

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 931036 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **931036**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C25B 1/16
C01D 1/38**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **09.03.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **09.03.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.09.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

09.03.1992 BE 9200235

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Solvay Societe Anonyme, 33, rue du Prince Albert 1050 Bruxelles, Belgium, BELGIA, (BE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bourgeois, Louis, Belgium, BELGIA, (BE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä natriumhydroksidin valmistamiseksi

Förfarande för framställning av natriumhydroxid

Menetelmä natriumhydroksidin valmistamiseksi

Keksintö koskee natriumhydroksidin valmistusta.

Se koskee tarkemmin ottaen menetelmää natriumhydroksidin valmistamiseksi elektrodialyysillä.

Elektrodialyysi on varsin tunnettu tekniikka natriumhydroksidin vesiliuosten tuottamiseksi. Täten US-patenttijulkaisussa 4 238 305 kuvataan menetelmää, jossa käytetään elektrodialyysikennoa, joka käsittää vuorotellen kationisia membraaneja ja bipolaarisia membraaneja, jolloin kammioihin, joita rajoittavat kationinen membraani ja bipolaarisen membraanin anioninen puoli, viedään vettä tai natriumhydroksidin laimeaa vesiliuosta ja kammioihin, joita rajoittavat kationinen membraani ja bipolaarisen membraanin kationinen puoli, viedään natriumkarbonaatin vesiliuosta. Tässä tunnetussa menetelmässä pH pidetään alkalisena kammioissa, joihin syötetään vettä tai natriumhydroksidiliuosta, ja happamana kammioissa, joihin syötetään natriumkarbonaattiliuosta. Tällöin happamissa kammioissa muodostuu hiilidioksidia. Tässä tunnetussa menetelmässä hiilidioksidin muodostuminen elektrodialyysikennossa tuottaa haittapuolia. Itse asiassa näissä tunnetuissa menetelmissä käytetyt bipolaariset membraanit muodostetaan liittämällä yhteen anioninen membraani ja kationinen membraani siten, että jos hiilidioksidia muodostuu bipolaarisen membraanin kationisen puolen huokosissa, tämän muodostavat kaksi membraania ovat vaarassa irrota toisistaan. Toisaalta näin muodostunut kaasu saattaa membraanit alttiiksi mekaanisille voimille, jotka saattavat vahingoittaa niitä, ja nostaa sitä paitsi merkittävästi elektrolyytin sähkövastusta ja siitä seurauksena sähkönkulutusta.

Keksinnön mukainen menetelmä tuo parannuksen näihin edellä kuvatun tunnetun menetelmän haittapuoliin antaessaan käyttöön aiempaa paremman menetelmän, jolla on

mahdollista tuottaa natriumhydroksidin vesiliuosta elektrodialyysikennossa, jossa ei muodostu kaasua.

Keksintö koskee siten menetelmää natriumhydroksidin valmistamiseksi, jonka mukaan käytetään elektrodialyysikennoa, jolloin kennon kammioon, jota rajoittavat kationinen membraani ja bipolaarisen membraanin anioninen puoli, viedään vettä tai natriumhydroksidin vesiliuosta, ja kennon kammioon, jota rajoittavat bipolaarisen membraanin kationinen puoli ja toinen kationinen membraani, viedään natriumkarbonaatin vesiliuosta, ja kammioista, joka sisältää bipolaarisen membraanin anionisen puolen, poistetaan natriumhydroksidin vesiliuosta; keksinnön mukaan kammiossa, johon syötetään natriumkarbonaattiliuosta, pH pidetään alkalisenä.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kationisella membraanilla tarkoitetaan ohutta, ei-huokoista levyä, jonka kationit selektiivisesti läpäisevät ja jota anionit eivät läpäise. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoisten kationisten membraanien tulee olla natriumhydroksidin vesiliuosten suhteen inertistä materiaalista. Keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoiset kationiset membraanit ovat esimerkiksi fluoripolymeerilevyjä, jotka sisältävät kationisia funktionaalisia ryhmiä, jotka saadaan sulfonihapoista, karboksyylihapoista tai fosfonihapoista, tai tällaisten funktionaalisten ryhmien seoksia. Esimerkkejä tämäntyyppisistä membraaneista ovat GB-hakemusjulkaisuissa 1 497 748 ja 1 497 749 (Asahi Kasei Kogyo K.K.), 1 518 387 ja 1 522 877 (Asahi Glass Company Ltd) ja 1 402 920 (Diamond Shamrock Corp.) kuvatut. Tähän keksinnön mukaiseen kennon käyttöön erityisen sopivia membraaneja ovat nimillä "Nafion" (DuPont) ja "Flemion" (Asahi Glass Company Ltd) tunnetut membraanit.

Bipolaariset membraanit ovat membraaneja, jotka osoittavat yhdellä puolella kationisen membraanin ominaisuuksia ja toisella puolella anionisen membraanin ominai-

suuksia, jolloin määritelmän mukaan anioninen membraani on
 ohut, ei-huokoinen levy, jonka anionit selektiivisesti
 läpäisevät ja jota kationit eivät läpäise. Bipolaarisia
 5 membraaneja voidaan yleensä saada liittämällä yhteen ka-
 tioninen membraani ja anioninen membraani käyttäen tähän
 tarkoitukseen esimerkiksi tekniikoita, joita kuvataan
 GB-hakemusjulkaisussa 2 122 543 ja kansainvälisessä hake-
 musjulkaisussa WO 89/1 059 (jotka molemmat ovat Unisearch
 Ltd:n nimissä). Anioniset membraanit, jotka ovat käyttö-
 10 kelpoisia keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoi-
 sten bipolaaristen membraanien valmistuksessa, ovat levyjä
 polymeerisesta materiaalista, joka on inertti natriumhyd-
 roksidin vesiliuosten suhteen ja joka käsittää kvaternaa-
 risia ammoniumryhmiä, jotka edustavat kiinteitä anionisia
 15 keskuksia.

Käytännössä kationiset membraanit eivät ole ihan-
 teellisesti anioneja läpäisemättömiä ja anioniset membraa-
 nit eivät ole ihanteellisesti kationeja läpäisemättömiä.
 Määritelmän mukaan kationisen membraanin virtateho on ka-
 20 tionimooliosuus, joka läpäisee tosiasiallisesti membraanin
 yhden Faradayn vaikutuksesta. Vastaavalla tavalla anioni-
 sen membraanin virtateho on anionimooliosuus, joka läpäi-
 see tosiasiallisesti membraanin yhden Faradayn vaikutuk-
 sesta.

25 Elektrodialyysikenno käsittää vähintään yhden bi-
 polaarisen membraanin ja kaksi kationista membraania ano-
 din ja katodin välissä, jotka on kytketty jatkuvan virta-
 lähteen positiiviseen ja vastaavasti negatiiviseen pinne-
 liittimeen. Anodi sijaitsee bipolaarisen membraanin anio-
 30 nisen puolen puolella ja katodi sijaitsee bipolaarisen
 membraanin kationisen puolen puolella.

Kammioon, joka käsittää bipolaarisen membraanin
 kationisen puolen, viedään natriumkarbonaatin vesiliuos-
 ta. Natriumkarbonaatin vesiliuos voi olla laimea liuos tai
 35 konsentroitu liuos. Edullisesti käytetään konsentroituja

liuoksia, joiden pitoisuuden tulee kuitenkin sopia natriumbikarbonaatin liukoisuuteen veteen, jotta vältetään natriumbikarbonaattisakka kennossa.

5 Kammioon, joka käsittää bipolaarisen membraanin anionisen puolen, viedään vettä tai natriumhydroksidin laimeaa vesiliuosta. Natriumhydroksidin laimealla vesiliuoksella tarkoitetaan ei-kyllästettyä liuosta. Vesiliuoksen natriumhydroksidipitoisuuden määrittelee tarve välttää membraanien vahingoittumista natriumhydroksidin
10 vaikutuksesta. Tämän vuoksi suositellaan valittavaksi natriumhydroksidipitoisuus, joka on alle 10 mol/litra, edullisesti alle 5 mol/litra, jolloin erityisen edullisia ovat pitoisuudet, jotka eivät ylitä pitoisuutta 2,5 mol/litra. Käytännössä hyviä tuloksia saadaan valitsemalla vesiliuok-
15 sia, joiden natriumhydroksidipitoisuus on $> 0,2$ mol/litra, edullisesti vähintään 0,5 mol/litra, jolloin edulliset pitoisuudet ovat 1 - 2 mol/litra.

Elektrodialyyysin sähkövirran vaikutuksesta tapahtuu veden hajoamista bipolaarisessa membraanissa, kationien Na^+
20 diffuusiota kationisten membraanien läpi, natriumhydroksidin muodostumista kammiassa, joka käsittää bipolaarisen membraanin anionisen puolen, ja toisessa kammiassa vähintään osan natriumkarbonaatista muuttuminen natriumbikarbonaatiksi.

25 Keksinnön mukaan kammiassa, joka käsittää bipolaarisen membraanin kationisen puolen, pH pidetään riittävän alkalisenä estämään natriumbikarbonaatin hajoaminen. Yleensä ottaen pH:n käyttökelpoinen minimiarvo riippuu käytetystä natriumkarbonaatin vesiliuoksen pitoisuudesta.
30 Käytännössä on toivottavaa säilyttää $\text{pH} > 8$, edullisesti vähintään 8,2. Haluttu pH-arvo saadaan yleensä säätämällä tarkoituksenmukaisesti kennossa olevan vesiliuoksen natriumkarbonaatti- ja vastaavasti natriumbikarbonaattipitoisuuksia, jolloin nämä pitoisuudet riippuvat sinänsä liuok-
35 sen virtauksesta kennossa. Käytännössä pH pidetään alle

10:ssä eikä se yleensä ylitä 9:ää. Erityisen edullisia ovat arvot noin 8,2 - noin 9.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kammioista, joka käsittää bipolaarisen membraanin anionisen puolen, poistetaan natriumhydroksidin vesiliuosta, ja kammioista, joka käsittää bipolaarisen membraanin kationisen puolen, poistetaan natriumbikarbonaatin vesiliuosta (joka sisältää mahdollisesti natriumkarbonaattia). Nämä liuokset voidaan valorisoida erikseen. Erityisesti natriumbikarbonaattiliuos voidaan jäähdyttää natriumbikarbonaatin kiteyttämiseksi, tai se voidaan lähettää sellaisenaan ammoniakki-soodahtaaseen.

Keksinnön mukaisen menetelmän erityisessä suoritusmuodossa kennosta talteen otettu natriumbikarbonaatti hajotetaan natriumkarbonaatin tuottamiseksi, joka uudelleenkierrätetään kammioon, joka sisältää bipolaarisen membraanin kationisen puolen. Menetelmän tässä suoritusmuodossa keino, jota käytetään natriumbikarbonaatin hajottamiseksi, ei ole keskeinen. Esimerkiksi kennosta saatua natriumbikarbonaatin vesiliuosta voidaan käsitellä alkalimetallin tai maa-alkalimetallin oksidilla tai hydroksidilla. Edullisesti käytetään kalkkimaitoa.

Keksinnön erityispiirteet ja yksityiskohdat selviävät seuraavasta kuvauksesta oheisesta piirroksesta, joka esittää kaaviollisesti elektrodialyysikennon keksinnön mukaisen menetelmän suorittamiseksi.

Kuviossa esitetty kenno käsittää tilassa 1 vuorotellen kolme kationista membraania 2, 2', 2" ja kaksi bipolaarista membraania 3, 3' anodin 4 ja katodin 5 välissä. Membraanit 2, 3, 2', 3' ja 2" määrittävät yhdessä neljä elektrodialyysikammiota 6, 7, 6' ja 7'. Membraanit 2, 2' ja 2" ovat kationisia membraaneja ja membraanit 3 ja 3' ovat bipolaarisia membraaneja. Bipolaarisen membraanin 3 sijoitus kennoon on sellainen, että sen anioninen puoli 8 tulee sijaitsemaan kammiossa 6 ja sen kationinen puoli

kammiossa 7. Vastaavalla tavalla bipolaarisen membraanin 3' anioninen puoli 8' on kammiossa 6' ja kationinen puoli 9' kammiossa 7'.

5 Käytännössä teolliset elektrodialyysikennot käsit-
tävät suuren määrän (yleensä usean tusinan) 6:n (ja 6':n)
ja 7:n (ja 7':n) kaltaisia kammioita.

Elektrodialyysikennoa käytettäessä kammioon 6 (6')
viedään vettä tai natriumhydroksidin laimeaa vesiliuosta
10 10 (10'), kammioon 7 (7') viedään natriumkarbonaatin vesi-
liuosta 11 (11') ja elektrodit 4 ja 5 yhdistetään jatkuvan
virtalähteen pinneliittimiin. Uloimmissa kammioissa 18 ja
19, jotka sisältävät elektrodit 4 ja 5, kierrätetään vesi-
pohjaista elektrolyyttiä, jonka koostumus ei ole keskei-
nen. Elektrodien 4 ja 5 välisen potentiaalieron vaikutuk-
15 sesta tapahtuu veden hajoamista bipolaarisilla membraa-
neilla 3 ja 3', jolloin kammioissa 7 ja 7' muodostuu pro-
toneja ja kammioissa 6 ja 6' muodostuu hydroksyyli-ioneja.
Samanaikaisesti natriumkationit kulkevat kammioista 7 kam-
mioon 6' läpäisten kationisen membraanin 2'. Täten kam-
20 mioissa 6 ja 6' muodostuu natriumhydroksidia ja kammioissa
7 ja 7' natriumbikarbonaattia natriumkarbonaatin kustan-
nuksella.

Keksinnön mukaan liuosten virtauksia säädetään si-
ten, että kammiossa 7 säilytetään pH noin 8,5, siinä muo-
25 dostuneen natriumbikarbonaatin hajoamisen estämiseksi.

Kammioista 6 ja 6' otetaan talteen natriumhydroksi-
din vesiliuosta 12 (vastaavasti 12') ja kammioista 7 ja 7'
natriumkarbonaatin ja -bikarbonaatin vesiliuosta 13 (vas-
taavasti 13'). Vesiliuos 13, 13' toimitetaan reaktiokam-
30 mioon 14, johon viedään lisäksi kalkkimaitoa 15 riittävänä
määränä natriumbikarbonaatin hajottamiseksi. Reaktiokam-
miosta 14 poistetaan kalsiumkarbonaattia 16 ja natriumkar-
bonaatin vesiliuosta 17, joka uudelleenkierrätetään kam-
mioihin 7, 7'.

Seuraavan esimerkin tarkoituksena on keksinnön havainnollistaminen.

Käytetään kuviossa esitetyn kaltaista elektrodialyysikennoa, jossa kunkin membraanin pinta-ala on 1 m^2 , ja
5 siihen johdetaan 1 kA:n virta.

Kammioon 6 syötetään vettä virtauksena $12,87 \text{ litraa/tunti}$, ja kammioon 7 natriumkarbonaatin vesiliuosta (joka sisältää 156 g natriumkarbonaattia litraa kohden) virtauksena $23,3 \text{ litraa/tunti}$.

10 Oletettaessa bipolaarisen membraanin 3 tehoksi $0,95$ ja kationisen membraanin 2 tehoksi $0,97$ kennon tuotto tunnissa on $12,3 \text{ litraa}$ natriumhydroksidin vesiliuosta, jonka pitoisuus on $10 \text{ paino-\%}$, ja $23,3 \text{ kg}$ natriumbikarbonaatin kyllästettyä vesiliuosta (joka sisältää $0,124 \text{ kg}$ natrium-
15 bikarbonaattia/kg).

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä natriumhydroksidin valmistamiseksi, jonka mukaan käytetään elektrodialyysikennoa, jolloin vet-
 5 tä tai natriumhydroksidin vesiliuosta (10, 10') viedään kennon kammioon (6, 6'), joka on rajattu kationisen membraanin (2, 2') ja bipolaarisen membraanin (3, 3') anionisen puolen (8, 8') väliin, natriumkarbonaatin vesiliuosta (11, 11') viedään kennon kammioon (7, 7'), joka on rajattu
 10 bipolaarisen membraanin (3, 3') kationisen puolen (9, 9') ja toisen kationisen membraanin (2', 2'') väliin, ja kammiosta (6, 6'), joka sisältää bipolaarisen membraanin anionisen puolen (8, 8'), poistetaan natriumhydroksidin vesiliuosta (12, 12'), t u n n e t t u siitä, että pH
 15 pidetään alkalisisena kammiassa (7, 7'), johon syötetään natriumkarbonaattiliuosta (11, 11').

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH pidetään riittävän alkalisisena kammiassa (7, 7'), johon syötetään natriumkarbonaattiliuosta (11, 11'), estämään natriumbikarbonaatin hajoaminen.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH pidetään > 8:ssa kammiassa (7, 7'), johon syötetään natriumkarbonaattiliuosta (11, 11').

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH pidetään arvossa 8,2 - 9 kammiassa (7, 7'), johon syötetään natriumkarbonaatin vesiliuosta (11, 11').

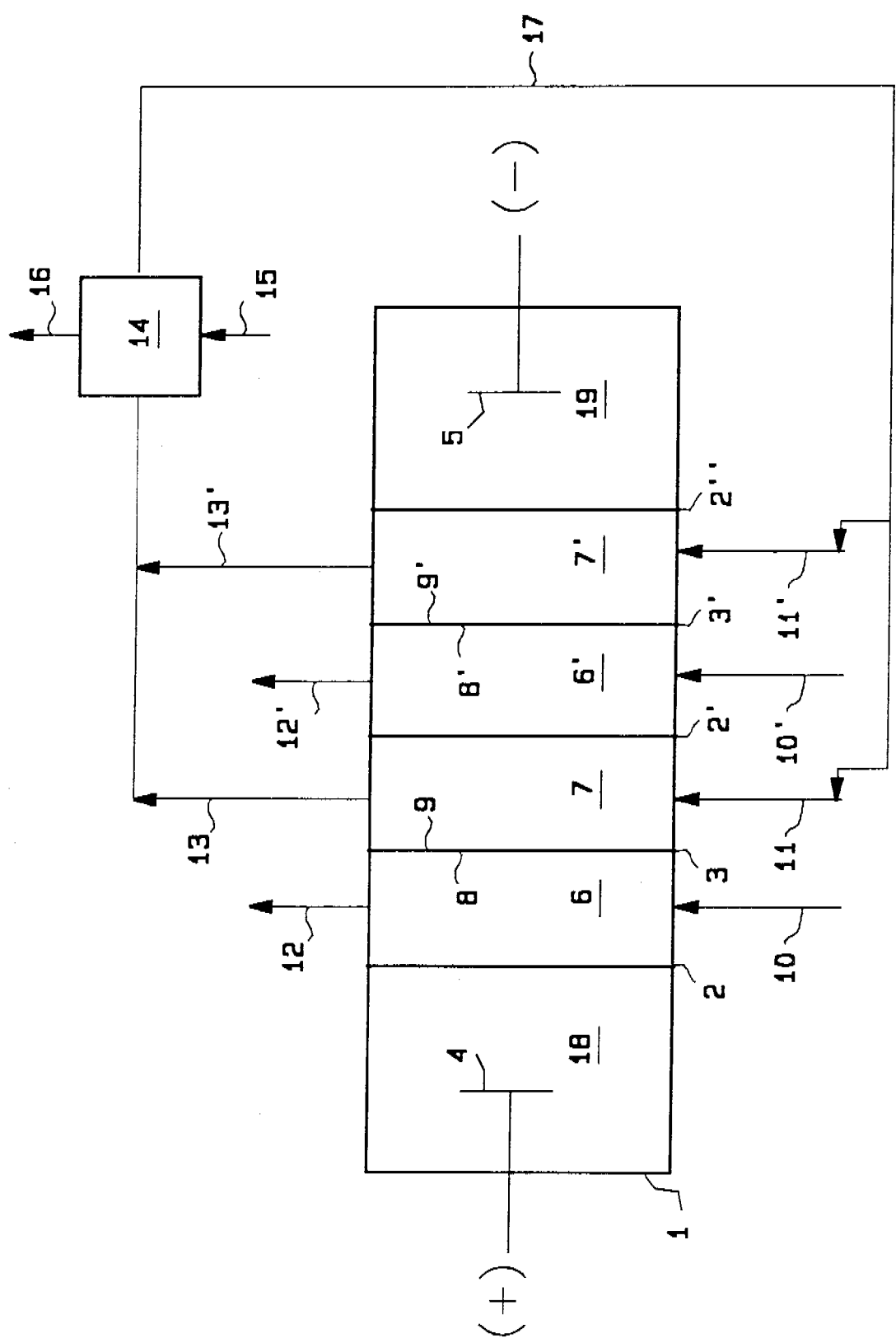
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumbikarbonaatin vesiliuosta (13, 13') poistetaan kammiosta (7, 7'), johon syötetään natriumkarbonaattiliuosta (11, 11'), liuoksen (11, 11') natriumbikarbonaatti hajotetaan ja natriumbikar-

bonaatin hajoamisesta talteen otettu natriumkarbonaatti uudelleenkierrätetään kennoon.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumbikarbonaattiliuosta (13, 13') käsitellään alkali- tai maa-alkalimetallin (hydr)oksidilla (15) natriumbikarbonaatin hajottamiseksi.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumbikarbonaattiliuosta (13, 13') käsitellään kalkkimaidolla (15).

080343 831038



PATENTTIHAKEMUS NRO	LUOKITUS
921036	C 25B 1/16, C 01D 1/38

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI), tutkitut luokat C 25B 1/16, C 01D 1/38
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys 26.2.2003	Tutkija 