



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 263

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 01 B 15/00

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 07 81
(21) PV 5641-81

(40) Zveřejněno 26 02 82
(45) Vydáno 15 07 84

(75)

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

(54) Způsob výroby peroxoslučenin, zejména peroxidu vodíku, katodickou redukcí kyslíku

Vynález se dotýká oboru anorganické technologie a řeší způsob výroby peroxoslučenin, zejména peroxidu vodíku, katodickou redukcí kyslíku na plynových porézních elektrodách. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se do elektrolytu vstupujícího do elektrolýzérů nebo přímo do elektrolýzérů přidávají alkalické křemičitany v množství odpovídajícím molárnímu poměru křemičitanu k lehu 0,1 : 1 až 5 : 1.

Vynález se týká způsobu výroby peroxoslučenin, zejména peroxidu vodíku, katodickou redukcí kyslíku na plynových porézních elektrodách.

Alkalické roztoky peroxidu vodíku lze s výhodou vyrábět katodickou redukcí kyslíku. Při tomto postupu se kyslík, nebo plyn obsahující kyslík, uvádí do porézní elektrody nebo do zkrápěného leže, kde probíhá reakce:

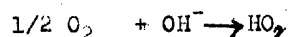


Na anodě se při použití roztoků hydroxidu vylučuje kyslík:



Elektrolyt (vodný roztok KOH nebo NaOH) se obvykle uvádí do anodového prostoru elektrolyzéry, prochází diafragmou do katodového prostoru, kde se obehacuje a vznikající peroxid a dále z elektrolyzéry vytéká.

Výsledný děj probíhající v elektrolyzérovi lze vyjádřit rovnicí



Perhydroxylové ionty tedy vznikají na úkor hydroxylových iontů.

Vzhledem k nízkému napětí na elektrolyzérovi je spotřeba elektrické energie v elektrolyzérovi třikrát až čtyřikrát menší než při klasické výrobě peroxidu před peroxedisíranu. Určitým omezením tohoto procesu je, že probíhá při dobrých technické-ekonomických parametrech jen v alkalickém prostředí, z něhož lze koncentrované roztoky čistého peroxidu získat jen několikastupňovými výrobními postupy. V některých oblastech průmyslu však lze zředěné alkalické roztoky peroxidu vodíku přímo použít, například pro bělení vláknin v průmyslu papíru a celulózy, v textilním průmyslu, při čištění odpadních vod, apod. V tomto případě odpadájí náklady na destilaci zředěných roztoků peroxidu.

Pro bělení jsou obecně používány roztoky, v nichž je molární poměr peroxidu k lehuho ekolo jedné, tedy poměr, jehož při elektrolytické přípravě alkalických roztoků peroxidu vodíku redukcí kyslíku v roztocích alkalických hydroxidů nelze dosáhnout. Laboratorní výzkumy totiž ukázaly, že lze sice získat alkalické roztoky obsahující až 10 % hmotnosti peroxidu, avšak nelze docílit molárního poměru peroxidu k lehuho vyššího než 0,6 až 0,7. Pro průmyslovou aplikaci z toho vyplývá, že při výrobě bělicích lehuho katodickou redukcí kyslíku by bylo nutno buď přidávat k elektrolytu vytékajícímu z elektrolyzérovi roztok čistého peroxidu vodíku nebo část hydroxidu v elektrolytu neutralizovat kyselinou. Oba postupy jsou však nevýhodné, neboť znamenají buď přísadu dražšího čistého peroxidu nebo potřebu kyseliny a navíc ztrátu části hydroxidu.

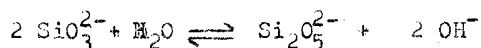
Uvedenou obtíž řeší způsob výroby peroxoslučenin, zejména peroxidu vodíku, katodickou redukcí kyslíku na plynových porézních elektrodách, jehož podstata spočívá v tom, že se do elektrolytu vstupujícího do elektrolyzérovi, nebo přímo do elektrolyzérovi, přidávají alkalické křemičitany v množství odpovídajícím molárnímu poměru křemičitanu k lehuho 0,1 : 1 až 5 : 1.

Výhodem vynálezu je, že křemičitan je obvyklou komponentou peroxidových bělicích lázní, do nichž se přidává pro zpomalení rozkladu peroxidu, nepředstavuje jeho přídavek do elektrolytu před vstupem do elektrolyzáru nebo přímo do elektrolyzáru žádnou přídavnou investici.

Vliv křemičitanů na průběh elektrolýzy lze vysvětlit na základě následujícího rozboru poměrů v elektrolyzáru.

V katodovém prostoru elektrolyzáru roste se stupněm konverze hydroxylových iontů na perhydroxylové podíl perhydroxylových iontů, které jsou migrací a difuzí odvedeny z katodového prostoru před diafragmu do anodového prostoru, což má za následek pokles proudových výtěžků peroxidu. Při stupních konverze blízkých jedné klesá podíl hydroxylových iontů v katolytu k nule a proudové výtěžky peroxidu klesají pod únosnou mez. V elektrolytu obsahujícím alkalický křemičitan v množství srovnatelném s počáteční koncentrací hydroxidu je část proudu vedena kationty a anionty křemičitanu, takže podíl proudu vedeného perhydroxylovými ionty, a tedy i ztráty peroxidu migrací jsou podstatně menší než v případě, kdy elektrolyt obsahuje pouze alkalický hydroxid.

S rostoucím stupněm konverze, který udává poměr celkového obsahu peroxidu ke koncentraci vstupního louhu, se objevuje další nepříznivý jev - růst napěťových ztrát v elektrolyzáru, způsobený v katolytu náhradou velmi pohyblivých hydroxylových iontů málo pohyblivými perhydroxylovými ionty, a v anolytu poklesem koncentrace hydroxylových iontů; v diafragmě se pak oba vlivy uplatňují současně. Za přítomnosti alkalického křemičitanu se zvyšuje vodivost katolytu i anolytu, a to jednak o příspěvek způsobený pohyblivostí kationtů i aniontů křemičitanu, jednak o příspěvek způsobený pohyblivostí hydroxylových iontů, které při poklesu alkality vznikají hydrolýzou křemičitanů:



Tímto dějem lze vysvětlit i další příznivý účinek alkalických křemičitanů, kterým je zvýšení stability niklové anody. Jak bylo totiž pozorováno, je niklová anoda, na níž probíhá vylučování kyslíku, dostatečně korozně odolná jen při koncentracích hydroxylových iontů v anolytu vyšších než 0,3 - 0,5 mol/dm³. Provádí-li se elektrolýza ve zředěnějších roztocích alkalických peroxidů (například 1 M-KOH), dochází při vyšších stupních konverze k poklesu koncentrace hydroxylových iontů v anolytu pod tuto mez a anoda pak velmi rychle zkoroduje. Přítomný alkalický křemičitan působí v tomto systému jako pufr, který dodává hydroxylové ionty a tím brání poklesu alkality.

Dále jsou uvedeny příklady provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Laboratorní elektrolyzátor pro přípravu peroxidu obsahoval porézní uhlíkatou katodu o obrysové ploše 8 cm², do níž byl uváděn čistý kyslík, niklovou anodu, na níže se vyvíjel kyslík, a filtrující diafragmu z porézního PVC. Elektrolyt byl přiváděn do anodového prostoru, procházel filtrující diafragmou a po obohacení perhydroxylovými ionty v katodovém prostoru vytékal z elektrolyzáru. Do elektrolyzáru byl nejprve uváděn 1 M-KOH. Snižováním průtečné

rychlosti elektrolýtu při konstantním proudovém zatížení (0,3 A) zprvu rostla koncentrace peroxidu, růst se však postupně zpomaloval a blížil se limitní hodnotě 0,81 mol/dm³. V tabulce I jsou pro různé průtočné rychlosti (v) uvedeny dosažené koncentrace peroxidu na výteku ($c_{H_2O_2}$), proudové výtěžky peroxidu ($\eta_{H_2O_2}$) a sorkové napětí elektrolýzoru (E).

Tabulka I

v (cm ³ /h)	$c_{H_2O_2}$ (mol/dm ³)	$\eta_{H_2O_2}$ (%)	E (V)
8,5	0,53	89,0	1,39
6,7	0,66	87,5	1,42
5,2	0,81	75,6	2,6
3,54	0,81	51,4	5,2
2,1	0,81	30,5	9

Když byl do elektrolýzoru uváděn roztok o složení 1 M-KOH + 1,64 M-K₂SiO₃, bylo možno dosáhnout podstatně vyšší koncentrace peroxidu a při všech průtocích byl vyšší proudový výtěžek peroxidu a napětí na elektrolýzoru nižší (viz Tabulka II).

Tabulka II

v (cm ³ /h)	$c_{H_2O_2}$ (mol/dm ³)	$\eta_{H_2O_2}$ (%)	E (V)
8,7	0,54	94,0	1,34
8,3	0,56	92,0	1,35
4,85	0,97	89,8	1,44
4,22	1,16	84,3	1,64
3,49	1,36	84,0	1,68
2,1	2,0	71,3	2,12

Příklad 2

Byla prováděna další měření v 1 M-KOH, ve 3 M-KOH a ve směšených roztocích 1 M-KOH + 0,64 M-K₂SiO₃ a 1 M-KOH + 1,64 M-K₂SiO₃. Experimentální podmínky byly stejné jako v příkladu 1. Po vyhodnocení byly získány hodnoty proudových výtěžků peroxidu a napětí elektrolýzoru v závislosti na stupni konverze, které jsou uvedeny v Tabulce III.

Životnost niklové anody činila v 1 M-KOH při stupni konverze 0,63-0,75 jen 200 až 600 h, v roztoku 1 M-KOH + 1,64 M-K₂SiO₃ však byla anoda po 500 h provozu při stupni konverze 0,6-1,1 zcela nedotčená a teprve do dalších 100 h provozu při stupni konverze 1,6-2,0 se anoda narušila. V roztoku 1 M-KOH + 0,64 M-K₂SiO₃ byla anoda po 340 h provozu při stupni konverze 0,9-1 nedotčená, teprve po delších 500 h při stupni konverze 0,7-1,2 začala viditelně korodovat.

Tabul III

Vliv složení vstupního elektrolytu na proudové výtěžky peroxidu () a napětí elektrolyzáru (E)

Složení elektrolytu na vstupu	Stupen konverze					
	0,5		0,7		1,0	
	η (%)	E(V)	η (%)	E(V)	η (%)	E(V)
3 M-KOH	75	1,50	57	1,59	-	-
1 M-KOH	85	2,20	78	2,65	-	-
1M-KOH+0,64M-K ₂ SiO ₃	93	1,71	89	1,96	83,3	2,34
1M-KOH+1,64M-K ₂ SiO ₃	95	1,48	93	1,54	90,3	1,65

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby peroxoslučenin, zejména peroxidu vodíku, katodickou redukcí kyslíku na plynových porézních elektrodách, vyznačený tím, že do elektrolytu vstupujícího do elektrolyzáru nebo přímo do elektrolyzáru se přidávají alkalické křemičitany v množství odpovídajícím molárnímu poměru křemičitanu k lehu 0,1 : 1 až 5 : 1.