

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 241 685
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87102846.0

(51) Int. Cl.⁴: **C25B 3/04**

(22) Anmeldetag: 27.02.87

(30) Priorität: 07.03.86 DE 3607446

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.87 Patentblatt 87/43(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)(72) Erfinder: Dapperheld, Steffen, Dr.
Hofheimer Strasse 46
D-6239 Kriftel(DE)

(54) Verfahren zur Enthalgienierung von Chlor- und von Bromessigsäuren.

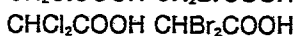
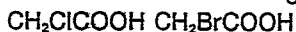
(57) Chlor- und Brom-Essigsäuren werden durch Elektrolyse wässriger Lösungen dieser Säuren unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden und von Anoden ebenfalls aus Kohlenstoff oder aus anderen üblichen Elektrodenmaterialien in ungeteilten oder in geteilten Elektrolysezellen enthalogeniert; die wässrigen Elektrolyselösungen in den ungeteilten Zellen sowie im Kathodenraum der geteilten Zellen enthalten noch ein oder mehrere Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) in gelöster Form. Metalle mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) sind z.B. Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr und Ni.

Das Verfahren ermöglicht das Arbeiten mit hohen Stromdichten (bis zu etwa 8000 A/m²) ohne oder praktisch ohne Korrosion der Elektroden und ohne Belagsbildung auf den Elektroden.

EP 0 241 685 A1

Verfahren zur Enthalogenieerung von Chlor- und von Brom-essigsäuren

Chlor- und Brom-Essigsäuren sind die Mono-, Di- und Tri-halogenessigsäuren der Formeln



- 5 Für manche Zwecke ist es erforderlich, die bei bestimmten Prozessen anfallenden Chlor- und Brom-Essigsäuren vollständig oder teilweise zu enthalogenieerung. Die teilweise Enthalogenieerung der 3-fach und der 2-fach halogenierten Essigsäuren ist z.B. dann wünschenswert bzw. notwendig, wenn beabsichtigt ist, die monohalogenierten Essigsäuren durch Chlorierung bzw. Bromierung von Essigsäure in möglichst hohen Ausbeuten zu erhalten. Bei der Chlorierung und Bromierung der Essigsäure entstehen nämlich - auch wenn
10 man nicht mehr Halogen als zur Monohalogenierung notwendig verwendet - immer auch mehr oder weniger bedeutende Mengen der Di- sowie gegebenenfalls auch noch der Tri-halogenessigsäure, was natürlich die Ausbeute der gewünschten Monohalogenverbindung beeinträchtigt.

- Es wurden daher bereits verschiedene Verfahren entwickelt, um die 2- und 3-fach halogenierten Essigsäuren zu enthalogenieerung und die Enthalogenieerung auch bei der Monohalogenstufe anzuhalten.
15 Nach dem z.B. in der DE-B 848 807 beschriebenen Verfahren erfolgt diese Enthalogenieerung auf elektrochemischem Weg durch Elektrolyse der entsprechenden Mischungen oder Lösungen in ungeteilten Elektrolysezellen. Als Kathodenmaterialien werden Kohle, Acheson-Graphit, Blei und Magnetit, als Anodenmaterialien Kohle und Magnetit namentlich genannt. Die Gegenwart indifferenten Stoffe oder anorganischer Verunreinigungen der Ausgangs-Halogenessigsäuren soll sich hier nicht störend bemerkbar machen.

- 20 Nach den Beispielen wird bei einer Stromdichte von etwa 500 bis 700 A/m² gearbeitet. Die Elektrolysetemperatur liegt unterhalb 100°C.

Die Stoffausbeuten an den gewünschten teilweise- oder auch vollständig - enthalogenieerten Produkten sollen zwischen 95 und 100 % d.Th. liegen.

Etwa nach Beispiel 2 wird folgendes Gemisch elektrolysiert:

25

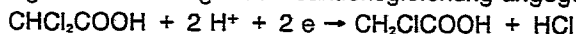
	32 %	CH ₂ ClCOOH
	59 %	CHCl ₂ COOH
30	3 %	CCl ₃ COOH
	5 %	CH ₃ COOH
35	1 %	[HCl H₂SO₄ Fe- und Pb-Salze

- 40 Die Elektrolyse des Gemisches erfolgte nach den Angaben in dem genannten Beispiel in Form einer 60 %igen wässrigen Lösung unter Verwendung von Magnetit-Kathoden und Kohle-Anoden bei einer Spannung von im Mittel 3,25 V und einer Stromdichte von 500 bis 600 A/m² bei 65°C

- 45 bis zur Enthalogenieerung der Di- und Tri-Chloressigsäuren bis zur Monohalogenstufe. Die Ausbeute an Monochloressigsäure wird als nahezu quantitativ angegeben.

In Beispiel 4 wird die Elektrolyse noch bis zur vollständigen Enthalogenieerung - d.h. bis zur halogenfreien Essigsäure - weitergeführt.

- Die für diesen Prozeß wesentliche Enthalogenieerung ist eine an der Kathode stattfindende Reduktionsreaktion. Etwa für die teilweise Enthalogenieerung der Dichloressigsäure bis zur Stufe der Monochloressigsäure kann folgende Reaktionsgleichung angegeben werden:



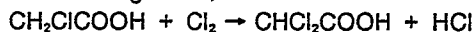
Die Reaktion der aggressiven Halogenessigsäuren an der Kathode wirkt auf das Kathodenmaterial in erheblichem Maß korrodierend, wie auch durch eigene Elektrolyseversuche unter Verwendung von Magnetit- und von Blei-Kathoden gezeigt werden konnte. An Kohle-Kathoden ist die Korrosion kaum

gravierend. Nachteilig für sämtliche hier genannten Kathodenmaterialien ist jedoch, daß bei einer Erhöhung der Stromdichte in zunehmenden Maß Wasserstoffentwicklung an der Kathode erfolgt, und die Elektroden im Dauerversuch über 600 h mit einem Belag bedeckt werden, der die Reinigung der Kathode erforderlich macht, was natürlich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich beeinträchtigt.

- 5 An der Anode findet zumindest teilweise die Entladung der an der Kathode gebildeten Halogenionen statt; im Falle von Chlorionen also:



- In den ungeteilten Zellen gemäß der vorerwähnten DE-B kann das anodisch gebildete Halogen mit dem an der Kathode enthalogenierten Produkt leicht in Kontakt kommen und wieder zum Ausgangsprodukt
10 "zurückreagieren"; z.B.



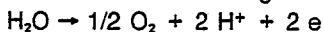
- Diese "Rückreaktion" kann durch die Durchführung der Elektrolyse in geteilten Elektrolysezellen verhindert werden. Die zum Zeitpunkt der Anmeldung der vorerwähnten DE-B (im Jahr 1942) bekannten Diaphragmen-Materialien (für die Teilung der Zellen in Kathoden- und Anodenraum) hielten je doch der Einwirkung der
15 aggressiven Halogenessigsäuren und des mindestens ebenso aggressiven Halogens insbesondere in der Wärme nicht lange Stand. Deswegen werden in der genannten DE-B auch geteilte Elektrolysezellen als ungeeignet für die elektrolytische Enthalogenisierung von Halogenessigsäuren beurteilt.

- Mit der Entwicklung der chemisch und thermisch außerordentlich stabilen Membranmaterialien aus perfluorierten Polymeren in neuerer Zeit ist jedoch auch die Durchführung der Elektrolyse mit aggressiven
20 Reagentien in geteilten Zellen möglich geworden.

Ein Verfahren zur elektrochemischen Enthalogenisierung von Dichloressigsäure bis zur Stufe der Monochloressigsäure in geteilten Elektrolysezellen ist in der JP-A-54 (1979)-76521 beschrieben; als Membranmaterialien werden hier speziell Kationenaustauschermembranen aus perfluorierten Polymeren mit noch COOH- oder SO₃H-Gruppen am Polymerengerüst verwendet.

- 25 Bei diesem Verfahren dienen Blei oder Bleilegierungen als Kathoden-Werkstoffe; der Katholyt ist eine wässrige Lösung von Dichloressigsäure + HCl und/oder H₂SO₄ mit einer Leitfähigkeit über 0,01 Ohm⁻¹ • cm⁻¹.

- Als Anodenmaterialien sind Graphit, Blei, Bleilegierungen sowie Titan mit einem Überzug von Oxiden der Platinmetalle genannt; als Anolyt dient eine wässrige Mineralsäurelösung, wobei Sauerstoffsäuren als
30 Mineralsäuren bevorzugt sind, weil hier keine Chlor-, sondern nur Sauerstoffentwicklung erfolgt:



- Für das Membranmaterial wird die erforderliche Ionenaustauschkapazität in Gramm Trockengewicht des Austauscher harzes angegeben, die nötig sind, um 1 Grammäquivalent Base zu neutralisieren. Für Membranmaterial mit Carboxylgruppen soll die Austauschkapazität zu 500 bis 1500, vorzugsweise 500 bis
35 1000,

für Membranmaterial mit SO₃H-Gruppen 500 bis 1800, vorzugsweise 1000 bis 1500, betragen.

- Die Stromdichten bewegen sich in ähnlichen Größenordnungen wie diejenigen des Verfahrens der vorher erwähnten DE-B 848 807. Bei einer Konzentration der Dichloressigsäure unter 25 % soll die Stromdichte unter 10 A/dm² = 1000 A/m²,

- 40 bei einer Dichloressigsäurekonzentration unter 15 % unterhalb 800 A/m² und

bei einer Dichloressigsäurekonzentration unter 10 % unterhalb 400 A/m² liegen.

- Selbst die hier als Kathoden bevorzugten reinen Bleikathoden unterliegen noch einer erheblichen Korrosion. Bei der Elektrolyse mit einer Kathode aus 99,99 %igem Blei und einer Elektrodenfläche von 1 dm² sowie einer Stromdichte von 4 A/dm² = 400 A/m² soll in 4 Stunden ein Gewichtsverlust der Kathode
45 von 59,6 mg eingetreten sein.

Für verschiedene Bleilegierungen wird unter den gleichen Bedingungen folgender Gewichtsverlust angegeben:

Pb + 4 % Sn: 62,3 mg

Pb + 6 % Sn: 64 mg

- 50 Pb + 1,8 % Ag: 112,4 mg

Nach den Beispielen liegen die Stromausbeuten durchweg um 95 % und darüber.

- Obwohl die bekannten elektrochemischen Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Enthalogenisierung von Chlor- und Bromessigsäuren verschiedene Vorteile besitzen, sind sie doch insbesondere hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit der Kathodenmaterialien und der relativ niedrigen Stromdichten noch verbesserungsbedürftig; es bestand daher die Aufgabe, die bekannten Verfahren noch vor allem bezüglich der
55 Kathodenmaterialien und der Stromdichten zu verbessern und die Verfahren damit noch wirtschaftlicher zu machen.

Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß man als Ausgangs-Elektrolyselösungen solche wässrigen Lösungen der Chlor- bzw. Bromessigsäuren verwendet, die noch ein oder mehrere Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) gelöst enthalten.

- 5 Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Enthalogenie von Chlor- und von Bromessigsäuren durch Elektrolyse wässriger Lösungen dieser Säuren unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden und von Anoden ebenfalls aus Kohlenstoff oder aus anderen üblichen Elektrodenmaterialien in ungeteilten oder in geteilten (Elektrolyse-) Zellen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die wässrigen Elektrolyselösungen in den ungeteilten Zellen sowie im Kathodenraum der geteilten Zellen noch ein oder mehrere
10 Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) gelöst enthalten.

Als Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) kommen hauptsächlich die löslichen Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr und/oder Ni, vorzugsweise nur die löslichen Cu- und Pb-Salze, in Frage. Die gängigsten
15 Anionen dieser Salze sind hauptsächlich Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ und CH₃OCO⁻. Diese Anionen können aber nicht in gleicher Weise mit allen vorerwähnten Metallen kombiniert werden, weil hier in einigen Fällen - schwer lösliche Salze resultieren (wie z.B. AgCl und AgBr; hier kommt als lösliches Salz in erster Linie AgNO₃ in Frage).

Die Salze können der Elektrolyselösung direkt zugesetzt oder auch z.B. durch Zugabe von Oxiden, Carbonaten etc. - in einigen Fällen auch der Metalle selbst (sofern löslich) - in der Lösung erzeugt werden.

Die Salzkonzentration im Elektrolyten der ungeteilten Zelle sowie im Katholyten der geteilten Zelle wird zweckmäßig auf etwa 0,1 bis 5000 ppm, vorzugsweise auf etwa 10 bis 1000 ppm, eingestellt.

Durch diese Abänderung der bekannten Verfahren ist eine außerordentliche Korrosionsbeständigkeit der Elektroden, verbunden mit der Möglichkeit des Arbeitens bei um den Faktor etwa 10 höheren Stromdichten
25 (bis etwa 8000 A/m²) gewährleistet, ohne daß sich auch bei längerem Dauerbetrieb Beläge auf den Elektroden bilden; das Verfahren ist daher außerordentlich wirtschaftlich und fortschrittlich.

Es war nach dem Stand der Technik in keiner Weise zu erwarten, daß durch die Kombination von Kohlekathoden und der Gegenwart bestimmter Metallsalze in der Elektrolyt- bzw. Katholyt-Lösung eine derartige Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens - insbesondere durch die Möglichkeit des
30 Arbeitens mit höheren Stromdichten ohne die Bildung von Belägen auf den Elektroden - erzielt wird.

Als Ausgangsverbindungen für das Verfahren werden vorzugsweise Trichlor- und Dichloressigsäure sowie Tribrom- und Dibromessigsäure, insbesondere nur Trichlor- und/oder Dichloressigsäure verwendet; die Elektrolyse wird hier vorzugsweise nur bis zur Monohalogenstufe (Monochlor- bzw. Monobromessigsäure) geführt.

35 Die Fortführung der Elektrolyse bis zur (völlig enthalogениerten) Essigsäure ist natürlich möglich, aber nicht bevorzugt.

Als Elektrolyt (in der ungeteilten Zelle) bzw. Katholyt (in der geteilten Zelle) können im Prinzip wässrige Lösungen der Ausgangs-Halogenessigsäuren aller möglichen Konzentrationen (ca. 1 bis 95 %) verwendet werden. Die Lösungen können auch noch Mineralsäuren (z.B. HCl, H₂SO₄ etc.) und müssen den erfindungs-
40 gemäßen Gehalt an bestimmten Metallsalzen enthalten.

Der Anolyt (in der geteilten Zelle) ist bevorzugt eine wässrige Mineralsäure, insbesondere wässrige Salzsäure und Schwefelsäure.

Als Kohlenstoffkathoden kommen im Prinzip alle möglichen Kohle-Elektrodenmaterialien in Frage wie z.B. Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe und auch glasartiger Kohlenstoff.

45 Während der Elektrolyse scheidet sich auf der Kathode das dem erfindungsgemäß zugesetzten Metallsalz zugrundeliegende Metall ab, was zu einer Veränderung der Eigenschaften der Kathode führt. Dadurch kann die kathodische Stromdichte auf Werte bis zu etwa 8000 A/m², vorzugsweise bis zu etwa 6000 A/m², erhöht werden, ohne daß als Nebenreaktionen zu starke Wasserstoffentwicklung und ein Fortgang der Enthalogenieungsreaktion über die gewünschte Stufe hinaus auftreten. Das auf der Kathode
50 abgeschiedene Metall wird von der die Kathode umgebenden sauren Lösung immer wieder teilweise aufgelöst und dann wieder abgeschieden usw. Eine störende Belagbildung auf der Kathode findet nicht statt.

Als Anodenmaterial kann das gleiche Material wie für die Kathode verwendet werden. Darüberhinaus ist auch der Einsatz anderer üblicher Elektrodenmaterialien, die jedoch unter den Elektrolysebedingungen inert
55 sein müssen, möglich. Ein bevorzugtes derartiges anderes übliches Elektrodenmaterial ist Titan, beschichtet mit TiO₂ und dotiert mit einem Edelmetalloxid wie z.B. Platinoxid.

Bevorzugte Anolyt-Flüssigkeiten sind wässrige Mineralsäuren wie z.B. wässrige Salzsäure oder wässrige Schwefelsäure. Hierbei ist der Einsatz der wässrigen Salzsäure dann vorzuziehen, wenn man in geteilten Zellen arbeitet und für das anodisch gebildete Chlor anderweitige Verwendungsmöglichkeiten existieren; andernfalls ist der Einsatz der wässrigen Schwefelsäure günstiger.

- 5 Von den beiden Möglichkeiten der Elektrolysezellen, in denen das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann - ungeteilte und geteilte Zellen - ist die Durchführung in den geteilten Zellen bevorzugt. Zur Teilung der Zellen in Anoden- und Kathodenraum kommen hier die gleichen Ionenaustauschermembranen in Frage wie sie auch in der vorerwähnten JP-A-54 (1979)-76521 beschrieben sind; d.s. also solche aus perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen, vorzugsweise auch
10 mit den in der JP-A angegebenen Ionenaustauschkapazitäten. Auch die Verwendung von im Elektrolyten stabilen Diaphragmen aus anderen perfluorierten Polymeren oder anorganischen Werkstoffen ist im Prinzip möglich.

Die Elektrolysetemperatur soll unter 100°C liegen; vorzugsweise liegt sie zwischen etwa 5 und 95°C, insbesondere zwischen etwa 40 und 80°C.

- 15 Es ist möglich, die Elektrolyse sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchzuführen. Besonders zweckmäßig ist eine Arbeitsweise in geteilten Elektrolysezellen mit diskontinuierlicher Ausführung der Kathodenreaktion und kontinuierlichem Betrieb der Anodenreaktion. Wenn der Anolyt HCl enthält, wird durch die anodische Chlorentwicklung ständig Cl^- verbraucht, was durch laufende Ergänzung von gasförmigem HCl oder von wässriger Salzsäure auszugleichen ist.

- 20 Die Aufarbeitung des Elektrolyseproduktes erfolgt auf bekannte Weise, z.B. durch Destillation. Die Metallsalze bleiben hier im Rückstand und können wieder in den Prozeß zurückgeführt werden.

- Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Nach den (Erfindungs-)Beispielen A folgen noch einige Vergleichsbeispiele B, aus denen hervorgeht, daß an Magnetkathoden (anstelle von Kohlenstoffkathoden) auch in Gegenwart etwa eines Bleisalzes in der Elektrolytlösung, nicht unerhebliche
25 Korrosion und bei höheren Stromdichten auch beträchtliche Wasserstoffentwicklung erfolgt. Ein weiteres Vergleichsbeispiel mit einer Kohlenstoffkathode, aber ohne den erfindungsgemäßen Zusatz eines Metallsalzes zur Elektrolytlösung, zeigt, daß hier bereits bei nicht zu hohen Stromdichten in erheblichem Ausmaß Wasserstoff gebildet wird; setzt man der Elektrolytlösung dagegen noch etwa ein Bleisalz zu, so unterbleibt die Wasserstoffentwicklung und die Stromdichte kann erhöht werden.

- 30 Die in sämtlichen (Erfindungs- und Vergleichs-) Beispielen verwendete Elektrolysezelle war eine geteilte (Platten- und Rahmen-) Umlaufzellen.

A) Erfindungsbeispiele

35

Beispiele 1 bis 8

Elektrolysebedingungen

40

Umlaufzelle mit 0,02 m² Elektrodenfläche, Elektrodenabstand 4 mm

Elektroden: Elektrodengraphit EH (der Firma Sigr, Meitingen)

Kationenautauschermembran: ^(R)Nafion 315 (der Firma DuPont); es handelt sich um eine 2-Schichtenmembran aus Copolymerisaten aus Perfluorsulfonylethoxyvinylether + Tetrafluorethylen. Auf der Kathodenseite befindet sich eine Schicht mit dem Äquivalentgewicht 1300, auf der Anodenseite eine solche mit dem
45 Äquivalentgewicht 1100.

Abstandhalter: Polyethylenetze

Durchfluß : 500 l/h

Temp. : 25 - 40°C

Stromdichte : 4000 A/m²

50

Klemmenspannung: 8 - 4,8 V

Anolyt : konz. HCl, kontinuierlich ergänzt durch gasförmige HCl

Die Zusammensetzung des Katholyten und das Elektrolyseergebnis sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

55

	1	2	3	4	5	6	7	8
Metallverbindung im Katholyten	CdCl ₂	ZnCl ₂	CuSO ₄	SnCl ₂	NH(NO ₃) ₂	CrO ₃ 2)	Bi(NO ₃) ₃	Pb(OAc) ₂ 1)
Konzentration [ppm]	532	880	225	860	163	309	506	20
Ausgangs- Elektrolyse- lösung	Dichloressigsäure [kg]	0,4	0,27	0,303	0,397	0,3	0,65	0,300
	Monochloressig- säure [kg]	-	-	0,475	0,621	-	-	-
	Essigsäure [kg]	-	-	0,088	0,116	-	-	-
	Wasser [kg]	2	2	2	1,8	2	1,8	2
	HCl-konz. [kg]	-	-	-	0,2	-	0,2	-
	Stromverbrauch [Ah]	145	189	135	201	141	265	132
Elektrolyse- ergebnis	Dichloressigsäure [kg]	0,1	0,055	-	-	-	0,085	-
	Monochloressig- säure [kg]	0,221	0,145	0,654	0,791	0,213	0,417	0,173
	Essigsäure [kg]	-	0,008	0,088	0,116	-	-	-
	Stromausbeute [%]	64	43	87	71,4	80,2	86	74

1) Stromdichte: 5400 A/m², Klemmenspannung 5,9-5 V

2) wird im Katholyten in Salz umgewandelt

Beispiel 9

Elektrolysebedingungen

- 5 Umlaufzelle mit 0,25 m² Elektrodenfläche, Elektrodenabstand 4 mm
 Elektroden: Elektrodengraphit EH (der Firma Sigrì, Meitingen)
 Kationenaustauschermembran: ^(R)Nafion 324 (der Firma DuPont) es handelt sich um eine 2-Schichtenmembran der gleichen Zusammensetzung wie Nafion 315, lediglich mit etwas dünneren Schichten.
 Abstandhalter: Polyethylenetze
- 10 Durchfluß: 1,6 m³/h
 Temp.: 25-60°C
 Stromdichte: 4000 A/m²
 Klemmenspannung: 6-4,5 V
 Anolyt: konz. HCl, kontinuierlich ergänzt durch gasförmige HCl
- 15 Ausgangskatholyt:
 9,03 kg Dichloressigsäure
 14,29 kg Monochloressigsäure
 3,18 kg Essigsäure
 13,20 kg Wasser
- 20 4 g CuSO₄•6H₂O ($\approx$ 25 ppm Cu²⁺)
 Elektrolyseergebnis:
 20,79 kg Monochloressigsäure
 0,15 kg Dichloressigsäure
 3,18 kg Essigsäure
- 25 17,2 kg Wasser
 2,52 kg HCl
 Stromverbrauch: 5361 Ah
 Stromausbeute: 68,2%

30

B) Vergleichsbeispiel 1

Elektrolysebedingungen:

- 35 Umlaufzelle mit 0,02m² Elektrodenfläche, Elektrodenabstand 6 mm
 Anode: Elektrodengraphit EH (der Firma Sigrì, Meitingen)
 Kathode: mit Magnetit vollständig und dicht beschichteter Edelstahl
 Kationenaustauschermembran: ^(R)Nafion 324 (der Firma DuPont)
 Abstandhalter: Polyethylenetze
- 40 Durchfluß: 500 l/h
 Temp.: 39°C
 Anolyt: konz. HCl, kontinuierlich ergänzt durch gasförmige HCl
 Es wurde ein Katholyt mit der Zusammensetzung
- 45 1,15 kg Monochloressigsäure
 1,28 kg Dichloressigsäure
 0,24 kg Essigsäure
 1,43 kg Wasser
- bei einer Stromdichte von 2000 A/m² elektrolysiert. Die Klemmenspannung betrug 3,2 V. Der Anteil des Stroms, der für die Entwicklung von Wasserstoff verbraucht wurde, lag bei 14,3%.
- 50 Nach der Zugabe von 0,75 g Pb(OAc)₂•2 H₂O (100 ppm Pb²⁺) ging die Wasserstoffentwicklung kurzzeitig zurück, stieg dann aber wieder an.
 Nach 270 Ah wurden 28% des Stroms für Wasserstoffentwicklung verbraucht, nach 350 Ah lag der Wert bei 45% und stieg dann weiter auf ca. 80%.
 Nach einem Ladungsverbrauch von 752 Ah erhielt man einen Elektrolyten mit der Zusammensetzung:
- 55 1,77 kg Monochloressigsäure
 0,42 kg Dichloressigsäure
 0,27 kg Essigsäure
 1,93 kg Wasser

0,24 kg HCl

0,0105 kg Eisen als $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (aus dem Magnetit)

$0,4 \cdot 10^{-3}$ kg Blei als Pb^{2+}

- Die Stromausbeute für diese geringfügige Abreicherung der Dichloressigsäure betrug nur 44%. An der Magnetitschicht der Kathode wurden schwere Korrosionsschäden festgestellt. Die Korrosionsrate betrug 14 mgFe/Ah.

Vergleichsbeispiel 2

10

Unter den in den Erfindungsbeispielen (A) 1 - 8 beschriebenen Bedingungen, aber ohne den Zusatz eines Metallsalzes, wurde ein Katholyt mit der Zusammensetzung

5,72 kg Monochloressigsäure

1,98 kg Dichloressigsäure

15 2 kg Essigsäure

4,4 kg $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$

bei einer Stromdichte von 1250 A/m² elektrolysiert. Die Klemmenspannung betrug 3,9 V. Nach einem Stromverbrauch von 1104 Ah stieg der Anteil des Stroms, der für die Entwicklung von Wasserstoff verbraucht wurde auf 49 %.

20

Nach Zugabe von 10 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($\approx$ 400 ppm Pb^{2+}) zum Katholyten fand keine Wasserstoffentwicklung mehr statt. Die Stromdichte konnte auf 4000 A/m² erhöht werden (Klemmenspannung 4,1 V; Temperatur 52°C). Die Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung setzte bei einer Dichloressigsäure-Konzentration von 3 % wieder ein. Die Stromausbeute für die Reduzierung des Dichloressigsäure-Anteils auf 0,15 kg betrug 97,2 %.

25

Ansprüche

1. Verfahren zur Enthalgogenierung von Chlor- und von Brom-Essigsäuren durch Elektrolyse wässriger Lösungen dieser Säuren unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden und von Anoden ebenfalls aus Kohlenstoff oder aus anderen üblichen Elektrodenmaterialien in ungeteilten oder in geteilten (Elektrolyse-)Zellen,

dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Elektrolyselösungen in den ungeteilten Zellen sowie im Kathodenraum der geteilten Zellen noch ein oder mehrere Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) gelöst enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) die löslichen Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr und/oder Ni, vorzugsweise nur die löslichen Cu- und Pb-Salze, verwendet.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m²) in der Elektrolyselösung ca. 0,1 bis 5000 ppm, vorzugsweise ca. 10 bis 1000 ppm, beträgt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chlor- und Brom-Essigsäuren Trichlor- und Dichloressigsäure sowie Tribrom- und Dibromessigsäure, vorzugsweise Tri- und/oder Dichloressigsäure, verwendet, und daß man die Elektrolyse nur bis zur Monohalogenstufe führt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in geteilten Elektrolysezellen durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Membranmaterial in den geteilten Elektrolysezellen Kationenaustauschermembranen aus perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäure-Gruppen verwendet.

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	DE-C- 848 807 (LECH-CHEMIE GERSTHOFEN) * Seite 2, Zeilen 94 - 118 *	1	C 25 B 3/04
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, 1983, Seite 492, Zusammenfassung Nr. 24482h, Columbus, Ohio, US; G. HORANYI: "Electrocatalytic reduction of some halogenated derivatives of methane and acetic acid at a platinized platinum electrode in acid medium", & J. ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL ELECTROCHEM. 1982, 140(2), 329-46 * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 B 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 18-06-1987	Prüfer GROSEILLER PH. A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O nichtschriftliche Offenbarung			
P Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			