

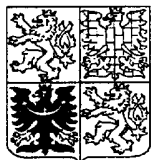
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 985

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **830-94**

(22) Přihlášeno: **08. 04. 94**

(30) Právo přednosti:
08. 04. 93 BE 93/00351

(40) Zveřejněno: **16. 11. 94**
(Věstník č. 11/94)

(47) Uděleno: **13. 10. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15. 12. 99**
(Věstník č. 12/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
B 01 D 61/44
C 08 J 5/22

(73) Majitel patentu:
SOLVAY /SOCIÉTÉ ANONYME/, Bruxelles,
BE;

(72) Původce vynálezu:
Posar Francesco, Rosignano-Solvay, IT;
Ricciardi Mauro, Castelnuovo Della Mis., IT;

(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Vsetečka advokát, Hálkova 2,
Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:
Způsob výroby bipolární membrány

(57) Anotace:
Způsob spočívá v tom, že se kationtová membrána zpracuje vodným roztokem chloridu chromitého, načež se omyje ponořením do demineralizované vody a po tomto omytí se zpracuje vodným roztokem hydroxidu lithného, a takto zpracovaná kationtová membrána se přilepí k aniontové membráně.

CZ 285 985 B6

Způsob výroby bipolární membrány

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby bipolární membrány, při kterém se kationtová membrána zpracuje sloučeninou vícemocného kovu a potom vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, načež se takto zpracovaná kationtová membrána přilepí k aniontové membráně.

10

Dosavadní stav techniky

Bipolární membrány jsou stavebními prvky elektrodialyzačních článků. Tyto články jsou samy o sobě velmi dobře známé a jsou zejména používány pro výrobu kyselin a zásad z jejich odpovídajících solí.

15

V rámci způsobů, které se běžně až dosud používají pro výrobu bipolárních membrán, se předběžně upravená kationtová a aniontová membrána vzájemně slepí.

20

V patentovém dokumentu WO89/01059 se popisuje způsob výroby bipolární membrány, při kterém se kationtová a aniontová membrána odděleně zpracují alkalickým roztokem soli kovu jiného než sodík a draslík, načež se kationtová membrána nalepí na aniontovou membránu a potom se takto získaná sestava zpracuje vodným alkalickým roztokem. V rámci jedné z forem tohoto známého způsobu se kationtová a aniontová membrána zpracují vodným alkalickým

25

roztokem ještě před jejich vzájemným slepením. V rámci tohoto známého způsobu se jako vodný alkalický roztok používá vodný roztok hydroxidu sodného, přičemž se uvádí, že se do něj přidává určité množství soli kovu.

30

Bipolární membrány, získané dosud známými způsoby, se obecně vyznačují dobrou mechanickou soudržností a malým elektrickým odporem.

Cílem vynálezu je poskytnout způsob výroby bipolárních membrán, jejichž vlastnosti by byly alespoň srovnatelné s vlastnostmi membrán, vyrobených dosud známými způsoby, a které by byly vyrobeny jednodušším a hospodárnějším způsobem.

35

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby bipolární membrány, při kterém se kationtová membrána zpracuje sloučeninou vícemocného kovu a potom vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, načež se takto zpracovaná kationtová membrána přilepí k aniontové membráně, přičemž podstata tohoto způsobu spočívá v tom, že se kationtová membrána zpracuje vodným roztokem chloridu chromitého, načež se omyje ponořením do demineralizované vody a po tomto omytí se zpracuje vodným roztokem hydroxidu lithného.

45

Výhodně je vodný roztok hydroxidu lithného prost sloučeniny vícemocného kovu. Výhodně je vodný roztok chloridu chromitého zásaditým roztokem. Výhodně tento zásaditý roztok chloridu chromitého obsahuje množství hydroxidu lithného, nezbytné k dosažení hodnoty pH tohoto roztoku alespoň rovné 12. Výhodně vodný roztok chloridu chromitého obsahuje alespoň

50

0,1 mol/litr chloridu chromitého.

Kationtová membrána představuje tenkou neporézní fólii, která selektivně propouští kationty a nepropouští anionty. Kationtové membrány, použitelné v rámci způsobu podle vynálezu, mají být vytvořeny z materiálu, který je inertní vůči kyselým a zásaditým vodným roztokům.

Takovými membránami jsou na příklad fólie, zhotovené z fluorovaného polymeru, obsahujícího funkční skupiny, odvozené od sulfonových kyselin, karboxylových kyselin nebo fosfonových kyselin, nebo směsi takových funkčních skupin, přičemž tyto skupiny plní funkci kationtových vazebních oblastí kationtové membrány. Obzvláště vhodné jsou membrány, známé pod označením Raipore (Pall Rai).

Aniontová membrána představuje tenkou neporézní fólii, která selektivně propouští anionty a nepropouští kationty. Aniontové membrány, použitelné v rámci způsobu podle vynálezu, jsou tvořeny fólií z polymerního materiálu, který je inertní vůči kyselým a zásaditým vodným roztokům, a obsahují kvartérní amoniové skupiny, které plní funkci aniontových vazebních oblastí aniontové membrány.

V praktickém provedení nejsou ani kationtové membrány, ani aniontové membrány ideálně nepropustné pro anionty resp. kationty. Proudový výkon kationtové membrány je molární podíl kationtů, který pronikne membránou při působení 1 Faradaye. Obdobně je proudový výkon aniontové membrány molární podíl aniontů, který pronikne membránou při působení 1 Faradaye. Bipolární membrány jsou membrány, které mají na jedné straně vlastnosti kationtové membrány a na druhé straně vlastnosti aniontové membrány.

Zpracování kationtové membrány chloridem chromitým má za účel nahradit alespoň část mobilních kationtů nebo ko-iontů kationtové membrány ionty chromu. V podstatě není počet iontů chromu, přítomných v kationtové membráně po ukončení zpracování vodným roztokem chloridu chromitého, kritický. Obecně je však žádoucí inkorporovat do kationtové membrány množství kationtů chromu alespoň rovné 0,001 mol, výhodně alespoň 0,01 mol na 1 m² plochy kationtové membrány, určené ke spojení s aniontovou membránou, přičemž obzvláště výhodné jsou hodnoty od 0,02 do 0,03 mol na 1 m² plochy kationtové membrány.

Zpracování kationtové membrány vodným roztokem chloridu chromitého může být provedeno ponořením kationtové membrány do tohoto roztoku. Koncentrace vodného roztoku chloridu chromitého přitom není kritická, i když se výhodně používají roztoky s vyšší koncentrací. V praxi se doporučuje používat vodné roztoky chloridu chromitého s koncentrací alespoň rovnou 0,05, výhodně alespoň rovnou 0,1 mol/litr. Maximální přípustná koncentrace vodného roztoku chloridu chromitého je koncentrace, odpovídající nasycenému roztoku. Výhodně se používají vodné roztoky chloridu chromitého, mající teplotu blízkou teplotě místnosti, například teploty z teplotního rozmezí od 15 do 35 °C.

I když je možné v rámci vynálezu použít kyselý roztok chloridu chromitého, používá se výhodně zásaditý roztok chloridu chromitého, jehož hodnota pH je výhodně rovna alespoň 10, výhodněji alespoň 12. K získání takového zásaditého roztoku chloridu chromitého se výhodně používá přídavek hydroxidu lithného.

Zpracování kationtové membrány vodným roztokem chloridu chromitého může být provedeno při teplotě místnosti nebo při zvýšené teplotě. V každém případě však musí být tato teplota zpracování nižší, než je teplota tepelného rozkladu kationtové membrány. Doba tohoto zpracování kationtové membrány musí být dostatečná k tomu, aby byl do kationtové membrány inkorporován požadovaný počet iontů chromu. Tato doba zpracování bude zejména záviset na koncentraci vodného roztoku chloridu chromitého a na teplotě, použité při uvedeném zpracování.

Po promytí výše uvedeným způsobem zpracované kationtové membrány demineralizovanou vodou se omytá kationtová membrána dále zpracuje vodným roztokem hydroxidu lithného. Vodným roztokem hydroxidu lithného se zde rozumí vodný roztok, obsahující alespoň 50 % hmotn. a výhodně alespoň 90 % hmotn. hydroxidu lithného, přičemž zbytek sušiny tohoto vodného roztoku hydroxidu lithného může být tvořen hydroxidem alkalického kovu, zejména hydroxidem sodným nebo/a hydroxidem draselným. Výhodně je sušina vodného roztoku

hydroxidu lithného tvořena výhradně hydroxidem lithným. Zpracování kationtové membrány vodným roztokem hydroxidu lithného může být provedeno například rozptýlením vodného roztoku hydroxidu lithného na plochu kationtové membrány, určené pro spojení s aniontovou membránou, nebo impregnací uvedené plochy kationtové membrány vodným roztokem hydroxidu lithného, například za použití odpovídajícího kartáče. Výhodně se však kationtová membrána při uvedeném zpracování ponoří do vodného roztoku hydroxidu lithného.

Omývání kationtové membrány mezi zpracováními kationtové membrány vodným roztokem chloridu chromitého a vodným roztokem hydroxidu lithného se obvykle provádí při teplotě místnosti, i když je možné provést toto omývání i při teplotě nižší nebo vyšší.

Zpracování kationtové membrány vodným roztokem alkalického kovu má za účel převést kationty chromu, které jsou přítomné v kationtové membráně po zpracování membrány vodným roztokem chloridu chromitého, na hydroxid chromu. V rámci vynálezu je třeba použít alespoň odpovídající teoretické množství roztoku hydroxidu lithného pro převedení podstatného podílu kationtů chromu na hydroxid chromu, přičemž tento podíl činí alespoň 50 %, výhodně až 90 % kationtů chromu, přítomných v kationtové membráně. Optimální použité množství vodného roztoku hydroxidu lithného bude záviset na různých faktorech, mezi které patří množství kationtů chromu v kationtové membráně a koncentrace a teplota použitého vodného roztoku hydroxidu lithného, přičemž toto množství může být pro každý konkrétní případ určeno rutinními pokusy. Při praktickém provádění způsobu podle vynálezu se dosáhne dobrých výsledků za použití vodného roztoku hydroxidu lithného, který obsahuje alespoň 0,5, výhodně alespoň 0,8 mol/l hydroxidu lithného, přičemž maximální přípustná koncentrace vodného roztoku hydroxidu lithného odpovídá koncentraci nasyceného roztoku. Obecně se dobrých výsledků dosáhne za použití vodného roztoku hydroxidu lithného s koncentrací 0,8 až 1,2 mol/l. I když je možné použít vodný roztok hydroxidu lithného, mající teplotu místnosti, výhodně se používají vodné roztoky hydroxidu lithného, mající zvýšenou teplotu, výhodně teplotu z teplotního rozmezí od 50 do 90 °C.

Pro nalepení kationtové membrány na aniontovou membránu mohou být použity jakékoli vhodné prostředky. Jeden přednostně používaný prostředek podle zvláštního provedení předloženého vynálezu spočívá ve složení a stlačení obou membrán ve vlhkém stavu při zamezení vytváření vzduchových bublin mezi oběma membránami. K tomuto účelu se při tomto provedení předloženého vynálezu kationtová membrána a aniontová membrána před složením zpracují odděleně demineralizovanou vodou. Je možné pracovat při teplotě místnosti nebo při vyšší teplotě pod podmínkou, že tato je nižší než teplota tepelného rozkladu aniontové membrány nebo kationtové membrány.

Bipolární membrána, získaná na konci způsobu podle předloženého vynálezu, má být přednostně před použitím v buňce pro elektrodialýzu uchována ve vlhkém stavu.

Při provádění způsobu podle předloženého vynálezu může být aniontová membrána podrobena podobnému zpracování jako kationtová membrána před slepením s kationtovou membránou. Pro tento účel může být zpracována postupně sloučeninou vícemocného kovu a vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu za podmínek uvedených výše v souvislosti se zpracováním kationtové membrány. V tomto provedení předloženého vynálezu použitá sloučenina vícemocného kovu pro zpracování aniontové membrány může být stejná nebo jiná než sloučenina vícemocného kovu, použitá ke zpracování kationtové membrány. Přednostně se použije stejná sloučenina vícemocného kovu ke zpracování kationtové membrány i aniontové membrány. Roztok hydroxidu alkalického kovu, použitý ke zpracování aniontové membrány, může být stejný jako roztok, použitý ke zpracování kationtové membrány. V jedné variantě může být téměř prostý hydroxid lithného.

V jiném provedení způsobu podle předloženého vynálezu, používaném přednostně, se pouze kationtová membrána podrobí zpracování sloučeninou vícemocného kovu a vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu a aniontová membrána se před složením s kationtovou membránou podrobí zpracování, spočívajícím v podstatě v omytí demineralizovanou vodou. Tento způsob provedení předloženého vynálezu má výhodu větší jednoduchosti, aniž by byly sníženy vlastnosti bipolární membrány.

Bipolární membrána, získaná způsobem podle předloženého vynálezu popsaným výše, je dobře uzpůsobena pro elektrochemický rozklad vody a může být dále použita v technikách elektrodialýzy, které pracují s vodnými roztoky. Také nachází použití při výrobě kyselin a zásad z jejich solí. Bipolární membrána, získaná způsobem podle předloženého vynálezu, nachází zvláště zajímavé použití pro výrobu vodných roztoků hydroxidů alkalických kovů, zejména hydroxidu sodného elektrodialýzou vodných roztoků solí alkalických kovů, jako chloridů, uhličitánů, fosforečnanů nebo octanů alkalických kovů.

Vynález dále vytváří způsob výroby vodného roztoku alkalického kovu elektrodialýzou vodného roztoku soli alkalického kovu, při kterém se provádí elektrodialýza za přítomnosti bipolární membrány, vyrobené způsobem podle předloženého vynálezu, definovaným výše.

Vynález se používá zejména pro výrobu vodných roztoků hydroxidu sodného elektrodialýzou vodných roztoků chloridu sodného, například použitím techniky, popsané v patentovém spisu Spojených států amerických US-A-4238305.

Dále uvedené příklady slouží k vysvětlení vynálezu. V těchto příkladech byly použity kationtové membrány a aniontové membrány RAIPORE (Pall Rai). Kationtové membrány RAIPORE jsou membrány z fluorovaného polymeru, obsahujícího funkční skupiny, odvozené z karbonové kyseliny, a aniontové membrány RAIPORE jsou membrány z polymeru, obsahujícího funkční skupiny, odvozené z kvartérního amonia.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 (podle vynálezu)

V tomto příkladu byla použita kationtová membrána RAIPORE R-4010 a aniontová membrána RAIPORE R-1030.

Kationtová membrána byla zpracována postupem, obsahujícím tyto následné etapy:

- ponoření do molárního vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové při teplotě místnosti po dobu asi 15 minut,
- ponoření do kyselého vodného roztoku hexahydrátovaného chloridu chromitého, obsahujícího 300 g hexahydrátovaného chloridu chromitého a 50 g kyseliny chlorovodíkové na 1 litr, při teplotě místnosti na dobu 24 hodin,
- omytí ponořením do lázně demineralizované vody při teplotě místnosti po dobu 15 minut,
- ponoření do molárního vodného roztoku hydroxidu lithného při teplotě 70 °C po dobu 15 minut, a
- omytí ponořením do lázně demineralizované vody při teplotě místnosti po dobu několika sekund.

Aniontová membrána byla ponořena do lázně demineralizované vody při teplotě místnosti po dobu 1 hodiny.

- 5 Po zpracování kationtové membrány a aniontové membrány způsobem popsaným výše byly obě membrány složeny ve vlhkém stavu a pod mírným tlakem pro vytvoření bipolární membrány.

Pro vyhodnocení výkonu takto získané bipolární membrány byla použita měrná elektrochemická buňka, rozdělená ve čtyři postupné oddíly zkoušenou bipolární membránou, uspořádanou svisle, a dvěma kationtovými membránami značky NAFION (DUPONT), uloženými svisle po každé straně bipolární membrány. V obou krajních oddílech buňky byla umístěna vždy jedna anoda a jedna katoda z niklu. Bipolární membrána byla v buňce orientována tak, že její aniontová strana byla umístěna proti anodě. V obou krajních oddílech se nechal obíhat roztok, mající 0,10 % hmotnostních obsahu hydroxidu sodného. Ve středním oddílu, obsahujícím aniontovou stranu bipolární membrány, se nechal obíhat vodný roztok 1M hydroxidu sodného a ve středním oddílu, obsahujícím kationtovou stranu bipolární membrány, se nechal obíhat roztok 1M kyseliny chlorovodíkové. Oddíly buňky byly udržovány na teplotě místnosti.

20 Anoda a katoda buňky byly připojeny ke svorkám zdroje proudu regulovaného tak, aby v buňce protékal proud o hustotě 10 kA/m^2 povrchu bipolární membrány. Prostřednictvím kapilár Luggina byl měřen rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány. Tento rozdíl napětí se ustálil na 0,95 až 1,05 v.

25 Příklad 2 (podle vynálezu)

Byl opakován pokus z příkladu 1 při použití kationtové membrány RAIPORE R-4010 a aniontové membrány RAIPORE R-4030.

30 Byl měřen rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány způsobem a za podmínek stejných jako v příkladu 1. Rozdíl napětí se ustálil na 0,93 až 0,99 V.

35 Příklad 3 (podle vynálezu)

V tomto příkladu byly rovněž použity kationtová membrána RAIPORE R-4010 a aniontová membrána RAIPORE R-4030. Kationtová i aniontová membrána byly zpracovány stejně jako kationtová membrána v příkladu 2.

40 Byl měřen rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány způsobem a za podmínek jako v příkladu 1. Rozdíl napětí se ustálil mezi 1,00 a 1,06 V.

45 Příklad 4 (srovnávací)

Byly opakovány všechny podmínky pokusu z příkladu 3 až na to, že vodný roztok hydroxidu lithného byl nahrazen vodným roztokem hydroxidu sodného. Rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány se ustálil na střední hodnotě 1,81 V.

50 Srovnání příkladů 3 a 4 ukazuje výhodu předloženého vynálezu.

Příklad 5 (podle vynálezu)

Byly opakovány všechny podmínky pokusu z příkladu 2 až na to, že bylo vynecháno ponoření kationtové membrány do molárního vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány se ustálil na střední hodnotě 0,97 V.

Příklad 6 (podle vynálezu)

Stejně jako v příkladech 2 až 5 byla použita kationtová membrána RAIPORE R-4010 a aniontová membrána RAIPORE R-4030.

Kationtová membrána byla zpracována postupem, obsahujícím tyto následné etapy:

- ponoření do zásaditého vodného roztoku hexahydrátovaného chloridu chromitého, obsahujícího 50 g hexahydrátovaného chloridu chromitého a 2 mol hydroxidu lithného na 1 litr při teplotě místnosti po dobu 24 hodin,
- omytí ponořením do lázně demineralizované vody při teplotě místnosti po dobu 15 minut,
- ponoření do molárního vodného roztoku hydroxidu lithného při teplotě 70 °C po dobu 15 minut, a
- omytí ponořením do lázně demineralizované vody při teplotě místnosti po dobu několika sekund.

Aniontová membrána byla ponořena do lázně demineralizované vody při teplotě místnosti.

Po skončení příslušných postupů zpracování kationtové membrány a aniontové membrány byly tyto složeny za vlhka a při mírném tlaku pro vytvoření bipolární membrány.

Byl měřen rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány způsobem, popsáním v příkladu 1. Rozdíl napětí se ustálil na střední hodnotě 0,85 V.

Příklad 7 (srovnávací)

Byl opakován pokus z příkladu 6 s těmito rozdíly:

- jako zásaditý roztok chloridu chromitého byl použit vodný roztok, obsahující 50 g hexahydrátovaného chloridu chromitého a 2 mol hydroxidu sodného, a
 - molární roztok hydroxidu lithného byl nahrazen molárním roztokem hydroxidu sodného.
- Rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány se ustálil na střední hodnotě 1,50 V.

Příklad 8 (srovnávací)

V tomto příkladu byla kationtová membrána a aniontová membrána zpracována postupem, kterým byla kationtová membrána zpracována v příkladu 7. Rozdíl napětí mezi oběma plochami bipolární membrány se ustálil na střední hodnotě 0,90 V.

Srovnání výsledku příkladu 6 podle vynálezu s výsledkem srovnávacího příkladu 7 a srovnávacího příkladu 8 ukazuje pokrok, získaný způsobem podle předloženého vynálezu.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10 1. Způsob výroby bipolární membrány, při kterém se kationtová membrána zpracuje sloučeninou vícemocného kovu a potom vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, načež se takto zpracovaná kationtová membrána přilepí k aniontové membráně, **vyznačený tím**, že se kationtová membrána zpracuje vodným roztokem chloridu chromitého, načež se omyje ponořením do demineralizované vody a po tomto omytí se zpracuje vodným roztokem hydroxidu lithného.
- 15 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačený tím**, že vodný roztok hydroxidu lithného je prost sloučeniny vícemocného kovu.
- 20 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačený tím**, že vodný roztok chloridu chromitého je zásaditým roztokem.
- 25 4. Způsob podle nároku 3, **vyznačený tím**, že zásaditý vodný roztok chloridu chromitého obsahuje množství hydroxidu lithného, nezbytné k dosažení hodnoty pH tohoto roztoku alespoň rovné 12.
5. Způsob podle nároků 1 až 4, **vyznačený tím**, že vodný roztok chloridu chromitého obsahuje alespoň 0,1 mol/litr chloridu chromitého.

30

Konec dokumentu

35