



(11) **EP 1 148 155 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**  
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch: **14.09.2011 Patentblatt 2011/37** (51) Int Cl.: **C25B 1/28 (2006.01)**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung: **08.06.2005 Patentblatt 2005/23**

(21) Anmeldenummer: **01109242.6**

(22) Anmeldetag: **14.04.2001**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall- und Ammoniumperoxidsulfat**

Process for producing alkali metal and ammonium peroxide disulphate

Procédé de production de bisulfate peroxyde de métal alcalin et d'ammonium

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **20.04.2000 DE 10019683**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.10.2001 Patentblatt 2001/43**

(73) Patentinhaber: **Evonik Degussa GmbH  
45128 Essen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Lehmann, Thomas, Dr.  
63505 Langenselbold (DE)**

• **Stenner, Patrick  
63452 Hanau (DE)**

(74) Vertreter: **Dey, Michael et al  
Weickmann & Weickmann  
Patentanwälte  
Richard-Strauss-Strasse 80  
81679 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-01/25508 DD-A1- 129 219  
DE-A- 19 962 672**

• **P.A.MICHAUD,E.MAHÉ ET AL.  
ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE  
LETTERS,3 2000, Seite 77**

**EP 1 148 155 B2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Natrium- sowie von Ammoniumperoxodisulfat durch anodische Oxidation eines ein Natrium- oder Ammoniumsulfat oder -hydrogensulfat enthaltenden wässrigen Lösung.

**[0002]** Es ist bekannt, Alkalimetall- und Ammoniumperoxodisulfat durch anodische Oxidation eines das entsprechende Sulfat oder Hydrogensulfat enthaltenden wässrigen Lösung herzustellen und das Salz durch Kristallisation aus dem Anolyt zu gewinnen.

**[0003]** Gemäß DE-PS 27 57 861 wird Natriumperoxodisulfat mit einer Stromausbeute um 70 bis 80 % in einer Elektrolysezelle mit einer durch ein Diaphragma geschützten Kathode und einer Platinanode hergestellt, indem eine neutrale wässrige Anolytlösung mit einem Anfangsgehalt von 5 bis 9 Gew.-% Natriumionen, 12 bis 30 Gew.-% Sulfationen, 1 bis 4 Gew.-% Ammoniumionen, 6 bis 30 Gew.-% Peroxodisulfationen und einem potentialerhöhenden Mittel, einem sogenannten Promoter, wie insbesondere Thiocyanat, unter Verwendung einer Schwefelsäure-Lösung als Katholyt bei einer Stromdichte von mindestens 0,5 bis 2 A/cm<sup>2</sup> elektrolysiert wird. Nach dem Auskristallisieren und Abtrennen von Peroxodisulfat aus dem Anolyten wird die Mutterlauge mit dem Kathodenprodukt vermischt, neutralisiert und wieder der Anode zugeführt. Nachteile dieses Verfahrens sind 1. das Erfordernis des Einsatzes eines Promoters, um die Sauerstoffentwicklung zu vermindern, 2. das Erfordernis einer hohen Stromdichte und damit eines hohen Anodenpotentials, um eine wirtschaftlich akzeptable Stromausbeute zu erhalten und 3. die mit der Herstellung der Platinanode verbundenen Probleme mit Hinblick auf den Erhalt einer für technische Zwecke akzeptablen Stromausbeute und hohen Lebensdauer der Anode.

**[0004]** Aus der EP-B 0 428 171 ist eine Elektrolysezelle vom Filterpressentyp zur Herstellung von Peroxoverbindungen, darunter Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat bekannt. Als Anoden werden hier heißisostatisch auf einem Ventilmaterial aufgebrauchte Platinfolien verwendet. Als Anolyt wird eine einen Promoter und Schwefelsäure enthaltenden Lösung des entsprechenden Sulfats verwendet. Auch dieses Verfahren weist die zuvor genannten Probleme auf.

**[0005]** Im Verfahren der DE-OS 199 13 820 werden Peroxodisulfate durch anodische Oxidation einer neutralen Ammoniumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung hergestellt. Zum Zwecke der Herstellung von Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat wird die aus der anodischen Oxidation erhaltene Lösung, welche Ammoniumperoxodisulfat enthält, mit Natronlauge oder Kaliumlauge umgesetzt; nach der Kristallisation und Abtrennung des entsprechenden Alkalimetallperoxodisulfats wird die Mutterlauge im Gemisch mit dem bei der Elektrolyse erzeugten Katholyt recyclet. Auch in diesem Falle erfolgt die Elektrolyse in Gegenwart eines Promoters an einer Platinelektrode als Anode.

**[0006]** Obgleich Peroxodisulfat bereits seit Jahrzehnten in technischem Maßstab durch anodische Oxidation an einer Platinanode gewonnen werden, haften diesen Verfahren weiterhin gravierende Nachteile an:

Es ist immer ein Zusatz von Polarisatoren, auch Promotoren genannt, erforderlich, um die Sauerstoffüberspannung zu erhöhen und die Stromausbeute zu verbessern; Oxidationsprodukte dieser Promotoren gelangen als toxische Substanzen in das Anodenabgas und müssen in einer Gaswäsche entfernt werden.

**[0007]** Die üblicherweise ganzflächig mit Platin bedeckten Anoden erfordern stets eine hohe Stromdichte. Dadurch kommt es zu einer hohen Strombelastung des Anolytvolumens, des Separators und der Kathode, wodurch zusätzliche Maßnahmen zur Herabsetzung der kathodischen Stromdichte durch eine dreidimensionale Strukturierung und Aktivierung erforderlich wird. Hinzu kommt eine hohe thermische Belastung der labilen Peroxodisulfatlösung. Um diese Belastung zu minimieren, müssen konstruktive Maßnahmen ergriffen werden, und der Kühlaufwand steigt zusätzlich. Wegen der limitierenden Wärmeabfuhr muss die Elektrodenfläche begrenzt werden, und hiermit steigt der Installationsaufwand pro Zelleinheit. Um die hohe Strombelastung zu bewältigen, müssen in der Regel zusätzlich Elektroden-Stützmaterialien mit hohen Wärmeübertragungseigenschaften verwendet werden, die ihrerseits korrosionsanfällig und teuer sind.

**[0008]** P.A. Michaud et. al. lehren in *Electro Chemical and Solid-State letters*, 3(2) 77-79 (2000) die Herstellung von Peroxodischwefelsäure durch anodische Oxidation von Schwefelsäure unter Verwendung einer mit Bor dotierten Diamant-Dünnschichtelektrode. Dieses Dokument lehrt, dass derartige Elektroden eine höhere Überspannung für Sauerstoff aufweisen, als Platinelektroden, jedoch lässt sich diesem Dokument nicht entnehmen, ob mit Bor dotierte Diamant-Dünnschichtelektroden auch zur technischen Herstellung von Ammonium- und Alkalimetallperoxodisulfaten eingesetzt werden können. Es ist nämlich bekannt, dass sich Schwefelsäure einerseits und Hydrogensulfate insbesondere neutrale Sulfate andererseits bei der anodischen Oxidation sehr unterschiedlich verhalten. Trotz der erhöhten Überspannung des Sauerstoffs an der mit Bor dotierten Diamant-Elektrode ist die Hauptnebenreaktion neben der anodischen Oxidation von Schwefelsäure die Entwicklung von Sauerstoff und zusätzlich von Ozon.

**[0009]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein technisches Verfahren zur Herstellung von Ammonium und Natriumperoxodisulfaten aufzuzeigen, das die Nachteile der bekannten Verfahren zumindest in geringerem Umfang aufweist. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Herstellung von Ammonium- und Natriumperoxodisulfaten mit hoher Stromausbeute möglich ist, indem als Anode eine mit einem drei- oder fünfwertigen Element dotierte Diamant-Dünnschichtelektrode verwendet wird. Überraschenderweise kann auf den Einsatz eines Promoters vollständig verzichtet werden und die Elektrolyse bei niedriger Stromdichte durchgeführt werden, woraus weitere Vorteile resultieren.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Peroxodisulfats aus der Reihe von Ammonium- und Natriumperoxodisulfat, durch die anodische Oxidation eines Ammoniumsulfat oder Natriumhydrogensulfat enthaltenden wässrigen Elektrolyts in einer Elektrolysezelle, umfassend mindestens eine Anode, eine Kathode und einen Anolytraum, wobei dieser durch einen Separator von einem Katholytraum getrennt ist das  
5 dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Anode eine auf einem leitfähigen Träger angeordnete und durch Dotierung mit einem drei- oder fünfwertigen Element leitfähig gemachte Diamantschicht verwendet und dem Anolyten keinen Promoter zusetzt. Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens.

[0011] Die als Anode wirksame leitfähige Diamantschicht wird bei ihrer Herstellung durch Dotierung mit einem oder mehreren drei- oder fünf-wertigen Elementen mit einer solchen Menge dotiert, dass eine ausreichende Leitfähigkeit resultiert. Die dotierte Diamantschicht ist somit ein n-Leiter oder ein p-Leiter. Zweckmäßigerweise befindet sich die leitfähige Diamantschicht auf einem leitfähigen Trägermaterial, wobei dieses ausgewählt sein kann aus der Reihe Silicium, Germanium, Titan, Zirconium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram sowie Carbiden der genannten Elemente. Alternativ kann eine leitfähige Diamantschicht auch auf Aluminium aufgebracht werden. Besonders bevorzugte Trägermaterialien für die Diamantschicht sind Silicium, Titan, Niob, Tantal und Wolfram sowie Carbide dieser Elemente.

[0012] Ein besonders geeignetes Elektrodenmaterial für die Anode ist eine bordotierte Diamant-Dünnschicht auf Silicium.

[0013] Die Herstellung der Diamant-Elektroden kann in zwei speziellen CVD-Verfahren (chemical vapor deposition technic) erfolgen. Es handelt sich um das Mikrowellen-Plasma-CVD- und das Heißdraht-CVD-Verfahren. In beiden Fällen entsteht die Gasphase, die durch Mikrowellenbestrahlung oder thermisch durch heiße Drähte zum Plasma aktiviert wird, aus Methan, Wasserstoff und ggf. weiteren Zusätzen, insbesondere einer gasförmigen Verbindung des Dotierungsmittels. Durch Verwendung einer Borverbindung, wie Trimethylbor, entsteht ein p-Halbleiter. Unter Einsatz einer gasförmigen Phosphorverbindung als Dotierungsmittel wird ein n-Halbleiter erhalten. Durch Abscheidung der dotierten Diamantschicht auf kristallinem Silicium wird eine besonders dichte und porenfreie Schicht erhalten - eine Filmdicke um  
20 1  $\mu\text{m}$  ist üblicherweise ausreichend. Alternativ zur Abscheidung der Diamantschicht auf einem kristallinen Material kann die Abscheidung auch auf einem selbst passivierenden Metall, wie Titan, Tantal, Wolfram oder Niob erfolgen. Zur Herstellung einer besonders geeigneten bordotierten Diamantschicht auf einem Silicium-Einkristall auf den vorerwähnten Artikel von P.A. Michaud verwiesen.

[0014] Die Herstellung von Ammonium- und Natriumperoxodisulfat kann in üblichen Elektrolysezellen, die auch in Form eines Filterpakets zusammengefasst sein können, durchgeführt werden. Anodenraum und Kathodenraum sind  
30 hierbei durch einen Separator getrennt. Bei dem Separator kann es sich beispielsweise um ein übliches poröses Material aus einem oxidischen Material handeln, bevorzugt wird jedoch eine Ionenaustauschermembran. Als Kathode eignen sich solche Materialien, wie sie im Stand der Technik bereits bekannt sind, wie Blei, Kohlenstoff, Zinn, Zirkon, Platin, Nickel und deren Legierungen, wobei Blei bevorzugt wird.

[0015] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Elektrolysezelle einen Kreislauf für den flüssigen Anolyten und einen weiteren Kreislauf für einen flüssigen Katholyten. Erfindungsgemäß wird dem Anolyt kein Promoter zugesetzt.

[0016] Zur Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat enthält der Startanolyt pro Liter 300 bis 500 g Ammoniumsulfat und 0 bis 0,2 Mol Schwefelsäure pro Mol Ammoniumsulfat. Ein im wesentlichen neutraler Startanolyt wird bevorzugt. Katholyt ist in diesem Fall eine schwefelsaure Ammoniumsulfatlösung. Die anodische Oxidation wird bei einer anodischen Stromdichte im Bereich von 50 bis 1000 mA/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 400 bis 900 mA/cm<sup>2</sup>, durchgeführt. Aus einem aus dem Anolytkreislauf ausgeschleusten Anolytstrom wird in an sich bekannter Weise Ammoniumperoxodisulfat gewonnen, wobei die Aufarbeitung vorzugsweise eine Vakuumkristallisation und Abtrennung der Kristalle von der Mutterlauge umfasst. Die Anolyt-Mutterlauge wird nach Erhöhung des Gehalts an Ammoniumsulfat oder -hydrogensulfat in die Elektrolyse rezirkuliert- dies kann durch Vermischen mit dem erzeugten Katholyten und bei Bedarf Zugabe einer Base  
45 erfolgen.

[0017] Natriumperoxodisulfat wird hergestellt indem man in einer Elektrolysezelle mit einem mittels eines Separators, insbesondere einer Ionenaustauschermembran, voneinander getrennten Anolyt- und Katholytkreislauf eine Natriumhydrogensulfat in einer Menge von 300 bis 700 g/l NaHSO<sub>4</sub> enthaltende Anolytlösung bei einer Stromdichte im Bereich von 50 bis 1000 mA/cm<sup>2</sup>, insbesondere 400 bis 900 mA/cm<sup>2</sup>, anodisch oxidiert, wobei als Katholyt eine schwefelsaure Natriumhydrogensulfatlösung verwendet wird.

[0018] Aus dem Verlauf der Stromausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte bei der Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat unter Verwendung einer Platinelektrode (Vergleichsbeispiele) und einer erfindungsgemäß zu verwendenden mit Bor dotierten Diamantelektrode folgt, dass bei einer Stromdichte von 100 mA/cm<sup>2</sup> eine Stromausbeute von über 95 % erhältlich ist. Zwar nimmt die Stromausbeute mit zunehmender Stromdichte ab, jedoch liegt die Stromausbeute bei  
55 einer Stromdichte von 1000 mA/cm<sup>2</sup> noch deutlich über 80 %. Demgegenüber lässt sich unter Verwendung einer herkömmlichen Platinanode bei niedrigen Stromdichten überhaupt kein Ammoniumperoxodisulfat gewinnen, und bei höheren Stromdichten ist die Stromausbeute um 10 bis 20 % niedriger als unter Verwendung einer erfindungsgemäß eingesetzten Diamantelektrode.

[0019] Das Beispiel von Natriumperoxodisulfat zeigt bei mittlerer Stromdichte die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Konzentration an Natriumperoxodisulfat mit einer Diamant- bzw. Platinelektrode und dass die Stromausbeute bei einer erfindungsgemäß zu verwendenden Diamantelektrode mit zunehmendem Gehalt an Natriumperoxodisulfat im Anolyten nur langsam abnimmt - unter den Versuchsbedingungen lassen sich beispielsweise bei einer Stromausbeute von gleich oder über 75 % Anolytlösungen mit einem Natriumperoxodisulfatgehalt von etwa 400 g/l gewinnen. Unter Verwendung einer herkömmlichen Platinanode und Mitverwendung eines Promotors im Anolyten lassen sich demgegenüber nur Peroxodisulfatkonzentrationen von etwa 300 g/l, und zwar bei einer Stromausbeute von etwa 25 % erhalten.

[0020] Es war nicht vorhersehbar, dass das erfindungsgemäße Verfahren bei hohen Umsätzen mit technisch gut handhabbaren Stromdichten ohne den Einsatz eines Promotors bis zu hohen Umsätzen bei gleichzeitig hoher Stromausbeute durchgeführt werden kann. Da in dem zitierten Artikel von P.A. Michaud einerseits auf die Sauerstoffbildung als Hauptnebenreaktionen hingewiesen wurde und andererseits die anodische Oxidation von Schwefelsäure bei maximal 200 mA/cm<sup>2</sup> bei nur sehr geringem Umsatz durchgeführt wurde, war nicht zu erwarten, dass Ammonium- und Natriumperoxodisulfate in einfacher und sehr wirtschaftlicher Weise unter Verwendung einer dotierten Diamant-Anode hergestellt werden können. Ausser dem Wegfall des Einsatzes eines Promotors und damit Wegfall von erforderlichen Reinigungsmaßnahmen des Anodengases sind höhere Umsätze und höhere Persulfat-Konzentrationen im auslaufenden Anolyt erhältlich, wodurch wiederum der Aufwand für die Kristallisation gemindert wird. Die Arbeitsstromdichte kann gegenüber Platinanoden deutlich herabgesetzt werden, wodurch weniger Ohm'sche Verluste im System auftreten und damit der Kühlaufwand vermindert und der Freiheitsgrad in der Gestaltung der Elektrolysezellen und der Kathoden erhöht wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden leitfähigen Diamant-Anoden in beliebiger Form hergestellt werden können und korrosionsanfällige Verbindungsstellen, wie Schweißnähte und dergleichen nicht vorhanden sind. Dadurch wird eine längere Elektrodenlebenszeit erreicht.

[0021] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele weiter erläutert.

**Beispiel 1 (B1) und Vergleichsbeispiel 1 (VB1)**

Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat

[0022] Die Elektrolysezelle enthält eine Bleikathode und eine mit Bor dotierte Diamantanode auf einem Si-Wafer. Die Diamantanode war mit einer Metallplatte (Stromverteiler) verbunden. Im Vergleichsbeispiel wurde die Diamantanode durch ein mit Diamantpulver geschliffenes, spiegelblankes Platinblech ersetzt. Die Elektrolytkammern waren durch eine Ionenaustauschmembran (Fa. DuPont, Nafion 430) in Anodenraum und Kathodenraum getrennt. Der Abstand der Elektroden betrug 2,2 cm. Die runde Elektrodenfläche betrug 38,48 cm<sup>2</sup>. Katholyt und Anolyt wurden im Kreis gepumpt, wobei das Katholytvolumen 2 l und das Anolytvolumen V = 0,3 l betrug.

[0023] Die Anfangskonzentrationen betragen:

Katholyt	c(Ammoniumsulfat) = 520 g/l c(Schwefelsäure) = 400 g/l
Anolyt	c(Ammoniumsulfat) = 400 g/l c(Ammoniumperoxodisulfat) = 120 g/l

[0024] Die Apparatur wurde auf 45 °C temperiert. Anolyt und Katholyt wurden im Kreis geführt. Der Anolyt wurde hierbei aufkonzentriert von c<sub>0</sub>(APS) = 120 g/l auf c<sub>E</sub>(APS) = 290 g/l. Anschließend wurde durch Vakuumkristallisation aus dem Anolyt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> auskristallisiert.

[0025] Der nachfolgenden Tabelle sind die Betriebsparameter und der spezifische Energieverbrauch zu entnehmen.

[0026] Die Tabelle zeigt den Vergleich der Elektrolyse-Ergebnisse mit Pt- und einer Diamant-Anode.

Nr.	Elektrodentyp	Promoterzusatz	Stromdichte	Stromausbeute	Umsatz	spezif. Energieverbrauch
		(g/l)	(A/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kWh/kg)
B 1	dot. Diamant	0,0	0,4	92,5	48	2,31
		0,0	0,8	85,9	54	3,15
		0,0	0,9	85,9	60	3,2

## EP 1 148 155 B2

(fortgesetzt)

Nr.	Elektrodentyp	Promoterzusatz	Stromdichte	Stromausbeute	Umsatz	spezif. Energieverbrauch
		(g/l)	(A/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kWh/kg)
VB 1	Platin, blank	0,1	0,4	79,7	47	2,74
		0,1	0,8	73,6		3,65
		0,1	0,9	68,2	49	4,58
		0,0	0,5	45,3		4,4
		0,0	0,8	33		7,6

**[0027]** Bei vergleichbaren Elektrolysebedingungen wurden mit einer Pt-Anode ohne Zusatz eines üblichen Promotors sehr schlechte Ergebnisse erzielt. Mit Zusatz von Ammoniumrhodanid als Promoter liegen die Ergebnisse mit Pt immer noch ca. 10-15 % unter denjenigen, die mit einer Diamant-Anode erzielt wurde. Der spezifische Energieverbrauch ist bei Verwendung einer dotierten Diamantelektrode anstelle einer Pt-Elektrode bei einer Stromdichte von 0,9 A/cm<sup>2</sup> um 30 % geringer und zusätzlich ist der Umsatz wesentlich höher.

### Beispiel 2 (B2) und Vergleichsbeispiel 2 (VB2)

**[0028]** In der zuvor (B1/VB1) beschriebenen Zelle wurde NaHSO<sub>4</sub> anodisch oxidiert. Der Anolyt bestand aus einer NaHSO<sub>4</sub>-Lösung mit 610 g NaHSO<sub>4</sub>/l. Nach Einstellung der Stromdichte wurden nach vorgegebener Zeit Proben gezogen und analysiert. Bei der Berechnung der Stromausbeute wurde eine lineare Volumenabnahme angenommen.

**[0029]** Die Kurven zeigten die Stromausbeute in Abhängigkeit von der erzielten Natriumperoxodisulfat (NaPS)-Konzentration im Anolyt unter Einsatz einer Diamantelektrode (B2) bzw. einer Pt-Anode (VB2).

**[0030]** In VB 2 enthielt der Anolyt keinen Promoter. Erst unter Einsatz eines Anolyten mit prohibitiv hoher Promoterkonzentration - 0,6 g NH<sub>4</sub>SCN/l - konnten Stromausbeuten erreicht werden, die denen des Beispiels B 2 nahekamen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat, umfassend anodische Oxidation eines Ammoniumsulfat enthaltenden wässrigen Elektrolyts in einer Elektrolysezelle, umfassend mindestens eine Anode, eine Kathode und einen Anolytraum, wobei dieser durch einen Separator von einem Katholytraum getrennt ist, **dadurch gekennzeichnet**,  
**dass** man als Anode eine auf einem leitfähigen Träger angeordnete und durch Dotierung mit einem drei- oder fünfwertigen Element leitfähig gemachte Diamantschicht verwendet und dem Anolyten keinen Promoter zusetzt, als Anolyt eine wässrige Lösung mit 300 bis 500 g/l Ammoniumsulfat und 0 bis 0,2 Mol Schwefelsäure pro Mol Ammoniumsulfat, insbesondere einen neutralen Anolyten, und als Katholyt eine schwefelsaure Ammoniumsulfatlösung verwendet, die anodische Oxidation bei einer Stromdichte im Bereich von 50 bis 1000 mA/cm<sup>2</sup>, insbesondere 400 bis 900 mA/cm<sup>2</sup>, durchführt und danach Ammoniumperoxodisulfat in bekannter Weise aus dem Anolyten auskristallisiert und abtrennt.
2. Verfahren zur Herstellung von Natriumperoxodisulfat, umfassend anodische Oxidation eines Natriumhydrogensulfat enthaltenden wässrigen Elektrolyts in einer Elektrolysezelle, umfassend mindestens eine Anode, eine Kathode und einen Anolytraum, wobei dieser durch einen Separator von einem Katholytraum getrennt ist, **dadurch gekennzeichnet**,  
**dass** man als Anode eine auf einem leitfähigen Träger angeordnete und durch Dotierung mit einem drei- oder fünfwertigen Element leitfähig gemachte Diamantschicht verwendet und dem Anolyten keinen Promoter zusetzt, die Elektrolysezelle einen mittels des Separators voneinander getrennten Anolyt- und Katholytkreislauf aufweist, eine Natriumhydrogensulfat in einer Menge von 300 bis 700 g/l NaHSO<sub>4</sub> enthaltende Anolytlösung bei einer Stromdichte im Bereich von 50 bis 1000 mA/cm<sup>2</sup>, insbesondere 400 bis 900 mA/cm<sup>2</sup>, anodisch oxidiert wird und als Katholyt eine schwefelsaure Natriumhydrogensulfatlösung verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**,

**dass** man als Anode eine mit Bor dotierte Diamantschicht auf einem Träger aus der Reihe von Silicium, Germanium, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram sowie Carbiden der genannten Elemente verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** als Separator eine Ionenaustauschermembran verwendet wird.

### Claims

1. A process for the production of ammonium peroxodisulfate, comprising anodic oxidation of an aqueous electrolyte containing ammonium sulfate in an electrolytic cell comprising at least one anode, one cathode and one anolyte compartment, this being separated from a catholyte compartment by a separator,  
**characterised in that**  
a diamond layer mounted on a conductive carrier and made conductive by doping with a tri- or pentavalent element is used as the anode and no promoter is added to the anolyte, an aqueous solution of 300 to 500 g/l ammonium sulfate and 0 to 0.2 mol sulfuric acid per mol ammonium sulfate is used as the anolyte, in particular a neutral anolyte, and a sulfuric acid ammonium sulfate solution is used as the catholyte, the anodic oxidation is carried out at a current density in the range of 50 to 1000 mA/cm<sup>2</sup>, in particular 400 to 900 mA/cm<sup>2</sup>, and ammonium peroxodisulfate is then crystallised out and separated from the anolyte in a known manner.
2. A process for the production of sodium peroxodisulfate, comprising anodic oxidation of an aqueous electrolyte containing sodium hydrogen sulfate in an electrolytic cell comprising at least one anode, one cathode and one anolyte compartment, this being separated from a catholyte compartment by a separator,  
**characterised in that**  
a diamond layer mounted on a conductive carrier and made conductive by doping with a tri- or pentavalent element is used as the anode and no promoter is added to the anolyte, the electrolytic cell has an anolyte and catholyte circulation separated from one another by means of the separator, an anolyte solution containing sodium hydrogen sulfate in an amount of 300 to 700 g/l NaHSO<sub>4</sub> is oxidised anodically at a current density in the range of 50 to 1000 mA/cm<sup>2</sup>, in particular 400 to 900 mA/cm<sup>2</sup>, and a sulfuric acid sodium hydrogen sulfate solution is used as the catholyte.
3. The process according to claim 1 or 2,  
**characterised in that**  
a diamond layer doped with boron on a carrier from the series silicon, germanium, titanium, zirconium, niobium, tantalum, molybdenum and tungsten and carbides of these elements is used as the anode.
4. The process according to one of claims 1 to 3,  
**characterised in that**  
an ion exchange membrane is used as the separator.

### Revendications

1. Procédé d'obtention de peroxodisulfate d'ammonium comprenant l'oxydation anodique d'un électrolyte aqueux renfermant du sulfate d'ammonium dans une cellule électrolytique comprenant au moins une anode, une cathode et une chambre anolytique, cette chambre étant séparée d'une chambre catholytique par un séparateur,  
**caractérisé en ce qu'**  
en tant qu'anode, on utilise une couche de diamant disposée sur un support conducteur et rendue conductrice par dopage avec un élément trivalent ou pentavalent, aucun promoteur n'étant ajouté à l'anolyte, en tant qu'anolyte, on utilise une solution aqueuse renfermant de 300 à 500 g/l de sulfate d'ammonium et de 0 à 0,2 mol d'acide sulfurique par mole de sulfate d'ammonium, et notamment un anolyte neutre, en tant que catholyte, on utilise une solution sulfurique de sulfate d'ammonium, on effectue l'oxydation anodique avec une densité de courant dans la plage de 50 à 1000 mA/cm<sup>2</sup>, en particulier de 400 à 900 mA/cm<sup>2</sup>, puis, on cristallise le peroxodisulfate d'ammonium de façon connue en elle-même à partir de l'anolyte.
2. Procédé d'obtention de peroxodisulfate de sodium comprenant l'oxydation anodique d'un électrolyte aqueux renfermant de l'hydrogénosulfate de sodium dans une cellule électrolytique comprenant au moins une anode, une cathode et une chambre anolytique, cette chambre étant séparée d'une chambre catholytique par un séparateur,

## EP 1 148 155 B2

### caractérisé en ce qu'

5 en tant qu'anode, on utilise une couche de diamant disposée sur un support conducteur et rendue conductrice par dopage avec un élément trivalent ou pentavalent, aucun promoteur n'étant ajouté à l'anolyte, la cellule électrolytique renferme un circuit d'anolyte et un circuit de catholyte séparés entre eux au moyen d'un séparateur, on effectue l'oxydation anodique d'une solution d'anolyte renfermant de l'hydrogénosulfate de sodium en quantité de 300 à 700 g/l de  $\text{NaHSO}_4$ , avec une densité de courant située dans la plage de 50 à 1000 mA/cm<sup>2</sup>, en particulier de 400 à 900 mA/cm<sup>2</sup>, et en tant que catholyte, on utilise une solution sulfurique d'hydrogénosulfate de sodium.

### 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,

#### caractérisé en ce qu'

10 en tant qu'anode, on utilise une couche de diamant dopée au bore placée sur un support en un matériau choisi parmi les éléments suivants : silicium, germanium, titane, zirconium, niobium, tantale, molybdène et tungstène ainsi que les carbures de ces éléments.

### 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,

#### caractérisé en ce qu'

15 en tant que séparateur, on utilise une membrane échangeuse d'ions.

20

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 2757861 C [0003]
- EP 0428171 B [0004]
- DE 19913820 A [0005]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **P.A. Michaud.** *Electro Chemical and Solid-State letters*, 2000, vol. 3 (2), 77-79 [0008]