

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 943 702 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
04.09.2002 Patentblatt 2002/36

(51) Int Cl.7: **C25C 1/00, C25C 1/04**

(21) Anmeldenummer: **99106017.9**

(22) Anmeldetag: **19.03.1999**

(54) **Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Amalgam aus Metallsalz**

Electrolytic production of an amalgam from a metal salt

Production électrolytique d'un amalgame à partir d'un sel métallique

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE ES FR IT LI NL SE

(30) Priorität: **19.03.1998 DE 19812105**

11.02.1999 DE 19905672

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(73) Patentinhaber: **Degussa AG**

40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **Hamann, Carl-Heinz, Prof. Dr.**
26939 Ovelgönne (DE)

• **Helling, Jörg**

64625 Bensheim (DE)

• **Scholz, Stefan**

50321 Brühl (DE)

• **Schmittinger, Peter, Dr.**

82008 Unterhaching (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 2 016 207

US-A- 4 004 987

• **DATABASE WPI Section Ch, Derwent**

Publications Ltd., London, GB; Class J01, AN

73-15191U XP002106776 & SU 346 365 A

(CHEMISTRY INST ACAD SCIE)

EP 0 943 702 B1

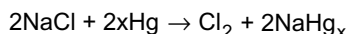
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

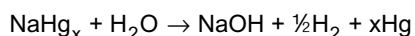
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Amalgam aus Metallsalz.

[0002] Amalgame sind Legierungen des Quecksilbers mit Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallen. Sie finden in der Industrie eine weite Verwendung. Hervorzuheben ist die Verwendung von Alkali-Amalgamen als Reduktionsmittel in der chemischen Industrie, z. B. für die Herstellung von Alkalialkoholaten. Natrium-Amalgam ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Chloralkali-Elektrolyse. Die großtechnisch für die Bildung von Alkoholaten eingesetzten Mengen an Amalgam werden üblicherweise aus diesem Verfahren gewonnen.

[0003] Hierbei wird wäßrige Natriumchloridlösung durch elektrische Energie unter Bildung von Natriumamalgam und Chlor zersetzt.



[0004] Das Anodenprodukt Chlor wird von dem Kathodenprodukt Amalgam getrennt. Das Amalgam fließt im Kreislauf über einen nachgeschalteten sogenannten Zersetzer und wird dort in wäßriger Lösung elektrolytisch weiter zu Natronlauge bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung zersetzt.



[0005] Als Kathode wird also Quecksilber benutzt und als Anode gewöhnlich eine aktivierte Titan-Anode.

[0006] Die Verwendung von Chlor in der Industrie wird aufgrund eines potentiellen Sicherheits- und Gesundheitsrisikos des Chlorgases als auch der chlorierten Reaktionsprodukte, wie z. B. Vinylchlorid und Tetrachlormethan, eingeschränkt. Es ist daher wirtschaftlich wenig sinnvoll, große Mengen an Chlor als Nebenprodukt der Elektrolyse herzustellen, wenn Alkalialkoholat das Zielprodukt ist, z. B. nach



[0007] Bereits aus den 40er Jahren ist ein Verfahren bekannt, welches in (Reichsamt für Wirtschaftsausbau, chem. Ber. Prüf. Nr. 93 {PB 52008}[1940]) beschrieben ist, bei dem das Alkalisulfat der Elektrolyse ausgesetzt wird, um somit Alkali-Amalgam ohne die Bildung von Chlor herzustellen. Die Elektrolyse des Alkalisulfats erfolgt zwischen Quecksilber und Blei mit Silberzusatz in einer Elektrolysezelle, die von einer porösen Gummimembran geteilt ist. Kathodisch entsteht das Amalgam und anodisch wird Sauerstoff und Schwefelsäure erzeugt. Die Sulfatlösung wird in den Kathodenraum eingespeist und durch das Diaphragma gedrückt. Die an-

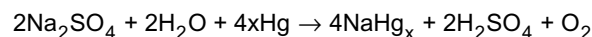
odenseitig entstehende Schwefelsäure ist daher mit Natriumsulfat verunreinigt. Dies stellt einen erheblichen Nachteil dar.

[0008] Ausgehend vom oben genannten Nachteil, ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur chlorfreien, elektrolytischen Herstellung von Amalgam aus Metallsalz zur Verfügung zu stellen. Das Verfahren soll einen hohen Reinheitsgrad der Endprodukte und hohe Stromausbeuten gewährleisten.

[0009] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem bei der elektrolytischen Herstellung des Amalgams eine Anionenaustauschermembran eingesetzt wird.

[0010] Überraschend wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Verfahren die oben geforderten Eigenschaften besitzt und damit eine Verbesserung der bisherigen Herstellungsverfahren darstellt.

[0011] Die Elektrodenreaktion ist ähnlich dem oben genannten Verfahren. Wird als Metallsalz Natriumsulfat verwendet, kann sie durch folgende Gleichung beschrieben werden:



[0012] Es entsteht folglich an der Kathode das Amalgam und anodenseitig reine Schwefelsäure und Sauerstoff.

[0013] Allgemein wird die Elektrolyse wie folgt durchgeführt:

[0014] Die Anionenaustauschermembran teilt die Elektrolysezellen in einen Kathoden- und Anodenraum. Im Anodenraum befindet sich anfänglich eine verdünnte Säurelösung. Es kann vorteilhaft sein, wenn diese Säurelösung eine Konzentration von 0,01 bis 0,2 M aufweist. Die wäßrige konzentrierte Metallsalzlösung wird in den Kathodenraum gepumpt. Vorzugsweise weist die konzentrierte Metallsalzlösung eine Konzentration von 0,5 M bis 5,0 M, besonders bevorzugt von 0,5 M bis 2 M auf. Bei Stromdurchgang durch diese Elektrolytlösung kommt es zur Zersetzung des Metallsalzes.

[0015] Dabei wandern die Metallionen zur Quecksilberkathode, und es kommt bei der Elektrodenreaktion zur Bildung des gewünschten Amalgams. Die Anionen (SO_4^{2-}) passieren die Anionenaustauschermembran und gelangen so in den Anodenraum. An der Anode kommt es zur Spaltung des Wassers und somit zur Protonierung der Säure-Anionen bei gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung. Das Metallsalz in wäßriger Lösung, auch Katholyt genannt, und der Anolyt werden im Kreis geführt und der Elektrolysezelle wieder zugeführt.

[0016] Amalgame können mit Alkali-, Erdalkali- und Edelmetallen, Zink, Cadmium, Zinn, Blei und Kupfer hergestellt werden. Bevorzugt werden für das erfindungsgemäße Verfahren Alkalimetalle zur Amalgamierung verwendet. Besonders bevorzugt wird als Alkalimetall Natrium oder Kalium zur Amalgamherstellung verwendet. Als anionischer Bestandteil (Säurerest-lo-

nen) werden Nitrat-, Sulfat-, Phosphat-, Phosphit- und Carbonationen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Sulfate als anionischer Bestandteil.

[0017] Als Kathode, die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird, dient anfänglich reines Quecksilber. Als Anode wird bevorzugt mit Edelmetall bzw. Edelmetalloxid (z. B. Platin) aktiviertes Titan verwendet. Die auf diese Weise erhaltene Anode zeichnet sich durch eine geringe Überspannung für die Sauerstoffabscheidung aus. Die Verwendung von Titan hat sich aufgrund seiner guten chemischen Beständigkeit als Anodenmaterial bewährt. Das Anodenmaterial ist jedoch nicht auf diese Ausführung begrenzt, und andere Materialien mit ausreichender chemischer Stabilität können verwendet werden, wenn sie ausreichend geringe Überspannungen zeigen.

[0018] Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Anionenaustauschermembranen benutzt.

[0019] Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Anionenaustauschermembran enthält ein Polymer, welches bevorzugt Aminogruppen als für den selektiven Anionentransport verantwortlichen Bestandteile aufweist. Die im Polymer enthaltenen Aminogruppen sind vorzugsweise terminale, positiv geladene Ammoniumgruppen. Die im Polymer enthaltenen, frei beweglichen Gegenionen können gegen andere Anionen ausgetauscht werden und sind damit für den selektiven Ladungstransport verantwortlich.

[0020] Als Membran werden bevorzugt Anionenaustauschermembranen des Typs Neosepta® verwendet. Diese sind kommerziell erhältlich. Besonders bevorzugt werden Membrane der Neosepta®-Typen AMX, AHA-2 und ACLE-5 P eingesetzt.

[0021] Die Anionenaustauschermembran ist bevorzugt ein dünner Film mit ausreichender Festigkeit und chemischer Beständigkeit. Auch unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz ist sie nur für Anionen durchlässig.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrolitischen Herstellung von Amalgam mit Hilfe einer Anionenaustauschermembran wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt.

[0023] Die Stromdichte an der Kathode wird auf 1,5 bis 3,5 kA m² eingestellt. Bevorzugt ist eine Stromdichte von 2,0 bis 3,0 kA m². Die Temperatur während der Elektrolyse beträgt 30 bis 90 °C. Bevorzugt ist eine Temperatur von 50 bis 70 °C. Die Elektrolysezeit beträgt je nach System 5 bis 8 Stunden.

[0024] Man erhält Amalgam mit einer Stromausbeute von über 95 % und bis zu 99 %. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich, ablaufen.

[0025] Das nachstehende Beispiel erläutert die Erfindung.

Beispiel 1:

[0026] In einer durch eine Anionenaustauschermembran (Neosepta® ACLE 5 P) geteilten Elektrolysezelle wird bei 60 °C eine Elektrolyse von Natriumsulfat durchgeführt. Als Kathode dient anfänglich reines Quecksilber. Die Stromdichte an der Kathode wird auf 2,6 kA m⁻² eingestellt. Katholyt (1,3 M Na₂SO₄) und Anolyt (0,12 M H₂SO₄) werden im Kreis geführt. Nach 5,5 Stunden ist kathodisch Natrium-Amalgam mit einer Stromausbeute von 98 % entstanden. Anodisch entstehen korrespondierende Mengen an Schwefelsäure und Sauerstoff

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrolitischen Herstellung von Amalgam aus Metallsalz,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Metallsalz ein Metallnitrat, -sulfat, -phosphat, -phosphit oder -carbonat ist und eine Anionenaustauschermembran verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Metallsalz Natrium- und/oder Kaliumsulfat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Anode aus edelmetallaktiviertem oder edelmetalloxidaktiviertem Titan besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Anionenaustauschermembran ein Polymer mit Aminogruppen enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Anionenaustauschermembran ein Polymer mit Ammoniumgruppen enthält.

Claims

1. A process for the electrolytic preparation of amalgam from metal salt,
characterized in that
the metal salt is a metal nitrate, metal sulphate, metal phosphate, metal phosphite or metal carbonate and an anion exchange membrane is used.
2. A process according to claim 1,
characterized in that
the metal salt is sodium sulphate and/or potassium sulphate.

3. A process according to claim 1,
characterized in that
the anode comprises titanium activated with noble metal or with noble metal oxide.
5
4. A process according to claim 1,
characterized in that
the anion exchange membrane comprises a polymer having amino groups.
10
5. A process according to claim 1,
characterized in that
the anion exchange membrane comprises a polymer having ammonium groups.
15

Revendications

1. Procédé de préparation par voie électrolytique d'amalgame à partir de sel métallique,
caractérisé en ce que
le sel métallique est un nitrate, un sulfate, un phosphate, un phosphite ou un carbonate métallique et **en ce qu'on** utilise une membrane échangeuse d'anion.
20
25
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
le sel métallique est le sulfate de sodium et/ou de potassium.
30
3. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
l'anode est formée de titane activé par un métal noble ou activé par un oxyde de métal noble.
35
4. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
la membrane échangeuse d'anion contient un polymère ayant des groupes aminés.
40
5. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
la membrane échangeuse d'anion contient un polymère ayant des groupes ammonium.
45

50

55