

Priv.-Doz. Dr.-Ing. Jakob Jörissen, Dortmund

**Ionenaustauscher-Mem-
branen in der Elektrolyse
und elektroorganischen
Synthese**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **442**

1. Funktion und Aufbau von Ionenaustauscher-Membranen	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Funktionsprinzip eines Ionenaustauschers	1
1.3 Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen Ionenaustauschern und Ionenaustauscher-Membranen	2
1.4 Prinzipielle Anwendungsmöglichkeiten für Ionenaustauscher-Membranen	3
1.5 Aufbau und typische Eigenschaften von Ionenaustauscher-Membranen	4
1.5.1 Anforderungen an Ionenaustauscher-Membranen für den Einsatz in technischen elektrochemischen Verfahren	4
1.5.2 Chemischer Aufbau von Ionenaustauscher-Membranen	5
1.5.2.1 Perfluorierte Kationen-Austauschermembranen	5
1.5.2.2 Anionen-Austauschermembranen	6
1.5.3 Ionenaustausch-Kapazität	7
1.5.4 Dissoziation der Ionenaustauscher-Gruppen	7
1.5.5 Quellung der Ionenaustauscher-Membranen	8
1.5.6 Zweischichten-Membranen	9
1.5.7 Empfindlichkeit von Ionenaustauscher-Membranen gegen Verunreinigungen	10
1.6 Herstellung von Ionenaustauscher-Membranen	11
2. Modellvorstellungen zur Funktion von Ionenaustauscher-Membranen	12
2.1 Basisdaten der Ionenaustauscher-Membranen für die Modellvorstellungen	12
2.2 Grundlegende Ansätze für die Funktion von Ionenaustauscher-Membranen	15
2.2.1 Das Donnan-Gleichgewicht	15
2.2.2 Ladungs- und Stoff-Transport in Ionenaustauscher-Membranen	17
2.2.2.1 Transport-Mechanismen	17
2.2.2.2 Nernst-Planck'sche Bewegungsgleichung	18
2.3 Lösungsansätze und Modellvorstellungen	19
2.3.1 Modelle für die Ionenaustauscher-Membran als homogenes Medium	19
2.3.2 Modelle für die Ionenaustauscher-Membran als poröses Medium	20
2.3.3 Cluster-Netzwerk-Modell	21
3. Ionenaustauscher-Membranen als permselektive Separatoren für die Elektrolyse und Elektrodialyse	28
3.1 Stand der Technik	28
3.1.1 Elektro-Dialyse	28
3.1.2 Chlor-Alkali-Elektrolyse	29
3.1.3 Elektrochemische Spaltung von Natriumsulfat in Natronlauge und Schwefelsäure	33

3.1.3.1	Verfahrensvarianten der Natriumsulfat-Membranelektrolyse	34
3.1.3.2	Energieeinsparung durch Vermeidung der Gasentwicklung bei der Natriumsulfat-Elektrolyse	37
3.1.3.2.1	Gasdiffusions-Elektroden	37
3.1.3.2.2	Bipolare Membranen	43
3.1.3.3	Metathese von Natriumsulfat mit Chlorwasserstoff zu Schwefelsäure und Natriumchlorid als weitere Alternative für die Natriumsulfat-Spaltung	45
3.2	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	46
3.3	Untersuchungen zur Natrium-Sulfat-Elektrolyse	48
3.3.1	Stromausbeute als Funktion der Konzentrationen von Anolyt und Katholyt	48
3.3.1.1	Meßergebnisse mit Nafion® Kationen-Austauschermembranen	48
3.3.1.2	Meßergebnisse mit der Anionen-Austauschermembran Ionac® MA-3475	50
3.3.2	Das Modell des alkalischen oder sauren Zustands der Membran	51
3.3.2.1	Ergänzende experimentelle Ergebnisse im Zusammenhang mit dem Modell des sauren oder alkalischen Membran-Zustands	53
3.3.2.2	Wanderung von Gegen- und Co-Ionen durch die Membran	56
3.3.2.3	Berücksichtigung der Ionen-Aktivitäten	59
3.3.3	Wassertransport durch Ionenaustauscher-Membranen bei der Natriumsulfat-Elektrolyse	62
3.3.3.1	Bilanzierung zur Ermittlung des Wassertransportes	62
3.3.3.2	Wassertransport durch Nafion® Kationen-Austauschermembranen	64
3.3.3.3	Konzentrations-Abhängigkeit des elektro-osmotischen Wassertransportes	65
3.3.3.4	Wassertransport durch Anionen-Austauschermembranen	69
3.3.3.5	Praktische Konsequenzen aus dem Wassertransport durch die Membran	70
3.3.4	Natriumsulfat-Gehalte der Natronlauge und Schwefelsäure	70
3.3.4.1	Meßergebnisse	70
3.3.4.2	Diskussion der Meßergebnisse	74
3.3.4.3	Auswirkungen für die technische Anwendung	79
3.3.5	Elektrolyse calcium-haltiger Natriumsulfat-Lösungen	81
3.3.6	Besonderheiten beim Einsatz von Anionen-Austauschermembranen	83
3.4	Konsequenzen der zusammengefaßten Ergebnisse für die Natriumsulfat-Elektrolyse	84
3.4.1	Auswahl der optimalen Konzentrations-Kombinationen mit Hilfe des Modells des sauren oder alkalischen Membran-Zustands	84
3.4.2	Schaltungs-Varianten zur Erhöhung der Stromausbeute bei der elektrochemischen Natriumsulfat-Spaltung	88
3.4.2.1	Mehrkammer-Zellen mit zusätzlichen Membranen oder Diaphragmen	89
3.4.2.2	Kaskadenschaltung von Zellen-Blöcken	89
3.5	Membran-Elektrolysen weiterer Alkali-Salze	93
3.5.1	Das Modell des sauren oder alkalischen Membran-Zustands für die Natriumchlorid-Elektrolyse	93

3.5.2	Kaliumchlorid-Elektrolyse	95
3.5.2.1	Experimentelle Ergebnisse der Kaliumchlorid-Elektrolyse	95
3.5.2.2	Diskussion des Membran-Verhaltens bei der Kaliumchlorid-Elektrolyse	98
3.5.2.3	Einfluß von Verunreinigungen auf die Stromausbeute der Kaliumchlorid-Elektrolyse	101
3.6	Zusammenfassung des Kapitels "Ionenaustauscher-Membranen als permselektive Separatoren für die Elektrolyse und Elektrodialyse"	102
4.	Ionenaustauscher-Membranen als Festelektrolyte für elektro-organische Synthesen ohne Leitelektrolyt-Zusatz	104
4.1	Stand der Technik beim Einsatz von Ionenaustauscher-Membranen als ionenleitende Festelektrolyte	104
4.1.1	Nomenklatur	104
4.1.2	Das SPE-Verfahren im System Wasser / Wasserstoff / Sauerstoff	105
4.1.3	Das SPE-Verfahren für elektro-organische Synthesen ohne Leitelektrolyt	108
4.1.3.1	Literaturüberblick zum SPE-Verfahren für elektro-organische Synthesen	110
4.2	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	112
4.3	Experimentelle Ergebnisse unterschiedlicher Reaktionen	116
4.3.1	Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen	116
4.3.2	Oxidation von Alkoholen im wäßrigen Medium zu Aldehyden/Ketonen und Säuren unter Verwendung von Kationen-Austauschermembranen	117
4.3.2.1	Reaktionsgleichungen	117
4.3.2.2	Oxidation von 2-Propanol	118
4.3.2.3	Oxidation von Methanol im wäßrigen und nichtwäßrigen Medium	120
4.3.2.4	Oxidation von n-Octanol in wäßriger Emulsion	120
4.3.2.5	Oxidation von 2-Propin-1-ol an einer Bleidioxid-Anode	121
4.3.3	Anodische Methoxylierung von Furan	123
4.3.3.1	Versuche in kontinuierlicher Betriebsweise	123
4.3.3.2	Versuche in diskontinuierlicher Betriebsweise	125
4.3.3.3	Vergleich mit Literaturdaten für die Furan-Methoxylierung in unterschiedlichen Zelltypen	127
4.3.3.4	Verminderung der Zellspannung bei der Furan-Methoxylierung	128
4.3.4	Anodische Alkoxylierung von N-Alkyl-Amiden	130
4.3.4.1	Versuche in kontinuierlicher Betriebsweise	130
4.3.4.2	Einfluß des Umsatzgrades - diskontinuierliche Versuche	133
4.3.5	Einsatz von Anionen-Austauschermembranen als Festelektrolyt	135
4.3.5.1	Unterschied im Ladungstransport-Mechanismus zwischen Kationen- und Anionen-Austauschermembranen	135
4.3.5.2	Kolbe-Synthese	135
4.3.5.3	Anodische Oxidation von γ -Butyrolacton	136

4.4	Allgemeine Aspekte des SPE-Verfahrens für die elektro-organische Synthese	138
4.4.1	Elektro-Katalysatoren für die elektro-organische SPE-Synthese	138
4.4.1.1	Vergleich beschichteter und unbeschichteter Membranen	138
4.4.1.2	Untersuchte Materialien für Elektroden und Stromkollektoren	139
4.4.2	pH-Wert in der Reaktionszone an der Grenzfläche Elektrode - Membran	140
4.4.2.1	Experimentelle Ergebnisse	140
4.4.2.2	Konsequenzen für die Anwendung des SPE-Verfahrens	145
4.4.3	Möglichkeiten zur Absenkung der Zellspannung	146
4.4.4	Verhalten von Ionenaustauscher-Membranen in verschiedenen Lösemitteln	147
4.4.4.1	Literatur-Daten und theoretische Ansätze zur Lösemittel-Aufnahme	147
4.4.4.2	Quellung von Nafion® Membranen in Amiden	149
4.4.4.3	Vorbehandlung von Nafion® Membranen in Amiden	152
4.4.4.4	Einsatz von Co-Lösemitteln	154
4.4.5	Elektro-osmotischer Stofftransport durch Ionenaustauscher-Membranen	157
4.4.5.1	Menge und Zusammensetzung des elektro-osmotischen Stoffstroms	157
4.4.5.2	Unterschied zwischen Kationen- und Anionen-Austauschermembranen	159
4.4.5.3	Auswirkung der Membran-Vorbehandlung auf den elektro-osmotischen Stofftransport	163
4.4.5.4	Verfahrenstechnische Konsequenzen des elektro-osmotischen Stofftransportes für das SPE-Verfahren	164
4.4.6	Scale-Up von SPE-Elektrolysezellen	165
4.5	Zusammenfassung des Kapitels "Ionenaustauscher-Membranen als Festelektrolyte für elektro-organische Synthesen ohne Leitelektrolyt-Zusatz"	167
5.	Ausblick	170
5.1	Ionenaustauscher-Membranen als permselektive Separatoren für die Elektrolyse und Elektrodialyse	170
5.2	Ionenaustauscher-Membranen als Festelektrolyte für elektro-organische Synthesen ohne Leitelektrolyt-Zusatz	172
5.3	Der elektro-osmotische Stofftransport als gemeinsamer Aspekt der vorgestellten Untersuchungen	174
Anhang		175
	Syntheseweg perfluorierter Kationen-Austauschermembranen	175
Literatur		177

Abkürzungen (soweit mehrfach verwendet):

AAM	Anionen-Austauscher-Membran
APEL	Attached Porous Electrode Layer
EW	Äquivalentgewicht (Equivalent Weight) [g Polymer-Masse / Äquivalent Fest-Ionen]
GC	Gas-Chromatographie
HPLC	Hochdruck-Flüssig-Chromatographie (High Pressure Liquid Chromatography oder auch High Performance Liquid Chromatography)
KAM	Kationen-Austauscher-Membran
Mil	0,001 Inch = 0,0254 mm
PTFE	Poly-Tetra-Fluor-Ethylen
PSA	Perfluor-Sulfonsäure (Perfluoro Sulphonic Acid)
SPE	Solid Polymer Electrolyte

Formelzeichen:

a	Aktivität [-]	üblicherweise auf einen Standardzustand bezogen (z.B. für Lösungen auf 1 [mol/kg H ₂ O]) und deshalb ohne Dimensionsangabe
c	Konzentration [mol/l = kmol/m ³]	
D	Diffusions-Koeffizient [m ² /s]	
\dot{n}	Molenstrom, bezogen auf die Membranfläche [mol/(m ² ·s)]	
T	absolute Temperatur [K]	
v	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	
z	Ladungszahl [-]	

Sonderzeichen:

β	Stromausbeute [-]	(Anteil des Zellstroms, der für die Bildung eines Produktes umgesetzt wird)
$\Delta\varphi$	Donnan-Potential [V]	
Φ	elektrisches Potential [V]	
∇	Hamilton-Operator	

Konstanten:

F	Faraday-Konstante = 96487 [As/mol]
R	Gaskonstante = 8,314 [J/(K·mol)]