

⑰



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer: **0 241 685**  
**B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**13.12.89**

⑤

Int. Cl.4: **C25B 3/04**

①

Anmeldenummer: **87102846.0**

②

Anmeldetag: **27.02.87**

⑤

Verfahren zur Enthalogenerierung von Chlor- und von Bromessigsäuren.

③

Priorität: **07.03.86 DE 3607446**

⑦

Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**  
**Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.10.87 Patentblatt 87/43**

⑧

Erfinder: **Dapperheid, Steffen, Dr., Hofheimer Strasse 46,**  
**D-6239 Kriftel(DE)**

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**13.12.89 Patentblatt 89/50**

⑧

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

⑥

Entgegenhaltungen:  
**DE-C- 848 807**

**CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, 1983, Seite 492,**  
**Zusammenfassung Nr. 24482h, Columbus, Ohio, US; G.**  
**HORANYI: "Electrocatalytic reduction of some**  
**halogenated derivatives of methane and acetic acid at a**  
**platinized platinum electrode in acid medium", & J.**  
**ELECTROANAL. CHEM. INTERFACIAL**  
**ELECTROCHEM. 1982, 140(2), 329-461M.**  
**ACTA 1978, 26(1), L13-L14 000**

**EP 0 241 685 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**

Chlor- und Brom-Essigsäuren sind die Mono-, Di- und Tri-halogenessigsäuren der Formeln

5

$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{CH}_2\text{BrCOOH}$
$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$\text{CHBr}_2\text{COOH}$
$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$\text{CBr}_3\text{COOH}$

10 Für manche Zwecke ist es erforderlich, die bei bestimmten Prozessen anfallenden Chlor- und Brom-Essigsäuren vollständig oder teilweise zu enthalogenieren. Die teilweise Enthalo-

15 genierung der 3-fach und der 2-fach halogenierten Essigsäuren ist z.B. dann wünschenswert bzw. notwendig, wenn beabsichtigt ist, die monohalogenierten Essigsäuren durch Chlorierung bzw. Bromierung von Essigsäure in möglichst hohen Ausbeuten zu erhalten. Bei der Chlorierung und Bromierung der Essigsäure entstehen nämlich -

15

20 auch wenn man nicht mehr Halogen als zur Monohalogenierung notwendig verwendet - immer auch mehr oder weniger bedeutende Mengen der Di- sowie gegebenenfalls auch noch der Tri-halogenessigsäure, was natürlich die Ausbeute der gewünschten Monohalogenverbindung beeinträchtigt.

Es wurden daher bereits verschiedene Verfahren entwickelt, um die 2- und 3-fach halogenierten Essigsäuren zu enthalogenieren und die Enthalo-

20

25

genierung auch bei der Monohalogenstufe anzuhalten. Nach dem z.B. in der DE-B 848 807 beschriebenen Verfahren erfolgt diese Enthalo-

25 genierung auf elektrochemischem Weg durch Elektrolyse der entsprechenden Mischungen oder Lösungen in ungeteilten Elektrolysezellen. Als Kathodenmaterialien werden Kohle, Acheson-Graphit, Blei und Magnetit, als An-

30 denmaterialien Kohle und Magnetit namentlich genannt. Die Gegenwart indifferenten Stoffe oder anorganischer Verunreinigungen der Ausgangs-Halogenessigsäuren soll sich hier nicht störend bemerkbar machen.

30

Nach den Beispielen wird bei einer Stromdichte von etwa 500 bis 700 A/m<sup>2</sup> gearbeitet. Die Elektrolyse-

temperatur liegt unterhalb 100°C. Die Stoffausbeuten an den gewünschten teilweise- oder auch vollständig - enthalogenierten Produk-

35

35 Etwa nach Beispiel 2 wird folgendes Gemisch elektrolysiert:

35

32%	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$
59%	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$
3%	$\text{CCl}_3\text{COOH}$
5%	$\text{CH}_3\text{COOH}$
1%	HCl
	$\text{H}_2\text{SO}_4$
	Fe- und Pb-Salze

40

Die Elektrolyse des Gemisches erfolgte nach den Angaben in dem genannten Beispiel in Form einer 60

45 %igen wässrigen Lösung unter Verwendung von Magnetit-Kathoden und Kohle-Anoden bei einer Spannung von im Mittel 3,25 V und einer Stromdichte von 500 bis 600 A/m<sup>2</sup> bei 65°C

45

bis zur Enthalo-

50 genierung der Di- und Tri-Chloressigsäuren bis zur Monohalogenstufe. Die Ausbeute an Monochloressigsäure wird als nahezu quantitativ angegeben.

50

In Beispiel 4 wird die Elektrolyse noch bis zur vollständigen Enthalo-

55 genierung - d.i. bis zur halogenfreien Essigsäure - weitergeführt.

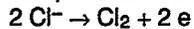
Die für diesen Prozeß wesentliche Enthalo-

55

60 genierung ist eine an der Kathode stattfindende Reduktionsreaktion. Etwa für die teilweise Enthalo-

60

genierung der Dichloressigsäure bis zur Stufe der Monochloressigsäure kann folgende Reaktionsgleichung angegeben werden:



65

Die Reaktion der aggressiven Halogenessigsäuren an der Kathode wirkt auf das Kathodenmaterial in erheblichem Maß korrodierend, wie auch durch eigene Elektrolyseversuche unter Verwendung von Magn-

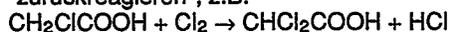
65 netit- und von Blei-Kathoden gezeigt werden konnte. An Kohle-Kathoden ist die Korrosion kaum gravierend. Nachteilig für sämtliche hier genannten Kathodenmaterialien ist jedoch, daß bei einer Erhöhung der Stromdichte in zunehmenden Maß Wasserstoffentwicklung an der Kathode erfolgt, und die Elektroden im Dauerversuch über 600 h mit einem Belag bedeckt werden, der die Reinigung der Kathode erforderlich macht, was natürlich die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erheblich beeinträchtigt.

An der Anode findet zumindest teilweise die Entladung der an der Kathode gebildeten Halogenionen statt; im Falle von Chlorionen also:



In den ungeteilten Zellen gemäß der vorerwähnten DE-B kann das anodisch gebildete Halogen mit dem an

der Kathode enthalogenierten Produkt leicht in Kontakt kommen und wieder zum Ausgangsprodukt "zurückreagieren"; z.B.



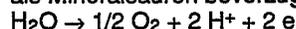
5 Diese "Rückreaktion" kann durch die Durchführung der Elektrolyse in geteilten Elektrolysezellen verhindert werden. Die zum Zeitpunkt der Anmeldung der vorerwähnten DE-B (im Jahr 1942) bekannten Dia-  
phragmen-Materialien (für die Teilung der Zellen in Kathoden- und Anodenraum) hielten je doch der Ein-  
wirkung der aggressiven Halogenessigsäuren und des mindestens ebenso aggressiven Halogens insbe-  
sondere in der Wärme nicht lange Stand. Deswegen werden in der genannten DE-B auch geteilte  
10 Elektrolysezellen als ungeeignet für die elektrolytische Enthalogenerung von Halogenessigsäuren be-  
urteilt.

Mit der Entwicklung der chemisch und thermisch außerordentlich stabilen Membranmaterialien aus  
perfluorierten Polymeren in neuerer Zeit ist jedoch auch die Durchführung der Elektrolyse mit aggressi-  
ven Reagentien in geteilten Zellen möglich geworden.

15 Ein Verfahren zur elektrochemischen Enthalogenerung von Dichloressigsäure bis zur Stufe der Mo-  
nochloressigsäure in geteilten Elektrolysezellen ist in der JP-A-54 (1979)-76521 beschrieben; als Mem-  
branmaterialien werden hier speziell Kationenaustauschermembranen aus perfluorierten Polymeren mit  
noch COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen am Polymerengerüst verwendet.

Bei diesem Verfahren dienen Blei oder Bleilegierungen als Kathoden-Werkstoffe; der Katholyt ist ei-  
ne wässrige Lösung von Dichloressigsäure + HCl und/oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einer Leitfähigkeit über 0,01  
20 Ohm<sup>-1</sup> • cm<sup>-1</sup>.

Als Anodenmaterialien sind Graphit, Blei, Bleilegierungen sowie Titan mit einem Überzug von Oxiden  
der Platinmetalle genannt; als Anolyt dient eine wässrige Mineralsäurelösung, wobei Sauerstoffsäuren  
als Mineralsäuren bevorzugt sind, weil hier keine Chlor-, sondern nur Sauerstoffentwicklung erfolgt:



25 Für das Membranmaterial wird die erforderlich Ionenaustauschkapazität in Gramm Trockengewicht des  
Austauscher harzes angegeben, die nötig sind, um 1 Grammäquivalent Base zu neutralisieren. Für Mem-  
branmaterial mit Carboxylgruppen soll die Austauschkapazität zu 500 bis 1500, vorzugsweise 500 bis  
1000,

für Membranmaterial mit SO<sub>3</sub>H-Gruppen 500 bis 1800, vorzugsweise 1000 bis 1500, betragen.

30 Die Stromdichten bewegen sich in ähnlichen Größenordnungen wie diejenigen des Verfahrens der  
vorher erwähnten DE-B 848 807. Bei einer Konzentration der Dichloressigsäure unter 25 % soll die  
Stromdichte unter 10 A/dm<sup>2</sup> = 1000 A/m<sup>2</sup>,

bei einer Dichloressigsäurekonzentration unter 15 % unterhalb 800 A/m<sup>2</sup> und

bei einer Dichloressigsäurekonzentration unter 10 % unterhalb 400 A/m<sup>2</sup> liegen.

35 Selbst die hier als Kathoden bevorzugten reinen Bleikathoden unterliegen noch einer erheblichen Kor-  
rosion. Bei der Elektrolyse mit einer Kathode aus 99,99 %igem Blei und einer Elektrodenfläche von 1 dm<sup>2</sup>  
sowie einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> = 400 A/m<sup>2</sup> soll in 4 Stunden ein Gewichtsverlust der Kathode von  
59,6 mg eingetreten sein.

40 Für verschiedene Bleilegierungen wird unter den gleichen Bedingungen folgender Gewichtsverlust  
angegeben:

	Pb + 4% Sn	62,3 mg
	Pb + 6% Sn	64 mg
45	Pb + 1,8% Ag	112,4 mg

Nach den Beispielen liegen die Stromausbeuten durchweg um 95 % und darüber.

50 Obwohl die bekannten elektrochemischen Verfahren zur teilweisen oder vollständigen Enthalogener-  
ung von Chlor- und Bromessigsäuren verschiedene Vorteile besitzen, sind sie doch insbesondere hin-  
sichtlich der Korrosionsbeständigkeit der Kathodenmaterialien und der relativ niedrigen Stromdichten  
noch verbesserungsbedürftig; es bestand daher die Aufgabe, die bekannten Verfahren noch vor allem  
bezüglich der Kathodenmaterialien und der Stromdichten zu verbessern und die Verfahren damit noch  
wirtschaftlicher zu machen.

55 Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß man als Ausgangs-Elektrolyse-  
lösungen solche wässrigen Lösungen der Chlor- bzw. Bromessigsäuren verwendet, die noch ein oder  
mehrere Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer  
Stromdichte von 4000 A/m<sup>2</sup>) gelöst enthalten.

60 Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Enthalogenerung von Chlor- und von Bromessig-  
säuren durch Elektrolyse wässriger Lösungen dieser Säuren unter Verwendung von Kohlenstoffkatho-  
den und von Anoden ebenfalls aus Kohlenstoff oder aus anderen üblichen Elektrodenmaterialien in un-  
geteilten oder in geteilten (Elektrolyse-)Zellen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die wässrigen Elek-  
trolyselösungen in den ungeteilten Zellen sowie im Kathodenraum der geteilten Zellen noch ein oder  
mehrere Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer  
Stromdichte von 4000 A/m<sup>2</sup>) gelöst enthalten.

65 Als Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Strom-

dichte von 4000A/m<sup>2</sup>) kommen hauptsächlich die löslichen Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr und/oder Ni, vorzugsweise nur die löslichen Cu- und Pb-Salze, in Frage. Die gängigsten Anionen dieser Salze sind hauptsächlich Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>. Diese Anionen können aber nicht in gleicher Weise mit allen vorerwähnten Metallen kombiniert werden, weil hier in einigen Fällen schwer lösliche Salze resultieren (wie z.B. AgCl und AgBr; hier kommt als lösliches Salz in erster Linie AgNO<sub>3</sub> in Frage).

Die Salze können der Elektrolyselösung direkt zugesetzt oder auch z.B. durch Zugabe von Oxiden, Carbonaten etc. – in einigen Fällen auch der Metalle selbst (sofern löslich) – in der Lösung erzeugt werden.

Die Salzkonzentration im Elektrolyten der ungeteilten Zelle sowie im Katholyten der geteilten Zelle wird zweckmäßig auf etwa 0,1 bis 5000 ppm, vorzugsweise auf etwa 10 bis 1000 ppm, eingestellt.

Durch diese Abänderung der bekannten Verfahren ist eine außerordentliche Korrosionsbeständigkeit der Elektroden, verbunden mit der Möglichkeit des Arbeitens bei um den Faktor etwa 10 höheren Stromdichten (bis etwa 8000 A/m<sup>2</sup>) gewährleistet, ohne daß sich auch bei längerem Dauerbetrieb Beläge auf den Elektroden bilden; das Verfahren ist daher außerordentlich wirtschaftlich und fortschrittlich.

Es war nach dem Stand der Technik in keiner Weise zu erwarten, daß durch die Kombination von Kohlekathoden und der Gegenwart bestimmter Metallsalze in der Elektrolyt- bzw. Katholyt-Lösung eine derartige Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens – insbesondere durch die Möglichkeit des Arbeitens mit höheren Stromdichten ohne die Bildung von Belägen auf den Elektroden erzielt wird.

Als Ausgangsverbindungen für das Verfahren werden vorzugsweise Trichlor- und Dichloressigsäure sowie Tribrom- und Dibromessigsäure, insbesondere nur Trichlor- und/oder Dichloressigsäure verwendet; die Elektrolyse wird hier vorzugsweise nur bis zur Monohalogenstufe (monochlor- bzw. Monobromessigsäure) geführt.

Die Fortführung der Elektrolyse bis zur (völlig enthalogenierten) Essigsäure ist natürlich möglich, aber nicht bevorzugt.

Als Elektrolyt (in der ungeteilten Zelle) bzw. Katholyt (in der geteilten Zelle) können im Prinzip wäßrige Lösungen der Ausgangs-Halogenessigsäuren aller möglichen Konzentrationen (ca. 1 bis 95 %) verwendet werden. Die Lösungen können auch noch Mineralsäuren (z.B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etc.) und müssen den erfindungsgemäßen Gehalt an bestimmten Metallsalzen enthalten.

Der Anolyt (in der geteilten Zelle) ist bevorzugt eine wässrige Mineralsäure, insbesondere wässrige Salzsäure und Schwefelsäure.

Als Kohlenstoffkathoden kommen im Prinzip alle möglichen Kohle-Elektrodenmaterialien in Frage wie z.B. Elektrodengraphite, imprägnierte Graphitwerkstoffe und auch glasartiger Kohlenstoff.

Während der Elektrolyse scheidet sich auf der Kathode das dem erfindungsgemäß zugesetzten Metallsalz zugrundeliegende Metall ab, was zu einer Veränderung der Eigenschaften der Kathode führt. Dadurch kann die kathodische Stromdichte auf Werte bis zu etwa 8000 A/m<sup>2</sup>, vorzugsweise bis zu etwa 6000 A/m<sup>2</sup>, erhöht werden, ohne daß als Nebenreaktionen zu starke Wasserstoffentwicklung und ein Fortgang der Enthalogenisierungsreaktion über die gewünschte Stufe hinaus auftreten. Das auf der Kathode abgeschiedene Metall wird von der die Kathode umgebenden sauren Lösung immer wieder teilweise aufgelöst und dann wieder abgeschieden usw. Eine störende Belagbildung auf der Kathode findet nicht statt.

Als Anodenmaterial kann das gleiche Material wie für die Kathode verwendet werden. Darüberhinaus ist auch der Einsatz anderer üblicher Elektrodenmaterialien, die jedoch unter den Elektrolysebedingungen inert sein müssen, möglich. Ein bevorzugtes derartiges anderes übliches Elektrodenmaterial ist Titan, beschichtet mit TiO<sub>2</sub> und dotiert mit einem Edelmetalloxid wie z.B. Platinoxid.

Bevorzugte Anolyt-Flüssigkeiten sind wässrige Mineralsäuren wie z.B. wässrige Salzsäure oder wässrige Schwefelsäure. Hierbei ist der Einsatz der wässrigen Salzsäure dann vorzuziehen, wenn man in geteilten Zellen arbeitet und für das anodisch gebildete Chlor anderweitige Verwendungsmöglichkeiten existieren; andernfalls ist der Einsatz der wässrigen Schwefelsäure günstiger.

Von den beiden Möglichkeiten der Elektrolysezellen, in denen das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt werden kann - ungeteilte und geteilte Zellen - ist die Durchführung in den geteilten Zellen bevorzugt. Zur Teilung der Zellen in Anoden- und Kathodenraum kommen hier die gleichen Ionenaustauschermembranen in Frage wie sie auch in der vorerwähnten JP-A-54 (1979)-76521 beschrieben sind; d.s. also solche aus perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen, vorzugsweise auch mit den in der JP-A angegebenen Ionenaustauschkapazitäten. Auch die Verwendung von im Elektrolyten stabilen Diaphragmen aus anderen perfluorierten Polymeren oder anorganischen Werkstoffen ist im Prinzip möglich.

Die Elektrolysetemperatur soll unter 100°C liegen; vorzugsweise liegt sie zwischen etwa 5 und 95°C, insbesondere zwischen etwa 40 und 80°C.

Es ist möglich, die Elektrolyse sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchzuführen. Besonders zweckmäßig ist eine Arbeitsweise in geteilten Elektrolysezellen mit diskontinuierlicher Ausführung der Kathodenreaktion und kontinuierlichem Betrieb der Anodenreaktion. Wenn der Anolyt HCl enthält, wird durch die anodische Chlorentwicklung ständig Cl<sup>-</sup> verbraucht, was durch laufende Ergänzung von gasförmigem HCl oder von wässriger Salzsäure auszugleichen ist.

Die Aufarbeitung des Elektrolyseproduktes erfolgt auf bekannte Weise, z.B. durch Destillation. Die

Metallsalze bleiben hier im Rückstand und können wieder in den Prozeß zurückgeführt werden.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Nach den (Erfindungs-) Beispielen A folgen noch einige Vergleichsbeispiele B, aus denen hervorgeht, daß an Magnetkathoden (anstelle von Kohlenstoffkathoden) auch in Gegenwart etwa eines Bleisalzes in der Elektrolytlösung, nicht unerhebliche Korrosion und bei höheren Stromdichten auch beträchtliche Wasserstoffentwicklung erfolgt. Ein weiteres Vergleichsbeispiel mit einer Kohlenstoffkathode, aber ohne den erfindungsgemäßen Zusatz eines Metallsalzes zur Elektrolytlösung, zeigt, daß hier bereits bei nicht zu hohen Stromdichten in erheblichem Ausmaß Wasserstoff gebildet wird; setzt man der Elektrolytlösung dagegen noch etwa ein Bleisalz zu, so unterbleibt die Wasserstoffentwicklung und die Stromdichte kann erhöht werden.

Die in sämtlichen (Erfindungs- und Vergleichs-) Beispielen verwendete Elektrolysezelle war eine geteilte (Platten- und Rahmen-) Umlaufzellen.

		1	2	3	4	5	6	7	8
Ausgangs-Elektrolyse-lösung	Metalverbindung in Katholyten	CdCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub>	SnCl <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CrO <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Pb(OAc) <sub>2</sub>
	Konzentration [ppm]	532	880	225	860	163	309	506	20
Elektrolyse-ergebnis	Dichloressigsäure [kg]	0,4	0,27	0,303	0,397	0,3	0,65	0,300	3,0
	Monochloressigsäure [kg]	—	—	0,475	0,621	—	—	—	—
	Essigsäure [kg]	—	—	0,088	0,116	—	—	—	—
	Wasser [kg]	2	2	2	1,8	2	1,8	2	2
	HCl-konz. [kg]	—	—	—	0,2	—	0,2	—	—
	Stromverbrauch [Ah]	145	189	135	201	141	265	132	1124
Elektrolyse-ergebnis	Dichloressigsäure [kg]	0,1	0,055	—	—	—	0,085	—	0,36
	Monochloressigsäure [kg]	0,221	0,145	0,654	0,791	0,213	0,417	0,173	1,95
	Essigsäure [kg]	—	0,008	0,088	0,116	—	—	—	—
	Stromausbeute [%]	64	43	87	71,4	80,2	86	74	99,3

<sup>1)</sup> Stromdichte: 5400 A/m<sup>2</sup>, Klemmenspannung 5,9–5 V

<sup>2)</sup> wird im Katholyten in Salz umgewandelt

#### A) Erfindungsbeispiele

##### Beispiele 1 bis 8

##### Elektrolysebedingungen

Umlaufzelle mit 0,02 m<sup>2</sup> Elektrodenfläche, Elektrodenabstand 4 mm  
 Elektroden: Elektrodengraphit EH (der Firma Sigrü, Meitingen)  
 Kationenaustauschermembran: (R)Nafion 315 (der Firma DuPont); es handelt sich um eine 2-Schichtenmembran 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.

Abstandhalter	Polyethylenetze
Durchfluß	500 l/h
Temp.	25–40°C
Stromdichte	4000 A/m <sup>2</sup>
Klemmenspannung	8–4,8 V
Anolyt	konz. HCl, kontinuierlich ergänzt durch gasförmige HCl

Die Zusammensetzung des Katholyten und das Elektrolyseergebnis sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Beispiel 9

Elektrolysebedingungen

5

Umlaufzelle mit 0,25 m<sup>2</sup> Elektrodenfläche, Elektrodenabstand 4 mm  
 Elektroden: Elektrodengraphit EH (der Firma Sigrì, Meitingen)  
 Kationenaustauschermembran: (R)Nafion 324 (der Firma DuPont) es handelt sich um eine 2-Schichten-  
 membran der gleichen Zusammensetzung wie Nafion 315, lediglich mit etwas dünneren Schichten.

10

Abstandhalter	Polyethylenetze
Durchfluß	1,6 m <sup>3</sup> /h
Temp.	25–60°C
Stromdichte	4000 A/m <sup>2</sup>
Klemmenspannung	6–4,5 V
Anolyt	konz. HCl, kontinuierlich er- gänzt durch gasförmige HCl

15

20

Ausgangskatholyt

25

9,03 kg	Dichloressigsäure
14,29 kg	Monochloressigsäure
3,18 kg	Essigsäure
13,20 kg	Wasser
4 g	CuSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O (# 25 ppm Cu <sup>2+</sup> )

30

Elektrolyseergebnis

35

20,79 kg	Monochloressigsäure
0,15 kg	Dichloressigsäure
3,18 kg	Essigsäure
17,2 kg	Wasser
2,52 kg	HCl

40

45

Stromverbrauch	5361 Ah
Stromausbeute	68,2%

50

B) Vergleichsbeispiel 1

Elektrolysebedingungen:

55

Umlaufzelle mit 0,02m<sup>2</sup> Elektrodenfläche, Elektrodenabstand 6 mm  
 Anode: Elektrodengraphit EH (der Firma Sigrì, Meitingen)  
 Kathode: mit Magnetit vollständig und dicht beschichteter Edelstahl  
 Kationenaustauschermembran: (R)Nafion 324 (der Firma DuPont)  
 Abstandhalter: Polyethylenetze  
 Durchfluß: 500 l/h  
 Temp.: 39°C  
 Anolyt: konz. HCl, kontinuierlich ergänzt durch gasförmige HCl  
 Es wurde ein Katholyt mit der Zusammensetzung

65

5

1,15 kg	Monochloressigsäure
1,28 kg	Dichloressigsäure
0,24 kg	Essigsäure
1,43 kg	Wasser

10

bei einer Stromdichte von 2000 A/m<sup>2</sup> elektrolysiert. Die Klemmenspannung betrug 3,2 V. Der Anteil des Stroms, der für die Entwicklung von Wasserstoff verbraucht wurde, lag bei 14,3%.

Nach der Zugabe von 0,75 g Pb(OAc)<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O (100 ppm Pb<sup>2+</sup>) ging die Wasserstoffentwicklung kurzzeitig zurück, stieg dann aber wieder an.

Nach 270 Ah wurden 28% des Stroms für Wasserstoffentwicklung verbraucht, nach 350 Ah lag der Wert bei 45% und stieg dann weiter auf ca. 80%.

Nach einem Ladungsverbrauch von 752 Ah erhielt man einen Elektrolyten mit der Zusammensetzung:

15

1,77 kg	Monochloressigsäure
0,42 kg	Dichloressigsäure
0,27 kg	Essigsäure
1,93 kg	Wasser
0,24 kg	HCl
0,0105 kg	Eisen als Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> (aus dem Magnetit)
0,4 · 10 <sup>-3</sup> kg	Blei als Pb <sup>2+</sup>

20

25

Die Stromausbeute für diese geringfügige Abreicherung der Dichloressigsäure betrug nur 44%. An der Magnetitschicht der Kathode wurden schwere Korrosionsschäden festgestellt. Die Korrosionsrate betrug 14 mgFe/Ah.

30

#### Vergleichsbeispiel 2

Unter den in den Erfindungsbeispielen (A) 1 - 8 beschriebenen Bedingungen, aber ohne den Zusatz eines Metallsalzes, wurde ein Katholyt mit der Zusammensetzung

35

5,72 kg	Monochloressigsäure
1,98 kg	Dichloressigsäure
2 kg	Essigsäure
4,4 kg	H <sub>2</sub> O · HCl

40

45

bei einer Stromdichte von 1250 A/m<sup>2</sup> elektrolysiert. Die Klemmenspannung betrug 3,9 V, Nach einem Stromverbrauch von 1104 Ah stieg der Anteil des Stroms, der für die Entwicklung von Wasserstoff verbraucht wurde auf 49 %.

Nach Zugabe von 10 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (≠ 400 ppm Pb<sup>2+</sup>) zum Katholyten fand keine Wasserstoffentwicklung mehr statt. Die Stromdichte konnte auf 4000 A/m<sup>2</sup> erhöht werden (Klemmenspannung 4,1 V; Temperatur 52°C). Die Nebenreaktion der Wasserstoffentwicklung setzte bei einer Dichloressigsäure-Konzentration von 3 % wieder ein. Die Stromausbeute für die Reduzierung des Dichloressigsäure-Anteils auf 0,15 kg betrug 97,2 %.

50

#### **Patentansprüche**

55

1. Verfahren zur Enthlogenierung von Chlor- und von Brom-Essigsäuren durch Elektrolyse wässriger Lösungen dieser Säuren unter Verwendung von Kohlenstoffkathoden und von Anoden ebenfalls aus Kohlenstoff oder aus anderen üblichen Elektrodenmaterialien in ungeteilten oder in geteilten (Elektrolyse-)Zellen,

60

dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Elektrolyselösungen in den ungeteilten Zellen sowie im Kathodenraum der geteilten Zellen noch ein oder mehrere Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m<sup>2</sup>) gelöst enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m<sup>2</sup>) die löslichen Salze von Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr und/oder Ni, vorzugsweise nur die löslichen Cu- und Pb-Salze, verwendet.

65

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,4 V (bei einer Stromdichte von 4000 A/m<sup>2</sup>) in der Elektrolyselösung ca. 0,1 bis 5000 ppm, vorzugsweise ca. 10 bis 1000 ppm, beträgt.

5 4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chlor- und Brom-Essigsäuren Trichlor- und Dichloressigsäure sowie Tribrom- und Dibromessigsäure, vorzugsweise Tri- und/oder Dichloressigsäure, verwendet, und daß man die Elektrolyse nur bis zur Monohalogenstufe führt.

10 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse in geteilten Elektrolysezellen durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Membranmaterial in den geteilten Elektrolysezellen Kationenaustauschermembranen aus perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäure-Gruppen verwendet.

## 15 Revendications

1. Procédé pour déshalogéner des acides chloracétiques et des acides bromacétiques par électrolyse de solutions aqueuses de ces acides à l'aide de cathodes en carbone et d'anodes en carbone ou en d'autre matériaux usuels pour électrodes, dans des cellules (d'électrolyse) non compartimentées ou compartimentées, procédé caractérisé en ce que les solutions aqueuses d'électrolyse, dans les cellules non compartimentées ainsi que dans le compartiment cathodique des cellules compartimentées, contiennent en outre, en solution, un ou plusieurs sels de métaux présentant une surtension d'hydrogène d'au moins 0,4 V (pour une densité de courant de 4000 A/m<sup>2</sup>).

20 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on utilise, comme sels de métaux ayant une surtension d'hydrogène d'au moins 0,4 V (pour une densité de courant de 4000 A/m<sup>2</sup>), les sels solubles de Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr et/ou Ni, de préférence seulement les sels solubles de Cu et de Pb.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la concentration de la solution d'électrolyse en sels de métaux ayant une surtension d'hydrogène d'au moins 0,4 V (pour une densité de courant de 4000 A/m<sup>2</sup>) est comprise entre environ 0,1 et 5000 ppm, de préférence entre environ 10 et 1000 ppm.

30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise, comme acides chloracétiques et bromacétiques, l'acide trichloracétique et l'acide dichloracétique ainsi que l'acide tribromacétique et l'acide dibromacétique, de préférence l'acide tri- et/ou di-chloracétique, et en ce qu'on ne poursuit l'électrolyse que jusqu'au stade du composé monohalogéné.

35 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue l'électrolyse dans des cellules d'électrolyse compartimentées.

40 6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'on utilise, comme membranes dans les cellules d'électrolyse compartimentées, des membranes en échangeurs de cations qui sont constituées de polymères perfluorés portant des radicaux carboxy et/ou sulfo.

## Claims

1. A process for the dehalogenation of chloroacetic and bromoacetic acids by electrolysis of aqueous solutions of these acids using carbon cathodes and anodes likewise of carbon or of other conventional electrode materials in undivided or in divided (electrolysis) cells, wherein the aqueous electrolysis solutions in the undivided cells and in the cathode area of the divided cells contain, dissolved, one or more salts of metals having a hydrogen excess voltage of at least 0.4 V (at a current density of 4,000 A/m<sup>2</sup>).

50 2. The process as claimed in claim 1, wherein the soluble salts of Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Ti, Zr, Bi, V, Ta, Cr and/or Ni, preferably only the soluble Cu and Pb salts, are used as salts or metals having a hydrogen excess voltage of at least 0.4 V (at a current density of 4,000 A/m<sup>2</sup>).

3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the concentration, in the electrolysis solution, of the salts of metals having a hydrogen excess voltage of at least 0.4 V (at a current density of 4,000 A/m<sup>2</sup>) is about 0.1 to 5,000 ppm, preferably about 10 to 1,000 ppm.

4. The process as claimed in at least one of claims 1 to 3, wherein trichloroacetic acid, dichloroacetic acid, tribromoacetic acid and dibromoacetic acid, preferably trichloroacetic and/or dichloroacetic acid, are used as chloroacetic and bromoacetic acids, and wherein the electrolysis is only continued to the monohalogen stage.

60 5. The process as claimed in at least one of claims 1 to 4, wherein the electrolysis is carried out in divided electrolysis cells.

6. The process as claimed in claim 5, wherein cation exchanger membranes made from perfluorinated polymers having carboxyl and/or sulfonic acid groups are used as membrane material in the divided electrolysis cells.

65