metals of the iron group in the aqueous solution of the hydrochloric acid are not less than 0,006 g-ions per litre of the said solution. (57) Аннотация: Способ заключается в электролизе 12-36%-ного водного раствора соляной кислоты, имеющего температуру 45-70°C, при одновременной подаче этилена в прианодное пространство. Перед электролизом в водный раствор соляной кислоты вводят добавку — металлы группы железа, или соединение металла указанной группы, или сплав, содержащий по меньшей мере один из металлов группы железа, или любые смеси перечисленных веществ — с таким расчетом, чтобы концентрация ионов металлов группы железа в водном растворе соляной кислоты составляла не менее 0,006 г-ионов на 1 л указанного раствора.</p>		

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр,
в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ:

AT	Австрия	LU	Люксембург
BR	Бразилия	MC	Монако
CF	Центральноафриканская Республика	MG	Мадагаскар
CG	Конго	MW	Малави
CH	Швейцария	NL	Нидерланды
CM	Камерун	RO	Румыния
DE	Федеративная Республика Германии	SE	Швеция
DK	Дания	SN	Сенегал
FR	Франция	SU	Советский Союз
GA	Габон	TD	Чад
GB	Великобритания	TG	Того
JP	Япония	US	Соединенные Штаты Америки

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА

Область техники

Настоящее изобретение относится к области получения хлорсодержащих органических соединений, а более точно - к способам получения 1,2-дихлорэтана.

Предшествующий уровень техники

Известен химический способ получения 1,2-дихлорэтана хлорированием этилена. Процесс ведут в среде безводного 1,2-дихлорэтана, насыщенного хлорным железом, при температуре 50°C. Выход 1,2-дихлорэтана близок к 100% в расчете на прореагировавший хлор /см. патент Японии № 48-7083, класс C 07c/.

Этот способ требует предварительного получения хлора, последующей его очистки, сжатия и тщательной осушки. Следы влаги ухудшают показатели процесса, инактивируя хлорное железо-ингибитор заместительного хлорирования.

Известен также способ получения 1,2-дихлорэтана путем электролиза 4,4-20%-ного водного раствора соляной кислоты, имеющего температуру 20-70°C, при одновременной подаче этилена в прианодное пространство. Под прианодным пространством, как это общепринято, понимается пространство, окружающее анод и не превышающее 1-2% высоты анода. Этилен подают с такой скоростью, чтобы количество поступающего в раствор соляной кислоты этилена в 10 раз превышало его стехиометрическое количество. Электролиз осуществляют в электролизере с диафрагмой при анодной плотности тока 0,07-0,35 А/см². Выход 1,2-дихлорэтана по току /что эквивалентно выходу на прореагировавший хлор для химического способа/ составляет 20-44%. Остальной ток идет, в основном, на образование этиленхлоргидрина. Выход 1,2-дихлорэтана на пропущенный этилен не превышает 10% /см. И.А.Калинин, В.В.Стендер "Электролитическое окисление и хлорирование этилена", Журнал прикладной химии, том 19, № 10-11, 1946 г., стр.1045/.

Указанный способ характеризуется низким выходом 1,2-дихлорэтана и недостаточной его чистотой. Используемая низкая анодная плотность тока снижает эффективность работы электролизера. Повышение же анодной плот-



-2-

ности тока приводит к появлению хлора в отходящих из электролизера газах, что недопустимо из-за образования взрывчатой смеси. Проведение процесса в электролизере с диафрагмой приводит к дополнительным потерям электроэнергии вследствие падения напряжения на диафрагме, а также усложняет технологическое и аппаратурное оформление процесса.

Раскрытие изобретения.

В основу изобретения положена задача в способе получения I,2-дихлорэтана с использованием электролиза водного раствора соляной кислоты подобрать такие условия проведения процесса электролиза, которые позволили бы получать I,2-дихлорэтан с высоким выходом /по току и на пропущенный этилен/ и высокой чистотой, использовать более высокие анодные плотности тока, упростить технологическое и аппаратурное оформление процесса электролиза.

Эта задача решается тем, что предлагается способ получения I,2-дихлорэтана путем электролиза I2-36%-ного водного раствора соляной кислоты, имеющего температуру 45-70°C, при одновременной подаче этилена в прианодное пространство, при этом, согласно изобретению, перед электролизом в водный раствор соляной кислоты вводят добавку - металл группы железа, или соединение металла указанной группы, или сплав, содержащий по меньшей мере один из металлов группы железа, или любые смеси перечисленных веществ - с таким расчетом, чтобы концентрация ионов металлов группы железа в водном растворе соляной кислоты составляла не менее 0,006 г - ионов на I л указанного раствора.

Общепринято под металлами группы железа понимать железо, кобальт и никель.

В случае, когда в качестве добавки в предлагаемом изобретении используют никель, или кобальт, или соединения указанных металлов, или сплавы на их основе, или любые смеси перечисленных веществ, или смесь по меньшей мере одного из перечисленных веществ с по меньшей мере одним из веществ: железом, соединением железа, сплавом на основе железа, то добавку рекомендуется вводить в вод-

-3-

ный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ионов указанных металлов составляла 0,02-0,08 г - ионов на 1 л указанного раствора.

5 В случае, когда в качестве добавки используют железо, или соединения железа, или сплавы на его основе, или любые смеси перечисленных веществ, то добавку рекомендуется вводить в водный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ионов железа составляла 0,03-0,4 г - ионов на 1 л указанного раствора.

10 Предлагаемый способ предусматривает проведение процесса электролиза как в электролизере с диафрагмой, так и в бездиафрагменном электролизере.

15 Рекомендуется электролиз осуществлять в бездиафрагменном электролизере при анодной плотности тока 0,4-1,0 А/см².

20 Проведение процесса электролиза в бездиафрагменном электролизере позволяет упростить технологическое и аппаратное оформление процесса и исключить потери электроэнергии, обусловленные падением напряжения на диафрагме.

В предлагаемом способе по сравнению с известным химическим способом отпадает необходимость отдельного получения хлора, его сжатия, тщательной осушки и транспортировки. Все стадии предлагаемого способа совмещены и
25 осуществляются в одном реакторе /электролизере/.

30 Предлагаемый способ по сравнению с известным электрохимическим способом позволяет значительно увеличить выход 1,2-дихлорэтана. Так, выход 1,2-дихлорэтана по току /что эквивалентно выходу на прореагировавший хлор в химическом способе/ достигает 98-99%. Выход 1,2-дихлорэтана на пропущенный этилен достигает 95-98%. Получаемый продукт характеризуется высокой чистотой.

35 Благодаря введению в водный раствор соляной кислоты перечисленных выше добавок удается значительно повысить допустимые анодные плотности тока /до 1,3 А/см²/ по сравнению с известным электрохимическим способом /под допустимой плотностью тока понимается такая плотность тока, при которой в отходящих из электролизера газах

-4-

- хлор отсутствует/. Повышение допустимой анодной плотности тока наблюдается уже при введении такого количества добавки, при котором концентрация ионов металлов группы железа в водном растворе соляной кислоты составляет
- 5 0,006 г - ионов на 1 л раствора. Повышение анодной плотности тока позволяет повысить эффективность работы электролизера. Однако, как известно, с ростом анодных плотностей тока возрастают эксплуатационные затраты, главным образом, за счет потерь электроэнергии на тепло Джоуля.
- 10 Для каждого электролита существует оптимальная анодная плотность тока, при которой потери электроэнергии минимальны. Такой оптимальной анодной плотностью тока для 12-36%-ного водного раствора соляной кислоты является плотность тока 0,4-1,0 А/см², которая и достигается в
- 15 предлагаемом способе.

При отсутствии в растворе соляной кислоты указанных выше добавок, как это имеет место в известном электрохимическом способе, анодная плотность тока не превышает 0,35 А/см². Повышение же анодной плотности тока ведет к

20 появлению в отходящих газах хлора, что недопустимо из-за образования взрывчатой смеси хлора с водородом, выделяющимся на катоде, и избытком этилена.

Лучший вариант осуществления изобретения.

Предлагаемый способ позволяет использовать в качестве электролита 12-36%-ную соляную кислоту любой квалификации, например, абгазную соляную кислоту, не прошедшую стадии отпарки /стриппинга/, являющуюся отходом производства хлорорганических соединений.

В качестве соединений металлов никеля, кобальта,

30 железа в предлагаемом способе можно использовать, например, соли серной и соляной кислот: $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; гидраты закисей этих металлов; гидрат окиси железа; окиси: CoO , NiO , Fe_2O_3 ; сернистые соединения: $FeS \cdot NiS$,

35 FeS , CoS , NiS ; сидерит $FeCO_3$ и др.

В качестве сплавов, содержащих металлы группы железа, можно использовать сплавы различных составов, например, следующие /вес.%/:



-5-

	Fe	Co	Ni	Al	Mn	Cu	Cz	Si
	21,5	-	78,5	-	-	-	-	-
	30	-	-	-	70	-	-	-
	60	-	-	-	40	-	-	-
5	93,43	-	3,75	-	0,6	-	1,85	0,37
	52	-	48	-	-	-	-	-
	64	-	36	-	-	-	-	-
	52	-	36	-	-	-	12	-
	67	-	22	11	-	-	-	-
10	52	-	34	14	-	-	-	-
	50	24	14	9	-	3	-	-

Металлы группы железа, соединения указанных металлов или сплавы на основе этих металлов можно использовать как индивидуально, так и в различных сочетаниях.

15 процесс электролиза, согласно предлагаемому способу, можно осуществлять как в электролизере с диафрагмой, так и в электролизере без диафрагмы. Electroды могут быть выполнены из любого материала, устойчивого к воздействию концентрированной соляной кислоты в условиях электролиза, например, из графита или платины.

20 Предлагаемый способ осуществляется предпочтительно следующим образом.

В электролизер заливают 12-36%-ный водный раствор соляной кислоты. Затем вводят добавку - металл группы 25 железа /т.е. железо, кобальт или никель/, или соединение металла указанной группы, или сплав, содержащий по меньшей мере один из металлов группы железа, или любые смеси перечисленных веществ. Добавку вводят либо в твердом виде, либо в виде раствора в воде или неорганической кислоте /последнее предпочтительней/ с таким расчетом, чтобы 30 концентрация ионов металлов группы железа в водном растворе соляной кислоты составляла не менее 0,006 г - ионов на л указанного раствора. Затем в прианодное пространство пропускают поток этилена и перемешивают содержимое электролизера в течение 1-2 минут. Температуру раствора в электролизере доводят до 45-70°C. Затем включают постоянное напряжение и регулируют силу тока с таким расчетом, чтобы анодная плотность тока находилась в

-6-

пределах до $1,3 \text{ A/cm}^2$, предпочтительно $0,4-1,0 \text{ A/cm}^2$.
 Скорость потока этилена регулируют таким образом, чтобы
 количество поступающего в прианодное пространство этиле-
 на было на 2-5% больше по отношению к стехиометрическому
 5 количеству. Если температура раствора в электролизере
 поднимается выше 70°C , включают охлаждающую систему,
 поддерживая температуру в пределах $45-70^\circ\text{C}$. В процессе
 электролиза образуются водород и хлор. Последний вступа-
 ет с этиленом в химическое взаимодействие по реакции:
 10
$$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{Cl}_{\text{адс}} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2,$$

 где $\text{Cl}_{\text{адс}}$ обозначает атомарный хлор, адсорбированный
 на аноде.

Отходящие из электролизера газы, представляющие со-
 бой смесь водорода, избыточного этилена и 1,2-дихлорэта-
 15 на, вместе с парами раствора соляной кислоты поступают в
 обратный холодильник, где пары раствора соляной кислоты
 конденсируются. Сконденсированный раствор соляной кисло-
 ты возвращается в электролизер. Газы, содержащие 1,2-ди-
 хлорэтан, поступают в холодильную установку, где 1,2-ди-
 20 хлорэтан конденсируется. Отходящие из холодильной уста-
 новки газы пропускают через водный раствор иодистого ка-
 лия, являющегося индикатором наличия хлора, после чего
 сжигаются.

Для лучшего понимания данного изобретения приводят-
 25 ся следующие примеры его конкретного выполнения. Во всех
 примерах хлор в отходящих из электролизера газах отсут-
 ствует.

Пример I.

В электролизер с диафрагмой из полимерного материа-
 30 ла " Nafion " /фирма Дюпон, США/, анодом из графита и
 катодом из платины заливают 800 мл 27%-ного водного ра-
 створа технической соляной кислоты и добавляют хлорное
 железо в виде его водного раствора с таким расчетом, что-
 бы концентрация ионов железа в водном растворе соляной
 35 кислоты составляла $0,1 \text{ г}$ - ионов на 1 л раствора. Темпе-
 ратуру раствора поднимают до 50°C . Затем в прианодное
 пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы

-7-

количество поступающего этилена было на 5% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56 А и анодной плотности тока $0,7 \text{ А/см}^2$ в течение 1 часа.

- 5 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 98%, на пропущенный этилен - 93%. Чистота 1,2-дихлорэтана - 97,5%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан - в количестве 1,2%, этиленхлоргидрин - в количестве 0,8% и β, β' -дихлордиэтиловый эфир /хлорекс/ - в количестве 0,5%.

10 Пример 2.

- Через бездиафрагменный проточный электролизер с анодом и катодом из платины пропускают поток 20%-ного водного раствора соляной кислоты с такой скоростью, чтобы выходящий из электролизера раствор соляной кислоты имел концентрацию 18%. Перед подачей в электролизер раствора соляной кислоты в последний вводят хлорное железо с таким расчетом, чтобы после его растворения концентрация ионов железа в растворе составляла 0,03 г - ионов на 1 л раствора. Температура водного раствора соляной кислоты в электролизере 55°C . В прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 3% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока $0,4 \text{ А/см}^2$ в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 98%, на пропущенный этилен - 95%. Чистота 1,2-дихлорэтана - 96,3%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /3,3%/, хлорекс /0,4%/.

Пример 3.

- 30 Процесс проводят, как в примере 2, но электроды используют графитовые и электролиз осуществляют при анодной плотности тока $0,5 \text{ А/см}^2$.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 88%, на пропущенный этилен - 85%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /1,2%/, этилен - хлоргидрин /2,8%/, хлорекс /0,5%/.

Пример 4.

Процесс проводят, как в примере 2, но электроды используют графитовые. Исходная концентрация водного ра-

-8-

створа соляной кислоты 12%.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 88%, на пропущенный этилен - 83%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,9%/, этиленхлоргидрин /3,6%/.

5 Пример 5.

Процесс проводят, как в примере 2, но при исходной концентрации водного раствора соляной кислоты - 18% и конечной - 17%.

Результаты те же, что и в примере 2.

10 Пример 6.

Процесс проводят, как в примере 2, но концентрация ионов железа в водном растворе соляной кислоты составляет 0,01 г - ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 2.

15 Пример 7.

Процесс проводят, как в примере 2, но концентрация ионов железа в водном растворе соляной кислоты составляет 0,3 г - ионов на 1 л раствора.

20 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 91%, на пропущенный этилен - 88%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /1,6%/, этиленхлоргидрин /0,8%/, хлорекс /0,4%/.

Пример 8.

25 В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 800 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют кусочки сидерита

30 FeCO_3 с таким расчетом, чтобы после его растворения концентрация ионов железа в растворе составляла 0,4 г - ионов на 1 л раствора. Температура водного раствора соляной кислоты в электролизере 50°C. В прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 5% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока 0,7 А/см² в течение 1 часа.

35 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 85%, на пропущенный этилен - 80%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /1,1%/, этиленхлоргидрин /0,7%/, хлорекс /0,5%/.

Пример 9.



-9-

Процесс проводят, как в примере 8, но перед подачей в электролизер раствора соляной кислоты в последний добавляют сплав железа в виде стружки следующего состава /вес.%/: Fe - 93,43; Si - 0,37; Mn - 0,6; 5 Cr - 1,85; Ni - 3,75. Сплав вводят в раствор с таким расчетом, чтобы после его растворения концентрация ионов железа в растворе составляла 0,4 г - ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 8.

10 Пример 10.

Процесс проводят, как в примере 8, но перед подачей в электролизер раствора соляной кислоты в последний добавляют кусочки металлического железа с таким расчетом, чтобы после его растворения концентрация ионов железа в 15 растворе составляла 0,4 г - ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 8.

Пример 11.

Процесс проводят, как в примере 8, но вместо сидерита $FeCO_3$ используют гидрат окиси железа $Fe(OH)_3$.

20 Результаты те же, что и в примере 8.

Пример 12.

Процесс проводят, как в примере 8, но вместо сидерита $FeCO_3$ используют гидрат закиси железа $Fe(OH)_2$.

Результаты те же, что и в примере 8.

25 Пример 13.

Процесс проводят, как в примере 8, но вместо сидерита $FeCO_3$ используют окись железа Fe_2O_3 .

Результаты те же, что и в примере 8.

Пример 14.

30 Процесс проводят, как в примере 8, но вместо сидерита $FeCO_3$ используют сульфат железа $Fe_2(SO_4)_3$.

Результаты те же, что и в примере 8.

Пример 15.

35 процесс проводят, как в примере 8, но в качестве добавки используют сплав железа следующего состава /вес.%/: Fe - 30; Mn - 70.

Результаты те же, что и в примере 8.



-10-

Пример I6.

процесс проводят, как в примере 8, но в качестве до-
оавки используют сплав железа следующего состава /вес.%/:
Fe - 60; Mn- 40.

5 Результаты те же, что и в примере 8.

Пример I7.

10 В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом
из графита заливают 800 мл 27%-ного водного раствора со-
ляной кислоты и добавляют хлорное железо с таким расче-
том, чтобы концентрация ионов железа в водном растворе
15 соляной кислоты составляла 0,06 г - ионов на 1 л раство-
ра. Температуру раствора поднимают до 45°C. Затем в при-
анодное пространство пропускают этилен с такой скоростью,
чтобы количество поступающего этилена было на 5% больше
по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз
20 проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока
0,7 А/см² в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 89%, на пропущенный
этилен - 84%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан
20 /0,8%/, хлорекс /0,2%/.

пример I8.

Процесс осуществляют, как в примере I7, но темпера-
туру водного раствора соляной кислоты поддерживают рав-
ной 60°C.

25 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 92%, на пропущен-
ный этилен - 87%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан
/1,5%/, хлорекс /0,2%/.

Пример I9.

30 процесс осуществляют, как в примере I7, но темпера-
туру водного раствора соляной кислоты поддерживают рав-
ной 70°C.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 83%, на пропущенный
этилен - 78%. примесями являются 1,1,2-трихлорэтан
35 /12,8%/ и хлорекс /0,2%/.

Пример 20.

В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом
из графита заливают 800 мл 27%-ного водного раствора со-
ляной кислоты и добавляют хлорное железо с таким расче-

-II-

том, чтобы концентрация ионов железа в водном растворе соляной кислоты составляла 0,4 г - ионов на 1 л раствора. Температуру раствора поднимают до 55°C. Затем в прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 4% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 112А и анодной плотности тока 0,9 А/см² в течение 0,5 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 95%, на пропущенный этилен - 91%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /2,5%/, хлорекс /0,6%/.

Пример 21.

Процесс осуществляют, как в примере 1, но концентрация ионов железа в водном растворе соляной кислоты составляет 0,6 г - ионов на 1 л раствора, а анодная плотность тока равна 1,2 А/см².

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 97%, на пропущенный этилен - 92%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /3%/, хлорекс /1,2%/.

Пример 22.

Процесс осуществляют, как в примере 17, но используют 36%-ный водный раствор соляной кислоты. Результаты те же, что и в примере 17.

Пример 23.

Процесс осуществляют, как в примере 7, но в качестве добавки используют смесь металлического железа, содержащего 99,8 вес.% основного вещества, со сплавом, состоящим из 30 вес.% Fe и 70 вес.% Mn. Соотношение железа со сплавом в весовых частях равно 1:3 соответственно. Добавку вводят в раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ионов железа составляла 0,3 г - ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 7.

Пример 24.

Процесс осуществляют, как в примере 8, но в качестве добавки используют смесь металлического железа, содержащего 99,8 вес.% основного вещества, с гидратом окиси железа Fe(OH)₃. Соотношение металлического железа с

-12-

гидратом окиси железа в весовых частях равно 1:2. Добавку вводят в раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ионов железа составляла 0,4 г - ионов на 1 л раствора.

5 Результаты те же, что и в примере 8.

Пример 25.

Процесс осуществляют, как в примере 17, но в качестве добавки используют смесь сплава, состоящего из 30 вес.% Fe и 70 вес.% Mn, с хлоридом железа $FeCl_3$.

10 Весовое соотношение сплава с солью равно 1:1. Добавку вводят в раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ионов железа составляла 0,06 г - ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 17.

15 Пример 26.

В электролизер с диафрагмой из полимерного материала "Nafion" /фирма Дюпон, США/, анодом из графита и катодом из платины заливают 800 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют хлорид никеля /предварительно растворив его в 27%-ном водном растворе технической соляной кислоты/ с таким расчетом, чтобы концентрация ионов никеля в водном растворе соляной кислоты составляла 0,06 г - ионов на 1 л раствора. Температуру раствора повышают до 60°C. Затем в прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 2% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока 0,7 А/см² в течение 1 часа.

20 25 30 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,6%, на пропущенный этилен - 98%. Чистота продукта - 99,3%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан - в количестве 0,5% и тетра-хлорэтан - в количестве 0,2%.

Пример 27.

35 Через бездиафрагменный проточный электролизер с анодом и катодом из платины пропускают поток 20%-ного водного раствора соляной кислоты с такой скоростью, чтобы выходящий из электролизера раствор соляной кислоты имел концентрацию 18%. Перед подачей в электролизер раствора

-13-

соляной кислоты в последний вводят смесь хлоридов никеля и железа, взятых в эквимольных количествах с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в растворе составляла 0,006 г - ионов на 1 л раствора.

- 5 Температура раствора соляной кислоты в электролизере 55°C. В прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 3% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной
10 плотности тока 0,4 А/см² в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,6%, на пропущенный этилен - 96,5%. Чистота 1,2-дихлорэтана - 99,5%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,3%/, тетрахлорэтан /0,2%/.

- 15 Пример 28.

Процесс проводят, как в примере 27, но электроды используют графитовые и электролиз осуществляют при анодной плотности тока 0,5 А/см².

- 20 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,3%, на пропущенный этилен - 96,4%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,5%/, тетрахлорэтан /0,2%/.

Пример 29.

- 25 Процесс проводят, как в примере 27, но электроды используют графитовые. Исходная концентрация водного раствора соляной кислоты - 15%, конечная - 13%.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 98%, на пропущенный этилен - 95%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,3%/, 1,1,2,2-тетрахлорэтан /0,2%/.

Пример 30.

- 30 Процесс проводят, как в примере 27, но при исходной концентрации водного раствора соляной кислоты - 18% и конечной - 17%.

Результаты те же, что и в примере 27.

Пример 31 /сравнительный/.

- 35 В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 900 мл 27%-ного водного раствора соляной кислоты, добавляют смесь хлоридов никеля и железа, взятых в эквимольных количествах, с таким расчетом, что-

-14-

бы суммарная концентрация ионов металлов в растворе соляной кислоты составляла 0,002 г-ионов на 1 л раствора. Затем в прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 5% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при температуре 60°C, силе тока 56А и анодной плотности тока 0,7 А/см² в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 89,5%, на пропущенный этилен - 83,7%. Чистота продукта - 99,2%. Замечено выделение хлора. Выход хлора по току - 10,5%.

Пример 32.

В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 900 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют смесь хлоридов никеля и железа, взятых в эквимольных количествах, с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в растворе соляной кислоты составляла 0,03 г-ионов на 1 л раствора. Температуру раствора поднимают до 60°C и пропускают этилен в прианодное пространство с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 5% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока 0,7 А/см² в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,5%, на пропущенный этилен - 95%. Чистота продукта - 99,3%. Хлор не выделяется.

Пример 33.

В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 900 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют смесь хлоридов никеля и железа, взятых в эквимольных количествах, с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в растворе соляной кислоты составляла 0,008 г-ионов на 1 л раствора. Температура раствора 60°C. Этилен пропускают в прианодное пространство с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 2% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока 0,7 А/см² в

-15-

течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,3%, на пропущенный этилен - 98%. Хлор не выделяется.

Пример 34.

5 В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 900 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют смесь хлоридов никеля и железа, взятых в эквимолярных количествах, с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в
10 растворе соляной кислоты составляла 0,02 г-ионов на 1 л раствора. Температура раствора 60°C. Этилен пропускают в прианодное пространство с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 2% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при
15 силе тока 56А и анодной плотности тока 1 А/см² в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,6%, на пропущенный этилен - 98%. Чистота продукта - 99,2%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,6%/ и тетрахлорэтан /0,2%/.
20 Хлор не выделяется.

Пример 35.

В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 900 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют смесь хлоридов никеля и железа, взятых в эквимолярных количествах, с таким
25 расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в растворе соляной кислоты составляла 0,05 г-ионов на 1 л раствора. Температура раствора 60°C. Электролиз осуществляют при избытке этилена - 2,5% от стехиометрического
30 количества, силе тока 56А и анодной плотности тока 1 А/см² в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99%, на пропущенный этилен - 97,5%. Чистота продукта - 99%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,6%/ и тетрахлорэтан /0,4%/. Хлор
35 не выделяется.

Пример 36.

В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 1000 мл 36%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют смесь хлоридов



-16-

5 никеля и железа, взятых в эквимольных количествах, с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов составляла 0,02 г-ионов на 1 л раствора. Температура раствора 60°C. Электролиз осуществляют при избытке этилена - 3,5% от стехиометрического количества, силе тока 105А и анодной плотности тока 1,3 А/см² в течение 1 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,2%, на пропущенный этилен - 96,5%. Чистота продукта - 99%.

10 Пример 37.

Процесс проводят, как в примере 32, но в качестве добавки используют хлорид никеля в таком количестве, чтобы концентрация ионов никеля в водном растворе соляной кислоты составляла 0,02 г-ионов на 1 л раствора.

15 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,6%, на пропущенный этилен - 95%. Чистота продукта - 99,1%.

Пример 38.

20 В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 900 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют хлористый кобальт в таком количестве, чтобы концентрация ионов кобальта в растворе соляной кислоты составляла 0,02 г-ионов на 1 л раствора. Температура раствора 60°C. Электролиз осуществляют при избытке этилена - 2,6% от стехиометрического количества, силе тока 80А и анодной плотности тока 1 А/см² в течение 1 часа.

25 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99%, на пропущенный этилен - 97,4%. Чистота продукта - 99%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,4%/ и 1,1,2,2-тетрахлорэтан /0,6%/.

30 Пример 39.

Процесс проводят, как в примере 27, но используют графитовые электроды. Суммарная концентрация ионов никеля и железа в растворе соляной кислоты 0,02 г-ионов на 1 л раствора.

35 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,8%, на пропущенный этилен - 97%. Примесью является 1,1,2-трихлорэтан /0,4%/.



-17-

Пример 40.

Процесс проводят, как в примере 36, но суммарная концентрация ионов железа и никеля составляет 0,12 г-ионов на 1 л раствора.

- 5 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 98%, на пропущенный этилен - 96,5%. Чистота продукта - 99%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,4%/ и 1,1,2,2-тетрахлорэтан /0,6%/.

Пример 41.

- 10 Процесс проводят, как в примере 36, но суммарная концентрация ионов никеля и железа составляет 0,3 г-ионов на 1 л раствора.

- 15 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 90,2%, на пропущенный этилен - 87,8%. Чистота продукта - 99,2%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,4%/ и тетрахлорэтан /0,4%/.

Пример 42.

- В оездиатрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 800 мл 27%-ного водного раствора технической соляной кислоты и добавляют смесь $\text{Co SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и соли моря $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятых в эквимолярных количествах, с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в растворе соляной кислоты составляла 0,05 г-ионов на 1 л раствора. Температура раствора 50-60°C. В прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 3% больше стехиометрического количества. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока 0,7 А/см² в течение 1 часа.
- 25

- 30 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,5%, на пропущенный этилен - 97%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,5%/ и тетрахлорэтан /0,2%/.

Пример 43.

- Процесс проводят, как в примере 35, но перед подачей в электролизер раствора соляной кислоты в последний до-
35 бавляют сплав в виде стружки следующего состава /вес.%/:
Fe - 50, Си - 3, Al - 9, Со - 24, Ni - 14. Сплав вводят в раствор с таким расчетом, чтобы после его растворения суммарная концентрация ионов железа, кобальта и никеля

-18-

в растворе соляной кислоты составляла 0,05 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 42.

Пример 44.

5 процесс проводят, как в примере 42, но перед подачей в электролизер раствора соляной кислоты в последний добавляют кусочки металлического железа и металлического никеля, взятых в равных количествах, с таким расчетом, чтобы после их растворения суммарная концентрация ионов
10 железа и никеля в растворе составляла 0,05 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 42.

Пример 45.

15 процесс проводят, как в примере 42, но вместо $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и соли Мора используют смесь гидратов окисей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$, взятых в эквимольных количествах.

Результаты те же, что и в примере 42.

Пример 46.

20 процесс проводят, как в примере 42, но вместо $\text{CoO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и соли Мора используют смесь гидратов закисей железа и никеля $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$, взятых в эквимольных количествах.

Результаты те же, что и в примере 42.

Пример 47.

25 процесс проводят, как в примере 42, но в качестве добавки используют смесь окисей Fe_2O_3 и NiO , взятых в эквимольных количествах.

Результаты те же, что и в примере 42.

Пример 48.

30 процесс проводят, как в примере 39, но в качестве добавки используют смесь сульфатов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и NiSO_4 , взятых в эквимольных количествах.

Результаты те же, что и в примере 42.

Пример 49.

35 процесс проводят, как в примере 42, но в качестве добавки используют сплав следующего состава /вес.%/:

Fe - 52, Ni - 48.

Результаты те же, что и в примере 42.

-19-

Пример 50.

Процесс проводят, как в примере 42, но в качестве добавки используют сплав следующего состава /вес.%/:

Ni - 78,5, Fe - 21,5.

5 Результаты те же, что и в примере 42.

пример 51.

10 В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 800 мл 27%-ного водного раствора соляной кислоты и добавляют смесь хлоридов железа и никеля, взятых в эквимольных количествах, с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в водном растворе соляной кислоты составляла 0,04 г-ионов на 1 л раствора. Температуру раствора поднимают до 45°C. Затем в прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 2% больше по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 56А и анодной плотности тока 1,0 А/см² в течение 1 часа.

15 Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99%, на пропущенный этилен - 97,5%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,6%/ и тетрахлорэтан /0,4%/.

Пример 52.

25 Процесс осуществляют, как в примере 51, но температуру водного раствора соляной кислоты поддерживают равной 70°C.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99,2%, на пропущенный этилен - 97,5%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,5%/, тетрахлорэтан /0,3%/.

Пример 53.

30 В бездиафрагменный электролизер с анодом и катодом из графита заливают 800 мл 27%-ного водного раствора соляной кислоты и добавляют смесь хлоридов железа и никеля, взятых в эквимольных количествах, с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов в водном растворе соляной кислоты составляла 0,08 г-ионов на 1 л раствора. Температуру раствора поднимают до 55°C. Затем в прианодное пространство пропускают этилен с такой скоростью, чтобы количество поступающего этилена было на 4% больше



-20-

по сравнению со стехиометрическим количеством. Электролиз проводят при силе тока 300 А и анодной плотности тока 1,3 А/см² в течение 0,5 часа.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99%, на пропущенный
5 этилен - 96%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,3%/, тетрахлорэтан /0,3%/.

Пример 54.

Процесс осуществляют, как в примере 53, но суммарная концентрация ионов железа и никеля в водном растворе
10 соляной кислоты составляет 0,12 г-ионов на 1 л раствора.

Выход 1,2-дихлорэтана по току - 99%, на пропущенный этилен - 96%. Примесями являются 1,1,2-трихлорэтан /0,3%/, тетрахлорэтан /0,2%/.

Пример 55.

15 процесс осуществляют, как в примере 35, только в качестве добавки используют смесь сплава, состоящего из 49 вес.% Ni, 26 вес.% Co и 25 вес.% Al, со сплавом, состоящим из 73 вес.% Ni, 11 вес.% Fe и 16 вес.% Cu. Соотношение сплавов в смеси в весовых частях равно 3:5
20 соответственно. Добавку вводят в раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов группы железа составляла 0,05 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 35.

25 Пример 56.

Процесс осуществляют, как в примере 51, но в качестве добавки используют смесь металлического никеля, содержащего 99,8 вес.% основного вещества, с солью кобальта
30 Co SO₄ · 7H₂O. Соотношение металлического никеля с солью кобальта в весовых частях равно 1:4 соответственно. Добавку вводят в раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов группы железа составляла 0,05 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 51.

35 Пример 57.

Процесс осуществляют, как в примере 51, но в качестве добавки используют смесь металлического никеля, содержащего 99,8 вес.% основного вещества, со сплавом, со-

-2I-

стоящим из 49 вес.% Ni , 26 вес.% Co и 25 вес.% Al. Со-
отношение никеля со сплавом в весовых частях равно 1:2
соответственно. Добавку вводят в раствор соляной кисло-
ты с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов
5 металлов группы железа составляла 0,05 г-ионов на 1 л
раствора.

Результаты те же, что и в примере 5I.

Пример 58.

10 Процесс осуществляют, как в примере 5I, но в каче-
стве добавки используют смесь сплава, состоящего из
49 вес.% Ni , 26 вес.% Co, 25 вес.% Al , с солью кообаль-
та $CoSO_4 \cdot 7H_2O$. Соотношение сплава с солью кобальта в
весовых частях равно 1:3 соответственно. Добавку вводят
15 в раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы суммар-
ная концентрация ионов металлов группы железа составляла
0,05 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 5I.

Пример 59.

20 Процесс осуществляют, как в примере 36, но в каче-
стве добавки берут металлический никель, содержащий
99,8 вес.% основного вещества, с таким расчетом, чтобы
концентрация ионов никеля составляла 0,08 г-ионов на 1 л
раствора.

Результаты те же, что и в примере 36.

25 Пример 60.

Процесс осуществляют, как в примере 36, но в каче-
стве добавки используют металлический кобальт, содержа-
щий 99,6 вес.% основного вещества. Добавку вводят в вод-
ный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы кон-
30 центрация ионов кобальта в растворе составляла 0,08 г-ио-
нов/л.

Результаты те же, что и в примере 36.

Пример 6I.

35 Процесс осуществляют, как в примере 36, но в каче-
стве добавки используют смесь, состоящую из 30 вес.%
металлического кобальта и 70 вес.% металлического никеля.
Добавку вводят в водный раствор соляной кислоты с таким
расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов со-

-22-

ставляла 0,08 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 36.

Пример 62.

5 Процесс осуществляют, как в примере 36, но в качестве добавки используют смесь металлических кобальта и никеля /Co - 70 вес.%, Ni - 30 вес.%/. добавку вводят в водный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов составляла 0,08 г-ионов на 1 л раствора.

10 Результаты те же, что и в примере 36.

Пример 63.

15 Процесс осуществляют, как в примере 48, но в качестве добавки используют смесь металлических никеля, кобальта и железа, взятых в весовом соотношении 1:1, 5:2,5 соответственно. Добавку вводят в водный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов группы железа составляла 0,04 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 48.

20 Пример 64.

25 Процесс осуществляют, как в примере 40, но в качестве добавки используют смесь $Ni(OH)_2 + CoCl_2 + Fe_2O_3$, взятых в весовом соотношении 1:1, 5:2,5 соответственно. Добавку вводят в водный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы суммарная концентрация ионов металлов группы железа составляла 0,05 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 40.

Пример 65.

30 Процесс осуществляют, как в примере 58, но в качестве добавки используют смесь металлического никеля с $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и сплавом, состоящим из 70 вес.% железа и 30 вес.% марганца. Весовое соотношение компонентов смеси равно 1,5:2:1,5 соответственно. Добавку вводят в водный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы суммарная 35 концентрация ионов металлов группы железа составляла 0,08 г-ионов на 1 л раствора.

Результаты те же, что и в примере 58.

-23-

Промышленная применимость.

1,2-дихлорэтан широко используется как растворитель.
Кроме того, 1,2-дихлорэтан используется для получения хлористого винила, являющегося важным исходным мономером
5 при производстве полимеров.



-24-

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 1,2-дихлорэтана путем электролиза 12-36%-ного водного раствора соляной кислоты, имеющего температуру 45-70°C, при одновременной подаче этилена в прианодное пространство, отличающийся тем, что перед электролизом в водный раствор соляной кислоты вводят добавку - металл группы железа, или соединение металла указанной группы, или сплав, содержащий по меньшей мере один из металлов группы железа, или любые смеси перечисленных веществ - с таким расчетом, чтобы концентрация ионов металлов группы железа в водном растворе соляной кислоты составляла не менее 0,006 г - ионов на 1 л указанного раствора.

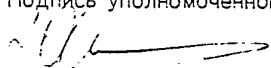
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в случае, когда в качестве добавки используют никель, или кобальт, или соединения указанных металлов, или сплавы на их основе, или любые смеси перечисленных веществ, или смесь по меньшей мере одного из перечисленных веществ с по меньшей мере одним из веществ: железом, соединением железа, сплавом на основе железа, то добавку вводят в водный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ионов указанных металлов составляла 0,02-0,08 г-ионов на 1 л указанного раствора.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в случае, когда в качестве добавки используют железо, или соединения железа, или сплавы на его основе, или любые смеси перечисленных веществ, то добавку вводят в водный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы концентрация ионов железа составляла 0,03-0,4 г - ионов на 1 л указанного раствора.

4. Способ по п.п.1-3, отличающийся тем, что электролиз осуществляют в бездиафрагменном электролизере при анодной плотности тока 0,4-1,0 А/см².

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № PCT/SU79/00001

I. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (если применяются несколько классификационных индексов, укажите все) ³		
В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или как в соответствии с национальной классификацией. так и с МКИ		
C 07 C I7/02, C 07 C I9/02, C 25 B 3/06		
II. ОБЛАСТИ ПОИСКА		
Минимум документации. охваченной поиском ⁴		
Система классификации	Классификационные рубрики	
МКИ ²	C 07 C I7/02, C 07 C I9/02, C 25 B 3/06	
МКИ ²	C 07 C I7/02, C 07 C I9/02, C 25 B 3/06	
US	260-659, 55-71	
немецкая	I20,2/01; I20,19/02	
GB	2(3)C, C 2 C	
Документация, охваченная поиском и не входившая в минимум документации. в той мере, насколько она входит в область поиска ⁵		
III. ДОКУМЕНТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРЕДМЕТУ ПОИСКА¹⁴		
Категория*	Ссылка на документ ¹⁶ , с указанием, где необходимо, частей, относящихся к предмету поиска ¹⁷	Относится к пункту формулы № ¹⁸
A	Журнал прикладной химии, том I9, № II, издано в ноябре I946. (Наука, Ленинград): М.А.Калинин, В.В.Стендер "Электрохимическое окисление и хлорирование этилена", см. стр. I046-I050	I - 4
A	SU, A, 523072 опубликовано 30 июля I976, Е.Д.Вертузаев и др.	I - 4
A	SU, A, 525654 опубликовано 25 августа I976, Уфимский нефтяной институт	I - 4
* Особые категории ссылочных документов ¹⁵ :		
„А“ документ, определяющий общий уровень техники.	„Р“ документ, опубликованный до даты международной подачи, но на дату испрашиваемого приоритета или после нее.	
„Е“ более ранний патентный документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее.	„Т“ более поздний документ, опубликованный на или после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение.	
„L“ документ, ссылка на который делается по особым причинам, отличным от упомянутых в других категориях.	„X“ документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска.	
„O“ документ, относящийся к устному раскрытию, применению, выставке и т. д.		
IV. УДОСТОВЕРЕНИЕ ОТЧЕТА		
Дата действительного завершения международного поиска ² 13 марта I979 (13.03.79)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске ² 10 апреля I979 (10.04.79)	
Международный поисковый орган ¹ ISA/EU	Подпись уполномоченного лица ²⁰  Ю.ПЛОТНИКОВ	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/SU 79/00001

International Application No

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
C 07 C 17/02, C 07 C 19/02, C 25 B 3/06		<i>W603/31606</i>
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC 2 US GERMAN GB	C 07 c17/02, C 07 c19/02, C 25 b3/06 C 07C17/02, C 07 C 19/02, C 25 B 3/06 260 - 659 55 - 71 120, 2/01, 120, 19/02 2 (3) C, C 2 C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ¹	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	Zhurnal prikladnoi khimii, volume 19, No.11, published November 1946. (Nauka, Leningrad): M.A.Kalinin, V.V. Stender "Elektrokhimicheskoe okislenie i khlorigovanie etilena", see pages 1046 - 1050	1 - 4
A	SU, A, 523072, published 30 July 1976, E.D.Vertuzaev et al.	1 - 4
A	SU, A, 525654, published 25 August 1976, Ufimsky neftyanoi institut	1 - 4
* Special categories of cited documents: ¹⁵		
"A" document defining the general state of the art	"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories	"X" document of particular relevance	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
13 March 1979 (13 - 3 - 1979)	10 April 1979 (10 - 4 - 1979)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
USSR State Committee for Inventions and Discoveries		