

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2013 (21.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/023733 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/003102

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juli 2012 (24.07.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 110 507.0
17. August 2011 (17.08.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **THYSSENKRUPP UHDE GMBH** [DE/DE];
Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KIEFER, Randolph**
[DE/DE]; Borkumer Strasse 83, 45772 Marl (DE).
BÄUMER, Ulf-Steffen [DE/DE]; Paula-Modersohn-
Becker-Straße 7, 59423 Unna (DE). **WAGNER, Dietmar**

[DE/DE]; Am Goldacker 27, 58706 Menden (DE).
STREITBÖRGER, Michael [DE/DE]; Kronenburgallee
6, 44139 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP UHDE GMBH**; Intellectual
Property, Friedrich-Uhde-Str. 15, D-44141 Dortmund
(DE).

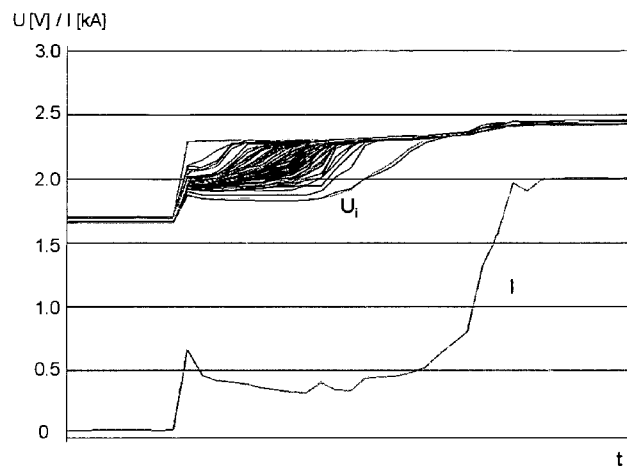
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING THE INDIVIDUAL CURRENT EFFICIENCY IN AN ELECTROLYSER

(54) Bezeichnung : METHODE ZUR BESTIMMUNG DER EINZELELEMENT-STROMAUSBEUTE IM ELEKTROLYSEUR

Fig.4



(57) Abstract: The invention relates to a method for determining the current efficiency of the individual elements in an electrolyser comprising at least one cell element of an electrolyser. For this purpose, a method is described, wherein an electrolysis current I is applied to an electrolyser comprising at least one individual element and is raised to a specific current value; a time is determined, which is set randomly before or after the electrolysis current is switched on, wherein the electrolysis current must not exceed a specific maximum value; the voltage U_i of the at least one individual element i is measured and the average of all the individual element voltages U_M is measured; a time t_{END} is determined, after which all the cell voltages of individual elements deviate by a defined voltage difference from the average of all the individual element voltages; the area A_i under the voltage curve of each individual element is determined via numerical integration over a suitable variable x in the limits between $x_0 = x_{(t_0)}$ and $x_{END} = x(t_{END})$; the area A_M under the voltage curve of the average of all the individual elements is determined by numerical integration against the variable x in the limits $x(t_0)$ and $x(t_{END})$; the average electrolyser current efficiency is determined via a method according to the prior art; the current efficiency of each individual element is calculated as a function of the electrolyser current efficiency via an empirical function, wherein the empirical function includes the area ratio A_i / A_M .

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2013/023733 A2



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute der Einzelelemente eines Elektrolyseurs umfassend zumindest eines Zellelements eines Elektrolyseurs. Dazu wird eine Methode beschrieben, wobei ein Elektrolysestrom I auf einen Elektrolyseur bestehend aus mindestens einem Einzelelement aufgebracht wird und auf einen bestimmten Stromwert angehoben wird; ein Zeitpunkt ermittelt wird, der willkürlich vor oder nach Einschalten des Elektrolysestroms gesetzt wird, wobei der Elektrolysestrom einen bestimmten Maximalwert nicht überschreiten darf; die Spannung U_i des mindestens einen Einzelelements i gemessen wird und der Mittelwert aller Einzelelementenspannungen U_M gemessen wird; ein Zeitpunkt t_{END} bestimmt wird, nach dem alle Zellspannungen von Einzelelementen einen definierten Spannungsunterschied vom Mittelwert aller Einzelelementenspannungen abweichen; die Fläche A_i unter der Spannungskurve jedes Einzelelements über numerische Integration über eine geeignete Variable x in den Grenzen zwischen $x_0 = x(t_0)$ und $X_{END} = X(t_{END})$ bestimmt wird; die Fläche A_M unter der Spannungskurve des Durchschnitts aller Einzelelemente über numerische Integration gegen die Variable x in den Grenzen $x(t_0)$ und $x(t_{END})$ bestimmt wird; die durchschnittliche Elektrolyseurstromausbeute über eine Methode nach Stand der Technik bestimmt wird; die Stromausbeute jedes Einzelelements abhängig von der Elektrolyseurstromausbeute über eine empirische Funktion berechnet wird, wobei die empirische Funktion das Flächenverhältnis A_i / A_M beinhaltet.

Methode zur Bestimmung der Einzelement-Stromausbeute im Elektrolyseur

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute zumindest eines Zellelements eines Elektrolyseurs.

5

[0002] Die Spannung U und die Stromausbeute CE eines Zellelements eines Elektrolyseurs stellen wichtige Größen im Rahmen der Elektrolysetechnologie dar, da von diesen physikalischen Größen der Strom- oder Energieverbrauch EV des Elektrolyseurs abhängt, dessen genaue Kenntnis für den wirtschaftlichen Betrieb einer technischen Elektrolyseanlage von Bedeutung ist.

10

[0003] Der Energieverbrauch eines Elektrolyseurs wird aus Gründen der praktischen Beurteilung üblicherweise auf die Masse Produkt bezogen und damit spezifisch dargestellt. Nach Bergner, „Entwicklungsstand der Alkalichlorid-Elektrolyse, Teil 2“, Chemie-Ingenieur-Technik 66 (1994) Nr.8, lässt sich für die klassische Chlor-Alkali-Elektrolyse der direkt proportionale Zusammenhang zwischen spezifischem Energieverbrauch und Spannung wie folgt errechnen:

15

$$(1) \quad EV = U / (F \times CE) \text{ [kWh/t]}$$

20

F bezeichnet hierbei eine produktspezifische Faradaykonstante mit der Einheit $[t/kAh]$, die über den Quotienten aus molarer Faradaykonstante und Molmasse des Produkts gebildet wird, da die elektrochemische Bildung des Produkts direkt von der Stromstärke und damit den eingesetzten Ladungen abhängt.

25

[0004] Der zweite wichtige Proportionalitätsfaktor ist die Stromausbeute CE , welche das prozentuale Verhältnis von praktisch gebildeter Produktmenge M_P und theoretisch möglicher Produktmenge M_T aufgrund der eingesetzten Ladungen angibt:

30

$$(2) \quad CE = 100 \times M_P / M_T \text{ [%]}$$

[0005] Aufgrund von Ladungsverlusten durch Streuströme, thermodynamischen Nebenreaktionen oder auch Membranschäden, durch die Produkt verloren wird, ist die Stromausbeute immer kleiner 100%.

35

[0006] Da der Energieverbrauch eines Elektrolyseurs das entscheidende Kriterium für den wirtschaftlichen Betrieb einer technischen Elektrolyseanlage ist, ist bei Annahme einer konstanten Stromausbeute aller einzelnen Zellelemente der Zusammenhang von Stromstärke und Zell- bzw. Elektrolyseurspannung für die Beurteilung eines wirtschaftlichen Betriebs ausreichend. Ist die Stromausbeute CE allerdings nicht konstant, so kann eine möglichst präzise Beurteilung eines Zellelements für einen wirtschaftlichen Betrieb nur über die Bestimmung und Überwachung des spezifischen Energieverbrauchs EV in direkter Abhängigkeit der parallel zu ermittelnden Stromausbeute erfolgen.

[0007] Die Stromausbeute CE eines jeden Zellelements lässt sich anders als die Spannung U nicht direkt messen. Vielmehr ist aus praktischen Analysen die tatsächliche Produktmenge jedes Zellelements zu ermitteln, um zu verwendbaren Ergebnissen für die hinreichende Bestimmung des Energieverbrauchs zu kommen. Cowell, Martin und Revill haben die bekannten empirischen Methoden, die auf kathodenseitigen oder anodenseitigen Bilanzierungen des Produkts beruhen, in „A new improved method for the determination of sodium hydroxide current efficiency in membrane cells“, Modern-Chlor-Alkali Technology Vol. 5, SCI London (1992), detailliert dargestellt.

[0008] Nach Cowell, Martin und Revill ist die bekannteste Methode die sogenannte „kathodische Bilanz“ oder Laugesammlungsmethode („Direct caustic soda collection method“). Diese erfordert die Zirkulation der Laugemenge über einen längeren Zeitraum in einem geschlossenen Kreislauf, bei dem die Stromlast exakt gemessen wird. Die zirkulierte Menge im Kreislauf wird dabei konstant gehalten und die produzierte Laugemenge kontinuierlich ausgeschleust, wobei Konzentration und Mengenstrom der produzierten Lauge exakt gemessen werden müssen. Die Stromausbeute wird dann über das Verhältnis der produzierten Laugemenge im Vergleich zu der bei der Stromlast theoretisch möglichen produzierten Laugemenge im genannten längeren Zeitraum bestimmt. Nachteil dieser Methode ist die Einschränkung auf die gesamte Anlage, die Produktionsmenge eines einzelnen Elektrolyseurs oder einzelner Zellen lässt sich so nicht bestimmen.

[0009] Neben anderen indirekten Methoden stellen Cowell, Martin und Revill die „Sulfat-Key“ Methode vor, die sich als sogenannte „anodische Bilanz“ durchgesetzt hat. Bei diesem Verfahren wird über die Natriumsulfatkonzentration in Sole- und Anolyt, also vor und nach der Reaktion, die Anolytdurchflussmenge bestimmt, da Sulfat durch die elektrochemischen Reaktionen in der Zelle nicht verändert wird. Durch Verhältnisbildung der Sulfatmengen in Sole

und Anolyt und Multiplikation mit dem Solemengenstrom lässt sich somit der Anolytvolumenstrom ermitteln, was als „Sulfat-Schlüssel“ bezeichnet wird. Die Produktmenge wird dann über den Vergleich der Komponenten in der Sole mit den gebildeten Komponenten in Anolyt und Chlorzellgas bestimmt.

5

[00010] Im Detail sind für die anodische Bilanz folgende Größen erforderlich:

Der Elektrolysestrom I [kA]

Der Solevolumenstrom $\dot{V}$ [m³/h]

10 Eine Analyse folgender Gasanteile im anodischen Produktgas:

Chlor y_{Cl_2} [%v/v]

Sauerstoff y_{O_2} [%v/v]

Eine Analyse folgender massenbezogener Konzentrationen in der Sole (Edukt):

15 Natriumhydroxid C_{NaOH} [g/l]

Natriumsulfat $C_{Na_2SO_4}$ [g/l]

Natriumcarbonat $C_{Na_2CO_3}$ [g/l]

Natriumchlorat C_{NaClO_3} [g/l]

Salzsäure C_{HCl} [g/l]

20

Eine Analyse folgender massenbezogener Konzentrationen im Anolyten (Produkt):

Natriumsulfat $C'_{Na_2SO_4}$ [g/l]

Natriumchlorat C'_{NaClO_3} [g/l]

Hypochlorit C'_{HOCl} [g/l]

25 Salzsäure C'_{HCl} [g/l]

[00011] Nach Analyse der benötigten Konzentration erfolgt zunächst die Berechnung des Anolytvolumenstroms $\dot{V}'$ über das Verhältnis der Sulfatkonzentration in Zulauf-Sole und Ablauf-Anolyt, also die Anwendung des „Sulfat-Schlüssels“:

30 (3)
$$\dot{V}' = \dot{V} \frac{C_{Na_2SO_4}}{C'_{Na_2SO_4}}$$

Im nächsten Schritt werden die Ausbeuten der verschiedenen Anolytkomponenten berechnet:

(4)
$$\eta_{NaClO_3} = \frac{C'_{NaClO_3} \cdot \dot{V}' - C_{NaClO_3} \cdot \dot{V}}{n \cdot I \cdot 0.662} \cdot 100\%$$

$$(5) \quad \eta_{HOCl} = \frac{C'_{HOCl} \cdot \dot{V}'}{n \cdot I \cdot 0.980} \cdot 100\%$$

$$(6) \quad \eta_{HCl} = \frac{C_{HCl} \cdot \dot{V} - C'_{HCl} \cdot \dot{V}'}{n \cdot I \cdot 1.36} \cdot 100\%$$

$$(7) \quad \eta_{Alkali} = \frac{C_{NaOH} \cdot \dot{V}}{n \cdot I \cdot 1.4923} \cdot 100\%$$

$$(8) \quad \eta_{Na_2CO_3} = \frac{C_{Na_2CO_3} \cdot \dot{V}}{n \cdot I \cdot 1.978} \cdot 100\%$$

$$5 \quad (9) \quad \eta_{O_2} = \frac{2y_{O_2}}{y_{Cl_2} + 2y_{O_2}} \cdot (100 - \eta_{NaClO_3} - \eta_{HOCl}) \%$$

[00012] Die Stromausbeute CE lässt sich abschließend summarisch über die in Gleichung (4) bis (9) berechneten Individual-Stromausbeuten ermitteln:

$$(10) \quad CE = 100\% - \eta_{O_2} - \eta_{NaClO_3} - \eta_{HOCl} - \eta_{HCl} + \eta_{Na_2CO_3} + \eta_{Alkali}$$

10

[00013] Die anodische Bilanz bietet gegenüber der kathodischen Bilanz den Vorteil, dass sich über Probenahmen von Sole sowie Anolyt und Chlorgas aus einzelnen Zellen deren Stromausbeute auf analytischem Wege bestimmen lässt. Als Nachteil lässt sich der apparative Aufwand anführen, der zur Stromausbeutebestimmung von Einzelelementen in Form von
15 zusätzlichen Probenahmestellen und zeitaufwendigen, Personal bindenden Analysen erforderlich ist.

[00014] Kürzlich wurde eine vereinfachte anodische Bilanz über einen empirischen Ansatz zur Minimierung des Analyseaufwands entwickelt. Demnach hat eine Auswertung
20 gezeigt, dass die Stromausbeute nach der anodischen Bilanz im Wesentlichen von zwei Größen abhängt, dem Sauerstoffanteil im Produktgas y_{O_2} und dem Salzsäurevolumenstrom in der Zulauf-Sole Q_A . Unter Berücksichtigung von Dichte d_A und Massen-Konzentration der Salzsäure c_A wird folgende Nahrungsformel abgeleitet, wobei P1, P2 und P3 empirisch zu bestimmende Konstanten sind:

25

$$(11) \quad CE = P1 - (P2 / I) \times (Q_A \times d_A \times c_A) + (0.5 - y_{O_2}) \times P3$$

[0010] Neben der kathodischen Bilanz und den Varianten der anodischen Bilanz gibt es verschiedene Ansätze, um die indirekten Analysemethoden zur Ermittlung der Stromausbeute

durch direkte – sogenannte Online-Meßverfahren wie die Spannungsmessung – zu ersetzen. Diese Verfahren machen sich dabei den folgenden elektrochemischen Zusammenhang zu Nutze:

5 **[0011]** Wie in Figur 1 dargestellt ist, erfolgt die anodische Chlorbildung bei einem Standardpotential von 1,36V bei 25 °C gegen Normalwasserstoffelektrode, während die kathodische Wasserstoffbildung ein Standardpotential von -0,83V bei 25 °C aufweist. Die thermodynamische Zersetzungsspannung - also die Differenz beider Potentiale - beträgt somit theoretisch 2,19V. Die anodische Sauerstoffbildung ist thermodynamisch sogar günstiger, da
10 das Standardpotential selbst im sauren pH Bereich nur maximal 1,23V bei 25 °C beträgt. In der Praxis wird daher eine anodische Edelmetallbeschichtung auf der Anode aufgebracht, um die Überspannung für die Sauerstoffbildung zu erhöhen und damit die Chlorbildung zu begünstigen. Dieser Sachverhalt ist in Fig. 2 dargestellt, welche die resultierenden Potentialverläufe der Chlor- und Sauerstoffbildung an entsprechend beschichteten Anoden
15 zeigt. Die Sauerstoffbildung hängt aber stark vom pH-Wert im Anolyt ab, wie in Fig. 3 illustriert wird. Bei niedriger Zellen-Stromausbeute, d. h. wenn größere Mengen von OH⁻-Ionen beispielsweise durch Membranlöcher in den Anodenraum gelangen, steigt der pH-Wert und das Potential der Sauerstoffbildung wird zu kleineren Werten verschoben. Damit wird die Sauerstoffbildung bei geringen Strömen wieder begünstigt und die resultierende
20 Potentialdifferenz und damit Elementspannung ist niedriger als bei der anodischen Chlorbildung. Je mehr OH⁻-Ionen also in den Anodenraum eindringen, umso niedriger das Anodenpotential und damit die resultierende Zellspannung. Wird allerdings der Elektrolysestrom soweit erhöht, dass das Chlorbildungspotential überschritten wird, so ist die Chlorbildung wiederum die thermodynamisch günstigere Reaktion. Die zunehmende Turbulenz
25 durch entstehende Chlor-Gasblasen führt außerdem dazu, dass die geringe Menge der in den Anodenraum eindringenden OH⁻-Ionen von der Anodenoberfläche entfernt und unter Hypochloritbildung neutralisiert werden. Mit zunehmendem Elektrolysestrom ist damit der Anteil der Sauerstoffbildung so gering, das nur noch das Chlorpotential maßgeblich zum anodischen Potential und zur Elementspannung beiträgt. Merkliche Unterschiede zwischen den Elementen
30 in Form der Elektrolysespannung, die durch eindringende Lauge und nachfolgende Sauerstoffbildung beeinflusst wird, und damit auch in der Stromausbeute lassen sich somit nur bei niedrigen Elektrolyseströmen bis etwa 2,2kA beobachten.

[0012] Diesen Effekt kann man sich zunächst qualitativ zu Nutze machen, um beim Anfahren
35 einer Elektrolyseanlage Elemente mit Membranschäden aufzuspüren, in dem das

Spannungsverhalten der Einzelemente überwacht wird. Ist die Spannung bei anfänglicher Lasterhöhung des Elektrolysestroms auf ein bestimmtes Niveau im Bereich von 1-2 kA signifikant tiefer, so lässt sich der Eintritt erheblicher Mengen von OH^- -Ionen in den Anodenraum aufgrund von Membranschäden nachweisen. Dieses Verfahren ist seit langem
5 Stand der Technik und beispielsweise von Traini, Mojana und Gusmini in US 5,015,345 oder von Bergner und Hartmann in „Detection of damaged membranes in alkali chloride electrolyzers“, Journal of Applied Electrochemistry 24 (1994), S.1201-1205 beschrieben.

[0013] Durch Alterung der Membranen nimmt aber generell die Durchlässigkeit der
10 Membranen für OH^- Ionen zu, so dass sich der je nach Eigenschaften der Membran eines Zellelements unterschiedliche Laugeeintritt in den Anodenraum beim Anfahren derart auswirkt, dass es Unterschiede im Spannungsverlauf gibt. In Fig.4 ist ein typischer Anfahrverlauf dargestellt, der die unterschiedlichen Spannungsverläufe der Einzelemente abhängig von Elektrolysestrom I und Betriebszeit t aufgrund unterschiedlicher Lagedurchlässigkeit zeigt. Um
15 Schäden in den Einzelzellen zu detektieren werden die gemessenen Spannungen der Einzelzellen untereinander verglichen, was sehr aufwendig ist. Damit sich die Stromausbeute direkt über den Spannungsverlauf bei niedrigen Elektrolyseströmen quantifizieren lässt, sind Verfahren ableitbar, aus denen sich über den Verlauf der Zellspannung beim Anfahren für jedes Einzelement die Stromausbeute berechnen lässt. Dazu sind bislang wenige Verfahren
20 bekannt.

[0014] Rantala und Virtanen haben in US 7,122,109 eine spannungsbasierte Methode beschrieben, wie die Stromausbeute über Differenzbetrachtung von gemessener zu theoretisch erwarteter Spannung über einen Proportionalitätsfaktor näherungsweise ermittelt werden kann.
25 Diese Methode ist allerdings nachteilig. Rantala und Virtanen beschreiben konkret, dass die theoretisch erwartete Spannung nur auf Temperatur, Elektrolytzusammensetzung und Strom sowie konstruktiven Parametern wie dem Elektrodenabstand beruht. Entscheidend für den Verlauf der Zellspannung beim Anfahren ist aber wie oben von Bergner und Hartmann in „Detection of damaged membranes in alkali chloride electrolyzers“, Journal of Applied
30 Electrochemistry 24 (1994), beschrieben das Maß des Lagedurchtritts durch die Membran, da die OH^- Konzentration das anodische Potential bestimmt. Der entscheidende Faktor hierfür ist die Membran, die durch Expansions- und Quelleffekte sich in der Größe verändert, so dass bei jedem Anfahren die Durchlässigkeit für OH^- Ionen beispielsweise durch Veränderung der Lochposition bei defekten Membranen gegenüber der das Loch zumindest teilweise
35 bedeckenden anodischen Elektrode leicht unterschiedlich ist. Zu beobachten lässt sich dies

auch bei alternden Membranen, die viele kleine Stellen besitzen, die OH^- Ionen in unterschiedlichem Ausmaß durchlassen. Wie oben bereits beschrieben, ist dieses Phänomen in Fig.4 deutlich zu erkennen. Bei jedem Anfahrvorgang verändert sich nun der individuelle Verlauf der Spannung jedes Einzelelements ein wenig beispielsweise durch die Veränderung der Membran. Daher ist als Referenzspannung für eine Vergleichsmethode eine theoretisch erwartete Spannung ungünstig, da die bei jedem Anfahrvorgang individuellen Einflüsse wie Membranverschiebungen oder andere -veränderungen, die andere Spannungsverläufe hervorrufen können, nicht berücksichtigt werden.

[0015] Tremblay et al. beschreiben in WO 2010/118533 A1 ein weiteres mögliches Verfahren, wobei die Stromausbeute jedes Zellelements bei geringen Elektrolyseströmen aus dem zeitabhängigen Spannungsverlauf sowohl beim Abschalten der Elektrolyseanlage als auch beim Anfahren mit Hilfe von empirisch ermittelten Zellparametern errechnet wird. Im Detail sieht das Verfahren folgendes Vorgehen vor:

[0016] Auslöser ist der geringe Polarisationsstrom von etwa 20 bis 50A, der bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse den Zellelementen zugeführt wird, um nach Abschalten der Anlage zu verhindern, dass ohne elektrisches Feld Chlorat- und Hypochloritionen zur Kathodenseite diffundieren und dort die Edelmetallbeschichtung der Kathode auflösen, die für möglichst geringe Überspannungen bei der kathodischen Wasserstoffbildung sorgt. Mit Wirksamkeit des Polarisationsstroms wird nach Abschalten der Anlage der zeitabhängige Verlauf der einzelnen Elementspannungen beobachtet, bis für jedes Zellelement ein vordefiniertes Ereignis in Form einer bestimmten Elementspannung erreicht ist. Die Stromausbeuteberechnung der Einzelelemente erfolgt dann über eine Funktion, in der für jedes Element dessen spezifische Zeitdauer eingesetzt wird, die das Element braucht, um nach Einschalten des Polarisationsstroms diesen vorbestimmten Spannungswert zu erreichen.

[0017] Beim Einschalten der Anlage wird der Auslösezeitpunkt ebenfalls über das Einschalten des Polarisationsstroms definiert und damit über den Start-up also das Anfahren der Anlage.

Der Elektrolysestrom wird nun angehoben auf einen bestimmten Wert und der zeitabhängige Verlauf der Einzelelementspannungen beobachtet. Wie im Fall des Abschaltens des Elektrolysestroms wird nun die für jedes Einzelelement spezifische Zeit ermittelt, die die Einzelelementspannung braucht, um einen vordefinierten Spannungswert zu erreichen. Die Stromausbeuteberechnung der Einzelelemente erfolgt dann über eine Funktion, in der diese elementspezifische Zeitdauer bis zum Erreichen des vorbestimmten Spannungswerts nach

Einschalten des Polarisationsstroms eingesetzt wird.

[0018] Diese Zeitfunktion wird von Tremblay et.al. so definiert, dass sie auf einem empirischen Modell basiert, das in numerischen Simulationen eine Vielzahl von Elektrolyseureigenschaften berücksichtigt, wie beispielsweise die Höhe des Polarisationsstroms, das Volumen des Anodenkompartments, die Membranfläche, der Solevolumenstrom, die Laugekonzentration, der pH Wert usw. Ein Beispiel einer Funktion mit fünf verschiedenen Parametern und logarithmischen wie exponentiellen Anteilen wird ebenfalls vorgestellt.

[0019] Dieses Vorgehen birgt eine ganze Reihe von Nachteilen. Im Fall des Abschaltens der Elektrolyse befindet sich sehr viel freies Chlor in der Zelle. Dieses freie Chlor fängt die eintretenden OH⁻-Ionen ab und reagiert zu Hypochlorit und Chlorat. Der Anolyt pH bleibt somit im sauren Bereich kleiner 7 und verhindert die im alkalischen ablaufende Sauerstoffbildung. Die chemische Grundlage für eine Funktion des Verfahrens nach Abschalten der Anlage ist somit nur bedingt gegeben.

[0020] Das Verfahren hängt auch davon ab, dass ein Polarisationsstrom eingeleitet wird. Je nach Stabilität der Edelmetalle der Kathodenbeschichtung gegenüber freiem Chlor wird aber kein Polarisationsstrom benötigt und ein solcher wird somit auch weder beim Anfahren noch beim Abschalten benötigt, so dass sich das so beschriebene Verfahren nicht durchführen lässt.

[0021] Beim Anfahren wird ein Polarisationsstrom mit Aufbringen des Elektrolysestroms nicht benötigt und somit mitunter erst nach Einschalten der Anlage und damit des Elektrolysestroms angelegt. Alternativ kann der Polarisationsstrom auch schon 1-2 Stunden vor Einschalten des Elektrolysestroms im Rahmen der Einschaltvorbereitungen angelegt werden. Es ist somit nicht klar, wie der genaue Anfangszeitpunkt für die Auswertung der Spannungsverläufe zu definieren ist und welchen Einfluss die Definition des Startzeitpunkts auf die Berechnungsfunktion für die Einzelelement-Stromausbeute hat.

[0022] Eine empirische Funktion mit vielen verschiedenen Regressionsparametern, die alle über entsprechende Modellierungen und unter Berücksichtigung der Elektrolyseureigenschaften wie des Zelldesigns oder der physikalischen Bedingungen bestimmt werden müssen, führt immer zu Ungenauigkeiten, da jede Veränderung einer Eigenschaft, die einen oder mehrere Regressionsparameter beeinflusst, die Berechnungsgrundlage der empirischen Funktion verändert. Änderungen in der

Elektrolyseanlage in Form von einzelnen neuartig konstruierten Zellelementen im Elektrolyseur, oder geänderten Betriebsbedingungen, Alterungseffekte etc., werden somit schwierig zu berücksichtigen sein und erfordern mathematische Anpassungen.

- 5 **[0023]** Auch die Wahl der für jedes Zellelement zu bestimmenden individuellen Zeitdauer als Basisvariable für die Berechnung der Einzelelementstromausbeute führt zu Ungenauigkeiten. Da die Geschwindigkeit der Stromerhöhung nicht vorgegeben ist, wird die individuelle Zeit bis die Spannung jedes Zeitelements das vorbestimmte Niveau erreicht hat, unterschiedlich sein, je nachdem ob der Strom schnell oder langsam erhöht wird. Es ist fraglich, ob die daraus
10 resultierenden Veränderungen bei der Ermittlung der Regressionsparameter berücksichtigt sind.

- [0024]** Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein alternatives Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute für Einzelelemente eines Elektrolyseurs bestehend aus mindestens einem
15 Einzelelement zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile aus dem Stand der Technik nicht mehr aufweist. D.h. das erfindungsgemäße Verfahren soll unabhängig sein vom Anlegen eines Polarisationsstroms, es soll einen klar definierten Startpunkt für die Auswertung aufweisen und es sollen elementspezifische, individuelle Zeitdauern zum Erreichen eines vorgegebenem Ereignisses unberücksichtigt bleiben dürfen. Außerdem soll das Verfahren
20 ohne aufwändige Modellierungen zur Ermittlung von Regressionsparametern auskommen und das Verfahren soll ohne die Berücksichtigung von Zelldesign und Betriebsbedingungen auskommen.

- [0025]** Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte
25 Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

- [0026]** Die Erfindung sieht vor, dass die Stromausbeute der Einzelelemente eines Elektrolyseurs, umfassend zumindest ein Einzelelement, über einen Flächenvergleich erfolgt, der bei jedem Anfahren einer Elektrolyseanlage für jedes Element durchgeführt werden kann.
30 Dazu wird so vorgegangen, dass:
- a. ein Elektrolysestrom I auf einen Elektrolyseur bestehend aus mindestens einem Einzelelement i aufgebracht wird und der Elektrolysestrom I auf einen bestimmten Stromwert I_{END} angehoben wird, wobei I_{END} zwischen 1kA und 2,7kA liegt und insbesondere zwischen 1,8kA und 2,2kA liegt,
 - 35 b. ein Zeitpunkt t_0 ermittelt wird, der willkürlich vor oder nach Einschalten des

Elektrolysestroms gesetzt wird, wobei der Elektrolysestrom einen bestimmten Maximalwert I_0 nicht überschreiten darf, wobei I_0 zwischen 10A und 200A liegt,

c. die Spannung U_i des mindestens einen Einzelements i gemessen wird und der Mittelwert aller Einzelementspannungen U_M gebildet wird,

5 d. der Zeitpunkt t_{END} bestimmt wird, nach dem alle Zellspannungen U_i der Einzelemente i einen definierten Spannungsunterschied ΔU_{END} vom Mittelwert aller Einzelementspannungen U_M abweichen, wobei ΔU_{END} zwischen 10mV und 200mV liegt,

10 e. die Fläche A_i unter der Spannungskurve $U_i(x)$ jedes Einzelements i über numerische Integration über die Variable x in den Grenzen zwischen $x_0 = x(t_0)$ und $x_{END} = x(t_{END})$ bestimmt wird:

$$(12) \quad A_i = \int_{x_0}^{x_{END}} U_i(x) dx$$

15 f. die Fläche A_M unter der Spannungskurve des Durchschnitts aller Einzelemente $U_M(x)$ über numerische Integration über die Variable x in den Grenzen $x(t_0)$ und $x(t_{END})$ bestimmt wird:

$$(13) \quad A_M = \int_{x_0}^{x_{END}} U_M(x) dx$$

g. die durchschnittliche Elektrolysestromausbeute CE_{EL} bestimmt wird,

20 h. die Stromausbeute CE_i jedes Einzelements i abhängig von der Elektrolysestromausbeute CE_{EL} über eine empirische Funktion f berechnet wird, die das Flächenverhältnis A_i / A_M beinhaltet.

[0027] Kernidee der Erfindung ist es somit, die Stromausbeute der Einzelemente empirisch über eine reine Vergleichsbetrachtung abzuleiten. Nach dem Stand der Technik lässt sich die Stromausbeute des Elektrolyseurs, also der Durchschnitt aller Einzelemente CE_{EL} , über
 25 anodische oder kathodische Bilanzen berechnen. Der Verlauf der durchschnittlichen Spannung U_M aller Einzelemente beim Anfahren bis auf ein spezifisches Stromniveau, bei dem die Sauerstoffbildung aufgrund des resultierenden Spannungs- und damit Potentialniveaus gerade nicht mehr stattfindet oder durch Chlorbildung vernachlässigbar wird, ist somit als Maß für die Durchschnittsstromausbeute CE_{EL} zu interpretieren. Wird nun die Fläche unter der
 30 Spannungskurve bei Auftragung gegen einen geeigneten Einflussparameter zwischen einem zu definierendem Start und Endzeitpunkt ermittelt, so ist dieser Wert A_M ein Maß für die das anodische Potential und damit die Spannung bestimmende Laugemenge und damit auch der

Stromausbeute CE_{EL} .

5 **[0028]** Wird nun die Fläche unter der Spannungskurve jedes Einzelements gegen den zu wählenden, geeigneten Einflussparameter, also der Variablen x , aufgetragen und zwischen dem gleichen Start und Endzeitpunkt ermittelt wie beim Spannungsdurchschnitt, so ergibt sich bei Bildung eines Quotienten aus elementspezifischer Fläche A_i bezogen auf die Fläche A_M ein Wert, der tendenziell für jedes Einzelement aufzeigt, wie stark die Laugediffusion und damit die Stromausbeute gegenüber dem Durchschnitt ist. Eine Multiplikation des Quotienten mit der Durchschnittststromausbeute CE_{EL} führt somit zu einem Messwert für die
10 Einzelementstromausbeute CE_i .

[0029] Mit Vorteil wird in einer Ausführung der Erfindung als Variable x die Zeit t verwendet. In einer alternativen Ausführungsform wird als Variable x der Elektrolysestrom I verwendet.

15 **[0030]** In Ausgestaltung der Erfindung wird zur Bestimmung der Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} eine kathodische Bilanz durchgeführt, indem eine dem Elektrolyseur zugeführte Laugemenge und die im Elektrolyseur produzierte Laugemenge in einen geschlossenen Kreislauf zwischen dem Elektrolyseur und einem Laugeauffangbehälter zirkuliert werden, die Stromlast dabei für eine bestimmte Zeitdauer konstant gehalten wird, der Füllstand des
20 Laugeauffangbehälters konstant gehalten wird, indem die produzierte Laugemenge aus dem Kreislauf ausgeschleust wird, die Konzentration und der Volumenstrom der produzierten Laugemenge dabei gemessen werden, und die Stromausbeute für die gegebene Zeitdauer nach Gleichung (2) über das Verhältnis von produzierter Laugemenge zu von der Stromlast abhängigen, theoretisch möglichen Laugeproduktionsmenge berechnet wird.

25

[0031] In einer alternativen Ausgestaltung wird zur Bestimmung der Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} eine anodische Bilanz durchgeführt, wobei vor und nach der Elektrolyse die in der Sole $C_{Na_2SO_4}$ und im Anolyten $C'_{Na_2SO_4}$ vorhandene Natriumsulfatkonzentration gemessen wird, das Verhältnis der Sulfatmenge in Sole und Anolyt
30 gebildet wird und der Anolytvolumenstrom $\dot{V}'$ nach der Gleichung (3) über Multiplikation mit dem gemessenen Solevolumenstrom $\dot{V}$ ermittelt wird, anschließend die Konzentrationen von Sauerstoff y_{O_2} und Chlorgas y_{Cl_2} im Produktgas, die Konzentrationen von Natriumhydroxid C_{NaOH} , Natriumchlorat C_{NaClO_3} , Natriumcarbonat $C_{Na_2CO_3}$ und Salzsäure C_{HCl} in der Sole, und die Konzentrationen von Natriumchlorat $C'_{Na_2SO_4}$, Hypochlorit C'_{HOCl} und Salzsäure C'_{HCl} im

Anolyten bestimmt werden und die Stromausbeuten der Anolytkomponenten η_i nach den Gleichungen (4) bis (9) ermittelt werden und abschließend die Stromausbeute CE summarisch über Gleichung (10) berechnet wird.

- 5 **[0032]** In einer anderen alternativen Ausgestaltung wird zur Bestimmung der Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} eine vereinfachte anodische Bilanz nach der Formel

$$CE_{EL} = P1 - (P2 / I) \times (Q_A \times d_A \times c_A) + (0.5 - y_{O_2}) \times P3$$

- 10 durchgeführt, wobei I der Elektrolysestrom, Q_A der dem Zellelement zugeführte Säurevolumenstrom, d_A die Dichte der Säure, c_A die Massenkonzentration der verwendeten Säure, y_{O_2} der Sauerstoffgehalt im anodischen Produktgas, P1 ein empirisch bestimmter Parameter ist, der vorzugsweise zwischen 98,5% und 99,5% und insbesondere zwischen 98,9% und 99,1% liegt, P2 ein empirisch bestimmter Parameter, der vorzugsweise zwischen
15 0,05 und 0,10 % und insbesondere zwischen 0,07 und 0,09 % liegt und P3 ein empirisch bestimmter Parameter ist, der vorzugsweise zwischen 2,0% und 3,0% und insbesondere zwischen 2,4% und 2,6% liegt.

- [0033]** In einer weiteren alternativen Ausgestaltung der Bestimmung der
20 Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} werden direkte Online-Meßverfahren eingesetzt. Diese Online-Meßverfahren sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt.

- [0034]** Untersuchungen haben gezeigt, dass der Quotient A_i / A_M allerdings nicht direkt proportional zur Einzelementstromausbeute ist. Durch Wahl geeigneter Probenahmestellen am
25 Einzelement lässt sich über die anodische Bilanz auf analytischem Wege die Stromausbeute genau bestimmen. Diese Ergebnisse lassen sich als Grundlage heranziehen, um empirische Anpassungsparameter zu bestimmen. Diese Parameter als Multiplikator K1 bzw. Exponent K2 entsprechend iterativ angepasst führen dann zu einer sehr guten Übereinstimmung der analytisch bestimmten Stromausbeute mit der über den Spannungsverlauf beim Anfahren
30 ermittelten Einzelementstromausbeute, so dass in einer Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die empirische Funktion die Form

$$(14) \quad CE_i = CE_{EL} \times K1 \times \left\{ \frac{A_i}{A_M} \right\}^{K2}$$

aufweist, wobei K1 ein empirischer Parameter ist, der vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 liegt

und insbesondere zwischen 0,95 und 1,05, und K2 ein empirischer Exponent ist, der vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 liegt und insbesondere zwischen 0,3 und 0,7.

[0035] Nach Kenntnis der Einzelementstromausbeute CE_i lässt sich auch über Gleichung 1 eine wirtschaftliche Bewertung jedes Einzelements durchführen, indem eine Berechnung des spezifischen Energieverbrauchs in kWh/t Produkt für jedes Einzelement eines Elektrolyseurs aus der Einzelementspannung U_i und der Stromausbeute CE_i über den Zusammenhang

$$(15) \quad EV_i = U_i / (F \times CE_i)$$

erfolgt, wobei F eine produktspezifische Faradaykonstante mit der Einheit [t/kAh] bezeichnet, die über den Quotienten aus molarer Faradaykonstante und Molmasse des Produkts gebildet wird.

[0036] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist auch die Unabhängigkeit vom Polarisationsstrom und vom Faktor Individualzeit bis zum Erreichen eines bestimmten Spannungsniveaus, wie von Tremblay et. al. als notwendig beschrieben. Ob der Startzeitpunkt der Berechnung exakt beim Einschalten oder kurz vorher oder nachher gewählt wird, trägt zum Flächenvergleich nicht bei. Ob der Endzeitpunkt genau bei Erreichen eines spezifischen Spannungsniveaus oder einige Zeit später erreicht wird, ist ebenfalls ohne Bedeutung, da dieser Zeitfaktor beim Flächenvergleich keinen Einfluss hat. Insofern muss auch das Vorhandensein eines Polarisationsstroms nicht berücksichtigt werden.

[0037] Die Flächen lassen sich im einfachsten Fall durch Auswertung der Spannung abhängig von der Betriebszeit t ermitteln. Alternativ lässt sich die Flächenberechnung auch in Abhängigkeit vom Elektrolysestrom I ermitteln. Vorteil dieser Vorgehensweise ist eine völlige Unabhängigkeit von der Geschwindigkeit, mit der der Elektrolysestrom pro Zeiteinheit erhöht wird, bis das Zielniveau von z.B. 2,5kA erreicht wird.

[0038] Die Ermittlung der Flächen bei Auftragen gegen die variable Betriebszeit t ist in Fig.5 gezeigt. Da die Flächen über klassische mathematische Integration nicht ermittelt werden können, muss ein numerisches Verfahren herangezogen werden. Demnach wird ab dem Startzeitpunkt t_0 ein festgelegtes Δt addiert und die Spannungen zu jedem Zeitpunkt t und $t+\Delta t$ sowohl für jedes Einzelement als auch für den Spannungsdurchschnitt ermittelt. Die entsprechende Fläche lässt sich dann über die Flächengleichung für ein Trapez ermitteln, also

$$(16) \quad \Delta A_i(t) = 0.5 \times (U_i(t) + U_i(t+\Delta t)) \times \Delta t$$

$$(17) \quad \Delta A_M(t) = 0.5 \times (U_M(t) + U_M(t+\Delta t)) \times \Delta t$$

- 5 Aufsummieren aller $\Delta A_i(t)$ zwischen t_0 und t_{END} führen dann zur Gesamtfläche A_i , entsprechendes gilt für alle $\Delta A_M(t)$ zu A_M .

[0039] Für den Elektrolysestrom als Variable I verläuft die Berechnung in gleicher Art und Weise. Demnach wird ab dem Startzeitpunkt t_0 der Elektrolysestrom $I(t_0)$ als Startwert gewählt
 10 und ein ΔI addiert und die Spannungen zu jedem I und $I+\Delta I$ sowohl für jedes Einzelelement als auch für den Spannungsdurchschnitt ermittelt. Die entsprechende Fläche lässt sich dann über die Flächengleichung für ein Trapez ermitteln, also

$$(18) \quad \Delta A_i(I) = 0.5 \times (U_i(I) + U_i(I+\Delta I)) \times \Delta I$$

$$15 \quad (19) \quad \Delta A_M(I) = 0.5 \times (U_M(I) + U_M(I+\Delta I)) \times \Delta I$$

Aufsummieren aller $\Delta A_i(I)$ zwischen I_0 und I_{END} führen dann zur Gesamtfläche A_i , entsprechendes gilt für alle $\Delta A_M(I)$ zu A_M .

- 20 **[0040]** Des Weiteren sieht die Erfindung vor, dass die Zellelemente in Gruppen kategorisiert werden, je nachdem um welchen Betrag die Stromausbeute des Einzelelements von der durchschnittlichen Stromausbeute aller Elemente abweicht.

[0041] In einer Ausgestaltung der Erfindung werden hier 4 Kategorien vorgesehen, die über
 25 absolute Prozentabweichungen von der durchschnittlichen prozentualen Stromausbeute aller Elemente definiert werden, wobei einer Kategorie 1 die Einzelelemente zugeordnet werden sind, die mindestens 0.5% vorzugsweise 1% oberhalb des Stromausbeutedurchschnitts liegen, einer Kategorie 2 die Einzelelemente, zugeordnet werden, die bis 2% vorzugsweise bis 1% oberhalb bzw. unterhalb des Stromausbeutedurchschnitts liegen, einer Kategorie 3 die
 30 Einzelelemente zugeordnet werden, die mindestens 1% vorzugsweise mindestens 2% unterhalb des Stromausbeutedurchschnitts aller Elemente liegen und einer Kategorie 4 die Einzelelemente zugeordnet werden, die mindestens 3% unterhalb des Stromausbeutedurchschnitts aller Elemente oder absolut unter 90% Stromausbeute aufweisen. Damit sind Einzelelemente der Kategorie 1 also Einzelelemente, die besonders gut

funktionieren, Einzelelemente der Kategorie 2, die in einem normalen Maß arbeiten, Einzelelemente der Kategorie 3 stellen unterdurchschnittlich funktionierende Einzelelemente dar und Einzelelemente der Kategorie 4 sind schließlich fehlerhafte Elemente.

- 5 **[0042]** In einer weiteren Option der Erfindung kann die Zuordnung der Elemente in Kategorien über visuelle Farbdarstellungen erfolgen. Beispielfhaft werden dabei die Ergebnisse der Zuordnungen zu Kategorie 1 in der Farbe blau, Zuordnungen zu Kategorie 2 in der Farbe grün, Zuordnungen zu Kategorie 3 in der Farbe gelb und Zuordnungen der Kategorie 4 in der Farbe rot dargestellt.

10

- [0043]** Die vorliegende Erfindung umfasst zudem ein System zur Bestimmung der Stromausbeute der Einzelelemente eines Elektrolyseurs, umfassend: einen Prozessor in einem Computersystem, einen Datenspeicher, der mit dem Prozessor in Verbindung steht, und ein Ausführungselement, das mit dem Prozessor in Verbindung steht und dafür konfiguriert ist, 15 ein Verfahren nach Anspruch 1 durchzuführen.

- [0044]** Besonders bevorzugt umfasst dieses System einen Bildschirm, zum Empfang und zur Anzeige der Daten die der Bestimmung der Stromausbeute der Einzelelemente des Elektrolyseurs dienen und zur Anzeige des Ergebnisses der ermittelten Stromausbeute der 20 Einzelelemente.

- [0045]** Ein derartiges System ist in Fig. 7 exemplarisch dargestellt. Das System 1 umfasst ein Ausführungselement 2, das über einen Prozessor 3 gesteuert wird, wobei der Prozessor 3 mit dem Datenspeicher 4 gekoppelt ist. Ein Elektrolyseur 5 ist mit dem System 1 verbunden und 25 umfasst eine Vielzahl an Einzelelementzellen.

- [0046]** Der Datenspeicher 4 dient dazu Daten zu empfangen und zu speichern, die von dem System 1 benötigt werden, um die Stromausbeute der Einzelelemente eines Elektrolyseurs nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu bestimmen, die von dem Prozessor 3 abgerufen 30 werden können. Bei dem Prozessor 3 und dem Datenspeicher 4 handelt es sich um handelsübliches und dem Fachmann bekanntes Computerzubehör, das zum Ausüben derartiger Operationen geeignet ist. Das Ausführungselement 2 ist beispielhaft wiederum aus mehreren Modulen aufgebaut, die die gemessenen Daten der Einzelelemente des Elektrolyseurs 5 empfangen und entsprechend der Methode nach Anspruch 1 verrechnen, um als Ergebnis 35 die zu ermittelnde Stromausbeute der Einzelelemente zu liefern. Dabei dienen die oben

dargelegten Formeln als Grundlage. Die Ergebnisse werden abschließend auf einem Bildschirm 6 für jedes Einzelelement angezeigt.

- 5 **[0047]** Weiterhin umfasst die vorliegende Erfindung ein Computerprogramm auf einem durch einen Computer lesbaren Medium enthaltend Instruktionen zur Bestimmung der Stromausbeute der Einzelelemente nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

[0048] Vorteile, die sich aus der Erfindung ergeben:

- 10 - Unabhängigkeit vom Anlegen eines Polarisationsstroms
 - Freiheitsgrade beim Start- und Endpunkt für die Auswertung
 - Keine Berücksichtigung von elementspezifischen, individuellen Zeitdauern zum Erreichen eines vorgegebenem Ereignisses
 - Keine Berücksichtigung von aufwändigen Modellierungen zur Ermittlung von
15 Regressionsparametern
 - Keine Berücksichtigung von Zelldesign und Betriebsbedingungen

[0049] Zeichnungen:

- Fig. 1 grafische Darstellung der Elektrodenpotentiale abhängig vom Elektrolysestrom
5 und die entsprechenden elektrochemischen Teilreaktionen
- Fig. 2 grafische Darstellung der Elektrodenpotentiale bei Anwendung eines
Anodencoatings, um den Effekt auf die Änderung der Potentialverläufe für
Sauerstoffbildung und Chlorbildung zu verdeutlichen
- Fig. 3 grafische Darstellung der pH-Abhängigkeit des Potentialverlaufs der
10 anodischen Sauerstoffbildung
- Fig. 4 Typische Spannungsverläufe der Einzelelemente und des Elektrolysestroms
beim Anfahren eines Elektrolyseurs
- Fig. 5 Diagramm zur prinzipiellen Darstellung der Flächenermittlung von Spannungen
in Abhängigkeit von der Betriebszeit t
- 15 Fig. 6 Diagramm zur prinzipiellen Darstellung der Flächenermittlung von Spannungen
in Abhängigkeit vom Elektrolysestrom I
- Fig. 7 Schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Systems zur Bestimmung
der Stromausbeute der Einzelelemente eines Elektrolyseurs nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren

[0050] Formelzeichen:

	Symbol	Bedeutung	Einheit
	ΔA_i	Teilfläche unter der Spannungskurve des Einzelements	[-]
5	ΔA_M	Teilfläche unter der Durchschnittsspannungskurve	[-]
	Δt	Zeitintervall	[s]
	ΔI	Stromänderung	[kA]
	ΔU	Spannungsänderung	[V]
	ΔU_i	Spannungsunterschied Element i zum Mittelwert	[V]
10	η_i	Individuelle Stromausbeute einer Komponente i	[%]
	A_i	Fläche unter der Spannungskurve des Einzelements	[-]
	A_M	Fläche unter der Spannungskurve des Elektrolyseurs	[-]
	c_A	Massenkonzentration der Säure	[kg/kg]
	C_i	Konzentration einer Komponente i in der Sole	[g/l]
15	C_i'	Konzentration einer Komponente i im Anolyt	[g/l]
	CE	Stromausbeute	[%]
	CE_{EL}	Durchschnittliche Stromausbeute aller Einzelemente	[%]
	CE_i	Stromausbeute des Einzelements	[%]
	d_A	Dichte der Salzsäure	[kg/l]
20	EV	spezifischer Energieverbrauch	[kWh/t]
	EV_i	spezifischer Energieverbrauch des Einzelements	[kWh/t]
	F	spezifische Faradaykonstante	[t/kAh]
	I	Elektrolysestrom	[kA]
	K1	empirischer Parameter	[-]
25	K2	empirischer Parameter	[-]
	M_P	praktisch gebildete Produktmenge	[kg]
	M_T	theoretisch mögliche Produktmenge	[kg]
	P1	Parameter	[%]
	P2	Parameter	[%kg/kAh]
30	P3	Parameter	[%]
	Q_A	Säurevolumenstrom	[l/h]
	t	Zeit	[s]
	U	Spannung	[V]
	U_i	Einzelementspannung	[V]
35	U_M	Durchschnittsspannung aller Einzelemente	[V]

	$\dot{V}$	Solevolumenstrom	$[\text{m}^3/\text{h}]$
	$\dot{V}'$	Anolytvolumenstrom	$[\text{m}^3/\text{h}]$
	x	Variable	$[-]$
	y_{Cl_2}	Chloranteil im Produktgas	$[-]$
5	y_{O_2}	Sauerstoffanteil im Produktgas	$[-]$

[0051] Bezugszeichenliste

1	System
2	Ausführungselement
3	Prozessor
4	Datenspeicher
5	Elektrolyseur
6	Bildschirm

Patentansprüche:**1. Verfahren zur Bestimmung der Stromausbeute der Einzelelemente eines Elektrolyseurs umfassend zumindest ein Zellelement eines Elektrolyseurs**

dadurch gekennzeichnet, dass

- a. ein Elektrolysestrom I auf einen Elektrolyseur bestehend aus mindestens einem Einzelelement aufgebracht wird und der Elektrolysestrom I auf einen bestimmten Stromwert I_{END} angehoben wird, wobei I_{END} zwischen 1kA und 2,7kA liegt und insbesondere zwischen 1,8kA und 2,2kA liegt,
- b. ein Zeitpunkt t_0 ermittelt wird, der willkürlich vor oder nach Einschalten des Elektrolysestroms gesetzt wird, wobei der Elektrolysestrom einen bestimmten Maximalwert I_0 nicht überschreiten darf, wobei I_0 zwischen 10A und 200A liegt,
- c. die Spannung U_i des mindestens einen Einzelelements gemessen wird und der Mittelwert aller Einzelelementspannungen U_M gebildet wird,
- d. der Zeitpunkt t_{END} bestimmt wird, nach dem alle Zellspannungen U_i der Einzelelemente i einen definierten Spannungsunterschied ΔU_{END} vom Mittelwert aller Einzelelementspannungen U_M abweichen, wobei ΔU_{END} zwischen 10mV und 200mV liegt,
- e. die Fläche A_i unter der Spannungskurve $U_i(x)$ jedes Einzelelements i über numerische Integration über die Variable x in den Grenzen zwischen $x_0 = x(t_0)$ und $x_{END} = x(t_{END})$ bestimmt wird:

$$A_i = \int_{x_0}^{x_{END}} U_i(x) dx$$

- f. die Fläche A_M unter der Spannungskurve des Durchschnitts aller Einzelelemente $U_M(x)$ über numerische Integration über die Variable x in den Grenzen $x(t_0)$ und $x(t_{END})$ bestimmt wird:

$$A_M = \int_{x_0}^{x_{END}} U_M(x) dx$$

- g. die durchschnittliche Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} bestimmt wird, und
- h. die Stromausbeute CE_i jedes Einzelelements i abhängig von der Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} über eine empirische Funktion f berechnet wird, die das Flächenverhältnis A_i / A_M beinhaltet.

2. Verfahren nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet, dass
als Variable x die Zeit t verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet, dass
als Variable x der Elektrolysestrom I verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche

dadurch gekennzeichnet, dass
zur Bestimmung der Elektrolysestromausbeute CE_{EL} eine kathodische Bilanz durchgeführt wird, wobei eine dem Elektrolyseur zugeführte Laugemenge und eine im Elektrolyseur produzierte Laugemenge in einem geschlossenen Kreislauf zwischen dem Elektrolyseur und einem Laugeauffangbehälter zirkuliert werden, die Stromlast dabei für eine bestimmte Zeitdauer konstant gehalten wird, der Füllstand des Laugeauffangbehälters konstant gehalten wird, indem die produzierte Laugemenge aus dem Kreislauf ausgeschleust wird, die Konzentration und der Volumenstrom der produzierten Laugemenge beim Ausschleusen gemessen werden, und die Stromausbeute CE_{EL} für die gegebene Zeitdauer nach der Gleichung

$$CE_{EL} = 100 \times M_P / M_T [\%]$$

über das Verhältnis von produzierter Laugemenge M_P zu von der Stromlast abhängigen, theoretisch möglichen Laugeproduktionsmenge M_T berechnet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3

dadurch gekennzeichnet, dass
zur Bestimmung der Elektrolysestromausbeute CE_{EL} eine anodische Bilanz durchgeführt wird, wobei vor und nach der Elektrolyse die in der Sole $C_{Na_2SO_4}$ und im Anolyten $C'_{Na_2SO_4}$ vorhandene Natriumsulfatkonzentration gemessen wird, das Verhältnis der Sulfatmenge in Sole und Anolyt gebildet wird und der Anolytvolumenstrom $\dot{V}'$ nach der Gleichung

$$\dot{V}' = \dot{V} \frac{C_{Na_2SO_4}}{C'_{Na_2SO_4}}$$

über Multiplikation mit dem gemessenen Solevolumenstrom $\dot{V}$ ermittelt wird, anschließend die Konzentrationen von Sauerstoff v_{O_2} und Chlorgas v_{Cl_2} im Produktgas, die Konzentrationen von Natriumhydroxid C_{NaOH} , Natriumchlorat C_{NaClO_3} , Natriumcarbonat $C_{Na_2CO_3}$ und Salzsäure C_{HCl} in der Sole, und die Konzentrationen von Natriumchlorat $C'_{Na_2SO_4}$, Hypochlorit C'_{HOCl} und Salzsäure C'_{HCl} im Anolyten bestimmt werden und die Stromausbeuten der Anolytkomponenten η_i nach folgenden Gleichungen ermittelt werden:

$$\eta_{NaClO_3} = \frac{C'_{NaClO_3} \cdot \dot{V}' - C_{NaClO_3} \cdot \dot{V}}{n \cdot I \cdot 0.662} \cdot 100\%$$

$$\eta_{HOCl} = \frac{C'_{HOCl} \cdot \dot{V}'}{n \cdot I \cdot 0.980} \cdot 100\%$$

$$\eta_{HCl} = \frac{C_{HCl} \cdot \dot{V} - C'_{HCl} \cdot \dot{V}'}{n \cdot I \cdot 1.36} \cdot 100\%$$

$$\eta_{Alkali} = \frac{C_{NaOH} \cdot \dot{V}}{n \cdot I \cdot 1.4923} \cdot 100\%$$

$$\eta_{Na_2CO_3} = \frac{C_{Na_2CO_3} \cdot \dot{V}}{n \cdot I \cdot 1.978} \cdot 100\%$$

und abschließend die Stromausbeute CE_{EL} summarisch über nachfolgende Gleichung berechnet wird:

$$CE_{EL} = 100\% - \eta_{O_2} - \eta_{NaClO_3} - \eta_{HOCl} - \eta_{HCl} + \eta_{Na_2CO_3} + \eta_{Alkali}$$

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3

dadurch gekennzeichnet, dass

zur Bestimmung der Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} eine vereinfachte anodische Bilanz nach der Formel

$$CE_{EL} = P1 - (P2 / I) \times (Q_A \times d_A \times c_A) + (0.5 - y_{O_2}) \times P3$$

durchgeführt wird, wobei I der Elektrolysestrom, Q_A der dem Zellelement zugeführte Säurevolumenstrom, d_A die Dichte der Säure, c_A die Massenkonzentration der verwendeten Säure, y_{O_2} der Sauerstoffgehalt im anodischen Produktgas, $P1$ ein empirisch bestimmter Parameter ist, der vorzugsweise zwischen 98,5% und 99,5% und insbesondere zwischen

98,9% und 99,1% liegt, P2 ein empirisch bestimmter Parameter, der vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,10 % und insbesondere zwischen 0,07 und 0,09 % liegt und P3 ein empirisch bestimmter Parameter ist, der vorzugsweise zwischen 2,0% und 3,0% und insbesondere zwischen 2,4% und 2,6% liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3

dadurch gekennzeichnet, dass

zur Bestimmung der Elektrolyseurstromausbeute CE_{EL} direkte Online-Meßverfahren eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die empirische Funktion die Form

$$CE_i = CE_{EL} \times K1 \times \left\{ \frac{A_i}{A_M} \right\}^{K2}$$

aufweist, wobei K1 ein empirischer Parameter ist, der vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,2 liegt und insbesondere zwischen 0,95 und 1,05, und K2 ein empirischer Exponent ist, der vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 liegt und insbesondere zwischen 0,3 und 0,7 liegt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

eine Berechnung des spezifischen Energieverbrauchs in kWh/t Produkt für jedes Einzelelement eines Elektrolyseurs aus der Einzelelementspannung U_i und der Stromausbeute CE_i über den Zusammenhang

$$EV_i = U_i / (F \times CE_i)$$

erfolgt, wobei F eine produktspezifische Faradaykonstante mit der Einheit [t/kAh] bezeichnet, die über den Quotienten aus molarer Faradaykonstante und Molmasse des Produkts gebildet wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Zellelemente in Gruppen kategorisiert werden, je nachdem um welchen Betrag die Stromausbeute des Einzelelements CE_i von der durchschnittlichen Stromausbeute aller

Elemente CE_{EL} abweicht.

11. Verfahren nach Anspruch 10

dadurch gekennzeichnet, dass

die Zellelemente in 4 Kategorien eingeteilt werden, die über absolute Prozentabweichungen von der durchschnittlichen prozentualen Stromausbeute aller Elemente definiert werden, wobei einer Kategorie 1 diejenigen Einzelemente zugeordnet werden, die mindestens 0.5% vorzugsweise 1% oberhalb des Stromausbeutedurchschnitts liegen, einer Kategorie 2 diejenigen Einzelemente zugeordnet werden, die bis 2% vorzugsweise bis 1% oberhalb bzw. unterhalb des Stromausbeutedurchschnitts liegen, einer Kategorie 3 diejenigen Einzelemente zugeordnet werden, die mindestens 1% vorzugsweise mindestens 2% unterhalb des Stromausbeutedurchschnitts aller Elemente liegen und einer Kategorie 4 diejenigen Einzelemente zugeordnet werden, die mindestens 3% unterhalb des Stromausbeutedurchschnitts aller Elemente oder absolut unter 90% Stromausbeute aufweisen.

12. Verfahren nach Anspruch 11

dadurch gekennzeichnet, dass

die Zuordnung der Elemente in Kategorien über visuelle Farbdarstellungen erfolgt.

13. System zur Bestimmung der Stromausbeute der Einzelemente eines Elektrolyseurs, umfassend:

- einen Prozessor in einem Computersystem,
- einen Datenspeicher, der mit dem Prozessor in Verbindung steht,
- ein Ausführungselement, das mit dem Prozessor in Verbindung steht und dafür konfiguriert ist, ein Verfahren nach Anspruch 1 durchzuführen.

14. System nach Anspruch 13

umfassend einen Bildschirm, zum Empfang und zur Anzeige der Daten die der Bestimmung der Stromausbeute der Einzelemente des Elektrolyseurs dienen.

15. Computerprogramm auf einem durch einen Computer lesbaren Medium enthaltend Instruktionen zur Bestimmung der Stromausbeute der Einzelemente nach dem Verfahren nach Anspruch 1.

Fig.1

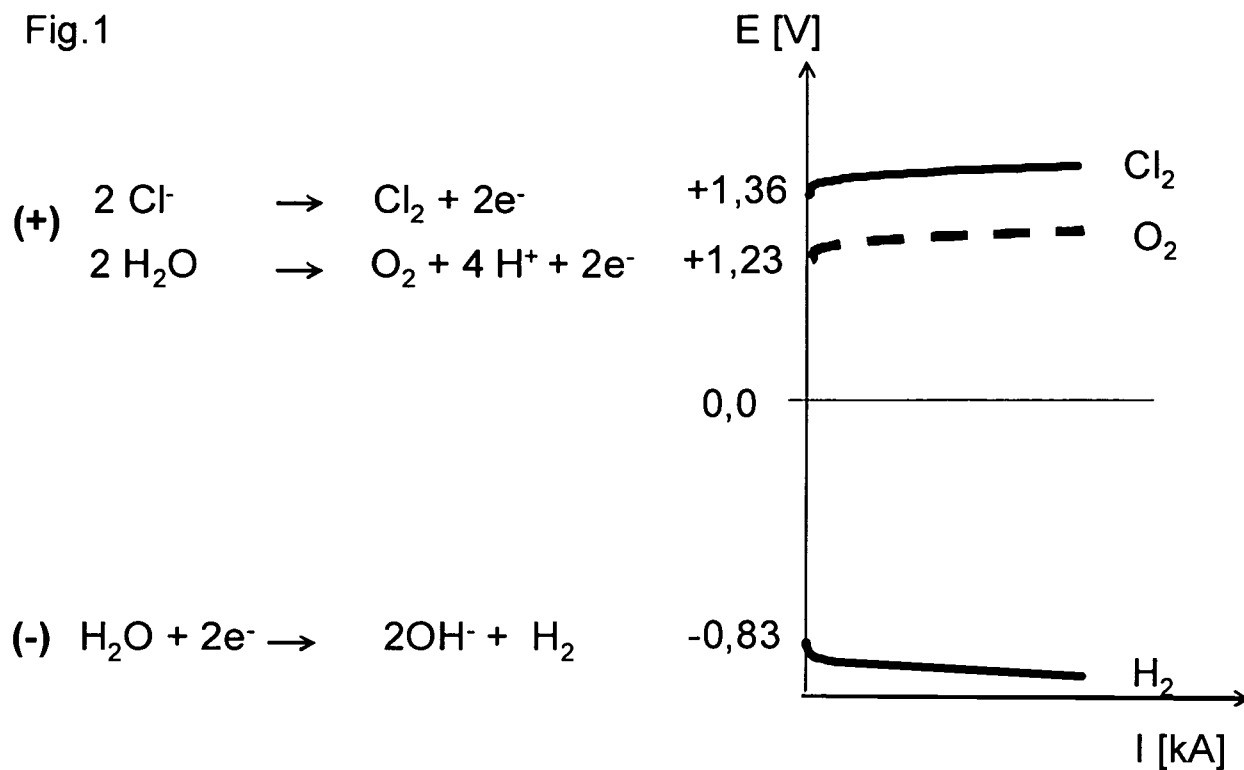


Fig.2

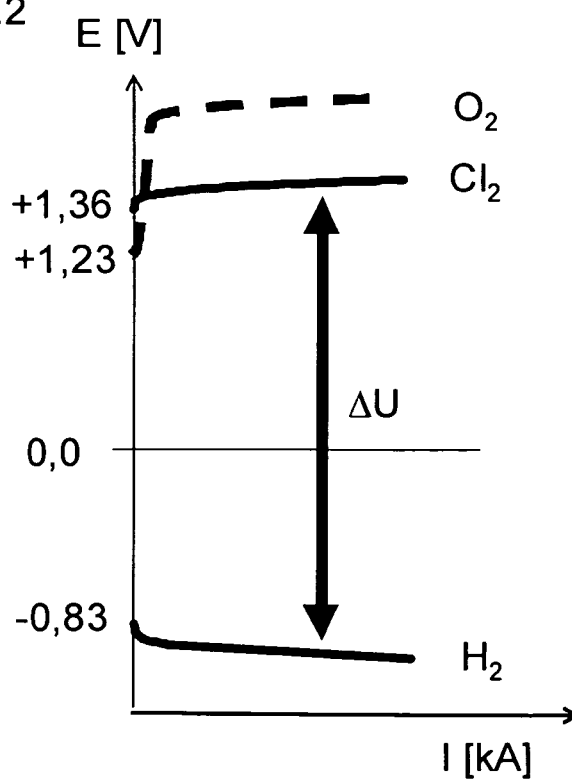


Fig.3

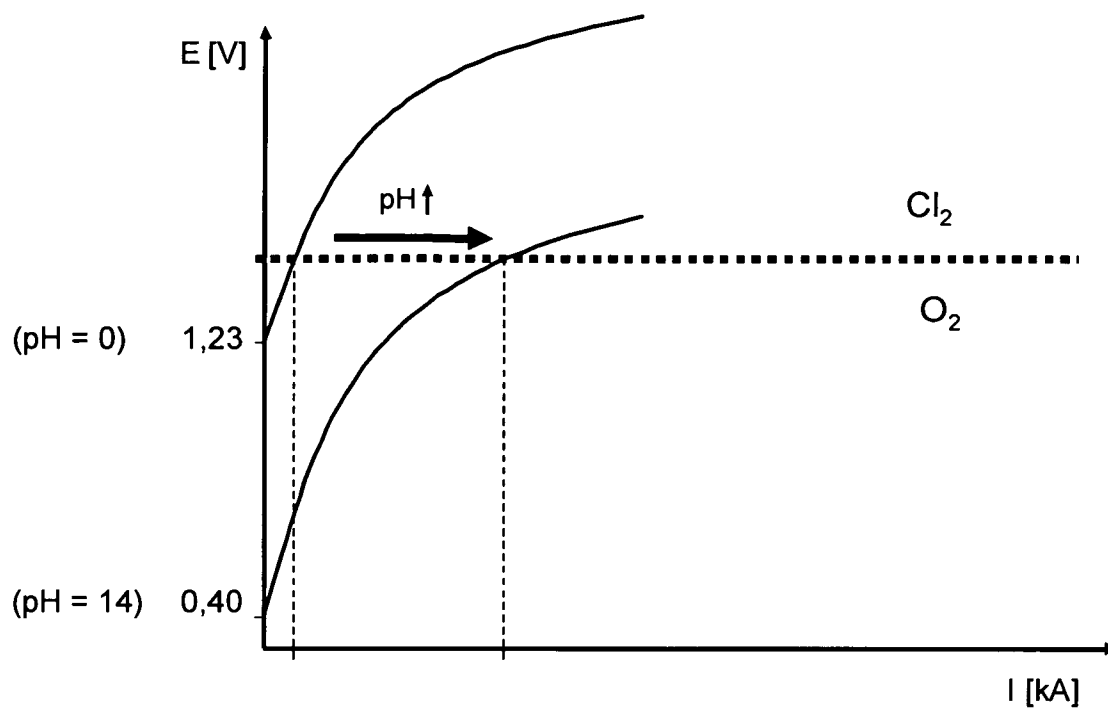


Fig.4

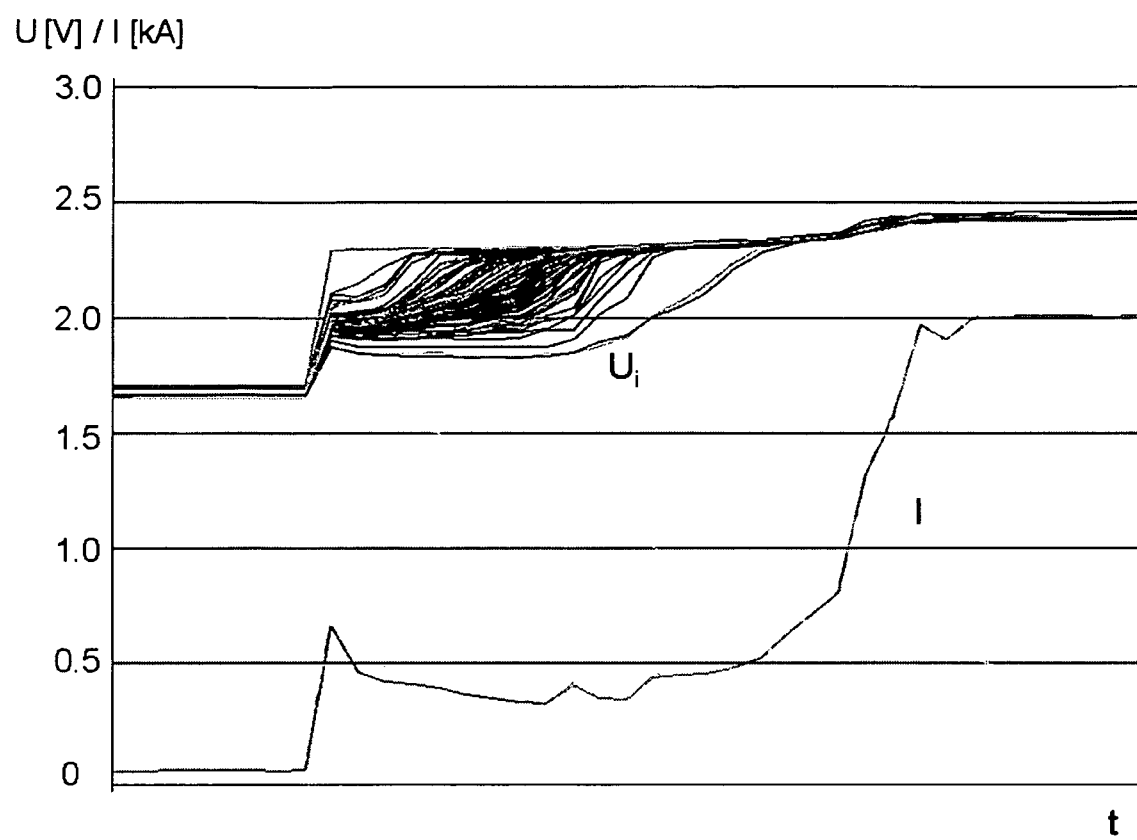


Fig.5

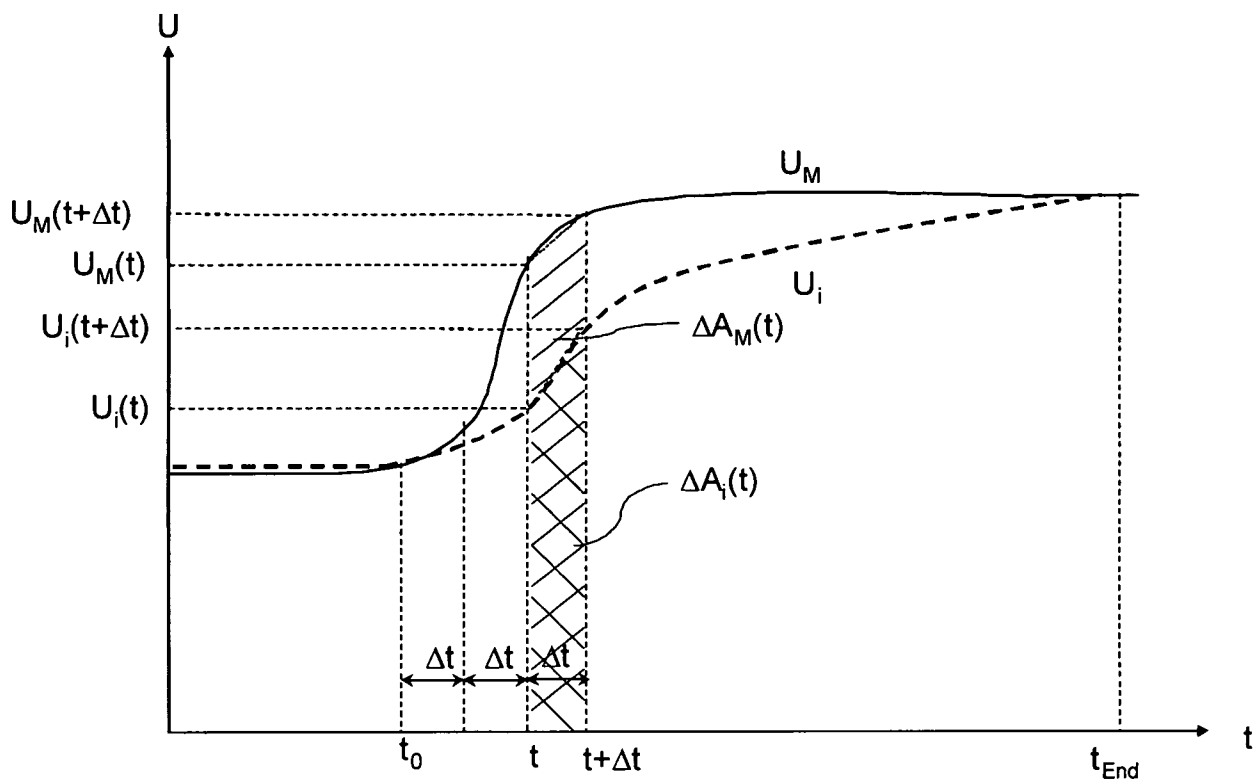


Fig.6

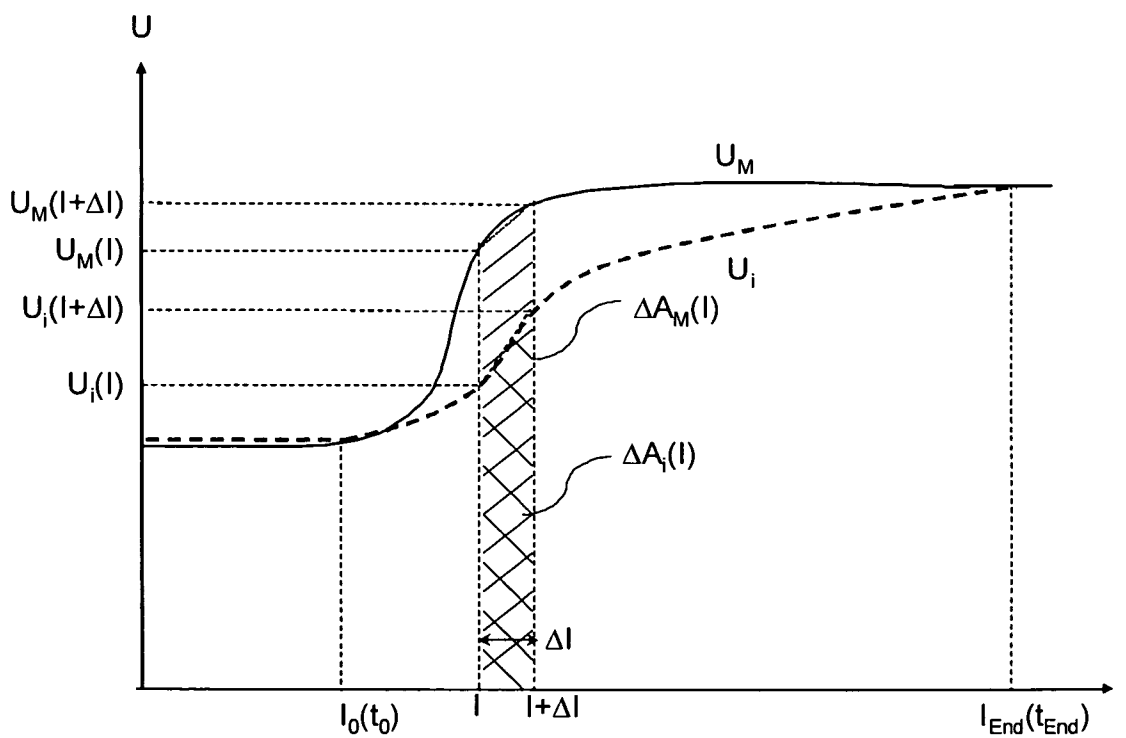


Fig. 7

