



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**20.05.92 Patentblatt 92/21**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C25B 1/22, C25B 1/28,**  
**C01G 37/14**

②① Anmeldenummer : **89115033.6**

②② Anmeldetag : **15.08.89**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure.**

③① Priorität : **27.08.88 DE 3829123**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**07.03.90 Patentblatt 90/10**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**20.05.92 Patentblatt 92/21**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**DE FR GB**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**GB-A- 2 051 868**  
**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 87, Nr. 20, 14.**  
**November 1977, Seite 463, Zusammenfassung**  
**Nr. 159202k, Columbus, Ohio, US;**

⑦③ Patentinhaber : **BAYER AG**  
**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

⑦② Erfinder : **Klotz, Helmut, Dr.**  
**Pappelweg 1**  
**W-5060 Bergisch-Gladbach 2 (DE)**  
Erfinder : **Pinter, Hans Dieter**  
**Eisenacher Strasse 14**  
**W-5024 Pulheim (DE)**  
Erfinder : **Weber, Rainer, Dr.**  
**Heymannstrasse 36**  
**W-5090 Leverkusen 1 (DE)**  
Erfinder : **Block, Hans-Dieter, Dr.**  
**Biesenbach 49**  
**W-5090 Leverkusen 3 (DE)**  
Erfinder : **Lönhoff, Norbert, Dr.**  
**Paul-Klee-Strasse 60**  
**W-5090 Leverkusen 1 (DE)**

**EP 0 356 805 B1**

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

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Monochromat- und/oder Dichromat-Lösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, wobei im Anodenraum eine Dichromat- und/oder Chromsäure-haltige Anolytflüssigkeit und im Kathodenraum eine alkalische Alkaliionen-haltige Katholytflüssigkeit entsteht.

Gemäß der US-A-3 305 463 und der CA-A-739 447 erfolgt die elektrolytische Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure ( $\text{CrO}_3$ ) in Elektrolysezellen, deren Elektrodenräume durch eine Kationenaustauschermembran getrennt sind.

Bei der Erzeugung von Alkalidichromaten werden Alkalimonochromatlösungen oder -suspensionen in den Anodenraum der Zelle eingeleitet und in eine Alkalidichromatlösung umgewandelt, indem Alkaliionen selektiv durch die Membran in den Kathodenraum überführt werden. Zur Herstellung von Chromsäure werden Alkalidichromat- oder Alkalimonochromatlösungen oder eine Mischung von Alkalidichromat- und Alkalimonochromatlösung in den Anodenraum eingeleitet und in Chromsäure-haltige Lösungen überführt. In der Regel kommen für diese Prozesse Natriummonochromat- und/oder Natriumdichromatlösungen zum Einsatz.

Zur Erzeugung von Alkalidichromat- oder Chromsäurekristallen werden die in den Anodenräumen der Zellen gebildeten Lösungen eingeeengt, wobei die Kristallisation von Natriumdichromat beispielsweise bei  $80^\circ\text{C}$  und die von Chromsäure bei  $60$ - $100^\circ\text{C}$  erfolgen kann. Die auskristallisierten Produkte werden abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen und getrocknet.

Im Kathodenraum wird bei beiden Prozessen eine alkalische Alkaliionen-haltige Katholytflüssigkeit erhalten, die beispielsweise aus einer wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung oder, wie in der CA-A-739 447 beschrieben, aus einer wäßrigen Natriumcarbonat-haltigen Lösung bestehen kann.

Bei der Durchführung der Verfahren kommt es zur Bildung von Einlagerungen von Verbindungen mehrwertiger Ionen, insbesondere von Erdalkaliverbindungen, die die Funktionsfähigkeit der Membran bereits nach kurzer Zeit verschlechtern, bis hin zum völligen Ausfall der Membran. Ursache dieser Einlagerungen sind geringe Gehalte an mehrwertigen Kationen, insbesondere Calcium- und Strontiumionen, in den als Elektrolyt verwendeten Alkalidichromat- und/oder Alkalimonochromatlösungen, wie sie in technischen Verfahren, beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 7, 1986, S. 67-97, erhältlich sind.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromat und Chromsäure durch Elektrolyse bereitzustellen, die die beschriebenen Nachteile nicht aufweisen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die genannten Nachteile nicht auftreten, wenn die Katholytflüssigkeit periodisch durch eine Lösung mit einem pH kleiner 6 ersetzt wird.

Gegenstand der Erfindung sind somit Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Monochromat- und/oder Dichromatlösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, wobei in Anodenraum Dichromat und/oder Chromsäure-haltige Anolytflüssigkeiten und im Kathodenraum alkalische Alkaliionen-haltige Katholytflüssigkeiten entstehen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Katholytflüssigkeiten periodisch durch eine Lösung mit einem pH kleiner 6 ersetzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Beibehaltung des Elektrolysestroms durchgeführt. Vorzugsweise werden die Katholytflüssigkeiten periodisch durch eine Lösung mit einem pH kleiner 1 ersetzt. Geeignete Lösungen sind anorganische Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure sowie auch organische Säuren mit unterschiedlichen Konzentrationen. In einer besonders bevorzugten Variante werden die Katholytflüssigkeiten durch eine Chromsäure-haltige Lösung periodisch ersetzt. Es ist vorteilhaft, eine Chromsäure-haltige Lösung zu benutzen, deren Gehalt  $10$ - $900$  g Chromsäure pro Liter beträgt. Diese Lösung kann natürlich auch Anteile an Alkalidichromat enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so betrieben, daß die Katholytflüssigkeiten nach einer Elektrolysezeit von  $1$ - $100$  Tagen durch eine Lösung mit einem pH-Wert kleiner 6 ersetzt wird. Der Zeitpunkt dieser Maßnahme ist abhängig vom Gehalt an mehrwertigen Kationen in der Monochromat- und/oder Dichromatlösungen sowie von der anodischen Stromdichte. Bei sehr geringen Gehalten dieser Kationen kann der Austausch der Flüssigkeit auch nach einem längeren Zeitraum als  $100$  Tagen erfolgen.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Einlagerungen vermieden bzw. gebildete Einlagerungen werden aufgelöst, wodurch die Lebensdauer der Membran erheblich verlängert wird, was einen kontinuierlichen und dauerhaften Betrieb der Elektrolyse gewährleistet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Die in den Beispielen verwendeten Elektrolysezellen bestanden aus Anodenräumen aus Rein-Titan und Kathodenräumen aus Edelstahl. Als Membranen wurden Kationenaustauschermembranen der Firma DuPont mit der Bezeichnung Nafion® 324 verwendet. Die Kathoden bestanden aus Edelstahl und die Anoden aus Titanstreckmetall mit einer elektrokatalytisch aktiven Schicht aus Tantaloxid und Iridiumoxid. Solche Anoden sind beispielsweise in der US-A 3 878 083 beschrieben.

Der Abstand der Elektroden zur Membran betrug in allen Fällen 1,5 mm. In die Anodenräume wurden Natriumdichromatlösungen mit einem Gehalt von 900 g/l  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit den in den einzelnen Beispielen aufgeführten Gehalten an Verunreinigungen eingeleitet.

Den Kathodenräumen wurde Wasser mit einer solchen Geschwindigkeit zugeführt, so daß 20 %ige Natronlauge die Zellen verließ. Die Elektrolysetemperatur betrug in allen Fällen 80°C.

Beispiel 1

Die bei diesem Versuch verwendeten Natriumdichromatlösungen wiesen folgende Gehalte an Verunreinigungen auf:

<b>Calcium:</b>	<b>5</b>	<b>bis</b>	<b>10</b>	<b>mg/l</b>
<b>Strontium:</b>	<b>0,5</b>	<b>bis</b>	<b>1,3</b>	<b>mg/l</b>
<b>Magnesium:</b>	<b>1</b>	<b>bis</b>	<b>2</b>	<b>mg/l</b>
<b>Silicium:</b>	<b>15</b>	<b>bis</b>	<b>40</b>	<b>mg/l</b>
<b>Sulfat, <math>\text{SO}_4^{2-}</math>:</b>	<b>4</b>	<b>bis</b>	<b>5</b>	<b>g/l.</b>

Diese Lösungen wurden in der beschriebenen Elektrolysezelle elektrolytisch in Chromsäure-haltige Lösungen umgewandelt. Die dabei eingestellte Stromdichte betrug 1 kA pro  $\text{m}^2$  der projizierten, der Membran zugewandten Flächen der Anode und der Kathode, wobei die der Membran zugewandte Fläche der Anode 10 cm  $\cdot$  3,6 cm betrug.

Die Geschwindigkeit des Einleitens der Natriumdichromatlösungen wurde so gewählt, daß sich in dem die Zelle verlassenden Anolyten ein molares Verhältnis von Natriumionen zu Chrom(VI) von 0,8 einstellte. Nach einer Elektrolysezeit von 167 Tagen hatte sich in der Membran eine weiße Einlagerung gebildet, die im wesentlichen aus Calciumhydroxid bestand. Die Zellspannung lag zu diesem Zeitpunkt bei 4,04 V. Während der Laufzeit der Elektrolyse mußten die Anoden wegen unzureichender Haltbarkeit mehrfach ausgewechselt werden.

Zur Auflösung und Entfernung der Einlagerung wurde nun wie folgt verfahren: Die kathodisch gebildete 20 %ige Natronlauge wurde im Kathodenraum der Zelle zunächst durch Wasser und dann durch eine  $\text{CrO}_3$ - und  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -haltige Lösung mit einem pH-Wert kleiner 1 ersetzt. Diese Lösung wies folgende Zusammensetzung auf:

30,3 %  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
 30,3 %  $\text{CrO}_3$   
 39,4 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach einer Stunde Elektrolyse wurde die Lösung im Kathodenraum wieder zunächst durch Wasser und dann durch 20 %ige Natronlauge ersetzt. Nach dieser Behandlung waren die weißen Einlagerungen nahezu vollständig entfernt und die Zellspannung war auf 3,73 V zurückgegangen.

Beispiel 2

Die eingesetzte Natriumdichromatlösung hatte folgende Gehalte an Verunreinigungen:

Calcium:	8	mg / l
Strontium:	0,5	mg / l
Magnesium:	2	mg / l
Silicium:	27	mg / l
Sulfat:	5	g / l.

Die elektrolytische Umwandlung dieser Lösung in eine Chromsäure-haltige Lösung erfolgte bei 3 kA/m<sup>2</sup> der projizierten vorderen Fläche der Anode, wobei diese Fläche 11,4 cm · 6,7 cm betrug. Die Geschwindigkeit des Einleitens der Natriumdichromatlösung wurde so eingestellt, daß sich in dem die Zelle verlassenden Anolyten ein molares Verhältnis von Natriumionen zu Chrom(VI) von 0,8 einstellte.

Nach 12 Tagen Betrieb der Zelle hatten sich, verbunden mit einem Anstieg der Zellspannung von anfänglich 4,10 V auf 5,24 V, weiße Einlagerungen in der Membran gebildet. Zur Auflösung und Entfernung dieser Einlagerungen wurde wie im Beispiel 1 beschrieben verfahren, wobei in diesem Fall die Zeit der Elektrolyse mit der CrO<sub>3</sub>- und Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-haltigen Lösung im Kathodenraum 10 Minuten betrug. Nach der Behandlung waren die weißen Einlagerungen weitestgehend entfernt, was auch der Rückgang der Zellspannung auf 4,85 V zeigte.

### Beispiel 3

Die in diesem Beispiel eingesetzten Natriumdichromatlösungen wiesen folgende Gehalte an Verunreinigung auf:

Calcium:	8	bis	17	mg / l
Strontium:	0,5	bis	1	mg / l
Magnesium:	2	bis	3	mg / l
Silicium:	16	bis	49	mg / l
Sulfat:	3,5	bis	4,5	mg / l.

Die elektrolytische Umwandlung dieser Lösungen erfolgte bei 3 kA/m<sup>2</sup> der projizierten Anodenfläche von 11,4 cm · 6,7 cm. In dem die Zelle verlassenden Anolyten wurden durch Variation der Einleitungsgeschwindigkeit der Natriumdichromatlösungen molare Verhältnisse von Natriumionen zu Chrom(VI) von 0,46 bis 0,55 eingestellt.

Nach einer Elektrolysezeit von 28 Tagen hatten sich wieder weiße Einlagerungen in der Membran gebildet. Die Zellspannung lag zu diesem Zeitpunkt bei 3,96 V. Die Auflösung und Entfernung der Einlagerungen erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

Nach der Behandlung waren die weißen Einlagerungen nahezu vollständig entfernt und die Zellspannung war auf 3,75 V zurückgegangen.

### **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromat und von Chromsäure durch Elektrolyse von Monochromat- und/oder Dichromatlösungen in Elektrolysezellen, deren Anoden- und Kathodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind, wobei im Anodenraum Dichromat- und/oder Chromsäure-haltige Anolytflüssigkeiten und im Kathodenraum alkalische Alkaliionen-haltige Katholytflüssigkeiten entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Katholytflüssigkeiten periodisch durch eine Lösung mit einem pH-Wert kleiner 6 ersetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katholytflüssigkeiten periodisch durch eine Lösung ersetzt wird, die einen pH-Wert kleiner 1 aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mit einem pH kleiner 1 eine Chromsäure-haltige Lösung ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Chromsäure-haltigen Lösung 10-900 g CrO<sub>3</sub>/l beträgt.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katholytflüssigkeiten nach einer Elektrolysezeit von 1 bis 100 Tagen durch eine Lösung mit einem pH-Wert kleiner 6 ersetzt werden.

5

## Revendications

1. Procédé de production d'un bichromate alcalin et d'acide chromique par électrolyse de solutions de monochromate et/ou de bichromate dans des cellules électrolytiques dont le compartiment anodique et le compartiment cathodique sont séparés par des membranes d'échange cationique, avec formation de liquides anolytiques contenant du bichromate et/ou de l'acide chromique dans le compartiment anodique et de liquides catholytiques alcalins contenant des ions alcalins dans le compartiment cathodique, caractérisé en ce que les liquides catholytiques sont remplacés périodiquement par une solution dont le pH a une valeur inférieure à 6.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les liquides catholytiques sont remplacés périodiquement par une solution dont le pH est inférieur à 1.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que la solution de pH inférieur à 1 est une solution contenant de l'acide chromique.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la concentration de la solution contenant de l'acide chromique est de 10 à 900 g de CrO<sub>3</sub>/l.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les liquides catholytiques sont remplacés, après une durée d'électrolyse de 1 à 100 jours, par une solution dont le pH est inférieur à 6.

## Claims

1. A process for the production of alkali metal dichromate and chromic acid by electrolysis of monochromate and/or dichromate solutions in electrolysis cells of which the anode and cathode compartments are separated by cation-exchanger membranes; dichromate- and/or chromic-acid-containing anolyte liquids being formed in the anode compartment and alkaline catholyte liquids containing alkali metal ions being formed in the cathode compartment, characterized in that the catholyte liquids are periodically replaced by a solution having a pH value below 6.

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the catholyte liquids are periodically replaced by a solution which has a pH value below 1.

3. A process as claimed in claim 2, characterized in that the solution having a pH value below 1 is a solution containing chromic acid.

4. A process as claimed in claim 3, characterized in that the concentration of the solution containing chromic acid is 10 to 900 g CrO<sub>3</sub>/l.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that, after an electrolysis time of 1 to 100 days, the catholyte liquids are replaced by a solution having a pH value below 6.

45

50

55