

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 741 197 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.11.1996 Patentblatt 1996/45

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C25B 1/30

(21) Anmeldenummer: 96104000.3

(22) Anmeldetag: 14.03.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE FR GB IT SE

(30) Priorität: 04.05.1995 DE 19516304

(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT AG  
60323 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

- Hillrichs, Eilhard, Dr.  
63654 Büdingen (DE)
- Nitsch, Volker  
61194 Niddatal (DE)
- Pfuhl, Ingbert  
63853 Mömlingen (DE)

## (54) Verfahren zur Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat beschrieben, bei dem in eine elektrochemische Zelle Sauerstoff oder ein Sauerstoff-haltiges Gas an einer Sauerstoff-Diffusions-Kathode (1) eingeleitet wird und der Anode (2) eine Alkali-haltige Lösung zugeführt wird. Bei diesem Verfahren wird die Zelle mit einer Stromdichte von 0.05 bis 0.5 A/cm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur der Alkali-haltigen Lösung von 45 bis

95°C betrieben. Der Zelle wird in einem Zeitraum von 20 bis 100 Stunden nach der ersten Inbetriebnahme oder kontinuierlich während des laufenden Betriebs eine Alkaliperoxid-haltige Lösung entnommen und die der Zelle entnommene Lösung wird auf eine Temperatur zwischen -10 bis 35°C gekühlt. Anschließend wird das auskristallisierte Alkaliperoxid-Hydrat von der restlichen Lösung getrennt.

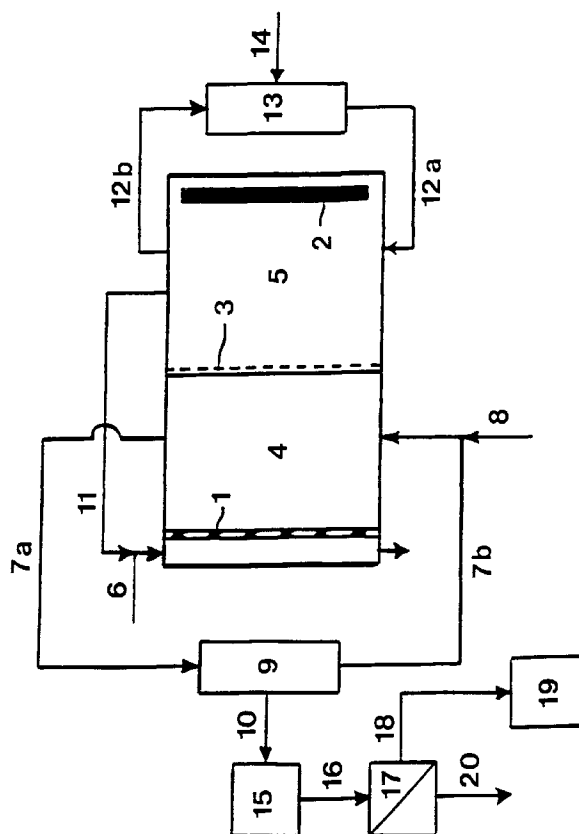


Fig.

EP 0 741 197 A1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat.

Peroxid-Lösungen gewinnen zunehmende Bedeutung als Oxidations- und Bleichchemikalien, da das aus dem Peroxid entstehende Reaktionsprodukt Wasser die Umwelt nicht belastet. So werden z.B. alkalische wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösungen für die Zellstoff- und Papierbleichung verwendet. Als Ausgangsstoffe für die Bleichlauge werden Wasserstoffperoxid und Natronlauge eingesetzt, bei deren Vermischung Natriumperoxid oder Natriumhydroperoxid in wäßriger Lösung entsteht.

Wasserstoffperoxid ist aber eine relativ instabile Verbindung und für deren Transport, Lagerung und Handhabung sind strenge Sicherheitsauflagen zu beachten. Zudem können alkalische Peroxid-Lösungen aufgrund einer allmählichen Zersetzung des Peroxids zu Hydroxid und Sauerstoff nur einen begrenzten Zeitraum wirtschaftlich sinnvoll gelagert werden. Daher ist es vorteilhaft, kristallines und lagerfähiges Alkaliperoxid-Hydrat zu gewinnen und bei Bedarf durch Auflösen dieser kristallinen Substanz in Wasser die alkalische Peroxid-Lösung herzustellen.

Die Herstellung von alkalischen Peroxid-Lösungen in elektrochemischen Zellen ist bekannt:

In der US-Patentschrift 4,693,794 ist ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid beschrieben, bei dem Sauerstoff aus Luft, aus der das Kohlendioxid zuvor entfernt wurde, an einer Kathode, an der ein alkalischer Elektrolyt vorbeiströmt, zu Wasserstoffperoxid reduziert wird, wobei die elektrochemische Zelle durch eine Membran in Anodenkammer und Kathodenkammer getrennt ist.

In der US-Patentschrift 4,758,317 ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid offenbart, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid an einer Kathode in Gegenwart eines wäßrigen alkalischen Elektrolyten in einer elektrochemischen Zelle reduziert wird, die aus einer porösen Sauerstoff-Diffusions-Kathode und einer Anode besteht und die durch eine Membran in Kathodenraum und Anodenraum getrennt ist.

In der US-Patentschrift 4,872,957 ist ein Verfahren für die Reaktion einer Flüssigkeit mit einem Gas in einer elektrochemischen Zelle offenbart, die aus einer porösen Gasdiffusions-Kathode, einem mikroporösen Diaphragma und einer Anode besteht und worin ein Elektrolyt zirkuliert. In der US-Patentschrift 4,317,704 ist ein Verfahren für den Betrieb einer elektrochemischen Zelle beschrieben, bei dem ein Gas-/Flüssigkeitsgemisch eines Sauerstoff-haltigen Gases und eines Katholyten durch eine Kathode strömt und ein Teil des Sauerstoffs an dieser Kathode reduziert wird.

In der US-Patentschrift 4,431,494 ist ein Verfahren zur Herstellung von alkalischen Peroxid-Lösungen auf elektrochemischem Weg beschrieben, das dadurch ge-

kennzeichnet ist, daß die wäßrige alkalische Elektrolyse-Lösung einen Komplexbildner oder ein Chelatisierungsmittel enthält, um die katalytische Wirkung von Verunreinigungen auf die Zersetzung von Peroxid zumindest teilweise zu unterdrücken.

In der EP 0 066 663 A1 ist eine elektrochemische Zelle zur Herstellung einer alkalischen Peroxid-Lösung offenbart, in der eine Sauerstoff- oder Luft-haltige Lösung durch eine poröse Kathode strömt, wobei Sauerstoff reduziert wird und bei der die Kathodenkammer von der Anodenkammer durch eine Membran getrennt ist.

In der DE 43 11 665 C1 ist ein Verfahren zur Herstellung von alkalischen Peroxid-Lösungen in einer elektrochemischen Zelle beschrieben, die aus einer Sauerstoff-Diffusions-Kathode, einer Kationenaustauscher-Membran sowie einer Anode besteht. Im Elektrolytkreislauf ist eine Alkalihydrogensulfat-Lösung enthalten und als Ausgangsanolyt wird eine Alkalisulfat- oder Alkalihydrogensulfat-haltige Lösung eingesetzt.

In der DE 43 17 349 C1 ist ein Verfahren zur Herstellung von wäßriger alkalischer Peroxid- und/oder Percarbonat-Lösung in einer elektrochemischen Zelle beschrieben, die aus einer porösen Sauerstoff-Diffusions-Kathode sowie einer Anode besteht. Bei diesem Verfahren wird die Zelle mit einer geringen äußeren Zellspannung betrieben. Durch die Zelloberfläche zwischen der Sauerstoff-Diffusions-Kathode und der Anode wird ein Alkalihydroxid-haltiger und/oder Alkalicarbonat-haltiger Elektrolyt geleitet und durch kathodische Reduktion von Sauerstoff wird Alkaliperoxid und/oder Percarbonat, in dem das  $H_2O_2$ /Alkali-Molverhältnis kleiner 4 ist, gebildet.

Alle zuvor beschriebenen Verfahren haben gemeinsam die Herstellung von verdünnten alkalischen Peroxid-Lösungen zum Ziel. Das Auftreten von Niederschlägen durch eine Übersättigung des Katholyten an Peroxid soll zwingend vermieden werden, um die Katholyt-Strömung durch die Zelle aufrechtzuerhalten. Es werden niedrige Temperaturen, typisch kleiner  $45^\circ C$ , für den Elektrolyse-Prozeß angestrebt, weil man die Zersetzung von gebildetem Peroxid dadurch minimieren kann.

Die Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat ist bereits bekannt:

Alkaliperoxid-Hydrat, wie z.B. Natriumperoxid-Octahydrat, kann aus konzentrierten Lösungen ausfallen, die durch Zugabe von Wasserstoffperoxid-Lösungen zu Natronlauge erhalten werden. Durch Trocknung über Schwefelsäure kann das Octahydrat dehydratisiert werden, so daß ein Produkt mit einem geringen Wassergehalt entsteht.

Natriumperoxid-Octahydrat entsteht ferner beim Azobenzol-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid (Winnacker-Küchler, Chemische Technologie, Band 1, Seite 557). Dieses Verfahren hat keine technische Bedeutung für die Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat. Denn das Azobenzol-Verfahren selbst konnte

sich in der Industrie nicht in einem bedeutenden Umfang durchsetzen.

Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, das die Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat mit Hilfe einer Elektrolyse in wirtschaftlicher Weise gestattet.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß in eine elektrochemische Zelle Sauerstoff oder ein Sauerstoff-haltiges Gas an einer Sauerstoff-Diffusions-Kathode eingeleitet wird und der Anode eine Alkali-haltige Lösung zugeführt wird, daß der Betrieb mit einer Stromdichte von 0,05 bis 0,5 A/cm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur der Alkali-haltigen Lösung von 45 bis 95 °C erfolgt, daß der Zelle in einem Zeitraum von 20 bis 100 Stunden nach der ersten Inbetriebnahme oder kontinuierlich während des laufenden Betriebs eine Alkaliperoxid-haltige Lösung entnommen wird und daß die der Zelle entnommene Lösung auf eine Temperatur zwischen -10 bis 35 °C gekühlt und anschließend das auskristallisierte Alkaliperoxid-Hydrat von der restlichen Lösung getrennt wird.

Die Konzentration der Alkali-haltigen Lösung ist in sehr weiten Grenzen variabel. Eine Alkali-Konzentration im Bereich von 15 bis 30 Gew.% ist jedoch bevorzugt, da hiermit die Herstellung einer Lösung mit relativ hohem Alkaliperoxid-Gehalt in relativ kurzer Zeit möglich ist. Die Temperatur der Alkali-haltigen Lösung wird beispielsweise durch die Wärmeentwicklung während der Elektrolyse und mit Hilfe einer Thermostatisierung über einen Wärmeaustauscher eingestellt. Die Abkühlung dieser Lösung erfolgt z.B. durch Abkühlen über einen Wärmeaustauscher oder durch Stehenlassen im Kristallisationsbehälter bei Raumtemperatur.

Das überraschende Ergebnis dieses Verfahrens ist es, daß sich die Peroxid-Lösung bei diesen Elektrolyse-Temperaturen auf Konzentrationen über 4 bis 9 % Wasserstoffperoxid anreichern läßt, wobei typische Konzentrationen im Bereich zwischen 5 bis 8 % liegen. Die nach der ersten Inbetriebnahme mit neuen Anlageteilen beobachteten erhebliche Zersetzungsraten werden nach einem Betrieb über einen längeren Zeitraum auf ein Minimum reduziert. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Peroxid liegen dann deutlich unter 2 g/l.h. Es wird vermutet, daß die anfangs neuen Anlageteile sich mit einer Passiv-Schicht überziehen, welche die Zersetzung von Peroxid an der Grenzfläche zwischen der Lösung und den Anlageteilen verringert. Durch die Kühlung der Alkaliperoxid-haltigen Lösung wird erreicht, daß Alkaliperoxid-Hydrat-Kristalle ausfallen, die typisch aus 20 bis 38 Gew.% Alkaliperoxid, Rest Wasser bestehen. Die Trennung der Kristalle von der Lösung kann beispielsweise durch Filtration erfolgen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß die Alkaliperoxid-haltige Lösung im Kreis geführt wird, daß aus diesem Kreislauf ein Teilstrom entnommen und zur Kristallisation geführt wird und daß mindestens eine so große Menge Wasser oder einer Alkali-haltigen Lösung dem Kreislauf zuge-

führt wird, damit das Volumen der Alkaliperoxid-haltigen Lösung wieder ausgeglichen wird. Durch den Kreislauf ist eine einfache Entnahme der Alkaliperoxid-haltigen Lösung und eine kontinuierliche Zugabe von Wasser oder einer Alkaliperoxid-haltigen Lösung möglich. Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit für die Kreislaufführung der Alkaliperoxid-haltigen Lösung und das diesem Kreislauf entnommene Volumen der Produkt-Lösung werden je nach dem Volumen und der Geometrie der Zelle, der Elektrodenfläche, der Stromdichte und der gewünschten Konzentration der Produkt-Lösung so eingestellt, daß die Wärmeentwicklung optimal reguliert wird und sich keine relativ stärkeren Konzentrationsgradienten in der Zelle aufbauen. Diese Werte lassen sich durch wenige, einfache Versuche ermitteln. Optimale Strömungsgeschwindigkeiten können zum Beispiel in einem Bereich zwischen 1 bis 5 l/h liegen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß der Sauerstoff-Diffusions-Kathode reiner Sauerstoff, Luft oder ein Luft/Sauerstoff-Gemisch zugeführt wird. Mit dem Ausdruck "Sauerstoff" des Luft/Sauerstoff-Gemischs ist ebenfalls reiner Sauerstoff gemeint. Eine vorteilhafte Sauerstoff-Diffusions-Kathode ist beispielsweise in der US-Patentschrift 4,293,396 beschrieben.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß die Kationen aus dem Anolyten zur Sauerstoff-Diffusions-Kathode wandern, nachdem diese durch eine Kationenaustauscher-Membran geleitet wurden. Die Kationenaustauscher-Membran teilt die Zelle in einen Kathodenraum und einen Anodenraum, worin sich Katholyt und Anolyt befinden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß durch den Anodenraum eine Alkali-haltige Lösung als Anolyt und durch den Kathodenraum eine Alkaliperoxid-haltige Lösung als Katholyt im Kreis geführt werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß als Alkali-haltige Lösung eine Natrium-haltige Lösung verwendet wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß eine Natriumhydroxid-haltige Lösung, Natriumsulfat-haltige Lösung oder Natriumcarbonat-haltige Lösung verwendet wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß der Betrieb der Elektrolyse mit einer Stromdichte von 0,1 bis 0,25 A/cm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur von 60 bis 80 °C durchgeführt wird. Die Prozeßführung mit dieser Stromdichte und bei dieser Temperatur hat den Vorteil, daß ein korrosiver Angriff von Bauteilen der Elektrolysezelle sowie eine Zersetzung von Peroxid weitestgehend vermieden wird, aber zugleich Lösungen mit technisch brauchbarer Peroxid-Konzentration in relativ kurzer Zeit hergestellt werden können.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungs-

form der Erfindung ist es vorgesehen, daß die der Zelle entnommene Lösung auf eine Temperatur zwischen 0 bis 25 °C gekühlt wird. Bei dieser Temperatur ist eine rasche, sichere Auskristallisation von Alkaliperoxid-Hydrat gewährleistet.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß der anodisch gebildete Sauerstoff der Sauerstoff-Diffusions-Kathode zugeführt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß eine so große Menge an Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid der Zelle zugeführt wird, daß die bei der Elektrolyse sich bildende Natrium-Ionenkonzentration im Anolyten ausgeglichen wird. Die benötigte Menge und Konzentration kann durch eine einfache stöchiometrische Berechnung ermittelt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß das Filtrat der aus der Zelle entnommenen und gekühlten Alkaliperoxid-haltigen Lösung dem Katholyt-Kreislauf wieder zugeführt wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß das Filtrat der aus der Zelle entnommenen und gekühlten Alkaliperoxid-haltigen Lösung dem Katholyt-Kreislauf wieder zugeführt wird und daß das zur Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat benötigte Molverhältnis von Alkali zu Peroxid von zwei zu eins durch Abtrennung von Alkaliionen aus dem Filtrat in einer weiteren elektrochemischen Zelle erfolgt, in der die Alkaliionen über eine Kationenaustauscher-Membran dem Katholyten zugeführt werden und in der aus einem Schwefelsäure-haltigen Anolyten Protonen über eine Anionenaustauscher-Membran dem Filtrat zugeführt werden.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand der Abbildung näher erläutert.

Die Figur zeigt die Elektrolysezelle mit den dazugehörigen Leitungen, wobei die Zelle aus einer Sauerstoff-Diffusions-Kathode (1), einer Anode (2) und einer Kationenaustauscher-Membran (3) besteht, die die Zelle in eine Kathodenkammer (4) und in eine Anodenkammer (5) teilt. An der Rückseite der Kathode (1) wird Sauerstoff oder Luft über Leitung (6) zugeführt. Die Frontseite der Kathode (1) wird durch den Katholyten benetzt, der über Leitungen (7a und 7b) im Kreis geführt wird und dem entsalztes Wasser über Leitung (8) zugeführt wird. In diesem Kreislauf ist ein Tank (9) integriert, dem die Peroxid-haltige Lösung über Leitung (10) entnommen wird. Der an der Anode entstehende Sauerstoff wird über Leitung (11) zur Sauerstoff-Diffusions-Kathode geleitet. Der Anolyt strömt über Leitungen (12a und 12b) in einem Kreislauf, in dem ein Tank (13) integriert ist, in den konzentrierte Alkali-haltige Lösung über Leitung (14) zugegeben wird. Die Peroxid-haltige Lösung wird über Leitung (10) einer Kristallisationskammer (15) und danach über Leitung (16) einem Filter (17) zugeführt. Das gewonnene Alkaliperoxid-Hydrat wird über Leitung (18) einer Trockenkammer (19) zugeführt. Das Filtrat

wird über Leitung (20) entnommen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher beschrieben.

#### 5 Beispiel 1

Die Elektrolysezelle ist so aufgebaut wie in der Figur dargestellt. Kathodenraum (4) und Anodenraum (5) werden durch eine Kationenaustauscher-Membran (3) (Nafion 324) getrennt. Die Kathode (1) ist zusammengesetzt aus einem Stromkollektor aus einem Nickelnetz-Streckmetall oder Lochblech, auf das ein ca. 0,4 mm dickes, poröses und elektrisch leitendes Kohlenstoffgewebe gepreßt ist, das mit einem Teflon/Ruß-Gemisch beschichtet ist. An der Rückseite dieser Kathode (1) wird Luft mit einem Druck von 0,06 bar zugeführt. Die Elektrodenfläche beträgt ca. 0,354 m<sup>2</sup>. Die Anode besteht aus einem Nickel-Streckmetall. Der Anolyt besteht aus einer 20 Gew.-%igen Natriumhydroxid-Lösung, die durch die Zugabe von konzentrierter, 45 Gew.-%iger Natriumhydroxid-Lösung während der Elektrolyse auf konstanter Konzentration gehalten wird. Bei einem Strom von 530 A und bei einer Zellspannung von 2,6 V wird eine alkalische Peroxid-Lösung mit einer Konzentration von 5,3 Gew.-% Peroxid (als Wasserstoffperoxid berechnet) und 13,9 Gew.-% Natriumhydroxid produziert. Die Stromausbeute beträgt für Peroxid 90 % und für Natriumhydroxid 95 %. Das Gewichtsverhältnis von Natriumhydroxid zu Wasserstoffperoxid beträgt ca. 2,6 und das Molverhältnis beträgt ca. 2,2. Aus dem Katholyt-Kreislauf wird ca. 4,7 l dieser Lösung pro Stunde entnommen. Durch Zugabe des gleichen Volumens an destilliertem Wasser (4,7 l/h) über Leitung (8) wird das Katholyt-Volumen wieder aufgefüllt. Die Peroxid-Lösung wird von 55 °C auf 20 °C abgekühlt. Es kristallisiert ein weißes Produkt aus. Die Kristalle werden abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend im Luftstrom getrocknet. Eine Einwaage von 100 g enthält 34,6 g Natriumperoxid und 65,4 g Kristallwasser. Die Kristalle enthalten somit 0,44 Mol Natriumperoxid und 3,63 Mol Wasser, was ein Molverhältnis von Natriumperoxid zu Wasser von 1 zu 8,2 ergibt. Im Filtrat bleiben 11,3 Gew.-% Natriumhydroxid und 4,06 Gew.-% Wasserstoffperoxid gelöst.

#### 45 Beispiel 2

Die Elektrolyse wird wie im Beispiel 1 ausgeführt. Die Kristallisation erfolgt bei 4 °C. Die Kristalle enthalten 33,8 g Natriumperoxid und 66,2 g Wasser. Dies entspricht einem Molverhältnis von Natriumperoxid zu Wasser von 1 zu 8,49. Das bedeutet, daß noch 0,49 Mol (6 Gew.-%) anhaftendes Wasser in den luftgetrockneten Kristallen gefunden werden. Im Filtrat bleibt 8,75 % Natriumhydroxid und 3,0 % Wasserstoffperoxid gelöst.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat, dadurch gekennzeichnet, daß in eine elektrochemische Zelle Sauerstoff oder ein Sauerstoff-haltiges Gas an einer Sauerstoff-Diffusions-Kathode eingeleitet wird und der Anode eine Alkali-haltige Lösung zugeführt wird, daß der Betrieb mit einer Stromdichte von 0,05 bis 0,5 A/cm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur der Alkali-haltigen Lösung von 45 bis 95 °C erfolgt, daß der Zelle in einem Zeitraum von 20 bis 100 Stunden nach der ersten Inbetriebnahme oder kontinuierlich während des laufenden Betriebs eine Alkaliperoxid-haltige Lösung entnommen wird und daß die der Zelle entnommene Lösung auf eine Temperatur zwischen -10 bis 35 °C gekühlt und anschließend das auskristallisierte Alkaliperoxid-Hydrat von der restlichen Lösung getrennt wird.
 

5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkaliperoxid-haltige Lösung im Kreis geführt wird, daß aus diesem Kreislauf ein Teilstrom entnommen und zur Kristallisation geführt wird und daß mindestens eine so große Menge Wasser oder einer Alkali-haltigen Lösung dem Kreislauf zugeführt wird, damit das Volumen der Alkaliperoxid-haltigen Lösung wieder ausgeglichen wird.
 

10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sauerstoff-Diffusions-Kathode reiner Sauerstoff, Luft oder ein Luft/Sauerstoff-Gemisch zugeführt wird.
 

15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen aus dem Anolyten zur Sauerstoff-Diffusions-Kathode wandern, nachdem diese durch eine Kationenaustauscher-Membran geleitet wurden.
 

20
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß durch den Anodenraum eine Alkali-haltige Lösung als Anolyt und durch den Kathodenraum eine Alkaliperoxid-haltige Lösung als Katholyt im Kreis geführt werden.
 

25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkali-haltige Lösung eine Natrium-haltige Lösung verwendet wird.
 

30
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Natriumhydroxid-haltige Lösung, Natriumsulfat-haltige Lösung oder Natriumcarbonat-haltige Lösung verwendet wird.
 

35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Betrieb der Elektrolyse mit einer Stromdichte von 0,1 bis 0,25 A/cm<sup>2</sup>

40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die der Zelle entnommene Lösung auf eine Temperatur zwischen 0 bis 25 °C gekühlt wird.
 

45
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der anodisch gebildete Sauerstoff der Sauerstoff-Diffusions-Kathode zugeführt wird.
 

50
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine so große Menge an Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid der Zelle zugeführt wird, daß die bei der Elektrolyse sich bildende Natrium-Ionenkonzentration im Anolyten ausgeglichen wird.
 

55
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Filtrat der aus der Zelle entnommenen und gekühlten Alkaliperoxid-haltigen Lösung dem Katholyt-Kreislauf wieder zugeführt wird.
 

60
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Filtrat der aus der Zelle entnommenen und gekühlten Alkaliperoxid-haltigen Lösung dem Katholyt-Kreislauf wieder zugeführt wird und daß das zur Herstellung von Alkaliperoxid-Hydrat benötigte Molverhältnis von Alkali zu Peroxid von zwei zu eins durch Abtrennung von Alkaliionen aus dem Filtrat in einer weiteren elektrochemischen Zelle erfolgt, in der die Alkaliionen über eine Kationenaustauscher-Membran dem Katholyten zugeführt werden und in der aus einem Schwefelsäure-haltigen Anolyten Protonen über eine Anionenaustauscher-Membran dem Filtrat zugeführt werden.
 

65

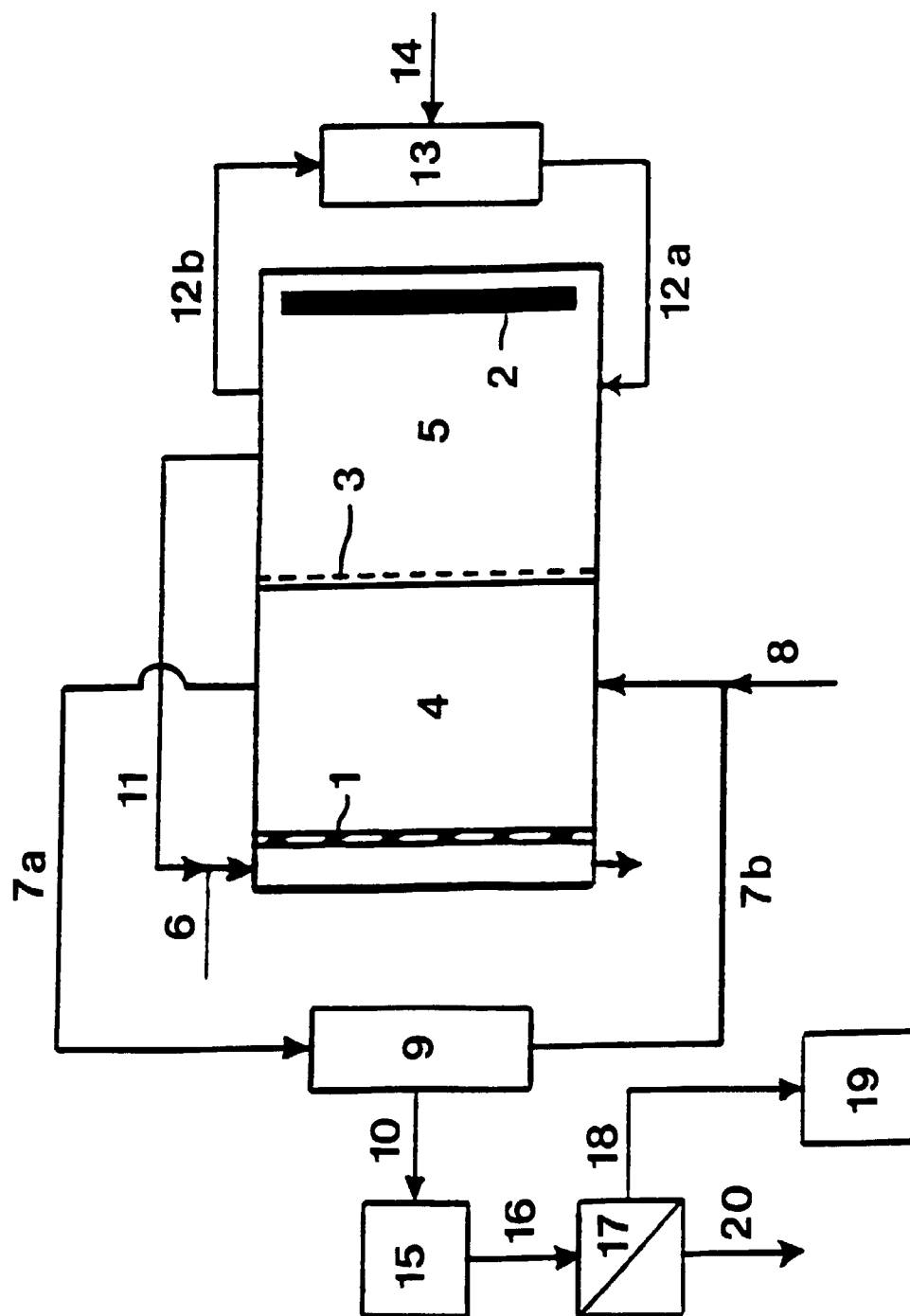


Fig.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 10 4000

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                            | Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                             | Betrifft<br>Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                    | EP-A-0 612 864 (DE NORA PERMELEC S.P.A.)<br>31.August 1994<br>* Spalte 10; Beispiel 3 *<br>* Spalte 12; Ansprüche 4-6 *<br>--- | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | C25B1/30                                   |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                    | FR-A-2 297 929 (KERNFORSCHUNGSANLAGE<br>JULICH GMBH) 13.August 1976<br>* Seite 4, Zeile 21 - Seite 5, Zeile 24 *<br>---        | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-4 680 095 (G.A. WHEATON) 14.Juli 1987<br>* Spalte 1, Zeile 61 - Spalte 2, Zeile 60<br>*<br>-----                          | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                            |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.6)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | C25B                                       |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                            |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                | Abschlußdatum der Recherche<br>21.Juni 1996                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Prüfer<br>Groseiller, P                    |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder<br>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br>Dokument |                                            |

EPO FORM 1503 03.92 (P04C09)