

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **79103962.1**

⑥① Int. Cl.³: **C 25 B 1/46**

⑱ Anmeldetag: **15.10.79**

⑳ Priorität: **21.10.78 DE 2845943**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.04.80 Patentblatt 30/9

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

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

⑦② Erfinder: **Medic, Nikolaj**
Johann-Strauss-Strasse 18
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑦② Erfinder: **Auel, Theodor, Dr.**
Neckarstrasse 58
D-6804 Ilvesheim(DE)

⑦② Erfinder: **Bergner, Dieter, Dr.**
Im Stückes 8A
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑦② Erfinder: **Russow, Jürgen, Dr.**
Loreleistrasse 89
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑥⑤ Verfahren zur Alkalichlorid-Elektrolyse.

⑥⑦ Für die Elektrolyse einer wässrigen Alkalichlorid-Lösung in einer Membran-Zelle mit perfluorierter Kationenaustauscher-Membran ist es wichtig, daß möglichst wenig Kationen mehrwertiger Metalle, wie Calcium, vorhanden sind. Andernfalls kommt es u.a zu Ablagerungen im Inneren der Membran. Es wurde gefunden, daß sich die durch die genannten Kationen hervorgerufenen Störungen wesentlich vermindern lassen, wenn der Alkalichlorid-Lösung eine aliphatische mehrbasische Phosphonsäure oder deren Alkalisalz zugesetzt wird.

EP 0 010 284 A2

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 223

Dr.SP/La

Verfahren zur Alkalichlorid-Elektrolyse

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Elektrolyse von technischen Alkalichlorid-Lösungen in Zellen, deren Anoden- und Kathodenraum durch eine permselektive Kationenaustauscher-Membran getrennt ist. Solche Lösungen können häufig 5 mehrwertige Kationen wie Calcium, Magnesium, Strontium, Eisen und gegebenenfalls Quecksilber enthalten.

Die eingesetzte Membran ist hydraulisch undurchlässig und läßt - bei Einsatz von Natriumchlorid - im Idealfall nur 10 Natrium-Ionen und Wassermoleküle durchtreten. Gereinigte konzentrierte Sole wird in die Anodenkammer eingeleitet, Chlor und ausgezehrte Sole werden aus dieser Kammer ausgeschleust. In den Kathodenraum wird Wasser eingeführt, das mit den durch die Membran getretenen Natrium-Ionen Natron- 15 lauge bildet. Die zugeführte Menge Wasser bestimmt die erhaltene Laugenkonzentration. Der an der Kathode gebildete Wasserstoff sowie Natronlauge werden kontinuierlich aus dem Kathodenraum entfernt.

20 Die Stromausbeute bei der Elektrolyse hängt im wesentlichen von der Permselektivität der Membran ab, die Anolyt und Katholyt trennt. Diese Membran soll zwar die Kationen

aus dem Anolyt in den Katholyt übertreten lassen; jedoch soll das Rückwandern der Hydroxidionen aus dem Katholyt, die aufgrund ihrer negativen Ladung von der Anode angezogen werden, weitgehend verhindert werden.

5

Austauschermembranen, die für die Chloralkali-Elektrolyse geeignet sind, bestehen im allgemeinen aus Tetrafluoräthylen/Perfluorvinyläther-Copolymerisaten mit seitenständigen sauren Gruppen. Diese sauren Gruppen bewirken den Ionenaustausch. Vorgeschlagen wurden in der Hauptsache Gruppen

10 $-\text{SO}_3\text{H}$ (US-PS 4 025 405), $-\text{SO}_2\text{NHR}$ (DT-OS24 47 540, DT-AS 244 154) und die Gruppe $-\text{COOH}$ (DE-OS 26 30 584).

Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit ist die Ionenaustauscherfolie meistens mit einem Polytetrafluoräthylen-Stützgewebe verstärkt. Die Membranen weisen eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Chlor und Natronlauge auf. Leider kommt es bei längeren Laufzeiten zu einer Verschlechterung der Eigenschaften dieser Membranen. Diese

20 "Alterung" läßt sich mindestens teilweise auf die Gegenwart von Erdalkali- oder Schwermetallionen-Elektrolyten zurückführen. Es kann bereits nach verhältnismäßig kurzer Betriebszeit bei Anwesenheit dieser Verunreinigungen zu einem Nachlassen der Permselectivität und einer Zunahme des

25 elektrischen Membranwiderstandes kommen. Beides führt zu einer Steigerung des Energieverbrauchs (ausgedrückt in kWh/t Produkt).

Obwohl noch nicht restlos geklärt ist, wie es zu der

30 Minderung der Membranleistung kommt, nimmt man an, daß vor allem die Calciumionen, die in der Sole vorhanden sind, in die Membran gelangen und sich als kristallines Calciumhydroxid ablagern. Regenerierungsversuche durch Behandlung mit Säuren oder Auslaugung der Membran mit geeigneten Komplexbildnern bewirkt zwar eine Herabsetzung des elektrischen Widerstandes, verbessert jedoch nicht die Permselectivität der gealterten Membran.

35

Mit den in der Technik üblichen Reinigungsverfahren von Alkalichlorid-Lösungen, die für die Elektrolyse bestimmt sind, (Fällung mit Alkalilauge und Alkalicarbonat) läßt sich der Calciumgehalt einer Sole nur auf ca. 2 mg Calcium/5 l verringern. Für eine Verbesserung dieses Wertes ist eine zusätzliche Reinigung mittels Ionenaustauschern oder durch Umkristallisieren des eingesetzten Salzes in Vakuumverdampfern erforderlich. Diese Methoden sind im Hinblick auf Energieverbrauch und Investitionskosten technisch zu aufwendig.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese zusätzliche Reinigung der Sole zu umgehen. Gemäß DE-AS 23 07 466 wird die Bildung von schwer löslichen Ablagerungen in der Membran verhindert durch Bildung eines Gels an der äußeren Oberfläche der Membran. Man erreicht dies durch Zugabe von Substanzen, die bei einem pH-Wert von über 5,5 ein unlösliches Gel mit den mehrwertigen Kationen bilden, zur Sole. Als geeignet werden Alkaliphosphate und Metaphosphate genannt. Das unlösliche Gel muß von Zeit zu Zeit von der Membran entfernt werden, was durch Ansäuern geschehen kann. Das hat den Nachteil, daß hierfür entweder die Membran ausgebaut werden muß (was großen Arbeitsaufwand und längeren Elektrolysestillstand bedeutet), oder die Elektrolyse für einige Zeit mit stark angesäuerter Sole und stark verringerter Laugekonzentration bei verringerter Stromdichte erfolgen muß (DE-OS 25 48 456).

Die Behandlung mit Säuren ist hauptsächlich von Interesse für Einschichtmembranen, die nur Sulfonsäuregruppen als Ionenaustauscherreste tragen.

Bei der Verwendung der wesentlich selektiveren Membranen, die kathodenseitig schwach saure Sulfonamid- oder Carboxylgruppen tragen, ist die Elektrolyse mit stark angesäuerter Sole jedoch wenig zweckmäßig, da es zur Schädigung der Membran

Schwarz

(Elastenbildung und Ablösung der sauren Ionenaustauscher-
schicht während der Elektrolyse) kommen kann.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, bei
5 dem die durch Verunreinigungen des Anolyten hervorgerufenen
Schädigungen der Kationenaustauscher-Membran verhindert wer-
den, ohne daß eine Entfernung eines unlöslichen Calcium-
niederschlages von der Membran erforderlich wird.

10 Der Zusatz von komplexbildenden Metaphosphaten zur Anolyt-
lösung ist bekannt. Metaphosphat zerfällt jedoch unter den
Bedingungen der Chloralkali-Elektrolyse so rasch in Ortho-
phosphat, daß es geradezu zur Erzeugung eines Calcium-
phosphat-Gels eingesetzt wird (DE-AS 23 07 466). Auch der
15 bekannte Komplexbildner Äthylendiamintetraessigsäure wird
unter den genannten Bedingungen rasch zerstört, so daß
seine Fähigkeit Calciumionen zu binden verlorenght.

Es wurde nun ein Verfahren zur Elektrolyse der wässrigen
20 Alkalichlorid-Lösung, die durch Kationen mehrwertiger
Metalle verunreinigt ist, gefunden, wobei der Anoden- und
Kathodenraum der Elektrolysezelle durch eine perfluorierte
Kationenaustauscher-Membran getrennt ist. Das erfindungs-
gemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß der Alkali-
25 chloridlösung, die in den Anodenraum eintritt, eine ali-
phatische mehrbasische Phosphonsäure zugesetzt wird. Be-
sonders gut eignen sich hierfür stickstofffreie Phospon-
säuren. Die mehrbasische Phosphonsäure soll mindestens 2
Phosphonsäure- oder Carbonsäuregruppen im Molekül ent-
30 halten.

Besonders gut eignen sich als Zusatz 1-Hydroxyalkan-1,1-
diphosphonsäuren, die 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Kohlen-
stoffatome im Molekül enthalten. Diese Verbindungen sind
35 in saurem, neutralem und alkalischem Milieu außerordent-
lich stabil. Ferner eignen sich als Zusatz Oligo-carboxy-

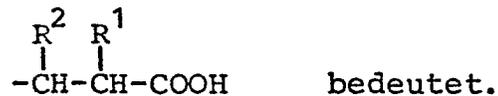


alkan-phosphonsäuren der allgemeinen Formel I



5

wobei R^2 und R^1 Wasserstoff oder einen C_1 - C_4 -Alkylrest, und X die Gruppe H, CH_3 oder



10

Die genannten Phosphonsäuren sind fähig, in wässriger Lösung bei pH 11 lösliche beständige Calcium-Komplexe zu bilden. "Löslich" bedeutet dabei, daß in Gegenwart von Soda bei pH 11 mindestens 1 g Calciumionen in 1 l Wasser ohne
15 Ausfällung eines Niederschlages komplex gebunden werden können. Beispielsweise vermag die 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure etwa 1/4 ihres Gewichtes am Calciumionen komplex zu binden.

20 Zusätze dieser Phosphonsäuren zu einer Sole, die mit mehrwertigen Kationen wie Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Eisen und gegebenenfalls Quecksilber verunreinigt ist, verhindern oder verlangsamen die Abnahme der Membran-Permeabilität und die Zunahme des Membran-Widerstandes.

25 Störende Ablagerungen von Phosphaten oder Hydroxiden mehrwertiger Kationen entstehen dabei an der Membran nicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft bei Verwendung von perfluorierten Membranen, die Sulfonamid- oder
30 Carboxylgruppen enthalten.

Die Zunahme des Membranwiderstandes kann weiter verlangsamt werden, wenn von Zeit zu Zeit der Strom kurzzeitig unterbrochen wird. Eine erhebliche Verringerung des
35 Elektrolysestroms hat diesen Effekt nicht.

Bei dieser Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens brauchen Katholyt und Anolyt weder verdünnt noch angesäuert zu werden (vgl. DE-OS 25 48 456). Am besten sind 1 - 10, vorzugsweise 2 - 5 Unterbrechungen pro 24 Stunden.

5 Wenn die Unterbrechungen weniger häufig stattfinden, steigt der Membranwiderstand (und damit die Spannung) rascher an, so daß der beschriebene Vorteil geringer wird.

Noch häufigere Unterbrechungen haben nur geringfügigen
10 zusätzlichen Effekt. Es ist von Vorteil, die Unterbrechungen in möglichst regelmäßigen Zeitabständen durchzuführen, da dann der Effekt - bei gleicher Zahl und Dauer der Unter-
brechungen - am deutlichsten wird. Die Gesamtdauer der Unterbrechungen beträgt ca. 3 - 15 min, vorzugsweise 4 - 10
15 min pro 24 Stunden. Die mit der Stromunterbrechung verbundenen Vorteile treten - wenn auch nicht so deutlich ausgeprägt - selbst in Abwesenheit der Phosphonsäuren auf.

Bevorzugt sind aliphatische Phosphonsäuren, die nur PO_3H_2^-
20 und ggfs. noch COOH -Gruppen als saure Gruppe tragen. Darüber hinaus können noch Hydroxygruppen als funktionelle Gruppen vorhanden sein.

Die zuzusetzende Menge an Phosphonsäure hängt ab vom Grad
25 der Verunreinigungen in der Sole (Gehalt an Ca^{++} und anderen zweiwertigen Ionen) und vom Komplexbildungsvermögen der Phosphonsäure. Die Menge der Verunreinigungen läßt sich (z.B. durch komplexometrische Titration bei pH 10-12)
leicht feststellen. Das Komplexbildungsvermögen der Phosphonsäuren ist (gegenüber Calcium) teilweise bekannt. Im
30 übrigen läßt es sich leicht experimentell (Rücktitration einer alkalischen Phosphonat-Lösung mit Calciumacetat-Lösung) feststellen.

35 Tabelle

Calciumbildungsvermögen verschiedener Phosphonsäuren

	1-Hydroxyäthan-1.1-diphosphonsäure	240 mg Ca ⁺⁺ /g
	1,3-Dicarboxypropan-1-phosphonsäure	180
	1,3,5-Tricarboxypentan-3-phosphonsäure	185
5	1,2,3-Tricarboxypropan-1-phosphonsäure	210

Im allgemeinen wird das 1 bis 5-fache, vorzugsweise das 1 bis 1,5-fache des durch Titration bestimmten Bedarfs an Phosphonsäure der Sole zugesetzt. An Stelle der freien Phosphonsäure können auch deren Alkalisalze eingesetzt werden. Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Versuchsapparatur

15 Anoden- und Kathodenraum war durch eine perfluorierte Kationenaustauscher-Membran (Fläche 36 cm²) getrennt. Anoden: aktiviertes Titan-Streckmetall. Kathoden: Streckmetall aus nichtrostendem Stahl. Die für die Versuche eingesetzte Sole enthielt pro 20 Liter neben 310 g Natriumchlorid noch als Verunreinigungen 0,2 mg Magnesium, 6 mg Calcium, 1 mg Strontium, 0,3 mg Barium, 4,8 mg Quecksilber und 0,2 mg Eisen. Die Zellenbelastung betrug 11 Amp., dies entspricht 30 A/dm².

25 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In den Anodenraum wurde kontinuierlich 250 bis 260 ml Sole zugeführt. Der pH-Wert der Sole war auf 8,5 eingestellt. In den Kathodenraum wurde soviel Wasser eindosiert, daß 30 die Konzentration der erzeugten Lauge 28 % NaOH betrug.

Die verwendete Membran bestand aus einem perfluorierten hydrolysierten Mischpolymeren aus C₂F₄ und einem Fluorsulfonyl-Perfluorvinyläther, das mit einem Tetrafluor- 35 äthylen-Stützgewebe versehen war. Die Fluorsulfonylgruppen der Membran waren kathodenseitig in -SO₂-NH-C₂H₄-NH-SO₂-

Gruppen umgewandelt, anodenseitig in Sulfonsäuregruppen (Äquivalentgewicht 1150, Dicke 180 µm). Handelsbezeichnung: Nafion^R 214 (Hersteller: Dupont).

5 Zur Bestimmung der Stromausbeute wurde von Zeit zu Zeit die aus dem Kathodenraum kontinuierlich abgeleitete Natronlauge gesammelt und die NaOH-Menge bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle dargestellt.

10

Tabelle 1

	Betriebsdauer in Std.	Zellenspannung in V	NaOH-Strom- ausbeute in %	spez. Energie- verbrauch in kWh/t NaOH
15	550	4,26	82	3480
	1000	4,48	77	3900
	1500	4,60	71	4240

Beispiel 2

20

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde der Sole 100 mg/l 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure zugesetzt und der pH-Wert der Sole auf 3,5 eingestellt. Beim kontinuierlichen Verfahren stellte sich im Anolyt ein pH-Wert von 4,5 ein. Durch den Zusatz der Phosphonsäure wurde Stromausbeute und Energieverbrauch günstig beeinflusst. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

25

30

35

Während

Verlauf

Minuten

Während

Tabelle 2

	Betriebsdauer in Std.	Zellenspannung in V	NaOH-Strom- ausbeute in %	spez. Energie- verbrauch in kWh/t NaOH
35	500	4,0	82,5	3250
	1000	4,17	83,8	3330
	1500	4,4	83,4	3540

Beispiel 3

Die Elektrolyse wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß der Sole 170 mg 5 1,3,5-Tricarboxypentan-3-phosphonsäure zugesetzt wurden. Die Ergebnisse zeigen eine Verbesserung der Stromausbeute. Sie sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 3

10	Betriebsdauer in Std.	Zellenspannung in V	NaOH-Strom- ausbeute in %	spez. Energie- verbrauch in kWh/t NaOH
	550	4,35	85	3430
	1000	4,4	81	3640

15

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Der Versuch wurde wie im Beispiel 1 beschrieben ohne Zusätze zur Sole durchgeführt; jedoch wurde eine Membran
20 verwendet, die Carboxylgruppen enthielt. Die Herstellung der Membran erfolgte gemäß DE-OS 26 30 548, Beispiel 28, wobei jedoch als Ausgangsmaterial eine Nafion 415-Membran (Polytetrafluoräthylen-Stützgewebe, Einschichtmembran mit Sulfonsäuregruppen, Äquivalenzgewicht 1200) eingesetzt
25 wurde. Die Dicke der im Beispiel 4 verwendeten Membran betrug 120 µm. Der Abfall der Zellenspannung und Stromausbeute in Abhängigkeit von der Betriebsdauer geht aus folgender Tabelle hervor.

30

Tabelle 4

35	Betriebsdauer in Std.	Zellenspannung in V	NaOH-Strom- ausbeute in %	spez. Energie- verbrauch in kWh/t NaOH
	500	4,41	87	3400
	1000	4,43	81	3670
	2000	4,48	75	4000

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt, jedoch wurden 100 mg/l Hydroxy-
 äthandiphosphonsäure der Sole zugesetzt. Die Werte der
 Stromausbeute und der Energieverbrauch gehen aus der fol-
 5 genden Tabelle hervor.

Tabelle 5

10	Betriebsdauer in Std.	Zellenspannung in V	NaOH-Strom- ausbeute in %	spez. Energie- verbrauch in kWh/t NaOH
	500	4,2	83	3400
	1000	4,13	83	3340
15	2000	4,45	81	3680

Beispiel 6

Beispiel 2 wird wiederholt. Nach einer Betriebsdauer von
 20 2000 Stunden beträgt die Zellenspannung 4,47 V. Unter-
 bricht man hier den weiteren Verlauf der Elektrolyse alle
 12 Stunden für je 3 bis 5 Minuten, so sinkt die Zellen-
 spannung zunächst auf 4,1 bis 4,25 V und bleibt auch
 während der nächsten 500 Stunden in diesem Bereich.

25

Wenn man dagegen ohne den Zusatz von Phosphonsäure ar-
 beitet, so beträgt die Zellenspannung nach 2600 Stunden
 Betriebsdauer ca. 4,7 V. Unterbricht man hier im weiteren
 Verlauf die Elektrolyse alle 12 Stunden für je 3 bis 5
 30 Minuten, so sinkt zunächst die Zellenspannung auf 4,6 V.
 Während der folgenden 500 Stunden Betriebsdauer steigt
 sie langsam auf 4,75 V.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Elektrolyse einer wässrigen Alkalichlorid-
lösung, die mit Kationen mehrwertiger Metalle verun-
reinigt ist, in einer Elektrolysezelle, deren Anoden-
und Kathodenraum durch eine perfluorierte Kationenaus-
5 tauscher-Membran getrennt ist, dadurch gekennzeichnet,
daß der Alkali/chlorid-Lösung eine aliphatische mehr-
basische Phosphonsäure oder deren Alkalisalz zugemischt
wird.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Phosphonsäure stickstofffrei ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Phosphonsäure mindestens 2 PO_3H_2 oder COOH -Gruppen
15 im Molekül enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man in 24 Stunden 1 bis 10 mal der elektrischen Elektro-
lysestrom kurzzeitig unterbricht.