

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 148 155 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2005 Patentblatt 2005/23

(51) Int Cl.7: **C25B 1/28**

(21) Anmeldenummer: **01109242.6**

(22) Anmeldetag: **14.04.2001**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall- und Ammoniumperoxidsulfat**

Process for producing alkali metal and ammonium peroxide disulphate

Procédé de production de bisulfate peroxyde de métal alcalin et d'ammonium

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **20.04.2000 DE 10019683**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.10.2001 Patentblatt 2001/43

(73) Patentinhaber: **Degussa AG
40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:

- **Lehmann, Thomas, Dr.
63505 Langenselbold (DE)**
- **Stenner, Patrick
63452 Hanau (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-01/25508

DE-A- 19 962 672

EP 1 148 155 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall-, insbesondere Natrium- und Kalium- sowie von Ammoniumperoxodisulfat durch anodische Oxidation eines ein Alkalimetall- oder Ammoniumsulfat oder -hydrogensulfat enthaltenden wässrigen Lösung.

[0002] Es ist bekannt, Alkalimetall- und Ammoniumperoxodisulfat durch anodische Oxidation eines das entsprechende Sulfat oder Hydrogensulfat enthaltenden wässrigen Lösung herzustellen und das Salz durch Kristallisation aus dem Anolyt zu gewinnen.

[0003] Gemäß DE-PS 27 57 861 wird Natriumperoxodisulfat mit einer Stromausbeute um 70 bis 80 % in einer Elektrolysezelle mit einer durch ein Diaphragma geschützten Kathode und einer Platinanode hergestellt, indem eine neutrale wässrige Anolytlösung mit einem Anfangsgehalt von 5 bis 9 Gew.-% Natriumionen, 12 bis 30 Gew.-% Sulfationen, 1 bis 4 Gew.-% Ammoniumionen, 6 bis 30 Gew.-% Peroxodisulfationen und einem potentialerhöhenden Mittel, einem sogenannten Promoter, wie insbesondere Thiocyanat, unter Verwendung einer Schwefelsäure-Lösung als Katholyt bei einer Stromdichte von mindestens 0,5 bis 2 A/cm² elektrolysiert wird. Nach dem Auskristallisieren und Abtrennen von Peroxodisulfat aus dem Anolyten wird die Mutterlauge mit dem Kathodenprodukt vermischt, neutralisiert und wieder der Anode zugeführt. Nachteile dieses Verfahrens sind 1. das Erfordernis des Einsatzes eines Promoters, um die Sauerstoffentwicklung zu vermindern, 2. das Erfordernis einer hohen Stromdichte und damit eines hohen Anodenpotentials, um eine wirtschaftlich akzeptable Stromausbeute zu erhalten und 3. die mit der Herstellung der Platinanode verbundenen Probleme mit Hinblick auf den Erhalt einer für technische Zwecke akzeptablen Stromausbeute und hohen Lebensdauer der Anode.

[0004] Aus der EP-B 0 428 171 ist eine Elektrolysezelle vom Filterpressentyp zur Herstellung von Peroxoverbindungen, darunter Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat bekannt. Als Anoden werden hier heißisostatisch auf einem Ventilmaterial aufgebrauchte Platinfolien verwendet. Als Anolyt wird eine einen Promoter und Schwefelsäure enthaltenden Lösung des entsprechenden Sulfats verwendet. Auch dieses Verfahren weist die zuvor genannten Probleme auf.

[0005] Im Verfahren der DE-OS 199 13 820 werden Peroxodisulfate durch anodische Oxidation einer neutralen Ammoniumsulfat enthaltenden wässrigen Lösung hergestellt. Zum Zwecke der Herstellung von Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat wird die aus der anodischen Oxidation erhaltene Lösung, welche Ammoniumperoxodisulfat enthält, mit Natronlauge oder Kaliumlauge umgesetzt; nach der Kristallisation und Abtrennung des entsprechenden Alkalimetallperoxodisulfats wird die Mutterlauge im Gemisch mit dem bei der Elektrolyse erzeugten Katholyt recycelt. Auch in diesem Falle erfolgt die Elektrolyse in Gegenwart eines Promoters an einer Platinelektrode als Anode.

[0006] Obgleich Peroxodisulfat bereits seit Jahrzehnten in technischem Maßstab durch anodische Oxidation an einer Platinanode gewonnen werden, haften diesen Verfahren weiterhin gravierende Nachteile an:

Es ist immer ein Zusatz von Polarisatoren, auch Promotoren genannt, erforderlich, um die Sauerstoffüberspannung zu erhöhen und die Stromausbeute zu verbessern; Oxidationsprodukte dieser Promotoren gelangen als toxische Substanzen in das Anodenabgas und müssen in einer Gaswäsche entfernt werden.

[0007] Die üblicherweise ganzflächig mit Platin bedeckten Anoden erfordern stets eine hohe Stromdichte. Dadurch kommt es zu einer hohen Strombelastung des Anolytvolumens, des Separators und der Kathode, wodurch zusätzliche Maßnahmen zur Herabsetzung der kathodischen Stromdichte durch eine dreidimensionale Strukturierung und Aktivierung erforderlich wird. Hinzu kommt eine hohe thermische Belastung der labilen Peroxodisulfatlösung. Um diese Belastung zu minimieren, müssen konstruktive Maßnahmen ergriffen werden, und der Kühlaufwand steigt zusätzlich. Wegen der limitierenden Wärmeabfuhr muss die Elektrodenfläche begrenzt werden, und hiermit steigt der Installationsaufwand pro Zelleinheit. Um die hohe Strombelastung zu bewältigen, müssen in der Regel zusätzlich Elektrodenstützmaterialien mit hohen Wärmeübertragungseigenschaften verwendet werden, die ihrerseits korrosionsanfällig und teuer sind.

[0008] P.A. Michaud et. al. lehren in Electro Chemical and Solid-State letters, 3(2) 77-79 (2000) die Herstellung von Peroxodischwefelsäure durch anodische Oxidation von Schwefelsäure unter Verwendung einer mit Bor dotierten Diamant-Dünnschichtelektrode. Dieses Dokument lehrt, dass derartige Elektroden eine höhere Überspannung für Sauerstoff aufweisen, als Platinelektroden, jedoch lässt sich diesem Dokument nicht entnehmen, ob mit Bor dotierte Diamant-Dünnschichtelektroden auch zur technischen Herstellung von Ammonium- und Alkalimetallperoxodisulfaten eingesetzt werden können. Es ist nämlich bekannt, dass sich Schwefelsäure einerseits und Hydrogensulfate insbesondere neutrale Sulfate andererseits bei der anodischen Oxidation sehr unterschiedlich verhalten. Trotz der erhöhten Überspannung des Sauerstoffs an der mit Bor dotierten Diamant-Elektrode ist die Hauptnebenreaktion neben der anodischen Oxidation von Schwefelsäure die Entwicklung von Sauerstoff und zusätzlich von Ozon.

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein technisches Verfahren zur Herstellung von Ammonium und Alkalimetallperoxodisulfaten aufzuzeigen, das die Nachteile der bekannten Verfahren zumindest in geringerem Umfang aufweist. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Herstellung von Ammonium- und Alkalimetallperoxodisulfaten mit hoher Stromausbeute möglich ist, indem als Anode eine mit einem drei- oder fünfwertigen Element dotierte

Diamant-Dünnschichtelektrode verwendet wird. Überraschenderweise kann auf den Einsatz eines Promotors vollständig verzichtet werden und die Elektrolyse bei niedriger Stromdichte durchgeführt werden, woraus weitere Vorteile resultieren.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Peroxodisulfats aus der Reihe von Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat, durch die anodische Oxidation eines ein Salz aus der Reihe Ammonium-, Natrium- und Kaliumsulfat oder/und des entsprechenden Hydrogensulfats enthaltenden wässrigen Elektrolyts in einer Elektrolysezelle, umfassend mindestens eine Anode, eine Kathode und einen Anolytraum, wobei dieser durch einen Separator von einem Katholytraum getrennt ist oder an eine Gasdiffusionskathode angrenzt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Anode eine auf einem leitfähigen Träger angeordnete und durch Dotierung mit einem drei- oder fünfwertigen Element leitfähig gemachte Diamantschicht verwendet und dem Anolyten keinen Promoter zusetzt. Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens.

[0011] Die als Anode wirksame leitfähige Diamantschicht wird bei ihrer Herstellung durch Dotierung mit einem oder mehreren drei- oder fünf-wertigen Elementen mit einer solchen Menge dotiert, dass eine ausreichende Leitfähigkeit resultiert. Die dotierte Diamantschicht ist somit ein n-Leiter oder ein p-Leiter. Zweckmäßigerweise befindet sich die leitfähige Diamantschicht auf einem leitfähigen Trägermaterial, wobei dieses ausgewählt sein kann aus der Reihe Silicium, Germanium, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram sowie Carbiden der genannten Elemente. Alternativ kann eine leitfähige Diamantschicht auch auf Aluminium aufgebracht werden. Besonders bevorzugte Trägermaterialien für die Diamantschicht sind Silicium, Titan, Niob, Tantal und Wolfram sowie Carbide dieser Elemente.

[0012] Ein besonders geeignetes Elektrodenmaterial für die Anode ist eine bordotierte Diamant-Dünnschicht auf Silicium.

[0013] Die Herstellung der Diamant-Elektroden kann in zwei speziellen CVD-Verfahren (chemical vapor deposition technic) erfolgen. Es handelt sich um das Mikrowellen-Plasma-CVD- und das Heißdraht-CVD-Verfahren. In beiden Fällen entsteht die Gasphase, die durch Mikrowellenbestrahlung oder thermisch durch heiße Drähte zum Plasma aktiviert wird, aus Methan, Wasserstoff und ggf. weiteren Zusätzen, insbesondere einer gasförmigen Verbindung des Dotierungsmittels. Durch Verwendung einer Borverbindung, wie Trimethylbor, entsteht ein p-Halbleiter. Unter Einsatz einer gasförmigen Phosphorverbindung als Dotierungsmittel wird ein n-Halbleiter erhalten. Durch Abscheidung der dotierten Diamantschicht auf kristallinem Silicium wird eine besonders dichte und porenfreie Schicht erhalten - eine Filmdicke um 1 µm ist üblicherweise ausreichend. Alternativ zur Abscheidung der Diamantschicht auf einem kristallinen Material kann die Abscheidung auch auf einem selbst passivierenden Metall, wie Titan, Tantal, Wolfram oder Niob erfolgen. Zur Herstellung einer besonders geeigneten bordotierten Diamantschicht auf einem Silicium-Einkristall auf den vorerwähnten Artikel von P.A. Michaud verwiesen.

[0014] Die Herstellung von Ammonium- und Natriumperoxodisulfat kann in üblichen Elektrolysezellen, die auch in Form eines Filterpakets zusammengefasst sein können, durchgeführt werden. Anodenraum und Kathodenraum sind hierbei durch einen Separator getrennt. Bei dem Separator kann es sich beispielsweise um ein übliches poröses Material aus einem oxidischen Material handeln, bevorzugt wird jedoch eine Ionenaustauschermembran. Als Kathode eignen sich solche Materialien, wie sie im Stand der Technik bereits bekannt sind, wie Blei, Kohlenstoff, Zinn, Zirkon, Platin, Nickel und deren Legierungen, wobei Blei bevorzugt wird.

[0015] Gemäß einer alternativen Ausführungsform der Elektrolysezelle ist die Kathode in Form einer Gasdiffusions-elektrode ausgebildet, und die Kathode wird mit einem sauerstoffhaltigen Gas versorgt. Damit kann die Elektrolyse bei wesentlich geringeren Zellspannungen betrieben werden, was einen wesentlichen Beitrag zur Energieeinsparung bedeutet. In diesem Falle kann auf einen separaten Anolytkreislauf sowie auf einen mikroporösen oder einen ionenaustauschenden Separator verzichtet werden, was das Gesamtverfahren wesentlich vereinfacht und eine bedeutende technische Verbesserung gegenüber allen bisher bekannten Verfahren darstellt.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Elektrolysezelle einen Kreislauf für den flüssigen Anolyten und einen weiteren Kreislauf für einen flüssigen Katholyten. Erfindungsgemäß kann der Anolyt schwefelsauer oder neutral sein und enthält Ammonium und/oder Alkalimetallkationen, Sulfat- und/oder Hydrogensulfatanionen, vorzugsweise auch Peroxodisulfatanionen, jedoch keinen Polarisator. Im Prinzip kann die Anolytzusammensetzung jener entsprechen, wie sie in den eingangs zitierten Dokumenten zum Stand der Technik genannt sind, jedoch mit dem Unterschied, dass kein Promoter zugesetzt wird oder anderweitig anwesend ist.

[0017] Zur Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat enthält der Startanolyt pro Liter vorzugsweise 300 bis 500 g Ammoniumsulfat und 0 bis 0,2 Mol Schwefelsäure pro Mol Ammoniumsulfat. Ein im wesentlichen neutraler Startanolyt wird bevorzugt. Katholyt ist in diesem Fall eine schwefelsaure Ammoniumsulfatlösung. Die anodische Oxidation wird zweckmäßigerweise bei einer anodischen Stromdichte im Bereich von 50 bis 1000 mA/cm², vorzugsweise 400 bis 900 mA/cm², durchgeführt. Aus einem aus dem Anolytkreislauf ausgeschleusten Anolytstrom wird in an sich bekannter Weise Ammoniumperoxodisulfat gewonnen, wobei die Aufarbeitung vorzugsweise eine Vakuumkristallisation und Abtrennung der Kristalle von der Mutterlauge umfasst. Die Anolyt-Mutterlauge wird nach Erhöhung des Gehalts an Ammoniumsulfat oder -hydrogensulfat in die Elektrolyse rezirkuliert- dies kann durch Vermischen mit dem erzeugten Katholyten und bei Bedarf Zugabe einer Base erfolgen.

[0018] Natriumperoxodisulfat kann entweder unmittelbar durch anodische Oxidation eines Natriumhydrogensulfat enthaltenden Anolyten gewonnen werden, wobei der Anolyt vorzugsweise 500 bis 600 g NaHSO_4 pro Liter enthält. Als Katholyt wird in diesem Fall eine wässrige Lösung, enthaltend 300 bis 400 g H_2SO_4 pro Liter und 300 bis 500 g Na_2SO_4 pro Liter. Alternativ hierzu kann in an sich bekannter Weise Natriumperoxodisulfat auch dadurch gewonnen werden, dass ein Ammoniumperoxodisulfat enthaltender Anolyt aus einer anodischen Oxidation von Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfat mit Natronlauge umgesetzt wird, um im Anschluß daran Natriumperoxodisulfat auszukristallisieren und von der Mutterlauge abzutrennen - beispielhaft wird auf die diesbezüglichen Ausführungsformen der DE-OS 199 13 820 und die DE-PS 27 57 861 verwiesen.

[0019] In analoger Weise wie Natriumperoxodisulfat, kann auch Kaliumperoxodisulfat unter Verwendung einer Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat oder einer Kaliumhydrogensulfat enthaltenden Lösung hergestellt werden.

[0020] Aus dem Verlauf der Stromausbeute in Abhängigkeit der Stromdichte bei der Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat unter Verwendung einer Platinelektrode (Vergleichsbeispiele) und einer erfindungsgemäß zu verwendenden mit Bor dotierten Diamantelektrode folgt, dass bei einer Stromdichte von 100 mA/cm^2 eine Stromausbeute von über 95 % erhältlich ist. Zwar nimmt die Stromausbeute mit zunehmender Stromdichte ab, jedoch liegt die Stromausbeute bei einer Stromdichte von 1000 mA/cm^2 noch deutlich über 80 %. Demgegenüber lässt sich unter Verwendung einer herkömmlichen Platinanode bei niedrigen Stromdichten überhaupt kein Ammoniumperoxodisulfat gewinnen, und bei höheren Stromdichten ist die Stromausbeute um 10 bis 20 % niedriger als unter Verwendung einer erfindungsgemäß eingesetzten Diamantelektrode.

[0021] Das Beispiel von Natriumperoxodisulfat zeigt bei mittlerer Stromdichte die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Konzentration an Natriumperoxodisulfat mit einer Diamant- bzw. Platinelektrode und dass die Stromausbeute bei einer erfindungsgemäß zu verwendenden Diamantelektrode mit zunehmendem Gehalt an Natriumperoxodisulfat im Anolyten nur langsam abnimmt - unter den Versuchsbedingungen lassen sich beispielsweise bei einer Stromausbeute von gleich oder über 75 % Anolytlösungen mit einem Natriumperoxodisulfatgehalt von etwa 400 g/l gewinnen. Unter Verwendung einer herkömmlichen Platinanode und Mitverwendung eines Promotors im Anolyten lassen sich demgegenüber nur Peroxodisulfatkonzentrationen von etwa 300 g/l, und zwar bei einer Stromausbeute von etwa 25 % erhalten.

[0022] Es war nicht vorhersehbar, dass das erfindungsgemäße Verfahren bei hohen Umsätzen mit technisch gut handhabbaren Stromdichten ohne den Einsatz eines Promotors bis zu hohen Umsätzen bei gleichzeitig hoher Stromausbeute durchgeführt werden kann. Da in dem zitierten Artikel von P.A. Michaud einerseits auf die Sauerstoffbildung als Hauptnebenreaktionen hingewiesen wurde und andererseits die anodische Oxidation von Schwefelsäure bei maximal 200 mA/cm^2 bei nur sehr geringem Umsatz durchgeführt wurde, war nicht zu erwarten, dass Ammonium- und Alkalimetallperoxodisulfate in einfacher und sehr wirtschaftlicher Weise unter Verwendung einer dotierten Diamant-Anode hergestellt werden können. Ausser dem Wegfall des Einsatzes eines Promotors und damit Wegfall von erforderlichen Reinigungsmaßnahmen des Anodengases sind höhere Umsätze und höhere Persulfat-Konzentrationen im auslaufenden Anolyt erhältlich, wodurch wiederum der Aufwand für die Kristallisation gemindert wird. Die Arbeitsstromdichte kann gegenüber Platinanoden deutlich herabgesetzt werden, wodurch weniger Ohm'sche Verluste im System auftreten und damit der Kühlaufwand vermindert und der Freiheitsgrad in der Gestaltung der Elektrolysezellen und der Kathoden erhöht wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden leitfähigen Diamant-Anoden in beliebiger Form hergestellt werden können und korrosionsanfällige Verbindungsstellen, wie Schweißnähte und dergleichen nicht vorhanden sind. Dadurch wird eine längere Elektrodenlebenszeit erreicht.

[0023] Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele weiter erläutert.

Beispiel 1 (B1) und Vergleichsbeispiel 1 (VB1)

Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat

[0024] Die Elektrolysezelle enthält eine Bleikathode und eine mit Bor dotierte Diamantanode auf einem Si-Wafer. Die Diamantanode war mit einer Metallplatte (Stromverteiler) verbunden. Im Vergleichsbeispiel wurde die Diamantanode durch ein mit Diamantpulver geschliffenes, spiegelblankes Platinblech ersetzt. Die Elektrolytkammern waren durch eine Ionenaustauschmembran (Fa. DuPont, Nafion 430) in Anodenraum und Kathodenraum getrennt. Der Abstand der Elektroden betrug 2,2 cm. Die runde Elektrodenfläche betrug 38,48 cm^2 . Katholyt und Anolyt wurden im Kreis gepumpt, wobei das Katholytvolumen 2 l und das Anolytvolumen $V = 0,3$ l betrug.

[0025] Die Anfangskonzentrationen betrugen:

Katholyt	c(Ammoniumsulfat) = 520 g/l
	c(Schwefelsäure) = 400 g/l

EP 1 148 155 B1

(fortgesetzt)

Anolyt	c(Ammoniumsulfat) = 400 g/l
	c(Ammoniumperoxodisulfat) = 120 g/l

[0026] Die Apparatur wurde auf 45 °C temperiert. Anolyt und Katholyt wurden im Kreis geführt. Der Anolyt wurde hierbei aufkonzentriert von $c_0(\text{APS}) = 120 \text{ g/l}$ auf $c_E(\text{APS}) = 290 \text{ g/l}$. Anschließend wurde durch Vakuumkristallisation aus dem Anolyt $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ auskristallisiert.

[0027] Der nachfolgenden Tabelle sind die Betriebsparameter und der spezifische Energieverbrauch zu entnehmen.

[0028] Die Tabelle zeigt den Vergleich der Elektrolyse-Ergebnisse mit Pt- und einer Diamant-Anode.

Nr.	Elektrodentyp	Promoterzusatz	Stromdichte	Stromausbeute	Umsatz	spezif. Energieverbrauch
		(g/l)	(A/cm ²)	(%)	(%)	(kWh/kg)
B 1	dot. Diamant	0,0	0,4	92,5	48	2,31
		0,0	0,8	85,9	54	3,15
		0,0	0,9	85,9	60	3,2
VB 1	Platin, blank	0,1	0,4	79,7	47	2,74
		0,1	0,8	73,6		3,65
		0,1	0,9	68,2	49	4,58
		0,0	0,5	45,3		4,4
		0,0	0,8	33		7,6

[0029] Bei vergleichbaren Elektrolysebedingungen wurden mit einer Pt-Anode ohne Zusatz eines üblichen Promotors sehr schlechte Ergebnisse erzielt. Mit Zusatz von Ammoniumrhodanid als Promoter liegen die Ergebnisse mit Pt immer noch ca. 10-15 % unter denjenigen, die mit einer Diamant-Anode erzielt wurde. Der spezifische Energieverbrauch ist bei Verwendung einer dotierten Diamantelektrode anstelle einer Pt-Elektrode bei einer Stromdichte von 0,9 A/cm² um 30 % geringer und zusätzlich ist der Umsatz wesentlich höher.

Beispiel 2 (B2) und Vergleichsbeispiel 2 (VB2)

[0030] In der zuvor (B1/VB1) beschriebenen Zelle wurde NaHSO_4 anodisch oxidiert. Der Anolyt bestand aus einer NaHSO_4 -Lösung mit 610 g NaHSO_4/l . Nach Einstellung der Stromdichte wurden nach vorgegebener Zeit Proben gezogen und analysiert. Bei der Berechnung der Stromausbeute wurde eine lineare Volumenabnahme angenommen.

[0031] Die Kurven zeigten die Stromausbeute in Abhängigkeit von der erzielten Natriumperoxodisulfat (NaPS)-Konzentration im Anolyt unter Einsatz einer Diamantelektrode (B2) bzw. einer Pt-Anode (VB2).

[0032] In VB 2 enthielt der Anolyt keinen Promoter. Erst unter Einsatz eines Anolyten mit prohibitiv hoher Promoter-konzentration - 0,6 g $\text{NH}_4\text{SCN/l}$ - konnten Stromausbeuten erreicht werden, die denen des Beispiels B 2 nahekamen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Peroxodisulfats aus der Reihe von Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat, umfassend anodische Oxidation eines ein Salz aus der Reihe Ammonium-, Natrium- und Kaliumsulfat oder/und des entsprechenden Hydrogensulfats enthaltenden wässrigen Elektrolyts in einer Elektrolysezelle, umfassend mindestens eine Anode, eine Kathode und einen Anolytraum, wobei dieser durch einen Separator von einem Katholytraum getrennt ist oder an eine Gasdiffusionskathode angrenzt,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Anode eine auf einem leitfähigen Träger angeordnete und durch Dotierung mit einem drei- oder fünfwertigen Element leitfähig gemachte Diamantschicht verwendet und dem Anolyten keinen Promoter zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass man als Anode eine mit Bor dotierte Diamantschicht auf einem Träger aus der Reihe von Silicium, Germanium, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram sowie Carbiden der genannten Elemente verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass man in einer einen Anolyt- und einen Katholytraum und einen Separator, insbesondere eine Ionenaustauschermembran, enthaltenden Elektrolysezelle Ammoniumperoxodisulfat herstellt, wobei man als Anolyt eine wässrige Lösung mit 300 bis 500 g Ammoniumsulfat und 0 bis 0,2 Mol Schwefelsäure pro Mol Ammoniumsulfat, insbesondere einen neutralen Anolyten, und als Katholyt eine schwefelsaure Ammoniumsulfatlösung verwendet, die anodische Oxidation bei einer Stromdichte im Bereich von 50 bis 1000 mA/cm², insbesondere 400 bis 900 mA/cm², durchführt und danach Ammoniumperoxodisulfat in bekannter Weise aus dem Anolyten auskristallisiert und abtrennt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass man Natriumperoxodisulfat herstellt, wobei man in einer Elektrolysezelle mit einem mittels eines Separators, insbesondere einer Ionenaustauschermembran, voneinander getrennten Anolyt- und Katholytkreislauf eine Natriumhydrogensulfat in einer Menge von 300 bis 700 g/l NaHSO₄ enthaltende Anolytlösung bei einer Stromdichte im Bereich von 50 bis 1000 mA/cm², insbesondere 400 bis 900 mA/cm², anodisch oxidiert, wobei als Katholyt eine schwefelsaure Natriumhydrogensulfatlösung verwendet wird.

Claims

1. Process for the production of a peroxodisulfate of the series ammonium-, sodium- and potassium peroxodisulfate, comprising anodic oxidation of an aqueous electrolyte containing a salt of the series ammonium-, sodium-, potassium sulfate and/or of the corresponding hydrogen sulfate in an electrolytic cell comprising at least one anode, one cathode and one anolyte compartment, this being separated from the catholyte compartment by a separator or adjoining a gas diffusion cathode,

characterised in that,

a diamond film mounted on a conductive carrier and made conductive by doping with a tri- or pentavalent element is used as the anode and no promoter is added to the anolyte.

2. Process according to claim 1,

characterised in that,

a diamond film doped with boron on a carrier of the series silicon, germanium, titanium, zirconium, niobium, tantalum, molybdenum and tungsten or carbides of these elements is used as the anode.

3. Process according to claim 1 or 2,

characterised in that,

ammonium peroxodisulfate is produced in an electrolytic cell containing an anolyte and a catholyte compartment and a separator, in particular an ion exchange membrane, an aqueous solution of 300 to 500 g ammonium sulfate and 0 to 0.2 mol sulfuric acid per mol ammonium sulfate being used as the anolyte, in particular a neutral anolyte, and a sulfuric acid ammonium sulfate solution being used as the catholyte, anodic oxidation is carried out at a current density in the range 50 to 1000 mA/cm², in particular 400 to 900 mA/cm² and ammonium peroxodisulfate is then crystallised out and separated from the anolyte in the known way.

4. Process according to claim 1 or 2,

characterised in that,

sodium peroxodisulfate is produced by anodically oxidising an anolyte solution containing sodium hydrogen sulfate in a quantity of 300 to 700 g/l NaHSO₄ in an electrolytic cell with an anolyte and a catholyte circuit separated from each other by a separator, in particular an ion exchange membrane, at a current density in the range 50 to 1000 mA/cm², in particular 400 to 900 mA/cm², a sulfuric acid sodium hydrogen sulfate solution being used as the catholyte.

Revendications

1. Procédé de production d'un peroxobisulfate de la série constituée par le peroxobisulfate d'ammonium, de sodium et de potassium, qui comprend l'oxydation anodique d'un électrolyte aqueux, contenant un sel de la série constituée par le sulfate d'ammonium, de sodium et de potassium et/ou l'hydrogénosulfate correspondant, dans une cellule électrolytique comprenant au moins une anode, une cathode et une chambre anolytique, celle-ci étant séparée d'une chambre catholytique par un séparateur ou adjacente à une cathode de diffusion gazeuse,
caractérisé en ce que
 comme anode on utilise une couche de diamant disposée sur un support conducteur et rendue conductrice par dopage avec un élément trivalent ou pentavalent, et aucun promoteur n'est ajouté à l'anolyte.
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
 comme anode on utilise une couche de diamant dopé au bore placée sur un support fait d'un matériau de la série constituée par les éléments suivants : silicium, germanium, titane, zirconium, niobium, tantale, molybdène et tungstène, ainsi que par les carbures de ces éléments.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce que
 dans une cellule électrolytique, contenant une chambre anolytique et une chambre catholytique, ainsi qu'un séparateur (en particulier une membrane échangeuse d'ions), on produit du peroxobisulfate d'ammonium en utilisant comme anolyte une solution aqueuse comportant de 300 à 500 g de sulfate d'ammonium et de 0 à 0,2 moles d'acide sulfurique par mole de sulfate d'ammonium, et notamment un anolyte neutre, et comme catholyte une solution sulfurique de sulfate d'ammonium, en effectuant l'oxydation anodique pour une densité de courant comprise entre 50 et 1000 mA/cm², en particulier entre 400 et 900 mA/cm², et en cristallisant et séparant ensuite le peroxobisulfate d'ammonium, d'une manière connue, à partir de l'anolyte.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce qu'
 on produit du peroxobisulfate de sodium en soumettant à une oxydation anodique, dans une cellule électrolytique, à l'aide d'un cycle d'anolyte et d'un cycle de catholyte séparés entre eux au moyen d'un séparateur, en particulier d'une membrane échangeuse d'ions, une solution d'anolyte contenant de l'hydrogénosulfate de sodium en quantité de 300 à 700 g/litre de NaHSO₄ en présence d'une densité de courant comprise entre 50 et 1000 mA/cm², en particulier entre 400 et 900 mA/cm², et en utilisant comme catholyte une solution, contenant de l'acide sulfurique, d'hydrogénosulfate de sodium.