

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 146 771**
B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.05.89

51

Int. Cl.1: **C 25 B 3/04**

21

Anmeldenummer: **84113888.6**

22

Anmeldetag: **16.11.84**

54

Verfahren zur Herstellung von Alkalialkoholaten.

30

Priorität: **21.12.83 DE 3346131**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.07.85 Patentblatt 85/27

45

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.05.89 Patentblatt 89/18

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

56

Entgegenhaltungen:
US-A- 2 438 963
US-A- 4 250 000

73

Patentinhaber: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT,**
Paul-Baumann-Strasse 1, D-4370 Marl 1 (DE)

72

Erfinder: **Hamann, Carl H., Prof., Kiebitzhörne 6,**
D-2882 Ovelgönne (DE)
Erfinder: **Schneider, Jürgen, Gardelerweg 4,**
D-2900 Oldenburg (DE)
Erfinder: **Schmittinger, Peter, Dr., Germanenstrasse 42,**
D-5216 Niederkassel-Rheidt (DE)
Erfinder: **Stephan, Rudolf, Dr., Lessingstrasse 5,**
D-5210 Troisdorf-Sieglar (DE)

EP 0 146 771 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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 ein Verfahren zur Herstellung von Alkalialkoholaten der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bezeichneten Art.

Es ist bekannt, Alkoholate durch Umsetzung von Alkali amalgam aus Chlor-Alkali-Elektrolysen mit einem Alkohol an einem elektrokatalytisch aktiven Kontakt herzustellen (vgl. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Band 7, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1974, Seite 221 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 2, 3. Auflage, Wiley, New York 1978).

Höhere Alkoholate lassen sich jedoch besser durch Rühren des betreffenden Alkohols mit flüssigem Alkalimetall oder durch Umesterung herstellen.

Ein industriell in grossem Umfang ausgeübtes Verfahren zur Herstellung einfacher Alkoholate ist an die Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren gebunden.

Bei diesem Verfahren ist nicht auszuschliessen, dass Quecksilber in geringen Mengen durch Abluft und Abwasser in die Umgebung gelangen kann. Ausserdem können Quecksilberspuren in dem gebildeten Alkalialkoholat verbleiben.

Die Herstellung von Alkoholaten direkt aus dem Metall oder durch Umesterung ist gegenüber dem Amalgamverfahren vergleichsweise kostenintensiv.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Umgehung des Amalgamverfahrens die elektrolitische Herstellung von Alkoholaten aus dem betreffenden Alkohol und einer Alkalimetallverbindung zu ermöglichen.

Diese Aufgabe wird mit der Erfindung gelöst. Sie besteht darin, dass bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art zur Herstellung von Alkalialkoholaten aus einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen und einer dissoziierbaren Verbindung des jeweiligen Alkalimetalls in einer Elektrolysezelle der Anodenraum und der Kathodenraum durch eine Kationen-Austauschermembran getrennt sind und im Kathodenraum unter Wasserstoffentwicklung aus dem Alkohol Alkoholat-Anionen und im Anodenraum aus der Alkalimetallverbindung Alkalimetall-Ionen freigesetzt und letztere durch die Kationen-Austauschermembran in den Kathodenraum transportiert werden.

Aus der US-A 4 250 000 war bekannt, Alkoxide von Antimon, Kupfer, Silber, Gold oder Wismut mit Hilfe einer Anionen-Austauschermembran herzustellen.

Für die Anodenreaktion gibt es entsprechend Patentansprüchen 2 und 3 bei dem vorliegenden Verfahren zwei Möglichkeiten:

1. Das Gegenion des Alkalimetall-Ions in der eingesetzten Verbindung, die so ausgewählt wird, dass sie eine ausreichende Dissoziationskonstante in dem gewählten System aufweist, wird entladen, beispielsweise Acetat-Ionen zu C_2H_6 und CO_2 oder Bromid-Ionen zu gasförmigem Brom;
2. durch Oxidation des Alkohols selbst oder

eines weiteren Einsatzstoffes wird für das Gegenion ein neuer Partner bereitgestellt.

Im Kathodenraum wird aus dem Alkohol das Alkoholat-Anion unter Wasserstoffentwicklung freigesetzt. In der Anodenreaktion werden durch Elektrooxidation aus einer im Anolyten zugesetzten Alkalimetallverbindung oder durch Oxidation eines weiteren Einsatzstoffes Alkalimetall-Ionen freigesetzt und durch die Membran in den Katholyten transportiert, wo sich das gewünschte Produkt bildet.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung wird das erfindungsgemässe Verfahren so durchgeführt, dass

- a) ein einwertiger aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen eingesetzt wird,
- b) im Kathodenraum eine Lösung des Alkalimetallalkoholats in dem betreffenden Alkohol vorgelegt und der Anodenraum mit einer Lösung einer Alkalimetallverbindung in einem Alkohol beschickt wird,
- c) elektrolytisch aus dem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung Alkoholat-Ionen im Kathodenraum und aus der Alkalimetallverbindung die Alkali-Ionen im Anodenraum freigesetzt und durch die Membran in den Kathodenraum transportiert werden,
- d) die im Kathodenraum gebildete Alkalialkoholatlösung abgezogen wird und die entsprechenden Verluste im Anoden- und Kathodenraum ersetzt werden.

Das Lösungsmittel auf der Anodenseite kann der betreffende Alkohol selbst sein. Wegen der geringen in den in Frage kommenden Lösungsmitteln erzielbaren Leitfähigkeiten sollte der Elektrodenabstand soweit als möglich minimiert werden.

Zu denken ist auch an die Anwendung des Nullabstands- oder Solid-Polymer-Electrolyte-Prinzips, vgl. Chem. Ing. Techn., Band 55, 1983, Nr. 4, Seiten 267 bis 275.

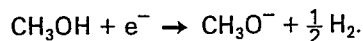
Bei grösserem Elektrodenabstand ist eine Rührung des Katholyten und des Anolyten zur Gewährleistung ausreichender Stofftransportgeschwindigkeiten von Vorteil.

Das vorliegende Verfahren wird anschliessend weiter anhand der Beispiele 1 bis 3 erläutert.

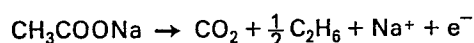
Die für die Durchführung der Versuche zu den Beispielen 1 bis 3 verwendete zweiteilige Versuchselektrolysezelle weist Steigrohre zum Gasauslass aus beiden Elektrolysekammern sowie Vorrichtungen zur Beschickung und Entleerung von Anoden- und Kathodenraum auf. Die Membran ist zwischen die Flansche der beiden Zellenhälften eingespannt, die mittels einer Verschraubung o.dgl. zusammengepresst und durch einen in einer Nut liegenden O-Ring abgedichtet sind. Als Elektroden dienen blanke Platinelektroden. Die in den Beispielen wiedergegebenen Versuche wurden mit Stromdichten von etwa $1,7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$ bei galvanostatischer Schaltung durchgeführt. Die Platinelektroden sind in jeweils 2 bis 4 mm Abstand beidseitig der Austauschermembran angeordnet.

Beispiel 1

Als Katholyt kam eine methanolische 0,4 N Natriummethanolat-Lösung zum Einsatz. Die Kathodenreaktion gehorcht dabei folgender Beziehung:

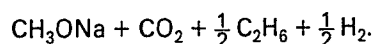
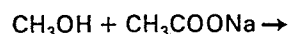


Der Anolyt bestand aus einer 1,4 N CH_3COONa , 1,2 N CH_3COOH methanolischen Lösung. Bei der Anodenreaktion wird nach der folgenden Beziehung



anodisch das Acetat-Ion entladen und somit Na^+ freigesetzt. Bei 2stündiger Elektrolyse mit 1,2 A bildeten sich bei 10 V Zellspannung 73 mMol Natriummethanolat. Das entspricht einer Faraday'schen Stromausbeute von rund 80%.

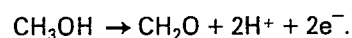
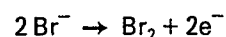
Als Membran wurde das Hydrolyseprodukt eines Copolymerisats aus Tetrafluorethylen und Perfluorsulfonylvinylother (Nafion-Membran 214^(R), im Handel erhältlich) verwendet. Die Zellreaktion wird wie folgt angegeben:



Die theoretische Ausbeute bei einer Elektrolysedauer von 2 Stunden würde einer Produktmenge von 90 mMol CH_3ONa entsprechen. Die angegebene Ausbeute von 73 mMol wurde durch Rücktitration des Katholyten bestimmt.

Beispiel 2

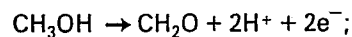
Bei Verwendung von Natriumbromid (NaBr) als anodischem Einsatzstoff wird das benötigte Alkalimetall-Ion durch die Bildung freien Halogens bereitgestellt. Bei gleichem Versuchsaufbau und gleichen Versuchsbedingungen sowie einem wie in Beispiel 1 zusammengesetzten Katholyten erhält man für den Fall der Verwendung einer Nafion 417-Membran^(R) und eines methanolischen 1 N NaBr -Anolyten eine Faraday'sche Stromausbeute in bezug auf Natriummethanolat bei 5,7 V Klemmenspannung und einer Stromstärke von 1,2 A von 84%. Die Kathodenreaktion ist die gleiche wie bei Beispiel 1, als Anodenreaktionen werden zwei parallel ablaufende Reaktionen entsprechend den folgenden Beziehungen angenommen:



Beispiel 3

Bei Verwendung einer Nafion 214-Membran^(R) wird als Anolyt eine Lösung von 1 N NaClO_4 in Methanol eingesetzt. In diesem Falle ist das Lösungsmittel Methanol selbst der anodische Ein-

satzstoff, der oxidiert wird, woraufhin durch Transport von Na^+ -Ionen durch die Membran Perchlorsäure zurückbleibt. Die Zusammensetzung des Katholyten und die Kathodenreaktion sind identisch wie bei den Beispielen 1 und 2. Die Anodenreaktion wird entsprechend den folgenden Beziehungen angenommen:



Unter den sonst analogen Bedingungen wie bei den Beispielen 1 und 2 wird bei einer Elektrolyse-Spannung von 7 V eine Faraday'sche Stromausbeute von 57% erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkalialkoholaten aus einem einwertigen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen und einer dissoziierbaren Verbindung des jeweiligen Alkalimetalls als Lösung, Suspension oder Emulsion unter Beteiligung eines Alkohols, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Elektrolysezelle der Anodenraum und der Kathodenraum durch eine Kationen-Austauschermembran getrennt sind und im Kathodenraum unter Wasserstoffentwicklung aus dem Alkohol Alkoholat-Anionen und im Anodenraum aus der Alkalimetallverbindung Alkalimetall-Ionen freigesetzt und letztere durch die Kationen-Austauschermembran in den Kathodenraum transportiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Anodenraum Alkalimetall-Ionen durch Elektrooxidation aus einer dissoziierbaren Alkalimetallverbindung freigesetzt werden und durch die Kationen-Austauschermembran in den Kathodenraum transportiert werden unter Bildung von Alkalimetallalkoholat in alkoholischer Lösung oder als Niederschlag.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Oxidation des Alkohols selbst oder eines weiteren Einsatzstoffes für das Gegenion der Alkalimetallverbindung ein neuer Partner bereitgestellt und so das Alkalimetall-Ion freigesetzt und durch die Kationen-Austauschermembran transportiert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

a) ein einwertiger aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen eingesetzt wird,

b) im Kathodenraum eine Lösung des Alkalimetallalkoholats in dem betreffenden Alkohol vorgelegt und der Anodenraum mit einer Lösung einer Alkalimetallverbindung in einem Alkohol beschickt wird,

c) elektrolytisch aus dem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung Alkoholat-Ionen im Kathodenraum und aus der Alkalimetallverbindung die Alkali-Ionen im Anodenraum freigesetzt und durch die Membran in den Kathodenraum transportiert werden,

d) die im Kathodenraum gebildete Alkalialkoholatlösung abgezogen wird und die entsprechenden Verluste im Anoden- und Kathodenraum ersetzt werden.

Claims

1. Process for the production of alkali alcoholates from a monovalent aliphatic alcohol with 1 to 4 C-atoms and a dissociable compound of the respective alkali metal in solution, suspension or emulsion form, with participation of an alcohol, characterised in that the anode space and the cathode space in an electrolysis cell are separated by a cation exchange membrane and alcoholate anions are liberated in the cathode space from the alcohol, with hydrogen evolution, and alkali metal ions are liberated from the alkali metal compound in the anode space and the latter ions are transported through the cation exchange membrane into the cathode space.

2. Process according to claim 1, characterised in that alkali metal ions are liberated in the anode space by electrooxidation from a dissociable alkali metal compound and are transported through the cation exchange membrane into the cathode space with formation of alkali metal alcoholates in alcoholic solution or as precipitate.

3. Process according to claim 1, characterised in that, a new partner is provided for the counterion of the alkali metal compound by oxidation of the alcohol itself or of a further introduced substance and thus the alkali metal ion is liberated and is transported through the cation exchange membrane.

4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that

- a) a monovalent aliphatic alcohol with 1 to 4 C-atoms is employed,
- b) there is provided in the cathode space a solution of the alkali metal alcoholate in the relevant alcohol and the anode space is supplied with a solution of an alkali metal compound in an alcohol,
- c) alcoholate ions are liberated in the cathode space electrolytically from the alcohol with evolution of hydrogen and the alkali ions are liberated electrolytically in the anode space from the alkali metal compound, the latter ions being transported through the membrane into the cathode space,
- d) the alkali alcoholate solution formed in the cathode space is withdrawn and the corresponding losses in the anode and cathode space are replaced.

Revendications

1. Procédé de production d'alcoolates alcalins à partir d'un monoalcool aliphatique avec 1 à 4 atomes de C et d'un composé dissociable du métal alcalin concerné sous forme d'une solution, d'une suspension ou d'une émulsion avec participation d'un alcool, caractérisé en ce que, dans une cellule d'électrolyse, le compartiment anodique et le compartiment cathodique sont séparés par une membrane échangeuse de cations, que des anions alcoolate sont libérés dans le compartiment cathodique à partir de l'alcool avec dégagement d'hydrogène et des ions de métal alcalin sont libérés dans le compartiment anodique à partir du composé de métal alcalin et que ces derniers sont transportés dans le compartiment cathodique à travers la membrane échangeuse de cations.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que des ions de métal alcalin sont libérés dans le compartiment anodique par électro-oxydation à partir d'un composé de métal alcalin dissociable et sont transportés dans le compartiment cathodique à travers la membrane échangeuse de cations avec formation d'un alcoolate de métal alcalin en solution alcoolique ou sous forme de précipité.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un nouveau partenaire est mis à la disposition du contre-ion du composé de métal alcalin par oxydation de l'alcool proprement dit ou d'un autre produit de mise en œuvre et que l'ion de métal alcalin est ainsi libéré et transporté à travers la membrane échangeuse de cations.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que

- a) un monoalcool aliphatique avec 1 à 4 atomes de C est mis en œuvre,
- b) une solution de l'alcoolate de métal alcalin dans l'alcool concerné est introduite dans le compartiment cathodique et une solution d'un composé de métal alcalin dans un alcool est chargé dans le compartiment anodique,
- c) des ions alcoolate sont libérés par voie électrolytique dans le compartiment cathodique avec dégagement d'hydrogène et les ions alcalins sont libérés dans le compartiment anodique à partir du composé de métal alcalin et transportés à travers la membrane dans le compartiment cathodique,
- d) la solution d'alcoolate alcalin formée dans le compartiment cathodique est soutirée et les pertes correspondantes dans les compartiments anodique et cathodique sont compensées.