

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 79101765.0

⑸ Int. Cl.³: **C 25 B 11/02, C 25 B 3/02**

⑱ Anmeldetag: 05.06.79

⑳ Priorität: 10.06.78 DE 2825494

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230
Frankfurt/Main 80 (DE)

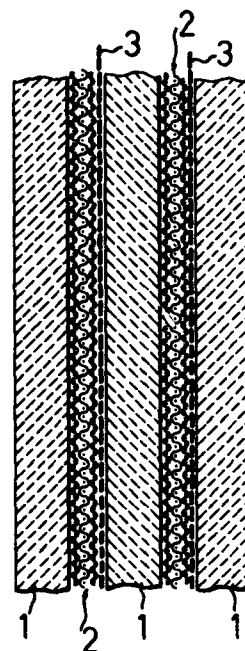
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.01.80
Patentblatt 80/1

⑦② Erfinder: **Cramer, Jürgen, Dr., Bergstrasse 27, D-6239**
Eppstein/Taunus (DE)
Erfinder: **Pistorius, Rudolf, Dr., Ausserhalb, D-6352**
Ober-Mörlen (DE)
Erfinder: **Mitzlaff, Michael, Dr., Berliner Strasse 26,**
D-6380 Bad Homburg (DE)

④④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB NL SE**

⑤④ **Bipolare Elektrode für anodische Prozesse in ungeteilten Zellen und deren Verwendung.**

⑤⑦ Bei bipolaren Elektroden aus Graphit oder glasartigem Kohlenstoff befinden sich auf der Kathodenseite Metallnetze (2) aus wasserstoffüberspannungsherabsetzenden Materialien wie Stahl, Nickel, Kupfer, Messing und Titan. Zwischen den Metallnetzen und der Anodenseite ist ein Abstandshalter (3) aus isolierendem Material angeordnet.



EP 0 006 177 A1

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 116

D.Ph.HS/sch

Bipolare Elektrode für anodische Prozesse in ungeteilten
Zellen und deren Verwendung

Gegenstand der Erfindung ist eine bipolare Elektrode aus Graphit oder glasartigem Kohlenstoff für die Methoxylierung organischer Verbindungen.

- 5 Es ist bekannt, daß man anodische Oxydationen und Methoxylierungen in ungeteilten Zellen an Kohlenstoffelektroden durchführen kann [vgl. z.B. DE-OS 25 02 167; DE-OS 25 47 386; s. auch Acta Chem. Scand., B 29, 617-21 (1975) BE-PS 836 949_7. Benutzt man hierbei die Kohlenstoffelektroden in bipolarer Schaltung, um größere Substanzmengen mit
- 10 technisch interessanten Raum/Zeit-Ausbeuten herzustellen, so tritt bei Verwendung von Graphit an den Kathoden durch den gebildeten Wasserstoff Erosion auf. Infolge dieser Erosion können durch von den Kathoden abgesprengte Graphit-
- 15 partikel elektrische Kurzschlüsse in den engen Elektroden-spalten auftreten, wodurch neben Stromausbeuteverlusten erhebliche Störungen beim Zellenbetrieb verursacht werden. Verwendet man anstelle von Graphit glasartigen Kohlenstoff als Elektrodenmaterial so treten zwar keine Erosionen dafür
- 20 jedoch während der Elektrolyse zunehmende Stromausbeuteverluste auf.

Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zu Grunde, die

- 2 -

bipolare Elektrode aus Kohlenstoff so zu verbessern, daß einerseits eine Zerstörung der Elektrode an der Kathode durch Wasserstoffentwicklung vermieden wird und andererseits die Stromausbeute während des Elektrolysevorgangs erhalten
5 bleibt.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine bipolare Elektrode aus Kohlenstoff, insbesondere aus Graphit oder glasartigem Kohlenstoff für anodische Prozesse in ungeteilten Zellen,
10 die dadurch gekennzeichnet ist, daß sich auf der Kathoden-
seite Metall-Netze aus wasserstoffüberspannungsherabsetzenden Materialien befinden. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung solcher Elektroden zur Durchführung anodischer Reaktionen der Organoelektrochemie in ungeteil-
15 ten Elektrolysezellen, insbesondere für Methoxylierungs-
reaktionen.

Als die Wasserstoffüberspannung herabsetzende Materialien für die Metall-Netze der erfindungsgemäßen Elektrode kommen
20 hauptsächlich die Metalle der I. IV. V. VI. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in Frage. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sind darunter jedoch die Nichtedelmetalle bevorzugt wie z.B. Stahl, Nickel, Kupfer, Messing und Titan, insbesondere VA-Stahl und Nickel.

25 Unter dem Begriff Metall-Netz sollen Netze oder Gewebe oder Streckmetalle verstanden werden. Materialquerschnitte von $0,002 \text{ mm}^2$ bis 9 mm^2 haben sich als brauchbar erwiesen. Bevorzugt werden jedoch Querschnitte von $0,008 \text{ mm}^2$ bis 9 mm^2 .
30 Die erfindungsgemäße Elektrode kann je nach den Erfordernissen der jeweiligen Elektrolyse Netze in einer oder mehreren Lagen aufweisen, dabei muß lediglich sichergestellt werden, daß das elektrische Feld nicht bis zur Kohlenstoffplatte durchgreifen kann. Bei Verwendung mehrerer Lagen
35 können die Lagen aus der gleichen Sorte oder aus verschiedenen Sorten bestehen. Die Maschenweiten und Drahtstärken der Metallnetze oder Metallgewebe sind in weiten Grenzen variabel, beispielsweise liegen die Drahtstärken zwischen

- 3 -

0,05 mm und 1 mm, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,4 mm Durchmesser und die Maschenweiten zwischen 0,1 und 5 mm, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,7 mm. Die Streckmetalle können aus 0,3 bis 3 mm dicken Blechen hergestellt sein. Bei Steg-

5 breiten von 0,5 bis 3 mm betragen die Maschenweiten 0,5 bis 4 mm und die Maschenlängen 1 bis 6 mm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektroden werden 2 bis 3 Lagen aus VA-Stahlnetz der Maschenweite 0,5 mm und der Drahtstärke 0,3 mm zusammenge-

10 faßt, mit einer Lage feinem Metallnetz der Maschenweite 0,19 mm und der Drahtstärke 0,1 mm umhüllt und auf die Kathodenseiten der Platten aus glasartigem Kohlenstoff oder Graphit aufgelegt. Die Figur gibt schematisch den Aufbau der erfindungsgemäßen Elektrode wieder mit der Kohlenstoffplatte 1, den kathodenseitigen Metallnetzen 2 und dem

15 Abstandshalter aus isolierendem Material 3.

Die erfindungsgemäße Elektrode zeichnet sich besonders durch eine hohe Lebensdauer aus. Sie erlaubt weiterhin

20 hohe, technisch interessante Elektrolyse-Stromdichten von bis zu 1 A/cm². Die bei diesen Stromdichten entwickelten beträchtlichen Wärmemengen lassen sich bei Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrode dann leicht abführen, wenn sich entsprechend dicke Lagen an Metallnetzen, Metallgeweben

25 und/oder Streckmetallen auf den Kohlenstoffplatten befinden und ausreichende Elektrolytvolumina zwischen den Elektroden-spalten hindurchgeführt werden. Hierdurch wird auch der Gefahr der Bildung von Wärmenestern in den Elektroden-spalten begegnet, so daß bei minimiertem Elektrodenabstand

30 gearbeitet werden kann, um nennenswerte Energieverluste im Elektrolyten zu vermeiden.

Im Folgenden wird die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Elektrode anhand von Beispielen näher erläutert:

35

Beispiel 1:

In eine Durchflußapparatur mit Umwälzpumpe, Wärmeaustauscher und Entgasungsgefäß wurde eine ungeteilte Zelle mit einer

- 4 -

Anode aus glasartigem Kohlenstoff, einer Kathode aus Nickel und dazwischen zwei bipolar geschalteten Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff eingebaut. Zwischen die Platten wurde jeweils ein Stapel aus Nickelgewebe (2 Lagen der
5 Maschenweite 0.19 mm und 0.1 mm Drahtstärke und dazwischen 2 Lagen der Maschenweite 0,5 mm und der Drahtstärke 0,3 mm) und Polyäthylengewebe (1 Lage der Maschenweite 0,9 mm und der Fadenstärke 0,3 mm) so eingeschoben, daß das Nickelgewebe auf die Kathodenseiten der Kohleplatten und die
10 Nickelelektrode zu liegen kam. Dann wurde der Stapel zusammengepreßt in die Zelle eingebaut. Alle Elektrodenplatten waren in einen Polyäthylenrahmen eingefast, der senkrecht zur Strömungsrichtung des Elektrolyten 22 mm breit, parallel zur Strömungsrichtung 12 mm breit und wie
15 die Platten ca. 2,5 mm dick war. Die wirksame Elektrodenfläche jeder Anode betrug 255 cm².

In dieser Zelle wurde die Mischung aus 3 220 g Benzol, 391 g Tetramethylammoniumfluorid, 49 g Fluorwasserstoff
20 und 10 340 g Methanol bei 51 A, 17.5 V bis 18.9 V Zellspannung und 35°C 17 Stunden und 45 Minuten (entsprechend 2 120 Ah) elektrolysiert. Danach enthielt der Elektrolyt 7.42 Mol p-Benzochinontetramethylketal entsprechend einer Stromausbeute von 43.9 % d. Th.

25

Vergleichsbeispiel

In der in Beispiel 1 beschriebenen Anlage wurde die ungeteilte Zelle mit einem Elektrodenstapel bestückt, der aus einer Anode aus glasartigem Kohlenstoff, einer Nickel-
30 kathode, sowie zwei zwischen diese Außenelektroden geschobenen bipolar geschalteten Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff bestand. Die bipolar geschalteten Elektroden waren wie die Außenelektroden in die in Beispiel 1 beschriebenen Polyäthylenrahmen eingefast. Polyäthylennetze (Ma-
35 schenweite 3 x 5 mm, Fadenstärke 0,5 mm) dienten zwischen den Platten als Abstandshalter; und zwar wurden dickere Netze mit größerer Maschenweite verwendet, die die freien Volumina zwischen den Platten mit denen in Beispiel 1 ver-

- 5 -

gleichbar machten. Der daraus entstehende größere Elektrodenabstand wurde durch eine höhere Leitsalzkonzentration und damit bessere Leitfähigkeit des Elektrolyten ausgeglichen. In der beschriebenen Zelle wurde die Mischung aus 1 050 g Benzol, 380 g Tetramethylammoniumfluorid, 10 g Fluorwasserstoff und 4 340 g Methanol 12 Stunden bei 50 A (entsprechend 1'800 Ah) und 19 bis 22 V elektrolysiert. Danach enthielt der Elektrolyt 0,40 Mol p-Benzochinontetramethylketal entsprechend einer Stromausbeute von 3,6 % d. Th.

10

Beispiel 2

In ein Glasrohr mit 50 mm Innendurchmesser und 138 mm Länge wurde ein Stapel aus 6 runden, bipolar geschalteten Graphitscheiben (Typ Diabon^(R) N der Fa. Sigri in Meitingen;

- 15 Durchmesser 50 mm; Dicke 21 mm) eingebaut, zwischen die jeweils ein Nickelnetz (Maschenweite 0,5 mm Drahtstärke 0,3 mm) und ein Polyäthylennetz (Maschenweite 1,8 mm, Fadenstärke 0,6 mm) so eingeschoben waren, daß die Nickelnetze die Kathodenseiten bildeten. Die Graphitscheiben trugen
- 20 56 Bohrungen von 1.5 mm Durchmesser, durch die der Elektrolyt strömen konnte. Das Glasrohr war durch gleichartig durchbohrte Graphitplatten verschlossen, die als Kontaktelektroden fungierten. Diese Zelle war in eine Umlaufapparatur mit Umwälzpumpe, Wärmetauscher und Entgasungsgefäß eingebaut. In dieser Anlage wurde die Mischung aus
- 25 350 g o-Chloranisol, 139 g Tetramethylammoniumfluorid, 3,17 g Fluorwasserstoff und 2 900 g Methanol 4 Stunden und 50 Minuten bei 5 A (entsprechend 169 Ah), 37 bis 43,4 V und 34-35°C elektrolysiert. Danach enthielt der Elektrolyt
- 30 181 g Chlor-p-benzochinontetramethylketal, 71,1 g Chlorhydrochinondimethyläther und 124 g an nicht umgesetztem Ausgangsprodukt.

Vergleichsbeispiel

- 35 In der in Beispiel 2 beschriebenen Zelle wurden die Metallnetze entfernt und zweimal nacheinander die dort beschriebene Mischung elektrolysiert. Dabei trat nach insgesamt 223 Ah ein Abfall der Zellspannung von 38 V auf 27 V

- 6 -

ein. Die Elektrolyse wurde abgebrochen und die Zelle geöffnet. Zwischen zwei der Platten hatten sich Graphitpartikel angesammelt und zu Kurzschlüssen geführt.

5 Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Zelle und Durchflußapparat wurde die Mischung aus 4 800 g 1-Formylpiperidin, 13 600 g Methanol und 68 g Tetramethylammoniumtetrafluoroborat bei 27,5 A, 42 V Zellspannung und 25°C 27 Stunden und 33 Minuten (entsprechend 2 273 Ah) elektrolysiert. Nach destillativer Aufarbeitung wurden 5 720 g 1-Formyl-2-methoxypiperidin entsprechend einer Stromausbeute von 89,6 % isoliert.

15 Vergleichsbeispiel

In der in Beispiel 1 beschriebenen Anlage wurde die ungeteilte Zelle mit einem Elektrodenstapel bestückt, der aus einer Anode aus glasartigem Kohlenstoff, einer Nickelskathode sowie zwei zwischen diese Außenelektroden geschobenen bipolar geschalteten Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff bestand. Alle vier Elektroden waren in die in Beispiel 1 beschriebenen Polyäthylenrahmen eingefaßt. Polyäthylennetze (Maschenweite 3 x 5 mm, Fadenstärke 0,5 mm) dienten zwischen den Platten als Abstandshalter. In der beschriebenen Zelle wurde die Mischung aus 4 800 g 1-Formylpiperidin, 13 600 g Methanol und 68 g Tetramethylammoniumtetrafluoroborat bei 27,5 A, 45 V Zellspannung und 25°C 27 Stunden und 33 Minuten (entsprechend 2 273 Ah) elektrolysiert. Nach destillativer Aufarbeitung wurden 5 120 g 1-Formyl-2-methoxypiperidin entsprechend einer Stromausbeute von 80,3 % isoliert.

Beispiel 4

In der in Beispiel 2 beschriebenen Zelle und Anlage wurde die Mischung aus 480 g 1-Formylpiperidin, 1 360 g Methanol, und 6.80 g Tetramethylammoniumtetrafluoroborat 34 Stunden und 15 Minuten bei 1 A (entsprechend 240 Ah), 98 V Zellspannung und 25°C elektrolysiert. Aus dem klaren Elektrolyt

- 7 -

konnten durch destillative Aufarbeitung 577 g 1-Formyl-2-methoxypiperidin entsprechend einer Stromausbeute von 90.2 % d.Th. isoliert werden.

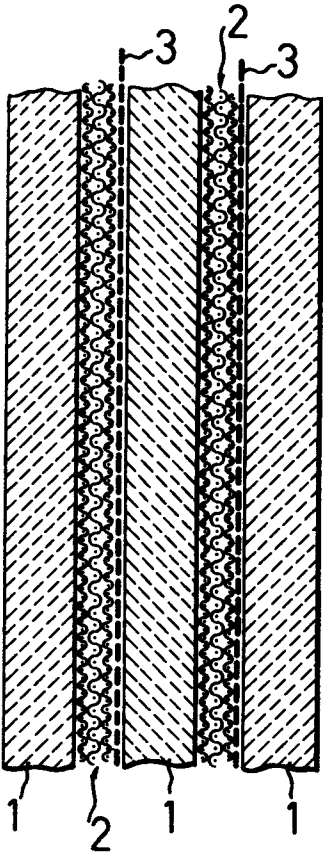
5 Vergleichsbeispiel

In der in Beispiel 2 beschriebenen Zelle wurden die **Metallnetze** entfernt und dann die Mischung aus 480 g 1-Formylpiperidin, 1 360 g Methanol und 6.80 g Tetramethylammonium-tetrafluorborat 40 Stunden und 40 Minuten bei 1 A (entsprechend 285 Ah), 105 V Zellspannung und 25°C elektrolysiert.

Der anfangs wasserklare Elektrolyt nahm bereits nach kurzer Zeit eine im Laufe der Elektrolyse zunehmende Trübung an, die von feinem Graphitabrieb herrührte. Nach destillativer Aufarbeitung ließen sich 476 g 1-Formyl-2-methoxypiperidin entsprechend einer Stromausbeute von 62.7 % isolieren.

Patentansprüche:

1. Bipolare Elektrode aus Kohlenstoff, insbesondere aus Graphit oder glasartigem Kohlenstoff, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf der Kathodenseite Metall-Netze aus wasserstoffüberspannungsherabsetzenden Materialien
5 befinden.
2. Bipolare Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserstoffüberspannungsreduzierende Metalle Stahl, Nickel, Kupfer, Messing und Titan,
10 insbesondere VA-Stahl und Nickel verwendet werden.
3. Verwendung der bipolaren Elektrode nach Ansprüchen 1 und 2 für anodische Reaktionen der Organoelektrochemie in ungeteilten Elektrolysezellen.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 1765

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>SU - A - 186 981 (ADAEB)</u> * Vollständige Patentschrift * ----	1,2	C 25 B 11/02 C 25 B 3/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 B 11/02 C 25 B 3/02
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Priifer	
Den Haag	06-09-1979	NGUYEN THE NGHIEP	