



FI00091978B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

91978

Patent
Date of publication 10 05 1991
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 25B 1/28

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	895318
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	08.11.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	08.11.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	10.05.90
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	09.11.88 FR 8815137 P

(71) Hakija - Sökande

1. Atochem, La Défense 10, 4 & 8, Cours Michelet, 92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Millet, Jean-Christophe, 5, avenue de Gadagne "Les Maronniers", 69230 Saint-Genis-Laval, France, (FR)
2. Jaccaud, Michel, 38 bis, rue des Granges, 69005 Lyon, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Jatkuva menetelmä kiteisen natriumperklooraatin valmistamiseksi
Kontinuerligt förfarande för framställning av kristallint natriumperklorat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE C 514340 (12 i 8), US A 4267025 (C 25B 1/26)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Jatkuva menetelmä alkalimetallin perklooraatin valmistamiseksi elektrolyysiä käyttäen sanotun metallin klooraatin vesiliuoksesta yhden ainoan elektrolyysivaiheen aikana, jossa elektrolyytti on yhtenäinen ja koostumukseltaan pysyvä, menetelmä on tunnettu siitä, että sanottu koostumus muodostuu perklooraatin vesiliuoksesta, josta perklooraatti voidaan eristää suoraan kiteyttämällä, ja joka pysyy kun elektrolyysivaiheeseen lisätään jatkuvalla syötöllä samanaikaisesti klooraattia ja vettä, kumpaakin määrinä, jotka vastaavat jatkuvasti ja lopullisesti sanotusta vaiheesta poistuvan klooraatin ja veden määrää erikseen tai yhdessä.

Kontinuerligt förfarande för framställning av alkalimetallperklorat medelst elektrolys från en vattenlösning av en klorat av nämnda metall under ett enda elektrolyssteg, i vilket elektrolyten är homogen och till sin komposition stabil, förfarandet kännetecknas därav, att nämnda komposition består av en vattenlösning av perkloraten, från vilken perkloraten kan direkt separeras medelst kristallisation, och som håller sig då till elektrolysstegets matas kontinuerligt samtidigt klorat och vatten, båda i mängder som motsvarar mängden klorat och vatten som avgår från nämnda steg kontinuerligt och slutgiltigt antingen separat eller tillsammans.

Jatkuva menetelmä kiteisen natriumperkloraatin valmistamiseksi

5 Keksinnön kohteena on jatkuva menetelmä kiteisen natriumperkloraatin valmistamiseksi sanotun kloraatin vesiliuoksesta elektrolyysiä käyttäen.

10 Jatkossa, ellei toisin mainita tai ole selvää, että tarkoitetaan jotain muuta, natriumkloraatista ja natriumperkloraatista käytetään vain nimityksiä kloraatti ja perkloraatti.

15 Jatkuvatoimisen menetelmän eduista kerrotaan esimerkiksi FR-patentissa 1402590. Nykyisin tunnettua tekniikkaa kuvailaan mainitun patentin lisäksi mm. US-patenteissa 3518173, 3518180 ja 3475301 sekä GB-patentissa 125608.

20 Niissä kloraatin elektrolyysi on toteutettu käyttäen erillisiä perättäisiä vaiheita, joista jokainen on erilainen, toisista riippuvainen ja elektrolyysin lopputulos ylittää vain osaan siitä, mitä lopullinen tavoite teollisella tasolla on.

25 Tähän tapaan on siis tähän asti valmistettu kloraatin elektrolyysiä käyttäen perkloraatin vesiliuos, joka on sellainen, että perkloraatti voidaan erottaa siitä suoraan kiteyttämällä, esimerkiksi jäädyttämällä tai haihduttamalla vesi.

30 On ollut tunnettua, että yksivaiheinen kloraatin elektrolyysi ei johtanut tällaiseen liuokseen käytännön olosuhteissa yksivaiheisessa toteutuksessa, jollaista kuvataan esim. US-patentissa 2512973.

35 Sen sijaan on suositeltu käytettäväksi useita perättäisiä yksittäisiä vaiheita, kuten esimerkiksi jo mainitussa US-patentissa 3475301.

Useamman vaiheen menetelmässä, jota (ainakin Ranskassa) yleisesti kutsutaan "kaskadimenetelmäksi", elektrolyyttistä

kokonaistasapainoa häiritsee yhden ainoan vaiheen elektrolyyttinen epätasapaino, joka ei korjaannu yksinkertaisella epäonnistuneen vaiheen pois jättämisellä.

5 Olemme keksineet vain yhden elektrolyysivaiheen sisältävän jatkuvatoimisen menetelmän, jolla ei ole edellä mainittuja haittapuolia ja jonka avulla saadaan erittäin puhdasta kiinteää perkloraattia perkloraattiliuosta kiteyttämällä.

10 Edellä ja jatkossa tarkoitetaan:

- elektrolyyttisellä vaiheella tai elektrolyysivaiheella koko elektrolyysiä ja mitä siitä poistuu ja palautuu siihen,

15 - elektrolyytillä nestettä, johon elektrolyysissä luodaan sellaiset sähköiset olosuhteet, että kloroatti saadaan muutettua perkloraatiksi ja joka sisältää näitä kahta ainesosaa liuenneessa muodossa,

20 - perkloraattiliuoksella, josta perkloraatti saadaan suoraan erotettua kiteyttämällä: liuosta, josta veden haihduttua tai jäähdyttämisen jälkeen saadaan kiinteää perklooria monohydraatti-, dihydraatti- tai anhydridimuodossa; aiheeseen voi lähemmin tutustua teoksessa, jonka julkaisua on ohjannut
25 Paul Pascal: Nouveau Traité de Chimie Minérale, 1966, Tome II, fascicule 1, s. 353 ja siinä kuvio 37, jossa nähdään ternäärinen kaava $\text{NaClO}_4\text{-NaClO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että
30 a) suoritetaan elektrolyytin jatkuva elektrolyysi yhdessä elektrolyysivaiheessa, jossa elektrolyytti muodostuu natriumkloroatin, natriumperkloraatin ja mahdollisten muiden elektrolyysiainesten vesiliuoksesta ja jossa elektrolyyttiä pidetään yhtenäisenä ja koostumukseltaan vakiona lisäämällä
35 siihen jatkuvasti natriumkloroaattia, vettä ja mahdollisia muita aineksia, kutakin niistä siten, että lisätty määrä vastaa ainemäärää, joka kuluu elektrolyysissä ja/tai poistuu

elektrolyysistä jatkuvasti poistettavassa elektrolyyttivirtauksessa, jonka koostumus pidetään vakiona, ja

5 b) elektrolyysistä poistettu elektrolyytti kiteytetään suoraan veden höyrystyksellä tai jäähdytyksellä puhtaiden natriumperkloraaattianhydridi-, -monohydraatti- tai -dihydraattikiteiden saamiseksi.

Keksinnöstä annetussa määritelmässä ja jatkossa tarkoitetaan:

10

- yhtenäisellä elektrolyytillä elektrolyyttiä, joka kaikissa kohdissa, joissa sitä on, on samanlaista, mitä tulee sen koostumukseen, pH-arvoon ja lämpötilaan,

15

- vakaalla koostumuksella pysyvää, ajan suhteen vakiona pysyvää koostumusta.

Elektrolyytti pysyy yhtenäisenä kun sitä sekoitetaan, esimerkiksi vapauttamalla kaasua elektrolyysin aikana, yhdistettynä johonkin ulkoiseen uudelleenkierrätysmenetelmään kuten pumpun käyttöön.

20

Elektrolyytissä, jonka koostumus keksinnön mukaan on sama kuin ainoasta elektrolyysivaiheesta saatava perkloraaattivesiliuos, on natriumkloraaattielektrolyysissä edullisesti vähintään 100 g kloraaattia litrassa, jotta Faraday-saannoksi saataisiin yli 90 %.

25

.

30

Pitämällä elektrolyytin kloraaatti- ja perkloraaattipitoisuudet vakioina ajan suhteen vältetään jännitteen lisääntymiseltä elektrodien rajoilla.

Tuotteen lopullinen energiankulutus tonnia perkloraaattia kohden jää pienemmäksi kuin tähänastisia tunnettuja menetelmiä käytettäessä.

35

Elektrolyysi toteutetaan tunnetuin laitteistoin esimerkiksi osittamattomassa kammiossa, jossa on monopolaariset elektro-

dit, platinapohjainen anodi, esimerkiksi täysplatinainen levy tai platina jollain johtavalla alustalla ja katodi esimerkiksi pehmeää hiiliterästä tai pronssia.

5 Sähkön käyttö säädetään sellaiseksi, että kloraatti saadaan transformoitumaan perklooraattiksi, esimerkiksi natriumperklooraatin ollessa kysymyksessä anodivirran tiheys voi olla noin 10-70 A/dm², usein luokkaa 40 A/dm².

10 Elektrolyytin pH-arvo voi vaihdella melko paljonkin, se voi olla esimerkiksi 6-10. Sopivaan arvoon päästään käyttämällä esimerkiksi perkloorihappoa tai natriumhydroksidia.

Vesi, jota lisätään ainoaan elektrolyysivaiheeseen esimerkiksi yllä mainittujen ainesosien tai muitten mahdollisten elektrolyytissä käytettävien aineiden, esimerkiksi natriumbikromaatin, kanssa ja jota käytetään yleensä noin 1-5 g kohti litraa elektrolyyttiä kun suoritetaan natriumklooraattielektrolyysi, täytyy ottaa huomioon toteutettaessa keksinnön mukaista menetelmää.

Sama koskee vettä, joka lisätään ainoaan elektrolyysivaiheeseen, tarkoituksena kiteyttää vesiliuos juuri sellaisena kuin se tästä vaiheesta saadaan: sanotusta liuoksesta haihtuva tiivistynyt vesihöyry, emävedet ja tuotetun kiinteän perklooraatin pesuvesi.

Elektrolyytin lämpötila on yleensä 40-90 °C. Lämmönsäätelylaitteet, jotka voivat olla sisäisiä tai ulkoisia, pitävät elektrolyytin halutun asteisena.

.. Jatkuva kloraatin ja veden samanaikainen lisääminen ainoaan elektrolyysivaiheeseen voidaan toteuttaa lisäämällä kaikki keksinnössä tarvittavan veden ja kloraatin sisältävä klooraattivesiliuos tähän vaiheeseen. Klooraattiliuoksen pitoisuus voi olla korkea, esimerkiksi 900 g natriumklooraattia litrassa, kun liuos muodostetaan korkeassa lämpötilassa, esimerkiksi 80 °C:ssa.

Esimerkiksi juuri edellä mainittuihin kloraatti- ja vesimääriin voidaan päästä myös lisäämällä kloraatti ja vesi erikseen, kloraatti kiinteässä muodossa. Tällöin ainoassa elektrolyysivaiheessa voidaan käyttää uudelleenkierrätysvirtaa.

Osa kloraatista voidaan lisätä kiinteässä muodossa ja sitten loput vesiliuoksena, esimerkiksi liuoksena, joka sisältää 700 g kloraattia litrassa, muodostettuna 20 °C:ssa.

Keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä voidaan päästä samaan vähäisempään platinan käyttöön, jota kuvataan US-patentissa 3475301.

Lopullinen tuote, perkloraatit, erotetaan kiinteässä muodossa, käytännöllisesti katsoen puhtaana, kiteyttämällä perklorattivesiliuos suoraan sellaisena kuin se keksinnön mukaisen yhden ainoan elektrolyysivaiheen jälkeen on. Valmistettaessa natriumperkloraatia, teollisuuden kannalta halutuinta on pikemminkin natriumperkloraatit monohydraattina kuin perkloraatianhydridinä tai perkloraatidihydridinä, joita keksinnön mukaan myös voidaan valmistaa, elektrolyytin koostumusta muutettaessa.

Seuraavassa kuvataan keksintöä esimerkein, jotka eivät ole rajoittavia.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä natriumperkloraatit valmistetaan natriumkloraattielektrolyysiä käyttäen laitteistossa, jossa on elektrolyysikammio, ulkoinen uudelleenkierrätysilmukka, kokonaisuus, jossa ainoa elektrolyysivaihe toteutetaan, ja laitteet lämmönsäätelyä, lämpötilan ja pH-arvon mittaamista ja kontrolloimista varten. Elektrolyysikammio on osittelematon ja siinä on monopolaariset elektrodit, platina-anodit ja katodit pehmeää hiiliterästä, läpi kulkee sähkövirta, anodivirran tiheys 40 A/dm². Kun kammioon päästetään kaasua ja

uudelleenkierrätys on tarpeeksi voimakasta, elektrolyytti pysyy siellä tasakoosteisena.

Alunperin kammioon muodostetaan, joko suoraan ainesosasis-
taan tai jo progressiivisella natriumkloraatin elektrolyy-
sillä, elektrolyytti, joka on natriumkloraatin ja natrium-
perkloraatin vesiliuos, läsnä pieni määrä natriumbikromaat-
tia, ja josta natriumperkloraatti voidaan eristää suoraan
kiteyttämällä.

Tässä esimerkissä elektrolyytti sisältää 100 g:aa vettä koh-
den 26 g natriumkloraattia, 180 g natriumperkloraattia ja
0,3 g natriumbikromaattia.

Näin valmistetun elektrolyytin koostumus pidetään ajan suh-
teen stabiilina syöttämällä ainoaan elektrolyysivaiheeseen
jatkuvasti 80 °C:ssa 96 cm³/h /dm² anodi natriumkloraattiliu-
osta, joka sisältää litraa kohden 900 g natriumkloraattia,
1,5 g natriumbikromaattia ja sen verran perkloorihappoa,
että 65-Celsiusasteisen elektrolyytin pH-arvo elektrolyysi-
kammiossa olisi 6,5. 85 cm³/h /dm² anodi vesiliuosta, joka
keksinnön mukaan on koostumukseltaan elektrolyyttiä, saadaan
ainoasta elektrolyysivaiheesta jatkuvasti ja siitä eriste-
tään suoraan kiteyttämällä natriumperkloraattimonohydraatti,
haluttu tuote.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki on toteutettu samanlaisessa laitteistossa
käyttäen samanlaista valmistusmenetelmää kuin esimerkissä 1.
Elektrolyysi on toteutettu samassa lämpötilassa ja pH-arvos-
sa kuin esimerkissä 1. Tällä kertaa elektrolyytti sisältää,
100 g:aa vettä kohden, 36 g natriumkloraattia, 220 g natri-
umperkloraattia ja 0,3 g natriumbikromaattia. Koostumus pi-
detään stabiilina ajan suhteen syöttämällä ainoaan elektro-
lyysivaiheeseen jatkuvasti 46 g/h /dm² anodi kiinteää natri-
umkloraattia uudelleenkierrätysvirran avulla ja 84 cm³/h /dm²
anodi 20 °C:ssa vesiliuosta, joka sisältää litraa kohden 500
g natriumkloraattia, 1,5 g natriumbikromaattia ja sen verran

perkloorihappoa, että elektrolyytin pH:ksi saadaan 6,5. Ainoasta elektrolyysivaiheesta saadaan $76 \text{ cm}^3/\text{h} / \text{dm}^2$ anodi-perkloraattivesiliuosta, josta natriumperkloraattimonohydraatti voidaan koota suoraan kiteyttämällä.

5

Esimerkki 3

Tässäkin esimerkissä käytetään samanlaista laitteistoa ja valmistusmenetelmää kuin esimerkissä 1. Elektrolyysi toteutetaan lämpötilan ja pH-arvon ollessa samat kuin esimerkissä 1.

10

Elektrolyytti, jonka koostumus on sellainen, että natriumperkloraatin vesiliuos, josta valmistettava natriumperkloraatti voidaan eristää suoraan kiteyttämällä, sisältää, 100 g:aa vettä kohden, 30 g natriumkloraattia, 290 g natriumperkloraattia ja 0,3 g natriumbikromaattia.

15

Elektrolyytin koostumus pidetään stabiilina ajan suhteen syöttämällä ainoaan elektrolyysivaiheeseen jatkuvasti $45 \text{ g/h} / \text{dm}^2$ anodi kiinteää natriumkloridia uudelleenkierrätysvirtaa hyväksikäyttäen ja $74 \text{ cm}^3/\text{h} / \text{dm}^2$ anodi esimerkin 2 mukaista natriumperkloraattivesiliuosta. Ainoasta elektrolyysivaiheesta saadaan $66 \text{ cm}^3/\text{h} / \text{dm}^2$ anodi elektrolyytin koostumuksen mukaista vesiliuosta, josta valmistettava perkloraatti voidaan eristää anhydridimuodossa suoraan kiteyttämällä.

20

25

Faraday-saanto, joka on sähkömäärän, joka todella käytetään kloraatin muuttamiseksi perkloraatiksi annetun ajan puitteissa, suhde samassa ajassa käytettyyn sähkön kokonaiskulutukseen, on edellä mainituissa kolmessa esimerkissä yli 90 %. Se on yli 93 % jopa ilman natriumbikromaattia, kun toimitaan kuten esimerkissä 1 elektrolyysilämpötilan ollessa 55°C 65°C :n asemesta.

30

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kiteisen natriumperkloraatin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että
 - a) suoritetaan elektrolyytin jatkuva elektrolyysi yhdessä elektrolyysivaiheessa, jossa elektrolyytti muodostuu natriumkloraatin, natriumperkloraatin ja mahdollisten muiden elektrolyysiainesten vesiliuoksesta ja jossa elektrolyyttiä pidetään yhtenäisenä ja koostumukseltaan vakiona lisäämällä siihen jatkuvasti natriumkloraattia, vettä ja mahdollisia muita aineksia, kutakin niistä siten, että lisätty määrä vastaa ainemäärää, joka kuuluu elektrolyysissä ja/tai poistuu elektrolyysistä jatkuvasti poistettavassa elektrolyyttivirtauksessa, jonka koostumus pidetään vakiona, ja
 - b) elektrolyysistä poistettu elektrolyytti kiteytetään suoraan veden höyrystyksellä tai jäähdytyksellä puhtaiden natriumperkloraattianhydridi-, -monohydraatti- tai -dihydraattikiteiden saamiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaikki elektrolyysivaiheeseen tuleva natriumkloraatti ja vesi sisältyy kloraatin vesiliuokseen.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kaikki elektrolyysivaiheeseen tuleva natriumkloraatti on kiinteässä muodossa.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että osa elektrolyysivaiheeseen tulevasta natriumkloraatista on kiinteässä muodossa ja osa vesiliuoksen muodossa.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrolyytti pidetään sellaisena, että se sisältää litraa kohden vähintään 100 g natriumkloraattia.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrolyysi toteutetaan osittamattomassa elektrolyysiastiassa, jossa on monopolaariset elektrodit.

tomassa elektrolyysiastiassa, jossa on monopolaariset elektrodit.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että anodimateriaali on platinapohjaista ja että katodimateriaali on pehmeää hiiliterästä tai pronssia.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että elektrolyysi toteutetaan anodivirran tiheyden ollessa 10-70 A/dm², lämpötilan ollessa 40-90 °C ja pH-arvon ollessa 6-10.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av kristallint natriumperklorat, **kännetecknat** av att

a) man utför en kontinuerlig elektrolys av en elektrolyt i ett enda elektrolytiskt steg, där elektrolyten består av en vattenlösning av natriumklorat, natriumperklorat och eventuella andra elektrolysbeståndsdelar och där elektrolyten upprätthålles homogen med en stationär sammansättning genom att kontinuerligt tillsätta natriumklorat, vatten och eventuella andra beståndsdelar, var och en av dessa så att den tillsatta mängden motsvarar den mängd, som brukas i elektrolysen och/eller avlägsnas från elektrolysen i en kontinuerligt utgående elektrolytströmning, vars sammansättning hålls stationär, och

b) den från elektrolysen avlägsnade elektrolyten kristalliserar direkt genom avdunstning eller nedfrysning av vatten för utvinning av rena natriumperkloratanhydrid-, -monohydrat- eller -dihydratkristaller.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att allt natriumklorat och vatten som införes i elektrolysstegets finns närvarande i en vattenlösning av klorat.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att allt natriumklorat som införes i elektrolysstegets är i fast form.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att en del av natriumkloratet som införes i elektrolyssteget är i fast form och en del är i form av en vattenlösning.
- 5 5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 till 4, **kännetecknat** av att elektrolyten upprätthålles så, att den per liter innehåller minst 100 g natriumklorat.
- 10 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 till 5, **kännetecknat** av att elektrolysen genomföres i en icke-uppdelad elektrolyscell, som är försedd med monopolära elektroder.
- 15 7. Förfarande enligt patentkrav 6, **kännetecknat** av att anodmaterialet är baserat på platina och att katodmaterialet är mjukt kolstål eller brons.
- 20 8. Förfarande enligt patentkrav 6 eller 7, **kännetecknat** av att elektrolysen genomföres med en anodisk strömtäthet av mellan 10 och 70 A/dm², vid en temperatur av mellan 40°C och 90°C och vid ett pH av mellan 6 och 10.