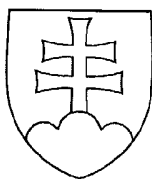


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

## PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: **675-93**  
(22) Dátum podania: **28.06.1993**  
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **09200622**  
(32) Dátum priority: **03.07.1992**  
(33) Krajina priority: **BE**  
(40) Dátum zverejnenia: **12.01.1994**  
(45) Dátum zverejnenia udelenia  
vo Vestníku: **14.08.2000**  
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

# 280 865

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

**C 01D 1/04**  
**B 01D 61/42**

(73) Majiteľ patentu: SOLVAY (Société Anonyme), Bruxelles, BE;

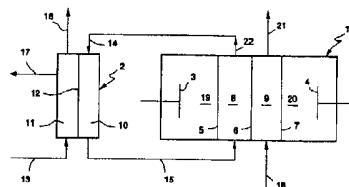
(72) Pôvodca vynálezu: Bourgeois Louis, Dr., Bruxelles, BE;

(74) Zástupca: Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov vynálezu: **Spôsob výroby vodného roztoku hydroxidu sodného**

(57) Anotácia:

Spôsob výroby vodného roztoku hydroxidu sodného elektrodialýzou v elektrodialyzačnom článku s bipolárnymi membránami, pri ktorom sa používa vodný roztok (15) sodnej soli odvodennej od kyseliny s pK nižším ako pK kyseliny uhličitej, získaného prechodom vodného roztoku (14) uvedenej kyseliny a vodného roztoku (13) uhličitanu sodného z opačných strán cez kationovú membránu (12).



## Oblasť techniky

Vynález sa týka výroby hydroxidu sodného, predovšetkým spôsobu výroby vodného roztoku hydroxidu sodného elektrodialýzou.

## Doterajší stav techniky

Elektrodialýza je známa metóda výroby vodných roztokov hydroxidu sodného. Tak v patente US-A-4,238 305 sa opisuje spôsob, pri ktorom sa používa elektrodialýzačný článok, obsahujúci striedavo kationové a bipolárne membrány. Do komôr, vymedzených medzi kationovou membránou a aniónovým povrchom bipolárnej membrány, sa zavádza voda alebo zriedený vodný roztok hydroxidu sodného a do komôr, vymedzených medzi kationovou membránou a kationovým povrchom bipolárnej membrány, sa zavádza vodný roztok uhličitanu sodného. Pri tomto známom postupe sa v komorách, ktoré sú plnené vodou alebo roztokom hydroxidu sodného, udržiava alkalické pH a v komorách, ktoré sú plnené roztokom uhličitanu sodného, kyslé pH. V kyslých komorách tak vzniká oxid uhličitý.

Vývin oxidu uhličitého v elektrodialýzačnom článku je nevýhodou tohto známeho postupu. V praxi sa bipolárne membrány, používané pri tomto známom postupe, vytvárajú spojením aniónovej a kationovej membrány takým spôsobom, že ak sa tvorí oxid uhličitý v póroch kationového povrchu bipolárnej membrány, vzniká nebezpečenstvo odtrhnutia oboch membrán. Na druhej strane takto vznikajúci plyn vystavuje membrány mechanickému namáhaniu, ktoré ich môže poškodzovať a okrem toho značným spôsobom zvyšuje elektrický odpor elektrolytu a v dôsledku toho spotrebu elektriny.

V patente US-A-4,592 817 sa opisuje elektrodialýtický spôsob výroby uhličitanu sodného z trony. V tomto známom postupe sa tvorbe oxidu uhličitého v kyslej komore elektrodialýzačného článku zabráňuje tak, že sa pre privádzanie do nej používa roztok síranu sodného, získaný rozkladom uhličitanu sodného roztokom kyseliny sírovej. Pretože k rozkladu uhličitanu sodného dochádza zmiešaním uhličitanu sodného s roztokom kyseliny sírovej v reaktore mimo elektrodialýzačného článku, oxid uhličitý, vznikajúci v reaktore, neprenikne do elektrodialýzačného článku. V praxi sa však aplikácia tohto známeho postupu ukázala ťažká, pretože v prípade nedokonalého rozkladu uhličitanu sodného dochádza nevyhnutne k nežiaducemu vývoju oxidu uhličitého v elektrodialýzačnom článku.

## Podstata vynálezu

Nevýhody známych postupov sa pokúša odstrániť tento vynález pomocou zdokonaleného spôsobu, ktorý umožňuje vyrábať vodný roztok hydroxidu sodného z uhličitanu sodného v elektrodialýzačnom článku bez nebezpečenstva tvorby oxidu uhličitého v elektrodialýzačnom článku.

Predmetom vynálezu je teda spôsob výroby hydroxidu sodného elektrodialýzou vodného roztoku sodnej soli v elektrodialýzačnom článku s bipolárnymi membránami, pri ktorom sa používa vodný roztok sodnej soli, odvodený od kyseliny s pK nižším ako pK kyseliny uhličitej, získaný prechodom vodného roztoku uvedenej kyseliny a vodného roztoku uhličitanu sodného z opačných strán cez kationovú membránu.

Kyselinou používanou podľa vynálezu musí byť kyselina, ktorá je vo vode rozpustná a ktorá tvorí so sodíkom vo

vode rozpustnú soľ. Inak sa volí z kyselín, ktorých pK je nižšie ako pK kyseliny uhličitej. Z toho dôvodu sa volí všeobecne z kyselín, ktorých pK vo vodnom roztoku pri 25 °C je nižšie ako 6,35, čo je všeobecne uznávaná hodnota pK kyseliny uhličitej vo vodnom roztoku pri 25 °C (D. D. Perrin, „Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution“, International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, 1969, str. 152). Uvedené hodnoty pK je preto treba pokladať za hodnoty kyseliny vo vodnom roztoku pri 25 °C.

Pre spôsob podľa vynálezu sa zvlášť odporúčajú kyseliny s pK nanajviš rovnajúcim sa 4. Je výhodné nepoužívať kyselinu s disociačnou konštantou príliš vysokou (príliš nízke pK), aby bolo možné v priebehu elektrodialýzy obmedziť prechod protónov do vyrábaného vodného roztoku hydroxidu sodného. S tým cieľom sa odporúča voliť tie kyseliny, ktorých pK je vyššie ako 0, výhodne aspoň rovnajúce sa 1. Výhodné sú kyseliny, majúce pK 1 až 3.

Kyselina môže byť tak anorganická, ako organická. Odporúča sa voliť anorganickú kyselinu, ako je napríklad kyselina sírová alebo kyselina fosforečná. I keď kyselina sírová vyhovuje dobre (pK = 1,96), dáva sa prednosť kyseline fosforečnej (pK = 2,15).

Pôvod roztoku uhličitanu sodného nie je rozhodujúci. Môže byť napríklad získaný rozpúšťaním bezvodného uhličitanu sodného vo vode. Ďalej je možné ho pripraviť dispergovaním seskvikarbonátu sodíka vo vode, napríklad seskvikarbonátu, t. j. uhličitanu-hydrogenuhličitanu trisodného, extrahovaného z ložiska trony, s prípadnou nasledujúcou filtráciou na odstránenie nerozpustných látok, predovšetkým hydrogenuhličitanu sodného.

Roztok kyseliny i roztok uhličitanu sodného môže byť zriedený alebo koncentrovaný. Prednosť sa dáva koncentrovaným roztokom. Koncentrácia každého z roztokov však musí byť kompatibilná s rozpustnosťou produktov, vznikajúcich v reaktore (hlavne hydrogenuhličitanu sodného a sodnej soli kyseliny), aby nedochádzalo k tvorbe pevných zrazenín. V praxi budú optimálne koncentrácie oboch roztokov preto závisieť od rôznych parametrov, hlavne od teploty, charakteru membrány a zvolenej kyseliny. Môžu byť v každom jednotlivom prípade stanovené rutinnou laboratórnou prácou. Pokiaľ ide o roztok uhličitanu sodného, zvyčajne dobre vyhovujú hmotnostné koncentrácie aspoň 10 % uhličitanu sodného pri 20 °C. Optimálna koncentrácia roztoku kyseliny bude zjavne závisieť od zvolenej kyseliny. Pre roztoky pri 20 °C je výhodné aspoň 10 % hmotnostných v prípade roztoku kyseliny sírovej a aspoň 4 % hmotnostné v prípade roztoku kyseliny ortofosforečnej. V prípade, že elektrodialýza sa uskutočňuje pri vysokej teplote, môžu byť koncentrácie roztoku uhličitanu sodného a roztoku kyseliny vyššie. Napríklad v prípade teploty aspoň 50 °C môže mať roztok uhličitanu sodného výhodne hmotnostný obsah aspoň 12 % uhličitanu sodného a roztok kyseliny môže mať výhodne hmotnostný obsah kyseliny aspoň 20 % (v prípade, kedy je zvolenou kyselinou kyselina sírová) alebo 10 % (v prípade, kedy je zvolenou kyselinou kyselina ortofosforečná).

Podľa vynálezu sa z opačných strán kationovej membrány nechá cirkulovať roztok uhličitanu sodného a roztok kyseliny s pK nižším ako 6,35 tak, aby dialýzou cez kationovú membránu dochádzalo k migrácii iónov sodíka z roztoku uhličitanu sodného do roztoku kyseliny a k migrácii protónov z roztoku kyseliny do roztoku uhličitanu sodného. Dialýza je známa metóda a optimálne podmienky na vykonávanie spôsobu podľa vynálezu je možno ľahko stanoviť rutinnou laboratórnou prácou (Journal of Membrane Science, 48 (1990), Elsevier Science Publishers B. V., Am-

sterdam, str. 155 - 179, Eleanor H. Cwirko and Ruben G. Carbonnel: „A theoretical analysis of Donnan dialysis across charged porous membranes“). Ako produkt dialýzy sa tak získava vodný roztok sodnej soli kyseliny s pK nižším ako 6,35, ktorý je zbavený uhličitanu sodného. Podľa vynálezu sa potom vedie do elektrodialyzačného článku.

V priebehu elektrodialýzy sa do elektrodialyzačného článku dodáva jednak roztok sodnej soli kyseliny s pK nižším ako 6,35, jednak voda alebo zriedený vodný roztok hydroxidu sodného. Zriedeným vodným roztokom hydroxidu sodného sa rozumie roztok nie nasýtený. Koncentrácia hydroxidu sodného vo vodnom roztoku je podmienená nutnosťou zamedziť poškodeniu membrán hydroxidom sodným. Na ten účel sa odporúča voliť koncentráciu hydroxidu sodného nižšiu ako 10 mol/l, výhodne než 5 mol/l a zvlášť odporúčané sú koncentrácie neprevyšujúce 2,5 mol/l. V praxi sa dosahujú dobré výsledky pri voľbe vodných roztokov, ktorých koncentrácia hydroxidu sodného je vyššia ako 0,2 mol/l, výhodne aspoň rovnajúca sa 0,5 mol/l a výhodná koncentrácia sa pohybuje medzi 1 a 2 mol/l.

Elektrodialýzu je možné vykonávať v akomkoľvek elektrodialyzačnom článku s bipolárnymi membránami, aké sú bežne používané na výrobu vodných roztokov hydroxidu sodného, napríklad v článkoch typu s dvoma alebo tromi komorami, aké sú opísané v patentoch US-A-4,238 305 a US-A-4,592 817.

Vo výhodnom uskutočnení spôsobu podľa vynálezu sa používa elektrodialyzačný článok obsahujúci medzi anódou a katódou aspoň dve komory, vymedzené medzi jednou kationovou membránou a dvoma bipolárnymi membránami, umiestnenými po oboch stranách kationovej membrány a majúcimi vždy aniónový povrch orientovaný smerom k anóde, vodný roztok sodnej soli sa privádza do tej z týchto dvoch komôr, ktorá je najbližšia anóde a voda alebo zriedený vodný roztok hydroxidu sodného do druhej komory.

Kationovú membránu sa rozumie tenká fólia, neporézna, selektívne prepúšťajúca kationy a neprepúšťajúca anióny. Kationové membrány, použiteľné pri spôsobe podľa vynálezu, musia byť z materiálu inertného proti vodným roztokom hydroxidu sodného. Použiteľné kationové membrány pre spôsob podľa vynálezu sú napríklad fólie fluórovanej polyméry, obsahujúce kationové funkčné skupiny, odvodené od sulfónových kyselín, karboxylových kyselín alebo fosfónových kyselín, alebo zmesi takých funkčných skupín. Príklady membrán tohto typu sú napríklad uvedené v patentoch GB-A-1,497 748 (Asahi Kasei Kogyo K. K.), GB-A-1,522 877 (Asahi Glass Company Ltd.) a GB-A-1,402 920 (Diamond Shamrock Corp.). Membrány zvlášť prispôbené na aplikáciu článku podľa vynálezu sú známe pod označením „Nafion“ (DuPont) a „Flemion“ (Asahi Glass Company Ltd.).

Bipolárne membrány sú membrány, ktoré majú na jednom povrchu vlastnosti kationovej membrány a na druhom povrchu vlastnosti aniónovej membrány, pričom aniónová membrána je podľa definície tenká fólia, neporézna, selektívne prepúšťajúca anióny a neprepúšťajúca kationy. Bipolárne membrány môžu byť všeobecne získané spojením kationovej a aniónovej membrány napríklad s použitím metód, opísaných v britskej patentovej prihláške GB-A-2,122 543 a v medzinárodnej patentovej prihláške WO 89/1059 (obe na meno Unisearch Ltd.). Aniónové membrány, použiteľné pre konfekciu bipolárných membrán, vhodných na spôsob podľa vynálezu, sú fólie z polymérneho materiálu inertného proti vodným roztokom hydroxidu sodného a obsahujúceho kvartérne amónne skupiny, zohrávajúce úlohu pevných aniónových miest.

V praxi nie sú kationové membrány ideálne nepriepustné pre anióny a aniónové membrány nie sú ideálne nepriepustné pre kationy. Podľa definície je prúdová účinnosť kationovej membrány molárnym zlomkom kationu, ktorý prejde účinne membránou pôsobením 1 faradaya. Podobne prúdová účinnosť aniónovej membrány je molárnym zlomkom aniónu, ktorý účinne prejde membránou pôsobením 1 faradaya.

#### Prehľad obrázkov na výkresoch

Konkrétne podrobnosti vynálezu vyplynú z opisu obrázka na pripojenom výkrese, ktorý schematicky znázorňuje zariadenie na vykonávanie konkrétneho spôsobu podľa vynálezu.

Zariadenie znázornené na obrázku obsahuje elektrodialyzačný článok 1 a dialyzačný reaktor 2.

Elektrodialyzačný článok 1 predstavuje typ s dvoma komorami. Obsahuje postupne medzi anódou 3 a katódou 4 bipolárnu membránu 5, kationovú membránu 6 a druhú bipolárnu membránu 7. Bipolárne membrány 5 a 7 sú v článku umiestnené tak, že ich aniónový povrch je orientovaný smerom k anóde. Membrány 5, 6 a 7 tak v článku vymedzujú dve komory 8 a 9.

V praxi obsahujú priemyselne elektrodialyzačné články veľký počet (všeobecne niekoľko desiatok) komôr, ako sú komory 8 a 9.

Reaktor 2 obsahuje priestor, rozdelený do dvoch komôr 10 a 11 kationovou membránou 12.

#### Príklady uskutočnenia vynálezu

V priebehu využívania zariadenia, znázorneného na obrázku, sa vodný roztok 13 uhličitanu sodného privádza do komory 11 reaktora 2. Súčasne sa privádza vodný roztok 14 kyseliny fosforečnej do komory 10 reaktora 2. Vodný roztok kyseliny fosforečnej môže prípadne obsahovať fosforečnan sodný. V priebehu cirkulácie roztokov 13 a 14 v reaktore 2 migrujú sodíkové kationy cez kationovú membránu 12 z komory 11 do komory 10; súčasne migrujú protóny cez membránu 12 z komory 10 do komory 11 pri udržiavaní iónovej rovnováhy roztokov v oboch komorách. Z komory 10 sa získava vodný roztok 15 fosforečnanu sodného a z komory 11 oxid uhličitý 16 a vodný roztok 17 hydrogenuhličitanu sodného.

Vodný roztok 15 fosforečnanu sodného sa uvádza do komory 8 elektrodialyzačného článku 1. Súčasne sa do komory 9 článku uvádza voda (alebo zriedený vodný roztok 18 hydroxidu sodného). V krajných komorách 19 a 20, obsahujúcich elektródy 3 a 4, sa nechá cirkulovať vodný elektrolyt, ktorého zloženie nie je kritické. Vplyvom rozdielu potenciálu medzi elektródami 3 a 4 dochádza na bipolárných membránach 5 a 7 k disociácii vody za tvorby protónov v komore 8 a hydroxylových iónov v komore 9. Súčasne migrujú sodíkové kationy cez kationovú membránu 6 z komory 8 do komory 9. To vedie k tvorbe hydroxidu sodného v komore 9 a kyseliny fosforečnej v komore 8. V dôsledku toho sa z komory 9 získava vodný roztok 21 hydroxidu sodného a z komory 8 vodný roztok 22 kyseliny fosforečnej. Roztok 22 (ktorý môže spravidla obsahovať rozpustený fosforečnan sodný), môže byť recirkulovaný do reaktora 2, kde potom tvorí východiskový roztok 14 kyseliny fosforečnej.

Vodný roztok 21 hydroxidu sodného môže byť zhodnotený sám osebe. Ďalšou možnosťou je podrobiť ho pred-

bežnému čiastočnému odpareniu na zahustenie na hydroxid sodný.

Oxid uhličitý, získavaný z reaktora 2, môže byť zhodnotený napríklad vo výrobe sódy Solvayovým spôsobom.

Vodný roztok 17 hydrogenuhličitanu sodného, získavaný z komory 11 reaktora 2, sa môže podrobiť odpareniu na vykryštalizovanie hydrogenuhličitanu sodného, ktorý možno zhodnotiť sám osebe. Je ho možno tiež použiť vo výrobe sódy Solvayovým spôsobom.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby vodného roztoku hydroxidu sodného elektrodialýzou vodného roztoku sodnej soli v elektrodialyzačnom článku s bipolárnymi membránami, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa používa vodný roztok sodnej soli, odvodený od kyselín, ktoré majú pK pri 25 °C nižší ako 6,35, získaný prechodom vodného roztoku uvedenej kyseliny a vodného roztoku uhličitanu sodného z opačných strán cez kationovú membránu.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že kyselina sa volí z kyselín, ktoré majú pK maximálne rovnajúce sa 4.

3. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že kyselina sa volí z kyselín, ktoré majú pK 1 až 3.

4. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že kyselina sa volí z anorganických kyselín.

5. Spôsob podľa nároku 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zvolenou kyselinou je kyselina fosforečná.

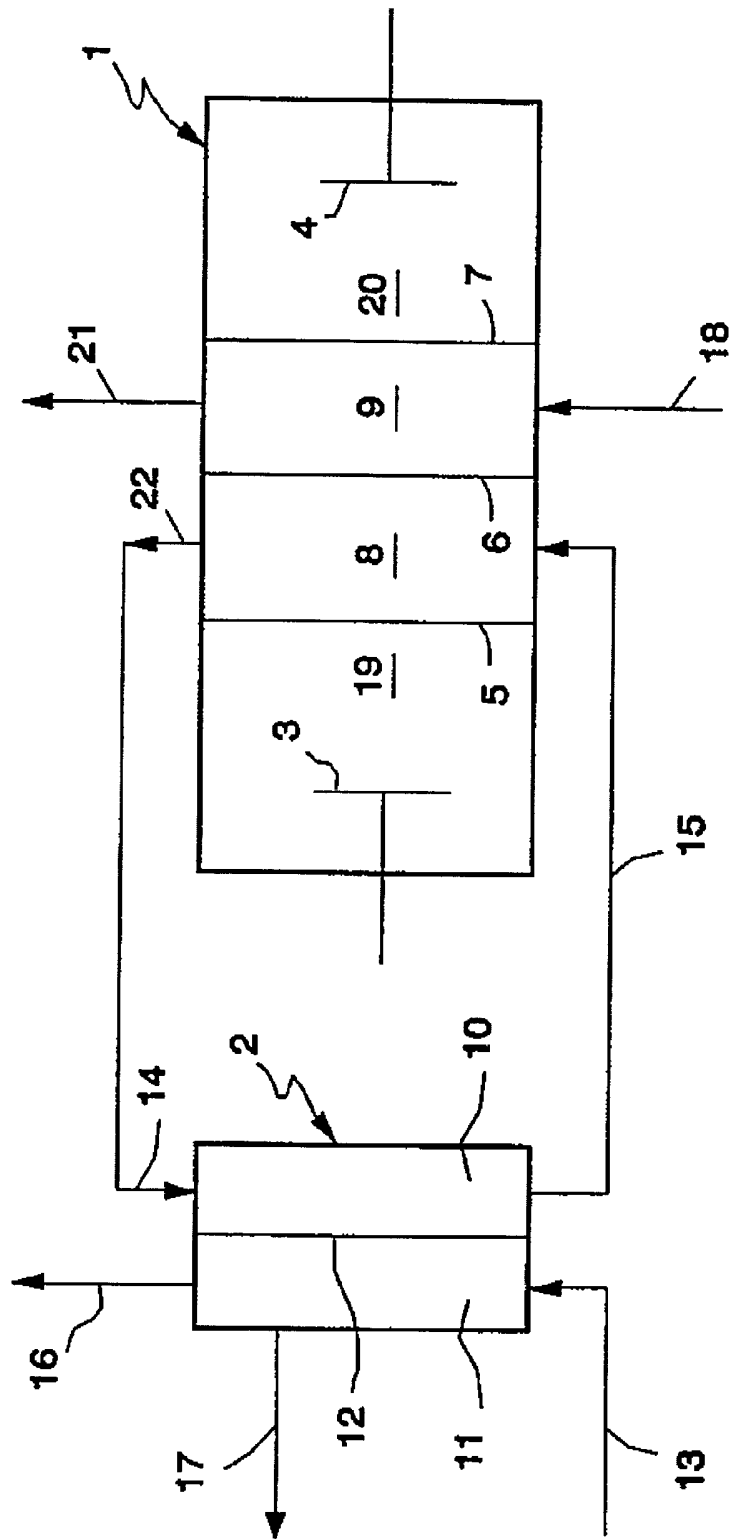
6. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vodným roztokom kyseliny je roztok, ktorý sa získava z elektrodialýzy.

7. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vodný roztok uhličitanu sodného sa získava rozpustením seskvikarbonátu sodíka vo vode.

8. Spôsob podľa niektorého z nárokov 1 až 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa vodný roztok sodnej soli uvedie do komory elektrodialyzačného článku, vymedzenej kationovou membránou a kationovou stranou bipolárnej membrány a ďalej sa uvedie voda alebo zriedený roztok hydroxidu sodného do komory článku, vymedzenej uvedenou kationovou membránou a aniónovou stranou druhej bipolárnej membrány.

9. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že roztokom kyseliny je vodný roztok, ktorý sa získava z komory, do ktorej sa privádza vodný roztok sodnej soli.

1 výkres



Koniec dokumentu