



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 627 020 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

22.05.1996 Patentblatt 1996/21

(21) Anmeldenummer: **93917417.3**

(22) Anmeldetag: **02.02.1993**

(51) Int Cl. 6: **C25B 3/04**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP93/00232

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 93/17151 (02.09.1993 Gazette 1993/21)

(54) ELEKTROCHEMISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GLYOXYLSÄURE

ELECTROCHEMICAL PROCESS FOR PREPARING GLYOXYLIC ACID

PROCEDE ELECTROCHIMIQUE DE PREPARATION D'ACIDE GLYOXYLIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **22.02.1992 DE 4205423**
26.05.1992 DE 4217336

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.12.1994 Patentblatt 1994/49

(73) Patentinhaber: **HOECHST
AKTIENGESELLSCHAFT**
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHARBERT, Bernd**
D-6230 Frankfurt am Main 71 (DE)
• **DAPPERHELD, Stephen**
D-6238 Hofheim/Taunus (DE)
• **BABUSIAUX, Pierre**
F-76170 Lillebonne (FR)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 241 685 EP-A- 0 280 120
WO-A-91/19832 FR-A- 2 587 039
US-A- 4 560 450 US-A- 4 619 743

- JOURNAL OF APPL. ELECTROCHEMISTRY Bd. 10, Nr. 1, LONDON Seite 5560 F. GOODRIDGE ET AL 'SCALE-UP STUDIES OF THE ELECTROLYTIC REDUCTION OF OXALIC TO GLYOXYLIC ACID'
- ELECTROCHIMICA ACTA Bd. 36, Nr. 9, 1991, OXFORD Seiten 1447 - 1452 K. SCOTT 'A PRELIMINARY INVESTIGATION OF THE SIMULTANEOUS ANODIC AND CATHODIC PRODUCTION OF GLYOXYLIC ACID'

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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 vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäure durch elektrochemische Reduktion von Oxalsäure.

5 Glyoxalsäure ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Herstellung von technisch relevanten Verbindungen und läßt sich entweder durch eine kontrollierte Oxidation von Glyoxal oder durch eine elektrochemische Reduktion von Oxalsäure herstellen.

10 Die elektrochemische Reduktion von Oxalsäure zu Glyoxalsäure ist seit langem bekannt und wird im allgemeinen in wäßrigem, saurem Medium, bei niedriger Temperatur, an Elektroden mit hoher Wasserstoffüberspannung, beispielsweise an Elektroden aus Blei, Cadmium oder Quecksilber, mit oder ohne Zusatz von Mineralsäuren sowie in Gegenwart einer Ionen austauschermembran durchgeführt (DE-AS 163 842, 292 866, 458 438).

15 Bei den bisher üblichen Elektrolyseverfahren von Oxalsäure im technischen Maßstab oder bei Versuchen mit längerer Elektrolysedauer wurden keine befriedigenden Ergebnisse erzielt, da im Verlauf der Elektrolyse die Stromausbeute deutlich sank (DE-AS 347 605) und die Wasserstoffentwicklung zunahm.

20 Um diesen Nachteilen zu begegnen, wurde die Reduktion von Oxalsäure an Bleikathoden in Gegenwart von Zusatzstoffen, beispielsweise tertiären Aminen oder quartären Ammoniumsalzen, durchgeführt (DE-OS 22 40 759, 23 59 863). Die Konzentration des Zusatzstoffes liegt dabei zwischen 10⁻⁵ % und 1 %. Dieser Zusatzstoff ist dann im Produkt Glyoxalsäure enthalten und muß durch ein Trennverfahren abgetrennt werden. Über die Selektivität des Verfahrens werden in den genannten Dokumenten keine näheren Angaben gemacht.

25 In Goodridge et al., J. Appl. Electrochem., 10, 1 (1980), S. 55 - 60 werden verschiedene Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Stromausbeute bei der elektrochemischen Reduktion von Oxalsäure untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß eine hochreine Bleikathode (99,999 %) für den genannten Zweck am besten geeignet ist, während eine Graphitkathode eine deutlich geringere Stromausbeute bewirkt.

30 In der internationalen Patentanmeldung WO-91/19832 wird ebenfalls ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäure aus Oxalsäure beschrieben, in dem jedoch hochreine Bleikathoden mit einem Reinheitsgrad über 99,97 % in Gegenwart geringer Mengen von in der Elektrolyselösung gelösten Bleisalzen verwendet werden. Bei diesem Verfahren werden die Bleikathoden periodisch mit Salpetersäure gespült, wodurch sich die Lebensdauer der Kathoden vermindert. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Oxalsäurekonzentration während der Elektrolyse ständig im Bereich der Sättigungskonzentration gehalten werden muß. Die Selektivität liegt dabei nur bei 95 %.

35 Bisher ist nur die Verwendung von Graphitkathoden und Kathoden mit hoher Wasserstoffüberspannung wie Blei, Quecksilber oder Cadmium und Legierungen dieser Metalle beschrieben. Für eine technische Verwendung des besagten Verfahrens haben diese Materialien schwerwiegende Nachteile hinsichtlich der Toxizität und der Anwendung und Verarbeitbarkeit in einer elektrochemischen Zelle.

40 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Oxalsäure zu Glyoxalsäure zur Verfügung zu stellen, das die vorstehend genannten Nachteile vermeidet, insbesondere eine hohe Selektivität aufweist, am Ende der Elektrolyse eine möglichst niedrige Oxalsäurekonzentration erreicht und eine Kathode mit einer hohen Langzeitstabilität benutzt. Dabei soll die Kathode aus einem technisch gut verfügbaren oder unproblematisch zu verarbeitendem Material bestehen. Unter Selektivität wird das Verhältnis der Menge an produzierter Glyoxalsäure zur Menge der insgesamt während der Elektrolyse gebildeten Produkte, nämlich Glyoxalsäure plus Nebenprodukte, beispielsweise Glykolsäure, Essigsäure und Ameisensäure, verstanden.

45 Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß die elektrochemische Reduktion von Oxalsäure an Kathoden, die aus Kohlenstoff oder mindestens zu 50 Gew.-% aus mindestens einem der Metalle Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Sn und Cr bestehen, durchgeführt wird und der Elektrolyt Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V bei einer Stromdichte von 2500 A/m² ist oder enthält.

50 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Glyoxalsäure durch elektrochemische Reduktion von Oxalsäure in wäßriger Lösung in geteilten oder ungeteilten Elektrolysezellen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus Kohlenstoff oder mindestens zu 50 Gew.-% aus mindestens einem der Metalle Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Sn und Cr besteht und die wäßrige Elektrolyselösung in den ungeteilten Zellen oder im Kathodenraum der geteilten Zellen noch mindestens ein Salz von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V, vorzugsweise mindestens 0,40 V, bezogen auf eine Stromdichte von 2500 A/m², enthält, welches im Fall einer Kohlenstoffkathode eine Mindestkonzentration von 10⁻⁶ Gew % in der wäßrigen Elektrolyselösung hat.

55 Als Kathode für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle Materialien geeignet, die mindestens zu 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens zu 80 Gew.-%, insbesondere mindestens zu 93 Gew.-%, aus einem oder mehreren der Metalle Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Sn und Cr, vorzugsweise Fe, Co, Ni, Cr, Cu und Ti, bestehen, oder auch alle Kohlenstoff-Elektrodenmaterialien, beispielsweise Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe, Kohlefäilze und auch glasartiger Kohlenstoff. Die vorstehend genannten metallischen Materialien können auch Legierungen

aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Metalle, vorzugsweise Fe, Co, Ni, Cr, Cu und Ti sein. Von besonderem Interesse sind Kathoden, die zu mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 93 bis 96 Gew.-%, aus einer Legierung aus zwei oder mehreren vorstehend genannten Metalle und zu 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise zu 4 bis 7 Gew.-%, aus einem beliebigen anderen Metall, vorzugsweise Mn, Ti, Mo oder eine Kombination davon, und zu 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise zu 0 bis 1,2 Gew.-%, aus einem Nichtmetall, vorzugsweise C, Si, P, S oder eine Kombination davon, bestehen.

Der Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen Kathodenmaterialien liegt darin, daß technisch verfügbare, preiswerte oder leicht verarbeitbare Materialien eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt ist Edelstahl oder Graphit.

Beispielsweise können nichtrostende Chrom-Nickel-Stähle mit den Werkstoff-Nummern (nach DIN 17 440) 1.4301, 1.4305, 1.4306, 1.4310, 1.4401, 1.4404, 1.4435, 1.4541, 1.4550, 1.4571, 1.4580, 1.4583, 1.4828, 1.4841 und 1.4845 verwendet werden, deren Zusammensetzungen in Gewichtsprozent in nachstehender Tabelle angegeben sind. Bevorzugt sind die Edelstähle mit den Werkstoff-Nummern 1.4541 mit 17 - 19 % Cr, 9 bis 12 % Ni, ≤ 2 % Mn, ≤ 0,8 % Ti und ≤ 1,2 % Nichtmetallanteil (C, Si, P, S) und der Werkstoff-Nr. 1.4571 mit 16,5 - 18,5 % Cr, 11 - 14 % Ni, 2,0 - 2,5 % Mo, ≤ 2 % Mn, ≤ 0,8 % Ti und ≤ 1,2 % Nichtmetallanteil (C, Si, P, S).

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Werkstoff Nr.	Kurzname	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cr	% Mo	% Ni	sonstige
1.4301	X5CrNi18 9	≤ 0.07	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.030	17.0-19.0	-	8.5-11.0	
1.4305	X12CrNiSi18 8	< 0.12	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.060	0.15-0.35	17.0-19.0	≤ 0.7	8.0-10.0	
1.4306	X2CrNi18 9	≤ 0.03	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	18.0-20.0	-	10.0-12.5	
	G-X2CrNi18 9	≤ 0.03	≤ 1.5	≤ 1.5	≤ 0.045	≤ 0.03	17.0-20.0	-	9.0-12.0	
1.4310	X12CrNi17 7	0.08-0.14	≤ 1.5	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.0-18.0	≤ 0.8	6.5-9.0	
1.4401	X5CrNiMo18 10	≤ 0.07	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.5-18.5	2.0-2.5	10.5-13.5	
1.4404	X2CrNiMo18 10	≤ 0.03	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.5-18.5	2.0-2.5	11.0-14.0	
	G-X2CrNiMo18 10	≤ 0.03	≤ 1.5	≤ 1.5	≤ 0.045	≤ 0.03	17.0-20.0	2.0-3.0	10.0-13.0	
1.4435	X2CrNiMo18 12	≤ 0.03	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.5-18.5	2.5-3.0	12.5-15.0	
1.4541	X10CrNiTi18 9	≤ 0.08	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	17.0-19.0	-	9.0-12.0	≤ 0.8 Ti
1.4550	X10CrNiNb18 9	≤ 0.08	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	17.0-19.0	-	9.0-12.0	< 1.0 Nb
1.4571	X10CrNiMoTi18 10	≤ 0.08	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.5-18.5	2.0-2.5	11.0-14.0	Ti ≥ 0.4 %
1.4580	X10CrNiMoNb18 10	≤ 0.08	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.5-18.5	2.0-2.5	11.0-14.0	Nb ≥ 0,64 %
1.4583	X10CrNiMoNb18 12	≤ 0.10	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	16.5-18.5	2.5-3.0	12.0-14.5	Nb ≥ 0,8 %
1.4828	X15CrNiSi20 12	≤ 0.20	1.5-2.5	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	19.0-21.0	-	11.0-13.0	
1.4841	X15CrNiSi25 20	≤ 0.20	1.5-2.5	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	24.0-26.0	-	19.0-22.0	
1.4845	X12CrNi25 21	≤ 0.15	≤ 0.75	≤ 2.0	≤ 0.045	≤ 0.03	24.0-26.0	-	19.0-22.0	

Der Rest ist jeweils Eisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in ungeteilten oder vorzugsweise in geteilten Zellen durchgeführt. Zur Tei-

lung der Zellen in Anoden- und Kathodenraum werden die üblichen, in der wäßrigen Elektrolyselösung stabilen Diaphragmen aus Polymeren oder anderen organischen oder anorganischen Werkstoffen, wie beispielsweise Glas oder Keramik verwendet. Vorzugsweise verwendet man Ionenaustauschermembranen, insbesondere Kationenaustauschermembranen aus Polymeren, vorzugsweise Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen. Die Verwendung von stabilen Anionenaustauschermembranen ist ebenfalls möglich.

Die Elektrolyse kann in allen üblichen Elektrolysezellen, wie beispielsweise in Becherglas- oder Platten- und Rahmenzellen oder Zellen mit Festbett- oder Fließbettelektroden, durchgeführt werden. Es ist sowohl die monopolare als auch die bipolare Schaltung der Elektroden anwendbar.

Es ist möglich, die Elektrolyse sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchzuführen.

Als Anodenmaterial können alle Materialien verwendet werden, an denen die korrespondierenden Anodenreaktionen ablaufen. Beispielsweise sind Blei, Bleidioxid auf Blei oder anderen Trägern, Platin, Metalloxide auf Titan, beispielsweise mit Edelmetalloxiden wie Platinoxid dotiertes Titandioxid auf Titan, für die Sauerstoffentwicklung aus verdünnter Schwefelsäure geeignet. Kohlenstoff oder mit Edelmetalloxiden dotiertes Titandioxid auf Titan werden beispielsweise zur Entwicklung von Chlor aus wäßrigen Alkalichlorid-Lösungen eingesetzt.

Als Anolytflüssigkeiten können wäßrige Mineralsäuren oder Lösungen ihrer Salze, wie beispielsweise verdünnte Schwefel- oder Phosphorsäure, verdünnte oder konzentrierte Salzsäure, Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösungen, verwendet werden.

Die wäßrige Elektrolyselösung in der ungeteilten Zelle oder im Kathodenraum in der geteilten Zelle enthält die zu elektrolysierende Oxalsäure in einer Konzentration zweckmäßigerweise zwischen etwa 0,1 mol Oxalsäure pro Liter Lösung und der Sättigungskonzentration von Oxalsäure in der wäßrigen Elektrolyselösung bei der angewendeten Elektrolysetemperatur.

Der wäßrigen Elektrolyselösung in der ungeteilten Zelle oder im Kathodenraum der geteilten Zelle werden Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V (bezogen auf eine Stromdichte von 2500 A/m²) zugesetzt. Als derartige Salze kommen hauptsächlich infrage die Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Fe, Hg, Sn, Pb, Ti, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr, Ce, Co oder Ni, vorzugsweise die Salze von Pb, Sn, Bi, Zn, Cd und Cr, insbesondere bevorzugt die Salze von Pb. Die bevorzugten Anionen dieser Salze sind Chlorid, Sulfat, Nitrat oder Acetat.

Die Salze können direkt zugesetzt oder auch, z. B. durch Zugabe von Oxiden, Carbonaten, in einigen Fällen auch der Metalle selbst, in der Lösung erzeugt werden.

Die Salzkonzentration der wäßrigen Elektrolyselösung in der ungeteilten Zelle bzw. im Kathodenraum der geteilten Zelle wird zweckmäßig auf 10⁻⁷ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise auf 10⁻⁶ bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 10⁻⁵ bis 0,04 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der wäßrigen Elektrolyselösung, eingestellt.

Im Falle der Kohlenstoffkathode ist eine Salzkonzentration von 10⁻⁶ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10⁻⁵ bis 10⁻¹ Gew.-%, insbesondere 10⁻⁴ bis 4 x 10⁻² Gew.-%, zweckmäßig.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß auch solche Metallsalze eingesetzt werden können, die nach Zugabe in die wäßrige Elektrolyselösung schwerlösliche Metalloxalate bilden, beispielsweise die Oxalate von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, Ti, Zr, V, Ta, Ce und Co. Auf diese Weise können die zugesetzten Metallionen aus der Produktlösung durch Filtration nach der Elektrolyse bis zur Sättigungskonzentration sehr einfach entfernt werden.

Auf die Zugabe der genannten Salze kann verzichtet werden, wenn die vorstehend genannten Metallionen in den vorstehend genannten Konzentrationsbereichen zu Beginn der Elektrolyse in der wäßrigen Elektrolytlösung der ungeteilten Zelle oder im Kathodenraum der geteilten Zelle vorhanden sind. Dabei ist zu beachten, daß die zugesetzten Metallionen nicht als metallischer Legierungsbestandteil mit mehr als 20 Gew.-% im Kathodenmaterial vorliegen dürfen. In diesem Fall ist die Zugabe der genannten Salze in den vorstehend genannten Konzentrationsbereichen erforderlich.

Die Anwesenheit der vorstehend genannten Metallionen in den vorstehend genannten Konzentrationsbereichen zu Beginn der Elektrolyse ist immer dann auch ohne Zugabe der Salze zu erwarten, wenn nach einer Betriebsunterbrechung, beispielsweise nach einem Versuch im diskontinuierlichen Verfahren, ein neuer Versuch mit neuer Katholytflüssigkeit gestartet wird, ohne daß die Kathode verändert wird. Bei längerer Unterbrechung kann die Kathode unter Schutzstrom und der Katholyt unter Inertgas gehalten werden.

Zu Beginn einer Elektrolyse können 10⁻⁷ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10⁻⁵ bis 0,1 Gew.-%, Mineralsäure wie Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure oder organische Säuren, beispielsweise Trifluoressigsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, in die Katholytflüssigkeit zugegeben werden.

Die Stromdichte des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt zweckmäßigerweise zwischen 10 und 10000 A/m², bevorzugt bei 100 bis 5000 A/m², im Falle einer Kohlenstoff-Kathode zwischen 10 und 5000 A/m², vorzugsweise bei 100 bis 4000 A/m².

Die Zellspannung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abhängig von der Stromdichte und liegt zweckmäßigerweise zwischen 1 V und 20 V, vorzugsweise zwischen 1 V und 10 V, bezogen auf einen Elektrodenabstand von 3 mm.

Die Elektrolysetemperatur kann im Bereich von - 20 °C bis + 40 °C liegen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei Elektrolysetemperaturen unter + 18 °C, selbst bei Oxalsäurekonzentrationen kleiner als 1,5 Gew.-%, die Bildung von Glykolsäure als Nebenprodukt unter 1,5 Mol-% im Vergleich zur gebildeten Glyoxylsäure liegen kann. Bei

höheren Temperaturen nimmt der Anteil der Glykolsäure zu. Die Elektrolysetemperatur liegt deshalb vorzugsweise zwischen + 10 °C und + 30 °C, insbesondere zwischen + 10 °C und + 18 °C.

Der Katholytdurchfluß des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt zwischen 1 und 10000, vorzugsweise 50 und 2000, insbesondere 100 und 1000, Liter pro Stunde.

5 Die Aufarbeitung der Produktlösung erfolgt nach üblichen Methoden. Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise wird die elektrochemische Reduktion abgebrochen, wenn ein bestimmter Umsatz erreicht ist. Die entstandene Glyoxalsäure wird von noch vorhandener Oxalsäure nach dem vorstehend genannten Stand der Technik abgetrennt. Beispielsweise kann die Oxalsäure selektiv an Ionenaustauscherharzen fixiert und die wäßrige oxalsäurefreie Lösung aufkonzentriert werden, um eine kommerzielle 50 gew.-%ige Glyoxalsäure zu erhalten. Bei einer kontinuierlichen Arbeitsweise wird die Glyoxalsäure kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch nach üblichen Methoden extrahiert und simultan dazu der entsprechende äquivalente Anteil an frischer Oxalsäure zugeführt.

10 15 Die Reaktionsnebenprodukte, insbesondere Glykolsäure, Essigsäure und Ameisensäure, werden nach diesen Methoden nicht oder nicht vollständig von der Glyoxalsäure abgetrennt. Es ist deshalb wichtig, eine hohe Selektivität in dem Verfahren zu erreichen, um aufwendige Reinigungsprozesse zu umgehen. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß der Anteil der Summe an Nebenprodukten sehr gering gehalten werden kann. Er liegt zwischen 0 und 5 Mol-%, bevorzugt unter 3 Mol-%, insbesondere unter 2 Mol-%, relativ zur Glyoxalsäure.

20 25 Die Selektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens ist umso bemerkenswerter, als daß auch bei niedriger Oxalsäure-Endkonzentration, d. h. im Bereich von 0,1 bis 0,2 mol Oxalsäure pro Liter Elektrolyselösung, der Anteil an Nebenprodukten vorzugsweise unter 3 Mol-%, bezogen auf Glyoxalsäure, liegt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Langzeitstabilität der verwendeten Kathoden im Vergleich zu den bisher üblichen Bleikathoden.

In den nachfolgenden Beispielen, die die vorliegende Erfindung näher erläutern, wird eine geteilte Umlaufzelle verwendet, die wie folgt aufgebaut ist:

Umlaufzelle mit 0,02 m² Elektrodenfläche, Elektrodenabstand 3 mm.

25 A)

Kathode: Edelstahl, Werkstoff Nr. 1.4571 (nach DIN 17440), wenn nicht anders vermerkt.

30 Anode: dimensionsstabile Anode für Sauerstoff-Entwicklung auf Basis Iridiumoxid auf Titan

Kationaustauschermembran: 2-Schichtmembran aus Copolymerisaten aus Perfluorsulfonylethoxyvinylether + Tetrafluorethylen. Auf der Kathodenseite befindet sich eine Schicht mit dem Äquivalentgewicht 1300, auf der Anodenseite eine solche mit dem Äquivalentgewicht 1100, beispielsweise ®Nafion 324 der Firma DuPont;

35 Abstandhalter: Polyethylennetze

40 45 Die quantitative Analyse der Komponenten erfolgte mittels HPLC, die chemische Ausbeute ist definiert als Menge an produzierter Glyoxalsäure, bezogen auf die Menge an verbrauchter Oxalsäure. Die Stromausbeute bezieht sich auf die hergestellte Menge an Glyoxalsäure. Die Selektivität wurde vorstehend bereits definiert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel) ohne Salzzusatz

Elektrolysebedingungen:

Stromdichte: 2500 A/m²

Zellspannung: 4 - 6 V

50 Katholyttemperatur: 16°C

Katholytdurchfluß: 400 l/h

Anolyt: 2 normale Schwefelsäure

Ausgangskatholyt:

55 2418 g (19,2 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 24 l wäßriger Lösung.

Nach 5 Minuten Elektrolysezeit wurde die Stromausbeute für die Bildung von Wasserstoff zu 84 % ermittelt, eine Bildung von Glyoxalsäure fand dagegen kaum statt.

Beispiel 2

Elektrolysebedingungen und Ausgangskatholyt wie in Beispiel 1.

Es wurden jedoch 1,76 g Blei(II)acetat-Trihydrat dem Katholyt zugesetzt. Nach 5 Minuten Elektrolysezeit wurde die Stromausbeute für Wasserstoff zu 6 % ermittelt. Nach 945 Ah übertragener Ladung wurde der Katholyt in einen Sammelbehälter abgelassen und analysiert:

Gesamtvolumen 25,4 l			
10	0,21 mol/l	Oxalsäure	(5,33 Mol)
	0,54 mol/l	Glyoxylsäure	(13,7 Mol)
	0,0015 mol/l	Glykolsäure	(0,04 Mol)
	0,0004 mol/l	Ameisensäure	(0,01 Mol)
	0,0004 mol/l	Essigsäure	(0,01 Mol)

15 Chemische Ausbeute an Glyoxylsäure 99 %
 Stromausbeute 78 %
 Selektivität 99,6 %

20 Beispiel 3: Anschlußversuch an Beispiel 2

Elektrolysebedingungen wie Beispiel 2

Ausgangskatholyt:

25 2418 g (19,2 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 24 l wäßriger Lösung unter Zusatz von 0,088 g Blei(II)acetat-Dihydrat und 2,6 ml 65 %iger Salpetersäure

Nach 945 Ah übertragener Ladung wurde eine Probe genommen und die Stromausbeute für Glyoxylsäure zu 80 % ermittelt. Nach 1045 Ah übertragener Ladung wurde der Katholyt abgelassen und analysiert.

Gesamtvolumen: 25,3 l			
30	0,17 mol/l	Oxalsäure	(4,30 Mol)
	0,58 mol/l	Glyoxylsäure	(14,7 Mol)
	0,0024 mol/l	Glykolsäure	(0,06 Mol)

35 Chemische Ausbeute an Glyoxylsäure 99 %
 Stromausbeute 76 %
 Selektivität 99,6 %.

40 Beispiel 4:

Elektrolysebedingungen wie Beispiel 1

Ausgangskatholyt:

45 403 g (3,2 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 4000 ml wäßriger Lösung, Zusatz von 1,46 g Blei(II)acetat-Trihydrat. Nach 171 Ah übertragener Ladung wurde der Katholyt abgelassen und analysiert.

45 Endkatholyt:

50	Gesamtvolumen 0,15 Mol/l 0,57 Mol/l 0,0038 Mol/l 0,0004 Mol/l 0,0019 Mol/l	4270 ml Oxalsäure Glyoxylsäure Glykolsäure Ameisensäure Essigsäure.
----	---	--

55 Chemische Ausbeute: 95 %
 Stromausbeute: 76 %
 Selektivität: 98,9 %.

EP 0 627 020 B1

Beispiel 5: Anschlußversuch an Elektrolyse gemäß Beispiel 4

Elektrolysebedingungen wie Beispiel 1

Ausgangskatholyt:

5 403 g (3,2 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 4000 ml wäßriger Lösung, Zusatz von 30 mg Blei(II)acetat-Dihydrat.

Nach Durchgang von jeweils 171 Ah wurde der Katholyt in ein Sammelgefäß abgelassen, 270 ml Wasser dem Anolyt zugesetzt und eine frische Ausgangskatholyt-Lösung eingefüllt. Nach insgesamt 684 Ah wurde die gesammelte Katholyt-Lösung analysiert.

10 Endkatholyt:

15	Gesamtvolumen	17,1 l
	0,13 Mol/l	Oxalsäure
	0,55 Mol/l	Glyoxylsäure
	0,0056 Mol/l	Glykolsäure
	0,0006 Mol/l	Ameisensäure
	0,0002 Mol/l	Essigsäure.

20 Chemische Ausbeute: 89 %

Stromausbeute: 73 %

Selektivität: 98,8 %

Beispiel 6: wie Beispiel 4, aber unter Verwendung einer Edelstahl-Kathode mit der Werkstoff-Nr. 1.4541 (nach DIN 17 440).

25

Endkatholyt:

30	Gesamtvolumen	4270 ml
	0,19 Mol/l	Oxalsäure
	0,52 Mol/l	Glyoxylsäure
	0,0027 Mol/l	Glykolsäure
	0,0012 Mol/l	Essigsäure

35 Chemische Ausbeute: 93 %

Stromausbeute: 70 %

Selektivität: 99,3 %.

Beispiel 7: wie Beispiel 4,

40

aber unter Verwendung einer Kupferkathode mit der Kurzbezeichnung SF-CuF20 (nach DIN 17 670) mit einem Mindestgehalt an Kupfer von 99,9 %.

Endkatholyt:

45	Gesamtvolumen	4260 ml
	0,17 Mol/l	Oxalsäure
	0,55 Mol/l	Glyoxylsäure
	0,0073 Mol/l	Glykolsäure
	0,0026 Mol/l	Essigsäure

50

Chemische Ausbeute: 95 %

Stromausbeute: 73 %

Selektivität: 98,2 %.

55

B)

Kathode: Werkstoff Graphit, beispielsweise ®Diabon N der Firma Sigri, Meitingen

EP 0 627 020 B1

Anode: dimensionsstabile Anode für Sauerstoff-Entwicklung auf Basis Iridiumoxid auf Titan

Kationaustauschermembran: 5 2-Schichtmembran aus Copolymerisaten aus Perfluorsulfonylethoxyvinylether + Tetrafluorethylen. Auf der Kathodenseite befindet sich eine Schicht mit dem Äquivalentgewicht 1300, auf der Anodenseite eine solche mit dem Äquivalentgewicht 1100, beispielsweise ®Nafion 324 der Firma DuPont;

Abstandhalter: Polyethylennetze

10 Die quantitative Analyse der Komponenten erfolgte mittels HPLC, die chemische Ausbeute ist definiert als Menge an produzierter Glyoxylsäure, bezogen auf die Menge an verbrauchter Oxalsäure. Die Stromausbeute bezieht sich auf die hergestellte Menge an Glyoxylsäure. Die Selektivität wurde vorstehend bereits definiert.

15 Beispiel 1:

Elektrolysebedingungen

Stromdichte: 2500 A m⁻²

20 Zellspannung: 5,1 - 6,5 V

Katholyttemperatur: 16 °C

Katholytdurchfluß: 300 l/h

Anolyt: 2-normale Schwefelsäure

25 Ausgangskatholyt: 101 g Oxalsäure-Dihydrat (0,8 Mol) in 1010 ml wäßriger Lösung; Zusatz von 360 mg Blei (II)acetat-Trihydrat (200 ppm Pb²⁺)

Endkatholyt: Gesamtvolumen 1080 ml;

0,16 mol/l Oxalsäure (0,17 Mol);

0,57 mol/l Glyoxylsäure (0,61 Mol);

30 0,0085 mol/l Glykolsäure (0,009 Mol);
0,0028 mol/l Essigsäure (0,003 Mol).

Chemische Ausbeute an Glyoxylsäure: 97 %

Stromverbrauch: 43 Ah

35 Stromausbeute: 76 %

Selektivität: 98,1 %

Beispiel 2:

40 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, nur daß kein Bleisalz zugesetzt, sondern die Elektrolysezelle zwischen den Elektrolysen unter Schutzstrom und der Katholyt unter Inertgas gehalten wurde. Die unmittelbar vorangegangene Elektrolyse war die gemäß Beispiel 1 durchgeführte Elektrolyse.

Elektrolysebedingungen

45 Stromdichte: 2500 A m⁻²

Zellspannung: 5,1 - 7,1 V

Katholyttemperatur: 16 °C

Katholytdurchfluß: 300 l/h

Anolyt: 2-normale Schwefelsäure

50 Ausgangskatholyt: 101 g Oxalsäure-Dihydrat (0,8 Mol) in 1000 ml wäßriger Lösung

Endkatholyt: Gesamtvolumen 1050 ml;

0,15 mol/l Oxalsäure (0,16 Mol);

0,60 mol/l Glyoxylsäure (0,63 Mol);

0,0086 mol/l Glykolsäure (0,009 Mol);

55 weitere Nebenprodukte konnten nicht festgestellt werden.

Chemische Ausbeute an Glyoxylsäure: 98 %
 Stromverbrauch: 43 Ah
 Stromausbeute: 79 %
 Selektivität: 98,6 %

5

Beispiel 3:

Anschlußversuch an Elektrolyse gemäß Beispiel 2
 Elektrolysebedingungen

10

Stromdichte: 2500 A m⁻²
 Zellspannung: zwischen 5 und 7 V
 Katholyttemperatur: 16 °C
 Katholytdurchfluß: 300 l/h
 Anolyt: 2-normale Schwefelsäure

15

Ausgangskatholyt: 101 g Oxalsäure-Dihydrat (0,8 Mol) in 1010 ml wässriger Lösung, Zusatz von 7,2 mg Blei(II)acetat-Trihydrat (4 ppm Pb²⁺).

Nach Durchgang von jeweils 43 Ah wurde eine Probe zur Analyse genommen und der Katholyt in ein Sammelgefäß abgelassen, 70 ml Wasser dem Anolyt zugesetzt und eine frische Ausgangskatholyt-Lösung eingefüllt. Nach insgesamt 946 Ah wurde die gesammelte Katholytlösung analysiert.

20

Endkatholyt: Gesamtvolumen 23,5 l;
 0,19 mol/l Oxalsäure (4,47 Mol);
 0,54 mol/l Glyoxylsäure (12,7 Mol);
 0,0043 mol/l Glykolsäure (0,10 Mol);
 0,0021 mol/l Ameisensäure (0,05 Mol).

25

Chemische Ausbeute an Glyoxylsäure: 97 %
 Stromverbrauch: 946 Ah
 Stromausbeute: 72 %

Die Stromausbeute bleibt über den Verlauf des gesamten Versuches im Rahmen statistischer Schwankungen konstant.

35

Selektivität: 98,8 %

Beispiel 4:

40

Elektrolysebedingungen

45

Stromdichte: 2500 A m⁻²
 Zellspannung: 5,1 - 6,0 V
 Katholyttemperatur: 16 °C
 Katholytdurchfluß: 400 l/h
 Anolyt: 2-normale Schwefelsäure

50

Ausgangskatholyt: 2418 g Oxalsäure-Dihydrat (19,2 Mol) in 24 l wässriger Lösung, Zusatz von 1,76 g Blei(II)acetat-Trihydrat (40 ppm Pb²⁺)

55

Endkatholyt: Gesamtvolumen 25,2 l;
 0,20 mol/l Oxalsäure (5,04 Mol);
 0,53 mol/l Glyoxylsäure (13,4 Mol);
 0,0036 mol/l Glykolsäure (0,089 Mol);
 0,0003 mol/l Ameisensäure (0,008 Mol);
 0,0006 mol/l Essigsäure (0,015 Mol).

EP 0 627 020 B1

Chemische Ausbeute an Glyoxylsäure: 95 %
 Stromverbrauch: 945 Ah
 Stromausbeute: 76 %
 Selektivität: 99,2 %

5

Beispiel 5:

Elektrolysebedingungen

10 Stromdichte: 2500 A m⁻²
 Zellspannung: 5 - 7 V
 Katholyttemperatur: 16 °C
 Katholytdurchfluß: 400 l/h
 Anolyt: 2-normale Schwefelsäure

- 15 Ausgangskatholyt:
- a) 302 g (2,4 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 3000 ml Wasser, Zusatz von 1,08 g Blei(II)acetat-Trihydrat (200 ppm Pb²⁺)
 - 20 b) Nach Durchgang von 128 Ah wurde der Katholyt abgelassen und analysiert, 200 ml Wasser dem Anolyt zugesetzt und eine frische Katholytlösung eingefüllt, die 302 g (2,4 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 3000 ml Wasser enthielt, Zusatz von 21 mg Blei(II)acetat-Trihydrat (4 ppm Pb²⁺).
 - 25 c) Nach Durchgang weiterer 128 h wurde wie unter b) verfahren und erneut elektrolysiert. Allerdings wurden diesmal weitere 2,4 Mol Oxalsäure zusätzlich in fester Form während laufender Elektrolyse zudosiert und die doppelte Ladung, entsprechend 257 Ah, übertragen.
- Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle festgehalten:

		a)	b)	c)
30	eingesetzte Oxalsäure	2,4 Mol	2,4 Mol	4,8 Mol
	übertragene Ladung:	128 Ah	128 Ah	257 Ah
35	Endkatholyt:			
	Gesamtvolumen	3,2 l	3,2 l	3,4 l
	Oxalsäure	0,11 Mol/l	0,11 Mol/l	0,13 Mol/l
	Glyoxylsäure	0,60 Mol/l	0,62 Mol/l	1,02 Mol/l
	Glykolsäure	0,0024 Mol/l	0,0068 Mol/l	0,013 Mol/l
40	Ameisensäure	-	-	0,002 Mol/l
	Essigsäure	0,0024 Mol/l	0,0025 Mol/l	0,0031 Mol/l
45	Chem. Ausbeute	94 %	97 %	80 %
	Stromausbeute	80 %	83 %	72 %
	Selektivität	99,2 %	98,5 %	98,2 %

Dieses Beispiel demonstriert das Erreichen einer hohen Glyoxylsäurekonzentration bei niedriger Oxalsäurekonzentration unter Beibehaltung der hohen Selektivität.

50 Beispiel 6: Langzeitstabilität

Folgeversuch von Beispiel 4, Elektrolysebedingungen wie Beispiel 4

Die Elektrolysedauer betrug 10395 Ah ohne Zwischenbehandlung der elektrochemischen Zelle.

Ausgangskatholyt:

55 2418 g (19,2 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 24 l Wasser und Zusätze von 22 mg Blei(II)acetat-Trihydrat (0,5 ppm Pb²⁺) und 0,86 ml 65 %iger HNO₃ (33 ppm HNO₃) Nach jeweils 945 Ah übertragener Ladung wurde eine Probe zur Bestimmung der Stromausbeute genommen, der Katholyt in einen Sammelbehälter abgelassen, 1200 ml Wasser dem Anolyt zugegeben und eine frische Katholytlösung entsprechend dem Ausgangskatholyt eingefüllt. Nach insgesamt

10395 Ah (208 h Elektrolysedauer) wurden die gesammelten Katholyte analysiert.

Endkatholyt: Gesamtvolumen 277 l;
5 0,24 Mol/l Oxalsäure (66,5 Mol);
0,50 Mol/l Glyoxylsäure (139 Mol);
0,0038 Mol/l Glykolsäure (1,1 Mol);
0,0012 Mol/l Ameisensäure (0,33 Mol);
Chem. Ausbeute 96 %
Stromausbeute 72 %
10 Selektivität 99,0 %

Der Verlauf der Stromausbeute nach jeweils 945 Ah war im Rahmen statistischer Schwankungen bei (72 ± 6) % konstant. Über die Dauer des Versuchs ließ sich kein Trend zu erhöhter oder erniedrigter Stromausbeute feststellen.

15 Beispiel 7:

Folgeversuch von Beispiel 6
Elektrolysebedingungen wie Beispiel 4 und 6
Ausgangskatholyt wie Beispiel 6.
20 Nach Durchgang von 945 Ah (entsprechend 92 % der theoretischen Ladungsmenge) und nach 1040 Ah (entsprechend 101 % der theoretischen Ladungsmenge) wurden Proben analysiert.

Endkatholyt:

	nach übertragener Ladungsmenge von 945 Ah		1040 Ah	
25	Gesamtvolumen	25,2 l	25,3 l	
	Oxalsäure	0,22 Mol/l	0,18 Mol/l	
	Glyoxylsäure	0,50 Mol/l	0,53 Mol/l	
30	Glykolsäure	0,0037 Mol/l	0,0047 Mol/l	
	Ameisensäure	0,0035 Mol/l	0,0037 Mol/l	
	Essigsäure	0	0,0003 Mol/l	
35	Chem. Ausbeute	93 %	91 %	
40	Stromausbeute	71 %	69 %	
	Selektivität	98,6 %	98,4 %	

45 Das Beispiel verdeutlicht, daß bei einer Oxalsäurekonzentration kleiner als 0,2 Mol/l die hohe Selektivität erhalten bleibt. Chemische Ausbeute und Stromausbeute sind etwas niedriger als bei höheren Oxalsäurekonzentrationen.

Beispiel 8: Katalytische Wirkung zugegebener Metallsalze

50 Vor jedem Versuch wurde die Kathode mindestens 30 Minuten bei etwa 25°C mit 10%iger Salpetersäure gespült.
Elektrolysebedingungen wie Beispiel 5.
Während des Versuchs wurde die Menge des kathodisch entwickelten Wasserstoffs gemessen.

Ausgangskatholyt:
302 g (2,4 Mol) Oxalsäure-Dihydrat in 3000 ml Wasser

- 55 a) ohne weiteren Zusatz,
b) mit 1,08 g Blei(II)acetat-Trihydrat,
c) mit 1,25 g Zinkchlorid,

- d) mit 1,39 g Wismut(III)nitrat-Pentahydrat und
- e) mit 1,51 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat.

Nach Durchgang von 128 Ah (entsprechend 100 % der theoretisch zu übertragenden Ladungsmenge) war die 5 kathodisch entwickelte Wasserstoffmenge wie folgt: a) 26 l, b) 5,5 l c) 12 l, d) 6,1 l, e) 19 l.

Das Beispiel zeigt, daß die Nebenreaktion der kathodischen Wasserstoffentwicklung bei Zudosierung der Metallsalze zurückgedrängt wird.

10 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäure durch elektrochemische Reduktion von Oxalsäure in wäßriger Lösung in geteilten oder ungeteilten Elektrolysezellen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus Kohlenstoff oder zu mindestens 50 Gew.-% aus mindestens einem der Metalle Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, Al und Cr besteht und die wäßrige Elektrolyselösung in den ungeteilten Zellen oder im Kathodenraum der geteilten Zellen noch mindestens ein Salz von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V, bezogen auf eine Stromdichte von 2500 A/m², enthält, welches im Fall einer Kohlenstoffkathode eine Mindestkonzentration von 10⁻⁶ Gew.-% in der wäßrigen Elektrolyselösung hat.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-%, aus mindestens einem der Metalle Fe, Co, Ni, Cr, Cu und Ti besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-%, aus einer Legierung aus zwei oder mehreren der Metalle Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, Al und Cr besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode zu mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 93 Gew.-%, aus einer Legierung aus zwei oder mehreren der Metalle Fe, Co, Ni, Cr, Cu und Ti besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode zu mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 93 bis 96 Gew.-%, aus einer Legierung aus zwei oder mehreren der in Anspruch 1 oder 2 genannten Metalle und zu 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 7 Gew.-%, aus einem beliebigen anderen Metall, vorzugsweise Mn, Ti, Mo oder eine Kombination davon, und zu 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1,2 Gew.-%, aus einem Nichtmetall, vorzugsweise C, Si, P, S oder eine Kombination davon, besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus Edelstahl besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Edelstahl ein nichtrostender Chrom-Nickel-Stahl ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus Graphit besteht.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V, bezogen auf eine Stromdichte von 2500 A/m², in der wäßrigen Elektrolyselösung in der ungeteilten Zelle oder im Kathodenraum der geteilten Zelle 10⁻⁷ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10⁻⁶ bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 10⁻⁵ bis 0,04 Gew.-%, beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V, bezogen auf eine Stromdichte von 2500 A/m², in der wäßrigen Elektrolyselösung in der ungeteilten Zelle oder im Kathodenraum der geteilten Zelle 10⁻⁶ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10⁻⁵ bis 10⁻¹ Gew.-%, insbesondere 10⁻⁴ bis 4 x 10⁻² Gew.-%, beträgt.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V, bezogen auf eine Stromdichte von 2500 A/m², die Salze von Cu, Ag, Au, ZrI, Cd, Fe, Hg, Sn, Pb, Ti, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr, Ce, Co, Ni, vorzugsweise von Pb, Sn, Bi, Zn, Cd, Cr, oder eine Kombination davon, insbesondere Pb-Salze, verwendet.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen

10 und 10000 A/m², vorzugsweise zwischen 100 und 5000 A/m², beträgt.

- 5 **13.** Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromdichte zwischen 10 und 5000 A/m², vorzugsweise zwischen 100 und 4000 A/m², beträgt.
- 10 **14.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysetemperatur zwischen - 20 °C und + 40 °C, vorzugsweise + 10 °C und + 30 °C, insbesondere + 10 °C und + 18 °C, liegt.
- 15 **15.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalsäurekonzentration in der Elektrolyselösung zwischen 0,1 mol pro Liter Elektrolyselösung und der Sättigungskonzentration von Oxalsäure in der Elektrolyselösung bei der angewendeten Elektrolysetemperatur liegt.
- 15 **16.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Elektrolyselösung 10⁻⁷ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10⁻⁵ bis 10⁻¹ Gew.-%, einer Mineralsäure oder organischen Säure enthält.
- 20 **17.** Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in geteilten Elektrolysezellen durchführt.
- 20 **18.** Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Membranmaterial in den geteilten Elektrolysezellen Kationenaustauschermembranen aus Polymeren mit Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen oder beiden verwendet.

25 **Claims**

- 1 **1.** A process for preparing glyoxylic acid by electrochemical reduction of oxalic acid in aqueous solution in divided or undivided electrolytic cells, wherein the cathode comprises carbon or at least 50% by weight of at least one of the metals Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, Al and Cr, and the aqueous electrolysis solution in the undivided cells or in the cathode compartment of the divided cells in addition contains at least one salt of metals having a hydrogen overpotential of at least 0.25 V, based on a current density of 2500 A/m², which salt, in the case of a carbon cathode, has a minimum concentration of 10⁻⁶% by weight in the aqueous electrolysis solution.
- 30 **2.** The process as claimed in claim 1, wherein the cathode comprises at least 50% by weight, preferably at least 80% by weight, of at least one of the metals Fe, Co, Ni, Cr, Cu and Ti.
- 35 **3.** The process as claimed in claim 1, wherein the cathode comprises at least 50% by weight, preferably at least 80% by weight, of an alloy of two or more of the metals Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, Al and Cr.
- 40 **4.** The process as claimed in claim 2, wherein the cathode comprises at least 80% by weight, preferably at least 93% by weight, of an alloy of two or more of the metals Fe, Co, Ni, Cr, Cu and Ti.
- 45 **5.** The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the cathode comprises at least 80% by weight, preferably from 93 to 96% by weight, of an alloy of two or more of the metals mentioned in claim 1 or 2, and from 0 to 20% by weight, preferably from 4 to 7% by weight, of any other metal, preferably Mn, Ti, Mo or a combination thereof, and from 0 to 3% by weight, preferably from 0 to 1.2% by weight, of a nonmetal, preferably C, Si, P, S or a combination thereof.
- 50 **6.** The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the cathode is composed of alloy steel.
- 55 **7.** The process as claimed in claim 6, wherein the alloy steel is a stainless chromium-nickel steel.
- 60 **8.** The process as claimed in claim 1, wherein the cathode is composed of graphite.
- 65 **9.** The process as claimed in at least one of claims 1 to 7, wherein the concentration of the salts of metals having a hydrogen overpotential of at least 0.25 V, based on a current density of 2500 A/m², in the aqueous electrolysis solution in the undivided cell or in the cathode compartment of the divided cell is from 10⁻⁷ to 10% by weight, preferably from 10⁻⁶ to 0.1% by weight, especially from 10⁻⁵ to 0.04% by weight.

- 5 10. The process as claimed in claim 8, wherein the concentration of the salts of metals having a hydrogen overpotential of at least 0.25 V, based on a current density of 2500 A/m², in the aqueous electrolysis solution in the undivided cell or in the cathode compartment of the divided cell is from 10⁻⁶ to 10% by weight, preferably from 10⁻⁵ to 10⁻¹% by weight, especially from 10⁻⁴ to 4 × 10⁻²% by weight.
- 10 11. The process as claimed in at least one of claims 1 to 10, which comprises using, as salts of metals having a hydrogen overpotential of at least 0.25 V, based on a current density of 2500 A/m², the salts of Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Fe, Hg, Sn, Pb, Tl, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr, Ce, Co, Ni, preferably of Pb, Sn, Bi, Zn, Cd, Cr, or a combination thereof, especially Pb salts.
- 15 12. The process as claimed in at least one of claims 2 to 7, wherein the current density is between 10 and 10,000 A/m², preferably between 100 and 5000 A/m².
- 15 13. The process as claimed in claim 8, wherein the current density is between 10 and 5000 A/m², preferably between 100 and 4000 A/m².
- 20 14. The process as claimed in at least one of claims 1 to 13, wherein the electrolysis temperature is between -20°C and +40°C, preferably +10°C and +30°C, especially +10°C and +18°C.
- 20 15. The process as claimed in at least one of claims 1 to 8, wherein the oxalic acid concentration in the electrolysis solution is between 0.1 mol per liter of electrolysis solution and the saturation concentration of oxalic acid in the electrolysis solution at the electrolysis temperature used.
- 25 16. The process as claimed in at least one of claims 1 to 15, wherein the aqueous electrolysis solution contains from 10⁻⁷ to 10% by weight, preferably from 10⁻⁵ to 10⁻¹% by weight, of a mineral acid or organic acid.
- 25 17. The process as claimed in at least one of claims 1 to 16, wherein the electrolysis is carried out in divided electrolytic cells.
- 30 18. The process as claimed in claim 17, wherein the membrane material used in the divided electrolytic cells are cation exchanger membranes made of polymers containing carboxylic acid groups or sulfonic acid groups or both.

Revendications

- 35 1. Procédé pour la préparation d'acide glyoxylique par réduction électrochimique de l'acide oxalique en solution aqueuse en cellules électrolytiques compartimentées ou non compartimentées, caractérisé en ce que la cathode est en carbone ou se compose d'au moins 50 % en poids d'au moins un des métaux Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, Al et Cr et la solution électrolytique aqueuse dans les cellules non compartimentées ou dans le compartiment cathodique des cellules compartimentées contient encore au moins un sel de métal ayant une surtension d'hydrogène d'au moins 0,25 V par rapport à une densité de courant de 2500 A/m², ce qui dans le cas d'une cathode de carbone correspond à une concentration minimale de 10⁻⁶ % en poids dans la solution aqueuse d'électrolyte.
- 40 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cathode se compose d'au moins 50 % en poids, de préférence d'au moins 80 % en poids d'au moins un des métaux Fe, Co, Ni, Cr, Cu et Ti.
- 50 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cathode se compose d'au moins 50 % en poids, de préférence d'au moins 80 % en poids d'un alliage de deux ou plusieurs métaux Cu, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Fe, Co, Ni, Sn, Zn, Al et Cr.
- 55 4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la cathode se compose d'au moins 80 % en poids, de préférence d'au moins 93 % en poids d'un alliage de deux ou plusieurs métaux Fe, Co, Ni, Cr, Cu et Ti.
- 55 5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la cathode se compose d'au moins 80 % en poids, de préférence de 93 à 96 % en poids, d'un alliage de deux ou plusieurs des métaux cités dans la revendication 1 ou 2 et de 0 à 20 % en poids, de préférence de 4 à 7 % en poids d'un autre métal quelconque, de préférence Mn, Ti, Mo ou d'une combinaison de ces métaux, et de 0 à 3 % en poids, de préférence de 0 à 1,2 % en poids d'un

élément non métallique, de préférence de C, Si, P, S ou d'une de leurs combinaisons.

6. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la cathode est en acier inoxydable.
- 5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'acier inoxydable est un acier inoxydable au chrome-nickel.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cathode est en graphite.
- 10 9. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 ou 7, caractérisé en ce que la concentration en sels de métaux ayant une surtension d'hydrogène d'au moins 0,25 V par rapport à une densité de courant de 2500 A/m² dans la solution d'électrolyte aqueuse dans la cellule non compartimentée ou dans le compartiment cathodique de la cellule compartimentée est de 10⁻⁷ à 10 % en poids, de préférence de 10⁻⁶ à 0,1 % en poids, plus particulièrement de 10⁻⁵ à 0,04 % en poids.
- 15 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la concentration en sels de métaux ayant une surtension d'hydrogène d'au moins 0,25 V par rapport à une densité de courant de 2500 A/m² dans la solution aqueuse d'électrolyte dans la cellule non compartimentée ou dans le compartiment cathodique de la cellule compartimentée est de 10⁻⁶ à 10 % en poids, de préférence de 10⁻⁵ à 10⁻¹ % en poids, plus particulièrement de 10⁻⁴ à 4 × 10⁻² % en poids.
- 20 11. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 ou 10, caractérisé en ce que l'on utilise les sels de métaux ayant une surtension d'hydrogène d'au moins 0,25 V, par rapport à une densité de courant de 2500 A/m², à savoir les sels de métaux Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Fe, Hg, Sn, Pb, Tl, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr, Ce, Co, Ni, de préférence les sels de Pb, Sn, Bi, Zn, Cd, Cr, ou une de leurs combinaisons, plus particulièrement les sels de Pb.
- 25 12. Procédé selon au moins l'une des revendications 2 ou 7, caractérisé en ce que la densité de courant est comprise entre 10 et 10 000 A/m², de préférence entre 100 et 5 000 A/m².
- 30 13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la densité en courant est comprise entre 10 et 5 000 A/m², de préférence entre 100 et 4 000 A/m².
- 35 14. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la température d'électrolyse est comprise entre -20 °C et +40 °C, de préférence de +10 °C et +30 °C, plus particulièrement de +10 °C et +18 °C.
15. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la concentration en acide oxalique dans la solution d'électrolyte est comprise entre 0,1 mole par litre de solution d'électrolyte et la concentration de saturation d'acide oxalique dans la solution d'électrolyte à la température d'électrolyse appliquée.
- 40 16. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'électrolyte contient de 10⁻⁷ à 10 % en poids, de préférence de 10⁻⁵ à 10⁻¹ % en poids d'un acide minéral ou organique.
17. Procédé selon au moins l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre l'électrolyse dans des cellules électrolytiques compartimentées.
- 45 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que matière de membrane de la cellule électrolytique compartimentée des membranes échangeuses de cations en polymères contenant des groupes d'acides carboxyliques ou d'acides sulfoniques ou les deux.

50

55