



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 436 146 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90123633.1**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 21/18, C25B 1/00**

22 Anmeldetag: **08.12.90**

30 Priorität: **12.12.89 DE 3940978**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.07.91 Patentblatt 91/28

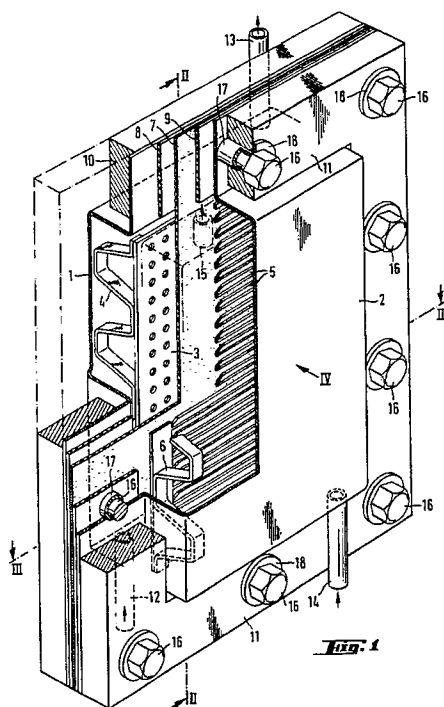
84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB GR IT LU NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Herbst, Hans, Dr.**
Stettiner Ring 11
W-8901 Meitingen(DE)
Erfinder: **Stenzel, Jürgen, Dr.**
Adolf-von-Baeyerstrasse 30
W-8906 Gersthofen(DE)
Erfinder: **Benninger, Siegfried, Dr.**
Kantstrasse 11
W-8269 Burgkirchen(DE)

54 Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure.

57 Chromschwefelsäure, die bei vielen organischen Reaktionen als Oxidationsmittel verwendet wird, kann mit Vorteil elektrochemisch regeneriert werden, wenn eine Elektrolysezelle eingesetzt wird, welche aus zwei wannenartigen Halbschalen (1) (2) mit dazwischen befindlicher stromdurchlässiger, hydraulisch abdichtender Trennwand (7) besteht. Auf diese Weise läßt sich auch der an der Kathode (5) entstehende Wasserstoff gewinnen und verwerten.



EP 0 436 146 A1

VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN REGENERIERUNG VON CHROMSCHWEFELSÄURE

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure, bei welchem eine neuartige Elektrolysezelle verwendet wird.

Bei der elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure, welche bei Oxidationsprozessen eingesetzt war, werden üblicherweise Elektroden aus Blei oder Bleilegierungen und Elektrolysezellen mit Bleiwänden, beispielsweise mit Blei ausgekleidete Stahltröge verwendet.

Der Nachteil der Verwendung von Blei oder Bleilegierungen besteht darin, daß die Anoden relativ schnell ihre Aktivität verlieren und nur beschränkt wiederverwertbar sind und daß an Kathoden aus Blei und Bleilegierung eine hohe Wasserstoffüberspannung auftritt (ca. 1,1 Volt). Es ist auch noch nicht gelungen, die Elektrolyse in geschlossenen Zellen durchzuführen und neben dem Cr^{6+} auch den auf der Kathodenseite entwickelten Wasserstoff zu gewinnen. Vielmehr muß der entstandene Wasserstoff von den mit Folien abgedeckten Zellen abgesaugt und mit Luft auf ein Verhältnis von etwa 50:1 verdünnt werden, um gefahrlos unterhalb der Explosionsgrenze von etwa 4 % H_2 in Luft arbeiten zu können. Diese Verfahrensweise ist unökonomisch und aus Gründen der Arbeitshygiene und des Umweltschutzes zu beanstanden.

Bekannt ist eine Membranzelle für die Chloralkalielektrolyse, welche aus zwei Halbschalen besteht, wobei die eine Halbschale aus Titanblech und die andere aus Edelstahl oder Nickelblech gepreßt ist (vgl. Bergner und Hannesen, GDCH-Jahrestagung Angew. Elektrochemie, Oktober 1984). Die Elektroden bestehen aus je einem Jalousieblech, welches aktiviert und in die Halbschale eingeschweißt ist. In regelmäßigen Abständen werden die Elektroden mit den Rückwänden der Halbschalen durch Wellbänder verbunden. Die beiden Halbschalen einer Zelle sind durch eine durchlässige Membrane und Dichtungen voneinander getrennt.

Die Aufgabe bestand darin, ein verfahren zu finden, bei welchem die Chromschwefelsäure in einem geschlossenen Zellsystem regeneriert wird und der entstehende Wasserstoff gewonnen werden kann.

Es wurde gefunden, daß die für die Chloralkalielektrolyse entwickelte Membranzelle grundsätzlich auch für die elektrochemische Regenerierung von Chromschwefelsäure geeignet ist.

Die Erfindung betrifft somit ein verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure durch anodische Oxidation von Cr^{3+} -Ionen zu Cr^{6+} -Ionen, wobei der Anolyt 20 bis 200 g/dm³ Gesamt- CrO_3 und 100 bis 600 g/dm³ H_2SO_4 und der Katholyt 50 bis 500 g/dm³ H_2SO_4 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, welche aus zwei wannenartigen Metallhalbschalen besteht, deren offene Seiten einander zugewandt sind, wobei sich in der Anodenwanne eine mit Löchern oder Schlitzern versehene Platte aus Metall, die mit der Anodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Anode befindet, sich in der Kathodenwanne ein Blech, welches mit der Kathodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Kathode befindet, Anodenwanne und Kathodenwanne durch eine stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand und Dichtungen voneinander getrennt sind und durch eine Klemmvorrichtung zusammengehalten werden, die Temperatur 40 bis 110 °C und die Stromdichte 100 bis 2500 A/m² beträgt.

Die für das erfindungsgemäße verfahren zu verwendende Elektrolysezelle wird anhand der Figuren 1 bis 4 erläutert. Es zeigt Figur 1 eine perspektivische Gesamtansicht einer Elektrolysezelle, Figur 2 einen Schnitt entlang der Linie II-II in Figur 1, 3 und 4, Figur 3 einen Schnitt entlang der Linie III-III in Figur 1, 2 und 4 und Figur 4 eine Aufsicht in Richtung des Pfeiles IV in Figur 1, 2 und 3.

Gemäß Figur 1 besteht die Zelle aus zwei wannenartigen Metallhalbschalen (1) und (2). In der Anodenwanne (1) befindet sich eine gelochte oder geschlitzte Platte (3) (Lochblech, Streckmetall, oder ähnliches), welche mittels Wellbändern (4) mit der Anodenwanne (1) verbunden ist. Die Platte (3) dient als Anode. In der Kathodenwanne (2) befindet sich ein Blech (5) als Kathode, welches über Wellbänder (6) mit der Wanne (2) verbunden ist. Die Kathode besteht aus einem einfachen Blech, Blechstreifen, Lochblech, Streckmetall oder Jalousieblech, vorzugsweise aus einem Jalousieblech.

Anodenwanne (1) und Kathodenwanne (2) sind durch eine stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand (7) und Dichtungen (8) und (9) voneinander getrennt. Sie werden durch zwei miteinander isoliert verschraubte Stahlrahmen (10) und (11) zu einer Einheit zusammengehalten. Die Isolierung der Schrauben (16) erfolgt mittels Kunststoffbuchsen (17) und Kunststoffscheiben (18). An der Unterseite der Anodenwanne (1) befindet sich ein Zulaufrohr (12) für den Anolyten, an der Kathodenwanne (2) ein Zulaufrohr (14) für den Katholyten. An der Oberseite der Wann (1) und (2) befinden sich die Abzugsrohre (13) und (15).

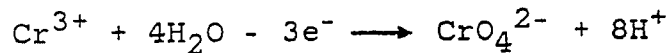
Figur 2 zeigt darüber hinaus die Lage der Wellbänder (4) und (6) sowie die versetzte Anbringung der Zulaufrohre (12) und (14).

Aus den Figuren 3 und 4 ist schließlich der umlaufende Stahlrahmen (11) zu erkennen.

Die Anodenwanne (1) und die Wellbänder (4) bestehen aus Titan, während die Kathodenwanne (2) und

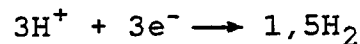
die Wellbänder (6) aus Nickel oder einer Nickellegierung, beispielsweise ®Hastelloy, bestehen.

Es wurde gefunden, daß die bereits in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzten sog. "Ventilmetalle" Titan, Tantal, Vanadin und Zirkonium auch unter den aggressiven Bedingungen der Chromsäure-Elektrolyse als Werkstoffe für die Anode (3) geeignet sind. Diese Metalle bilden unter anodischer Strombelastung einen kohärenten Oxidfilm auf ihrer Oberfläche aus, der das Basismaterial schützt. Wird die Oberfläche der Anoden nicht aktiviert, verhindert die gebildete Oxidschicht den weiteren Stromfluß. Als geeignete Aktivierungsschichten für diese Metalle kommen für die Chromsäure-Elektrolyse nur elektronenleitende Oxide in Frage, die gegenüber Sauerstoff eine hohe Überspannung zeigen, beispielsweise Bleidioxid, Mangandioxid, Zinndioxid, Tantaloxide oder Iridiumoxide. Eine der höchsten Überspannungen für Sauerstoff zeichnet Bleidioxid aus, welches bevorzugt wird. So ergibt die anodisch ablaufende elektrochemische Reaktion



an einer mit PbO₂ beschichteten Titananode bei Stromdichten von 200 A/m² bis 2500 A/m² Stromausbeuten zwischen 96 % bis 88 %.

Als Werkstoffe für die Kathode (5) sind Nickel und Nickellegierungen, beispielsweise Hastelloy, geeignet. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Katholyt werden nach der Reaktionsgleichung



an der Kathode Protonen entladen und Wasserstoff entwickelt, der den Kathodenraum gasförmig verläßt. Nickel ist gegen 10 bis 35 %ige Schwefelsäure jedoch nur beständig, wenn es kathodisch polarisiert ist. Es muß also verhindert werden, daß die Nickel-Kathoden stromlos der Schwefelsäure ausgesetzt sind.

Die Wasserstoffüberspannung an Nickel ist bei einer Stromdichte von 100 A/m² mit 0,42 V relativ niedrig, im Vergleich dazu an Blei unter den gleichen Bedingungen mit 1,09 V recht hoch. Dies hat zur Folge, daß bei Verwendung von Nickel als Kathode eine entsprechend niedrigere Zellenspannung resultiert.

Als stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand (7) zwischen Anoden- und Kathodenraum haben sich kationenaktive Ionenaustauschermembranen aus perfluorierten Polymeren mit Sulfonyl-Gruppen bestens bewährt. Sie zeigen in den verwendeten Elektrolyten bis zu Temperaturen von 110 °C eine hervorragende Beständigkeit und Selektivität. Die Verwendung derartiger Membranen ermöglicht es, den kathodisch entwickelten Wasserstoff separat aufzufangen und einer weiteren Nutzung zuzuführen.

Die erfindungsgemäß zu verwendende und montierte Elektrolysezelle kann nach Einfüllen von Katholyt in den Kathodenraum und Anolyt in den Anodenraum und nach Anpressen von Stromzuführungen eines Gleichrichters auf die Anodenwannen- und Kathodenwannenrückwand betrieben werden. Die kontinuierliche Einspeisung von Katholyt und Anolyt aus vorratsbehältern erfolgt jeweils über Pumpen am unteren Ende des Elektrodenraumes. Am oberen Ende verläßt der Elektrolyt die Zelle. Der Anolyt mit der gewünschten Zusammensetzung wird der weiteren Verwendung zugeführt, der Katholyt wird ständig über einen Pufferbehälter im Kreislauf geführt und von Zeit zu Zeit wieder aufkonzentriert.

Die an sich unerwünschte, in geringem Umfang ablaufende Sauerstoffentwicklung (durch Wasserzersetzung) an der Anode sorgt für eine ausreichende Durchmischung des Anolyten und unterstützt die Diffusion von Cr³⁺ an die Anodenoberfläche. Dieser Effekt kann durch zusätzliches Einblasen von Inertgas in den Anodenraum verstärkt werden.

Vorzugsweise wird diese Elektrolysezelle nicht einzeln betrieben. Vielmehr werden in einem Zellengestell mehrere Zellen mittels einer Anpreßvorrichtung Rückwand an Rückwand zusammengepreßt. Damit kann der am Anfang des Zellenpakets mit Kupferschienen eingeleitete Strom durch alle Zellen fließen und wird am Ende des Pakets von Kupferschienen abgeleitet. Spezielle Kontaktstreifen sorgen für einen guten Stromübergang zwischen den Zellen. Werden die Zellen derartig betrieben, liegt eine Bipolarzelle vor. Alle Einzelelemente sind in Serie geschaltet.

Die Konzentration im Anolyten beträgt 20 bis 200, vorzugsweise 100 bis 200, insbesondere 130 bis 170 g/dm³ Gesamt-CrO₃ und 100 bis 600, vorzugsweise 300 bis 600, insbesondere 450 bis 550 g/cm³ H₂SO₄. Der Katholyt enthält 50 bis 500, vorzugsweise 300 bis 350 g/dm³ H₂SO₄.

Die Elektrolyse wird bei einer Temperatur von 40 bis 110, vorzugsweise 80 bis 110 °C, und einer Stromdichte von 100 bis 2500, vorzugsweise 500 bis 2500 A/m² durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll an den folgenden Beispielen erläutert werden.

Beispiel 1

Die Elektrolyse wurde in einer runden Labormembranzelle, die aus 2 Glasschalen zusammengesetzt war und über zwei O-Ringe aus PTFE abdichtend zusammengeflanscht war, durchgeführt. Die beiden
 5 Glasschalen bildeten den Kathoden- und Anodenraum. Sie waren durch eine Polymermembran aus einem perfluorierten Polymeren getrennt, die zwischen die beiden O-Ringe eingespannt war.

Die beiden kreisrunden Elektroden waren exzentrisch gehalten, über diese Halterungen erfolgte die Gleichstromzufuhr. Anode und Kathode konnten über Distanzstreifen in ihrem Abstand zueinander und zur Membran verändert werden. Anolyt und Katholyt wurden in den beiden Zellhälften mit Heizstäben auf 90 °C
 10 aufgeheizt und während der Elektrolyse konstant bei dieser Temperatur gehalten.

Anodenraum-Volumen: 95 cm³
 15 Kathodenraum-Volumen: 90 cm³
 Aktive Anodenfläche: 36 cm²
 Kathodenfläche: 36 cm²

20 Die Kathode bestand aus nicht aktiviertem Nickel-Streckmetall, die Anode aus Titan-Streckmetall, das mit galvanisch abgeschiedenem PbO₂ allseitig beschichtet war. Der Abstand Kathode-Anode betrug 8 mm.

Anolyt: 550 - 560 g/l H₂SO₄
 25 200 g/l Gesamt CrO₃ $\hat{=}$ 104 g/l Cr
 Katholyt: 440 - 445 g/l H₂SO₄ (35 %)

Der Katholyt wurde dabei im Kreislauf durch den Kathodenraum gepumpt mit einem bei allen
 30 Stromdichten konstanten Durchsatz von 9 cm³/h. Die erhaltenen Elektrolysedaten zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

35	<u>Stromdichte (A/m²)</u>	500	1 500	2 500
	<u>Durchsatz (cm³/h)</u>	21	60	94
	<u>Oxidationsgrad (%)</u>	50	52	52
40	<u>Zellenspannung (V)</u>	2,25	2,56	2,90
	<u>Stromausbeute bezogen auf Cr⁶⁺-Bildung (%)</u>	96,0	91,5	88,5
45	<u>Energiebedarf (kWh/kg CrO₃)</u>	1,95	2,40	2,90

Laufzeit gesamt: 249 Tage
 Stromaufnahme ges.: 26000 Ah $\hat{=}$ 7 429 kWh/m²
 50 Produktion an CrO₃: 28,97 kg $\hat{=}$ 8 277 kg/m²

Beispiel 2

55 In einer zweiten Glaszelle, die in ihrem Aufbau der oben beschriebenen Zelle vollständig entsprach, wurde eine mit Tantaloxid/Iridiumoxid-Mischung aktivierte Titan-Streckmetallanode auf ihre Eignung getestet.

Kathode: Nickel-Streckmetall
 Anode: Titan-Streckmetall aktiviert mit $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$
 5 Membran: Perfluoropolymer
 Temperatur: 90°C
 Abstand Anode-Kathode: 8 mm
 10 Elektrolytzusammensetzung wie bei Beispiel 1

Bemerkenswert war die niedrige Zellenspannung von 1,92 V bei einer Strombelastung von 500 A/m^2 im Vergleich zu Beispiel 1. Allerdings war die Stromausbeute bezüglich CrO_3 -Bildung von durchschnittlich nur 61 % bei einem vergleichsweise niedrigem Oxidationsgrad von 44 % geringer. Daraus resultierte ein relativ
 15 hoher Energiebedarf von $2,65 \text{ kWh/kg CrO}_3$ bei 500 A/m^2 . Anodenseitig war eine stärkere Gasentwicklung (analysiert als O_2) festzustellen, die auf die niedrigere Sauerstoffüberspannung dieser Aktivierungsbeschichtung im Vergleich zu PbO_2 zurückzuführen ist. Mit steigender Strombelastung ging die Stromausbeute noch weiter zurück und erreichte z.B. bei 1500 A/m^2 nur noch etwa 49 %.

20 Beispiel 3

Die elektrolytische Regenerierung von Chromschwefelsäure wurde in einer Membranzelle wie in Figur 1 bis 4 beschrieben durchgeführt.

25 Anodenraum-Volumen: 1 150 cm^3
 Kathodenraum-Volumen: 870 cm^3
 Anodenfläche: 285 cm^2
 30 Kathodenfläche: 285 cm^2
 Anodenwerkstoff: Titan-Streckmetall aktiviert mit PbO_2
 Kathodenwerkstoff: Nickel-Lamellenblech jalousieartig
 Abstand Kathode-Anode: 9 mm

35 Anolyt: 470 g/l H_2SO_4
 160 g/l Gesamt $\text{CrO}_3 \hat{=} 83,2 \text{ g/l Cr}$
 40 Katholyt: 440 - 445 g/l H_2SO_4
 Temperatur: 85 - 95°C
 Stromdichte: 500 A/m^2
 45 Durchsatz: 140 cm^3/h
 Oxidationsgrad: 65 %
 Zellenspannung: 2,65 V
 Stromausbeute: 91 % bez. auf Cr^{6+} -Bildung
 50 Energiebedarf: 2,25 kWh/kg CrO_3

Ansprüche

- 55
1. Verfahren zur elektrochemischen Regenerierung von Chromschwefelsäure durch anodische Oxidation von Cr^{3+} -Ionen zu Cr^{6+} -Ionen, wobei der Anolyt 20 bis 200 g/dm^3 Gesamt- CrO_3 und 100 bis 600 g/dm^3 H_2SO_4 und der Katholyt 50 bis 500 g/dm^3 H_2SO_4 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerie-

5 rung in einer Elektrolysezelle durchgeführt wird, welche aus zwei wannenartigen Metallhalbschalen besteht, deren offene Seiten einander zugewandt sind, wobei sich in der Anodenwanne eine mit Löchern oder Schlitzern versehene Platte aus Metall, die mit der Anodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Anode befindet, sich in der Kathodenwanne ein Blech, welches mit der Kathodenwanne durch Wellbänder verbunden ist, als Kathode befindet, Anodenwanne und Kathodenwanne durch eine stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand und Dichtungen voneinander getrennt sind und durch eine Klemmvorrichtung zusammengehalten werden, die Temperatur 40 bis 110 °C und die Stromdichte 100 bis 2500 A/m² beträgt.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Anode verwendet, die ein Streckmetall aus Titan, Zirkon, Vanadin oder Tantal ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode durch eine Beschichtung, welche eine hohe Überspannung gegen Sauerstoff besitzt, aktiviert ist.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Kathode verwendet, die ein Jalousieblech aus Nickel oder einer Nickellegierung ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als stromdurchlässige, hydraulisch abdichtende Trennwand eine Ionenaustauschermembran verwendet, die aus einem perfluorierten Polymeren besteht.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in einer Bipolarzelle durchgeführt wird.

25

30

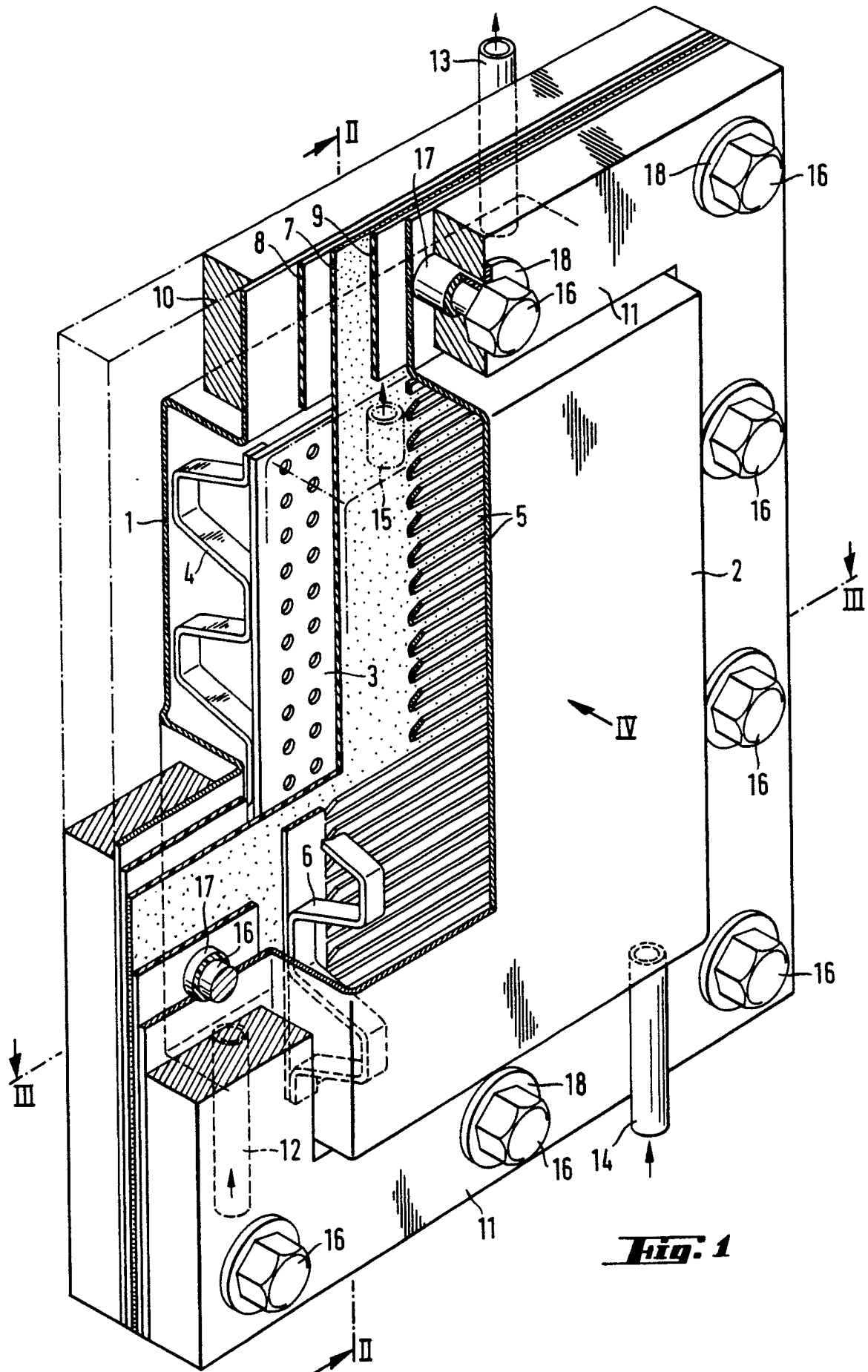
35

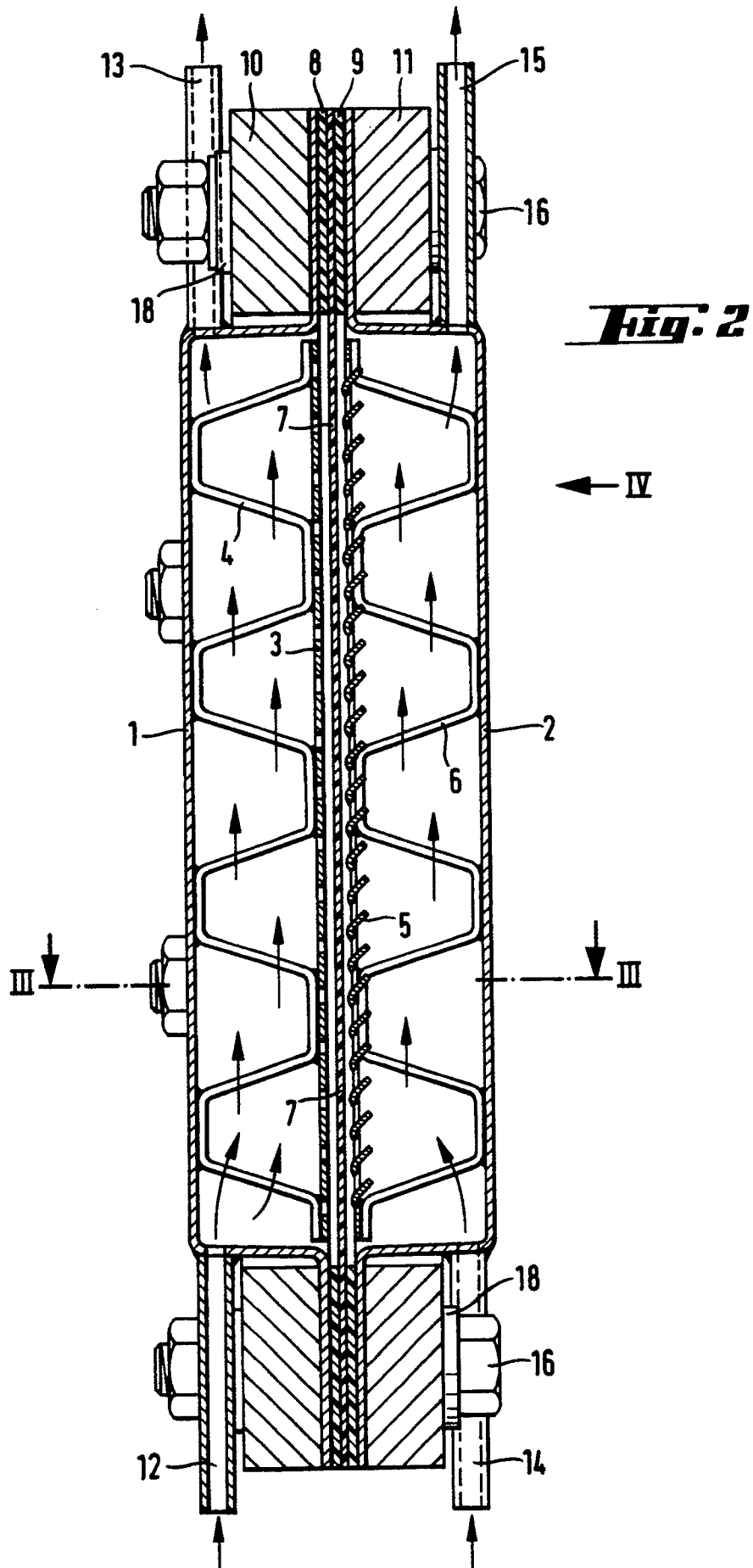
40

45

50

55





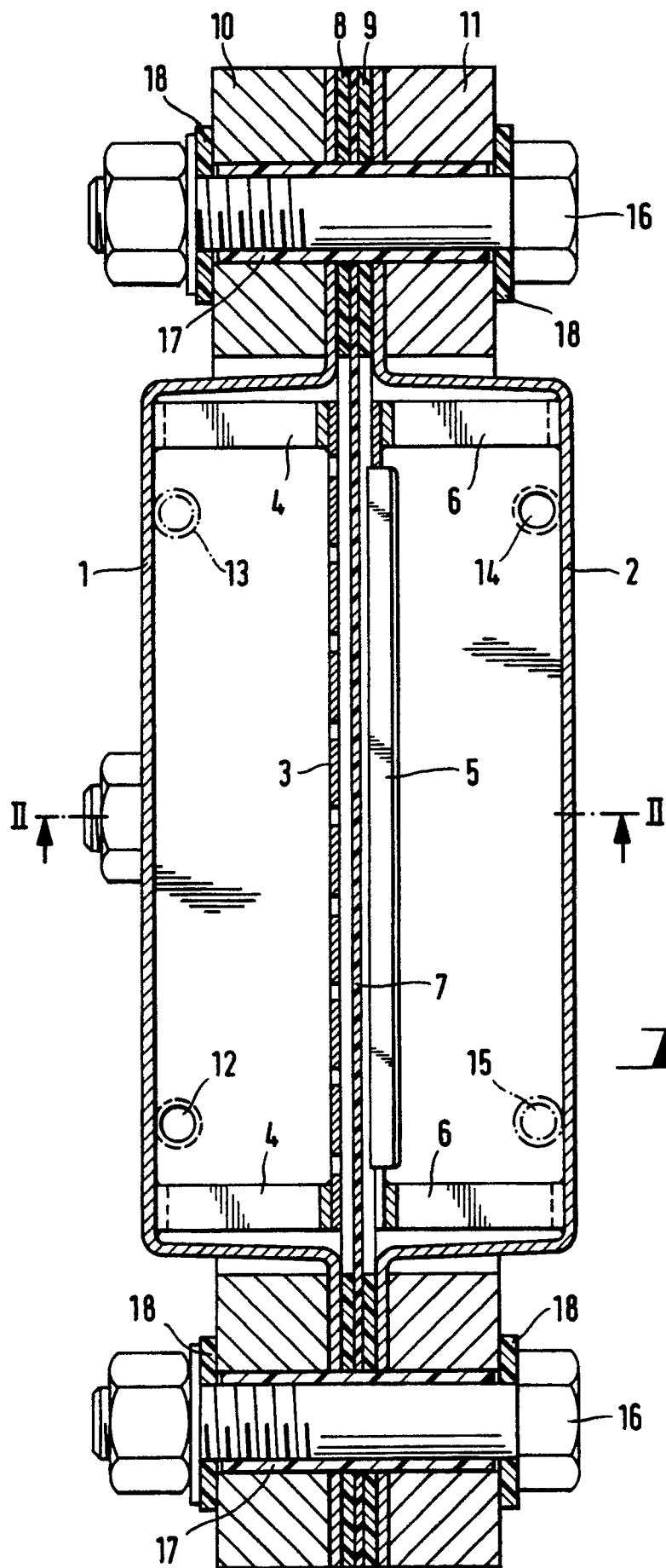
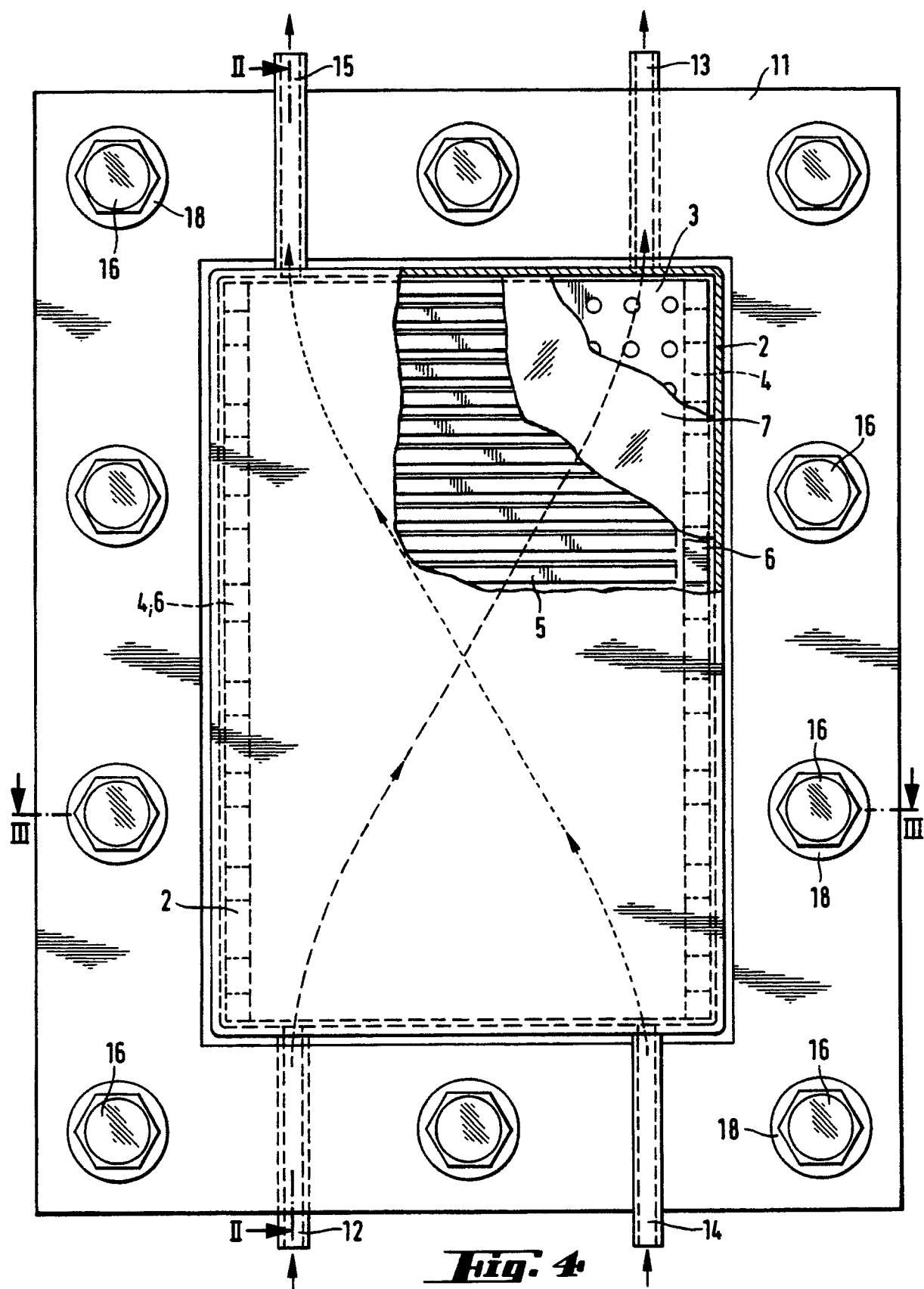


Fig. 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3633

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	US-A-4 006 067 (M.C. GUSSACK) * Spalte 3, Zeilen 21-49; Spalte 5, Zeilen 17-50; Spalte 8, Beispiel 1 und Ansprüche * - - -	1,2,3,5	C 25 D 21/18 C 25 B 1/00
Y	EP-A-0 189 535 (UHDE GmbH) * Das ganze Dokument * - - -	1,2,3,5	
A	FR-A-2 354 399 (S.A.R.E.L.) - - -		
A	FR-A-2 219 806 (BASF) - - -		
A	WO-A-8 605 215 (ELIN-UNION AG) - - - - -		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 25 B 1 C 25 B 9 C 25 D 21
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 27 März 91	Prüfer GROSEILLER PH.A.
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 Patentedokument, 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			