

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 746**

51 Int. Cl.:

C08J 5/22 (2006.01)

B01J 47/12 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01946877 .6**

96 Fecha de presentación: **26.01.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1188784**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.03.2002**

54 Título: **MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIÓNICO SELECTIVAMENTE PERMEABLE A CATIONES MONOVALENTES Y PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN.**

30 Prioridad:
28.01.2000 JP 2000019978

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.01.2012

73 Titular/es:
Asahi Glass Company, Limited
Shin-Marunouchi Building 1-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP

72 Inventor/es:
SUGAYA, Yoshio;
FUKUI, Motoo y
AOKI, Yoshiharu

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 371 746 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes y procedimiento para su producción.

La presente invención se refiere a una membrana de intercambio catiónico que es útil para la concentración o separación de una disolución de electrolito acuosa o para la producción de agua desmineralizada que emplea una membrana de intercambio iónico, y un método para su producción. Más particularmente, se refiere a una membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes, que permite que cationes que tienen pequeñas cargas eléctricas penetren fácilmente particularmente de forma selectiva, y el cual es útil para la concentración o separación una disolución de electrolito acuosa o producción de agua desmineralizada, mediante electrodiálisis, y un método para su producción.

Antecedentes de la técnica

La concentración o separación de una disolución de electrolito acuosa, o producción de agua desmineralizada, que emplea una membrana de intercambio iónico, se lleva a cabo en diversos campos. Especialmente en Japón, para establecer una técnica de producción de sal de concentración de agua marina mediante electrodiálisis, se han propuesto y están siendo prácticamente usadas muchas membranas selectivamente permeables a iones monovalentes, las cuales son capaces de concentrar selectivamente cloruro de sodio a partir de diversos componentes de agua marina. Además, también se han intentado sus aplicaciones a áreas a parte de la concentración de agua marina.

Los siguientes métodos se pueden mencionar como métodos convencionales para impartir permeabilidad selectiva a cationes monovalentes, a membranas de intercambio catiónico.

- (1) Un método de producción de la porción de superficie de una membrana de intercambio catiónico para tener una estructura densa (por ejemplo, la producción de la capa superficial para ser una capa que tiene un alto grado de entrecruzamiento o una capa que tiene una alta concentración iónica fijada);
- (2) Un método de formación de una capa fina eléctricamente neutra que contiene grupos de intercambio no iónico, sobre la superficie de una membrana de intercambio catiónico;
- (3) Un método de formación de una capa fina que tiene una carga eléctrica opuesta, sobre la superficie de una membrana de intercambio catiónico.
- (4) Un método de empleo de dos o más de los métodos anteriores (1) a (3) en combinación.

Entre los anteriores métodos, el método (1) es normalmente excelente en durabilidad, pero tiene un inconveniente que la resistencia eléctrica es alta, y el método (2) es inadecuado en la permeabilidad selectiva. Mientras que, el método (3) normalmente tiene un mérito en el sentido de que la selectividad a iones monovalentes es excelente, y la resistencia eléctrica es baja, pero el método propuesto inicialmente (JP-704599) tenía inconvenientes que el peso molecular del material formador de la capa de carga eléctrica opuesta era bajo, la durabilidad de la selectividad a cationes monovalentes era inadecuada, y si la capa de carga eléctrica opuesta se producía para incrementar la durabilidad o la selectividad, probablemente se conducía un incremento en la resistencia a corriente directa o un descenso en la densidad de la corriente limitante.

Muchas propuestas se han hecho para superar tales inconvenientes, y una de estas propuestas es un método de formación de una capa selectiva mediante un compuesto de carga eléctrica opuesta que tiene la solubilidad controlada, tal como una sustancia no entrecruzable que tiene grupos de intercambio aniónico y que tiene un valor HLB específico y peso molecular (JP-A-55-8838) o un polímero que tiene grupos de intercambio aniónico y que tiene una solubilidad específica a agua marina (JP-A-9-48861). Mediante dicho método, se ha mejorado la durabilidad bajo aplicación de corriente eléctrica, pero hay un problema que en un estado donde la aplicación de la corriente eléctrica se ha parado, la capa selectiva tiende a eluir gradualmente desde la membrana, por lo cual la selectividad tiende a deteriorarse.

Además, como método para prevenir dicho inconveniente, un método de tratamiento de una membrana de intercambio catiónico sumergida en una mezcla de un disolvente orgánico y agua, con el compuesto de carga eléctrica opuesta (JP-B-6-49786), o un método para tratarlo con una amina de alto molecular en un estado eléctricamente no cargado (JP-A-4-90828) para el propósito de mejorar la durabilidad al permitir la capa de carga eléctrica opuesta para penetrar dentro de la membrana, pero dicho método no ha sido necesariamente adecuado.

Además, hay un método en el cual un compuesto que tiene una carga eléctrica opuesta o convertible para tener una carga eléctrica opuesta, se somete a polimerización sobre la superficie de una membrana de intercambio catiónico para formar una capa insolubilizada (JP-A-62-205135, etc.). Mediante este método, se puede mejorar la durabilidad de la selectividad a cationes monovalentes en gran parte, pero hay un problema de modo que la resistencia a corriente directa de la membrana es probable que sea alta a la vez que la concentración de agua marina, mientras que la resistencia a la corriente alterna de la membrana es baja.

Descripción de la invención

La presente invención se ha hecho para resolver los anteriores problemas, y la membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes de la presente invención, está caracterizada en la reivindicación 1.

5 Además, el método de producción de una membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes de la presente invención, está caracterizada en la reivindicación 2. Más adelante, los ácidos citados en las reivindicaciones 1 y 2 a veces pueden referirse a un oxiácido y sus iones a veces pueden referirse a aniones de oxiácido.

10 En la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente, al menos una superficie de la membrana de intercambio catiónico se trae en contacto con cationes de alto molecular en presencia de aniones de un oxiácido. Sin embargo, la razón por la cual dicho contacto es eficaz, todavía no se ha aclarado, pero los efectos son evidentes a partir de los Ejemplos dados más adelante.

El mejor modo de llevar a cabo la invención

15 La membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes de la presente invención es una que tiene, sobre al menos un lado de la membrana de intercambio catiónico, una superficie tratada mediante contacto con cationes de alto molecular en presencia de aniones de un oxiácido, tal como se ha mencionado anteriormente. Como membranas de intercambio catiónico antes del tratamiento para impartir la permeabilidad selectiva a cationes monovalentes, las siguientes membranas pueden, por ejemplo, ser mencionadas, y se pueden usar sin ninguna restricción particular.

- 20 (1) Una membrana de intercambio catiónico obtenida mediante impregnación de un paño reforzante con estiren/divinil benceno, seguido de polimerización y a continuación de sulfonización.
- (2) Una membrana de intercambio catiónico heterogéneo formado en una forma de membrana a partir de una mezcla amasada de un polvo de resina de intercambio catiónico y un ligante.
- 25 (3) Una membrana de intercambio catiónico obtenida mediante polimerización por injerto de un monómero convertible a un grupo de intercambio catiónico o que tiene un grupo de intercambio catiónico a una película tipo poliolefina o flúor.
- (4) Una membrana de intercambio catiónico tipo perfluoro útil como una membrana electrolítica de cloruro de sodio para un método de membrana de intercambio iónico.

30 Para preparar la membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes de la presente invención, al menos un lado de una membrana de intercambio catiónico tal como los anteriormente enumerados, se pone en contacto con cationes de alto molecular en presencia de aniones de un oxiácido. Los cationes de alto molecular en la presente invención se definen por ser un electrolito de alto molecular, del cual el peso molecular promedio (el peso de fórmula promedio) de los cationes cargados positivamente durante el uso de la membrana de intercambio catiónico, es al menos 5.000. Como electrolito de alto molecular que da tales cationes de
 35 alto molecular, se puede mencionar, por ejemplo, un polímero soluble en agua, tal como polietilenimina, polialilamina, una poliamizina, un policondensado de hexametilendiamina/epiclorohidrina, un policondensado de dicianidamida/formalina, un policondensado de guanina/formalina, un cloruro de polivinil bencil trimetilamonio, una poli(4-vinil piridina), una poli(2-vinil piridina), un poli(dimetilaminoetil acrilato), un poli(dimetilaminoetil metacrilato), un poli(1-vinil imidazol), una poli(2-vinil pirazina), una poli(4-butenil piridina), una poli(N,N-dimetilacrilamida), una
 40 poli(N,N-dimetilaminopropilacrilamida), o una sal de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, se usa un homopolímero o copolímero de alilamina que tiene un peso molecular de al menos 5.000. Específicamente, una polialilamina que tiene un peso molecular de al menos 5.000, preferiblemente al menos 10.000, particularmente preferiblemente al menos 50.000, como un homopolímero de alilamina, o un copolímero de alilamina con otro monómero, tal como un copolímero de alilamina con dialilamina, es
 45 particularmente preferido, en el sentido de que proporciona un efecto remarcable para impartir permeabilidad selectiva a cationes monovalentes mediante el tratamiento por contacto con la membrana de intercambio catiónico en presencia de aniones de un oxiácido de acuerdo con la presente invención.

Ahora, se describirán los aniones para estar presentes junto con los anteriormente descritos cationes de alto molecular en la presente invención. Tal como se ha mencionado anteriormente, incluyen aniones de un oxiácido. Los
 50 aniones de un oxiácido como el formador, son aniones que se formarán cuando se disuelve en agua un oxiácido que tiene oxígeno coordinado a un metal o no metal a parte de oxígeno, o su sal.

El compuesto que forma tales aniones de un oxiácido puede, por ejemplo, ser ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido piro-sulfúrico, ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido silícico, ácido clórico, ácido crómico, ácido antimónico, ácido mangánico, o una sal de los mismos. De acuerdo con la presente invención, se usa
 55 el ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido piro-sulfúrico, ácido carbónico, ácido fosfórico,

ácido silícico o una sal de los mismos. La sal de dicho ácido puede, por ejemplo, ser una sal de un metal alcali o un metal alcalino terroso.

El electrolito de alto molecular anteriormente mencionado que forma cationes de alto molecular, está en contacto con un lado o ambos lados de una membrana de intercambio catiónico en presencia de dicho compuesto que forma aniones de un oxiácido. Se prefiere desde el punto de vista del desarrollo de la permeabilidad selectiva a cationes monovalentes y su durabilidad que los aniones de un oxiácido estén presentes en una cantidad de al menos 0,5 equivalentes químicos a los cationes de alto molecular. Además, los aniones aparte de los aniones de un oxiácido, tal como iones de cloro, también pueden estar presentes sin ningún problema particular.

El método para el tratamiento no está particularmente limitado, y están disponibles diversos métodos, tales como un método en el que una disolución obtenida mezclando preliminarmente una disolución de electrolito de alto molecular y una disolución de un oxiácido o una sal del mismo, es revestida o impregnada sobre al menos un lado de una membrana de intercambio catiónico, y un método en el que o bien una de las disoluciones es revestida o impregnada a una membrana de intercambio catiónico y, a continuación, la otra disolución se reviste o impregna, para permitir que ambas estén presentes sobre la membrana de intercambio catiónico.

Con respecto a la disolución de un electrolito de alto peso molecular para ser revestido o impregnado a la membrana de intercambio catiónico, la concentración varía dependiendo del tiempo o temperatura durante el contacto. Sin embargo, normalmente se pone en contacto a una concentración de desde 0,01 a 200.000 ppm, preferiblemente desde 0,2 a 5.000 ppm a una temperatura de desde 0 a 150°C, preferiblemente desde 20 a 120°C.

Por tanto, la selectividad a cationes monovalentes se impartirá mediante el contacto en presencia de los aniones de un oxiácido y cationes de alto peso molecular. Después de dicho tratamiento, el post tratamiento además se puede llevar a cabo tal como tratamiento por calor o una reacción con formalina, epíclorohidrina o un dihaluro de alqueno utilizando sitios de reacción en los cationes de alto molecular, tal como hidrógeno activo unido a un átomo de nitrógeno, para la insolubilización.

En lo siguiente, la presente invención se describirá en más detalle en referencia con los Ejemplos. Sin embargo, se debería entender que la presente invención es mediante no medios restringidos a tales Ejemplos específicos, y se debería entender como definidos en las reivindicaciones.

Antes de describir los Ejemplos, en primer lugar se explicará el método de evaluación para la membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes. Para esta evaluación, se formó una célula electrodialítica de sistema de lote de tipo de cuatro compartimentos que comprende un compartimento de ánodo, un compartimento de dilución, un compartimento de concentración y un compartimento de cátodo, que tiene un área que lleva corriente eficaz de 4x2,5 cm², definido por disposición, a partir del lado de un ánodo que emplea un electrodo de plata/cloruro de plata, una membrana de intercambio aniónico selectivamente permeable a aniones monovalentes, una membrana de intercambio catiónico como Ejemplo de la presente invención, y una membrana de intercambio aniónico selectivamente permeable a aniones monovalentes, y se usó dicha célula.

Al compartimento de ánodo, compartimento de concentración y compartimento de cátodo de dicha célula electrodialítica, se suministró 1 mol/l de una disolución de NaCl, y el compartimento de dilución, se llenó con una disolución que contenía 0,45 mol/l de iones de cloruro, 0,025 mol/l de iones de ácido sulfúrico, 0,37 mol/l de iones de sodio, 0,01 mol/l de iones de potasio, 0,05 mol/l de iones de magnesio y 0,01 mol/l de iones de calcio, con lo cual se llevó a cabo la electrolisis a 25°C a una densidad de corriente de 2 A/dm², con lo cual a partir de las cantidades de iones de magnesio, iones de calcio e iones de cloruro concentrados en el compartimento de concentración, se obtuvo una relación de pureza de sal simplificada mediante la siguiente fórmula.

Por lo tanto, la relación de pureza de sal simplificada es un valor numérico que representa la realización para la concentración de manera selectiva de NaCl a partir de agua marina, y a mayor relación de pureza de sal simplificada, mayor selectividad. En la siguiente fórmula, (-2,5) al final representa la relación de iones de K en los iones de agua marina obtenidos empíricamente. En esta relación de pureza de sal simplificada, no se mide la concentración de iones de K, y el contenido de iones K es corregido mediante la sustracción del anterior valor empírico.

Relación de pureza de sal simplificada (%) = $100 \times \frac{([Cl] - [Mg] - [Ca])}{[Cl]} - 2,5$

Y, se colocaron la membrana de intercambio catiónico del Ejemplo y SELEMION ASV como membrana de intercambio aniónico fabricada por Asahi Glass Company, Limited, en un electrodializador modelo 0 (cero), (área eficaz: 2,1 dm²), fabricado por Asahi Glass Company, Limited, y también se llevó a cabo un ensayo de concentración en el que se suministró agua marina real al compartimento de dilución a un caudal de flujo de 7 cm/sg a una temperatura de 25°C. Excepto para la membrana de intercambio catiónico, se obtuvo el voltaje de célula de unidad bajo las mismas condiciones. Además, se varió la densidad de corriente, y se midió el voltaje, por lo cual la densidad de corriente a la cual se aumentaba la resistencia directa, se obtuvo como la densidad de corriente limitante.

Ejemplo 1

Se sumergió un lado de SELEMION CMV como membrana de intercambio catiónico, fabricada por Asahi Glass Company, Limited, durante 60 minutos una disolución de sulfato de sodio 0,25 mol/l que contenía 100 ppm de hidrocloreuro de polialilamina que tiene un peso molecular de 10.000 (PAA-HCL-3L, fabricado por Nitto Boseki Co., Ltd.) y a continuación se lavó con agua. Se colocó la anterior membrana de intercambio catiónico después del lavado con agua, en la célula electrodialítica de sistema en lote de cuatro compartimentos para que la superficie tratada estuviera en el lado del compartimento de disolución, con lo cual se obtuvo la relación de pureza de sal simplificada.

A continuación, para evaluar la durabilidad de la capa superficial de la membrana de intercambio catiónico que tiene el tratamiento selectivo aplicado, se retiró la membrana de la célula electrodialítica y se sumergió en disolución de NaCl 0,5 mol/l a 60°C, y tras el vencimiento de un día y 30 días después del tratamiento de inmersión (se reemplazó de nuevo la disolución de NaCl 0,5 mol/l cinco veces a la semana), se colocó de nuevo en la célula electrodialítica, y se midió la relación de pureza de sal simplificada. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en lugar del hidrocloreuro de polialilamina que tiene un peso molecular de 10.000 del Ejemplo 1, se usó hidrocloreuro de polialilamina que tenía un peso molecular de 100.000 (PAA-HCL-10L, fabricado por Nitto Boseki Co., Ltd.), y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que en lugar del hidrocloreuro de polialilamina del Ejemplo 1, se usó polialilamina de tipo libre (peso molecular 10.000), y el pH de la disolución de tratamiento se cambió a 12. El resultado fue del 70%. Además, se sumergió la membrana en ácido sulfúrico 0,25 mol/l durante 16 horas y a continuación, se midió de nuevo la relación de pureza de sal simplificada y se encontró que había aumentado al 96%.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en lugar de la disolución de sulfato de sodio del Ejemplo 2, se usó agua pura en el Ejemplo Comparativo 1, y se usó una disolución de cloruro de sodio en el Ejemplo Comparativo 2, y los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Electrolito de alto molecular	Electrolito coexistente	pH de disolución tratada	Relación pureza de sal inicial (1 día)	Relación pureza de sal después de inmersión	
					1 día	30 días
Ej. 1	Hidrocloreuro de polialilamina que tiene un peso molecular de 10.000	Na ₂ SO ₄	6,9	7	95	81
Ej. 2	Hidrocloreuro de polialilamina que tiene un peso molecular de 100.000	Na ₂ SO ₄	6,9	8	96	95
Ej. Comp. 1	Hidrocloreuro de polialilamina que tienen un peso molecular de 100.000	Nil (agua pura)	6,9	2	-	-
Ej. Comp. 2	Igual que el anterior	NaCl	6,8	8	75	69

A partir de los resultados en la Tabla 1, es evidente que la coexistencia de iones de SO₄ es eficaz para el desarrollo de la permeabilidad selectiva a cationes monovalentes. Además, es evidente que a mayor peso molecular de los cationes de alto molecular, mejor durabilidad.

Ejemplos 4 a 7

5 Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en lugar de sulfato de sodio del Ejemplo 2, se usó una disolución de nitrato de sodio en el Ejemplo 4, se usó una disolución de carbonato de hidrógeno de sodio en el Ejemplo 5, se usó una disolución de fosfato de dihidrógeno de monosodio en el Ejemplo 6, y se usó una disolución de sulfonato de poliestireno de sodio 0,005 mol/l como los calculados como grupos de ácido sulfónico, en el Ejemplo 7, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativos 3 y 4

10 Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en los Ejemplos correspondientes excepto que en el Ejemplo Comparativo 3, se usó carbonato de sodio en lugar de carbonato de hidrógeno de sodio en el Ejemplo 4, y en el Ejemplo Comparativo 4, se usó fosfato de sodio en lugar de fosfato de dihidrógeno de monosodio en el Ejemplo 5, y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Electrolito coexistente	pH de disolución tratada	Relación de pureza de sal inicial
Ej. 4	NaNO ₃	6,8	96
Ej. 5	NaHCO ₃	8,3	95
Ej. 6	NaH ₂ PO ₄	4,2	94
Ej. 7	Sulfonato de poliestireno de sodio	7,5	95
Ej. Comp. 3	Na ₂ CO ₃	11,4	78
Ej. Comp. 4	Na ₃ PO ₄	12,3	68

15 A partir de los resultados en la Tabla 2, es evidente que en el estado donde el pH era bajo, se disociaron los cationes de alto molecular, se desarrolló la selectividad mediante la coexistencia de aniones de un oxiácido tales como aniones de NO₃, aniones de HCO₃ o aniones de H₂PO₄, o aniones de ácido sulfónico de poliestireno.

Ejemplos 8 a 11

20 Al cambiar la concentración de sulfato de sodio en el Ejemplo 2, se formaron una pluralidad de disoluciones mezcladas que difieren en la relación de equivalente químico de iones de ácido sulfúrico con los grupos amino de polialilamina, y se trataron membranas de intercambio catiónico mediante las respectivas disoluciones mezcladas, y se midió la relación de pureza de sal simplificada, y los resultados se muestran en la Tabla 3. A partir de los resultados, es evidente que la selectividad se desarrolló cuando la relación equivalente de iones SO₄²⁻ como iones coexistentes con los grupos amino de polialilamina, era de al menos 0,5.

25

Tabla 3

	Relación equivalente de grupos SO ₄ /amino	Relación de pureza de sal inicial
Ejemplo 8	0,5	77
Ejemplo 9	1,0	92
Ejemplo 10	2,0	95
Ejemplo 11	5,0	96

Ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención)

Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en el Ejemplo 2 excepto que en lugar de la polialilamina del Ejemplo 2, se usó una polietilenimina que tenía un peso molecular de 10.000, en lugar de NaSO_4 0,25 mol/l, se usó Na_2SiO_3 0,018 mol/l, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 5

Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en el Ejemplo 12 excepto que se usó una disolución de NaCl 0,5 mol/l en lugar de Na_2SiO_3 0,018 mol/l del Ejemplo 12, y los resultados se muestran en la Tabla 4 junto con los resultados del Ejemplo 12.

Tabla 4

	Electrolito Coexistente	Relación de pureza de sal inicial	Relación de pureza de sal tras el vencimiento de 1 día después de inmersión
Ejemplo 12	H_2SiO_3	92	87
Ejemplo Comparativo 5	NaCl	92	71

Ejemplo 13

Se preparó una membrana selectivamente permeable a cationes monovalentes bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, y se llevó a cabo un ensayo de concentración de agua marina con un área eficaz de 2 dm^2 , de ese por lo cual se midieron el voltaje celular de unidad, la densidad de corriente limitante y la relación de pureza de sal simplificada después de la operación de 30 días. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Ejemplos Comparativos 6 a 8

Para comparar la realización con la membrana selectivamente permeable a cationes monovalentes preparados en el Ejemplo 13, se preparó una membrana de intercambio catiónico que tiene el nivel de selectividad a cationes monovalentes variados mediante el tratamiento con un líquido que tenía una polietilenimina que tiene una concentración diferente disuelta en una disolución de NaCl 0,5 mol/l. Se llevó a cabo el ensayo de realización de la misma manera que en el Ejemplo 13 excepto que se usó dicha membrana, por lo cual la densidad de corriente limitante (LCD, del Inglés "Limiting Current Density"), el voltaje celular de unidad (UCV, del Inglés "Unit Cell Voltage") y la relación de pureza de sal simplificada después de la operación durante 30 días, se obtuvieron y compararon con el Ejemplo 13. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

	Electrolito de alto molecular	Electrolito Coexistente	Realización inicial			Relación de pureza de sal tras vencimiento de 30 días
			Relación de pureza de sal	UCV	LCD	
Ej. 13	Hidrocloreuro de polialilamina	NaSO_4	96	0,3	6	95,8
Comp. Ej. 6	Hidrocloreuro de polialilamina	NaCl	96	0,5	1	85
Comp. Ej. 7	Igual que el anterior	Igual que el anterior	94	0,4	2	84
Comp. Ej. 8	Igual que el anterior	Igual que el anterior	92	0,3	3,5	83

A partir de la Tabla 5 que muestra los resultados, es evidente que con la membrana selectivamente permeable a cationes monovalentes obtenidos mediante el tratamiento que imparte selectividad de la presente invención, la densidad de corriente limitante es alta a pesar de la alta relación de pureza de sal, y la durabilidad es excelente sin

deterioración de la relación de pureza de sal incluso después de sumergirse y dejar estar en una disolución salina durante un largo periodo de tiempo.

Ejemplo 14

5 Se sumergió un lado de SELEMION CMV como membrana de intercambio catiónico fabricado por Asahi Glass Company, Limited, durante 5 minutos en una disolución de sulfito de sodio 0,1 mol/l que contenía 1.000 ppm de polialilamina de tipo libre que tiene un peso molecular de 100.000 (PAA-H, fabricado por Nitto Boseki Co., Ltd.), y a continuación se sometió a tratamiento por calor mediante una presa de rollo de 100°C, seguido de lavado con agua. La anterior membrana de intercambio catiónico después del lavado con agua, se colocó en una célula electrodialítica de sistema de lote de cuatro compartimentos para que la superficie tratada estuviera en el lado del compartimento de dilución, y se obtuvo la relación de pureza de sal simplificada y se encontró que era del 96,5%.

10 A continuación, para evaluar la durabilidad de la capa superficial de la membrana de intercambio catiónico que tiene el tratamiento de selectividad aplicado, se retiró la membrana de la célula electrodialítica, y se sumergió en agua deionizada a 60°C. Tras el vencimiento de tres semanas, se colocó de nuevo en la célula electrodialítica, y se midió la relación de pureza de sal simplificada. Por consiguiente, fue del 95,8% y por tanto no disminuyó sustancialmente.

Ejemplo Comparativo 9

15 Se midió la relación de pureza de sal simplificada de la misma manera que en el Ejemplo 14 excepto que en el Ejemplo Comparativo 9, se usó agua deionizada que contenía 100 ppm de polialilamina de tipo libre que tiene un peso molecular de 100.000, en lugar de la disolución de sulfito de sodio de polialilamina de tipo libre que tiene un peso molecular de 100.000 en el Ejemplo 14. El resultado fue del 94,1%. Además, la membrana se sumergió más durante 3 semanas en agua deionizada a 60°C, y a continuación, se midió de nuevo la relación de pureza de sal simplificada, y se encontró que había disminuido al 89%.

Aplicabilidad industrial

25 La presente invención proporciona una técnica para resolver los problemas implicados en la técnica convencional de impartir permeabilidad selectiva a cationes monovalentes y en las membranas de intercambio catiónico convencionales selectivamente permeables a cationes monovalentes. Particularmente, es un objetivo de la presente invención proporcionar una novedosa membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes, por lo cual la durabilidad de la permeabilidad selectiva a cationes monovalentes, se asegura, y se suprime (reduce), una disminución de la densidad de corriente limitante o un incremento de la resistencia a corriente directa debido a la selectividad impartida, y para proporcionar un método para su producción.

30 De acuerdo con la presente invención, se imparte permeabilidad selectiva a cationes monovalentes al poner en contacto cationes de alto molecular a al menos un lado de la membrana de intercambio catiónico en presencia de aniones de un oxiácido, tal como se ha descrito anteriormente, por lo cual es posible proporcionar una membrana de intercambio catiónico que tiene excelentes efectos, es decir, una membrana de intercambio catiónico excelente en la selectividad a cationes monovalentes, la cual tiene durabilidad, una alta densidad de corriente limitante y una baja resistencia de membrana de corriente directa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes, caracterizada por tener, sobre al menos un lado de la membrana de intercambio catiónico, una superficie tratada al ponerse en contacto con cationes de alto molecular de un homopolímero o copolímero de alilamina que tiene un peso molecular promedio de al menos 5.000 en presencia de aniones de un oxiácido formado a partir de ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido piro sulfúrico, ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido silícico o una sal de los mismos,
- 10 2. Un método para producir una membrana de intercambio catiónico selectivamente permeable a cationes monovalentes, caracterizado por poner en contacto al menos una superficie de la membrana de intercambio catiónico con cationes de alto molecular de un homopolímero o copolímero de alilamina que tiene un peso molecular promedio de al menos 5.000 en presencia de aniones de un oxiácido formado a partir de ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido piro sulfúrico, ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido silícico o una sal de los mismos.
- 15