



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97122772.1

[43]公开日 1998年6月24日

[11] 公开号 CN 1185489A

[22]申请日 97.10.5

[30]优先权

[32]96.10.3 [33]US[31]725,626

[71]申请人 沙彻姆公司

地址 美国德克萨斯州

[72]发明人 H·谢里夫伊恩

J·E·穆奈伊

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

权利要求书 5 页 说明书 19 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 提纯氢氧化物的电学方法

[57]摘要

本发明涉及一种提纯或回收含有氢氧化物溶液的方法，包括下述步骤：(A) 提供一种电化学槽，包括阳极、阴极、阳离子选择性隔膜和双极隔膜，此双极隔膜具有一个朝向此阳极的阴离子选择面和一个朝向此阴极的阳离子选择面，其中阳离子选择性隔膜被置于此阳极和此双极隔膜之间，而此双极隔膜被置于阳离子选择性隔膜和阴极之间，由此确定了在阳离子选择性隔膜和阳极之间的原料室、在双极隔膜和阳离子选择性隔膜之间的回收室和在双极隔膜和阴极阳极之间的水室；(B) 将一种第一浓度的离子型化合物溶液装入水室，和将水装入回收室；(C) 将含有第二浓度的氢氧化物溶液装入原料室；(D) 使电流通过该电化学槽以在回收室制备第三浓度的氢氧化物；以及 (E) 从回收室回收氢氧化物。

权 利 要 求 书

1、一种提纯含有氢氧化物溶液的方法，包括下述步骤：

- (A) 提供一种电化学槽，包括阳极、阴极、阳离子选择性隔膜和双极隔膜，
5 此双极隔膜具有一个朝向北阳极的阴离子选择面和一个朝向北阴极的阳离子选择面，其中阳离子选择性隔膜被置于此阳极和此双极隔膜之间，而此双极隔膜被置于阳离子选择性隔膜和阴极之间，由此确定了在阳离子选择性隔膜和阳极之间的原料室、在双极隔膜和阳离子选择性隔膜之间的回收室和在双极隔膜和阴极之间的水室；
- 10 (B) 将一种第一浓度的离子型化合物溶液装入水室，和将水装入回收室；
(C) 将含有第二浓度的含氢氧化物的溶液装入原料室；
(D) 使电流通过该电化学槽以在回收室制备第三浓度的氢氧化物；以及
(E) 从回收室回收氢氧化物。

2、根据权利要求1的方法，其中电化学槽还包括放置于所述阳离子选择性
15 隔膜和阳极之间的第一阴离子选择性隔膜、放置于所述双极隔膜和所述阴极之间的第二阴离子选择性隔膜、和放置于所述第二阴离子选择性隔膜和所述阴极之间的第二阳离子选择性隔膜，从而确定了位于所述阳极和所述第一阴离子选择性隔膜之间的第一水室、位于所述第一阴离子选择性隔膜和所述阳离子选择性隔膜之间的第一原料室、位于所述阳离子选择性隔膜和所述双极隔膜之间的第一回收
20 室、位于所述双极隔膜和第二阴离子选择性隔膜之间的第二水室、位于第二阴离子选择性隔膜和所述第二阳离子选择性隔膜之间的第二原料室，和位于所述第二阳离子选择性隔膜和所述阴极之间的第二回收室；其中离子型化合物的溶液装入每个水室，水装入每个回收室，并将第二浓度的氢氧化物的溶液装入每个原料室。

3、根据权利要求1的方法，其中电化学槽还包括放置于所述双极隔膜和所
25 述阴极之间的阴离子选择性隔膜、放置于所述阴离子选择性隔膜和所述阴极之间的第二阳离子选择性隔膜、和放置于所述第二阳离子选择性隔膜和所述阴极之间的第二双极隔膜，从而确定了位于所述阳离子选择性隔膜和所述阳极之间的第一原料室、位于所述双极隔膜和阳离子选择性隔膜之间的第一回收室、位于所述阴离子选择性隔膜和所述双极隔膜之间的第一水室、位于所述第二阳离子选择性隔
30 膜和所述阴离子选择性隔膜之间的第二原料室、位于所述第二双极隔膜和第二阳

离子选择性隔膜之间的第二回收室，和位于所述阴极和所述第二双极隔膜之间的第二水室，其中将离子型化合物的溶液装入每个水室，将水装入每个回收室，并将含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入每个原料室。

4、根据权利要求1的方法，其中电化学槽还包括放置于所述阳离子选择性隔膜和所述阳极之间的第一阴离子选择性隔膜、放置于所述第一阴离子选择性隔膜和所述阳极之间的第二双极隔膜、放置于所述双极隔膜和所述阴极之间的第二阴离子选择性隔膜、放置于所述第二阴离子选择性隔膜和所述阴极之间的一个第二阳离子选择性隔膜，从而确定位于所述第二双极隔膜和阳极之间的第一水室、位于所述第一阴离子选择性隔膜和所述第二双极隔膜之间的第二水室、位于所述阳离子选择性隔膜和所述第一阴离子选择性隔膜之间的第一原料室、位于所述双极隔膜和所述阳离子选择性隔膜之间的第一回收室、位于所述第二阴离子选择性隔膜和所述双极隔膜之间的第三水室、位于所述所述第二阳离子选择性隔膜和第二阴离子选择性隔膜之间的第二原料室和位于所述阴极和所述第二阳离子选择性隔膜之间的第二回收室，其中离子型化合物的溶液装入每个水室，水装入每个回收室，并将第二浓度氢氧化物的溶液装入每个原料室。

5、根据权利要求1的方法，其中电化学槽还包括放置于所述双极隔膜和所述阴极之间的第二阳离子选择性隔膜，和放置于所述第二阳离子选择性隔膜和所述阴极之间的第二双极隔膜，从而确定位于所述第二双极隔膜和所述阴极之间的水室、位于所述第二阳离子选择性隔膜和所述第二双极隔膜之间的回收室、位于所述双极隔膜和第二阳离子选择性隔膜之间的第一原料室、位于所述阳离子选择性隔膜和所述双极隔膜之间的第二回收室、和位于所述阳极和所述阳离子选择性隔膜之间的第二原料室，其中水装入每个回收室，并将第二浓度的氢氧化物的溶液装入每个原料室。

6、根据权利要求1的方法，其中电化学槽还包括放置于所述阳离子选择性隔膜和所述阳极之间的阴离子选择性隔膜，从而确定了位于所述双极隔膜和所述阴极之间的第一水室、位于所述阳离子选择性隔膜和所述双极隔膜之间的回收室、位于所述阴离子选择性隔膜和所述阳离子选择性隔膜之间的原料室、和位于所述阳极和所述阴离子选择性隔膜之间的第二水室，其中离子型化合物的溶液装入每个水室。

7、根据权利要求1的方法，其中电化学槽还包括放置于所述阳离子选择性

隔膜和所述阳极之间的第一阴离子选择性隔膜、放置于所述双极隔膜和所述阴极之间的第二阴离子选择性隔膜、放置于所述第二阴离子选择性隔膜和所述阴极之间的第二阳离子选择性隔膜、放置于所述第二阳离子选择性隔膜和阴极之间的第二双极隔膜。从而确定位于所述第一阴离子选择性隔膜和所述阳极之间的第一水室、位于所述阳离子选择性隔膜和所述第一阴离子选择性隔膜之间的第一原料室、位于所述双极隔膜和所述阳离子选择性隔膜之间的第一回收室、位于所述第二阴离子选择性隔膜和所述双极隔膜之间的第二水室、位于所述第二阳离子选择性隔膜和所述第二阴离子选择性隔膜之间的第二原料室、位于所述第二双极隔膜和所述第二阳离子选择性隔膜之间的第二回收室、和位于所述阴极和所述第二双极隔膜之间的第三水室，其中离子型化合物的溶液装入每个水室，水装入每个回收室，并将第二浓度的氢氧化物的溶液装入每个原料室。

8、根据权利要求1的方法，其中电化学槽还包括放置于所述阳离子选择性隔膜和所述阳极之间的阴离子选择性隔膜、和放置于所述阴离子选择性隔膜和所述阳极之间的第二双极隔膜。从而确定位于所述双极隔膜和所述阴极之间的第一水室、位于所述阳离子选择性隔膜和所述双极隔膜之间的回收室、位于所述阴离子选择性隔膜和所述阳离子选择性隔膜之间的原料室、位于所述第二双极隔膜和所述阴离子选择性隔膜之间的第二水室、和位于所述阳极和所述第二双极隔膜之间的第三水室，其中将所述离子型化合物溶液装入每个水室中。

9、根据权利要求1的方法，其中所述第一浓度是在约0.1~0.5M之间。

10、根据权利要求1的方法，其中所述第三浓度高于所述第二浓度。

11、根据权利要求1的方法，其中所述第三浓度是高于约2M。

12、根据权利要求1的方法，其中所述离子型化合物与氢氧化物相同。

13、根据权利要求1的方法，其中所述氢氧化物是一种季铵碱、季磷碱或氢氧化叔铈。

14、根据权利要求1的方法，其中所述氢氧化物是一种氢氧化四烷基铵。

15、根据权利要求1的方法，其中所述氢氧化物是氢氧化四甲基铵。

16、一种提纯含有季铵碱溶液的方法，包括下述步骤：

(A) 提供一种电化学槽，包括阳极、阴极和一个或多个为运行关系定位在阴极和阳极之间而组装的单元槽，每个单元槽包括：

(A-1) 三个室，由起始于阳极，顺序为阳离子选择性隔膜和双

极隔膜所确定，所述双极隔膜具有一个朝向此阳极的阴离子选择面和一个朝向此阴极的阳离子选择面；

- (A - 2) 六个室，由起始于阳极，顺序为第一阳离子选择性隔膜、第一双极隔膜、阴离子选择隔膜、第二阳离子选择性隔膜和第二双极隔膜所确定，其中第一和第二双极隔膜分别具有一个朝向此阳极的阴离子选择面和一个朝向所述阴极的阳离子选择面；

- (A - 3) 六个室，由起始于阳极，顺序为第一阴离子选择隔膜、第一阳离子选择性隔膜、双极隔膜、第二阴离子选择性隔膜和第二阳离子选择性隔膜所确定，其中此双极隔膜具有一个朝向此阳极的阴离子选择面和一个朝向此阴极的阳离子选择面；或

(A - 4) 四个室，由起始于阳极，顺序为阴离子选择隔膜、阳离子选择性隔膜和双极隔膜所确定，其中此双极隔膜具有一个朝向此阳极的阴离子选择面和一个朝向此阴极的阳离子选择面；

- (B) 将一种第一浓度的离子型化合物溶液装入由阴离子选择性隔膜和阳极、阴离子选择性隔膜和双极隔膜、以及阴极和双极隔膜所形成的每个单元槽中的室内；将水装入由阴极和阳离子选择性隔膜、以及双极隔膜和阳离子选择性隔膜所形成的每个单元槽中的室内；

(C) 将季铵碱的溶液装入由阳离子选择性隔膜和阴离子选择性隔膜、阳离子选择性隔膜和阳极所形成的每个单元槽中的室内；

- (D) 使电流通过电化学槽以在由阴极和阳离子选择性隔膜、及双极隔膜和阳离子选择性隔膜所形成的每个单元槽的室内制备第三浓度的季铵碱；以及

(E) 从由阴极和阳离子选择性隔膜、及双极隔膜和阳离子选择性隔膜所形成的每个单元槽的室中回收季铵碱。

17、根据权利要求 16 的方法，其中所述第一浓度是在约 0.1 - 0.5M 之间。

25 18、根据权利要求 16 的方法，其中所述第三浓度高于所述第二浓度。

19、根据权利要求 16 的方法，其中所述第三浓度是高于约 2M。

20、根据权利要求 16 的方法，其中所述电化学槽包括至少一个由 (A - 1) 确定的单元槽。

21、根据权利要求 16 的方法，其中所述电化学槽包括至少一个由 (A - 2) 确定的单元槽。

22、根据权利要求 16 的方法，其中所述电化学槽包括至少一个由 (A - 3) 确定的单元槽。

23、根据权利要求 16 的方法，其中所述电化学槽包括至少一个由 (A - 4) 确定的单元槽。

5 24、根据权利要求 16 的方法，其中所述季铵碱是氢氧化四甲基铵。

说明书

提纯氢氧化物的电化学方法

5 本发明涉及一种提纯氢氧化物的方法。更具体地，本发明涉及一种用电化学槽提纯或回收有机或无机氢氧化物的方法。

人们公知季铵碱类例如氢氧化四甲基铵 (TMAH) 和氢氧化四乙基铵 (TEAH) 是强有机碱已经多年。已发现了该季铵碱类的各种应用，包括用作有机溶剂中酸的滴定剂和用作极谱学中的支持电解质。季铵碱类的水溶液，特别是
10 TMAH 溶液，已经广泛地在印刷线路板和微电子芯片制造领域中用作抗光蚀剂的显影剂。在电子领域中使用季铵碱类要求常规后烘干阶段后无残留物。在电子学应用中希望季铵碱类的水溶液应该基本上不含有如钠、钾、锌和钙类金属离子和如卤化物、硝酸根、亚硝酸根、碳酸根、羧酸根、硫酸根类的阴离子和中性有机物质例如甲醇、胺类等。尤其是近年来，对具有高纯度季铵碱类的需求日益增加。

15 美国专利 US4,714,530 (Hale 等人) 记载了一种制备高纯度季铵碱类的电解方法，它是利用一种由被阳离子交换膜隔开的阳极液室和阴极液室构成的电解槽进行的。此方法包括：将季铵碱水溶液装入阳极液室，将水加入到阴极液室，接着使直流电通过电解槽，则在阴极液室生成最后被回收的高纯度季铵碱。此' 530 专利还记载了一种改进方法，包括将氢氧化物装入电解槽的阳极液室之前，在高温下加热季铵碱。

美国专利 4,938,854 (Sharifian 等人) 也记载了一种通过降低潜在卤化物含量来提纯季铵碱类的电解方法。此电解槽被一种分离器分隔成阳极液室和阴极液室，其中分离器是一种阴离子或阳离子选择性隔膜。阴极液室中的阴极由锌、钙、锡、铅、铜或钛，或它们的合金、汞或汞合金组成。

25 日本公开专利 JP60-131985 (1985) (Takahashi 等人) 记载了一种在电解槽中制备高纯度季铵碱的方法，其中电解槽被一种阳离子交换膜分隔成阳极室和阴极室。含有杂质的季铵碱溶液被装入阳极室，在水已经加入到阴极室后，于两电极之间通入直流电。则从阴极室制备纯化的季铵碱。此纯化的季铵碱含有含量被降低的碱金属、碱土金属和阴离子等。

30 在一种实施方案中，本发明涉及一种提纯或回收含有氢氧化物溶液的方法，

包括下述步骤:

(A) 提供一种电化学槽, 包括阳极、阴极、阳离子选择性隔膜和双极隔膜, 此双极隔膜具有一个朝向北阳极的阴离子选择面和一个朝向北阴极的阳离子选择面, 其中阳离子选择性隔膜被置于此阳极和此双极隔膜之间, 而此双极隔膜被置于阳离子选择性隔膜和阴极之间, 由此确定了在阳离子选择性隔膜和阳极之间的原料室、在双极隔膜和阳离子选择性隔膜之间的回收室和在双极隔膜和阴极之间的水室;

(B) 将一种第一浓度的离子型化合物溶液装入水室并将水装入回收室;

(C) 将第二浓度的氢氧化物溶液装入原料室;

10 (D) 使电流通过电化学槽以在回收室制备第三浓度的氢氧化物; 以及

(E) 从回收室回收氢氧化物。

在另一种实施方案中, 本发明涉及一种提纯或回收含有季铵碱溶液的方法, 包括下述步骤:

(A) 提供一种电化学槽, 包括阳极、阴极和一个或多个为运行关系定位而
15 组装在阴极和阳极之间而组装的单元槽, 每个单元槽包括: (A-1) 三个室, 由起始于阳极, 顺序为阳离子选择性隔膜和双极隔膜所确定, 此双极隔膜具有一个朝向北阳极的阴离子选择面和一个朝向北阴极的阳离子选择面; (A-2) 六个室, 由起始于阳极, 顺序为第一阳离子选择性隔膜、第一双极隔膜、阴离子选择性隔膜、第二阳离子选择性隔膜和第二双极隔膜所确定, 其中第一和第二双极
20 隔膜分别具有一个朝向北阳极的阴离子选择面和一个朝向北阴极的阳离子选择面; (A-3) 六个室, 由起始于阳极, 顺序为第一阴离子选择隔膜、第一阳离子选择性隔膜、双极隔膜、第二阴离子选择性隔膜和第二阳离子选择性隔膜所确定, 其中此双极隔膜具有一个朝向北阳极的阴离子选择面和一个朝向北阴极的阳离子选择面; 或 (A-4) 四个室, 由起始于阳极, 顺序为阴离子选择隔膜、阳
25 离子选择性隔膜和双极隔膜所确定, 其中此双极隔膜具有一个朝向北阳极的阴离子选择面和一个朝向北阴极的阳离子选择面;

(B) 将一种第一浓度的离子型化合物溶液装入由阴离子选择性隔膜和阳极、阴离子选择性隔膜和双极隔膜、以及阴极和双极隔膜所形成的每个单元槽的室内; 将水装入由阴极和阳离子选择性隔膜、以及双极隔膜和阳离子选择性隔膜
30 所形成的每个单元槽的室内;

(C) 将第二浓度的季铵碱溶液装入由阳离子选择性隔膜和阴离子选择性隔膜、阳离子选择性隔膜和阳极所形成的每个单元槽的室内;

(D) 使电流通过该槽以在由阴极和阳离子选择性隔膜、及双极隔膜和阳离子选择性隔膜所形成的每个单元槽的室内制备第三浓度的季铵碱; 以及

5 (E) 从由阴极和阳离子选择性隔膜、及双极隔膜和阳离子选择性隔膜所形成的每个单元槽的室中回收季铵碱。

作为权利要求所要求保护的本发明方法的效果, 制备了氢氧化物的再循环液, 其中浓度和纯度都得以提高。回收氢氧化物废液不仅降低成本, 而且由于不需要合成新氢氧化物溶液和无需相关的昂贵提纯工艺, 对环境也有利。相当高浓度和纯度的氢氧化物溶液能够有效地用于各种需要氢氧化物溶液的用途中。

附图说明

图 1A 是本发明的用于回收含有氢氧化物溶液的一个含有一个单元槽的三室型槽示意图; 和

图 1B 是含有图 1A 单元槽的两个单元槽组合的单极式结构电化学槽示意图。

15 图 1C 是本发明的含有图 1A 单元槽的两个单元槽组合的双极式结构电化学槽示意图。

图 2 是本发明的一个六室型电化学槽示意图。

图 3 是本发明另一个六室型电化学槽示意图。

图 4 是本发明的含有两个单元槽组合的电化学槽示意图。

20 图 5 是本发明的一个五室型电化学槽示意图。

图 6A 是本发明的含有一个单元槽组合的四室型电化学槽示意图; 以及

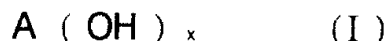
图 6B 是本发明的含有图 6A 的两个单元槽组合的电化学槽示意图;

图 7 是本发明的一个七室型电化学槽示意图。

图 8 是本发明的另一个五室型电化学槽示意图。

25 优选实施例

氢氧化物通常以下面化学式为特征:

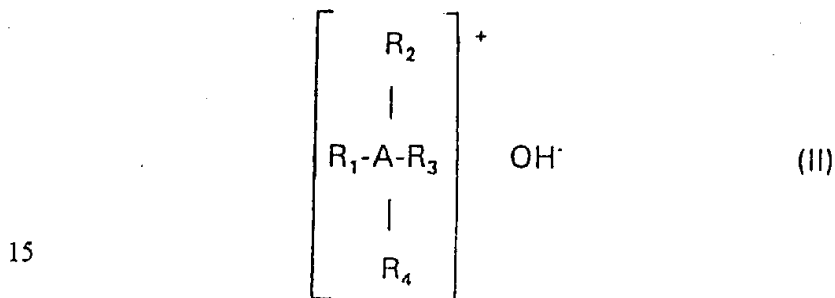


其中, A 是有机或无机基团, X 是等于 A 的化学价的整数。在一种实施方案中, 氢氧化物应当充分地溶解于诸如水、乙醇、有机液体、或其混合物溶液中以提供有效的转化率。

能够按照本发明方法纯化的无机氢氧化物的例子包括金属氢氧化物，例如碱金属（如钠和钾）、碱土金属（如镁和钙）、过渡金属（如钛、锆、铬、锰、铁、钴、镍、铜、铂）、稀土金属（如铈、钕、钐）等的氢氧化物。能够按照本发明方法纯化的无机氢氧化物的具体实例包括氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化亚铁、氧化铁、氢氧化亚铜、氢氧化铜、氢氧化亚钴、氢氧化钴等。

在另一种实施方案中，本发明的方法用于制备纯化的有机氢氧化物如季铵碱类、季磷碱类、季叔胺类。这些有机氢氧化物可以统称为季类氢氧化物。在该实施方案和其它实施方案中，上述化学式(I)中的A是一种季类化合物，而化学式(I)表示一种季类氢氧化物。

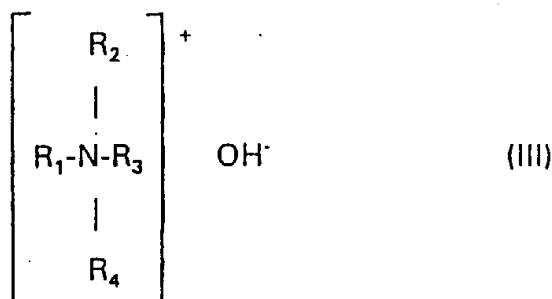
季铵碱类、季磷碱类以下面化学式为特征：



式中，A是氮或磷原子；R₁、R₂、R₃和R₄分别独立是含有1~约20个碳原子的烷基、含有2~约20个碳原子的羟烷基或烷氧基烷基、芳基或羟芳基；或R₁和R₂连同A一起形成一个杂环基团，但前提是此杂环基团含有C=A基团，R₃是第二键。

烷基R₁~R₄可以是直链或支链的，且含有1~20个碳原子的烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十二基、十三基、异十三基、十六基和十八基基团。R₁、R₂、R₃和R₄也可以是羟烷基，如羟乙基和羟丙基、羟丁基、羟戊基等的各种异构体。在一种较佳的实施方案中，R₁~R₄分别独立是含有1~10个碳原子的烷基基团和含有2或3个碳原子的羟烷基基团。烷氧基烷基的具体实例包括乙氧基乙基、丁氧基甲基、丁氧基丁基等。各种芳基和羟芳基的实例包括苯基、苄基和其中苯环已被一个或多个羟基取代的相当的基团。

能够按照本发明方法纯化的季铵碱类以化学式III表示：

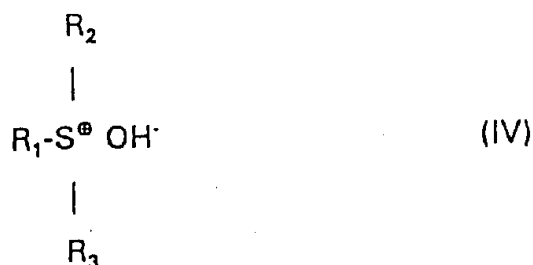


5

式中, R_1-R_4 的定义与式II相同。在一种较佳的实施方案中, R_1-R_4 是含有1~约3个碳原子的烷基和含有2或3个碳原子的羟烷基基团。大多数情况下按照本发明方法纯化的季铵碱类是氢氧化四甲基铵(TMAH)或氢氧化四乙基铵(TEAH)。其它这类氢氧化物的具体实例包括氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化四正辛基铵、氢氧化三甲基羟乙基铵、氢氧化三甲基甲氧基乙基铵、氢氧化二甲基二羟乙基铵、氢氧化甲基三羟乙基铵、氢氧化苯基三甲基铵、氢氧化苯基三乙基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化苄基三乙基铵、氢氧化二甲基吡咯烷鎓、氢氧化二甲基哌啶鎓、氢氧化二异丙基咪唑啉鎓、氢氧化N-烷基吡啶鎓等。

15 能够按照本发明方法纯化的以化学式II(其中A=P)表示的季磷碱类包括氢氧化四甲基磷、氢氧化四乙基磷、氢氧化四丙基磷、氢氧化四丁基磷、氢氧化三甲基羟乙基磷、氢氧化二甲基二羟乙基磷、氢氧化甲基三羟乙基磷、氢氧化苯基三甲基磷、氢氧化苯基三乙基磷和氢氧化苄基三甲基磷等。

20 在另一个实施方案中,能够按照本发明方法纯化的氢氧化叔硫类以化学式IV表示:



25

式中, R_1 , R_2 和 R_3 分别独立是含有1~约20个碳原子的烷基、含有2~约20个碳原子的羟烷基或烷氧基烷基、芳基或羟芳基;或 R_1 和 R_2 连同S一起形成一个杂环基团,但前提是此杂环基团含有C=S基团, R_3 是第二键。

以化学式IV表示的氢氧化物叔铈的实例包括氢氧化三甲基铈、氢氧化三乙基铈、氢氧化三丙基铈等。

按照本发明方法纯化或回收的氢氧化物是其中含有可氧化液体和约3%~55% (重量) 氢氧化物的混合物, 较佳是溶液, 并且通常含有可变量的一种或多种不希望有的阴离子如卤化物、碳酸根、甲酸根、硝酸根、亚硝酸根、硫酸根等, 和某些金属阳离子如锌、钙、钠和钾, 以及某些中性物质例如甲醇、胺类等。例如, 通过电解卤化季铵所制备的季铵碱类溶液一般含有25% (重量) 的季铵碱, 约15~500ppm的卤化物和高达约10,000ppm的硝酸盐。除非在此说明书中特别指明外, 所有涉及到ppm用量的卤化物、金属或碳酸盐等都是对含有25% (重量) 的氢氧化物溶液而言。

在一种实施方案中, 本发明的方法对降低存在于氢氧化物溶液如季铵碱类溶液中的硝酸盐或卤化物的含量有效。在另一种实施方案中, 本发明的方法会导致降低存在于氢氧化物溶液如季铵碱中的硝酸盐以及卤化物。

氢氧化物可以商购。另外, 氢氧化物可以从相应的盐如卤化物、硫酸盐等中制备。各种制备方法记载于美国专利US4,917,781 (Sharifian等) 和US5,286,354 (Bard等) 中, 这些专利文献在此全文引用。关于如何获得氢氧化物并没有特别的限定。

按照本发明的方法, 诸如上述的那些氢氧化物可以在电化学槽中提纯或回收。提纯或回收可以通过在电解槽中电解或在电渗析槽中电渗析。电化学槽通常含有阳极、阴极和一个或多个为运行关系定位在阴极和阳极之间组装的单元槽。本文记载了许多包括各种单元槽和复合单元槽的电解槽和电渗析槽, 它们用于本发明方法中。复合单元槽可以由若干位于阳极和阴极之间的室确定 (如参见图4), 或者复合单元槽可以由若干包括阳极和阴极在内的室确定 (如参见图1B和1C)。包括阳极和阴极在内的复合单元槽可以采取单极式结构 (如参见图1B), 或双极式结构 (如参见图1C)。对能够使用单元槽的数目没有特别限定。然而, 在一种实施方案中, 根据本发明所用的电化学槽含有1~约25个单元槽, 且较佳为1~约10个单元槽。

单元槽可以含有三个或更多个由阳极、阴极、一个或多个双极隔膜和一个或多个分离器或隔板所确定的室, 其中分离器或隔板可以是(1)具有可调整孔的大小或孔尺寸分布以允许某些离子透过分离器或隔板的非离子型微孔扩散阻挡

层，如筛网、过滤器、隔膜等，或（2）离子型分离器或隔板如阴离子选择性隔膜和阳离子选择性隔膜，这两种是优选的，因为使用它们生产氢氧化物一般可获得较高的纯度和较高的产率。各种用于本发明电化学槽中的分离器更详细地描述于下文中。

5 根据本发明的电化学槽包括至少三个室，即原料室、水室和回收室。任选地根据本发明的电化学槽可以包括至少一个通过室。在某些实施方案中，本发明的电化学槽可以包括两个或更多个的上述每种室。在其它实施方案中，电化学槽可以包括两个或更多个的一种或更多个的上述室。例如，在一种实施方案中，一种电化学槽可以有一个原料室、两个水室和一个回收室。

10 将溶液装入每个室中。此溶液可以是水基、醇基、有机溶液或它们的结合体。在一种优选实施方案中，装入每个室中的溶液是一种水溶液。装入原料室中的溶液是含有一定浓度的要被提纯或回收的氢氧化物。初始装入原料室的氢氧化物的浓度在约 0.01M ~ 1M 范围内。在另一种实施方案中，装入原料室的溶液中的氢氧化物浓度在约 0.1M ~ 0.5M 范围内。在含有两个或更多个原料室的电化学槽
15 中，装入各个原料室的溶液中的氢氧化物浓度可以相同或不同。装入此槽内溶液中的氢氧化物浓度在约 0.5% ~ 50%（重量）范围，更通常在 2% ~ 5%（重量）范围。按照术语意思，原料室是指容纳含有要在电化学槽回收和处理的氢氧化物溶液的空间。

水室含有在某一浓度下的离子型化合物溶液。含有离子型化合物的水室用来
20 维持导电性和能够降低操作槽压。离子型化合物是一种在溶液中电离的化合物，如电解质。离子型化合物的例子包括盐、金属盐、酸类或那些当溶解于水中时能够形成阳离子和阴离子的任何化合物。在一种优选的实施方案中，离子型化合物与装入原料室中的氢氧化物相同。在另一种实施方案中，离子型化合物与装入原料室的中的氢氧化物不同。在水室中的离子型化合物的浓度在约 0.01M ~ 2M 范
25 围内。在一种优选的实施方案中，浓度在约 0.05M ~ 1M 范围。在一种最优选的实施方案中，浓度在约 0.1M ~ 0.5M 范围。在包括两个或更多个水室的电化学槽中，对每个水室而言，装入水室的溶液中的离子型化合物的浓度可以相同或不同。

回收室初始装入一种溶液，优选是水溶液。装入回收室的溶液可以含有或不
30 含有一种离子型化合物。在电流通过电化学后，氢氧化物可以从回收室以某一浓度回收或制得。在电流通过电化学槽后，在回收室的氢氧化物的浓度一般高于初

始装入原料室的氢氧化物的浓度。在一种实施方案中，在回收室的氢氧化物的浓度高于约 1M。在另一种实施方案中，在回收室的氢氧化物的浓度高于约 1.5M。在一种优选的实施方案中，在回收室的氢氧化物的浓度高于约 2M。在包括两个或更多个回收室的电化学槽中，对每个回收室而言，从回收室回收的溶液里的氢氧化物浓度可以相同或不同。

通过室初始装入一种溶液，且优选是水溶液。装入通过室的溶液可以含有或不含有一种离子型化合物。在电流通过电解槽后，在采用通过室的实施方案中氢氧化物穿过通过室。因为大多数不希望有的化合物不能够穿过通过室，所以通过室用来进一步提纯氢氧化物。

10 用于本发明中电化学槽的几个具体方案将结合附图详述。尽管在附图中描绘了各种电化学槽的各种具体实施方案，但是本领域技术人员很容易地理解在附图中未详细记载的许多实施方案也包括在本发明的范围内。

在一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 1A 中，此图是电化学槽 2 的示意图，此槽包括阴极 3、阳极 4 和由起始于阳极 4，顺序为阳离子选择性隔膜 6 和双极隔膜 5 的单元槽。此双极隔膜 5 具有一个朝向此阳极的阴离子选择面（未示出）和一个朝向此阴极的阳离子选择面（未示出）。此电化学槽 2 含有三个室，即原料室 9、回收室 8 和水室 7。

在图 1A 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物（如氢氧化物）的溶液，在第一浓度下装入水室 7。将水装入回收室 8。将一种含有第二浓度的氢氧化物（如氢氧化四甲基铵）的溶液，装入原料室 9。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是季铵阳离子吸引至阴极并通过阳离子选择性隔膜 6 进入回收室 8。季铵阳离子与在双极隔膜的阴离子选择面处形成的氢氧化物离子结合，产生所希望的氢氧化四甲基铵。诸如氯化物离子类的杂质被吸引至阳极并滞留在原料室 9 中。经纯化的氢氧化四甲基铵从回收室 8 中形成并回收。

在另一种实施方案中，一种类似于图 1A 所示的电化学槽示意于图 1B 中，所不同的是两个单元槽组合的多元槽以单极式结构使用。此图是包括第一阴极 11B、第二阴极 12B、阳极 13B 和由起始于第一阴极 11B，顺序为第一双极隔膜 14B、第一阳离子选择性隔膜 15B、阳极 13B、第二阳离子选择性隔膜 16B 和第二双极隔膜 17B 的电化学槽 10B 的示意图。此双极隔膜 14B 和 17B 都具有

一个朝向此阳极 13B 的阴离子选择面（未示出），而双极隔膜 14B 的阳离子选择面（未示出）朝向此第一阴极 11B，同时双极隔膜 17B 的阳离子选择面（未示出）朝向此第二阴极 12B。图 1B 所示的电化学槽 10B 含有六个室，即第一水室 18B、第一回收室 19B、第一原料室 20B、第二原料室 21B、第二回收室 22B 和第二水室 23B。

在图 1B 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室 18B 和 23B。将水装入回收室 19B 和 22B。将一种含有第二浓度的氢氧化物溶液装入原料室 20B 和 21B。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过该槽的电流，于是氢氧化物的阳离子被吸引至各个阴极，从而分别穿过第一阳离子选择性隔膜 15B 或第二阳离子选择性隔膜 16B 进入回收室 19B 和回收室 22B。阳离子与在双极隔膜 14B 和 17B 阴离子选择面处形成的氢氧化物离子结合，在回收室 19B 和 22B 产生所希望的第三浓度的氢氧化物。此所制得的氢氧化物浓度高于装入原料室中的氢氧化物浓度。然后，此第三浓度的氢氧化物从回收室 19B 和 22B 中回收。

在另一种实施方案中，一种类似于图 1A 所示的电化学槽示意于图 1C 中，所不同的是两个单元槽组合的多元槽以双极式结构使用。此图是电化学槽 10C 的示意图，此槽包括第一阴极 11C、第一阳极 12C 和由起始于第一阴极 11C，顺序为第一双极隔膜 14C、第一阳离子选择性隔膜 15C、第二阳极 24C、第二阴极 25C、第二双极隔膜 17C 和第二阳离子选择性隔膜 16C。此双极隔膜 14C 和 17C 分别具有一个朝向此阳极 24C 和 12C 的阴离子选择面（未示出），和分别朝向此阴极 11C 和 25C 的双极膜 14C 和 17 的阳离子选择面（未示出）。图 1C 所示的电化学槽 10C 含有六个室，即第一水室 18C、第一回收室 19C、第一原料室 20C、第二原料室 21C、第二回收室 22C 和第二水室 23C。

在图 1C 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室 18C 和 23C。将水装入回收室 19C 和 22C。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室 20C 和 21C。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是氢氧化物的阳离子吸引至各个阴极，从而分别穿过第一阳离子选择性隔膜 15C 和第二阳离子选择性隔膜 16C 进入回收室 19C 和回收室 22C。阳离子与在双极隔膜 14C 和 17C 的阴离子选择面处形成的氢氧化物离子结合，在回收室 19C 和 22C 产生所希望的第三浓度的氢氧化

物。此所制得的氢氧化物浓度高于装入原料室中的氢氧化物浓度。然后此第三浓度的氢氧化物从回收室 19C 和 22C 中回收。

在另一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 2 中，此图是电化学槽 30 的示意图，此槽包括阴极 31、阳极 32，和由起始于阳极 32、顺序为第一阴离子选择性隔膜 33、第一阳离子选择性隔膜 34、双极隔膜 36、第二阴离子选择性隔膜 35 5 和第二阳离子选择性隔膜 37。双极隔膜 36 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出）和一个面对阴极的阳离子选择面（未示出）。图 2 所示的电化学槽 30 含有六个室，即第一水室 38、第一原料室 39、第一回收室 40、第二水室 41、第二原料室 42 和回收室 43。

10 在图 2 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室 38 和 41。将水装入回收室 40 和 43。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室 39 和 42。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是来自于氢氧化物的阳离子被吸引至阴极，并通过第一阳离子选择性隔膜 34 或第二阳离子选择性隔膜 37 进入回收室 40 或回收室 43。
15 在回收室 40 和 43，阳离子与在阴极 31 或双极隔膜 36 的阴离子选择面上形成的氢氧化物离子结合，产生所希望的第三浓度的氢氧化物。此第三浓度的氢氧化物从回收室 40 和 43 中回收。

在另一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 3 中，此图是包括阴极 51、阳极 52，和由起始于阳极 52、顺序为第一阳离子选择性隔膜 53、第一双极隔膜 54、20 阴离子选择性隔膜 55，第二阳离子选择性隔膜 56、和第二双极隔膜 57 的电化学槽 50 的示意图。双极隔膜 54 和 57 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出）和一个面对阴极的阳离子选择面（未示出）。图 3 所示的电化学槽 50 含有六个室，即第一原料室 58、第一回收室 59、第一水室 60、第二原料室 61、第二回收室 62 和第二水室 63。

25 在图 3 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室 60 和 63。将水装入回收室 59 和 62。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室 58 和 61。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是氢氧化物的阳离子被吸引向阴极，并通过第一阳离子选择性隔膜 53 或第二阳离子选择性隔膜 56 进入回收室 59 或回收室 62。阳离子
30 与在双极隔膜 54 的阴离子选择面或双极隔膜 57 的阴离子选择面上形成的氢氧

化物离子结合，在回收室 59 和 62 产生第三浓度的氢氧化物。此第三浓度的氢氧化物从回收室 59 和 62 中回收。

在另一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 4 中，此图是包括阴极 71、阳极 72 和由起始于阳极 72、顺序为第一双极隔膜 73、第一阴离子选择性隔膜 74、第一阳离子选择性隔膜 75、第二双极隔膜 76、第二阴离子选择性隔膜 77 和第二阳离子选择性隔膜 78 的电化学槽 70 的示意图。此双极隔膜 73 和 76 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出）和一个面对阴极的阳离子选择面（未示出）。图 4 所示的电化学槽 70 含有七个室，即第一水室 79、第二水室 80、第一原料室 81、第一回收室 82、第三水室 83、第二原料室 84 和第二回收室 85。

在图 4 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室。将水装入回收室。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是氢氧化物的阳离子被吸引向阴极，并穿过第一阳离子选择性隔膜 75 或第二阳离子选择性隔膜 78 进入回收室 82 或回收室 85。阳离子与在双极隔膜 76 的阴离子选择面上或阴极 71 上形成的氢氧化物离子结合以产生第三浓度的氢氧化物。此第三浓度的氢氧化物从回收室 82 和 85 中回收。

在另一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 5 中，此图是包括阴极 91、阳极 92 和由起始于阳极 92、顺序为第一阳离子选择性隔膜 93、第一双极隔膜 94、第二阳离子选择性隔膜 95 和第二双极隔膜 96 的电化学槽 90 的示意图。此双极隔膜 94 和 96 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出）和一个面对阴极的阳离子选择面（未示出）。图 5 所示的电化学槽 90 含有五个室，即第一原料室 97、第一回收室 98、第二原料室 99、第二回收室 100 和水室 101。

在图 5 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室。将水装入回收室。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是氢氧化物的阳离子被吸引向阴极，并穿过第一阳离子选择性隔膜 93 或第二阳离子选择性隔膜 95 进入回收室 98 或回收室 100。阳离子与在第一双极隔膜 94 的阴离子选择面上或第二双极隔膜 96 的阴离子选择面上形成的氢氧化物离子结合，在回收室 98 和 100 产生第三浓度的氢氧化物。此第三浓度的氢氧化物从回收室 98 和 100 中回收。

在另一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 6A 和 6B 中。图 6A 描绘的是一个单元槽，而图 6B 描绘的是一个多元槽。此图 6A 是包括阴极 111、阳极 112 和由起始于阳极 112、顺序为阴离子选择隔膜 113、阳离子选择性隔膜 114 和双极隔膜 115 的电化学槽 110 的示意图。此双极隔膜 115 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出）和一个面对阴极的阳离子选择面（未示出）。图 6A 所示的电化学槽 110 含有四个室，即第一水室 116、原料室 117、回收室 118 和第二水室 119。

在图 6A 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室。将水装入回收室。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是氢氧化物的阳离子被吸引向阴极，并穿过阳离子选择性隔膜 114 进入回收室 118。阳离子与在双极隔膜 115 的阴离子选择面上形成的氢氧化物离子结合，在回收室 118 产生第三浓度的氢氧化物。此第三浓度的氢氧化物从回收室 118 中回收。

图 6B 是具有两个单元槽的单极式结构的电化学槽 110B 的示意图，包括第一阴极 111A、第二阴极 111B、阳极 112B，和由起始于第二阴极 111B，顺序为第一双极隔膜 115B、第一阳离子选择性隔膜 114B、第一阴离子选择隔膜 113B、第二阴离子选择隔膜 113A、第二阳离子选择性隔膜 114A 和第二双极隔膜 115A。此双极隔膜 115A 和 115B 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出），而双极隔膜 115A 有一个面对阴极 111A 的阳离子选择面（未示出），和双极隔膜 115B 有一个面对阴极 111B 的阳离子选择面。图 6B 所示的电化学槽 110B 含有八个室，即第一水室 119B、第一原料室 117B、第一回收室 118B、第二水室 116B、第三水室 116A、第二原料室 117A、第二回收室 118A 和第四水室 119A。

在图 6B 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室。将水装入回收室。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是在原料室 117A 中的氢氧化物阳离子被吸引向第一阴极 111A，及在原料室 117B 中的氢氧化物阳离子被吸引向第二阴极 111B，并各自穿过阳离子选择性隔膜 114A 进入回收室 118A，或穿过阳离子选择性隔膜 114B 进入回收室 118B。阳离子与在双极隔膜 115A 和 115B 的阴离子选择面上形成的氢氧化物离子结

合，在回收室 118A 和 118B 产生第三浓度的氢氧化物。此第三浓度的氢氧化物从回收室 118A 和 118B 中回收。

在另一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 7 中，此图是包括阴极 121、阳极 122 和由起始于阳极 122、顺序为第一阴离子选择性隔膜 123、第一阳离子选择性隔膜 124、第一双极隔膜 125、第二阴离子选择性隔膜 126、第二阳离子选择性隔膜 127 和第二双极隔膜 128 的电化学槽 120 的示意图。此双极隔膜 125 和 128 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出）和一个面对阴极的阳离子选择面（未示出）。图 7 所示的电化学槽 120 含有七个室，即第一水室 129、第一原料室 130、第一回收室 131、第二水室 132、第二原料室 133、第二回收室 134 和第三水室 135。

在图 7 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室。将水装入回收室。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是氢氧化物阳离子被吸引向阴极，并穿过第一阳离子选择性隔膜 124 或第二阳离子选择性隔膜 127 进入第一回收室 131 或第二回收室 134。阳离子与在双极隔膜 125 或 128 的阴离子选择面上形成的氢氧化物离子结合，在回收室 131 和 134 中产生所希望的第三浓度的氢氧化物。

在另一种实施方案中，一种电化学槽示意于图 8 中，此图是电化学槽 140 的示意图，此槽包括阴极 141、阳极 142 和由起始于阳极 142、顺序为第一双极隔膜 143、阴离子选择性隔膜 144、阳离子选择性隔膜 145 和第二双极隔膜 146。此双极隔膜 143 和 146 有一个面对阳极的阴离子选择面（未示出）和一个面对阴极的阳离子选择面（未示出）。图 8 所示的电化学槽 140 含有五个室，即第一水室 147、第二水室 148、原料室 149、回收室 150 和第三水室 151。

在图 8 所示的电化学槽的操作中，将一种含有离子型化合物的溶液，在第一浓度下装入水室。将水装入回收室。将一种含有第二浓度的氢氧化物的溶液装入原料室。在阳极和阴极之间建立电位并维持此电位以产生穿过电解槽的电流，于是氢氧化物的阳离子吸引向阴极，并穿过阳离子选择性隔膜 145 进入回收室 150。阳离子与在双极隔膜 146 的阴离子选择面上形成的氢氧化物离子结合，在回收室 150 中产生所希望的第三浓度的氢氧化物。此第三浓度的氢氧化物从回收室 150 中回收。

因为希望的产物是氢氧化物，所以回收室含有水、醇和有机液体的溶液或水和醇和/或有机溶剂的混合物，但是回收室需含有足量的水使得可以形成所希望的氢氧化物。其它室可以含有上述的水、醇和有机液体，或水、醇和/或有机液体的混合物。

5 采用图 1-8 所示的电化学槽实现本发明方法的操作通常是连续的，且全部液体连续循环。循环运行是通过泵抽和/或气体逸出。然而，这种电化学槽可以间歇式操作或连续式操作。

各种材料能够用作此电化学槽的阳极。例如，阳极可以由金属构成。如钛包覆的电极、钽、锆、铪或同样材料的合金。一般，阳极带有一层非钝化催化性膜
10 该膜可含有贵金属如铂、铱、铑或其合金，或含有至少一种贵金属（如铂、铱、钌、钯或铑）的氧化物或混合氧化物的导电氧化物的混合物。在一种实施方案中，此阳极是尺寸稳定型阳极，如其上敷有钌和/或铱氧化物的钛基阳极。

用作电化学槽中阴极的各种材料能够用于本发明上述和其它实施方案的槽中。阴极材料包括镍、铁、不锈钢、镍镀钛、石墨、碳钢（铁）及其合金等。此
15 文所用术语“合金”是广义的，且包括两种或两种以上的金属的紧密混合物以及包覆另一种金属的金属。

用于本发明方法的电化学槽含有至少一个分离器或隔板如离子选择性隔膜和至少一个双极隔膜。室是由位于这两者之间的区域来确定的：分离器和/或双极隔膜和/或阳极和/或阴极。此分离器和/或双极隔膜作为扩散阻挡层和/或气体分
20 离器。

用于本发明中的分离器或隔板可以从各种各样的微孔扩散阻挡层、筛网、过滤器、隔膜等中选择，它们含有允许氢氧化物阳离子如镉阳离子向阴极迁移所需孔径的小孔。微孔分离器可以用各种材料制备，这些材料包括塑料如聚乙烯、聚丙烯和特氟隆（Teflon）、陶瓷等。除了列举在附图中的分离器之外，微孔分离器如非离子型分离器也可以使用。可商购的微孔隔板的具体实例包括：Celanese Celgard 和 Norton Zitex。当本发明的方法用于提纯较高分子量的氢氧化物如氢氧化四正丁基磷和氢氧化四正丁基铵，则微孔隔板特别有用。

用于本发明电解槽和方法中的阳离子选择性隔膜可以是那些已用在电化学提纯或回收氢氧化物的。优选的阳离子交换隔膜应该含有高耐久材料，如基于碳氟
30 化合物系列的隔膜，或来自较低成本的聚苯乙烯或聚丙烯系列材料。然而，优选

的用于本发明的阳离子选择性隔膜包括其中含有阳离子选择性基团的氟化隔膜，诸如全氟磺酸和全氟磺酸和/或全氟羧酸；全氟化碳聚合物隔膜，如由 E.I.dupont Nemours & Co.公司，以一般商品名“Nafion”如 DuPont's Cationic Nafion 902 隔膜。其它适用的阳离子选择性隔膜包括苯乙烯-二乙烯苯共聚物隔膜，其中含有阳离子选择性基团如磺酸根、羧酸根等。Raipore Cationic R1010 (购自 Pall RAI) 和购自 Tokuyama Soda 公司的 NEOSEPTA CMH 和 NEOSEPTA CM1 隔膜对于较高分子量的四元化合物特别有用。阳离子选择性隔膜的制备和结构都记载于 Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, 第 15 卷, 第 92 - 131 页, Wiley & Sons, 纽约, 1985, 题目为“Membrane Technology (隔膜技术)”的章节中。这些页公开的阳离子选择性隔膜能够用于本发明方法, 在此结合参考。

可以使用的阴离子选择性隔膜包括那些用于微咸水脱盐方法中的隔膜。较佳地, 隔膜应该对存在于电解槽中的特定阴离子(如卤化物离子)具有选择性。阴离子选择性隔膜的制备和结构都记载于 Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, 第 15 卷, 第 92 - 131 页, Wiley & Sons, 纽约, 1985, 题目为“Membrane Technology (隔膜技术)”的章节中。这些页公开的阴离子选择性隔膜能够用于本发明的方法, 在此结合参考。

其中可以使用并且可商购的阴离子选择性隔膜如下: AMFLON, Series 310, 它是基于被季铵基团取代的氟化聚合物, 由 American Machine and Foundry Company 生产; IONAC MA 3148, MA 3236 和 MA3475, 它是基于被衍生于多相聚氯乙烯的季铵取代的聚合物, 由 Ritter-Pfaulder Corp., Permutit Division 生产; 由 Tosoh Corp. 制造的 Tosflex IE-SF 34 或 IE-SA 48, 它是一种确认为在碱性介质中稳定的隔膜; 由 Tokuyama Soda Co. 生产的 NEOSEPTA AMH, NEOSEPTA ACM, NEOSEPTA AFN 或 NEOSEPTA ACLE - SP; 和由 Asahi Glass 生产的 Selemion AMV 和 Selemion AAV。在一种实施方案中, Tosflex IE-SF 34 和 NEOSEPTA AMH 阴离子交换膜是优选的, 因为它们在碱性溶液(如本发明的方法中涉及的含氢氧化物的溶液中)是稳定的。

可以用于本发明电化学槽中的双极隔膜是包括三部分的复合隔膜: 阳离子选择面或区域、阴离子选择面或区域和位于两区域之间的界面。当直流电通过双极隔膜时, 对于朝向或面对阴极的阳离子选择面来说, 通过 H^+ 或 OH^- 迁移实现导

电的，而 H^+ 或 OH^- 是在电场的作用下在界面处发生水的离解而产生的。双极隔膜记载于如 US2,829,095、US4,024,043（单膜双极隔膜）和 US 4,116,889（浇铸双极隔膜）。用于本发明方法中的双极隔膜包括由 Tokuyama Soda 生产的 NEOSEPTA BIPOLAR 1，WSI BIPOLAR 和 Aqualytics Bipolar
5 membranes。

电化学提纯或回收原料室中的含有氢氧化物的混合物是通过在阴极和阳极之间施加电流（一般为直流电）实现的。通过电化学槽的电流一般是依据设计和槽的性能特征来选定的直流电，这对于本领域技术人员来说是很显而易见的，且能够根据常规实验确定。通常使用的电流密度为每平方英寸约 0.01 ~ 4 安培，优选
10 的电流密度为每平方英寸约 0.3 ~ 0.7 安培。对于某些具体的应用可以使用更高或更低的电流密度。施加于该槽的电流密度的时间长度应足以导致在回收室中形成所希望量或浓度的氢氧化物。

在电化学过程中，通常希望维持槽内液体的温度在约 $10^\circ C \sim 80^\circ C$ 范围，较佳在约 $30^\circ C \sim 50^\circ C$ 范围，尤其是在电化学过程中将温度维持在约 $40^\circ C$ 。同样
15 在电化学过程中，通常希望维持槽内液体的 PH 是高碱性的。在一种实施方案中，此 PH 值大约为 13，甚至大于约 14。因为权利要求的方法是有有关氢氧化物的提纯方法，所以随着过程的进行，PH 产生变化，尤其是随着过程的进行，PH 通常提高。

尽管并不希望受任何理论的约束，但是根据本发明的电化学槽的操作据信部
20 分原因是基于当施加电流时，氢氧化物阳离子从原料室迁移到回收室。

下列的实施例具体说明本发明的方法。除非在下面实施例中和说明书及权利要求书中特别指出以外，所有的份数和百分数都是指重量，所有的温度是摄氏温度，压力是处于大气压下或接近大气压。

25 实施例 1

按照图 1A 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化钌的钛构成，阴极由镍构成。将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，在其中维持浓度在 0.1 ~ 0.5M。将水装入回收室。将含有浓度为约 0.2M 的氢氧化四甲基铵、约 1000ppm 硝酸盐和 100ppm 氯化物的溶液装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，由此在回
30 收室制备氢氧化四甲基铵。在回收室中的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~ 2.5M

之间。回收室含有低于 10ppm 硝酸盐和低于 1ppm 的氯化物。

实施例 2

按照图 1A 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化铌的钛构成，阴极由不锈钢
5 构成。将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.1 ~ 0.5M。将水装
入回收室。将含有浓度约为 0.2M 的氢氧化四甲基铵和 50ppm 氯化物的溶液装入
原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备氢氧化四
甲基铵。在回收室的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~ 2.5M 之间。回收室含有低
于 1ppm 的氯化物。

10

实施例 3

按照图 2 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化钨的钛构成，阴极由镍构成。
将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.1 ~ 0.5M。将水装入回收
室。将含有浓度约 0.2M 的氢氧化四甲基铵、约 1000ppm 硝酸盐和约 100ppm
15 氯化物的溶液装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回
收室制备纯化的氢氧化四甲基铵。在回收室的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~
2.5M 之间。回收室含有低于 10ppm 硝酸盐和低于 1ppm 的氯化物。

实施例 4

按照图 2 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化铌的钛构成，阴极由不锈钢构
20 成。将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.1 ~ 0.5M。将水装
入回收室。将含有浓度约为 0.2M 的氢氧化四甲基铵和 50ppm 氯化物离子的溶液
装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备纯化
的氢氧化四甲基铵。在回收室的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~ 2.5M 之间。回
25 收室含有低于 1ppm 的氯化物离子。

实施例 5

按照图 1A 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化钨的钛构成，阴极由镍构成。
将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，在其中维持浓度在 0.2 ~ 0.5M。将水装入回
30 收室。将含有浓度约 0.2M 的氢氧化四甲基铵、约 2000ppm 碳酸盐和约 200ppm

氯化物的溶液装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备氢氧化四甲基铵。在回收室的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~ 2.5M 之间。回收室含有低于 10ppm 碳酸盐和低于 1ppm 的氯化物。

5 实施例 6

按照图 1A 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化铌的钛构成，阴极由不锈钢构成。将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.2 ~ 0.5M。将水装入回收室。将含有浓度约为 0.2M 的氢氧化四甲基铵、约 4000ppm 硝酸盐和约 60ppm 氯化物的溶液装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备氢氧化四甲基铵。在回收室的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~ 2.5M 之间。回收室含有低于 10ppm 硝酸盐和低于 1ppm 的氯化物。

实施例 7

按照图 3 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化钨的钛构成，阴极由镍构成。将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.2 ~ 0.5M。将水装入回收室。将含有浓度约为 0.2M 的氢氧化四甲基铵、约 3000ppm 的碳酸盐和约 400ppm 的氯化物的溶液装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备氢氧化四甲基铵。在回收室的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~ 2.5M 之间。回收室含有低于 10ppm 碳酸盐和低于 1ppm 的氯化物。

20

实施例 8

按照图 3 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化铌的钛构成，阴极由不锈钢构成。将氢氧化四甲基铵水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.2 ~ 0.5M。将水装入回收室。将含有浓度约为 0.2M 的氢氧化四甲基铵、约 5000ppm 的硝酸盐和约 500ppm 的氯化物溶液装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备氢氧化四甲基铵。在回收室的氢氧化四甲基铵的浓度位于 2 ~ 2.5M 之间。回收室含有低于 10ppm 硝酸盐和低于 1ppm 的氯化物。

实施例 9

30 按照图 1A 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化钨的钛构成，阴极由镍构成。

将氢氧化四乙基铵水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.1~0.5M。将水装入回收室。将含有浓度为约 0.2M 的氢氧化四乙基铵、约 500ppm 的硝酸盐和约 100ppm 的氯化物溶液装入原料室。施加电位以使四甲基铵阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备氢氧化四乙基铵。在回收室的氢氧化四乙基铵的浓度位于 2~2.5M 之间。

- 5 回收室含有低于 10ppm 硝酸盐和低于 1ppm 的氯化物。

实施例 10

- 按照图 2 组装一个电化学槽。阳极由涂覆氧化钨的钛构成。阴极由镍构成。将氢氧化四丁基磷水溶液装入水室，其中浓度维持在 0.1~0.5M。将水装入回收室。将含有浓度约为 0.2M 的氢氧化四丁基磷、100ppm 氯化物、钾和镁杂质的不纯溶液装入原料室。施加电位以使四丁基磷阳离子向阴极迁移，从而在回收室制备减少了杂质的氢氧化四丁基磷。在回收室的氢氧化四丁基磷的浓度位于 2~2.5M 之间。回收室含有低于 1ppm 的氯化物。
- 10

- 虽然本发明已经结合较佳的实施方案进行了说明，但是应该理解到各种改进对本领域技术人员来说，通过阅读此说明书都是显而易见的。因此，应该理解到本文公开的发明旨在包括这类落入所附权利要求书范围内的改进。
- 15

说明书附图

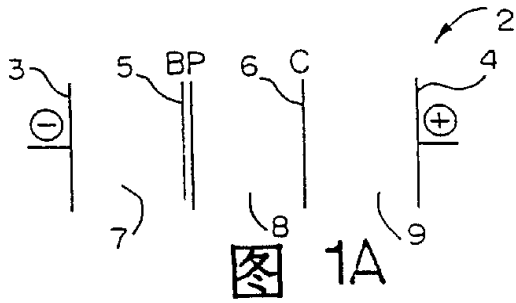


图 1A

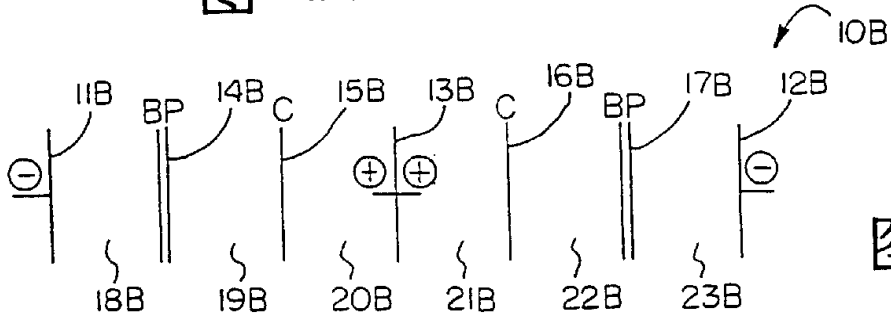


图 1B

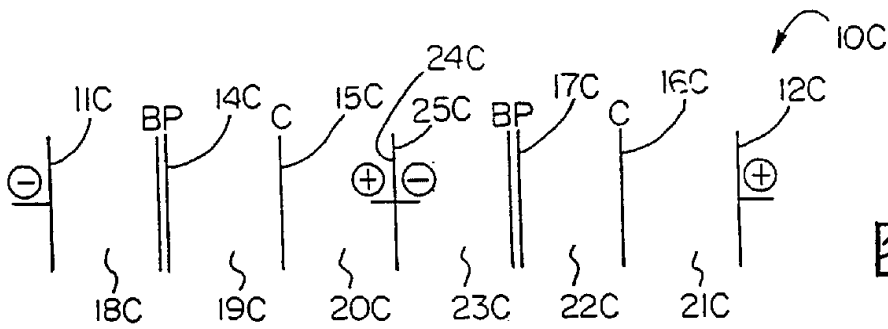


图 1C

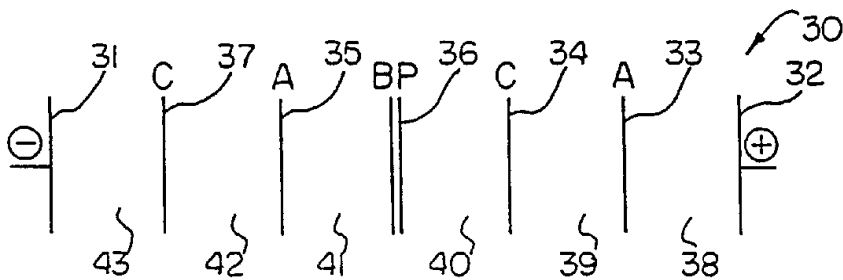


图 2

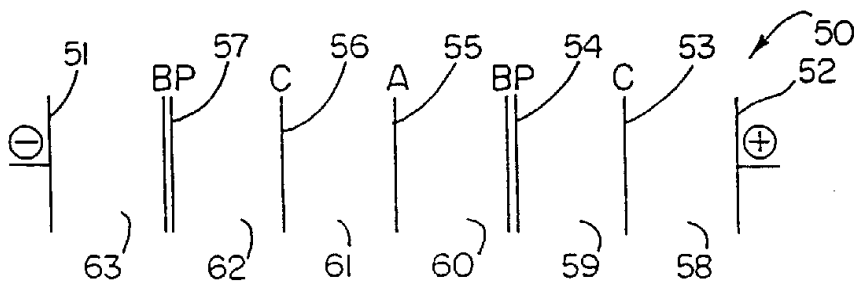


图 3

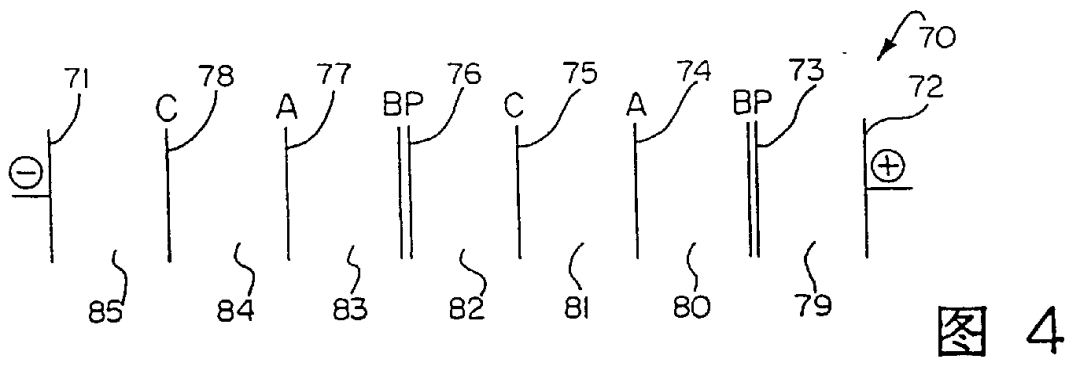


图 4

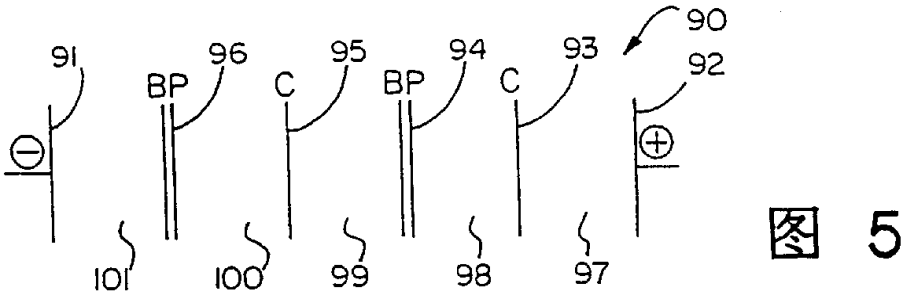


图 5

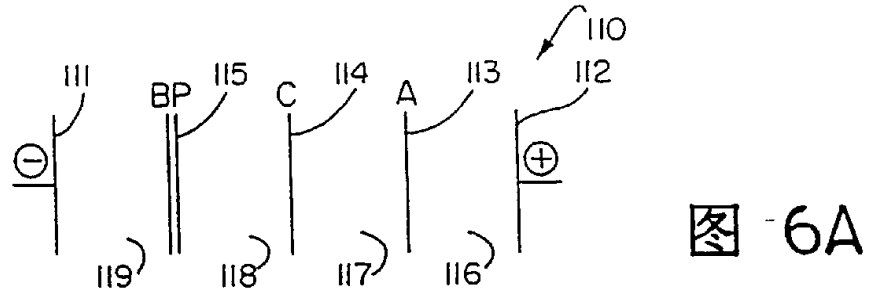


图 6A

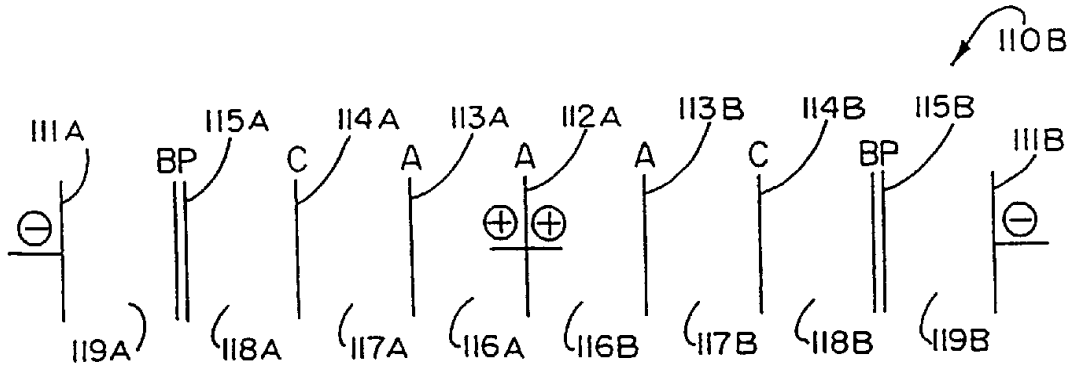


图 6B

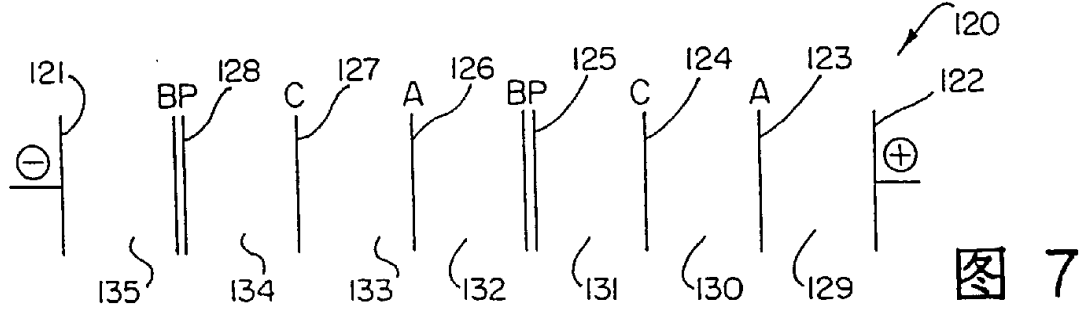


图 7

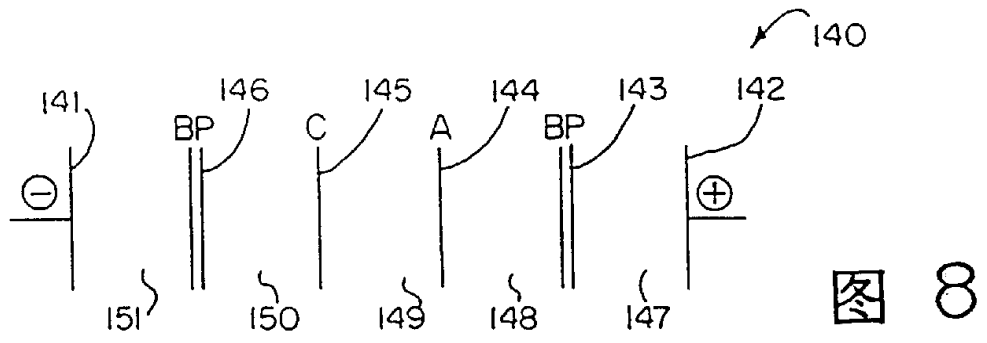


图 8