

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214588

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 45/02

15/01 opava

(22) Přihlášeno 20 03 81

(21) (PV 2044-81)

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

BALEJ JAN doc. ing. CSc., ŠPALEK OTOMAR ing. CSc., PASEKA IVO ing. CSc.,
BALOGH KAREL ing., PRAHA

(54) Způsob elektrolytické výroby alkalických roztoků peroxidu vodíku

Vynález se týká oboru technické elektrochemie. Technický problém řešený vynálezem je zlepšení ekonomických ukazatelů elektrolytické výroby alkalických roztoků peroxidu vodíku katodickou redukcí kyslíku v porézních uhlíkových elektrodách. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se elektrolyzují směšené roztoky hydroxidu sodného a hydroxidu draselného, přičemž molární poměr hydroxidu draselného k hydroxidu sodnému ve výchozím roztoku se pohybuje v rozmezí od 0,2 do 3, s výhodou od 0,5 do 1.

Vynález se týká způsobu elektrolytické výroby alkalických roztoků peroxidu vodíku katodickou redukcí kyslíku v porézních uhlíkových elektrodách.

Je známo, že alkalické roztoky peroxidu vodíku lze připravovat katodickou redukcí plynného kyslíku v porézních uhlíkových elektrodách (DRP 648,964, US-pat. 2,000,815, 2,091,129, 2,091,130, 2,093,989, čsl. AO 175,863, 192,037) s použitím alkalických hydroxidů či chloridů jako výchozích roztoků. Jestliže se použije dražších roztoků hydroxidu draselného, je možné pracovat s roztoky o maximální elektrické vodivosti (zhruba 7M-KOH), což se projeví i nízkým napětím na elektrolyzáru. Použije-li se levnějších roztoků hydroxidu sodného, je nutné pracovat s poměrně zředěnými (zhruba 1M-NaOH při teplotě kolem 20°C) roztoky, neboť z koncentrovanějších roztoků se při vyšších obsahách peroxidu vodíku začínají vylučovat krystalky peroxidu sodíku $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. K jejich vylučování dochází přitom nejprve uvnitř pórů porézní katody, kde v důsledku koncentračních gradientů je jejich koncentrace největší. K zabránění vylučování krystalků uvnitř pórů porézní katody, jež má za následek postupné rozrušování katod, je proto nutné volit výchozí koncentraci hydroxidu sodného tak, aby složení vznikajících alkalických roztoků peroxidu vodíku i uvnitř porézní katody leželo v oblasti nenasycených roztoků peroxidu sodíku (viz např. čsl. AO 148,676). Za těchto podmínek je však vodivost roztoků mnohem menší a napětí na elektrolyzáru mnohem větší než při použití roztoků o maximální vodivosti. To se projeví nepříznivě v hodnotách ekonomických ukazatelů uvažovaného procesu.

Uvedené nevýhody podstatnou měrou odstraňuje způsob elektrolytické výroby alkalických roztoků peroxidu vodíku katodickou redukcí kyslíku v porézních uhlíkových elektrodách. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se elektrolyzují smíšené roztoky hydroxidu sodného a draselného, přičemž molární poměr hydroxidu draselného k sodnému ve výchozím roztoku se pohybuje v rozmezí 0,2 až 3, s výhodou mezi 0,5 až 1.

Výhodou je, že se za těchto podmínek na jedné

straně alespoň zčásti využito mnohem levnější suroviny – hydroxidu sodného, na druhé straně se tímto opatřením zvýší rozpustnost peroxidu sodíku při dané celkové alkalitě roztoku, což umožňuje použít celkově koncentrovanější a tím i vodivější roztoky směsi těchto hydroxidů bez nebezpečí vylučování krystalů $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ uvnitř porézní katody. Tím se odpovídajícím způsobem sníží celkové napětí elektrolyzáru. Zvýšení celkové alkality výchozího roztoku působí příznivě i na korozní odolnost niklové anody, na níž probíhá vylučování kyslíku.

Výhody předloženého vynálezu jsou zřejmé z následujících příkladů jeho provedení.

Příklad 1

Byl elektrolyzován roztok 1M-NaOH v diafragmovém elektrolyzáru s niklovou anodou na vylučování kyslíku a porézní uhlíkovou katodou připravenou podle čsl. AO 192,037 pro katodickou redukcí kyslíku na peroxid vodíku při teplotě 20°C. Při stupni konverze 0,62 a proudovém výtěžku kolem 80 % dosahovalo napětí na elektrolyzáru 2,6 V. Po zhruba 900 hodinách došlo ke ztrátě pasivity niklové anody, která zčernala a nakonec se rozpadla.

Příklad 2

Byl elektrolyzován roztok 2M-NaOH za jinak stejných podmínek jako v příkladu 1. Při stupni konverze 0,6 a proudovém výtěžku zhruba 74 % dosahovalo napětí na elektrolyzáru 2,4 V. Během elektrolyzy docházelo k zakrystalování porézní katody a po přibližně 50 hodinách k jejímu rozrušení.

Příklad 3

Byl elektrolyzován roztok 1M-NaOH + 1M-KOH za jinak stejných podmínek jako v příkladu 1. Při stupni konverze 0,6 a proudovém výtěžku 78 % činilo napětí na elektrolyzáru 1,9 V. Provoz elektrolyzy byl trvale bez závad (po více než 3000 hodinách) a k poruše pasivity niklové anody ani k ucpání porézních katod nedocházelo.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob elektrolytické výroby alkalických roztoků peroxidu vodíku katodickou redukcí kyslíku v porézních uhlíkových katodách, vyznačený tím, že se elektrolyzují smíšené roztoky hydroxidu

sodného a hydroxidu draselného, přičemž molární poměr hydroxidu draselného k hydroxidu sodnému ve výchozím roztoku se pohybuje v rozmezí od 0,2 do 3, s výhodou od 0,5 do 1.