



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.01.2023 Patentblatt 2023/01

(21) Anmeldenummer: **21182468.5**

(22) Anmeldetag: **29.06.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 3/07 (2021.01) **C25B 3/20** (2021.01)
C25B 9/13 (2021.01) **C25B 9/21** (2021.01)
C25B 13/07 (2021.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 3/07; C25B 3/20; C25B 9/13; C25B 9/21;
C25B 13/07

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA ME

Benannte Validierungsstaaten:

KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Evonik Functional Solutions GmbH**
53859 Niederkassel (DE)

(72) Erfinder:

- **REINSBERG, Philip Heinrich**
53227 Bonn (DE)

- **HORN, Michael**
53859 Niederkassel (DE)
- **WOLF, Jörn Klaus Erich**
45130 Essen (DE)

(74) Vertreter: **Evonik Patent Association**
c/o Evonik Industries AG
IP Management
Bau 1042A/PB 15
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl (DE)

(54) **DREIKAMMERELEKTROLYSEZELLE ZUR HERSTELLUNG VON ALKALIMETALLALKOHOLATEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt eine Elektrolysezelle, welche drei Kammern aufweist, wobei die mittlere Kammer durch einen für Kationen durchlässigen Festelektrolyten, beispielsweise NaSICON, von der Kathodenkammer und durch eine Diffusionsbarriere, beispielsweise einer für Kationen oder Anionen selektiven Membran, von der Anodenkammer abgetrennt ist. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Kammer eine mechanische Rührvorrichtung umfasst.

Das erfindungsgemäße Elektrolysezelle löst das Problem, dass sich während der Elektrolyse ein Konzen-

trationsgradient in der Mittelkammer der Elektrolysezelle bildet, der zu lokal erniedrigten pH-Werten und damit zu einer Schädigung des Festelektrolyten führt. Mithilfe der mechanischen Rührvorrichtung kann die Elektrolytlösung in der Mittelkammer während der Elektrolyse gerührt werden. Dies führt zu einer Vermischung der Elektrolytlösung in der Mittelkammer, wodurch die Ausbildung eines pH-Gradienten verhindert wird.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Alkalimetallalkoholatlösung in der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle.

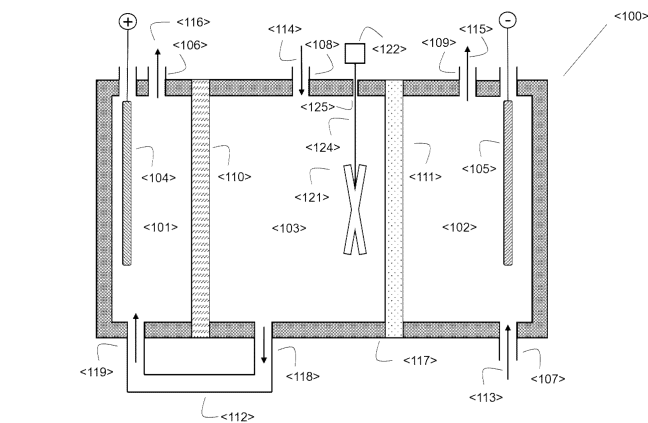


Abbildung 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt eine Elektrolysezelle, welche drei Kammern aufweist, wobei die mittlere Kammer durch einen für Kationen durchlässigen Festelektrolyten, beispielsweise NaSiCON, von der Kathodenkammer und durch eine Diffusionsbarriere von der Anodenkammer abgetrennt ist. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Kammer eine mechanische Rührvorrichtung umfasst.

[0002] Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle löst das Problem, dass sich während der Elektrolyse ein Konzentrationsgradient in der Mittelkammer der Elektrolysezelle bildet, der zu lokal erniedrigten pH-Werten und damit zu einer Schädigung des Festelektrolyten führt. Mithilfe der mechanischen Rührvorrichtung kann die Elektrolytlösung in der Mittelkammer während der Elektrolyse gerührt werden, wodurch die Ausbildung eines pH-Gradienten verhindert wird.

[0003] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Alkalimetallalkoholatlösung in der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle.

1. Hintergrund der Erfindung

[0004] Die elektrochemische Herstellung von Alkalimetallalkoholatlösungen ist ein wichtiger industrieller Prozess, der beispielsweise in der DE 103 60 758 A1, der US 2006/0226022 A1 und der WO 2005/059205 A1 beschrieben ist. Das Prinzip dieser Verfahren spiegelt sich in einer Elektrolysezelle wider, in deren Anodenkammer sich die Lösung eines Alkalisalzes, beispielsweise Kochsalz oder NaOH, und in deren Kathodenkammer sich der betreffende Alkohol oder eine niedrig konzentrierte alkoholische Lösung des betreffenden Alkalialkoholates, beispielsweise Natriummethanolat oder Natriumethanolat, befinden. Die Kathodenkammer und die Anodenkammer sind durch eine das eingesetzte Alkalimetallion leitende Keramik getrennt, beispielsweise NaSiCON oder ein Analogon für Kalium oder Lithium. Bei Anlegen eines Stroms entstehen an der Anode - wenn ein Chloridsalz des Alkalimetalls eingesetzt wird - Chlor und an der Kathode Wasserstoff und Alkoholat-Ionen. Der Ladungsausgleich erfolgt dadurch, dass Alkalimetallionen aus der Mittelkammer in die Kathodenkammer über die für sie selektive Keramik wandern. Der Ladungsausgleich zwischen Mittelkammer und Anodenkammer erfolgt durch die Wanderung von Kationen bei Einsatz von Kationenaustauschermembranen oder die Wanderung von Anionen bei Einsatz von Anionenaustauschermembranen oder durch Wanderung beider Ionenarten bei Einsatz nichtspezifischer Diffusionsbarrieren. Dadurch erhöht sich die Konzentration des Alkalialkoholats in der Kathodenkammer und es erniedrigt sich die Konzentration der Natriumionen im Anolyten.

[0005] NaSiCON-Festelektrolyte werden auch bei der

elektrochemischen Herstellung anderer Verbindungen eingesetzt:

WO 2014/008410 A1 beschreibt ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von elementarem Titan oder Seltenen Erden. Dieses Verfahren beruht darauf, dass Titanchlorid aus TiO_2 und der entsprechenden Säure gebildet wird, dieses mit Natriumalkoholat zum Titaniumalkoholat und NaCl reagiert und schließlich elektrolytisch zu elementarem Titan und Natriumalkoholat umgesetzt wird.

WO 2007/082092 A2 und WO 2009/059315 A1 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Biodiesel, in denen mithilfe von über NaSiCON elektrolytisch hergestellten Alkoholaten zunächst Triglyceride in die entsprechenden Alkalimetalltriglyceride überführt werden und in einem zweiten Schritt mit elektrolytisch erzeugten Protonen zu Glycerin und dem jeweiligen Alkalimetallhydroxid umgesetzt werden.

[0006] Im Stand der Technik sind demnach Verfahren beschrieben, die in Elektrolysezellen mit einer ionendurchlässigen Schicht durchgeführt werden, wie zum Beispiel NaSiCON-Festelektrolyten. Diese Festelektrolyten weisen allerdings typischerweise den Nachteil auf, dass sie nicht gegenüber wässrigen Säuren langzeitstabil sind. Dies ist insofern problematisch, als während der Elektrolyse in der Anodenkammer der pH durch Oxidationsprozesse sinkt (zum Beispiel bei Herstellung von Halogenen durch Disproportionierung oder durch Sauerstoffbildung). Diese sauren Bedingungen greifen den NaSiCON-Festelektrolyten an, so dass das Verfahren nicht großtechnisch eingesetzt werden kann. Um diesem Problem zu begegnen, wurden im Stand der Technik verschiedene Ansätze beschrieben.

[0007] So wurden im Stand der Technik Dreikammerzellen vorgeschlagen. Solche sind auf dem Gebiet der Elektrodialyse bekannt, zum Beispiel US 6,221,225 B1.

[0008] WO 2012/048032 A2 und US 2010/0044242 A1 beschreiben beispielsweise elektrochemische Verfahren zur Herstellung von Natriumhypochlorit und ähnlicher Chlorverbindungen in einer solchen Dreikammerzelle. Die Kathodenkammer und die mittlere Kammer der Zelle werden dabei durch einen für Kationen durchlässigen Festelektrolyten wie zum Beispiel NaSiCON getrennt. Um diesen vor dem sauren Anolyten zu schützen, wird der Mittelkammer beispielsweise Lösung aus der Kathodenkammer zugeführt. Die US 2010/0044242 A1 beschreibt außerdem in Abbildung 6, dass Lösung aus der mittleren Kammer mit Lösung aus der Anodenkammer außerhalb der Kammer vermischt werden kann, um Natriumhypochlorit zu erhalten.

[0009] Auch für die Herstellung oder Reinigung von Alkalialkoholaten wurden solche Zellen im Stand der Technik vorgeschlagen.

[0010] So beschreibt die US 5,389,211 A ein Verfahren zur Reinigung von Alkoholatlösungen, in denen eine

Dreikammerzelle eingesetzt wird, in welcher die Kammern durch kationenselektive Festelektrolyten oder auch nichtionische Trennwände voneinander abgegrenzt sind. Die Mittelkammer wird als Pufferkammer eingesetzt, um zu verhindern, dass sich die gereinigte Alkoxid- oder Hydroxidlösung aus der Kathodenkammer mit der verunreinigten Lösung aus der Anodenkammer mischt.

[0011] Die DE 42 33 191 A1 beschreibt die elektrolytische Gewinnung von Alkoholaten aus Salzen und Alkoholaten in Mehrkammerzellen und Stapeln aus mehreren Zellen.

[0012] Die WO 2008/076327 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallalkoholaten. Dabei wird eine Dreikammerzelle eingesetzt, deren Mittelkammer mit Alkalimetallalkoholat gefüllt ist (siehe zum Beispiel Absätze [0008] und [0067] der WO 2008/076327 A1). Dadurch wird der die Mittelkammer und die Kathodenkammer abtrennende Festelektrolyt vor der in der Anodenkammer befindlichen Lösung, die bei der Elektrolyse saurer wird, geschützt. Eine ähnliche Anordnung beschreibt die WO 2009/073062 A1. Diese Anordnung hat allerdings den Nachteil, dass es sich bei Alkalimetallalkoholatlösung um das gewünschte Produkt handelt, was aber als Pufferlösung verbraucht und kontinuierlich kontaminiert wird. Ein weiterer Nachteil des in der WO 2008/076327 A1 beschriebenen Verfahrens ist, dass die Bildung des Alkoholats in der Kathodenkammer von der Diffusionsgeschwindigkeit der Alkalimetallionen durch zwei Membranen bzw. Festelektrolyten abhängt. Dies führt wiederum zu einer Verlangsamung der Bildung des Alkoholats.

[0013] Ein weiteres Problem ergibt sich durch die Geometrie der Dreikammerzelle. Die Mittelkammer ist in einer solchen Kammer durch eine Diffusionsbarriere von der Anodenkammer und durch eine ionenleitende Keramik von der Kathodenkammer abgetrennt. Während der Elektrolyse kommt es damit unvermeidlich zur Ausbildung von pH-Gradienten und zu Totvolumina. Dies kann die ionenleitende Keramik schädigen und infolgedessen den Spannungsbedarf der Elektrolyse erhöhen und/oder zum Bruch der Keramik führen.

[0014] Während dieser Effekt in der gesamten Elektrolysekammer stattfindet, ist der Abfall des pH-Werts besonders kritisch in der Mittelkammer, da diese von der ionenleitenden Keramik begrenzt wird. An der Anode und der Kathode werden üblicherweise Gase gebildet, so dass es in diesen Kammern zumindest bis zu einem gewissen Grad zur Durchmischung kommt. Eine solche Durchmischung findet dagegen in der Mittelkammer nicht statt, so dass sich in ihr der pH-Gradient ausbildet. Dieser unerwünschte Effekt verstärkt sich dadurch, dass die Sole im Allgemeinen relativ langsam durch die Elektrolysezelle gepumpt wird.

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein verbessertes Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Alkalimetallalkoholat wie auch eine insbesondere für ein solches Verfahren geeignete Elektrolysekammer zu Verfügung zu stellen. Diese sollen die

vorgenannten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere einen verbesserten Schutz des Festelektrolyten vor der Ausbildung des pH-Gradienten sowie einen gegenüber dem Stand der Technik sparsameren Einsatz der Edukte gewährleisten.

2. Kurzbeschreibung der Erfindung

[0016] Es wurden nun überraschend eine Elektrolysezelle und ein Verfahren gefunden, welche die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

[0017] Das Elektrolysezelle **E** <100> gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung umfasst mindestens eine Anodenkammer **K_A** <101>, mindestens eine Kathodenkammer **K_K** <102> und mindestens eine dazwischen liegende Mittelkammer **K_M** <103>, wobei **K_A** <101> eine anodische Elektrode **E_A** <104> und einen Ablauf **A_{KA}** <106> umfasst, wobei **K_K** <102> eine kathodische Elektrode **E_K** <105>, einen Zulauf **Z_{KK}** <107> und einen Ablauf **A_{KK}** <109> umfasst,

wobei **K_M** <103> einen Zulauf **Z_{KM}** <108> umfasst, durch eine Diffusionsbarriere **D** <110> von **K_A** <101> abgetrennt ist und durch einen alkalikationenleitenden Festelektrolyten **F_K** <111> von **K_K** <102> abgetrennt ist, wobei **K_M** <103> und **K_A** <101> durch eine Verbindung **V_{AM}** <112> miteinander verbunden sind, durch welche Flüssigkeit aus **K_M** <103> in **K_A** <101> geleitet werden kann,

und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mittelkammer **K_M** <103> eine mechanische Rührvorrichtung <120> umfasst.

[0018] In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Lösung **L₁** <115> eines Alkalimetallalkoholats XOR im Alkohol ROH in einer Elektrolysezelle **E** <100> gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung, wobei das Verfahren die folgenden, gleichzeitig ablaufenden Schritte (a), (b) und (c) umfasst:

(a) ein Lösung **L₂** <113> umfassend den Alkohol ROH wird durch **K_K** <102> geleitet,

(b) eine neutrale oder alkalische, wässrige Lösung **L₃** <114> eines Salzes **S** umfassend X als Kation wird durch **K_M**, dann über **V_{AM}**, dann durch **K_A** <101> geleitet, während die mechanische Rührvorrichtung <120> die Lösung **L₃** <114> in **K_M** <103> verrührt,

(c) zwischen **E_A** <104> und **E_K** <105> wird Spannung angelegt,

wodurch am Ablauf **A_{KK}** <109> die Lösung **L₁** <115> erhalten wird, wobei die Konzentration von XOR in **L₁** <115> höher ist als in **L₂** <113>, und wodurch am Ablauf **A_{KA}** <106> eine wässrige Lösung **L₄** <116> von **S** erhalten wird, wobei die Konzentration von **S** in **L₄** <116> geringer ist als in **L₃** <114>.

wobei X ein Alkalimetallkation ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

3. Abbildungen

[0019] Abbildung 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle <100> und des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Dreikammerzelle **E** <100> umfasst eine Kathodenkammer **K_K** <102>, eine Anodenkammer **K_A** <101> und eine dazwischen liegende Mittelkammer **K_M** <103>.

Die Kathodenkammer **K_K** <102> umfasst eine kathodische Elektrode **E_K** <105>, einen Zulauf **Z_{KK}** <107> und einen Ablauf **A_{KK}** <109>.

Die Anodenkammer **K_A** <101> umfasst eine anodische Elektrode **E_A** <104> und einen Ablauf **A_{KA}** <106> und ist mit der Mittelkammer **K_M** <103> über die Verbindung **V_{AM}** <112> verbunden.

Die Mittelkammer **K_M** <103> umfasst einen Zulauf **Z_{KM}** <108>.

Die drei Kammern werden von einer Außenwand <117> der Dreikammerzelle **E** <100> begrenzt.

Die Kathodenkammer **K_K** <102> ist außerdem durch einen für Natriumionen selektiv permeablen NaSICON-Festelektrolyten **F_K** <111> von der Mittelkammer **K_M** <103> abgetrennt. Die Mittelkammer **K_M** <103> ist zusätzlich wiederum durch eine Diffusionsbarriere **D** <110> von der Anodenkammer **K_A** <101> abgetrennt. Der NaSICON-Festelektrolyt **F_K** <111> und die Diffusionsbarriere **D** <110> erstrecken sich über die gesamte Tiefe und Höhe der Dreikammerzelle **E** <100>. Die Diffusionsbarriere **D** <110> ist aus Glas.

[0020] In der Ausführungsform gemäß Abbildung 1 wird die Verbindung **V_{AM}** <112> außerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> ausgebildet, insbesondere durch ein Rohr oder Schlauch, dessen Material aus Gummi, Metall oder Kunststoff ausgewählt sein kann. Durch die Verbindung **V_{AM}** <112> kann Flüssigkeit aus der Mittelkammer **K_M** <103> in die Anodenkammer **K_A** <101> außerhalb der Außenwand **W_A** <117> der Dreikammerzelle **E** <100> geleitet werden. Die Verbindung **V_{AM}** <112> verbindet einen Ablauf **A_{KM}** <118>, der am Boden der Mittelkammer **K_M** <103> die Außenwand **W_A** <117> der Elektrolysezelle **E** <100> durchbricht, mit einem Zulauf **Z_{KA}** <119>, der am Boden der Anodenkammer **K_A** <101> die Außenwand **W_A** <117> der Elektrolysezelle **E** <100> durchbricht.

[0021] Eine wässrige Lösung von Natriumchlorid **L₃** <114> mit pH 10.5 wird über den Zulauf **Z_{KM}** <108> gleichgerichtet mit der Schwerkraft in die Mittelkammer **K_M** <103> gegeben. Durch die Verbindung **V_{AM}** <112>, die zwischen einem Ablauf **A_{KM}** <118> der Mittelkammer **K_M** <103> und einem Zulauf **Z_{KA}** <119> der Anodenkammer **K_A** <101> ausgebildet ist, ist die Mittelkammer **K_M** <103> mit der Anodenkammer **K_A** <101> verbunden. Natriumchloridlösung **L₃** <114> wird durch diese Verbindung **V_{AM}** <112> von der Mittelkammer **K_M** <103> in die Anodenkammer **K_A** <101> geleitet.

Über den Zulauf **Z_{KK}** <107> wird eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol **L₂** <113> in die Kathodenkammer **K_K** <102> geleitet.

[0022] Es wird dabei eine Spannung zwischen der kathodischen Elektrode **E_K** <105> und der anodischen Elektrode **E_A** <104> angelegt. Dadurch wird in der Kathodenkammer **K_K** <102> Methanol im Elektrolyten **L₂** <113> zu Methanolat und H₂ reduziert ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$). Natriumionen diffundieren dabei von der Mittelkammer **K_M** <103> durch den NaSICON-Festelektrolyten **F_K** <111> in die Kathodenkammer **K_K** <102>. Insgesamt erhöht sich dadurch die Konzentration von Natriummethanolat in der Kathodenkammer **K_K** <102>, wodurch eine methanolische Lösung von Natriummethanolat **L₁** <115> erhalten wird, deren Konzentration an Natriummethanolat gegenüber **L₂** <113> erhöht ist.

[0023] In der Anodenkammer **K_A** <101> findet die Oxidation von Chloridionen zu molekularem Chlor statt ($\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{e}^-$). Am Ablauf **A_{KA}** <106> wird eine wässrige Lösung **L₄** <116> erhalten, in der der Gehalt an NaCl gegenüber **L₃** <114> verringert ist. Chlorgas Cl₂ bildet in Wasser gemäß der Reaktion $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HCl}$ hypochlorige Säure und Salzsäure, welche mit weiteren Wassermolekülen sauer reagieren. Die Acidität schädigt den NaSICON-Festelektrolyten <111>, wird aber durch die erfindungsgemäße Anordnung in der Anodenkammer **K_A** <101> begrenzt und somit in der Elektrolysezelle **E** <100> vom NaSICON-Festelektrolyten **F_K** <111> ferngehalten. Dadurch erhöht sich dessen Lebensdauer beträchtlich.

[0024] In der Mittelkammer **K_M** <103> befindet sich außerdem eine mechanische Rührvorrichtung <120> in Form eines Propellerrührers <121>, welcher durch einen elektrischen Motor <122> betrieben wird, wobei der Propellerrührer mit dem elektrischen Motor über ein Übersetzungsglied <124> verbunden ist. Der Propellerrührer <121> hängt frei in der Mittelkammer **K_M** <103>, kann aber auch an der Innenseite der Außenwand **W_A** <117> befestigt werden. Das Übersetzungsglied <124> reicht durch eine Auslassung <125> in der Außenwand der Mittelkammer **K_M** <103> in die Elektrolysezelle **E** <100> hinein. Die durch den Zulauf **Z_{KM}** <108> zugeführte wässrige Lösung **L₃** <114> wird durch den Betrieb des Propellerrührers <121> vermischt, wodurch es zu Verwirbelungen und Turbulenzen kommt. Diese Turbulenzen in der Lösung **L₃** <114> verhindern einen sich in der Mittelkammer **K_M** <103> mit Fortgang der Elektrolyse aufbauenden pH-Gradienten und verhindern die Ausbildung eines niedrigen pH-Wertes in der unmittelbar an der NaSICON-Festelektrolyten <111> grenzenden Lösung. Dadurch wird die Haltbarkeit des NaSICON-Festelektrolyten <111> weiter erhöht.

[0025] Abbildung 2 zeigt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle und des erfindungsgemäßen Verfahrens, die der in Abbildung 1 dargestellten entspricht. Der Unterschied ist dabei, dass die mechanische Rührvorrichtung <120> anstatt des in Abbildung 1 beschriebenen Propellerrührers <121> ei-

nen Magnetrührfisch <123-1> umfasst, der mit einem außerhalb der Mittelkammer K_M <103> befindlichen Magnetrührlaufwerk <123-2> betrieben werden kann. Wie auch in der in Abbildung 1 gezeigten Ausführungsform wird die durch den Zulauf Z_{KM} <108> zugeführte wässrige Lösung L_3 <114> durch diese mechanische Rührvorrichtung <120> verwirbelt. Diese Turbulenzen in der Lösung L_3 <114> zerstören den sich in der Mittelkammer K_M <103> mit Fortgang der Elektrolyse aufbauenden pH-Gradienten.

4. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

4.1 Elektrolysezelle E

[0026] Der erste Aspekt der Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle E <100>. Die Elektrolysezelle E <100> gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung umfasst mindestens eine Anodenkammer K_A <101>, mindestens eine Kathodenkammer K_K <102> und mindestens eine dazwischen liegende Mittelkammer K_M <103>. Dies umfasst auch Elektrolysezellen E <100>, welche mehr als eine Anodenkammer K_A <101> und/oder Kathodenkammer K_K <102> und/oder Mittelkammer K_M <103> aufweisen. Solche Elektrolysezellen, in denen diese Kammern modularartig aneinandergesetzt werden, sind beispielsweise in der DD 258 143 A3 und der US 2006/0226022 A1 beschrieben.

[0027] Die Anodenkammer K_A <101> umfasst eine anodische Elektrode E_A <104>. Als solche anodische Elektrode E_A <104> kommt jede dem Fachmann geläufige Elektrode in Frage, die unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens nach dem zweiten Aspekt der Erfindung stabil ist. Solche sind insbesondere in WO 2014/008410 A1, Absatz [024] oder DE 10360758 A1, Absatz [031] beschrieben. Diese Elektrode E_A <104> kann aus einer Schicht bestehen oder aus mehreren planen, zueinander parallelen Schichten bestehen, die jeweils perforiert oder expandiert sein können. Die anodische Elektrode E_A <104> umfasst insbesondere ein Material, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Rutheniumoxid, Iridiumoxid, Nickel, Kobalt, Nickelwolframat, Nickeltitanat, Edelmetalle wie insbesondere Platin, welches auf einem Träger wie Titan oder Kovar® (einer Eisen/Nickel/Kobalt-Legierung, in denen die einzelnen Anteile bevorzugt wie folgt sind: 54 Massen-% Eisen, 29 Massen-% Nickel, 17 Massen-% Cobalt) geträgert ist. Weitere mögliche Anodenmaterialien sind insbesondere Edelstahl, Blei, Graphit, Wolframcarbid, Tantalborid. Bevorzugt umfasst die anodische Elektrode E_A <104> eine mit Rutheniumoxid/Iridiumoxid beschichtete Titananode ($RuO_2 + IrO_2 / Ti$).

[0028] Die Kathodenkammer K_K <102> umfasst eine kathodische Elektrode E_K <105>. Als solche kathodische Elektrode E_K <105> kommt jede dem Fachmann geläufige Elektrode in Frage, die unter den Bedingungen stabil ist. Solche sind insbesondere in WO 2014/008410 A1, Absatz [025] oder DE 10360758 A1, Absatz [030] be-

schrieben. Diese Elektrode E_K <105> kann aus der Gruppe bestehend aus Maschenwolle, dreidimensionale Matrixstruktur oder "Kugeln" ausgewählt sein. Die kathodische Elektrode E_K <105> umfasst insbesondere ein Material, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stahl, Nickel, Kupfer, Platin, platinisierte Metalle, Palladium, auf Kohle geträgertes Palladium, Titan. Bevorzugt umfasst E_K <105> Nickel.

[0029] Die mindestens eine Mittelkammer K_M <103> befindet sich zwischen der Anodenkammer K_A <101> und der Kathodenkammer K_K <102>.

[0030] Die Elektrolysezelle E <100> weist üblicherweise eine Außenwand W_A <117> auf. Die Außenwand W_A <117> ist insbesondere aus einem Material, welches aus der Gruppe bestehend aus Stahl, bevorzugt gummiertem Stahl, Kunststoff, der insbesondere aus Telene® (duroplastischem Polydicyclopentadien), PVC (Polyvinylchlorid), PVC-C (nachchloriertes Polyvinylchlorid), PVDF (Polyvinylidenfluorid) ausgewählt ist. W_A <117> kann insbesondere für Zuläufe und Abläufe durchbrochen sein. Innerhalb von W_A <117> liegen dann die mindestens eine Anodenkammer K_A <101>, die mindestens eine Kathodenkammer K_K <102> und die mindestens eine dazwischen liegende Mittelkammer K_M <103>.

[0031] K_M <103> ist durch eine Diffusionsbarriere D <110> von K_A <101> abgetrennt und durch einen alkalikationenleitenden Festelektrolyten F_K <111> von K_K <102> abgetrennt.

[0032] Für die Diffusionsbarriere D <110> kann jedes Material genutzt werden, welches unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens nach dem zweiten Aspekt der Erfindung stabil ist und den Übergang von Protonen von der in der Anodenkammer K_A <101> befindlichen Flüssigkeit in die Mittelkammer K_M <103> verhindert oder verlangsamt.

[0033] Als Diffusionsbarriere D <110> wird insbesondere eine nicht ionenspezifische Trennwand oder eine für spezifische Ionen durchlässige Membran verwendet. Bevorzugt handelt es sich bei der Diffusionsbarriere D <110> um eine nicht ionenspezifische Trennwand.

[0034] Das Material der nicht ionenspezifischen Trennwand ist insbesondere aus der Gruppe bestehend aus Gewebe, wobei es sich insbesondere um textiles Gewebe oder Metallgewebe handelt, Glas, wobei es sich insbesondere um gesintertes Glas oder Glasfritten handelt, Keramik, insbesondere keramische Fritten, Membrandiaphragmas ausgewählt, und ist besonders bevorzugt Glas.

[0035] Handelt es sich bei der Diffusionsbarriere D <110> um eine "für spezifische Ionen durchlässige Membran", so bedeutet dies erfindungsgemäß, dass die jeweilige Membran die Diffusion bestimmter Ionen durch sie hindurch gegenüber anderen Ionen begünstigt. Insbesondere sind damit Membranen gemeint, die die Diffusion durch sie hindurch von Ionen einer bestimmten Ladungsart gegenüber entgegengesetzt geladenen Ionen begünstigt. Noch bevorzugter begünstigen für spezifische Ionen durchlässige Membranen außerdem die

Diffusion bestimmter Ionen mit einer Ladungsart gegenüber anderen Ionen derselben Ladungsart durch sie hindurch.

[0036] Ist die Diffusionsbarriere **D** <110> eine "für spezifische Ionen durchlässige Membran", handelt es sich insbesondere bei der Diffusionsbarriere **D** <110> um eine anionenleitende Membran oder um eine kationenleitende Membran.

[0037] Anionenleitende Membranen sind erfindungsgemäß solche, die selektiv Anionen, bevorzugt selektiv bestimmte Anionen leiten. In anderen Worten begünstigen sie die Diffusion von Anionen durch sie hindurch gegenüber der von Kationen, insbesondere gegenüber Protonen, noch bevorzugter begünstigen sie zusätzlich die Diffusion von bestimmten Anionen durch sie hindurch gegenüber der Diffusion anderer Anionen durch sie hindurch.

[0038] Kationenleitende Membranen sind erfindungsgemäß solche, die selektiv Kationen, bevorzugt selektiv bestimmte Kationen leiten. In anderen Worten begünstigen sie die Diffusion von Kationen durch sie hindurch gegenüber der von Anionen, noch bevorzugter begünstigen sie zusätzlich die Diffusion von bestimmten Kationen, durch sie hindurch gegenüber der Diffusion anderer Kationen durch sie hindurch, noch viel mehr bevorzugter von Kationen, bei denen es sich nicht um Protonen handelt, noch bevorzugter um Natriumkationen handelt, gegenüber Protonen.

[0039] "Begünstigen die Diffusion bestimmter Ionen X gegenüber der Diffusion anderer Ionen Y" bedeutet insbesondere, dass der Diffusionskoeffizient (Einheit m^2/s) der Ionenart X bei einer gegebenen Temperatur für die betreffende Membran um den Faktor 10, bevorzugt 100, bevorzugt 1000 höher ist als der Diffusionskoeffizient der Ionenart Y für die betreffende Membran.

[0040] Handelt es sich bei der Diffusionsbarriere **D** <110> um eine "für spezifische Ionen durchlässige Membran", so ist es bevorzugt eine anionenleitende Membran, denn diese verhindert besonders gut die Diffusion von Protonen aus der Anodenkammer **K_A** <101> in die Mittelkammer **K_M** <103>.

[0041] Als anionenleitende Membran wird insbesondere eine solche eingesetzt, die für die vom Salz **S** umfassten Anionen selektiv sind. Solche Membranen sind dem Fachmann bekannt und können von ihm eingesetzt werden.

[0042] Das Salz **S** ist bevorzugt ein Halogenid, Sulfat, Sulfit, Nitrat, Hydrogencarbonat oder Carbonat von X, noch bevorzugter ein Halogenid.

[0043] Halogenide sind Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide. Das bevorzugteste Halogenid ist Chlorid.

[0044] Bevorzugt wird als anionenleitende Membran eine für Halogenide, bevorzugter Chlorid, selektive Membran eingesetzt.

[0045] Anionenleitende Membranen sind beispielsweise von M.A. Hickner, A.M. Herring, E.B. Coughlin, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2013, 51, 1727-1735, von C.G. Arges, V. Ramani, P.N.

Pintauro, Electrochemical Society Interface 2010, 19, 31-35, in WO 2007/048712 A2 sowie auf Seite 181 des Lehrbuchs von Volkmar M. Schmidt Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, 1. Auflage (8. Oktober 2003) beschrieben.

[0046] Noch bevorzugter werden demnach als anionenleitende Membran organische Polymere, welche insbesondere aus Polyethylen, Polybenzimidazolen, Polyetherketonen, Polystyrol, Polypropylen oder fluorierten Membranen wie Polyperfluorethylen, bevorzugt Polystyrol, ausgewählt sind, eingesetzt, wobei diese kovalent gebunden funktionelle Gruppen ausgewählt aus $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $=\text{NR}^+$, $-\text{PR}_3^+$, wobei es sich bei R um Alkylgruppen mit bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen handelt, oder andere kationische Gruppen aufweisen. Bevorzugt weisen sie kovalent gebundene funktionelle Gruppen, ausgewählt aus $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, bevorzugter ausgewählt aus $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$, noch bevorzugter $-\text{NR}_3^+$, auf.

[0047] Wenn die Diffusionsbarriere **D** <110> eine kationenleitende Membran ist, handelt es sich insbesondere um eine Membran, die für die vom Salz **S** umfassten Kationen selektiv ist. Noch bevorzugter ist die Diffusionsbarriere **D** <110> eine alkalikationenleitende Membran, noch mehr bevorzugter eine kalium- und/oder natriumionenleitende Membran, am bevorzugtesten eine natriumionenleitende Membran.

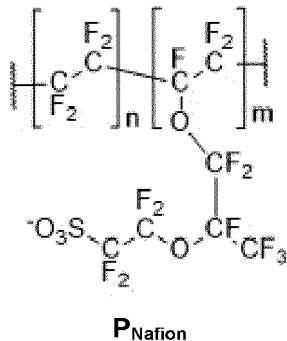
[0048] Kationenleitende Membranen sind beispielsweise beschrieben auf Seite 181 des Lehrbuchs von Volkmar M. Schmidt Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, 1. Auflage (8. Oktober 2003).

[0049] Noch bevorzugter werden demnach als kationenleitende Membran organische Polymere, welche insbesondere aus Polyethylen, Polybenzimidazolen, Polyetherketonen, Polystyrol, Polypropylen oder fluorierten Membranen wie Polyperfluorethylen, bevorzugt Polystyrol, Polyperfluorethylen, ausgewählt sind, eingesetzt, wobei diese kovalent gebunden funktionelle Gruppen ausgewählt aus $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_2\text{H}^-$, bevorzugt $-\text{SO}_3^-$, (beschrieben in DE 10 2010 062 804 A1, US 4,831,146) tragen.

[0050] Dies kann zum Beispiel ein sulfoniertes Polyperfluorethylen (Nafion[®] mit CAS-Nummer: 31175-20-9) sein. Diese sind dem Fachmann beispielsweise aus der WO 2008/076327 A1, Absatz [058], US 2010/0044242 A1, Absatz [0042] oder der US 2016/0204459 A1 bekannt und unter dem Handelsnamen Nafion[®], Aciplex[®] F, Flemion[®], Neosepta[®], Ultrex[®], PC-SK[®] erwerblich. Neosepta[®]-Membranen sind beispielsweise beschrieben von S.A. Mareev, D.Yu. Butylskii, N.D. Pismenskaya, C. Larchet, L. Dammak, V.V. Nikonenko, Journal of Membrane Science 2018, 563, 768-776.

[0051] Wird eine kationenleitende Membran als Diffusionsbarriere **D** <110> eingesetzt, kann dies beispielsweise ein mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiertes Polymer, insbesondere der folgenden Formel **P_{NAFION}**, wo-

bei n und m unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10^6 , bevorzugter eine ganze Zahl von 10 bis 10^5 , noch bevorzugter eine ganze Zahl von 10^2 bis 10^4 ist, sein.



[0052] Als alkalikationenleitender Festelektrolyt **F_K** <111> kommt jeder Festelektrolyt in Frage, welcher Kationen, insbesondere Alkalikationen, noch bevorzugter Natriumkationen, von der Mittelkammer **K_M** <103> in die Kathodenkammer **K_K** <102> transportieren kann. Solche Festelektrolyten sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der DE 10 2015 013 155 A1, in der WO 2012/048032 A2, Absätze [0035], [0039], [0040], in der US 2010/0044242 A1, Absätze [0040], [0041], in der DE 10360758 A1, Absätze [014] bis [025] beschrieben. Sie werden kommerziell unter dem Namen NaSICON, LiSICON, KSICON vertrieben. Ein natriumionenleitender Festelektrolyt **F_K** <111> ist bevorzugt, wobei dieser noch bevorzugter eine NaSICON-Struktur aufweist. Erfindungsgemäß einsetzbare NaSICON-Strukturen sind außerdem beispielsweise beschrieben von N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, Velchuri Radha, M. Vithal, J Mater Sci 2011, 46, 2821-2837.

[0053] NaSICON hat bevorzugt eine Struktur der Formel $M^I_{1+2w+x-y+z}M^{II}_wM^{III}_xZr^{IV}_{2-w-x-y}M^V_y(SiO_4)_z(PO_4)_{3-z}$. **M^I** ist ausgewählt aus Na⁺, Li⁺, bevorzugt Na⁺.

M^{II} ist ein zweiwertiges Metallkation, bevorzugt ausgewählt aus Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, bevorzugter ausgewählt aus Co²⁺, Ni²⁺.

M^{III} ist ein dreiwertiges Metallkation, bevorzugt ausgewählt aus Al³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺, La³⁺, Y³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Lu³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, bevorzugter ausgewählt aus Sc³⁺, La³⁺, Y³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, besonders bevorzugt ausgewählt aus Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺.

M^V ist ein fünfwertiges Metallkation, bevorzugt ausgewählt aus V⁵⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺.

[0054] Die römischen Indizes I, II, III, IV, V geben die Oxidationszahlen an, in der die jeweiligen Metallkationen vorliegen.

[0055] w, x, y, z sind reelle Zahlen, wobei gilt, dass $0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 2$, $0 \leq w < 2$, $0 \leq z < 3$, und wobei w, x, y, z so gewählt werden, dass gilt $1 + 2w + x - y + z \geq 0$ und $2 - w - x - y \geq 0$.

[0056] NaSICON hat erfindungsgemäß noch bevor-

zugter eine Struktur der Formel $Na_{(1+v)}Zr_2Si_vP_{(3-v)}O_{12}$, wobei v eine reelle Zahl ist, für die $0 \leq v \leq 3$ gilt. Am bevorzugtesten gilt v = 2.4

Die Kathodenkammer **K_K** <102> umfasst auch einen Zulauf **Z_{KK}** <107> und einen Ablauf **A_{KK}** <109>, der es ermöglicht, in die Kathodenkammer **K_K** <102> Flüssigkeit, wie zum Beispiel die Lösung **L₂** <113>, zuzufügen und darin befindliche Flüssigkeit, wie zum Beispiel die Lösung **L₁** <115>, zu entfernen. Der Zulauf **Z_{KK}** <107> und der Ablauf **A_{KK}** <109> sind dabei so an der Kathodenkammer **K_K** <102> angebracht, dass die Flüssigkeit beim Durchströmen der Kathodenkammer **K_K** <102> die kathodische Elektrode **E_K** <105> kontaktiert. Dies ist die Voraussetzung dafür, dass bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung am Ablauf **A_{KK}** <109> die Lösung **L₁** <115> erhalten wird, wenn die Lösung **L₂** <113> eines Alkalialkoholats XOR im Alkohol ROH durch **K_K** <102> geleitet wird.

Die Anodenkammer **K_A** <101> umfasst auch einen Ablauf **A_{KA}** <106>, der es ermöglicht, in der Anodenkammer **K_A** <101> befindliche Flüssigkeit, beispielsweise die wässrige Lösung **L₄** <116> zu entfernen. Daneben umfasst die Mittelkammer **K_M** <103> einen Zulauf **Z_{KM}** <108>, während **K_A** <101> und **K_M** <103> durch eine Verbindung **V_{AM}** <112> miteinander verbunden sind, durch welche Flüssigkeit aus **K_M** <103> in **K_A** <101> geleitet werden kann. Dadurch kann über den Zulauf **Z_{KM}** <108> zu **K_M** <103> eine Lösung **L₃** <114> gegeben und diese durch **K_M** <103> geleitet werden, dann über **V_{AM}** <112> in die Anodenkammer **K_A** <101>, und schließlich durch die Anodenkammer **K_A** <101> geleitet werden. **V_{AM}** <112> und der Ablauf **A_{KA}** <106> sind dabei so an der Anodenkammer **K_A** <101> angebracht, dass die Lösung **L₃** <114> beim Durchströmen der Anodenkammer **K_A** <101> die anodische Elektrode **E_A** <104> kontaktiert. Dies ist die Voraussetzung dafür, dass bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung am Ablauf **A_{KA}** <106> die wässrige Lösung **L₄** <116> erhalten wird, wenn die Lösung **L₃** <114> zuerst durch **K_M** <103>, dann **V_{AM}** <112>, dann **K_A** <101> geleitet wird.

Die Zulaufe **Z_{KK}** <107>, **Z_{KM}** <108>, **Z_{KA}** <119> und Abläufe **A_{KK}** <109>, **A_{KA}** <106>, **A_{KM}** <118> können nach dem Fachmann bekannten Verfahren an der Elektrolysezelle **E** <100> angebracht werden.

Die Verbindung **V_{AM}** <112> kann innerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> und/oder außerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> ausgebildet sein.

Ist die Verbindung **V_{AM}** <112> innerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> ausgebildet, wird sie bevorzugt durch mindestens eine Perforation in der Diffusionsbarriere **D** <110> gebildet.

Ist die Verbindung **V_{AM}** <112> außerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> ausgebildet, wird sie bevorzugt durch eine außerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> verlaufende Verbindung von **K_M** <103> und **K_A** <101> gebildet, insbesondere dadurch, dass in der Mittelkammer

$K_M <103>$ ein Ablauf $A_{KM} <118>$ durch die Außenwand $W_A <117>$, bevorzugt am Boden der Mittelkammer $K_M <103>$, wobei noch bevorzugter der Zulauf $Z_{KM} <108>$ an der Oberseite der Mittelkammer $K_M <103>$ ist, gebildet wird, und in der Anodenkammer $K_A <101>$ ein Zulauf $Z_{KA} <119>$ durch die Außenwand $W_A <117>$, bevorzugt am Boden der Anodenkammer $K_A <101>$, gebildet wird, und diese durch eine Leitung, beispielsweise ein Rohr oder ein Schlauch, der bevorzugt ein Material ausgewählt aus Gummi, Kunststoff umfasst, verbunden sind. Der Ablauf $A_{KA} <106>$ ist dann noch bevorzugter an der Oberseite der Anodenkammer $K_A <101>$.

[0062] "Ablauf $A_{KM} <118>$ am Boden der Mittelkammer $K_M <103>$ " bedeutet, dass der Ablauf $A_{KM} <118>$ so an der Elektrolysezelle $E <100>$ angebracht ist, dass die Lösung $L_3 <114>$ die Mittelkammer $K_M <103>$ gleichgerichtet mit der Schwerkraft verlässt.

[0063] "Zulauf $Z_{KA} <119>$ am Boden der Anodenkammer $K_A <101>$ " bedeutet, dass der Zulauf $Z_{KA} <119>$ so an der Elektrolysezelle $E <100>$ angebracht ist, dass die Lösung $L_3 <114>$ in die Anodenkammer $K_A <101>$ entgegen der Schwerkraft eintritt.

[0064] "Zulauf $Z_{KM} <108>$ an der Oberseite der Mittelkammer $K_M <103>$ " bedeutet, dass der Zulauf $Z_{KM} <108>$ so an der Elektrolysezelle $E <100>$ angebracht ist, dass die Lösung $L_3 <114>$ in die Mittelkammer $K_M <103>$ gleichgerichtet mit der Schwerkraft eintritt.

[0065] "Ablauf $A_{KA} <106>$ an der Oberseite der Anodenkammer $K_A <101>$ " bedeutet, dass der Ablauf $A_{KA} <106>$ so an der Elektrolysezelle $E <100>$ angebracht ist, dass die Lösung $L_4 <116>$ die Anodenkammer $K_A <101>$ entgegen der Schwerkraft verlässt.

[0066] Diese Ausführungsform ist dabei besonders vorteilhaft und deshalb bevorzugt, wenn der Ablauf $A_{KM} <118>$ durch die Außenwand $W_A <117>$ am Boden der Mittelkammer $K_M <103>$, und der Zulauf $Z_{KA} <119>$ durch die Außenwand $W_A <117>$ am Boden der Anodenkammer $K_A <101>$, gebildet wird. Durch diese Anordnung ist es besonders einfach möglich, in der Anodenkammer K_A gebildete Gase mit $L_4 <116>$ aus der Anodenkammer $K_A <101>$ abzuleiten, um diese dann weiter abzutrennen.

[0067] Wenn die Verbindung $V_{AM} <112>$ außerhalb der Elektrolysezelle $E <100>$ ausgebildet ist, sind insbesondere $Z_{KM} <108>$ und $A_{KM} <118>$ an gegenüberliegenden Seiten der Außenwand $W_A <117>$ der Mittelkammer $K_M <103>$ angeordnet (also z.B. $Z_{KM} <108>$ am Boden und $A_{KM} <118>$ an der Oberseite der Elektrolysezelle $E <100>$ oder umgekehrt) und $Z_{KA} <119>$ und $A_{KA} <106>$ an gegenüberliegenden Seiten der Außenwand $W_A <117>$ der Anodenkammer $K_A <101>$ angeordnet (also $Z_{KA} <119>$ am Boden und $A_{KA} <106>$ an der Oberseite der Elektrolysezelle $E <100>$ oder umgekehrt), wie es insbesondere in Abbildung 1 gezeigt ist. Durch diese Geometrie muss $L_3 <114>$ die beiden Kammern $K_M <103>$ und $K_A <101>$ durchströmen. Dabei können $Z_{KA} <119>$ und $Z_{KM} <108>$ an derselben Seite der Elektrolysezelle $E <100>$ ausgebildet sein, wobei dann automa-

tisch auch $A_{KM} <118>$ und $A_{KA} <106>$ an derselben Seite der Elektrolysezelle $E <100>$ ausgebildet sind. Alternativ können wie in Abbildung 1 gezeigt, $Z_{KA} <119>$ und $Z_{KM} <108>$ an gegenüberliegenden Seiten der Elektrolysezelle $E <100>$ ausgebildet sein, wobei dann automatisch auch $A_{KM} <118>$ und $A_{KA} <106>$ an gegenüberliegenden Seiten der Elektrolysezelle $E <100>$ ausgebildet sind.

[0068] Wenn die Verbindung $V_{AM} <112>$ innerhalb der Elektrolysezelle $E <100>$ ausgebildet ist, kann dies insbesondere dadurch gewährleistet werden, dass eine Seite ("Seite A") der Elektrolysezelle $E <100>$, bei der es sich um die Oberseite oder den Boden der Elektrolysezelle $E <100>$ handelt, bevorzugt wie in Abbildung 2 gezeigt um die Oberseite handelt, den Zulauf $Z_{KM} <108>$ und den Ablauf $A_{KA} <106>$ umfasst und die Diffusionsbarriere $D <110>$ ausgehend von dieser Seite ("Seite A") sich in die Elektrolysezelle $E <100>$ erstreckt, aber nicht ganz bis zur der Seite A gegenüberliegenden Seite ("Seite B") der Elektrolysezelle $E <100>$, bei der es dann sich um den Boden bzw. die Oberseite der Elektrolysezelle $E <100>$ handelt, reicht und dabei 50 % oder mehr der Höhe der Dreikammerzelle $E <100>$, bevorzugt 60 % bis 99 % der Höhe der Dreikammerzelle $E <100>$, noch bevorzugt 70 % bis 95 % der Höhe der Dreikammerzelle $E <100>$, noch mehr bevorzugt 80 % bis 90 % der Höhe der Dreikammerzelle $E <100>$, noch viel mehr bevorzugt 85 % der Höhe der Dreikammerzelle $E <100>$ durchspannt. Dadurch dass die Diffusionsbarriere $D <110>$ die Seite B der Dreikammerzelle $E <100>$ nicht berührt, entsteht so ein Spalt zwischen Diffusionsbarriere $D <110>$ und der Außenwand $W_A <117>$ der Seite B der Dreikammerzelle $E <100>$. Der Spalt ist dann die Verbindung $V_{AM} <112>$. Durch diese Geometrie muss $L_3 <114>$ die beiden Kammern $K_M <103>$ und $K_A <101>$ vollständig durchströmen.

[0069] Diese Ausführungsformen gewährleisten am besten, dass am säureempfindlichen Festelektrolyten die wässrige Salzlösung $L_3 <114>$ vorbeiströmt, bevor diese mit der anodischen Elektrode $E_A <104>$ in Kontakt kommt, wodurch es zur Bildung von Säuren kommt.

[0070] "Boden der Elektrolysezelle $E <100>$ " ist erfindungsgemäß die Seite der Elektrolysezelle $E <100>$, durch die eine Lösung (z.B. $L_3 <114>$ bei $A_{KM} <118>$ in Abbildung 1) gleichgerichtet mit der Schwerkraft aus der Elektrolysezelle E austritt bzw. die Seite der Elektrolysezelle E , durch die eine Lösung (z.B. $L_2 <113>$ bei $Z_{KK} <107>$ in Abbildungen 1 und 2 und $L_3 <114>$ bei $A_{KA} <119>$ in Abbildung 1) der Elektrolysezelle E entgegen der Schwerkraft zugeführt wird.

[0071] "Oberseite der Elektrolysezelle E " ist erfindungsgemäß die Seite der Elektrolysezelle E , durch die eine Lösung (z.B. $L_4 <116>$ bei $A_{KA} <106>$ und $L_1 <115>$ bei $A_{KK} <109>$ in Abbildungen 1 und 2) entgegen der Schwerkraft aus der Elektrolysezelle E austritt bzw. die Seite der Elektrolysezelle E , durch die eine Lösung (z.B. $L_3 <114>$ bei $Z_{KM} <108>$ in Abbildungen 1 und 2) der Elektrolysezelle E gleichgerichtet mit der Schwerkraft zu-

geführt wird.

[0072] Die Mittelkammer K_M umfasst erfindungsgemäß eine mechanische Rührvorrichtung <120>. Die mechanische Rührvorrichtung <120> ist erfindungsgemäß im festen Aggregatzustand. Als solche mechanische Rührvorrichtung eignet sich jede dem Fachmann bekannten Rührvorrichtung, die ausreichend inert gegenüber den Elektrolysebedingungen ist.

[0073] Die mechanische Rührvorrichtung <120> umfasst insbesondere mindestens ein Material ausgewählt aus Gummi; Kunststoff, der insbesondere aus Polystyrol, Polypropylen, PVC, PVC-C ausgewählt ist; Glas; Porzellan; Metall. Bei dem Metall handelt es sich insbesondere um ein Metall oder eine Legierung mehrerer Metalle ausgewählt aus Titan, Eisen, Molybdän, Chrom, Nickel, Platin, Gold, Silber, bevorzugt um eine Legierung umfassend mindestens zwei Metalle ausgewählt aus Titan, Eisen, Molybdän, Chrom, Nickel, Platin, Gold, Silber, noch bevorzugter um eine Stahllegierung umfassend neben Eisen mindestens ein weiteres Metall ausgewählt aus Titan, Molybdän, Chrom, Nickel, Platin, Gold Silber, und am bevorzugtesten handelt es sich um Edelstahl.

[0074] Noch bevorzugter umfasst die mechanische Rührvorrichtung <120> magnetisches Material, so dass sie mit einem Magnetrührwerk betrieben werden kann.

[0075] Die mechanische Rührvorrichtung <120> ist insbesondere ausgewählt aus Propellerrührer, Schrägblattrührer, Scheibenrührer, Taumelscheibenrührer, Hollowbladerührer, Impellerrührer, Kreuzbalkenrührer, Ankerrührer, Blattrührer, Gitterrührer, Wendelrührer, Zahnscheibenrührer, Restmengenrührer, bevorzugt handelt es sich um einen Propellerrührer.

[0076] Die mechanische Rührvorrichtung <120> wird typischerweise durch einen Motor betrieben, bei dem es sich bevorzugt um einen elektrischen Motor außerhalb der Elektrolysezelle E <100> handelt. Beispielsweise kann dies ein Motor <122> sein, der über ein Übersetzungsglied <124>, mit dem Propellerrührer <121> verbunden ist, wobei das Übersetzungsglied <124> durch eine Auslassung <125> in der Außenwand der Mittelkammer K_M <103> in die Elektrolysezelle E <100> hineinreicht, wie in Abbildung 1 illustriert.

[0077] Alternativ kann der Propellerrührer auch magnetisch sein, so dass es sich um einen Magnetrührfisch <123-1> (anderes Wort "Magnetrührstäbchen") handelt, der durch ein außerhalb der Mittelkammer K_M <103> befindliches Magnetrührlaufwerk <123-2> betrieben werden, wie es in Abbildung 2 illustriert ist.

[0078] Die mechanische Rührvorrichtung <120> kann lose in der Mittelkammer K_M <103> hängen, wie in Abbildung 1 gezeigt.

[0079] Alternativ kann die mechanische Rührvorrichtung <120> auch befestigt sein, zum Beispiel am Festelektrolyten F_K <111>, an der Diffusionsbarriere D <110> oder an der die Innenseite der Mittelkammer K_M <103> begrenzenden Außenwand <117>. Die Befestigung kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen, z.B. durch Festschrauben, Klemmen, Kleben

(Kunststoffkleber, PVC-Kleber).

[0080] In einer bevorzugten Ausführungsform der Elektrolysezelle E <100> gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung umfasst die mechanische Rührvorrichtung <120> einen Propeller, der parallel zum alkalikationenleitenden Festelektrolyten F_K <111> ausgerichtet ist.

[0081] In einer bevorzugten Ausführungsform der Elektrolysezelle E <100> gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung macht die mechanische Rührvorrichtung <120> einen Anteil ζ von 1 bis 99 %, bevorzugter 2 bis 50 %, noch bevorzugter 3 bis 40 %, noch bevorzugter 4 bis 30 %, noch bevorzugter 5 bis 20 %, am bevorzugtesten 6 bis 10 % des von der Mittelkammer K_M umfassten Volumens aus.

[0082] Der Anteil ζ (in %) wird berechnet nach $\zeta = [(V_O - V_M) / V_O] * 100$.

[0083] Dabei ist V_O das maximale Volumen an Flüssigkeit, z.B. dem Elektrolyten L_3 <114>, den die Mittelkammer K_M <103> aufnehmen kann, wenn sie keine mechanische Rührvorrichtung <120> umfasst.

Dabei ist V_M das maximale Volumen an Flüssigkeit, z.B. dem Elektrolyten L_3 <114>, den die Mittelkammer K_M <103> aufnehmen kann, wenn sie die mechanische Rührvorrichtung <120> umfasst.

[0084] Es wurde überraschend festgestellt, dass die mechanische Rührvorrichtung <120> in der Mittelkammer K_M <103> zu Turbulenzen und Verwirbelungen in die Mittelkammer K_M <103> während des erfindungsgemäßen Verfahrens durchströmenden Elektrolyten L_3 <114> führen. Dadurch wird der Aufbau eines pH-Gradienten während der Elektrolyse verlangsamt oder ganz verhindert, was den säureempfindlichen Festelektrolyten F_K <111> schont und so eine längere Laufzeit der Elektrolyse ermöglicht bzw. die Lebenszeit der Elektrolysezelle E <100> verlängert.

[0085] Es versteht sich von selbst, dass die mechanische Rührvorrichtung <120> so in der Mittelkammer K_M <103> angebracht wird, dass sie den Durchfluss des Elektrolyten L_3 <114> durch die Mittelkammer K_M <103> und die Anodenkammer K_A <101> in ausreichendem Maße ermöglicht bzw. nicht vollständig blockiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle unterbricht die mechanische Rührvorrichtung <120> den direkten Weg in der Mittelkammer K_M zwischen Zulauf Z_{KM} <108> und Verbindung V_{AM} <112>.

[0086] Ob der direkte Weg zwischen Zulauf Z_{KM} <108> und Verbindung V_{AM} <112> in der Mittelkammer K_M unterbrochen wird, wird bevorzugt mit dem folgenden "Fadentest" ermittelt:

1. Ein Faden wird durch die Öffnung geführt, durch welche der Zulauf Z_{KM} <108> in die Mittelkammer K_M mündet, und aus der Öffnung geführt, durch welche die Verbindung V_{AM} <112> in die Mittelkammer K_M mündet. Dabei ist der Faden so lang, dass seine Enden außerhalb der Mittelkammer K_M liegen.

2. Auf das jeweilige Fadenende wird in entgegengesetzter Richtung eine Kraft ausgeübt, so dass sich der Faden strafft, ohne zu zerreißen.

3. Wenn es mindestens einen Faden gibt, der die mechanische Rührvorrichtung <120> während ihres Betriebs berührt, wenn er entsprechend den Schritten 1. und 2. in die Mittelkammer eingeführt und gestrafft wird, so ist das Merkmal, dass der direkte Weg zwischen Zulauf Z_{KM} <108> und Verbindung V_{AM} <112> in der Mittelkammer K_M unterbrochen wird, erfüllt.

4. Wenn kein Faden, der, wenn er entsprechend den Schritten 1. und 2. in die Mittelkammer eingeführt und gestrafft wird, die mechanische Rührvorrichtung <120> während ihres Betriebs berührt, dann ist das Merkmal, dass der direkte Weg zwischen Zulauf Z_{KM} <108> und Verbindung V_{AM} <112> in der Mittelkammer K_M unterbrochen wird, nicht erfüllt.

[0087] Der Faden ist dabei insbesondere ausgewählt aus Nähgarn (z.B. von der Firma Gütermann), Angelschnur, Bindfaden.

[0088] Am bevorzugtesten wird für den Fadentest eine Angelschnur mit einem Durchmesser von 0.2 mm genutzt, wie sie beispielsweise von den Firmen Hemingway oder Nexos vertrieben wird.

4.2 Erfindungsgemäße Verfahrensschritte

[0089] Das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung ist eines zur Herstellung einer Lösung L_1 <115> eines Alkalimetallalkoholats XOR im Alkohol ROH in einer Elektrolysezelle E <100> gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung.

[0090] Das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung umfasst die folgenden Schritte (a), (b) und (c), welche gleichzeitig ablaufen.

[0091] Im Schritt (a) wird eine Lösung L_2 <113> umfassend den Alkohol ROH, bevorzugt umfassend ein Alkalialkoholat XOR und Alkohol ROH, durch K_K <102> geleitet. X ist ein Alkalimetallkation und R ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0092] Bevorzugt ist X aus der Gruppe bestehend aus Li^+ , K^+ , Na^+ , bevorzugter aus der Gruppe bestehend aus K^+ , Na^+ ausgewählt. Am bevorzugtesten ist $X = Na^+$.

[0093] R ist bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus n-Propyl, iso-Propyl, Ethyl, Methyl ausgewählt, bevorzugter aus der Gruppe bestehend aus Ethyl, Methyl ausgewählt. Am bevorzugtesten ist R Methyl.

[0094] Die Lösung L_2 <113> ist bevorzugt frei von Wasser. "Frei von Wasser" bedeutet erfindungsgemäß, dass das Gewicht des Wassers in der Lösung L_2 <113> bezogen auf das Gewicht des Alkohols ROH in der Lösung L_2 <113> (Massenverhältnis) $\leq 1 : 10$, bevorzugter $\leq 1 : 20$, noch bevorzugter $\leq 1 : 100$, noch bevorzugter $\leq 0.5 : 100$ ist.

[0095] Umfasst die Lösung L_2 <113> XOR, so liegt der Massenanteil von XOR in der Lösung L_2 <113>, bezogen auf die gesamte Lösung L_2 <113>, insbesondere bei > 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt bei 5 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter bei 10 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter bei 10 bis 15 Gew.-%, am bevorzugtesten bei 13 bis 14 Gew.-%, am allerbevorzugtesten bei 13 Gew.-%.

[0096] Umfasst die Lösung L_2 <113> XOR, so liegt in der Lösung L_2 <113> insbesondere das Massenverhältnis von XOR zu Alkohol ROH im Bereich 1 : 100 bis 1 : 5, bevorzugter im Bereich 1 : 25 bis 3 : 20, noch bevorzugter im Bereich 1 : 12 bis 1 : 8, noch bevorzugter bei 1 : 10.

[0097] In Schritt (b) wird eine neutrale oder alkalische, wässrige Lösung L_3 <114> eines Salzes S umfassend X als Kation durch K_M <103>, dann über V_{AM} <112>, dann durch K_A <101> geleitet, während die mechanische Rührvorrichtung <120> die Lösung L_3 <114> in K_M <103> verrührt.

[0098] Das Salz S ist bevorzugt ein Halogenid, Sulfat, Sulfit, Nitrat, Hydrogencarbonat oder Carbonat von X, noch bevorzugter ein Halogenid.

[0099] Halogenide sind Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide. Das bevorzugteste Halogenid ist Chlorid.

[0100] Der pH der wässrigen Lösung L_3 <114> ist dabei ≥ 7.0 , bevorzugt im Bereich 7 bis 12, bevorzugter im Bereich 8 bis 11, noch bevorzugter 10 bis 11, am bevorzugtesten bei 10.5.

[0101] Der Massenanteil des Salzes S in der Lösung L_3 <113> liegt dabei bevorzugt im Bereich > 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugter bei 5 bis 20 Gew.-%, noch bevorzugter bei 10 bis 20 Gew.-%, am bevorzugtesten bei 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Lösung L_3 <113>.

[0102] Im Schritt (c) wird dann eine Spannung zwischen E_A <104> und E_K <105> angelegt.

[0103] Dadurch kommt es zu einem Stromtransport von der Ladungsquelle zur Anode, zu einem Ladungs-transport über Ionen zur Kathode und schließlich zu einem Stromtransport zurück zur Ladungsquelle. Die Ladungsquelle ist dem Fachmann bekannt und ist typischerweise ein Gleichrichter, der Wechselstrom in Gleichstrom umwandelt und über Spannungsumwandler bestimmte Spannungen erzeugen kann.

[0104] Dies hat wiederum folgende Konsequenzen:

am Ablauf A_{KK} <109> wird die Lösung L_1 <115> erhalten, wobei die Konzentration von XOR in L_1 <115> höher ist als in L_2 <113>,

am Ablauf A_{KA} <106> wird eine wässrige Lösung L_4 <116> von S erhalten, wobei die Konzentration von S in L_4 <116> geringer ist als in L_3 <114>.

[0105] Im Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung wird insbesondere eine solche Spannung angelegt, dass so ein Strom fließt, so dass die Stromdichte (= Verhältnis des Stroms, der zur Elektrolysezelle fließt,

zur Fläche des Festelektrolyten, die den in der Mittelkammer $K_M <103>$ befindlichen Anolyten kontaktiert) im Bereich von 10 bis 8000 A/m² liegt, bevorzugter im Bereich von 100 bis 2000 A/m² liegt, noch bevorzugter im Bereich von 300 bis 800 A/m², noch bevorzugter bei 494 A/m² liegt. Dies kann vom Fachmann standardmäßig bestimmt werden. Die Fläche des Festelektrolyten, die den in der Mittelkammer $K_M <103>$ befindlichen Anolyten kontaktiert beträgt insbesondere 0.00001 bis 10 m², bevorzugt 0.0001 bis 2.5 m², bevorzugter 0.0002 bis 0.15 m², noch bevorzugter 2.83 cm².

[0106] Es versteht sich von selbst, dass der Schritt (c) des Verfahrens gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung dann durchgeführt wird, wenn beide Kammern $K_M <103>$ und $K_A <101>$ mindestens teilweise mit $L_3 <114>$ beladen sind und $K_K <102>$ mit $L_2 <113>$ mindestens teilweise beladen ist.

[0107] Die Tatsache, dass in Schritt (c) ein Ladungstransport zwischen $E_A <104>$ und $E_K <105>$ stattfindet, impliziert, dass $K_K <102>$, $K_M <103>$ und $K_A <101>$ gleichzeitig mit $L_2 <113>$ bzw. $L_3 <114>$ so beladen sind, dass sie die Elektroden $E_A <104>$ und $E_K <105>$ soweit bedecken, dass der Stromkreislauf geschlossen ist.

[0108] Das ist insbesondere dann der Fall, wenn kontinuierlich ein Flüssigkeitsstrom von $L_3 <114>$ durch $K_M <103>$, $V_{AM} <112>$ und $K_A <101>$ und ein Flüssigkeitsstrom von $L_2 <113>$ durch $K_K <102>$ geleitet wird und der Flüssigkeitsstrom von $L_3 <114>$ die Elektrode $E_A <104>$ und der Flüssigkeitsstrom von $L_2 <113>$ die Elektrode $E_K <105>$ mindestens teilweise, bevorzugt vollständig bedeckt.

[0109] Dadurch, dass der Strom des Elektrolyten $L_3 <114>$ durch die mechanische Rührvorrichtung <120> in der Mittelkammer $K_M <103>$ verrührt wird, kommt es in dieser Kammer nicht zur Ausbildung eines typischen pH-Gradienten. Dieser Effekt ist noch stärker, wenn die mechanische Rührvorrichtung <120> den direkten Weg in der Mittelkammer K_M zwischen Zulauf $Z_{KM} <108>$ und Verbindung $V_{AM} <112>$ unterbricht, da die mechanische Rührvorrichtung <120> dann im Durchflussweg des Elektrolyten $L_3 <114>$ durch die Mittelkammer $K_M <103>$ liegt und den ungehinderten Durchfluss stört.

[0110] Dieser gewünschte Effekt kann im Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung noch dadurch verstärkt werden, dass die Rührgeschwindigkeit der mechanischen Rührvorrichtung <120> während der Durchführung des Schritts (b) variiert wird, wodurch weitere Turbulenzen erzeugt werden können, die die Ausbildung eines pH-Gradienten stören.

[0111] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung kontinuierlich durchgeführt, also Schritt (a) und Schritt (b) kontinuierlich durchgeführt und dabei gemäß Schritt (c) Spannung angelegt.

[0112] Nach Durchführung des Schrittes (c) wird am Ablauf $A_{KK} <109>$ die Lösung $L_1 <115>$ erhalten, wobei die Konzentration von XOR in $L_1 <115>$ höher ist als in $L_2 <113>$. Wenn $L_2 <113>$ schon XOR umfasste, ist die

Konzentration von XOR in $L_1 <115>$ bevorzugt um das 1.01 bis 2.2-fache, bevorzugter um das 1.04 bis 1.8-fache, noch bevorzugter um das 1.077 bis 1.4-fache, noch mehr bevorzugter um das 1.077 bis 1.08-fache höher als in $L_2 <113>$, am bevorzugtesten um das 1.077-fache höher als in $L_2 <113>$, wobei noch bevorzugter dabei der Massenanteil von XOR in $L_1 <115>$ und in $L_2 <113>$ im Bereich 10 bis 20 Gew.-%, noch mehr bevorzugter 13 bis 14 Gew.-% liegt.

[0113] Am Ablauf $A_{KA} <106>$ wird eine wässrige Lösung $L_4 <116>$ von S erhalten wird, wobei die Konzentration von S in $L_4 <116>$ geringer ist als in $L_3 <114>$.

[0114] Die Konzentration des Kations X in der wässrigen Lösung $L_3 <114>$ liegt bevorzugt im Bereich 3.5 bis 5 mol/l, bevorzugter 4 mol/l. Die Konzentration des Kations X in der wässrigen Lösung $L_4 <116>$ ist bevorzugter 0.5 mol/l geringer als jene der jeweils eingesetzten wässrigen Lösung $L_3 <114>$.

[0115] Insbesondere wird das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung bei einer Temperatur von 20 °C bis 70 °C, bevorzugt 35 °C bis 65 °C, bevorzugter 35 °C bis 60 °C, noch bevorzugter 35 °C bis 50 °C und einem Druck von 0.5 bar bis 1.5 bar, bevorzugt 0.9 bar bis 1.1 bar, bevorzugter 1.0 bar durchgeführt.

[0116] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens entsteht in der Kathodenkammer $K_K <102>$ typischerweise Wasserstoff, der über den Ablauf $A_{KK} <109>$ aus der Zelle zusammen mit der Lösung $L_1 <115>$ abgeführt werden kann. Die Mischung aus Wasserstoff und Lösung $L_1 <115>$ kann dann in einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufgetrennt werden. In der Anodenkammer $K_A <101>$, wenn es sich bei der eingesetzten Alkalimetallverbindung um ein Halogenid, insbesondere Chlorid handelt, kann Chlor oder ein anderes Halogengas entstehen, welches über den Ablauf $A_{KK} <106>$ aus der Zelle zusammen mit der Lösung $L_4 <116>$ abgeführt werden kann. Daneben kann auch Sauerstoff oder/und Kohlendioxid entstehen, was ebenso abgeführt werden kann. Die Mischung aus Chlor, Sauerstoff und/oder CO₂ und Lösung $L_4 <116>$ kann dann in einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nach dem Fachmann bekannten Verfahren aufgetrennt werden. Genauso kann dann nach Abtrennung der Gase Chlor, Sauerstoff und/oder CO₂ von der Lösung $L_4 <116>$ diese nach dem Fachmann bekannten Verfahren voneinander abgetrennt werden.

[0117] Diese Ergebnisse waren überraschend und im Lichte des Standes der Technik nicht zu erwarten. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der säurelabile Feststoffelektrolyt vor Korrosion geschützt, ohne dass dabei wie im Stand der Technik Alkoholatlösung aus dem Kathodenraum als Pufferlösung geopfert werden muss. Damit ist das erfindungsgemäße Verfahren effizienter als die in WO 2008/076327 A1 beschriebene Vorgehensweise, in der die Produktlösung für die Mittelkammer verwendet wird, was den Gesamtumsatz schmälert. Zusätzlich wird der säurelabile Festelektrolyt dadurch stabili-

sichert, dass die Ausbildung eines pH-Gradienten aufgrund der mechanischen Rührvorrichtung <120> verhindert wird.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

[0118] Natriummethylat (NM) wurde über einen kathodischen Prozess hergestellt, wobei in der Anodenkammer 20 Gew.-%-ige NaCl-Lösung (in Wasser) und in der Kathodenkammer 10 Gew.-%-ige methanolische NM-Lösung zugeführt werden. Dabei bestand die Elektrolysezelle aus drei Kammern, welcher jenen in Abbildung 1 gezeigten entsprach, außer dass die Elektrolysezelle keine mechanische Rührvorrichtung <120> in der Mittelkammer aufwies, d.h. nicht den in Abbildung 1 gezeigten Propellerrührer <121> umfasste (und somit auch nicht den Motor <122> und das Übersetzungsglied <124>). Die Verbindung zwischen Mittel- und Anodenkammer wurde durch einen Schlauch, der am Boden der Elektrolysezelle angebracht war, hergestellt. Die Anodenkammer und mittlere Kammer waren durch eine 2.83 cm² Anionenaustauschermembran (Tokuyama AMX, Ammoniumgruppen auf Polymer) getrennt. Kathoden und Mittelkammer waren durch eine Keramik vom Typ NaSICON mit einer Fläche von 2.83 cm² getrennt. Die Keramik hatte eine chemische Zusammensetzung der Formel $\text{Na}_{3.4}\text{Zr}_{2.0}\text{Si}_{2.4}\text{P}_{0.6}\text{O}_{12}$.

[0119] Der Anolyt wurde durch die mittlere Kammer in die Anodenkammer überführt. Die Durchflussrate des Anolyten betrug 1 l/h, jene des Katholyten betrug 90 ml/h, und es wurde ein Strom von 0.14 A angelegt. Die Temperatur betrug 35 °C. Die Elektrolyse wurde für 500 Stunden durchgeführt, wobei die Spannung konstant bei 5 V verblieb.

[0120] Es wurde beobachtet, dass sich in der Mittelkammer über längere Zeit ein pH-Gradient ausbildete, was auf die Wanderung der Ionen zu den Elektroden im Zuge der Elektrolyse und die Ausbreitung der an der Anode in Folgereaktionen gebildeten Protonen zurückzuführen ist. Diese lokale Erhöhung des pH-Wertes ist unerwünscht, da er den Festelektrolyten angreifen kann und gerade bei sehr langen Laufzeiten zur Korrosion und Bruch des Festelektrolyten führen kann.

Vergleichsbeispiel 2

[0121] Das Vergleichsbeispiel 1 wurde mit einer Zweikammerzelle umfassend nur eine Anoden- und eine Kathodenkammer, wobei die Anodenkammer durch die Keramik vom Typ NaSICON von der Kathodenkammer getrennt war, wiederholt. Somit enthielt diese Elektrolysezelle keine Mittelkammer. Dies schlägt sich in einer noch schnelleren Korrosion der Keramik im Vergleich zum Vergleichsbeispiel 1 nieder, was zu einem schnellen Anstieg der Spannungskurve führt. Bei einem Startwert der Spannung von < 5 V steigt diese innerhalb von 100 Stun-

den auf > 20 V.

Erfinderisches Beispiel 1

[0122] Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei in die Mittelkammer einen Propellerrührer <121> umfasst, welcher parallel zum NASICON-Festelektrolyten ausgerichtet ist. Durch diese Anordnung wird der gleichförmige Durchfluss des Elektrolyten durch die Mittelkammer durchbrochen, und es kommt zu Turbulenzen im Elektrolyten. Dadurch wird der Aufbau eines pH-Gradienten während der Elektrolyse erschwert.

Erfinderisches Beispiel 2

[0123] Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei die Mittelkammer K_M <103> einen kreuzförmigen Magnetrührfisch <123-1> umfasst, der durch ein Magnetrührlaufwerk <123-2> betrieben wird. Auch durch diese Anordnung wird der gleichförmige Durchfluss des Elektrolyten durch die Mittelkammer durchbrochen, und es kommt zu Turbulenzen. Dadurch wird der Aufbau eines pH-Gradienten während der Elektrolyse erschwert.

Ergebnis

[0124] Durch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Dreikammerzelle im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Korrosion des Festelektrolyten verhindert, wobei gleichzeitig kein Alkalialkoholatprodukt für die Mittelkammer geopfert werden muss und die Spannung konstant gehalten wird. Diese Vorteile, die schon aus dem Vergleich der beiden Vergleichsbeispiele 1 und 2 ersichtlich sind, unterstreichen den überraschenden Effekt der vorliegenden Erfindung.

[0125] Daneben führt die Abmilderung bzw. Zerstörung des sich mit Fortgang der Elektrolyse aufbauenden pH-Gradienten durch die Verwirbelungen und Turbulenzen im Elektrolyten in der Mittelkammer zu einer Verlängerung der Lebensdauer der Elektrolysekammer. Dieser Gradient kann gerade bei sehr langen Laufzeiten die Elektrolyse weiter erschweren und zur Korrosion und letztendlich Bruch des Festelektrolyten führen. In der Ausführung gemäß erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 wird dieser pH-Gradient zerstört, was zusätzlich zu den genannten Vorteilen, die eine Dreikammerzelle gegenüber einer Zweikammerzelle erbringt, die Stabilität des Festelektrolyten noch weiter erhöht.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle E <100>, welche mindestens eine Anodenkammer K_A <101>, mindestens eine Kathodenkammer K_K <102> und mindestens eine dazwischen liegende Mittelkammer K_M <103> umfasst, wobei K_A <101> eine anodische Elektrode E_A <104> und einen Ablauf A_{KA} <106> umfasst,

- wobei $K_K <102>$ eine kathodische Elektrode $E_K <105>$, einen Zulauf $Z_{KK} <107>$ und einen Ablauf $A_{KK} <109>$ umfasst,
wobei $K_M <103>$ einen Zulauf $Z_{KM} <108>$ umfasst,
durch eine Diffusionsbarriere $D <110>$ von $K_A <101>$ abgetrennt ist und durch einen alkalikationenleitenden Festelektrolyten $F_K <111>$ von $K_K <102>$ abgetrennt ist,
wobei $K_M <103>$ und $K_A <101>$ durch eine Verbindung $V_{AM} <112>$ miteinander verbunden sind, durch welche Flüssigkeit aus $K_M <103>$ in $K_A <101>$ geleitet werden kann,
dadurch gekennzeichnet, dass die Mittelkammer $K_M <103>$ eine mechanische Rührvorrichtung $<120>$ umfasst.
2. Elektrolysezelle $E <100>$ nach Anspruch 1, wobei der alkalikationenleitende Festelektrolyt $F_K <111>$ eine Struktur der Formel
- $$M^I_{1+2w+x-y+z} M^{II}_w M^{III}_x Zr^{IV}_{2-w-x-y} M^V_y (SiO_4)_z (PO_4)_{3-z}$$
- aufweist,
wobei M' ausgewählt aus Na^+ , Li^+ ist,
 M^{II} ein zweiwertiges Metallkation ist,
 M^{III} ein dreiwertiges Metallkation ist,
 M^V ein fünfwertiges Metallkation ist, die römischen Indizes I, II, III, IV, V die Oxidationszahlen angeben, in der die jeweiligen Metallkationen vorliegen,
und w, x, y, z reelle Zahlen sind, wobei gilt, dass $0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 2$, $0 \leq w < 2$, $0 \leq z < 3$,
und wobei w, x, y, z so gewählt werden, dass $1 + 2w + x - y + z \geq 0$ und $2 - w - x - y \geq 0$ gilt.
3. Elektrolysezelle $E <100>$ nach Anspruch 1 oder 2, wobei die mechanische Rührvorrichtung $<120>$ einen Propeller umfasst, der parallel zum alkalikationenleitenden Festelektrolyten $F_K <111>$ ausgerichtet ist.
4. Elektrolysezelle $E <100>$ nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Verbindung $V_{AM} <112>$ innerhalb und/oder außerhalb der Elektrolysezelle $E <100>$ ausgebildet ist.
5. Elektrolysezelle $E <100>$ nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die mechanische Rührvorrichtung $<120>$ einen Anteil ζ von 1 bis 99 % des von der Mittelkammer K_M umfassten Volumens ausmacht.
6. Elektrolysezelle $E <100>$ nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die mechanische Rührvorrichtung $<120>$ den direkten Weg in der Mittelkammer K_M zwischen Zulauf $Z_{KM} <108>$ und Verbindung $V_{AM} <112>$ unterbricht.
7. Verfahren zur Herstellung einer Lösung $L_1 <115>$ eines Alkalimetallalkoholats XOR im Alkohol ROH in einer Elektrolysezelle $E <100>$ nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
- wobei das Verfahren die folgenden, gleichzeitig ablaufenden Schritte (a), (b) und (c) umfasst:
- (a) eine Lösung $L_2 <113>$ umfassend den Alkohol ROH wird durch $K_K <102>$ geleitet,
(b) eine neutrale oder alkalische, wässrige Lösung $L_3 <114>$ eines Salzes S umfassend X als Kation wird durch $K_M <103>$, dann über $V_{AM} <112>$, dann durch $K_A <101>$ geleitet, während die mechanische Rührvorrichtung $<120>$ die Lösung $L_3 <114>$ in $K_M <103>$ verrührt,
(c) zwischen $E_A <104>$ und $E_K <105>$ wird Spannung angelegt,
- wodurch am Ablauf $A_{KK} <109>$ die Lösung $L_1 <115>$ erhalten wird, wobei die Konzentration von XOR in $L_1 <115>$ höher ist als in $L_2 <113>$,
und wodurch am Ablauf $A_{KA} <106>$ eine wässrige Lösung $L_4 <116>$ von S erhalten wird, wobei die Konzentration von S in $L_4 <116>$ geringer ist als in $L_3 <114>$,
wobei X ein Alkalimetallkation ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei X aus der Gruppe bestehend aus Li^+ , Na^+ , K^+ ausgewählt ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei S ein Halogenid, Sulfat, Sulfit, Nitrat, Hydrogencarbonat oder Carbonat von X ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei R aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl ausgewählt ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei $L_2 <113>$ den Alkohol ROH und ein Alkalimetallalkoholat XOR umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Massenverhältnis von XOR zu Alkohol ROH in $L_2 <113>$ im Bereich 1 : 100 bis 1 : 5 liegt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei die Konzentration von XOR in $L_1 <115>$ um das 1.01 bis 2.2-fache höher ist als in $L_2 <113>$.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, welches bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C und einem Druck von 0.5 bis 1.5 bar durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 14, wobei die Rührgeschwindigkeit der mechanischen Rührvorrichtung $<120>$ während der Durchführung des Schritts (b) variiert wird.

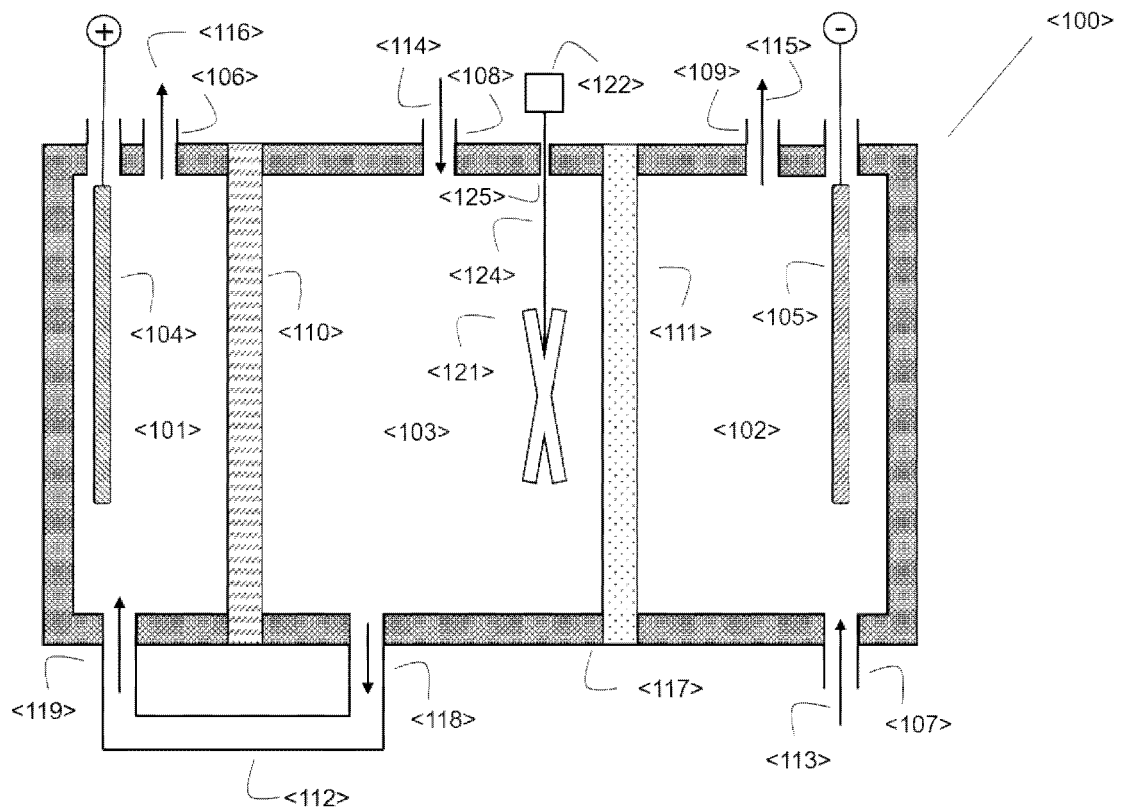


Abbildung 1

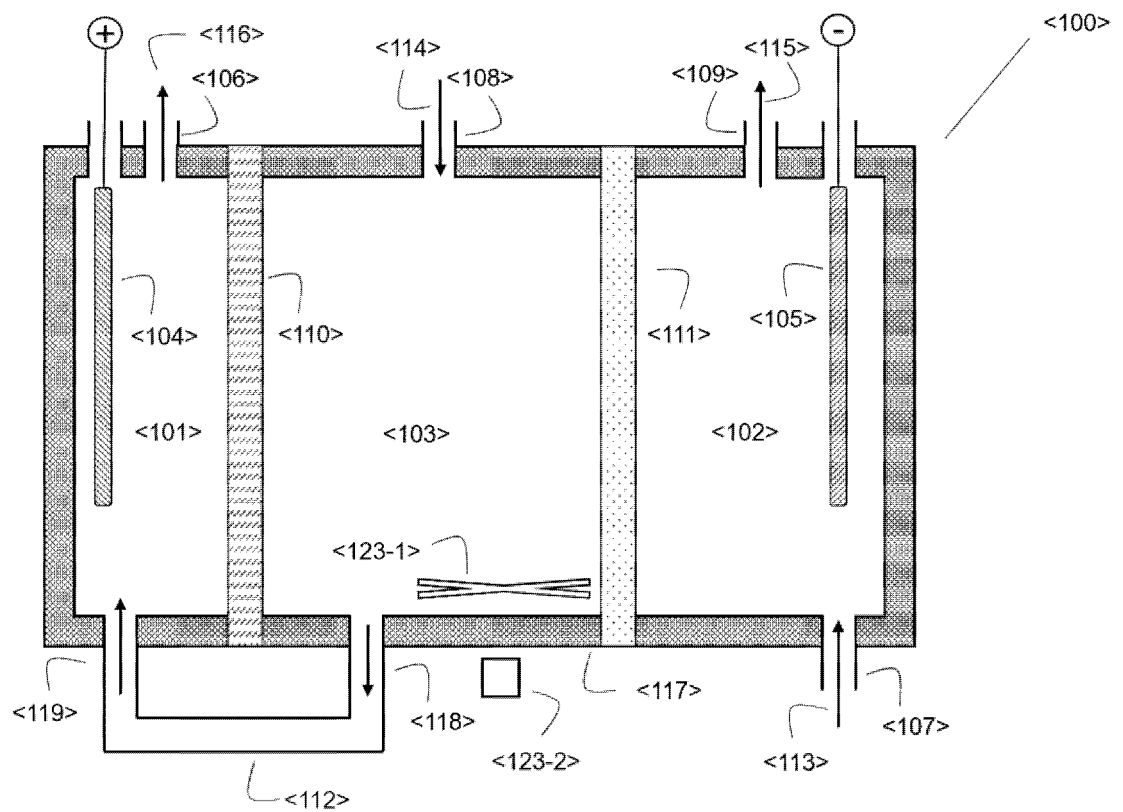


Abbildung 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 18 2468

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
E	EP 3 885 470 A1 (EVONIK FUNCTIONAL SOLUTIONS GMBH) 29. September 2021 (2021-09-29) * das ganze Dokument *	1-15	INV. C25B3/07 C25B3/20 C25B9/13 C25B9/21 C25B13/07
E	EP 3 885 471 A1 (EVONIK FUNCTIONAL SOLUTIONS GMBH) 29. September 2021 (2021-09-29) * das ganze Dokument *	1-15	
A, D	US 2008/142373 A1 (JOSHI ASHOK V [US] ET AL) 19. Juni 2008 (2008-06-19) * das ganze Dokument *	1-15	
A, D	US 2008/173540 A1 (JOSHI ASHOK V [US] ET AL) 24. Juli 2008 (2008-07-24) * das ganze Dokument *	1-15	
A	US 5 425 856 A (BUCKHOLTZ HARRY E [US] ET AL) 20. Juni 1995 (1995-06-20) * das ganze Dokument *	1-15	
A	US 5 575 901 A (HULME DAVID R [US] ET AL) 19. November 1996 (1996-11-19) * das ganze Dokument *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25B
A	US 2007/138020 A1 (BALAGOPAL SHEKAR [US] ET AL) 21. Juni 2007 (2007-06-21) * Anspruch 1; Abbildung 1 *	1-15	
A	US 2019/292668 A1 (FUJINUMA NAOHIRO [US]) 26. September 2019 (2019-09-26) * Anspruch 1; Abbildung 1 *	1-15	
A, D	US 2012/085657 A1 (BHAVARAJU SAI [US]) 12. April 2012 (2012-04-12) * Ansprüche 1, 6, 7, 9, 12; Abbildungen 3, 5 *	1-15	
		-/--	
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 15. Dezember 2021	Prüfer Ritter, Thomas
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 18 2468

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A, D	US 2010/044242 A1 (BHAVARAJU SAI [US] ET AL) 25. Februar 2010 (2010-02-25) * Ansprüche 1-3, 7, 8, 12; Abbildung 6 * -----	1-15	
A	CN 108 411 321 A (UNIV NORTHEASTERN) 17. August 2018 (2018-08-17) * Abbildung 1 * -----	1-15	
A	CN 111 074 288 A (UNIV NORTHEASTERN) 28. April 2020 (2020-04-28) * Abbildung 1 * -----	1-15	
1 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 15. Dezember 2021	Prüfer Ritter, Thomas
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 18 2468

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-12-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3885470 A1	29-09-2021	CA 3112138 A1	24-09-2021
		EP 3885470 A1	29-09-2021
		US 2021301409 A1	30-09-2021

EP 3885471 A1	29-09-2021	CA 3112140 A1	24-09-2021
		EP 3885471 A1	29-09-2021
		US 2021301407 A1	30-09-2021

US 2008142373 A1	19-06-2008	DK 2092091 T3	24-04-2017
		EP 2092091 A1	26-08-2009
		ES 2621579 T3	04-07-2017
		JP 2010513710 A	30-04-2010
		US 2008142373 A1	19-06-2008
		WO 2008076327 A1	26-06-2008

US 2008173540 A1	24-07-2008	EP 2209931 A2	28-07-2010
		US 2008173540 A1	24-07-2008
		WO 2009073062 A2	11-06-2009

US 5425856 A	20-06-1995	KEINE	

US 5575901 A	19-11-1996	KEINE	

US 2007138020 A1	21-06-2007	EP 1966413 A2	10-09-2008
		JP 4955015 B2	20-06-2012
		JP 2009520884 A	28-05-2009
		US 2007138020 A1	21-06-2007
		WO 2007075865 A2	05-07-2007

US 2019292668 A1	26-09-2019	EP 3768877 A1	27-01-2021
		JP 2021517608 A	26-07-2021
		TW 201940744 A	16-10-2019
		US 2019292668 A1	26-09-2019
		WO 2019182164 A1	26-09-2019

US 2012085657 A1	12-04-2012	EP 2625316 A2	14-08-2013
		US 2012085657 A1	12-04-2012
		WO 2012048032 A2	12-04-2012

US 2010044242 A1	25-02-2010	US 2010044241 A1	25-02-2010
		US 2010044242 A1	25-02-2010
		WO 2010027819 A2	11-03-2010
		WO 2010027825 A2	11-03-2010

CN 108411321 A	17-08-2018	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 18 2468

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-12-2021

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 111074288 A	28-04-2020	KEINE	

15

20

25

30

35

40

45

50

EPO FORM P0461

55

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

Seite 2 von 2

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 10360758 A1 [0004] [0027] [0028] [0052]
- US 20060226022 A1 [0004] [0026]
- WO 2005059205 A1 [0004]
- WO 2014008410 A1 [0005] [0027] [0028]
- WO 2007082092 A2 [0005]
- WO 2009059315 A1 [0005]
- US 6221225 B1 [0007]
- WO 2012048032 A2 [0008] [0052]
- US 20100044242 A1 [0008] [0050] [0052]
- US 5389211 A [0010]
- DE 4233191 A1 [0011]
- WO 2008076327 A1 [0012] [0050] [0117]
- WO 2009073062 A1 [0012]
- DD 258143 A3 [0026]
- WO 2007048712 A2 [0045]
- DE 102010062804 A1 [0049]
- US 4831146 A [0049]
- US 20160204459 A1 [0050]
- DE 102015013155 A1 [0052]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- VON M.A. HICKNER ; A.M. HERRING ; E.B. COUGHLIN. Part B: Polymer Physics. *Journal of Polymer Science*, 2013, vol. 51, 1727-1735 [0045]
- VON C.G. ARGES ; V. RAMANI ; P.N. PINTAURO. *Electrochemical Society Interface*, 2010, vol. 19, 31-35 [0045]
- VON VOLKMAR M. Schmidt Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung. 08. Oktober 2003 [0045] [0048]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 31175-20-9 [0050]
- VON S.A. MAREEV ; D.YU. BUTYLSKII ; N.D. PISMENSKAYA ; C. LARCHET ; L. DAMMAK ; V.V. NIKONENKO. *Journal of Membrane Science*, 2018, vol. 563, 768-776 [0050]
- VON N. ANANTHARAMULU ; K. KOTESWARA RAO ; G. RAMBABU ; B. VIJAYA KUMAR ; VEL-CHURI RADHA ; M. VITHAL. *J Mater Sci*, 2011, vol. 46, 2821-2837 [0052]