



(51) МПК

B01D 61/44 (2006.01)**C01D 1/40** (2006.01)**C01B 13/16** (2006.01)**C07C 209/84** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003115615/15, 22.10.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.10.2001(30) Конвенционный приоритет:
27.10.2000 (пп.1-20) EP 00203744.8

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2004

(45) Опубликовано: 27.08.2006 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 03020489 A, 29.01.1991. US 5910237
A, 08.06.1999. JP 64-087795 A, 31.03.1989. RU
2059023 C1, 27.04.1996. RU 2002855 C1,
15.11.1993. US 5951845 A, 14.09.1999.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
27.05.2003(86) Заявка РСТ:
EP 01/12385 (22.10.2001)(87) Публикация РСТ:
WO 02/34372 (02.05.2002)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Ю.Д.Кузнецову, рег.№ 595

(72) Автор(ы):

ГИАТТИ Анна (NL),
КОРПЕЛ Фред (NL),
БУРМАН Геррит Ян (NL),
РЕЙНС Роджер Керенен (US)

(73) Патентообладатель(и):

ФЛЕКССИС Б.В. (NL)

(54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЧИСТОТЫ ГИДРОКСИДОВ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ
ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

(57) Реферат:

Способ повышения чистоты отработанного водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, включает загрузку воды, необязательно содержащей поддерживающий электролит, в анолитную камеру, загрузку воды, необязательно содержащей гидроксид четвертичного аммония, в католитную камеру, загрузку подлежащего очистке отработанного водного раствора в промежуточную камеру,

которая расположена непосредственно за анолитной камерой, и пропускание тока через электролизную ячейку с образованием очищенного водного раствора гидроксида четвертичного аммония в католитной камере. Промежуточная камера отделена от анолитной и католитной камер катионселективными мембранами. Способ позволяет избежать засорения анолитной камеры. 19 з.п. ф-лы, 6 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01D 61/44 (2006.01)**C01D 1/40** (2006.01)**C01B 13/16** (2006.01)**C07C 209/84** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003115615/15, 22.10.2001**(24) Effective date for property rights: **22.10.2001**(30) Priority:
27.10.2000 (cl.1-20) EP 00203744.8(43) Application published: **10.09.2004**(45) Date of publication: **27.08.2006 Bull. 24**(85) Commencement of national phase: **27.05.2003**(86) PCT application:
EP 01/12385 (22.10.2001)(87) PCT publication:
WO 02/34372 (02.05.2002)

Mail address:
**129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. Ju.D.Kuznetsovu, reg.№ 595**

(72) Inventor(s):

**GIATTI Anna (NL),
KORPEL Fred (NL),
BURMAN Gerrit Jan (NL),
REJNS Rodzher Kerenen (US)**

(73) Proprietor(s):

FLEKSSIS B.V. (NL)

(54) METHOD OF ENHANCING CLEANNESS OF QUATERNARY AMMONIUM HYDROXIDE BY ELECTROLYSIS

(57) Abstract:

FIELD: methods of enhancing cleanness of quaternary ammonium hydroxide by electrolysis.

SUBSTANCE: proposed method includes loading water which does not obligatory contain supporting electrolyte into anolyte chamber, loading water which does not obligatory contain quaternary ammonium hydroxide into catholyte chamber, loading waste aqueous solution to be treated into intermediate chamber which is

located directly behind anolyte chamber and passing current through electrolysis cell, thus forming cleaned aqueous solution of quaternary ammonium hydroxide solution in catholyte chamber. Intermediate chamber is separated from anolyte and catholyte chambers by cation-selective membranes.

EFFECT: avoidance of clogging of anolyte chamber.

20 cl, 6 tbl, 3 ex

Данное изобретение относится к способу повышения чистоты водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония.

Гидроксиды четвертичного аммония (называемые также четвертичными аммониевыми основаниями), такие как гидроксид тетраметиламмония (ТМАН), применяют, помимо
5 прочего, в качестве проявителя для фоторезистов в производстве печатных плат и микроэлектронных чипов и в качестве основания при получении 4-аминодифениламина (4-ADPA). Алкилированные производные 4-ADPA, такие как N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-пара-фенилендиамин (6PPD), применяют в качестве противостарителей в резиновых композициях и резиновых изделиях, таких как шины.

10 В указанном производстве 4-ADPA основание, которое обычно находится в виде водного раствора, рециркулируют множество раз (поэтому далее его также называют рециркулируемым основанием). Однако после определенного числа циклов реакции активное содержание водного раствора основания снижается до такой степени, что он
15 больше не может быть использован в процессе производства, и поэтому либо удаляют часть этого рециркулируемого водного раствора основания и заменяют свежим раствором основания, либо весь раствор выбрасывают в виде отходов, что увеличивает себестоимость полученных 4-ADPA и 6PPD. Данное изобретение обеспечивает решение указанной проблемы отходов. Кроме того, с увеличением числа реакционных циклов
20 разделение жидких фаз, т.е. водного раствора основания от содержащей 4-ADPA органической фазы, происходит с большим трудом.

Когда в качестве основания используют ТМАН, удаленный и направленный в отходы водный раствор рециркулируемого основания содержит, помимо прочего, различные соли тетраметиламмония (ТМА), такие как ацетат, формиат, хлорид, карбонат и оксалат
25 тетраметиламмония, а также анилин - один из исходных продуктов для получения 4-ADPA. Он дополнительно содержит малые количества различных других солей и другие органические примеси.

Гидроксиды четвертичного аммония обычно получают путем электролиза. Например, ТМАН может быть получен из хлорида тетраметиламмония с использованием
30 двухкамерной электролизной ячейки, содержащей анолитную камеру, содержащую анод, и католитную камеру, содержащую катод, причем указанные камеры разделены катионселективной мембраной. Такую мембрану также называют в данной области техники катионообменной мембраной. В указанном способе производства соль четвертичного аммония, из которой получают гидроксид четвертичного аммония, загружают в анолитную камеру электролизной ячейки.

35 Из уровня техники известно также увеличение чистоты смесей, содержащих гидроксид четвертичного аммония, путем электролиза.

Например, в патенте США №US 4714530 описан способ получения гидроксидов четвертичного аммония высокой чистоты посредством электролиза с использованием
40 двухкамерной электролизной ячейки, снабженной катионообменной мембраной, который предусматривает загрузку водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, в анолитную камеру.

В патенте США №US 5389211 предложен способ повышения чистоты органических или неорганических гидроксидов, таких как гидроксиды четвертичного аммония, посредством
45 электролиза с использованием электролизной ячейки, содержащей по меньшей мере одну промежуточную камеру, которая отделена от анолитной и католитной камер по меньшей мере двумя неионными сепараторами и/или катионселективными мембранами. Смесь, содержащую этот гидроксид, загружают в анолитную камеру. Отмечено, что перед началом электролиза католитная и промежуточная камеры могут также содержать органические или неорганические гидроксиды. Отмечено, что цель загрузки очищенного гидроксида в
50 промежуточную камеру состоит в том, чтобы избежать накопления загрязняющих примесей в указанной камере (кол.12, строки 47-51).

Способы согласно патентам США №US 4714530 и US 5389211 относятся к повышению чистоты, в частности, отработанных водных растворов гидроксидов четвертичного

аммония, которые были использованы в качестве проявителя для фоторезистов в производстве печатных плат и микроэлектронных чипов, причем такие растворы обычно содержат значительные количества галогена. Однако отработанные водные растворы, содержащие гидроксиды четвертичного аммония, которые были получены в процессе
5 получения 4-ADPA, обычно не имеют подобного высокого содержания галогена; обычно они содержат другие анионы, как описано выше, и органические примеси, в частности анилин.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что электролиз рециркулируемого TMAN, полученного в результате получения 4-ADPA, путем загрузки его в анолитную камеру
10 двухкамерной электролизной ячейки вскоре после начала электролиза приводит к образованию на аноде значительного количества твердого материала, который засоряет этот электрод и анолитную камеру и фактически через некоторое время останавливает электролиз (смотри сравнительные примеры А и В).

Впоследствии авторы неожиданно обнаружили, что указанные проблемы становятся
15 менее серьезными или не появляются вообще, если электролиз ведут в соответствии с данным изобретением.

Способ повышения чистоты отработанного водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония (четвертичное аммониевое основание), в соответствии с данным изобретением включает в себя стадии:

20 (а) обеспечения электролизной ячейки, которая содержит анолитную камеру, содержащую анод, католитную камеру, содержащую катод, и по меньшей мере одну промежуточную камеру, причем указанная по меньшей мере одна промежуточная камера отделена от анолитной и католитной камер катионселективными мембранами;

25 (b) загрузки воды, необязательно содержащей поддерживающий электролит, в анолитную камеру, загрузки воды, необязательно содержащей гидроксид четвертичного аммония, в католитную камеру и загрузки подлежащего очистке отработанного водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, в промежуточную камеру, которая расположена непосредственно за анолитной камерой;

30 (с) пропускания тока через электролизную ячейку с образованием очищенного водного раствора гидроксида четвертичного аммония в католитной камере; и

(d) извлечения очищенного водного раствора гидроксида четвертичного аммония из католитной камеры.

В случае рециркулируемого основания, которое получено в результате получения 4-ADPA, способ по изобретению приводит к извлечению из католитной камеры водного
35 раствора, содержащего меньшее количество анионов, таких как ацетат, формиат, хлорид, карбонат и оксалат, чем присутствует в рециркулируемом основании, и, при желании, имеющего более высокое содержание гидроксида четвертичного аммония. Обычно извлеченный водный раствор основания содержит также долю/фракцию нейтральных органических соединений, таких как анилин, которые присутствуют в рециркулируемом
40 основании.

Вследствие того факта, что анолитная и католитная камеры содержат водные растворы, на аноде образуется газообразный кислород, а на катоде образуется газообразный водород. Присутствие в промежуточной камере карбоната тетраметиламмония и/или бикарбоната тетраметиламмония может вызвать образование газообразного диоксида
45 углерода, что зависит от pH водного раствора в промежуточной камере. Указанные газы обрабатывают и перерабатывают обычным образом.

Способ по изобретению может быть осуществлен с использованием любой известной электролизной ячейки, снабженной традиционными электродами и катионселективными мембранами, при условии, что указанные электроды и мембраны совместимы с
50 растворами, которые загружают в и которые образуются в анолитной, промежуточной и католитной камерах.

Анод и катод могут быть изготовлены из различных материалов. Анод должен быть пригоден для образования/выделения кислорода, а катод - для образования/выделения

водорода. Подходящие аноды и катоды известны специалисту в данной области техники. Катод может также быть «восстанавливающим кислород/кислород-деполяризованным» катодом. Предпочтительно, используют стабильный по размерам анод (DSA) для выделения кислорода и катод из нержавеющей стали.

5 Катонселективные мембраны могут быть любыми из тех, которые использовали ранее при электролизе четвертичных аммониевых солей до гидроксидов четвертичного аммония и при электролитической очистке гидроксидов четвертичного аммония. Различные
10 подходящие катионселективные мембраны доступны специалисту в данной области техники. Существуют различия между перфорированными и неперфорированными мембранами. Предпочтительно, катионселективные мембраны, которые предназначены для использования в соответствии с данным изобретением, являются перфорированными мембранами, например, выполненными из политетрафторэтилена, такими как
15 продаваемые под наименованием Nafion компанией DuPont. Другими подходящими катионселективными мембранами являются мембраны, изготовленные из полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирол-дивинилбензола и (сульфированного) полисульфона.

Помимо того что катионселективные мембраны позволяют проходить катионам и препятствуют транспорту анионов, указанные мембраны также селективны по типу катиона. Например, из уровня техники известны протонселективные мембраны.

20 В способе по изобретению используют по меньшей мере две катионселективные мембраны. Указанные мембраны могут быть идентичными или неидентичными. На практике используют две идентичные катионселективные мембраны. Предпочтительно, способ по изобретению осуществляют с использованием протонселективной мембраны, отделяющей анолитную камеру от промежуточной камеры, и мембраны, селективной по
25 ионам четвертичного аммония, которые присутствуют в подлежащем очистке отработанном водном растворе, содержащем гидроксид четвертичного аммония, и отделяющей промежуточную камеру от католитной камеры.

Электролизная ячейка, предназначенная для использования в способе по изобретению, содержит по меньшей мере одну промежуточную камеру. Следовательно, ячейка содержит
30 три или более камеры, каждая из которых отделена катионселективными мембранами, как описано выше. Предпочтительным является использование трехкамерной электролизной ячейки, поскольку использование более двух катионселективных мембран повышает стоимость электролизной ячейки, так же как и расход электричества, то есть повышает затраты на данную операцию. Обычно включение дополнительных катионселективных
35 мембран приводит к повышению чистоты водного раствора гидроксида четвертичного аммония, извлекаемого из католитной камеры.

Если желателен водный раствор гидроксида четвертичного аммония высокой степени чистоты и, следовательно, используют две или более промежуточные камеры, то в соответствии со способом по изобретению подлежащий очистке водный раствор,
40 содержащий гидроксид четвертичного аммония, загружают в ту промежуточную камеру, которая расположена непосредственно за анолитной камерой. В этом случае другая(ие) промежуточная(ые) камера(ы) и католитная камера обычно содержат водные растворы гидроксида четвертичного аммония высокой чистоты, например желаемой чистоты.

Водные растворы, содержащие гидроксид четвертичного аммония, которые очищают в соответствии со способом по данному изобретению, обычно являются водными
45 растворами, содержащими от 1 до 45, предпочтительно - от 5 до 40, более предпочтительно - от 10 до 35 мас.% гидроксида четвертичного аммония. Указанные водные растворы могут содержать органический растворитель. Они также могут содержать неорганический гидроксид, такой как гидроксид натрия, гидроксид калия или гидроксид
50 цезия.

Водный раствор, содержащий гидроксид четвертичного аммония и предназначенный для использования в способе по данному изобретению, может содержать любой гидроксид четвертичного аммония. Обычно этот водный раствор содержит гидроксид

тетрагидрокарбиламмония или дигидроксид гидрокарбиленди(тригидрокарбил)аммония. Водный раствор также может содержать смесь гидроксида четвертичного аммония и неорганического гидроксида. Типичными примерами являются гидроксид тетраметиламмония, гидроксид тетрапропиламмония, гидроксид тетрабутиламмония, гидроксид холина, гидроксид фенилтриметиламмония, гидроксид бензилтриметиламмония и гидроксид бис-дибутилэтилгексаметилендиаммония (гидроксид гексаметилен-1,6-(ди(дибутилэтил)аммония). Другими подходящими примерами являются описанные в вышеприведенных известных источниках, например, в патенте США №US 4714530 (кол.2, стр.60 - кол.3, стр.2) и в патенте США №US 5389211 (кол.5, строки 43-60).

Предпочтительно, такой водный раствор содержит гидроксид тетраметиламмония (ТМАН). Более предпочтительно, водный раствор, который должен быть очищен в соответствии с данным изобретением, представляет собой водный раствор, который был использован при получении 4-ADPA в некотором количестве циклов реакции (т.е. рециркулируемое основание), более предпочтительно - водный раствор, содержащий ТМАН.

Рециркулируемое основание обычно содержит анилин. Рециркулируемое основание может также содержать неорганический гидроксид.

В начале электролиза анолитная камера содержит воду, необязательно содержащую поддерживающий электролит, а катодитная камера содержит воду, необязательно содержащую гидроксид четвертичного аммония. Предпочтительно, в способе по изобретению используют деминерализованную или мягкую воду. Термин «поддерживающий электролит» известен специалисту в данной области техники. Может быть использован любой поддерживающий электролит. Поддерживающий электролит присутствует, главным образом, для повышения проводимости анолитного раствора. В катодитной камере повышение проводимости катодитного раствора осуществляют включением в его состав гидроксида четвертичного аммония. Присутствие электролитов в анолитной и катодитной камерах позволяет току протекать через электролизную ячейку непосредственно после начала электролиза. Следует отметить, что для способа по изобретению не является критически важным, какие электролитсодержащие водные растворы присутствуют в анолитной и катодитной камерах. Их выбор главным образом определяется желаемой чистотой и желаемым активным содержанием того водного раствора гидроксида четвертичного аммония, который необходимо извлечь из катодитной камеры. Предпочтительно, желаемое активное содержание находится в интервале от 15 до 25 мас.%, более предпочтительно - составляет примерно 20 мас.%.

Предпочтительно, анолитный раствор содержит поддерживающий электролит. Более предпочтительно, анолитная камера содержит водный раствор сильной кислоты, такой как серная кислота или фосфорная кислота, наиболее предпочтительно - серной кислоты. На практике анолитный раствор, с которого начинают процесс, является водным 1-10%-ным, предпочтительно - 3-9%-ным, более предпочтительно - 3-5%-ным по массе раствором серной кислоты. Предпочтительно, объем (вода потребляется в процессе электролиза и транспортируется в катодитную камеру), активное содержание и уровень примесей водного раствора, присутствующего в анолитной камере, отслеживают, и при этом объем и активное содержание при необходимости корректируют. Если уровень загрязняющих примесей становится нежелательно высоким, весь анолитный раствор может быть направлен в отходы и заменен свежим раствором.

Предпочтительно, катодитная камера содержит водный раствор гидроксида четвертичного аммония, который является таким же, как и гидроксид четвертичного аммония, присутствующий в подлежащем очистке водном растворе. На практике катодитный раствор, с которого начинают процесс, является водным 1-35%-ным, предпочтительно - 5-25%-ным, более предпочтительно - 5-20%-ным по массе раствором гидроксида четвертичного аммония. Предпочтительно, в катодитную камеру загружают водный раствор гидроксида четвертичного аммония высокой чистоты, например раствор, имеющий желательную чистоту. Активное содержание может варьироваться по желанию. Более предпочтительно, в качестве начального катодитного раствора используют водный

раствор ТМАН.

Способ по изобретению может осуществляться периодическим образом, полунепрерывно или непрерывно. На практике используют периодический процесс. Предпочтительно, способ по изобретению осуществляют путем загрузки порции

5 подлежащего очистке водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, в промежуточную камеру и продолжения электролиза до тех пор, пока из него не будут практически полностью удалены ионы четвертичного аммония, и далее загрузки последующей порции в промежуточную камеру. В случае рециркулируемого основания было обнаружено, что полезно разбавлять рециркулируемое основание водой перед его
10 загрузкой в промежуточную камеру электролизной ячейки. Обработанная порция, присутствующая в промежуточной камере, может быть либо полностью или частично выгружена и затем заменена, либо, соответственно, ее остаток смешивают со следующей порцией. В случае рециркулируемого основания предпочтительно часть обработанной порции, например, так называемый «переходный остаток», смешивать со свежей порцией
15 рециркулируемого основания. Более предпочтительно, в промежуточную камеру загружают равные массовые части переходного остатка и свежего рециркулируемого основания.

В предпочтительном варианте воплощения способа по изобретению промежуточную камеру промывают подходящим растворителем. Было обнаружено, что после обработки нескольких порций в промежуточной камере образуется некоторое количество твердого
20 материала. В результате происходит загрязнение мембраны, отделяющей анолитную камеру от промежуточной камеры, и оборудования для циркуляции жидкости в промежуточной камере, то есть циркуляционного контура, фильтра контура и циркуляционного сосуда. Подходящими растворителями являются те, которые растворяют образующийся твердый материал без воздействия на любую часть электролизного
25 оборудования. Они могут быть легко определены специалистами в данной области техники. Подходящими растворителями являются анилин, N,N-диметилформамид, N-метил-2-пирролидон и диметилсульфоксид. В случае рециркулируемого основания предпочтительным является использование анилина в качестве растворителя. Указанную стадию промывки проводят так часто и с использованием столь большого количества
30 растворителя, как это необходимо. Опять же, это может быть легко определено специалистом в данной области техники. В случае периодического режима проведения способа по изобретению является практически выгодным осуществлять промывку в конце обработки каждой порции. Предпочтительно, после промывки подходящим растворителем, промежуточную камеру промывают водой перед загрузкой новой порции в промежуточную
35 камеру. В случае рециркулируемого основания и при использовании анилина в качестве растворителя лучше всего удалять анилин путем окончательной промывки водой.

Стадию промывки растворителем обычно проводят при повышенной температуре, предпочтительно - от 40 до 80, более предпочтительно - от 40 до 60, наиболее
40 предпочтительно - от 40 до 50°C. Промывку водой обычно проводят при температуре от 20 до 50°C.

Электролиз подлежащего очистке водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, осуществляют пропусканием постоянного тока между анодом и катодом при плотности тока обычно вплоть до 4000 А/м². Практический интервал
45 составляет от 500 до 1500 А/м². Ток подают в электролизную ячейку в течение периода времени, достаточного для обеспечения транспорта предпочтительно всех ионов четвертичного аммония из промежуточной камеры в католитную камеру. Важным параметром для мониторинга протекания способа по изобретению является рН водного раствора в промежуточной камере.

Во время электролиза подлежащего очистке водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, и в том случае, если, например, в качестве анолита используют
50 водный раствор серной кислоты, рН раствора в промежуточной камере понижается вследствие транспорта протонов из анолитной камеры в промежуточную камеру и транспорта ионов четвертичного аммония из промежуточной камеры в католитную камеру.

Анионы, такие как хлорид-ионы, не способны проникать через катионселективную мембрану, отделяющую промежуточную камеру от католитной камеры. Слабая кислота, такая как уксусная кислота, однако, способна проникать через катионселективную мембрану за счет диффузии. Предпочтительно, электролиз останавливают при достижении

5 в промежуточной камере значения pH от 1 до 7, более предпочтительно - от 4 до 7, еще более предпочтительно - от 4 до 6, наиболее предпочтительно - примерно 5.

В случае рециркулируемого основания, полученного из производства 4-ADPA, и в случае проведения способа по изобретению в периодическом режиме, pH в промежуточной камере понижается от значения свыше 10 до любого желательного конечного значения pH. Если

10 последующей порцией заменяют только часть обработанного водного раствора, присутствующего в промежуточной камере, или если способ проводят в непрерывном режиме работы, то pH может поддерживаться между определенными выбранными значениями, например, между 5 и 7.

Обычно циркуляцию водных растворов, присутствующих в каждой из камер

15 электролизной ячейки, осуществляют при помощи насоса обычным образом, например с использованием циркуляционных контуров, циркуляционных сосудов и насосов для каждой камеры отдельно. Указанные циркуляционные контуры могут быть снабжены фильтрами.

Во время электролиза температуру растворов внутри камер обычно поддерживают на уровне от 10 до 90, предпочтительно - от 40 до 80, более предпочтительно - от 40 до

20 60, наиболее предпочтительно - от 40 до 50°C.

Данное изобретение проиллюстрировано следующими примерами.

Примеры 1 и 2

Два однопорционных опыта проводили с использованием трехкамерной микропроточной ячейки (Micro Flow Cell) (от ElectroCell), включающей в себя анолитную камеру,

25 содержащую анод, католитную камеру, содержащую катод, и промежуточную камеру, отделенную от анолитной и католитной камер двумя катионселективными мембранами. Были использованы прокладки из каучука на основе тройного сополимера этилена-пропилена-диенового мономера (EPDM) и тефлоновые рамки.

В первом опыте, то есть в Примере 1, использовали две мембраны Nafion 117 (от

30 DuPont). Анод в начале опыта был платиновым, позднее его заменяли на стабильный по размерам анод (DSA) для выделения кислорода (оба от ElectroCell). Катод был из нержавеющей стали (от ElectroCell). Анолитный раствор несколько раз заменяли, и в результате этого он в среднем содержал 2,17 мас.% H₂SO₄ и 4,59 мас.% уксусной кислоты (HAc) в водном растворе, причем количество ацетата тетраметиламмония (TMA) в

35 промежуточной камере возрастало. Исходным католитным раствором был 6,7%-ный по массе водный раствор гидроксида тетраметиламмония (TMAH). Рециркулируемое основание содержало 12,85 мас.% TMAH и было загружено в промежуточную камеру электролизной ячейки.

Во втором опыте, то есть в Примере 2, были использованы две мембраны Nafion 324 (от

40 DuPont). Анодом был DSA для выделения кислорода, катодом - нержавеющая сталь. Анолитом был 2,50%-ный по массе водный раствор H₂SO₄, католитом был 4,94%-ный по массе водный раствор TMAH. Рециркулируемое основание содержало 19,90 мас.% TMAH и было загружено в промежуточную камеру.

Результаты, приведенные в таблицах 1-3, показывают, что электролиз

45 рециркулируемого TMAH приводит к значительной очистке этого основания, которая выражалась в том, что количества ацетата TMA, формиата TMA, хлорида TMA, карбоната TMA₂ и оксалата TMA₂ в водном растворе, извлеченном из католитной камеры, были значительно ниже, чем в растворе, присутствующем в промежуточной камере, и что содержание TMAH в водном растворе, который извлекали из католитной камеры, было

50 явно повышено, при том что в промежуточной камере совсем не осталось TMAH. Дополнительно, в водном растворе, который извлекали из католитной камеры, присутствует некоторое количество анилина.

Пределы обнаружения были следующими: ацетат TMA (0,0023 мас.%), формиат TMA

(0,0013 мас.%), хлорид TMA (0,0015 мас.%), карбонат TMA₂ (0,0350 мас.%), оксалат TMA₂ (0,0027 мас.%) и TMAH (0,0100 мас.%).

5

Пример	1	2
Средний выход по току (%)	32	60
Средняя плотность тока (A/м ²)	700	450
Температура (°C)	45	45
Конечный pH в промежуточной камере	5,2	1,1
Напряжение постоянного тока (В)	7	7,5

10

Пример 1		A _{исх.}	A _{кон.}	I _{исх.}	I _{кон.}	C _{исх.}	C _{кон.}
Ацетат TMA	мас. %			0,86	4,44	не оп.	0,06
Формиат TMA	мас. %			1,34	1,05	не оп.	0,04
Хлорид TMA	мас. %			0,03	0,003	не оп.	0,002
Карбонат TMA ₂	мас. %			11,55	0,61	не оп.	0,49
Оксалат TMA ₂	мас. %			2,05	1,58	не оп.	0,02
TMAH	мас. %			12,85	не из.	6,7	24,0
Анилин	мас. %			1,33	0,35	не оп.	0,59
H ₂ SO ₄	мас. %	2,17	не оп.				
нас.	мас. %	4,59	не оп.				
масса	г	3536,8	3030,9	832,6	722,7	726,8	765,2
Взятые образцы	г				179,2		164,9

15

20

A_{исх.} означает исходный раствор в анолитной камере, A_{кон.} означает конечный анолитный раствор, I_{исх.} означает исходный раствор в промежуточной камере, I_{кон.} означает конечный раствор в промежуточной камере, C_{исх.} означает исходный католитный раствор, и C_{кон.} означает конечный католитный раствор, TMA означает тетраметиламмоний, «не из.» означает не измеряемое (ниже предела обнаружения), «не оп.» означает не определено.

30

Пример 2		A _{исх.}	A _{кон.}	I _{исх.}	I _{кон.}	C _{исх.}	C _{кон.}
Ацетат TMA	мас. %			1,23	1,45	не оп.	0,05
Формиат TMA	мас. %			0,83	1,00	не оп.	0,08
Хлорид TMA	мас. %			0,02	0,003	не оп.	0,002
Карбонат TMA ₂	мас. %			9,65	0,64	не оп.	0,23
Оксалат TMA ₂	мас. %			1,55	2,05	не оп.	0,02
TMAH	мас. %			19,90	не из.	4,94	25,6
Анилин	мас. %			2,68	не оп.	не оп.	не оп.
H ₂ SO ₄	мас. %	2,50	3,03				
Масса	г	790,6	408,2	932,6	438,2	607,2	954,1
Добавленная вода	г	50,7	213,0	323,0			
Взятые образцы	г		213,0		318,9		186,2

35

40

A_{исх.} означает исходный раствор в анолитной камере, A_{кон.} означает конечный анолитный раствор, I_{исх.} означает исходный раствор в промежуточной камере, I_{кон.} означает конечный раствор в промежуточной камере, C_{исх.} означает исходный католитный раствор и C_{кон.} означает конечный католитный раствор, TMA означает тетраметиламмоний, «не из.» означает не измеряемое (ниже предела обнаружения), «не оп.» означает не определено.

50

Сравнительные примеры А и В

Два однопорционных опыта проводили с использованием двухкамерной микропроточной ячейки (Micro Flow Cell) (от ElectroCell), включающей в себя анолитную камеру, содержащую анод, католитную камеру, содержащую катод, причем указанные камеры были разделены катионселективной мембраной. Были использованы EPDM-прокладки и

тефлоновые рамки.

В первом опыте, то есть сравнительном примере А, была использована мембрана Nation 450 (от DuPont). Анодом был платиновый электрод, катодом - нержавеющая сталь.

Рециркулируемое основание загружали в анолитную камеру, и оно содержало 13,61 мас.% ТМАН. Исходным католитным раствором был водный 13,85%-ный по массе раствор ТМАН.

Во втором опыте, то есть в сравнительном примере 2, была использована мембрана Nafion 117. Анодом был DSA для выделения кислорода, катодом - нержавеющая сталь. Рециркулируемое основание загружали в анолитную камеру, и оно содержало 12,68 мас.% ТМАН, католитом был водный 12,09%-ный по массе раствор ТМАН. Результаты указанных опытов приведены в таблицах с 4 по 6.

Было обнаружено, что на аноде образовалось значительное количество твердого материала, который загрязнял этот электрод и анолитную камеру и который необходимо было периодически удалять для обеспечения возможности продолжения электролиза. В конечном итоге, электролиз фактически останавливался (ТМА⁺, связанный в карбонат, не транспортировался из анолитной в католитную камеру). В результате электролиз не мог осуществляться достаточно долго для получения экономически целесообразной степени извлечения ТМАН. Кроме того, удаление указанного твердого материала трудоемко и затратно по времени.

20

Сравнительный пример	А	В
Средний выход по току (%)	35	19
Средняя плотность тока (А/м ²)	1300	2400
Температура (°С)	46	47
Напряжение постоянного тока (В)	7,7	8,2

25

Сравнит. пример А		А _{исх.}	А _{кон.}	С _{исх.}	С _{кон.}
Ацетат ТМА	мас. %	0,74	0,66	не из.	не из.
Формиат ТМА	мас. %	1,09	1,02	не из.	не из.
Хлорид ТМА	мас. %	0,02	0,02	не из.	не из.
Карбонат ТМА ₂	мас. %	12,08	18,18	0,16	0,32
Оксалат ТМА ₂	мас. %	1,89	1,43	не из.	не из.
ТМАН	мас. %	13,61	0,33	13,85	21,98
Анилин	мас. %	1,90	0,44	не оп.	0,24
Масса	г	900	830	750	420
Добавленная вода	г	100			
Взятые образцы	г		240		240

30

35

А_{исх.} означает исходный анолитный раствор, А_{кон.} означает конечный анолитный раствор, С_{исх.} означает исходный католитный раствор и С_{кон.} означает конечный католитный раствор, «не из.» означает не измеряемое (ниже предела обнаружения), «не оп.» означает не определено.

40

Сравнит. пример В		А _{исх.}	А _{кон.}	С _{исх.}	С _{кон.}
Ацетат ТМА	мас. %	0,67	1,08	не из.	не из.
Формиат ТМА	мас. %	1,06	1,25	не из.	не из.
Хлорид ТМА	мас. %	0,02	0,02	не из.	не из.
Карбонат ТМА ₂	мас. %	13,25	24,98	не из.	не из.
Оксалат ТМА ₂	мас. %	1,86	1,65	не из.	не из.
ТМАН	мас. %	12,68	не из.	12,09	23,44
Анилин	мас. %	1,79	0,56	не оп.	0,47
Масса	г	900	570	750	530
Добавленная вода	г	100			
Взятые образцы	г		120		120

45

50

А_{исх.} означает исходный анолитный раствор, А_{кон.} означает конечный анолитный

раствор, $C_{исх.}$ означает исходный католитный раствор, $C_{кон.}$ означает конечный католитный раствор, «не из.» означает не измеряемое (ниже предела обнаружения), «не оп.» означает не определено.

Пример 3

5 Работали в трехкамерной многоцелевой ячейке (Multi Purpose Cell) (от ElectroCell), снабженной DSA-анодом, катодом из нержавеющей стали и двумя катионселективными мембранами Nafion 324, согласно процедуре, подобной процедуре, описанной в Примерах 1 и 2 (то есть 12,5 В, 40-50°C, конечный pH=5), с 42 порциями рециркулируемого основания в течение общего времени (электролиза) 1095 ч. Каждый раз водный раствор, который
10 должен был быть подвергнут электролизу, состоял из смеси 1600 г свежего рециркулируемого основания, имеющего состав, подобный составам, описанным в Примерах 1 и 2, и 1600 г так называемого переходного остатка от предыдущей обработанной порции рециркулируемого основания (то есть каждая порция имела общую массу 3200 г), а 700 г остатка направляли в отходы. В конце обработки каждой порции
15 из католитной камеры извлекали очищенный водный раствор ТМАН, а затем опорожняли промежуточную камеру, включая контур циркуляции жидкости и циркуляционный сосуд, и циркуляционный сосуд заполняли 1000 г анилина. Осуществляли циркуляцию анилина через промежуточную камеру в течение 30 мин при температуре 50°C. Затем анилиновую промывку удаляли и процедуру промывки повторяли с использованием 1000 г воды,
20 циркуляцию которой осуществляли в течение 5 мин при температуре 20-50°C, причем вода нагревалась во время циркуляции. После каждой процедуры промывки в промежуточную камеру загружали следующую 3200-граммовую порцию рециркулируемого основания плюс переходного остатка и подвергали электролизу.

Производительность электролизной ячейки оставалась практически неизменной, то есть
25 она составляла 24,31 моля $TMA^+/m^2/ч$ для первой порции и 24,99 моля $TMA^+/m^2/ч$ для сорок второй порции (TMA^+ означает ион тетраметиламмония). Осмотр электролизной ячейки после обработки 42 порций не выявил никаких загрязнений мембраны, отделяющей анолитную камеру от промежуточной камеры.

Сравнительный пример С

30 Работали в трехкамерной многоцелевой ячейке, снабженной DSA-анодом, катодом из нержавеющей стали и двумя катионселективными мембранами Nafion 324, согласно процедуре, подобной процедуре, описанной в Примерах 1 и 2 (то есть 12,5 В, 40-50°C, конечный pH=5), с 25 порциями рециркулируемого основания в течение общего времени (электролиза) 450 ч. Каждый раз водный раствор, который должен был быть подвергнут
35 электролизу, состоял из смеси 1600 г свежего рециркулируемого основания, имеющего состав, подобный составам, описанным в Примерах 1 и 2, и 1600 г так называемого переходного остатка от предыдущей обработанной порции рециркулируемого основания (то есть каждая порция имела общую массу 3200 г), а 700 г остатка направляли в отходы.

Производительность электролизной ячейки падала от 27,75 моля $TMA^+/m^2/ч$ для
40 первой порции до менее 6 молей $TMA^+/m^2/ч$ для двадцать пятой порции. Осмотр электролизной ячейки после обработки 25 порций выявил, что мембрана, отделяющая анолитную камеру от промежуточной камеры, загрязнена, и что в водном растворе промежуточной камеры и в связанной с ней системе циркуляции жидкости, то есть в
45 циркуляционном контуре промежуточной камеры, на фильтре контура и в циркуляционном сосуде, присутствовали твердые вещества.

Формула изобретения

1. Способ повышения чистоты отработанного водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, включающий в себя стадии:

(а) обеспечения электролизной ячейки, которая содержит анолитную камеру, содержащую анод, католитную камеру, содержащую катод, и, по меньшей мере, одну промежуточную камеру, причем указанная, по меньшей мере, одна промежуточная камера

отделена от анолитной и католитной камер катионселективными мембранами;

(b) загрузки воды, необязательно содержащей поддерживающий электролит, в анолитную камеру, загрузки воды, необязательно содержащей гидроксид четвертичного аммония, в католитную камеру и загрузки подлежащего очистке отработанного водного раствора, содержащего гидроксид четвертичного аммония, в промежуточную камеру, которая расположена непосредственно за анолитной камерой;

(c) пропускания тока через электролизную ячейку с образованием очищенного водного раствора гидроксида четвертичного аммония в католитной камере и

(d) извлечения очищенного водного раствора гидроксида четвертичного аммония из католитной камеры.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в анолитную камеру загружают водный раствор сильной кислоты.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в анолитную камеру загружают 1-10% по массе водный раствор серной кислоты.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в промежуточную камеру загружают водный раствор, содержащий гидроксид тетраметиламмония (ТМАН).

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в промежуточную камеру загружают водный раствор, содержащий от 5 до 40 мас.% ТМАН.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в промежуточную камеру загружают содержащий ТМАН водный раствор, который был использован в производстве 4-аминодифениламина для нескольких циклов реакции.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в промежуточную камеру загружают содержащий ТМАН водный раствор, который был использован в производстве 4-аминодифениламина для нескольких циклов реакции и который содержит анилин.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в католитную камеру загружают водный раствор гидроксида четвертичного аммония, который идентичен гидроксиду четвертичного аммония, присутствующему в подлежащем очистке отработанном водном растворе.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в католитную камеру загружают 5-25% по массе водный раствор ТМАН.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют трехкамерную электролизную ячейку.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что электролиз останавливают, как только рН в промежуточной камере достигает значения от 1 до 7.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что электролиз останавливают, как только рН в промежуточной камере достигает значения от 4 до 7.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют идентичные катионселективные мембраны.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что катионселективные мембраны являются перфторированными мембранами.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут периодически.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что промежуточную камеру промывают подходящим растворителем.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что промежуточную камеру промывают подходящим растворителем в конце обработки каждой порции.

18. Способ по п.16 или 17, отличающийся тем, что растворителем является анилин.

19. Способ по п.16 или 17, отличающийся тем, что после промывки подходящим растворителем промежуточную камеру промывают водой.

20. Способ по п.18, отличающийся тем, что промежуточную камеру промывают анилином с последующей промывкой водой.