(11) Číslo dokumentu :

ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

PATENTOVÝ SPIS 277205

(21) Číslo přihlášky : 6624-89
(22) Přihlášeno : 23.11.89
(30) Prioritní data :

(40) Zveřejněno : 14.10.92
(47) Uděleno : 26.10.92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 16.12.92

(13) Druh dokumentu : B6
(51) Int. Cl.[5] :
C 25 B 3/02

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

(73) Majitel patentu : Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, CS

(72) Původce vynálezu : Šraier Vratislav ing.CSc., Praha, CS;
Neumann Leo doc.ing.CSc., Praha, CS;
Mejta Vladimír doc.ing.CSc., Praha, CS;
Roušar Ivo doc.ing.DrSc., Praha, CS;
Cezner Václav ing.CSc., Praha, CS

(54) Název vynálezu : Způsob elektrochemické oxidace organických polymerních látek

(57) Anotace :

Způsob elektrochemické oxidace organických polymerních látek, zejména na bázi ionexových pryskyřic, halogenovaných polymerů a celulózy, ionty dvojmocného stříbra v elektrolytu působením sloučeniny disociující v roztoku za vzniku fluoridových iontů a/nebo fluorované sloučeniny oxidovatelné ionty dvojmocného stříbra za vzniku fluoridových iontů, v množství odpovídajícímu nejméně 0,1 mg fluoridu na 1 litr roztoku.

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu elektrochemické oxidace organických polymerních látek, zejména na bázi ionexových pryskyřic, halogenovaných polymerů a celulózy.

Dosavadní stav techniky

Anodickou oxidaci organických polymerních látek lze provádět například přímou oxidací těchto látek rozpuštěných nebo dispergovaných ve vodných roztocích elektrolytu na vhodné kovové anodě. Druhý možný způsob spočívá v generování silně oxidačních látek na anodě, například kyslíku, ozonu, iontů dvojmocného stříbra, jež pak v následné reakci oxidují přítomné organické látky.

Dle práce Steeleho, publikované v časopisu Atom, červenec, str. 393 (1989) elektrochemicky generované ionty dvojmocného stříbra umožňují oxidaci iontoměničových pryskyřic kontaminovaných plutoniem, polychlorovaných bifenylů (PCB), chlorovaných rozpouštědel, insekticidů, herbicidů a dalších látek, jejichž likvidace je velmi obtížná a nákladná. Produktem oxidace uhlíku v anorganických látkách je oxid uhličitý, u sloučenin obsahujících chlor jsou to chloridy, ze síry vznikají sírany. Za hlavní výhody se považuje to, že při oxidaci organických látek v roztoku pomocí iontů dvojmocného stříbra nevznikají toxické plynné zplodiny jako například dioxin a že konečné množství zbytků po oxidaci je pouze několik procent, vztaženo na výchozí hmotnost oxidovaných organických látek.

Při elektrochemické oxidaci organických polymerních látek rozpuštěných nebo suspendovaných ve vodných roztocích v přítomnosti iontů jednomocného stříbra vzniká u kovové anody (například Pt, Pd, Ir) heterogenní sraženina oxidů dvojmocného stříbra. Oxidace organických látek ionty dvojmocného stříbra, které jsou v elektrolytu v koncentraci odpovídající součinu rozpustnosti oxidu dvojmocného stříbra, probíhá velmi pomalu, řádově desítky hodin až několik tisíc hodin.

Podstata vynálezu

Uvedený nedostatek dlouhé reakční doby při oxidaci organických polymerních látek ionty dvojmocného stříbra v elektrolytu odstraňuje způsob oxidace podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se oxidace provádí za přítomnosti sloučeniny dissociující v roztoku za vzniku fluoridových iontů a/nebo fluorované sloučeniny oxidovatelné ionty dvojmocného stříbra za vzniku fluoridových iontů, a to v množství odpovídajícímu nejméně 0,1 mg fluoridových iontů na litr roztoku.

Tyto fluoridové ionty zvyšují reakční rychlost oxidace organických látek ionty dvojmocného stříbra řádově 10^3x až 10^7x a to již v množství odpovídající 0,1 mg fluoridového iontu na 1 l roztoku. Mechanismus působení fluoridových iontů není dosud znám. Při zvýšení koncentrace fluoridových iontů v roztoku sice vzrůstá reakční rychlost oxidace organických látek, ale nikoliv přímo úměrně. Při zvýšení koncentrace fluoridových iontů v roztoku na

10 g/l se reakční rychlost zvýšila 3x, vztahováno na pokus s 1 mg fluoridových iontů/l.

Příklady provedení

Příklad 1

Anexová pryskyřice na bázi styrenu s obsahem 94 % hmot. styrenu a 6 % hmot. divinylbenzenového kopolymeru s trimethylamoniovou funkční skupinou v OH^- cyklu, hmotnost 2 g po vysušení na filtračním papíru, byla vnesena do anodového prostoru elektrolyzéru. Elektrolyzér rozdělený skleněnou diafragmou na anodový a katodový prostor byl naplněn 30 % HNO_3 s přídavkem 1 molu $AgNO_3$/1 a 30 mg NaF/1. Objem elektrolyzéru byl 600 ml. V anodovém a katodovém prostoru elektrolyzéru byly umístěny platinové elektrody (plech o rozměrech 30 x 30 mm s Pt přívodem). V anodovém prostoru bylo umístěno skleněné míchadlo. Teplota systému byla udržována na 55 °C. Elektrolyzér byl napájen stejnosměrným proudem 6 A po dobu 4 hodin. Anexová pryskyřice byla po uplynutí této doby úplně zoxidována. Po zfiltrování roztoku nebyly na filtru nalezeny zbytky anexové pryskyřice.

Při kontrolním pokusu provedeným za stejných podmínek, ale bez přídavku NaF do elektrolytu, byly po skončení pokusu odfiltrovány zbytky anexové pryskyřice, promyty vodou a vysušeny na filtračním papíru. Váha zbytku byla 2,05 g, tedy vyšší než navážka (2 g). Přírůstek váhy lze vysvětlit bobtnáním pryskyřice při vyšší teplotě.

Příklad 2

Katexová pryskyřice na bázi styrenu s 8 % hmot. divinylbenzenového kopolymeru se sulfokyselinovou funkční skupinou v H^+ cyklu, hmotnost 2 g po vysušení na filtračním papíru, byla oxidována v zařízení uvedeném v příkladu 1. Elektrolyt obsahoval 30 % HNO_3 s 1 molem $AgNO_3$/1. Do elektrolytu bylo přidáno 140 mg tetrabutylamonium fluoridu na 1 l roztoku. Elektrolyzér byl napájen stejnosměrným proudem 4 A po dobu 3 hodin. Katexová pryskyřice byla po této době úplně zoxidována. Po zfiltrování roztoku nebyly na filtru nalezeny zbytky katexové pryskyřice.

Při kontrolním pokusu, provedeném za stejných podmínek, ale bez přídavku tetrabutylamonium fluoridu, byly zbytky katexové pryskyřice odfiltrovány, promyty vodou a vysušeny na filtračním papíru. Váha zbytku byla 2,08 g, tedy vyšší než navážky (2 g). Přírůstek váhy lze vysvětlit bobtnáním pryskyřice za vyšší teploty.

Příklad 3

Do anodového prostoru elektrolyzéru, popsaného v příkladu 1, bylo vneseno 0,5 g 4-chlor-3,3,4-trifluor-2-methyl-2-butanolu. Tato sloučenina byla oxidována v roztoku obsahujícím 30 % HNO_3 a 1 mol $AgNO_3$/1 proudem 4 A po dobu 260 hodin. Vznesená sloučenina se částečně rozložila za vzniku fluoridových iontů. Takto připravený elektrolyt byl použit k oxidaci 2 g anexové pryskyřice

na bázi styrenu s 6 % hmot. divinylbenzenového kopolymeru s trimethylamoniovou funkční skupinou za podmínek elektrolýzy uvedené v příkladu 1 proudem 6 A po dobu 4 hodin. Anexová pryskyřice byla po uplynutí této doby úplně zoxidována.
Po zfiltrování roztoku nebyly na filtru nalezeny zbytky anexové pryskyřice.

Příklad 4

Byl proveden srovnávací pokus s celulózou. Sumární vzorec celulózy je $(C_6H_{10}O_5)_n$. Jako modelový vzorek byla používána čistá vata. Pro rozklad 1 kg čisté celulozy je třeba 3967 A.h. Oxidace celulozy v základní směsi, to je 1 mol $AgNO_3.dm^{-3}$ v 30% HNO_3, probíhala velmi pomalu s malými výtěžky. Navážený vzorek 1 g vaty byl v elektrolyzéru rozkládán proudem 2 A při teplotě 45 °C. Teoretická doba rozkladu by měla být 2 hod. Po 1 hod. se vzhled vzorku nezměnil. Po další hodině bylo patrné pouze rozcupování vaty. Po celkových 3 hodinách elektrolýzy byl proud vypnut protože se vzorek nerozložil. Opakovaný pokus při teplotě 55 °C byl také neúspěšný. K počáteční navážce bylo přidáno 0,1 g fluoridu sodného. Po 1,5 hod elektrolýzy proudem 2 A při 45 °C se vata rozložila beze zbytku. Opakovaný pokus výsledek potvrdil. Přídavek fluoridu významně urychlil oxidaci celulózy. Lze předpokládat, že se projevil buď pozitivní vliv iontu F^- na zvýšení přepětí kyslíku, nebo že se vytvořil fluoridový komplex s Ag^{II}, který by urychloval oxidaci organických látek. Doba rozkladu 1,5 hod je kratší než doba teoretická.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob elektrochemické oxidace organických polymerních látek, zejména na bázi ionexových pryskyřic, halogenovaných polymerů a celulózy, působením iontů dvojmocného stříbra v elektrolytu, vyznačující se tím, že se na organické látky působí sloučeninami dissociujícími v roztoku za vzniku fluoridových iontů a/nebo fluorovanými sloučeninami oxidovatelnými ionty dvojmocného stříbra za vzniku fluoridových iontů, v množství odpovídajícímu nejméně 0,1 mg fluoridu na 1 litr roztoku.

Konec dokumentu