

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 356 806
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89115034.4

51 Int. Cl.⁵: **C25B 1/22**

22 Anmeldetag: 15.08.89

30 Priorität: 27.08.88 DE 3829125

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Klotz, Helmut, Dr.**
Pappelweg 1

D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

Erfinder: **Pinter, Hans Dieter**

Eisenacher Strasse 14

D-5024 Pulheim 2(DE)

Erfinder: **Weber, Rainer, Dr.**

Heymannstrasse 36

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Block, Hans-Dieter, Dr.**

Biesenbach 49

D-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: **Lönhoff, Norbert, Dr.**

Paul-Klee-Strasse 60

D-5090 Leverkusen 1(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Chromsäure:

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chromsäure durch Elektrolyse von Dichromat- und/oder Monochromat-Lösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind.

EP 0 356 806 A2

Verfahren zur Herstellung von Chromsäure

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chromsäure durch Elektrolyse von Dichromat- und/oder Monochromat-Lösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind.

Gemäß der CA-A-739 447 erfolgt die elektrolytische Herstellung von Chromsäure (CrO_3) in einer Elektrolysezelle, deren Elektrodenräume durch eine Kationenaustauschermembran getrennt sind. In den Anodenraum wird eine Lösung von Alkalidichromat - in der Regel Natriumdichromat -, Alkalimonochromat oder eine Mischung von Alkalidichromat mit Alkalimonochromat eingeleitet und in eine Chromsäure-haltige Lösung umgewandelt, indem Alkaliionen selektiv durch die Membran in den Kathodenraum überführt werden. Durch Variation der dem Anodenraum der Zelle zugeführten Alkalidichromatmenge und durch Variation der Stromstärke lassen sich verschiedene Chromsäure- und Alkaliionenkonzentrationen in der den Anodenraum verlassenden Lösung einstellen. Üblicherweise wird die Elektrolyse so betrieben, daß sich im kontinuierlichen Betrieb konstante Verhältnisse von Chromsäure zu Alkaliionen einstellen.

Zur Erzeugung von Chromsäurekristallen werden die in dem Anodenraum der Zelle gebildeten Lösungen eingeeengt, wobei die Kristallisation beispielsweise bei 60 bis 100 °C erfolgen kann. Die auskristallisierte Chromsäure wird abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens kommt es zur Bildung von Einlagerungen von Verbindungen mehrwertiger Ionen, insbesondere von Erdalkaliverbindungen, die die Funktionsfähigkeit der Membran bereits nach kurzer Zeit verschlechtert, bis hin zum völligen Ausfall der Membran. Ursache dieser Einlagerungen sind geringe Gehalte an mehrwertigen Kationen, insbesondere Calcium- und Strontiumionen, in den als Elektrolyt verwendeten Alkalidichromatlösungen, wie sie in technischen Verfahren, beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 7, 1986, S. 67-97, erhältlich sind.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Chromsäure durch Elektrolyse bereitzustellen, das die beschriebenen Nachteile nicht aufweist.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die genannten Nachteile nicht auftreten, wenn der Chromsäuregehalt der Lösung im Anodenraum der Zelle gegenüber einem kontinuierlichen Betriebszustand periodisch erhöht wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chromsäure durch Elektrolyse von Dichromat- und/oder Monochromatlösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembran getrennt sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß der Chromsäuregehalt der Lösung im Anodenraum gegenüber einem kontinuierlichen Betriebszustand periodisch erhöht wird.

Diese Erhöhung wird vorzugsweise durch Erniedrigung des Durchsatzes der Dichromat- und/oder Monochromatlösung durch den Anodenraum der Zelle vorgenommen. Es ist aber auch möglich, die periodische Erhöhung des Chromsäuregehalts durch Erhöhung der Stromstärke und/oder durch externe Zufuhr von Chromsäure oder Chromsäurelösung zu realisieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so betrieben, daß die periodische Erhöhung der Chromsäurekonzentration nach einer Elektrolysezeit von 1 bis 100 Tagen durchgeführt wird. Die Wahl des Zeitpunktes dieser Maßnahme ist abhängig vom Gehalt an mehrwertigen Kationen in der Dichromat- und/oder Monochromatlösung. Bei sehr geringen Gehalten dieser Kationen kann die Maßnahme auch nach mehr als 100 Tagen erfolgen. Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Einlagerungen vermieden bzw. gebildete Einlagerungen werden aufgelöst, wodurch die Lebensdauer der Membran erheblich verlängert wird, was einen kontinuierlichen und dauerhaften Betrieb der Elektrolyse gewährleistet.

Die in den Beispielen verwendeten Elektrolysezellen bestanden aus Anodenräumen aus Rein-Titan und Kathodenräumen aus Edelstahl. Als Membranen wurden Kationenaustauschermembranen der Firma Du Pont mit der Bezeichnung Nafion® 324 verwendet. Die Kathoden bestanden aus Edelstahl und die Anoden aus Titanstreckmetall mit einer elektrokatalytisch aktiven Schicht aus Tantalexid und Iridiumoxid. Solche Anoden sind beispielsweise in der US-A 3 878 083 beschrieben.

Der Abstand der Elektroden zur Membran betrug in allen Fällen 1,5 mm. In die Anodenräume wurden Natriumdichromatlösungen mit einem Gehalt von 800 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und mit den in den einzelnen Beispielen aufgeführten Gehalten an Verunreinigungen eingeleitet.

Den Kathodenräumen wurde Wasser mit einer solchen Geschwindigkeit zugeführt, so daß 20 %ige Natronlauge die Zellen verließ. Die Elektrolysetemperatur war in allen Fällen 80 °C und die Stromdichte betrug 3 kA/m² der der Membran zugewandten projizierten Fläche von Anode und Kathode, wobei diese Fläche 11,4 cm * 6,7 cm betrug.

Beispiel 1 (Vergleich)

Die bei diesem Versuch verwendeten Natriumdichromatlösungen wiesen folgende Gehalte an Erdalkalitionen auf:

Calcium:	196 bis 197 ppm
Strontium:	kleiner 0,5 ppm
Magnesium:	kleiner 0,5 bis 1,1 ppm

Diese Lösungen wurden in der beschriebenen Elektrolysezelle elektrolytisch in chromsäurehaltige Lösungen umgewandelt. Die Geschwindigkeit des Einleitens der Natriumdichromatlösungen wurde so gewählt, daß sich in dem die Zelle verlassenden Anolyten ein molares Verhältnis von Natriumionen zu Chrom(VI) von ca. 0,8 einstellte. Während des Versuchs stieg die Zellspannung von anfänglich 4,7 V rasch auf 6,2 V an und erreichte nach 18 Tagen 7,0 V. Die durchschnittliche Stromausbeute lag während dieser Zeit bei ca. 68 %. Am 25. Tag fiel die Zellspannung auf 3,8 V und die Stromausbeute auf ca. 46 % ab, was anzeigte, daß die Funktionsfähigkeit der Membran erheblich verschlechtert war. Nach Beendigung des Versuchs nach 29 Tagen war die Membran vollständig mit weißen Einlagerungen durchsetzt, die im wesentlichen aus Calciumhydroxid bestanden. Darüberhinaus wies die Membran an mehreren Stellen ca. 3 bis 5 mm große Blasen auf, von denen einige aufgeplatzt waren. Die Membran war demnach zerstört.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Bei diesem Versuch wurden Natriumdichromatlösungen mit folgenden Gehalten an Erdalkalitionen eingesetzt:

Calcium:	196 bis 201 ppm
Strontium:	kleiner 0,5 ppm
Magnesium:	kleiner 0,5 ppm

Diese Lösungen wurden in der beschriebenen Elektrolysezelle in chromsäurehaltige Lösungen umgewandelt, wobei die Geschwindigkeit des Einleitens der Natriumdichromatlösungen so gewählt wurden, daß sich abwechselnd in den Anolyten molare Verhältnisse von Natriumionen zu Chrom (VI) von 0,8 und 0,4 einstellten. Die Elektrolysezellen wurden dabei so betrieben, daß sich jeweils 4 Tage molare Verhältnisse von Natriumionen zu Chrom (VI) von 0,8 und jeweils 3 Tage von 0,4 im Anolyten einstellten.

Im Lauf des Versuchs stieg die Zellspannung von anfänglich 4,2 V innerhalb von 52 Tagen auf 5,2 V an. Die durchschnittliche Stromausbeute lag während dieser Zeit bei 40 %. Am 54. Tag fiel die Spannung auf 3,9 V und die durchschnittliche Stromausbeute auf 30 % ab, was wie im Beispiel 1 erläutert eine Störung der Funktionsfähigkeit der Membran anzeigte.

Nach Beendigung des Versuchs nach 64 Tagen wies die Membran wie die Membran des Beispiels 1 Blasen auf und war mit weißen Einlagerungen durchsetzt. Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde jedoch bei den gewählten Bedingungen mit hohen Calciumgehalten im Elektrolyten die Lebensdauer der Membran erheblich verlängert.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chromsäure durch Elektrolyse von Dichromat- und/oder Monochromatlösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Chromsäuregehalt der Lösung im Anodenraum gegenüber einem kontinuierlichen Betriebszustand periodisch erhöht wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die periodische Erhöhung des Chromsäuregehaltes durch Erniedrigung des Durchsatzes der Dichromat- und/oder Monochromatlösung durch den Anodenraum vorgenommen wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die periodische Erhöhung des Chromsäuregehaltes durch Erhöhung der Stromstärke und/oder durch externe Zufuhr von Chromsäure oder Chromsäurelösung realisiert wird.

5 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die periodische Erhöhung nach einer Elektrolysezeit von 1 bis 100 Tagen durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55