

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 639 659 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94111822.6**

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 1/28**

(22) Anmeldetag: **29.07.94**

(30) Priorität: **07.08.93 DE 4326540**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.95 Patentblatt 95/08

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Meyer, Dr. Joachim**
Kalmitstrasse 4
67133 Maxdorf (DE)
Erfinder: **Habermann, Dr. Wolfgang**
Gonsenheimer Strasse 8
55122 Mainz (DE)
Erfinder: **Felske, Dr. Andreas**
Kornblumenstrasse 12
67459 Boehl (DE)
Erfinder: **Schmidt, Detlev**
Burgunderstrasse 10
67133 Maxdorf (DE)

(54) **Verfahren und Herstellung von Peroxodischwefelsäure und Peroxomonoschwefelsäure.**

(57) Verfahren zur Herstellung von Peroxoschwefelsäuren aus wäßrigen Schwefelsäuren in einer durch eine Kationenaustauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle durch Oxidation der wäßrigen Schwefelsäure an einer glatten Platinanode in Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbonsäureestern und/oder Thioalkanolen und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten, wobei man die Peroxoschwefelsäuren mit hohen Stromausbeuten erhält.

EP 0 639 659 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und Peroxomonoschwefelsäure aus wäßriger Schwefelsäure in einer durch eine Kationenaustauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle durch Oxidation von verdünnten und konzentrierten Schwefelsäuren an einer Platinanode in Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und organischen Stickstoff-Kohlenstoff-Schwefelgruppen-haltigen organischen Verbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten mit hohen Stromausbeuten.

Bei der Herstellung von Peroxodischwefelsäuren sind Schwefelsäuregehalte von ≥ 450 g/l erforderlich um Stromausbeuten von > 50 % zu erreichen, wodurch maximal 50 % der eingesetzten Schwefelsäure umgesetzt werden können. Die anodische Oxidation der Schwefelsäure zu Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure kann nur an glatten Platinelektroden und nicht an Metalloxidelektroden mit wirtschaftlichen Stromausbeuten durchgeführt werden. In verdünnten wäßrigen Schwefelsäuren ≤ 20 gew.% werden Peroxoschwefelsäuren je nach Temperatur auch an Platinanoden nur mit Stromausbeuten von ≤ 5 % erhalten, wobei überwiegend Peroxomonoschwefelsäure anfällt. In konzentrierten Schwefelsäuren wird Peroxodischwefelsäure gebildet. Bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen wird die Verseifung der Peroxodischwefelsäure zu Peroxomonoschwefelsäure begünstigt, wobei es durch anodische Zersetzung der Peroxomonoschwefelsäure zur Depolarisation der Platinmetallanode und damit zur Absenkung der Stromausbeute kommt. Außerdem werden bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen in größerem Umfang HSO_4^{2-} -Ionen an der Anodenoberfläche sorbiert, so daß die Stromdichte vermindert werden muß und Stromausbeuteverluste auftreten. Zur Vermeidung dieser Probleme wurde versucht durch Senkung der Temperatur auf $\leq 20^\circ\text{C}$, Verminderung der Verweilzeit, Optimierung der Schwefelsäurekonzentration auf 550 bis 590 g/l, durch Zusätze von Ammoniumsulfat und potentialerhöhenden Substanzen wie Halogeniden und Pseudohalogene die Zersetzung zu vermindern und die Stromausbeute zu erhöhen. Als Zusätze wurden Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Thioharnstoff, Cyanide und Rhodanide in Mengen von ~ 1500 ppm verwendet. Probleme ergeben sich mit allen bisherigen Zusätzen dadurch, daß bei hohen und niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen keine ausreichende Stromausbeuten erhalten werden und erhebliche Korrosionsprobleme bei Verwendung von Halogeniden an den Anoden auftreten. Die Verminderung der Temperatur auf $\leq + 20^\circ\text{C}$ erhöht die Energiekosten erheblich, während die Begrenzung in der Schwefelsäurekonzentration viele Anwendungsgebiete, insbesondere bei der Absorption von Gasen wie z.B. Schwefeldioxid / Schwefeltrioxidgemischen und Stickoxiden einschränkt oder ausschließt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Peroxodischwefelsäuren und Peroxomonoschwefelsäure aus hoch sowie aus niedrig konzentrierten Schwefelsäuren mit hohen Stromausbeuten und geringem Energieaufwand kostengünstig zu erzeugen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man wäßrige Schwefelsäuren im Anodenraum einer durch eine Kationenaustauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle mit einer glatten Platinanode, die eine hohe Sauerstoffüberspannung aufweist, elektrolysiert und die Elektrolyse der Schwefelsäuren in Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbonsäureestern und/oder Thioalkanolen und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten durchführt.

Als Anodenmaterialien mit hoher Sauerstoffüberspannung kommen vorzugsweise glattes Platin auf Trägermaterialien aus Titan, Niob oder Tantal oder Platin auf Trägern aus Legierungen dieser Metalle in Betracht. Besonders bevorzugt ist glattes Platinblech auf Tantal oder Niob-Tantal-Legierungen. Die Platinoberfläche kann durch Aufschmelzen thermisch geglättet werden.

Zur Bildung von Peroxoschwefelsäuren mit wirtschaftlichen Stromausbeuten bei niedrigen Schwefelsäuregehalten von < 20 % bei der Verwendung von verdünnten Prozeßschwefelsäuren und schwefelsäurehaltigen Abwässern sind Inhibitor-Kombinationen bestehend aus Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan mit den in Anspruch 1 beanspruchten erfindungsgemäßen Zusätzen unbedingt erforderlich.

Die Thiocyanate werden in Form ihrer Kalium- oder Ammoniumsalze verwendet, während die Rhodanwasserstoffsäure als wäßrige Lösung eingesetzt wird. Bevorzugt verwendet man Ammoniumthiocyanat oder Rhodanwasserstoffsäure.

Als Thioamide können Thiosemicarbazid, Thioformamid und Thioharnstoff verwendet werden.

Geeignete Thioaldehyde sind solche, die man aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff herstellt.

Als Thiocarbonsäuren, Thiocarbonsäureester, Thioalkanole, oder Thioketale sind bevorzugt aliphatische C_1 - bis C_4 -Verbindungen geeignet, während man als Dithioverbindungen Thiokohlensäure und/oder Dimercaptoalkanole verwendet.

Vorteilhafte organische Thioverbindungen sind die Abkömmlinge der Thiokohlensäure wie z. B. Thioharnstoff, Thiosemicarbazid Thiocarbohydrazid, Bis-thioharnstoff, Thiosemicarbazon, Dithizon und S-Alkyl-

isothiuroniumsalze, wobei sich Thiosemicarbazid als besonders geeignet erwiesen hat.

Neben diesen Verbindungen können Thioglykole, Thiomorpholin Thioether, Thiocysansäure, Thiocysansäureester, Thiocarbonsäureester und Rhodanin eingesetzt werden.

Als Stickstoff-haltige Heteroaromate sind, z. B. Pyridin und/oder Derivate des Pyridins und/oder kondensierte Ringsysteme des Pyridins und/oder Pyrimidin und/oder Pyrimidinderivate und/oder Pyridazin-
 5 derivate und/oder Pyrazin und/oder Pyrazinderivate und/oder Pyrazon und/oder Prazonderivate geeignet. Bevorzugt kommen die benzolkondensierten Ringsysteme des Pyridins, oder ihre Abkömmlinge, wie z.B. Chinolin, Isochinolin, 1,2 Dihydrochinolin, Chinolin-8-Sulfonsäure, Aminochinoline, 3-Chlorchinolin, Chinolin-säure und Hydrochinoline in Betracht.

10 Weiterhin sind chlorierte Derivate des Pyridins und/oder Chinolins und/oder Pyrimidins und/oder Pyridazins und/oder Pyrazins und/oder Pyrazons in Kombination mit Thiocyanaten und/oder Dirhodan und/oder anderen organischen Thioverbindungen verwendbar, wobei man der wäßrigen Schwefelsäure zusätzlich geringe Mengen an Chloriden zusetzen kann.

Zum Schutz der Anode und zur Verminderung der Korrosion des Platins verwendet man die chlorierten
 15 Derivate des Pyridins und/oder Pyrimidins und/oder Pyridazins und/oder Pyrazins und/oder Pyrazons in Kombination mit Hexamethylentetramin und Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan.

Das Hexamethylentetramin kann auch in Kombination mit allen anderen beanspruchten Inhibitorzusätzen verwendet werden, da es zu einer Verminderung der Platinverlusten führt.

20 Die Konzentration an Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan in der wäßrigen Schwefelsäure kann 0,5 bis 2000 ppm, vorzugsweise 50 bis 800 ppm betragen. Zur Stabilisierung der Stroausbeute kann sie während der Elektrolyse kontinuierlich Thiocyanate und/oder Dirhodan ergänzt werden.

Der Zusatz an Stickstoff-Kohlenstoff-Schwefelgruppen-haltigen organischen Verbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten sollte zwischen 10 und 2000 ppm vorzugsweise 50 bis 500 ppm liegen und während der Elektrolyse kontinuierlich ergänzt werden.

Der Schwefelsäuregehalt des Elektrolyten kann bei der Herstellung der Peroxodischwefelsäure 30 bis 85 gew.-%, vorzugsweise 40 bis 78 gew.-% und bei der Peroxomonoschwefelsäure 5 bis 30 gew.-% betragen. Besonders günstig sind Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 20 und 25 gew.-% bei der
 30 Herstellung von Peroxomonoschwefelsäure.

Geeignete Kathodenmaterialien sind Elektroden, die eine niedrige Wasserstoffüberspannung aufweisen. Es kommen mit Platinmetallen und/oder Platinmetallmischoxiden dotiertes oder beschichtetes Titan oder Nickel oder beschichtetes metallisches Silber und Graphit in Betracht. Bevorzugt eignet sich Graphit, das mit Platinmetallen oder Platinmetallmischoxiden dotiert ist. Die Wasserstoffüberspannung der Kathoden
 35 sollte weniger als 200 mV vorzugsweise 10 bis 80 mV betragen um Energiekosten zu sparen.

Zur Trennung des Anoden- und Kathodenraumes der Elektrolysezelle werden Kationenaustauschermembranen oder Diaphragmen verwendet. Als Kationenaustauschermembranen werden bevorzugt Polymere auf Basis von perfluorierten Olefinen oder Copolymere aus Tetrafluorethylen mit ungesättigten perfluorierten Ethern oder Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol verwendet, die als ladungstragende Gruppen
 40 Sulfonsäure- und Carboxylgruppen oder nur Sulfonsäuregruppen enthalten. Kationenaustauschermembranen, die nur Sulfonsäuregruppen enthalten, sind wesentlich beständiger gegenüber Einlagerungen und Verschmutzungen durch mehrwertige Kationen und daher bei Verwendung von Prozeßschwefelsäuren bevorzugt geeignet.

Zur Trennung des Anoden und Kathodenraumes können auch Diaphragmen verwendet werden. Geeignete Diaphragmen sind solche aus hydrophilierten perfluorierten und/oder perchlorierten Kunststoffen oder Sinterkeramik auf Basis von Aluminiumoxid, und/oder Zirkonoxid. Bevorzugt eignen sich Diaphragmen, die aus Polymeren auf der Basis von perfluorierten Olefinen bestehen und durch Sulfonierung hydrophiliert
 45 sind.

Die elektrochemische Synthese der Peroxodischwefelsäure und Peroxomonoschwefelsäure kann kontinuierlich oder im Batchbetrieb durchgeführt werden. Beim kontinuierlichen Betrieb werden die Elektrolysezellen als Kaskade in Reihe geschaltet.

Die elektrochemische Umsetzung der wäßrigen Schwefelsäuren führt man bevorzugt in der Weise durch, daß die Elektrolysezelle als kontinuierliche Kaskade betrieben wird, wobei die Schwefelsäure die Anodenräume über die gesamte Kaskade durchströmt. Zur Stabilisierung der Stromausbeute werden in
 55 verschiedenen Abschnitten der Kaskade kontinuierlich die beanspruchten Zusatzstoffe zudosiert. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn man dem Schwefelsäure-Peroxoschwefelsäuregemisch im letzten Fünftel der Kaskade keine Zusatzstoffe wie Thiocyanate, Rhodanwasserstoffsäure, Dirhodan, organische Stickstoff-Kohlenstoff-Schwefelverbindungen oder Heteroaromaten zusetzt. Bei dieser Betriebsweise erhält man reine

Peroxoschwefelsäure, die keine Verunreinigungen durch Inhibitoren enthalten. Auf der Kathodenseite verwendet man bevorzugt verdünnte Schwefelsäure als Zulauf zur Kaskade. Neben Schwefelsäure kann auch wäßrige Alkalisulfatlösung als Leitelektrolyt eingesetzt werden. Die Zulaufkonzentrationen zur Kaskade können 0,25 bis 50 gew.-% betragen.

Die Anoden und Kathoden, an denen sich Gase entwickeln, kann man in Form von Gasliftelektroden verwenden. Bei diesen Elektroden werden die Auftriebskräfte genutzt, die sich im Elektrolyten durch die Gasbeladung einstellende Dichteunterschiede gegenüber den gasfreien Elektrolyten einstellen. Die Auftriebskräfte werden durch konstruktive Gestaltung der Elektroden und Umlaufsysteme so gelenkt, daß eine gerichtete Elektrolytströmung mit minimalem Gasanteil im Elektrodenraum entsteht. Die Strömungsgeschwindigkeiten sollten $\geq 0,15$ m/s und ≤ 10 m/s, vorzugsweise 2 bis 5 m/s betragen. Besonders günstig ist dabei die Unterteilung der Elektrodenzwischenräume in vertikale, vom Elektrolyten durchströmte Kanäle. Auf diese Weise wird eine Minimierung des gasblasenbedingten Spannungsabfalls erreicht.

Die Elektrolyse der wäßrigen Schwefelsäurelösungen kann bei Stromdichten von 0,3 bis 25 kA/m² durchgeführt werden. Vorzugsweise arbeitet man bei Stromdichten von 1 bis 8 kA/m².

Die Temperatur bei der elektrochemische Synthese sollte -5 bis 45 °C, vorzugsweise 10 bis +30 °C betragen. Es ist aber auch möglich, insbesondere bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen die Elektrolyse mit den beanspruchten Zusatzstoffen bei höheren Temperaturen durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur elektrochemischen Umsetzung von verdünnten und konzentrierten wäßrigen Schwefelsäuren zu Peroxoschwefelsäuren. In Gegenwart von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbonsäureestern und/oder Thioalkanolen und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten erhält man in verdünnten sowie in hochkonzentrierten Schwefelsäuren hohe Stromausbeuten für die Peroxodischwefelsäure- und Peroxomonoschwefelsäure-Bildung. Die beanspruchte Kombination von Inhibitoren ermöglicht es, im Gegensatz zu den bisher verwendeten Inhibitoren, aus verdünnten und auch aus hoch konzentrierten Schwefelsäuren mit hohen Stromausbeuten und damit wirtschaftlich Peroxomonoschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure zu erzeugen.

Hierdurch ist es möglich, verdünnte Schwefelsäuren, die kostengünstig zu Peroxoschwefelsäuren umgesetzt werden können, bei der Abwasseraufbereitung zu verwenden. Außerdem ergeben sich durch die Verwendung von Peroxodischwefelsäure-haltigen konzentrierten Schwefelsäuren (von ≥ 70 gew.-%) bei der Abgaswäsche von Schwefeldioxid/Schwefeltrioxid-haltigen Gasen und Stickoxiden neue Anwendungsgebiete, da sie eine einfache Abtrennung der Gase und Reaktionsprodukte ermöglichen.

Beispiel 1

In einer zweigeteilten Elektrolysezelle, deren Anoden- und Kathodenraum durch eine Kationenaustauschermembran vom Typ Neosepta CMH/2 (Tokuyama Soda) getrennt ist, wird eine Anode aus Platinblech auf einem Tantalträger und eine Kathode aus mit Platin dotiertem Graphit eingebaut. Das Platinmetallanodenblech wurde durch oberflächliches anschmelzen thermisch geglättet.

Im Kathodenraum der Elektrolysezelle wird wäßrige 15 gew.-%ige, wäßrige Schwefelsäure eingesetzt, während im Anodenraum die folgenden Elektrolyte getestet werden:

1. 20 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure
2. 20 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure + 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure
3. 20 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure mit 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure und 100 ppm Thioharnstoff
4. 20 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure mit 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure + 100 ppm Thiosemicarbazid
5. 40 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure
6. 40 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure mit 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure
7. 40 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure mit 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure und 100 ppm Thiosemicarbazid
8. 60 gew.-%ige Schwefelsäure
9. 60 gew.-%ige Schwefelsäure mit 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure
10. 60 gew.-%ige Schwefelsäure + 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure + 100 ppm Thioharnstoff
11. 60 gew.-%ige Schwefelsäure mit 500 ppm Rhodanwasserstoffsäure und 100 ppm Thiosemicarbazid

Die Elektrolyse der Elektrolyte wird unter den folgenden Prozeßbedingungen durchgeführt:

- Temperatur	+ 28 bis 30 °C
- anodische Stromdichte	5 kA/m ²
- Stromangebot	30 Ah/l
- Strömungsgeschwindigkeit an der Anode	1,2 m/s

Nach der Elektrolyse wurden in den einzelnen Elektrolyte die aufgeführten Gehalte an $S_2O_8^{2-}$ und Stromausbeuten ermittelt:

Elektrolyt Nr.	$S_2O_8^{2-}$ -Gehalt g/l	Stromausbeute %
1	< 1	< 1
2	23	22
3	53	50
4	53	51
5	14	12
6	57	55
7	85	83
8	60	58
9	82	79
10	94	92
11	94	92

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß ohne Zusätze bei der Elektrolyse verdünnter, wäßriger Schwefelsäuren kaum Peroxoschwefelsäuren gebildet werden (Versuch 1), während in halbkonzentrierten und konzentrierten Schwefelsäuren Peroxodischwefelsäure mit Stromausbeuten von ≤ 20 % erhalten wird (Versuche 5 und 8). Die Zusätze von Rhodanwasserstoffsäure führen zu einer deutlichen Erhöhung der Stromausbeute in der 20, 40 und 60 gew.-%igen Schwefelsäure (Versuch 2, 6, 9). Der gleichzeitige Zusatz von Thioharnstoff oder Thiosemicarbazid ergibt Stromausbeuten von ≥ 50 % bei 20 gew.-%iger Schwefelsäure und ≥ 80 % bei über 40 gew.-%igen Schwefelsäure für die $S_2O_8^{2-}$ -Bildung (Versuche 3, 4, 7, 10 und 11).

Verwendet man an Stelle einer Platinanode Elektroden aus Zinndioxid, Bleidioxid und Mangandioxid erhält man ohne Zusätze zu der Schwefelsäure sowie mit den in den Versuchen 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10 und 11 aufgeführten Zusätzen Stromausbeuten für die $S_2O_8^{2-}$ -Bildung, die deutlich unter 1 % liegen.

Dieses Beispiel zeigt, daß Peroxoverbindungen nur an glatten Platinanoden und nicht an Metalloxydelektroden bei Abwesenheit und in Gegenwart von Kohlenstoff-Stickstoff-Schwefelgruppenhaltigen Verbindungen mit technisch interessanten Stromausbeuten gebildet werden.

Beispiel 2

In einer Elektrolysezelle wie in Beispiel 1 wird in den Anodenraum 78 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure eingesetzt, während als Leitelektrolyt im Kathodenraum wäßrige 35 gew.-%ige Schwefelsäure verwendet wird.

Die Elektrolyse wird bei einer Zellspannung von 4,1 V und einer Stromdichte von 5 kA/m² Anodenfläche durchgeführt. Im Anodenraum beträgt die Strömungsgeschwindigkeit 1,2 m/s. Die Temperatur wird zwischen + 20 und + 22 °C gehalten. Während der Elektrolyse werden der Schwefelsäure nach unterschiedlichen Stromangeboten Proben entnommen und die Stromausbeuten für die Peroxodischwefelsäurebildung und Ammoniakübertragung bestimmt.

In Abhängigkeit vom Stromangebot werden folgende Stromausbeuten für die Peroxodischwefelsäurebildung erhalten.

EP 0 639 659 A1

Stromangebot Ah/kg	H ₂ S ₂ O ₈ g/kg	Stromausbeute S ₂ O ₈ ²⁻ %
20	49,5	68
40	94,1	65
60	139,0	64
80	179,5	62

Setzt man der Schwefelsäure bei der Oxidation zusätzlich 135 ppm Ammoniumthiocyanat zu erhält man folgende Ergebnisse.

Stromangebot Ah/kg	H ₂ S ₂ O ₈ g/kg	Stromausbeute S ₂ O ₈ ²⁻ %
20	56,5	78
40	111,5	77
60	167,2	77
80	220,0	76

Elektrolysiert man die Schwefelsäure mit Zusatz an 135 ppm Kaliumthiocyanat und 100 ppm Thiosemicarbazid werden folgende Resultate erhalten,

Stromangebot Ah/kg	H ₂ S ₂ O ₈ g/kg	Stromausbeute S ₂ O ₈ ²⁻ %
20	67,3	93
40	133,2	92
60	199,8	92
80	263,5	91

Das Beispiel zeigt, daß der gleichzeitige Zusatz von Thiocyanat und Thiosemicarbazid zu einer wesentlichen Verbesserung der Stromausbeuten bei der elektrochemischen Oxidation führt. Senkt man die Temperatur auf + 15 bis + 17 °C ab erhöhen sich die Stromausbeuten für die Peroxodischwefelsäuregewinnung um 2 bis 3 %. Die mit den erfindungsgemäßen Zusätzen erzeugte Peroxodischwefelsäure eignet sich bevorzugt zur Absorption von Abgasen die neben Schwefeldioxid auch geringe Anteile an Schwefeltrioxid enthalten, da Schwefeldioxid schnell zu Schwefelsäure oxidiert wird, während gleichzeitig die Sorption von Schwefeltrioxid erfolgt. Die Oxidation und Absorption von Stickoxiden mit diesen Peroxodischwefelsäurehaltigen hochkonzentrierten Schwefelsäuren hat den Vorteil, daß direkt Salpetersäure entsteht, die durch Destillation abgetrennt werden kann.

Beispiel 3

In einer Elektrolysezelle wie in Beispiel 1 wird 20 gew.-%ige wäßrige Schwefelsäure im Anodenraum eingesetzt. Im Kathodenraum wird wäßrige 20 gew.-%ige Schwefelsäure als Leitelektrolyt verwendet. Die Elektrolyse wird bei einer Stromdichte von 5 kA/m² und einer Zellspannung von 4,08 V und einer Temperatur von + 22 bis + 25 °C durchgeführt. Bei der Elektrolyse fällt ein Gemisch aus Peroxomonoschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure an, das überwiegend Peroxomonoschwefelsäure enthält. Die Stromausbeute wird als Peroxomonoschwefelsäure berechnet.

Es werden folgende Resultate erhalten,

Stromangebot Ah/kg	H ₂ SO ₅ g/kg	Stromausbeute S ₂ O ₈ ²⁻ %
20	0,8	< 2
40	0,9	< 1
60	0,9	< 1
80	0,95	< 1

Elektrolysiert man die Schwefelsäure mit einem Zusatz von 700 ppm Ammoniumthiocyanat in der Elektrolysezelle so erhält man in Abhängigkeit vom Stromangebot folgende Ergebnisse,

Stromangebot Ah/kg	H ₂ SO ₅ g/kg	Stromausbeute S ₂ O ₅ ²⁻ %
20	13,2	31
40	25,5	30
60	38,3	30
80	49,3	29

Aus dem Beispiel wird deutlich, daß der Zusatz von Ammoniumthiocyanat die Stromausbeute deutlich erhöht.

Setzt man der Schwefelsäure zusätzlich 200 ppm Thiosemicarbazid zu, so ergeben sich folgende Veränderungen in den Stromausbeuten,

Stromangebot Ah/kg	H ₂ SO ₅ g/kg	Stromausbeute S ₂ O ₅ ²⁻ %
20	22,5	53
40	44,2	52
60	66,4	52
80	85,1	50

Hierbei zeigt sich, daß die Stromausbeute für die Peroxomonoschwefelsäurebildung fast verdoppelt wird.

Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit auf 4,3 m/s an der Anode, so ändern sich die Ergebnisse wie folgt,

Stromangebot Ah/kg	H ₂ SO ₅ g/kg	Stromausbeute S ₂ O ₅ ²⁻ %
20	27,6	65
40	54,4	64
60	81,7	64
80	107,2	63

Bei einer Absenkung der Temperatur auf + 15 bis + 16°C ergibt sich eine Steigerung der Stromausbeute von 5 bis 6 %. Die mit dem erfindungsgemäßen Zusätzen erzeugten sehr reaktiven Peroxoschwefelsäuren eignen sich bevorzugt zur Oxidation und Absorption von Stickoxiden, Schwefeldioxid um zum Abbau von pflanzenschutzmittelhaltigen Abwässern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure durch Elektrolyse der Schwefelsäure im Anodenraum einer durch eine Kationenaus-
tauschermembran zweigeteilten Elektrolysezelle mit einer glatten Platinanode, die eine hohe Sauerstoff-
überspannung aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Schwefelsäure in Gegenwart
von Thiocyanaten und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan und Thioamiden und/oder
Thioaldehyden und/oder Thiocarbonsäuren und/oder Thiocarbonsäureestern und/oder Thioalkanolen
und/oder Thioketalen und/oder Dithioverbindungen und/oder stickstoffhaltigen Heteroaromaten elektroly-
siert.
2. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anodenmaterial glattes
Platinblech auf Titan und/oder Niob und/oder Tantal verwendet wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Schwefel-
säure bei Temperaturen bis zu +45 °C elektrolysiert.
4. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 bis 85 gew.-%ige
wäßrige Schwefelsäuren elektrolysiert.
5. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Thioamide Thiosemi-
carbazon und/oder Thioformamid und/oder Thioharnstoff verwendet.
6. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Thioaldehyde
Verbindungen aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff verwendet.
7. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Thiocarbonsäuren,
Thiocarbonsäureester, Thioalkanolen oder Thioketalen aliphatische C₁ bis C₄- Verbindungen verwen-
det.
8. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dithioverbindungen
Thiokohlensäuren und/oder Dimercaproalkanole verwendet.
9. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als stickstoffhaltige
Heteroaromate Pyridin und/oder Derivate des Pyridins und/oder Chinolin und/oder Derivate des Chino-
lins und/oder kondensierte Ringsysteme des Pyridins und/oder Pyrimidin und/oder Pyrimidinderivate
und/oder Pyridazin und/oder Pyridazinderivate und/oder Pyrazon und/oder Pyrazonderivate und/oder
Pyrazin und/oder Pyrazinderivate verwendet.
10. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Schwefelsäure
in Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumthiocyanat oder Rhodanwasserstoffsäure und Thiosemi-
carbazon und/oder Thioformamid und/oder Thioharnstoff elektrolysiert.
11. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßri-
ger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an
Thiocyanat und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan in der wäßrigen Schwefelsäure 3 bis
2000 ppm vorzugsweise 50 bis 800 ppm beträgt und während der Elektrolyse kontinuierlich ergänzt
wird.

12. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßriger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der in den Anprüchen 1 und 5 bis 9 beanspruchten Zusatzstoffe 10 bis 1000 ppm vorzugsweise 50 bis 500 ppm neben dem Gehalt an Thiocyanat und/oder Rhodanwasserstoffsäure und/oder Dirhodan beträgt und während der Elektrolyse kontinuierlich ergänzt wird.
13. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßriger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kathodenraum der Elektrolysezelle oder der Elektrolysezellenkaskade wäßrige 5 bis 50 gew.%ige Schwefelsäure als Leitelektrolyt eingesetzt.
14. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßriger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte bei der Elektrolyse 0,5 bis 12 kA/m² beträgt.
15. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßriger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezellen als Kaskade geschaltet werden, wobei in der letzten Zelle die Zusatzstoffe zur Elektrolyse der wäßrigen Schwefelsäure durch anodische Oxidation eliminiert werden.
16. Verfahren zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure und/oder Peroxomonoschwefelsäure aus wäßriger Schwefelsäure nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß im Anodenraum die Strömungsgeschwindigkeit 0,5 bis 8 m/s, vorzugsweise 2 bis 4 m/s beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 1822

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DD-A-150 226 (MATSCHINER H.) 19. August 1981 * Seite 3, Zeile 26 - Zeile 29 * * Seite 4; Beispiel 1 * * Seite 6; Beispiel 3 * ---	1-4, 11, 13, 14	C25B1/28
A	GB-A-2 030 178 (L'AIR LIQUIDE) 2. April 1980 * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 16 * ---	1	
A	DE-C-205 068 (VEREINIGTE CHEMISCHE WERKE) 11. Mai 1907 * Seite 1, Zeile 49 - Zeile 54 * ---	1	
A	DD-A-151 186 (MATSCHINER H.) 8. Oktober 1981 * Seite 8; Ansprüche 1-5 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9. Dezember 1994	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			