



(11) **EP 4 112 780 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.08.2023 Patentblatt 2023/31

(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)

(21) Anmeldenummer: **21182470.1**

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

(22) Anmeldetag: **29.06.2021**

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

THREE-CHAMBER ELECTROLYSIS CELL FOR THE PRODUCTION OF ALKALI METAL ALCOHOLATE

CELLULE D'ÉLECTROLYSE À TROIS CHAMBRE DESTINÉE À LA PRODUCTION D'ALCOOLATES ALCALIMÉTAUX

(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

• **WOLF, Jörn Klaus Erich**
45130 Essen (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.01.2023 Patentblatt 2023/01

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

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

(72) Erfinder:
• **REINSBERG, Philip Heinrich**
53227 Bonn (DE)
• **HORN, Michael**
53859 Niederkassel (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 3 885 470 EP-A1- 3 885 471
US-A- 5 254 227 US-A- 5 425 856
US-A- 5 575 901 US-A1- 2007 138 020
US-A1- 2008 142 373 US-A1- 2008 173 540
US-A1- 2010 044 241 US-A1- 2012 085 657
US-A1- 2019 292 668

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 4 112 780 B1

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 Einbauten 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. Durch die Einbauten wird die Elektrolytlösung beim Durchströmen der Mittelkammer während der Elektrolyse verwirbelt, 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 Alkoholationen. 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 Titanumalkoholat und NaCl reagiert und schließlich elektrolytisch zu elementarem Titan und Natriumalkoholat umgesetzt wird.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] So wurden im Stand der Technik Dreikammerzellen vorgeschlagen. Solche sind auf dem Gebiet der Elektrodialyse bekannt, zum Beispiel US 6,221,225 B1.

[0009] 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.

[0010] Auch für die Herstellung oder Reinigung von Alkalialkoholaten wurden solche Zellen im Stand der Technik vorgeschlagen.

[0011] 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 einge-

setzt, um zu verhindern, dass sich die gereinigte Alkoxid- oder Hydroxidlösung aus der Kathodenkammer mit der verunreinigten Lösung aus der Anodenkammer mischt.

[0012] Die DE 42 33 191 A1 beschreibt die elektrolytische Gewinnung von Alkoholaten aus Salzen und Alkoholaten in Mehrkammerzellen und Stapeln aus mehreren Zellen.

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] Während dieser Effekt in der gesamten Elektrolysekammer stattfindet, ist der Abfall des pH-Wertes 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.

[0016] 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.

[0017] Weitere Dokumente, siehe EP 3 885 470 A1, EP 3 885 471 A1, US 5 425 856 A, US 5 575 901 A, US 2007/138020 A1, US 2019/292668 A1, US 5 254 227 A.

2. Kurzbeschreibung der Erfindung

[0018] Es wurden nun überraschend eine Elektrolysezelle und ein Verfahren gefunden, welche die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

[0019] 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> Einbauten umfasst.

[0020] 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,

(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 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 Rein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

3. Abbildungen

[0021] 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>.

[0022] Die Kathodenkammer K_K <102> umfasst eine kathodische Elektrode E_K <105>, einen Zulauf Z_{KK} <107> und einen Ablauf A_{KK} <109>.

[0023] 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.

[0024] Die Mittelkammer K_M <103> umfasst einen Zulauf Z_{KM} <108>.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] Eine wässrige Lösung von Natriumchlorid L_3 <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 L_3 <114> wird durch diese Verbindung V_{AM} <112> von der Mittelkammer K_M <103> in die Anodenkammer K_A <101> geleitet.

[0028] Über den Zulauf Z_{KK} <107> wird eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol L_2 <113> in die Kathodenkammer K_K <102> geleitet.

[0029] 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 L_2 <113> zu Methanolat und H_2 reduziert ($CH_3OH + e^- \rightarrow CH_3O^- + \frac{1}{2} H_2$). 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 L_1 <115> erhalten wird, deren Konzentration an Natriummethanolat gegenüber L_2 <113> erhöht ist.

[0030] In der Anodenkammer K_A <101> findet die Oxidation von Chloridionen zu molekularem Chlor statt ($Cl^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$). Am Ablauf A_{KA} <106> wird eine wässrige Lösung L_4 <116> erhalten, in der der Gehalt an NaCl gegenüber L_3 <114> verringert ist. Chlorgas Cl_2 bildet in Wasser gemäß der Reaktion $Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$ 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.

[0031] In der Mittelkammer K_M <103> befinden sich außerdem Einbauten in Form eines netzartigen Drahtkorbs <122>, welcher Glas- oder Kunststoffkugeln <121> enthält. Der Drahtkorb <122> wird lose in die Mittelkammer K_M <103> gestellt, kann aber auch an der Innenseite der Außenwand der <117> befestigt werden. Die durch den Zulauf Z_{KM} <108> zugeführte wässrige Lösung L_3 <114> wird durch diese Einbauten geführt, wodurch es zu Verwirbelungen und Turbulenzen kommt. Diese Turbulenzen in der Lösung L_3 <114> verhindern einen sich in der Mittelkammer K_M <103> mit Fortgang der Elektrolyse aufbauenden pH-Gradienten und unterbinden so die Ausbildung eines niedrigen pH-Werts in der unmittelbar am NaSICON-Festelektrolyten <111> grenzenden Lösung. Dadurch wird die Haltbarkeit des NaSICON-Festelektrolyten <111> weiter erhöht.

[0032] Abbildung 2 zeigt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle und des erfindungsgemäßen Verfahrens, die der in Abbildung 1 dargestellten entspricht. Ein Unterschied ist dabei, dass die Verbindung V_{AM} <112> von der Mittelkammer K_M <103> in die Anodenkammer K_A <101> durch eine Perforation in der Diffusionsbarriere D <110> gebildet wird. Als Einbauten sind außerdem anstatt des lose in der Mit-

telkammer $K_M <103>$ befindlichen Drahtkorbs $<122>$ am NaSICON-Festelektrolyten $F_K <111>$ mehrere Zapfen aus Glas oder Kunststoff $<123-2>$ angebracht, die in die Mittelkammer $K_M <103>$ hineinragen. Alternativ oder zusätzlich können auch entsprechende Zapfen $<123-1>$ an der Diffusionsbarriere $D <110>$ angebracht werden. 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 Einbauten 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

[0033] 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.

[0034] 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 ($RuO_2 + IrO_2 / Ti$).

[0035] 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] beschrieben. 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.

[0036] Die mindestens eine Mittelkammer $K_M <103>$ befindet sich zwischen der Anodenkammer $K_A <101>$ und der Kathodenkammer $K_K <102>$.

[0037] 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 $K_M <103>$.

[0038] $K_M <103>$ ist durch eine Diffusionsbarriere $D <110>$ von $K_A <101>$ abgetrennt und durch einen alkalikationenleitenden Festelektrolyten $F_K <111>$ von $K_K <102>$ abgetrennt.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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

nen 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.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] "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.

[0047] 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 $K_M <103>$.

[0048] 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.

[0049] Das Salz **S** ist bevorzugt ein Halogenid, Sulfat, Sulfit, Nitrat, Hydrogencarbonat oder Carbonat von X, noch bevorzugter ein Halogenid.

[0050] Halogenide sind Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide. Das bevorzugteste Halogenid ist Chlorid.

[0051] Bevorzugt wird als anionenleitende Membran eine für Halogenide, bevorzugter Chlorid, selektive Membran eingesetzt.

[0052] 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.

[0053] 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.

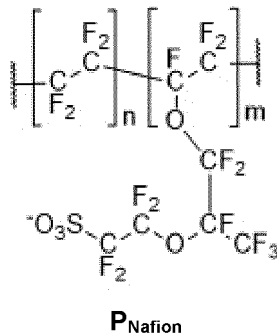
[0054] Wenn die Diffusionsbarriere $D <110>$ eine kationenleitende Membran ist, handelt es sich insbesondere um eine Membran, die für die vom Salz **S** umfassten Kationen selektiv ist. Noch bevorzugter ist die Diffusionsbarriere $D <110>$ eine alkalikationenleitende Membran, noch mehr bevorzugter eine kalium- und/oder natriumionenleitende Membran, am bevorzugtesten eine natriumionenleitende Membran.

[0055] Kationenleitende Membranen sind beispielsweise beschrieben auf Seite 181 des Lehrbuchs von Volkmar M. Schmidt Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung, 1. Auflage (8. Oktober 2003).

[0056] 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.

[0057] 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.

[0058] Wird eine kationenleitende Membran als Diffusionsbarriere **D** <110> eingesetzt, kann dies beispielsweise ein mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiertes Polymer, insbesondere der folgenden Formel **P_{NAFION}**, wobei *n* und *m* unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 10⁶, bevorzugter eine ganze Zahl von 10 bis 10⁵, noch bevorzugter eine ganze Zahl von 10² bis 10⁴ ist, sein.



[0059] 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 Sei 2011, 46, 2821-2837.

[0060] NaSICON hat bevorzugt eine Struktur der Formel $M^I_{1+2w+x-y+z} M^{II}_w M^{III}_x Zr^{IV}_{2-w-x-y} M^V_y (SiO_4)_z (PO_4)_{3-z}$.

[0061] **M^I** ist ausgewählt aus Na⁺, Li⁺, bevorzugt Na⁺.

[0062] **M^{II}** ist ein zweiwertiges Metallkation, bevorzugt ausgewählt aus Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, bevorzugter ausgewählt aus Co²⁺, Ni²⁺.

[0063] **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⁺.

[0064] **M^V** ist ein fünfwertiges Metallkation, bevorzugt ausgewählt aus V⁵⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺.

[0065] Die römischen Indizes I, II, III, IV, V geben die Oxidationszahlen an, in der die jeweiligen Metallkationen vorliegen.

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 $2 - w - x - y \geq 0$.

[0066] NaSICON hat erfindungsgemäß noch bevorzugter 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

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] Die Zuläufe **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.

[0070] Die Verbindung **V_{AM}** <112> kann innerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> und/oder außerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> ausgebildet sein.

[0071] 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.

[0072] 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>.

[0073] 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 **L₃** <114> die Mittelkammer **K_M** <103> gleichgerichtet mit der Schwerkraft verlässt.

[0074] "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 **L₃** <114> in die Anodenkammer **K_A** <101> entgegen der Schwerkraft eintritt.

[0075] "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 **L₃** <114> in die Mittelkammer **K_M** <103> gleichgerichtet mit der Schwerkraft eintritt.

[0076] "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 **L₄** <116> die Anodenkammer **K_A** <101> entgegen der Schwerkraft verlässt.

[0077] 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 **L₄** <116> aus der Anodenkammer **K_A** <101> abzuleiten, um diese dann weiter abzutrennen.

[0078] 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 **L₃** <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 automatisch 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.

[0079] 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 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>, bevorzugter 60 % bis 99 % der Höhe der Dreikammerzelle **E** <100>, noch bevorzugter 70 % bis 95 % der Höhe der Dreikammerzelle **E** <100>, noch mehr bevorzugter 80 % bis 90 % der Höhe der Dreikammerzelle **E** <100>, noch viel mehr bevorzugter 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 **L₃** <114> die beiden Kammern **K_M** <103> und **K_A** <101> vollständig durchströmen.

[0080] Diese Ausführungsformen gewährleisten am besten, dass am säureempfindlichen Festelektrolyten die wässrige Salzlösung **L₃** <114> vorbeiströmt, bevor diese mit der anodischen Elektrode **E_A** <104> in Kontakt kommt, wodurch es zur Bildung von Säuren kommt.

[0081] "Boden der Elektrolysezelle **E** <100>" ist erfindungsgemäß die Seite der Elektrolysezelle **E** <100>, durch die eine Lösung (z.B. **L₃** <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. **L₂** <113> bei **Z_{KK}** <107> in Abbildungen 1 und 2 und **L₃** <114> bei **A_{KA}** <119> in Abbildung 1) der Elektrolysezelle **E** entgegen der Schwerkraft zugeführt wird.

[0082] "Oberseite der Elektrolysezelle **E**" ist erfindungsgemäß die Seite der Elektrolysezelle **E**, durch die eine Lösung (z.B. **L₄** <116> bei **A_{KA}** <106> und **L₁** <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. **L₃** <114> bei **Z_{KM}** <108> in Abbildungen 1 und 2) der Elektrolysezelle **E** gleichgerichtet mit der Schwerkraft zugeführt wird.

[0083] Die Mittelkammer **K_M** umfasst erfindungsgemäß Einbauten. Einbauten sind erfindungsgemäß im festen Aggregatzustand. Als solche Einbauten eignen sich jede dem Fachmann bekannten Gegenstände oder Strukturen, die ausreichend inert gegenüber den Elektrolysebedingungen sind.

[0084] Die Einbauten umfassen 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, bevorzugt um eine Legierung umfassend mindestens zwei Metalle ausgewählt aus Titan, Eisen, Molybdän, Chrom, Nickel, noch bevorzugt um eine Stahllegierung umfassend neben Eisen mindestens ein weiteres Metall ausgewählt aus Titan, Molybdän, Chrom, Nickel handelt, und am bevorzugtesten handelt es sich um Edelstahl.

[0085] Die Einbauten sind insbesondere ausgewählt aus strukturierten Packungen, unstrukturierten Packungen (Füllkörpern) und Böden, z.B. Glockenböden, Ventilböden, Tunnelböden, Thormann-Böden, Kreuzschlitzglockenböden oder Siebböden.

[0086] Unstrukturierte Packungen sind im Allgemeinen Füllkörperschüttungen. Als Füllkörper werden üblicherweise Raschigringe, Pallringe, Berl-Sättel oder Intalox®-Sättel verwendet. Strukturierte Packungen werden zum Beispiel unter dem Handelsnamen Mellapack® der Firma Sulzer vertrieben.

[0087] Die Einbauten können lose in der Mittelkammer **K_M** <103> sein, z.B. Kugeln <121>, etwa aus Glas, in einem Korb aus Drahtgestellt, wie in Abbildung 1 gezeigt.

[0088] Alternativ können die Einbauten auch befestigt sein, zum Beispiel am Festelektrolyten **F_K** <111>, an der Diffusionsbarriere **D** <110> oder an der 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).

[0089] Dementsprechend sind die in Abbildung 2 gezeigten Zapfen <123-2> am Festelektrolyten **F_K** <111>, die Zapfen <123-1> an der Diffusionsbarriere **D** <110> angebracht. Entsprechende Zapfen können auch an die Innenseite der Mittelkammer **K_M** <103> begrenzenden Außenwand <117> angebracht werden, und bilden dann stalaktit- bzw. stalakmitartige Strukturen in der Mittelkammer.

[0090] Eine Befestigung der Einbauten am alkalikationenleitenden Festelektrolyten **F_K** <111> oder an der Diffusionsbarriere **D** <110> kann beispielsweise dadurch geschehen, dass sie an einem Drahtgestell an der betreffenden Wand befestigt sind.

[0091] In einer bevorzugten Ausführungsform der Elektrolysezelle **E** <100> gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung machen die Einbauten einen Anteil ζ von 1 bis 99 %, bevorzugter 10 bis 99 %, noch bevorzugter 40 bis 90 %, noch bevorzugter 50 bis 90 %, noch bevorzugter 60 bis 90 %, am bevorzugtesten 80 bis 90 % des von der Mittelkammer **K_M** umfassten Volumens aus.

[0092] Der Anteil ζ (in %) wird berechnet nach $\zeta = [(V_O - V_M) / V_O] * 100$.

[0093] Dabei ist **V_O** das maximale Volumen an Flüssigkeit, z.B. dem Elektrolyten **L₃** <114>, den die Mittelkammer **K_M** <103> aufnehmen kann, wenn sie keine Einbauten umfasst.

[0094] Dabei ist **V_M** das maximale Volumen an Flüssigkeit, z.B. dem Elektrolyten **L₃** <114>, den die Mittelkammer **K_M** <103> aufnehmen kann, wenn sie Einbauten umfasst.

[0095] Es wurde überraschend festgestellt, dass die Einbauten in der Mittelkammer **K_M** <103> zu Turbulenzen und Verwirbelungen in die Mittelkammer **K_M** <103> während des erfindungsgemäßen Verfahrens durchströmenden Elektrolyten **L₃** <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 verlängert.

[0096] Es versteht sich von selbst, dass die Einbauten so in der Mittelkammer **K_M** <103> angebracht werden, dass sie den Durchfluss des Elektrolyten **L₃** <114> durch die Mittelkammer **K_M** <103> und die Anodenkammer **K_A** <101> in ausreichendem Maße ermöglichen bzw. nicht vollständig blockieren.

[0097] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle unterbrechen die Einbauten den direkten Weg in der Mittelkammer **K_M** zwischen Zulauf **Z_{KM}** <108> und Verbindung **V_{AM}** <112>.

[0098] Ob der direkte Weg zwischen Zulauf **Z_{KM}** <108> und Verbindung **V_{AM}** <112> in der Mittelkammer **K_M** unterbrochen wird, wird 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 Einbauten 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 Einbauten 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.

[0099] Der Faden ist dabei insbesondere ausgewählt aus Nähgarn (z.B. von der Firma Gütermann), Angelschnur, Bindfaden.

[0100] 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 Erfindungsgemäßes Verfahren

[0101] 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.

[0102] Das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung umfasst die folgenden Schritte (a), (b) und (c), welche gleichzeitig ablaufen.

[0103] 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.

[0104] Bevorzugt ist X aus der Gruppe bestehend aus Li^+ , K^+ , Na^+ , bevorzugter aus der Gruppe bestehend aus K^+ , Na^+ ausgewählt. Am bevorzugtesten ist $X = Na^+$.

[0105] 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.

[0106] 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.

[0107] 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.-%.

[0108] 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 bevor-

zugter im Bereich $1 : 12$ bis $1 : 8$, noch bevorzugter bei $1 : 10$.

[0109] 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.

[0110] Das Salz S ist bevorzugt ein Halogenid, Sulfat, Sulfit, Nitrat, Hydrogencarbonat oder Carbonat von X, noch bevorzugter ein Halogenid.

[0111] Halogenide sind Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide. Das bevorzugteste Halogenid ist Chlorid.

[0112] 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.

[0113] 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>.

[0114] Es wurde überraschend festgestellt, dass es im Schritt (b) durch die Einbauten 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> kommt. 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 verlängert.

[0115] Im Schritt (c) wird dann eine Spannung zwischen E_A <104> und E_K <105> angelegt.

[0116] 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.

[0117] 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>.

[0118] 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 Be-

reich 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.

[0119] 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 **L₃** <114> beladen sind und **K_K** <102> mit **L₂** <113> mindestens teilweise beladen ist.

[0120] 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 **L₂** <113> bzw. **L₃** <114> so beladen sind, dass sie die Elektroden **E_A** <104> und **E_K** <105> soweit bedecken, dass der Stromkreislauf geschlossen ist.

[0121] Das ist insbesondere dann der Fall, wenn kontinuierlich ein Flüssigkeitsstrom von **L₃** <114> durch **K_M** <103>, **V_{AM}** <112> und **K_A** <101> und ein Flüssigkeitsstrom von **L₂** <113> durch **K_K** <102> geleitet wird und der Flüssigkeitsstrom von **L₃** <114> die Elektrode **E_A** <104> und der Flüssigkeitsstrom von **L₂** <113> die Elektrode **E_K** <105> mindestens teilweise, bevorzugt vollständig bedeckt.

[0122] Dadurch, dass der Strom des Elektrolyten **L₃** <114> auf die Einbauten in der Mittelkammer **K_M** <103> trifft, kommt es in dieser Kammer nicht zur Ausbildung eines typischen pH-Gradienten. Dieser Effekt ist noch stärker, wenn die Einbauten den direkten Weg in der Mittelkammer **K_M** zwischen Zulauf **Z_{KM}** <108> und Verbindung **V_{AM}** <112> unterbrechen, da diese Einbauten dann im Durchflussweg des Elektrolyten **L₃** <114> durch die Mittelkammer **K_M** <103> liegen und den ungehinderten Durchfluss stören.

[0123] Dieser gewünschte Effekt wird bevorzugt im Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung noch dadurch verstärkt, dass die Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten **L₃** <114> durch die Mittelkammer **K_M** <103> während der Durchführung des Schritts (b) variiert wird, wodurch weitere Turbulenzen erzeugt werden können, die die Ausbildung eines pH-Gradienten stören.

[0124] 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.

[0125] Nach Durchführung des Schrittes (c) wird am Ablauf **A_{KK}** <109> die Lösung **L₁** <115> erhalten, wobei die Konzentration von XOR in **L₁** <115> höher ist als in **L₂** <113>. Wenn **L₂** <113> schon XOR umfasste, ist die Konzentration von XOR in **L₁** <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 **L₂** <113>, am bevorzugtesten um das 1.077-fache höher als in **L₂** <113>, wobei noch bevorzugter dabei der Massenanteil von XOR in **L₁** <115> und in **L₂** <113> im Bereich 10 bis 20 Gew.-%, noch mehr bevorzugter 13 bis 14 Gew.-% liegt.

[0126] Am Ablauf **A_{KA}** <106> wird eine wässrige Lösung **L₄** <116> von S erhalten wird, wobei die Konzentration von S in **L₄** <116> geringer ist als in **L₃** <114>.

[0127] Die Konzentration des Kations X in der wässrigen Lösung **L₃** <114> liegt bevorzugt im Bereich 3.5 bis 5 mol/l, bevorzugter 4 mol/l. Die Konzentration des Kations X in der wässrigen Lösung **L₄** <116> ist bevorzugter 0.5 mol/l geringer als jene der jeweils eingesetzten wässrigen Lösung **L₃** <114>.

[0128] 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.

[0129] 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 **L₁** <115> abgeführt werden kann. Die Mischung aus Wasserstoff und Lösung **L₁** <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 **L₄** <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 **L₄** <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 **L₄** <116> diese nach dem Fachmann bekannten Verfahren voneinander abgetrennt werden.

[0130] 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 stabilisiert, dass die Ausbildung eines pH-Gradienten aufgrund der Einbauten verhindert wird.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

[0131] 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 Einbauten in der Mittelkammer aufwies, d.h. nicht den in Abbildung 1 gezeigten Drahtkorb <122> mit den Glaskugeln <121> umfasste. 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 Na_{3.4}Zr_{2.0}Si_{2.4}P_{0.6}O₁₂.

[0132] 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.

[0133] 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

[0134] 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 Stunden auf > 20 V.

Erfinderisches Beispiel 1

[0135] Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei in die Mittelkammer ein Korb <122> aus Drahtgestell mit

Glaskugeln <121> gestellt wurde, welcher die dem NASICON-Festelektrolyten zugewandte Hälfte der Mittelkammer einnimmt. 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

[0136] Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei in der Mittelkammer **K_M** <103> kegelförmige Strukturen <123-1> und <123-2> an der NASICON-Keramik bzw. der Diffusionsbarriere befestigt werden. 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

[0137] 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.

[0138] 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> um-

- fasst, 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> Einbauten umfasst, wobei die Einbauten eingerichtet sind, um zu Turbulenzen und Verwirbelungen in einem die Mittelkammer **K_M** <103> durchströmenden Elektrolyten **L₃** <114> zu führen.
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^I 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 Einbauten aus der Gruppe bestehend aus Böden, strukturierte Packungen, unstrukturierte Packungen ausgewählt sind.
4. Elektrolysezelle **E** <100> nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Einbauten mindestens ein Material ausgewählt aus Gummi, Kunststoff, Glas, Porzellan, Metall umfassen.
5. Elektrolysezelle **E** <100> nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Verbindung **V_{AM}** <112> innerhalb der Elektrolysezelle **E** <100> ausgebildet ist.
6. Elektrolysezelle **E** <100> nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Einbauten einen Anteil ζ von 1 bis 99 % des von der Mittelkammer **K_M** umfassten Volumens ausmachen,
- wobei
- $$\zeta = [(V_O - V_M) / V_O] * 100,$$
- und wobei **V_O** das maximale Volumen an Flüssigkeit ist, das die Mittelkammer **K_M** <103> auf-

nehmen kann, wenn sie keine Einbauten umfasst, und wobei **V_M** das maximale Volumen an Flüssigkeit ist, das die Mittelkammer **K_M** <103> aufnehmen kann, wenn sie Einbauten umfasst.

7. Elektrolysezelle **E** <100> nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Einbauten den direkten Weg in der Mittelkammer **K_M** zwischen Zulauf **Z_{KM}** <108> und Verbindung **V_{AM}** <112> gemäß dem in der Beschreibung angegebenen Fadentest unterbrechen.
8. Verfahren zur Herstellung einer Lösung **L₁** <115> eines Alkalimetallalkoholats XOR im Alkohol ROH in einer Elektrolysezelle **E** <100> nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

wobei das Verfahren die folgenden, gleichzeitig ablaufenden Schritte (a), (b) und (c) umfasst:

- (a) eine 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** <103>, dann über **V_{AM}** <112>, dann durch **K_A** <101> geleitet, (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 Rein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei X aus der Gruppe bestehend aus Li^+ , Na^+ , K^+ ausgewählt ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei **S** ein Halogenid, Sulfat, Sulfit, Nitrat, Hydrogencarbonat oder Carbonat von X ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei R aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl ausgewählt ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei **L₂** <113> den Alkohol ROH und ein Alkalimetallalkoholat XOR umfasst.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Massenverhältnis von XOR zu Alkohol ROH in **L₂** <113> im Bereich 1 : 100 bis 1 : 5 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei die Konzentration von XOR in L_1 <115> um das 1.01 bis 2.2-fache höher ist als in L_2 <113>.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, welches bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C und einem Druck von 0.5 bis 1.5 bar durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, wobei die Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten L_3 <114> durch die Mittelkammer K_M <103> während der Durchführung des Schritts (b) variiert wird.

Claims

1. Electrolysis cell E <100> comprising at least one anode chamber K_A <101>, at least one cathode chamber K_K <102> and at least one interposed middle chamber K_M <103>, wherein K_A <101> comprises an anodic electrode E_A <104> and an outlet A_{KA} <106>,

wherein K_K <102> comprises a cathodic electrode E_K <105>, an inlet Z_{KK} <107> and an outlet A_{KK} <109>,

wherein K_M <103> comprises an inlet Z_{KM} <108>, is divided from K_A <101> by a diffusion barrier D <110> and is divided from K_K <102> by an alkali metal cation-conducting solid-state electrolyte F_K <111>,

wherein K_M <103> and K_A <101> are connected to one another by a connection V_{AM} <112> through which liquid can be routed from K_M <103> into K_A <101>,

characterized in that the middle chamber K_M <103> comprises internals, wherein the internals are configured to lead to turbulence and vortexing in an electrolyte L_3 <114> that flows through the middle chamber K_M <103>.

2. Electrolysis cell E <100> according to Claim 1, wherein the alkali metal ion-conducting solid-state electrolyte F_K <111> has a structure of the formula $M^I_{1+2w+x-y+z} M^{II}_w M^{III}_x Zr^{IV}_{2-w-x-y} M^V_y (SiO_4)_z (PO_4)_{3-z}$,

where M^I is selected from Na^+ and Li^+ ,

M^{II} is a divalent metal cation,

M^{III} is a trivalent metal cation,

M^V is a pentavalent metal cation,

the Roman indices I, II, III, IV, V indicate the oxidation numbers in which the respective metal cations exist,

and w, x, y, z are real numbers, where $0 \leq x < 2, 0 \leq y < 2, 0 \leq w < 2, 0 \leq z < 3$,

and where w, x, y, z are chosen such that $1 + 2w + x - y + z \geq 0$ and $2 - w - x - y \geq 0$.

3. Electrolysis cell E <100> according to Claim 1 or 2, wherein the internals are selected from the group consisting of trays, structured packings, unstructured packings.

4. Electrolysis cell E <100> according to any of Claims 1 to 3, wherein the internals comprise at least one material selected from rubber, plastic, glass, porcelain, metal.

5. Electrolysis cell E <100> according to any of Claims 1 to 4, wherein the connection V_{AM} <112> is formed within the electrolysis cell E <100>.

6. Electrolysis cell E <100> according to any of Claims 1 to 5, wherein the internals account for a proportion ζ of 1% to 99% of the volume encompassed by the middle chamber K_M ,

wherein

$$\zeta = [(V_O - V_M) / V_O] * 100,$$

and wherein V_O is the maximum volume of liquid that can be accommodated by the middle chamber K_M <103> if it does not comprise internals, and wherein V_M is the maximum volume of liquid that can be accommodated by the middle chamber K_M <103> if it comprises internals.

7. Electrolysis cell E <100> according to any of Claims 1 to 6, wherein the internals interrupt the direct pathway in the middle chamber K_M between inlet Z_{KM} <108> and connection V_{AM} <112> according to the thread test stated in the description.

8. Process for producing a solution L_1 <115> of an alkali metal alkoxide XOR in the alcohol ROH in an electrolysis cell E <100> according to any of Claims 1 to 7,

wherein the process comprises the following steps (a), (b) and (c) that proceed simultaneously:

(a) a solution L_2 <113> comprising the alcohol ROH is routed through K_K <102>,

(b) a neutral or alkaline, aqueous solution L_3 <114> of a salt S comprising X as cation is routed through K_M <103>, then via V_{AM} <112>, then through K_A <101>,

(c) voltage is applied between E_A <104> and E_K <105>, which affords the solution L_1 <115> at the outlet A_{KK} <109>, with a higher concentration of XOR in L_1 <115> than in L_2 <113>,

and which affords an aqueous solution L_4 <116>

of **S** at the outlet **A_{KA}** <106>, with a lower concentration of **S** in **L₄** <116> than in **L₃** <114>, wherein **X** is an alkali metal cation and **R** is an alkyl radical having 1 to 4 carbon atoms.

9. Process according to Claim 8, wherein **X** is selected from the group consisting of **Li⁺**, **Na⁺**, **K⁺**.
10. Process according to Claim 8 or 9, wherein **S** is a halide, sulfate, sulfite, nitrate, hydrogencarbonate or carbonate of **X**.
11. Process according to any of Claims 8 to 10, wherein **R** is selected from the group consisting of methyl and ethyl.
12. Process according to any of Claims 8 to 11, wherein **L₂** <113> comprises the alcohol **ROH** and an alkali metal alkoxide **XOR**.
13. Process according to Claim 12, wherein the mass ratio of **XOR** to alcohol **ROH** in **L₂** <113> is in the range from 1:100 to 1:5.
14. Process according to Claim 12 or 13, wherein the concentration of **XOR** in **L₁** <115> is 1.01 to 2.2 times higher than in **L₂** <113>.
15. Process according to any of Claims 8 to 14, which is performed at a temperature of 20 to 70°C and a pressure of 0.5 to 1.5 bar.
16. Process according to any of Claims 8 to 15, wherein the flow rate of the electrolyte **L₃** <114> through the middle chamber **K_M** <103> is varied during the performance of step (b).

Revendications

1. Cellule d'électrolyse **E** <100>, qui comprend au moins un compartiment anodique **K_A** <101>, au moins un compartiment cathodique **K_K** <102> et au moins un compartiment central situé entre eux **K_M** <103>,

K_A <101> comprenant une électrode anodique **E_A** <104> et une sortie **A_{KA}** <106>,
K_K <102> comprenant une électrode cathodique **E_K** <105>, une entrée **Z_{KK}** <107> et une sortie **A_{KK}** <109>,

K_M <103> comprenant une entrée **Z_{KM}** <108>, étant séparé de **K_A** <101> par une barrière de diffusion **D** <110> et étant séparé de **K_K** <102> par un électrolyte solide conducteur de cations alcalins **F_K** <111>,

K_M <103> et **K_A** <101> étant reliés l'un à l'autre par une connexion **V_{AM}** <112> par laquelle du

liquide peut être conduit de **K_M** <103> dans **K_A** <101>,

caractérisée en ce que le compartiment central **K_M** <103> comprend des éléments encastrés, les éléments encastrés étant configurés pour conduire des turbulences et des tourbillons dans un électrolyte **L₃** <114> qui s'écoule à travers le compartiment central **K_M** <103>.

2. Cellule d'électrolyse **E** <100> selon la revendication 1, l'électrolyte solide conducteur d'ions alcalins **F_K** <111> présentant une structure de formule $M^I_{1+2w+x-y+z} M^{II}_w$

$M^{III}_x Zr^{IV}_{2-w-x-y} M^V_y (SiO_4)_z (PO_4)_{3-z}$,
M^I étant choisi parmi **Na⁺** et **Li⁺**,
M^{II} étant un cation métallique divalent,
M^{III} étant un cation métallique trivalent,
M^V étant un cation métallique pentavalent,
les indices en chiffres romains I, II, III, IV, V indiquant les nombres d'oxydation dans lesquels les cations métalliques respectifs sont présents, et **w**, **x**, **y**, **z** étant des nombres réels, avec $0 \leq x < 2$, $0 \leq y < 2$, $0 \leq w < 2$, $0 \leq z < 3$, et **w**, **x**, **y**, **z** étant choisis de sorte que $1 + 2w + x - y + z \geq 0$ et $2 - w - x - y \geq 0$.

3. Cellule d'électrolyse **E** <100> selon la revendication 1 ou 2, les éléments encastrés étant choisis dans le groupe constitué par des sols, des remplissages structurés, des remplissages non structurés.

4. Cellule d'électrolyse **E** <100> selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, les éléments encastrés comprenant au moins un matériau choisi parmi du caoutchouc, une matière plastique, du verre, de la porcelaine, un métal.

5. Cellule d'électrolyse **E** <100> selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, la connexion **V_{AM}** <112> étant formée à l'intérieur de la cellule d'électrolyse **E** <100>.

6. Cellule d'électrolyse **E** <100> selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, les éléments encastrés représentant une proportion ζ de 1 % à 99 % du volume compris par le compartiment central **K_M**,

$$\zeta = [(V_o - V_M) / V_o] * 100,$$

et **V_O** étant le volume maximal de liquide que peut accueillir le compartiment central **K_M** <103> lorsqu'il ne comprend aucun élément encastré,

et **V_M** étant le volume maximal de liquide que peut accueillir le compartiment central **K_M** <103> lorsqu'il comprend des éléments encas-

trés.

7. Cellule d'électrolyse **E** <100> selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, les éléments encastrés interrompant le chemin direct dans le compartiment central **K_M** entre l'entrée **Z_{KM}** <108> et la connexion **V_{AM}** <112> selon le test au fil indiqué dans la description.

8. Procédé pour la production d'une solution **L₁** <115> d'un alcoolate de métal alcalin XOR dans l'alcool ROH dans une cellule d'électrolyse **E** <100> selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,

le procédé comprenant les étapes suivantes (a), (b) et (c) ayant lieu simultanément :

(a) une solution **L₂** <113> comprenant l'alcool ROH étant acheminée à travers **K_K** <102>,

(b) une solution aqueuse, neutre ou alcaline **L₃** <114> d'un sel **S** comprenant X comme cation étant acheminée à travers **K_M** <103>, puis à travers **V_{AM}** <112>, puis à travers **K_A** <101>,

(c) une tension étant appliquée entre **E_A** <104> et **E_K** <105>,

moyennant quoi la solution **L₁** <115> est obtenue à la sortie **A_{KK}** <109>, la concentration de XOR dans **L₁** <115> étant supérieure à celle dans **L₂** <113>,

et moyennant quoi une solution aqueuse **L₄** <116> de **S** est obtenue à la sortie **A_{KA}** <106>, la concentration de **S** dans **L₄** <116> étant inférieure à celle dans **L₃** <114>,

X étant un cation de métal alcalin et R étant un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone.

9. Procédé selon la revendication 8, X étant choisi dans le groupe constitué par Li⁺, Na⁺, K⁺.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **S** étant un halogénure, sulfate, sulfite, nitrate, hydrogénocarbonate ou carbonate de X.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, R étant choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, **L₂** <113> comprenant l'alcool ROH et un alcoolate de métal alcalin XOR.

13. Procédé selon la revendication 12, le rapport en masse de XOR sur l'alcool ROH dans **L₂** <113> étant dans la plage de 1 : 100 à 1 : 5.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, la concentration de XOR dans **L₁** <115> étant 1,01 à 2,2 fois plus élevée que dans **L₂** <113>.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, qui est réalisé à une température de 20 à 70 °C et une pression de 0,5 à 1,5 bars.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 15, le débit de l'électrolyte **L₃** <114> à travers le compartiment central **K_M** <103> étant modifié pendant la réalisation de l'étape (b).

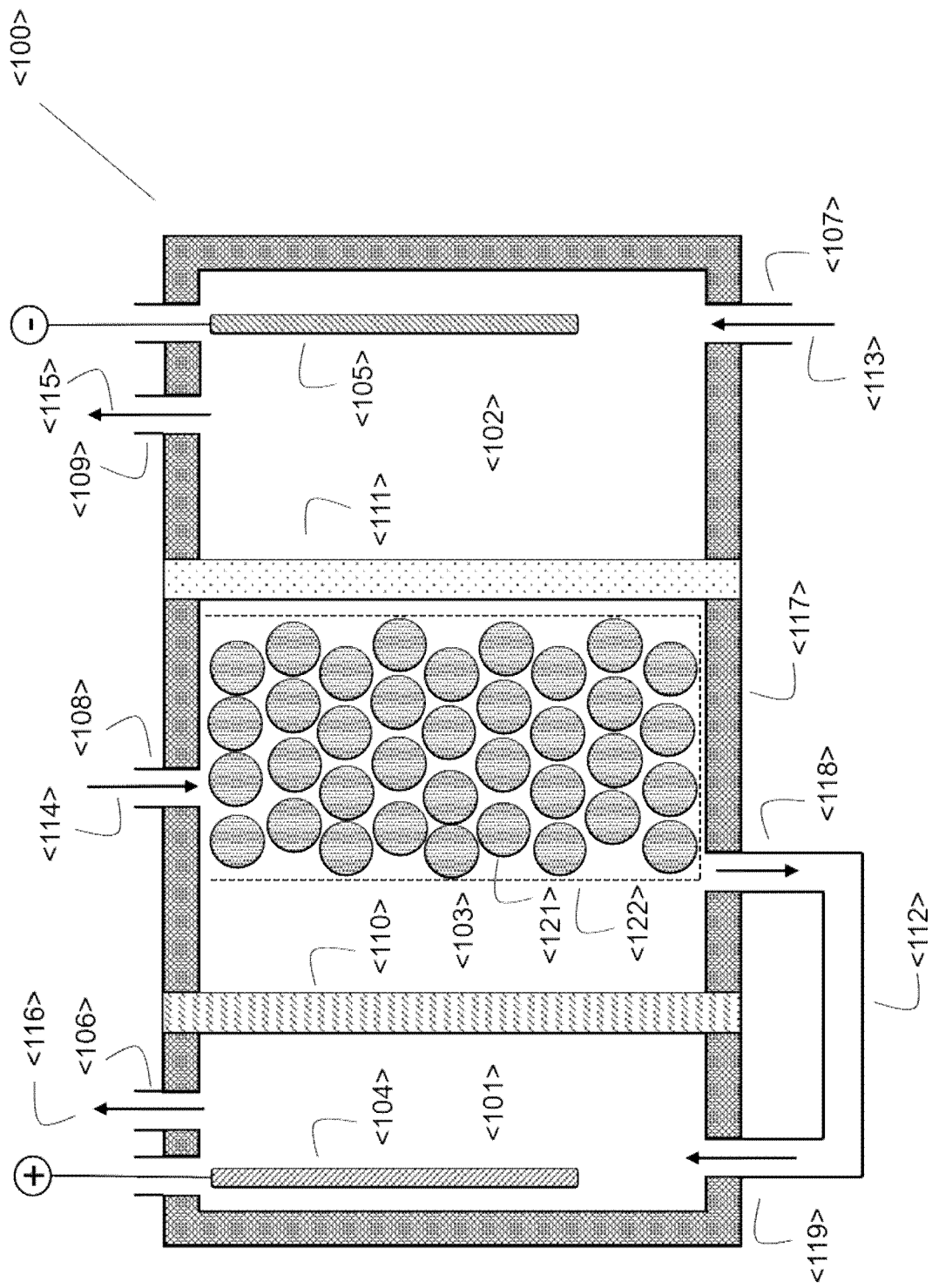


Abbildung 1

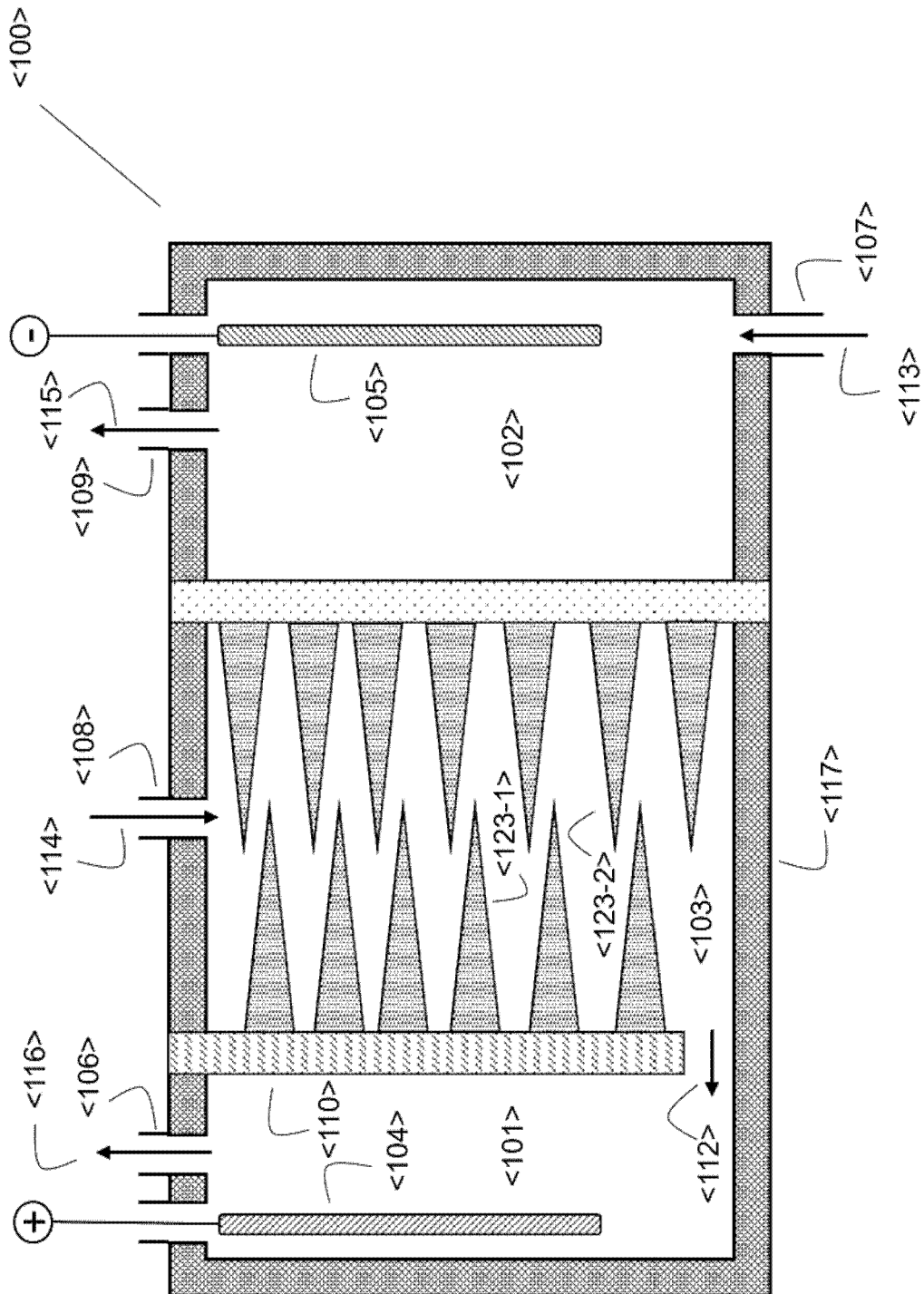


Abbildung 2

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] [0034] [0035] [0059]
- US 20060226022 A1 [0004] [0033]
- WO 2005059205 A1 [0004]
- WO 2014008410 A1 [0005] [0034] [0035]
- WO 2007082092 A2 [0006]
- WO 2009059315 A1 [0006]
- US 6221225 B1 [0008]
- WO 2012048032 A2 [0009] [0059]
- US 20100044242 A1 [0009] [0057] [0059]
- US 5389211 A [0011]
- DE 4233191 A1 [0012]
- WO 2008076327 A1 [0013] [0057] [0130]
- WO 2009073062 A1 [0013]
- EP 3885470 A1 [0017]
- EP 3885471 A1 [0017]
- US 5425856 A [0017]
- US 5575901 A [0017]
- US 2007138020 A1 [0017]
- US 2019292668 A1 [0017]
- US 5254227 A [0017]
- DD 258143 A3 [0033]
- WO 2007048712 A2 [0052]
- DE 102010062804 A1 [0056]
- US 4831146 A [0056]
- US 20160204459 A1 [0057]
- DE 102015013155 A1 [0059]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M.A. HICKNER ; A.M. HERRING ; E.B. COUGHLIN.** *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2013, vol. 51, 1727-1735 [0052]
- **C.G. ARGES ; V. RAMANI ; P.N. PINTAURO.** *Electrochemical Society Interface*, 2010, vol. 19, 31-35 [0052]
- **VOLKMAR M. SCHMIDT.** Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung. 08. Oktober 2003, 181 [0052] [0055]
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 31175-20-9 [0057]
- **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 [0057]
- **N. ANANTHARAMULU ; K. KOTESWARA RAO ; G. RAMBABU ; B. VIJAYA KUMAR ; VELCHURI RADHA ; M. VITHAL.** *J Mater Sei*, 2011, vol. 46, 2821-2837 [0059]