



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 13 331 T2 2005.09.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 272 690 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 13 331.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/07265**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 915 009.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/068947**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.09.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C25C 7/00**
C25C 3/02

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**BERGMAN, Robert, Oswald, Wilmington, US;
BLANK, M., Howard, Wilmington, US; DIEMER,
Bertrum, Russell, Wilmington, US; JAIN, David,
Grand Island, US; MESSING, A., Thomas,
Ransomville, US; SIMMONS, John, Walter,
Martinsburg, US**

(54) Bezeichnung: **ELEKTROLYT UND DIAFRAGMA FÜR SCHMELZFLUSSELEKTROLYSE**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle für die Elektrolyse von schmelzflüssigen Alkalichloridsalzen zur Herstellung von Alkalimetallen, wie z. B. Natrium und Lithium.

BESCHREIBUNG DER VERWANDTEN TECHNIK

[0002] Elektrolysezellen für die Elektrolyse von schmelzflüssigen Alkalichloridsalzen werden in der Industrie in großem Umfang zur Herstellung von Alkalimetallen eingesetzt, wie z. B. von Natrium und Lithium, die schwer in einen metallischen Zustand reduzierbar sind. Ein bedeutender Kostenfaktor für den Betrieb dieser Zellen sind die Elektroenergiekosten. Seit den frühen 70er Jahren sind die Elektroenergiekosten steil angestiegen. Die Entwicklung energiesparender Elektrolyseverfahren hat daher zunehmende Bedeutung gewonnen.

[0003] Die elektrolytische Rückgewinnung von metallischem Natrium wird großtechnisch über die nichtwäßrige Elektrolyse von schmelzflüssigen Chloridsalzen ausgeführt. Die nachstehende Diskussion konzentriert sich zwar auf die Natriumherstellung, aber die Merkmale bezüglich der Zellenkonstruktion und der mechanischen Funktionsweise gelten auch für die Herstellung von Lithium und anderen Alkalimetallen.

[0004] Die meisten Industrieanlagen für die Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumsalz verwenden die Downs-Zellenkonstruktion zur Ausführung des Verfahrens, die ursprünglich in US-A-1501756 offenbart wurde. Eine ausführliche Beschreibung dieser Zelle wird in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A24, VCH Verlagsgesellschaft, Deutschland, S. 284–288 (1993) gegeben. Eine typische Industriezelle dieses Typs ist in [Fig. 1](#) dargestellt.

[0005] Der typischerweise eingesetzte Elektrolyt ist ein Gemisch von Natriumchlorid mit anderen Salzen zur Absenkung der Schmelzentemperatur. Gewöhnlich wird eine Zellenbetriebstemperatur von etwa 600°C verwendet. Ullmann verzeichnet 28 Gew.-% NaCl, 25 Gew.-% CaCl₂ und 47 Gew.-% BaCl₂ als geeignetes Gemisch. US-A-2 850 442 offenbart ein Gemisch aus etwa 26 Gew.-% NaCl, 60 Gew.-% SrCl₂ und 14 Gew.-% BaCl₂. Adaev et al., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) (1973), Bd. 46, Nr. 1, S. 191–2, offenbaren die Elektrolyse von Gemischen aus 27 bis 29 Gew.-% NaCl, 64 bis 67 Gew.-% BaCl₂ und 9 bis 4 Gew.-% LiCl bei Temperaturen über 650°C. Die Literatur offenbart zahlreiche weitere ternäre Gemische. Die Wahl des Gemischs ist abhängig von Faktoren wie der Schmelzentemperatur des Gemischs, seiner elektrischen Leitfähigkeit, der gewünschten Reinheit des entstehenden Natriums und der möglichen Ablagerung von Salzen an verschiedenen Stellen in der Vorrichtung aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten bei den niedrigeren Temperaturen, die in bestimmten Teilen der Natriumzelle anzutreffen sind. Diese Faktoren beeinflussen die Funktionsfähigkeit der Zelle, die Häufigkeit notwendiger Abschaltungen der Zelle für Reparaturen, den Stromwirkungsgrad und die Produktivität der Zelle, und allgemein das, was in der Branche als "Gesundheit" der Zelle bezeichnet wird.

[0006] Eine moderne Downs-Zelle enthält typischerweise vier Graphitkohlestäbe, die als Anoden dienen. Jede Anode ist von einem konzentrischen Stahlzylinder umgeben, der als Kathode dient. Im Betrieb wird Natrium an der Innenfläche der Stahlkathoden abgeschieden, und an den Graphitanoden wird Chlorgas freigesetzt. Typischerweise wird in einer Zelle mit vier Elektrodenpaaren das Chlor in vier von den Anoden ausgehenden Schächten aufgefangen, während das Natrium in einer einzigen Kammer aufgefangen wird, die alle vier Kathoden ummantelt.

[0007] Ein hydraulisch durchlässiges Diaphragma dient zur Trennung der Kathoden- und Anodenkammern, um eine Rückvermischung und Reaktion des Natriums und des Chlors zu verhindern. Es besteht typischerweise aus Stahlgeflecht und hat eine relativ kurze Lebensdauer von etwa zwei Monaten, da es korrodiert und sich mit Trümmern zusetzt. Wenn in dem Diaphragma irgendwelche größeren Löcher entstehen, muß es ausgetauscht werden, da die Löcher zur Rückvermischung und Reaktion von Natrium und Chlor führen, die ihrerseits den Stromwirkungsgrad und den Energiewirkungsgrad vermindern. Der Austausch des Diaphragmas ist ein arbeitsintensiver und kostenaufwendiger Schritt.

[0008] Gegenwärtige Diaphragmakonstruktionen weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Ein Nachteil ist, daß die Diaphragmen typischerweise durch einen am Sammelbehälter verschraubten Stahlring starr an dem Natriumsammelbehälter befestigt sind. Die Befestigung des Diaphragmas am Sammelbehälter erfolgt durch einen arbeitsaufwendigen Vorgang in einer speziell konstruierten "Grube". Nach dem Befestigungsschritt wird das Diaphragma zur Zelle transportiert und zur Einbaustelle abgesenkt. Da die Schraubkonstruktion starr ist, und

da leichte mechanische Veränderungen von einer Zelle zur anderen auftreten, erreicht dieses Verfahren selten eine vollständige Ausrichtung zwischen dem neuen Diaphragma und den Elektroden in der Zelle über die gesamte Zellenlänge. Eine unvollständige Ausrichtung verursacht Teilkurzschlüsse zwischen Anoden und Kathoden, wodurch der Stromwirkungsgrad der Zelle vermindert wird.

[0009] Der verbesserte Stromwirkungsgrad ist ein Hauptgebiet für mögliche Energieeinsparungen. Der Wirkungsgrad eines Elektrolyseprozesses könnte zwar theoretisch über 99% liegen, aber die meisten technischen Salzschnmelzen-Natriumzellen arbeiten bei relativ niedrigen Stromwirkungsgraden. Ullmanns Encyclopedia verzeichnet beispielsweise einen typischen Stromwirkungsgrad von 80 bis 90% (S. 287).

[0010] Ein weiteres wichtiges Gebiet für Energieeinsparungen ist die Verringerung des Spannungsabfalls an der Zelle. Typischerweise ist der Spannungsabfall an dem elektrolytgefüllten Raum zwischen der Kathode und der Anode für etwa 40% der zum Betrieb einer Natriumzelle erforderlichen Elektroenergie verantwortlich. Die Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstands des schmelzflüssigen Elektrolyten würde zu bedeutenden Energieeinsparungen für den Zellenbetrieb führen. Um jedoch einen reibungslosen Betrieb aufrechtzuerhalten, darf eine neue Elektrolytzusammensetzung die Schmelzentemperatur des Gemischs oder die Neigung entsprechender Metallsalze, aus der Lösung auszufallen, nicht erhöhen und muß ein metallisches Natrium von akzeptierbarer Reinheit erzeugen. Vorzugsweise sollte eine neue Elektrolytzusammensetzung außerdem die Funktionsfähigkeit und die "Gesundheit" der Zelle verbessern.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung bietet eine Elektrolysezelle zur Erzeugung von Chlor und einem Alkalimetall aus einem schmelzflüssigen Chlorid-Elektrolyt, wobei die Zelle aufweist: mindestens eine Graphitstabanode, eine konzentrische zylinderförmige Kathode, die jede Anode umgibt, ein starres zylinderförmiges Diaphragma, das zwischen der Anode und der Kathode angeordnet ist, und eine isolierte Selbsteinstellungsvorrichtung, die mit dem Diaphragma und der Anode oder Kathode in Eingriff kommt, um das Diaphragma bei seiner Positionierung konzentrisch auszurichten (d. h. das Diaphragma ist selbstausrichtend). In einem bevorzugten Diaphragma besteht die Einstellungs Vorrichtung aus Sätzen bzw. Gruppen von isolierenden Rollen, die zweckmäßig an der Außenfläche des Diaphragmas montiert sind, um in Eingriff mit der Innenfläche der Kathode zu kommen, wenn das Diaphragma in Position gebracht wird.

[0012] In einer Ausführungsform weist das selbstausrichtende Diaphragma eine Auftriebskammer auf, die bewirkt, daß die Diaphragmaeinheit in dem Elektrolyt schwimmt. In einer anderen Ausführungsform rastet das selbstausrichtende Diaphragma durch einen auf der Oberseite des Diaphragmas montierten Verriegelungsmechanismus mechanisch ein, der mit einer oberhalb der Kathode montierten Natriumsammelbehälterkonstruktion in Eingriff kommt.

[0013] Die Erfindung bietet außerdem die folgenden Elektrolytzusammensetzungen für die Erzeugung von Chlor und Natrium:

- (a) etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl, 30 bis 50 Gew.-% BaCl₂, 15 bis 30 Gew.-% CaCl₂ und 0,2 bis 13,0 Gew.-% LiCl,
- (b) etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl, 5 bis 15 Gew.-% BaCl₂, 50 bis 70 Gew.-% SrCl₂ und 1,0 bis 13,0 Gew.-% LiCl, und
- (c) etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl, 50 bis 80 Gew.-% SrCl₂ und 0,2 bis 13,0 Gew.-% LiCl.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] Die [Fig. 1A](#) und [Fig. 1B](#) zeigen vertikale bzw. horizontale Schnitte einer typischen Downs-Zelle mit vier Elektrodensätzen.

[0015] [Fig. 2](#) zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen selbstausrichtenden Diaphragmas.

[0016] [Fig. 3](#) zeigt eine zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen selbstausrichtenden Diaphragmas.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0017] Die Erfindung betrifft mehrere wesentliche Verbesserungen der mechanischen und elektrolytischen Elemente eine Elektrolysezelle für die Erzeugung von geschmolzenem Alkalimetall und gasförmigem Chlor durch die Elektrolyse von schmelzflüssigen Chlorsalzen. Die mechanischen und elektrolytischen Verbesserun-

gen werden zwar getrennt diskutiert, aber eine oder mehrere dieser Verbesserungen können in eine einzige Konstruktion einer verbesserten Elektrolysezelle eingebaut werden. Die Beschreibung wird zwar im Hinblick auf die Elektrolyse von Natriumchlorid gegeben, aber die mechanischen Verbesserungen der verbesserten Zelle können auch für die Elektrolyse von Lithium und anderen Alkalimetallen genutzt werden.

DOWNNS-ZELLE

[0018] Die [Fig. 1A](#) bzw. [Fig. 1B](#) zeigen vertikale bzw. horizontale Schnitte einer typischen Downs-Zelle mit vier Elektrodensätzen. Die Zelle weist ein zylinderförmiges ausgemauertes Stahlgehäuse **1** auf. Zylinderförmige Graphitanoden **2** ragen durch den Boden des Stahlgehäuses nach oben. Die Kathoden **3** sind Stahlzylinder mit zwei diametral gegenüberliegenden Stahlarmen **4**, die außerhalb des Zellengehäuses hervorstehen und als elektrische Anschlüsse dienen. Zylinderförmige Stahlgeflecht-Diaphragmen **5** hängen etwa in der Mitte des ringförmigen Zwischenraums zwischen den Anoden und Kathoden herab. Ein Kollektoring **6** mit kreisförmigem Querschnitt fängt geschmolzenes Metall auf, das in dem schmelzflüssigen Elektrolyt **7** von den Kathoden aufsteigt. Ein Auslaßrohr **8** transportiert das in dem Kollektoring aufgefangene Metall aus der Zelle nach außen. Eine Gashaube **9** transportiert durch die Elektrolyse gebildete gasförmige Anodenprodukte. Die Elemente **5**, **6**, **8** und **9** werden in der Zelle durch nicht dargestellte Einrichtungen unterstützt, typischerweise durch starre Einrichtungen, wie z. B. herkömmliche Bolzen, Befestigungsmittel, oder durch Schweißen.

[0019] Gegenwärtig wird ein Stahlgeflecht als Diaphragma verwendet, um die Kathoden- und Anodenkammern voneinander zu trennen. Das Diaphragma verhindert die Rückvermischung und Reaktion des kathodisch erzeugten Alkalimetalls und des anodisch erzeugten Chlors. Die relativ kurze Lebensdauer des Diaphragmas, in Kombination mit der arbeitsintensiven Methode zum Austausch und zur Ausrichtung des Diaphragmas, ist ein Hauptkostenfaktor beim Betrieb der Downs-Zelle. Außerdem weisen derartige Diaphragmen eine begrenzte Wirksamkeit auf, die teilweise auf Ausrichtungsmängel zurückzuführen ist, wobei Zellengruppen typischerweise nur Gesamtstromwirkungsgrade im Bereich von 80% bis 90% erreichen.

SELBSTAUSRICHTENDES DIAPHRAGMA

[0020] Die Diaphragmakonstruktionen gemäß der vorliegenden Erfindung überwinden diese Beschränkungen des Standes der Technik durch Bereitstellung eines selbstausrichtenden Diaphragmas. Mit "selbstausrichtend" ist gemeint, daß sich das Diaphragma beim Einsetzen selbst konzentrisch zu und auf einen vorgegebenen Abstand von der Kathode und der Anode ausrichtet.

[0021] [Fig. 2](#) zeigt eine Ausführungsform des selbstausrichtenden Diaphragmas, das durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt wird. Das Diaphragma **10** besteht aus herkömmlichen Sieb- oder Schlitzmaterialien, wie nach dem Stand der Technik offenbart, hat aber die folgenden Merkmale, die es selbstausrichtend machen. Statt einer starren Schraubverbindung zwischen dem Diaphragma und dem Natriumsammelbehälter **11** schwimmt das Diaphragma in dem Elektrolyt und stützt sich gegen den Boden des Natriumsammelbehälters, von dem es elektrisch durch eine Anzahl von mechanisch robusten elektrischen Isolierstützen **12** getrennt ist, wie z. B. einer modifizierten Zündkerze, die in Abständen rund um das obere Ende des Diaphragmas befestigt sind. Diese Isolierstützen sind so befestigt, daß ihre Böden auf der Kathode **14** aufliegen, wenn sich das schwimmende Diaphragma in seiner untersten Stellung befindet. Außerdem ist am Kopfende des Diaphragmas eine Auftriebskammer **13** angebracht, eine hauben- bzw. hutähnliche Vorrichtung, die im Oberteil kleine Entlüftungslöcher enthält. Das Volumen der Auftriebskammer ist so bemessen, daß sich das Diaphragma im normalen Betrieb gegen den Natriumsammelbehälter stützt und durch das aufwärts fließende Chlorgas, das in der Kammer aufgefangen wird, Auftrieb erhält. Wenn die Stromversorgung der Zelle vermindert oder völlig abgeschaltet wird, entweicht Chlor langsam durch die Entlüftungslöcher und bewirkt, daß das schwimmende Diaphragma sich nach unten bewegt oder bis zu dem Punkt absinkt, wo die Isolierstützen auf der Oberseite der Kathode aufliegen. Dieses bewegliche Diaphragma weist mindestens zwei Gruppen von isolierenden Rollendistanzhaltern **15** auf, eine Gruppe in Bodennähe des Diaphragmas, und eine Gruppe weiter oben am Diaphragma, um das Selbstausrichtungsmerkmal bereitzustellen. Dargestellt ist nur die obere Gruppe. Der Zwischenraum zwischen den Rollendistanzhaltern und der Kathode ist ausreichend, um eine freie Auf- und Abwärtsbewegung der Diaphragma-Baugruppe zu ermöglichen, aber nicht so groß, daß ein Ausrichtungsfehler zugelassen wird, der den Stromweg unnötig verlängern würde, wodurch sich die für den Betrieb erforderliche Zellenspannung erhöhen würde.

[0022] Im Betrieb füllt sich die Auftriebskammer mit Chlorgas, das an der Anode entwickelt wird, wobei die übrige Chlormenge umgeleitet wird und an der Auftriebskammer vorbei zum Auffangsystem fließt. Das Chlor in der Auftriebskammer läßt die gesamte Diaphragma-Baugruppe nach oben schwimmen, bis der obere Teil

der Isolierstützen an dem Natriumsammelbehälter anliegt. Auf diese Weise wird die Notwendigkeit einer verschraubten oder starren Verbindung zum Sammelbehälter vermieden, und die kostenaufwendige Arbeit in der "Grube" entfällt, die für Reparatur und Austausch bei der herkömmlichen Konstruktion erforderlich ist.

[0023] Wenn der Zellenstrom abgeschaltet wird, kommt die Chlorentwicklung an der Anode zum Stillstand, und das Chlor in der Auftriebskammer entweicht langsam durch die kleinen Entlüftungslöcher. Die Kammer füllt sich allmählich mit geschmolzenem Elektrolyt und verliert ihren Auftrieb, wodurch die Diaphragma-Baugruppe absinkt, bis die Isolierstützen auf der Oberseite der Kathode aufliegen. Diese Auf- und Abwärtsbewegung kann absichtlich herbeigeführt werden, indem der Zellenstrom ein- und ausgeschaltet wird. Die Auf- und Abwärtsbewegung ist sehr nützlich beim Zerkleinern und Abscheren von Calciumdendriten, die sich häufig während des Betriebs der Zelle bilden und zu Teilkurzschlüssen, Lichtbogenbildung und Verlust des Stromwirkungsgrades führen. Die isolierenden Rollendistanzhaltergruppen halten das Diaphragma zentriert und verhindern während dieses Betriebs Kurzschlüsse zwischen dem Diaphragma und den Elektroden. Es können andere Einrichtungen als isolierte Rollen zur Selbstausrichtung des Diaphragmas eingesetzt werden, und die Einrichtungen können am Diaphragma, an der Kathode, der Anode oder einem anderen Bauelement der Zelle montiert werden.

[0024] [Fig. 3](#) zeigt eine zweite Ausführungsform des selbstausrichtenden Diaphragmas gemäß der vorliegenden Erfindung. Wie in der ersten Ausführungsform besteht das Diaphragma **20** aus herkömmlichen Sieb- oder Schlitzmaterialien. Das Diaphragma weist ein starr an seinem oberen Abschnitt befestigtes Metallstück **21** auf, das eine Anzahl von L-förmigen Schlitten enthält, von denen der Schlitz **22** in Seitenansicht dargestellt ist. In jeden Schlitz wird ein Stab eingefügt, wovon der Stab **23** in Draufsicht dargestellt ist. Diese Stäbe sind starr am Natriumsammelbehälter, aber nicht am Diaphragma befestigt. Die Schlitz- und Stäbe sind so angeordnet, daß die Diaphragma-Baugruppe von unterhalb des Natriumsammelbehälters eingesetzt werden kann, wobei der vertikale Abschnitt jedes Schlittens in Flucht mit dem jeweils passenden Stab ist, dann nach oben bewegt und bis zum Anschlag des Schlittens gedreht wird (wie beim Aufschrauben eines Deckels auf ein Glasgefäß). Durch eine kleine Erweiterung des Schlittens nach oben an seinem Ende rastet das Diaphragma innerhalb der Kathode **24** ein. Der Zwischenraum zwischen den erweiterten Schlitzverriegelungen und den Stäben ist für eine leichte freie Seitwärtsbewegung des Diaphragmas ausreichend. Damit dieses leicht bewegliche Diaphragma selbstausrichtend ist, weist es mindestens zwei Gruppen von isolierenden Rollendistanzhaltern **25** auf, eine in Bodennähe des Diaphragmas und eine Gruppe weiter oben am Diaphragma, um das Selbstausrichtungsmerkmal dieser Konstruktion bereitzustellen. In dieser Zeichnung ist nur die obere Gruppe dargestellt. Der Zwischenraum zwischen den Rollendistanzhaltern und der Kathodenwand ist ausreichend, um die Drehung des Diaphragmas in Position zu ermöglichen, aber nicht so groß, daß ein Ausrichtungsfehler zugelassen wird, der den Stromweg unnötig verlängern würde, wodurch sich die für den Betrieb erforderliche Zellenspannung erhöhen würde. Zur Selbstausrichtung des Diaphragmas können andere Einrichtungen als isolierte Rollen verwendet werden, und die Einrichtungen können am Diaphragma, an der Kathode, der Anode oder einem anderen Bauelement der Zelle montiert werden.

[0025] Ebenso wie bei der oben beschriebenen Ausführungsform des Diaphragmas besteht keine Notwendigkeit einer verschraubten oder starren Verbindung zwischen dem Diaphragma und dem Natriumsammelbehälter, wodurch die kostenaufwendige Arbeit in der "Grube" entfällt, die für Reparatur und Austausch bei der herkömmlichen Konstruktion erforderlich ist.

[0026] Die Isolierstützen und die isolierenden Rollendistanzhalter für die obigen Diaphragmen können aus beliebigen Isoliermaterialien bestehen, die ausreichende Festigkeits- und mechanische Eigenschaften bei Schmelzentemperaturen aufweisen und in dem geschmolzenen Elektrolyt unlöslich sind, wie z. B. Siliciumnitrid (Si_3N_4), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und andere, dem Fachmann bekannte Materialien. Die Rollenachsen können aus irgendeinem starren Material bestehen, das sich für die Schmelzenumgebung eignet, vorzugsweise einem Material wie etwa Stahl.

[0027] Die Erfindung ist zwar in bezug auf eine bevorzugte Ausführungsform ausführlich beschrieben worden, in der isolierte Rollen als Ausrichtungsmittel verwendet werden; man wird aber erkennen, daß gleichwertige Mittel so ausgewählt werden können, daß das Diaphragma konzentrisch zur Anode und zur Kathode auf Abstand gehalten wird. Zum Beispiel könnten an der Innenfläche der Kathode starre Abstandshalter montiert werden. Ebenso können andere Einrichtungen als die in [Fig. 2](#) dargestellte Auftriebskammer verwendet werden, um zu bewirken, daß die Membran in dem Elektrolyt schwimmt, und es könnten andere Einrichtungen als die in [Fig. 3](#) dargestellten Verriegelungsschlitz- und Stifte verwendet werden, um die Membran zu verriegeln.

ELEKTROLYTZUSAMMENSETZUNG

[0028] Die in einer Natriumzelle verwendete Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflusst die Funktionsfähigkeit der Zelle auf verschiedene Arten. Wichtig ist nicht nur die Schmelzentemperatur der Gesamtzusammensetzung, sondern auch die Änderung der Schmelzentemperatur bei einer Änderung des Verhältnisses der Bestandteile. Wegen einer schlechten Zirkulation in der Zelle variieren sowohl die Zusammensetzung des Elektrolyten als auch die Temperatur in verschiedenen Teilen der Zelle. Typischerweise ist der Boden der Zelle kühler als der Rest, wodurch Probleme entstehen, die auf die Abscheidung von Elektrolytbestandteilen und Verunreinigungen zurückzuführen sind. Diese Abscheidungen führen zu einer Verschlechterung der Produktivität und des Stromwirkungsgrades der Zelle und erfordern eine Abschaltung der Zelle zur Reparatur und/oder zum Austausch des Diaphragmas. Es können andere Probleme auftreten, die eine Erscheinung verursachen, die in der Branche als "Rauchen" bezeichnet wird. Der reibungslose Betrieb einer Zelle bei Aufrechterhaltung einer guten Produktivität wird als "Gesundheit" der Zelle bezeichnet. Dementsprechend werden Zellen mit schlechter Funktionsfähigkeit als "kranke" Zellen bezeichnet. Für die Gesundheit einer Zelle ist wichtig, daß der Elektrolyt ein breites Verhältnis von Zusammensetzungen aufweist, die über einen breiten Temperaturbereich völlig schmelzflüssig bleiben. Die Fähigkeit einer Substanz, die freie Bewegung der schmelzflüssigen Elektrolytsalze über einen Temperaturbereich zu fördern, wird hierin als "Verflüssigungsfähigkeit" bezeichnet.

[0029] Ein weiteres wichtiges Merkmal des Elektrolyten ist seine Leitfähigkeit. Der Spannungsabfall an dem elektrolytgefüllten Raum zwischen Kathode und Anode für eine typische $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-BaCl}_2$ -Elektrolytzusammensetzung beträgt nahezu 3 V und macht etwa 40% der für den Betrieb einer Natriumzelle erforderlichen Elektroenergie aus. Andere typische Elektrolyte weisen ähnliche Spannungsabfälle auf. Jede Verminderung des spezifischen elektrischen Widerstands des schmelzflüssigen Elektrolyten würde zu bedeutenden Energieeinsparungen für den Zellenbetrieb führen. Bekannt ist, daß Lithiumchlorid (LiCl) einen wesentlich niedrigeren spezifischen elektrischen Widerstand aufweist als die Bestandteile in den obigen typischen Gemischen. Frühere Versuche, Lithiumchlorid als einen Elektrolytbestandteil einzusetzen, waren jedoch wegen des hohen Lithiumgehalts des erzeugten Natriums oder verschiedener anderer Betriebsprobleme nicht akzeptierbar. Diese Versuche beinhalteten nicht die spezielle Kombination von Bestandteilen gemäß der vorliegenden Erfindung, in der kleine Anteile von Lithiumchlorid als zusätzlicher Bestandteil bestehenden, technisch brauchbaren binären und ternären Elektrolytgemischen zugesetzt werden und diese in ternäre bzw. quaternäre Gemische umwandeln.

[0030] Gemäß der Erfindung ist festgestellt worden, daß die Gegenwart von weniger als 1%, und so wenig wie 0,2%, LiCl in den ternären und quaternären Elektrolytgemischen vorteilhaft ist. Verbessert wird nicht nur der Stromwirkungsgrad, sondern auch die allgemeine Gesundheit der Zelle. Die Zelle arbeitet reibungsloser, mit weniger Rauchen und weniger unerwünschtem Einfrieren bzw. Festwerden des Elektrolyten. Außerdem kann die Gegenwart sogar von kleinen Mengen Lithiumchlorid zu einer um 30% bis 100% längeren Nutzdauersdauer des Diaphragmas führen und die Stillstandszeit der Zelle für den kostenaufwendigen Austausch des Diaphragmas verkürzen.

[0031] Zur Wirkung der Zugabe von LiCl auf die Schmelzentemperatur eines typischen Elektrolyten auf Calciumchloridbasis (26 Gew.-% NaCl , 48 Gew.-% BaCl_2 , 26 Gew.-% CaCl_2) wurde eine Versuchsreihe durchgeführt. Die Auswirkung kleiner Zusätze von LiCl auf die Schmelze wurde untersucht. Durch die Zugabe von LiCl wird dieses ternäre System in ein quaternäres System überführt, für das keine publizierten Daten verfügbar sind. Diese Zusammensetzungen wurden Thermoanalyse-Tests (DSC/Differentialscanningkalorimetrie) ausgesetzt, um ihre Schmelzentemperaturen zu bestimmen, womit wir die Temperatur meinen, bei der das gesamte Material geschmolzen ist. Die Ergebnisse waren die folgenden.

Tabelle 1

Zusätze	Berechnete Zusammensetzung, Gew.-%				Schmelzen- temperatur, °C
	NaCl	BaCl ₂	CaCl ₂	LiCl	
Kontrolle (kein LiCl)	26,0	48,0	26,0	0,0	575, 579
1% LiCl-Zusatz	25,7	47,5	25,7	1,0	566, 568
2% LiCl-Zusatz	25,5	47,1	25,5	2,0	563, 564
5% LiCl-Zusatz	24,7	45,7	24,7	4,8	553, 554
10% LiCl-Zusatz	23,6	43,6	23,6	9,1	514, 499
20% LiCl-Zusatz	21,7	40,0	21,7	16,7	480, 482
40% LiCl-Zusatz	18,6	34,2	18,6	28,6	520

[0032] Die für dieses System erhaltenen Versuchsergebnisse zeigten, daß LiCl-Zusätze, selbst in ziemlich kleinen Mengen, die Schmelzentemperatur von Elektrolytzusammensetzungen erheblich erniedrigen und dadurch die Funktionsfähigkeit von Natriumzellen verbessern.

[0033] Die stärkste Auswirkung auf die Erniedrigung der Schmelzentemperatur tritt bei 0,2% bis 10% LiCl-Zusatz auf. Der Temperaturanstieg zwischen 20% und 40% LiCl läßt auf die Gegenwart einer eutektischen Mischung innerhalb dieses Zusammensetzungsbereichs für dieses quaternäre Gemisch schließen. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird ein Bereich von 0,2 bis 15 Gew.-% LiCl-Zusatz bevorzugt, der einer Zusammensetzung von etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl, 30 bis 50 Gew.-% BaCl₂, 15 bis 30 Gew.-% CaCl₂ und 0,2 bis 13 Gew.-% LiCl entspricht.

[0034] Eine ähnliche Versuchsreihe befaßte sich mit der Auswirkung relativ kleiner LiCl-Zusätze auf die Schmelzentemperatur eines ternären Elektrolyten auf Strontiumchlorid-Basis für die Natriumherstellung (26 Gew.-% NaCl, 12 Gew.-% BaCl₂, 62 Gew.-% SrCl₂). Durch die Zugabe von LiCl wird dieses ternäre System in ein quaternäres System umgewandelt, für das keine publizierten Daten verfügbar sind. Es wurden Elektrolytzusammensetzungen hergestellt, die 5 Gew.-% und 10 Gew.-% LiCl enthielten, die der obigen Schmelze auf Strontiumbasis zugesetzt wurden. Diese Zusammensetzungen wurden ebenso wie oben Thermoanalyse-Tests ausgesetzt, um ihre Schmelzentemperaturen zu bestimmen. Die Ergebnisse waren die folgenden.

Tabelle 2

Zusätze	Berechnete Zusammensetzung, Gew.-%				Schmelzen- temperatur, °C
	NaCl	BaCl ₂	SrCl ₂	LiCl	
Kontrolle (kein LiCl)	26,0	12,0	62,0	0,0	545
5% LiCl-Zusatz	24,7	11,4	59,0	4,8	515
10% LiCl-Zusatz	23,6	10,9	56,4	9,1	462

[0035] Aus den obigen Daten ist ersichtlich, daß auch kleine Zusätze von LiCl die Schmelzentemperatur der Strontiumschmelze wesentlich herabsetzen und dadurch die Funktionsfähigkeit einer derartigen Schmelze wesentlich erweitern, indem sie das Einfrieren bzw. Festwerden und ähnliche Probleme verhindern. Ein Bereich von 0,2 bis 15 Gew.-% Zusatz von LiCl wird aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt und entspricht einer Zusammensetzung von etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl; 5 bis 15 Gew.-% BaCl₂; 50 bis 70 Gew.-% SrCl₂ und 0,2 bis 13,0 Gew.-% LiCl.

[0036] Ähnliche Experimente wurden an dem binären System aus NaCl und SrCl₂ ausgeführt. Publierte Daten zeigen eine eutektische Zusammensetzung von 30 Gew.-% NaCl und 70 Gew.-% SrCl₂ mit einer eutektischen Schmelzentemperatur von etwa 570°C. Die Schmelzentemperatur steigt mit kleinen Änderungen in der Zusammensetzung steil an und ermöglicht einen etwa 15% breiten Zusammensetzungsbereich, bevor die Schmelzentemperatur eine typische Zellenbetriebstemperatur von 600°C überschreiten würde. Durch Zugabe von 11 Gew.-% LiCl zu der obigen eutektischen Zusammensetzung erhielt man die folgenden Ergebnisse.

Tabelle 3

Zusätze	Berechnete Zusammensetzung, Gew.-%			Schmelzen- temperatur, °C
	NaCl	SrCl ₂	LiCl	
Kontrolle (kein LiCl)	30,0	70,0	0,0	570
11% LiCl-Zusatz	27,0	63,1	9,9	479

[0037] Die obigen Ergebnisse zeigen, daß auch kleine Zusätze von LiCl eine starke Verflüssigungswirkung auf das binäre NaCl/SrCl₂-System haben. Das heißt, kleine Zusätze von LiCl ergeben einen viel breiteren Schmelzentemperaturbereich und verbessern dadurch die Funktionsfähigkeit bei der typischen Betriebstemperatur der Natriumzellen von 600°C. Ein Bereich von 0,2 bis 15 Gew.-% Zugabe von LiCl wird aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt und entspricht einer Zusammensetzung von etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl; 50 bis 80 Gew.-% SrCl₂ und 0,2 bis 13,0 Gew.-% LiCl.

[0038] Um festzustellen, ob relativ kleine Lithiumchlorid-Anteile ein Natriumzellen-Produkt mit akzeptierbarer Reinheit ergeben, wurden Laborversuche entworfen und ausgeführt, um den Lithiumaufnahmegrad durch metallisches Natrium zu bestimmen, das sich bei 600°C unter Nichtgleichgewichtsbedingungen (das heißt ohne Rühren) im Kontakt mit einem lithiumchloridhaltigem Elektrolyt befindet. Die gewählten Bedingungen approximierten verschiedene simulierte Bedingungen in der Elektrolysezelle und erfaßten einen breiten Bereich von Exponierungszeiten, der von den wenigen Sekunden, die für das Aufsteigen von Natriumtröpfchen durch die Elektrolytschmelze erforderlich sind, bis zu den mehreren Stunden reicht, in denen eine dicke Schicht aus metallischem Natrium innerhalb des Sammelbehälters sich in ruhigem Kontakt mit geschmolzenem Elektrolyt befindet und auf diesem schwimmt. Der Elektrolyt in diesen Experimenten enthielt (als Gewichtsanteile) 4,8% LiCl; 24,7% NaCl; 24,7% CaCl₂ und 45,7 BaCl₂. Ergebnisse dieser Voruntersuchung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Lithiumaufnahme durch metallisches Natrium

Exponierungszeit	Lithiumgehalt von metallischem Natrium
1 Minute	0,2 ppm
10 Minuten	3,5 ppm
20 Minuten	1,6 ppm
240 Minuten (4 Stunden)	0,6 ppm

[0039] Diese Tests zeigen, daß in diesen Daten zwar eine beträchtliche Streuung auftritt, die absolute Lithiumaufnahme durch metallisches Natrium unter diesen Bedingungen aber minimal ist.

[0040] Wichtig ist außerdem, zu wissen, ob sich Li zusammen mit Na an der Elektrode abscheidet. Eine solche gemeinsame Abscheidung wäre äußerst unerwünscht und würde den Nutzen von Li-haltigen Elektrolyten zunichte machen. Um die thermodynamische Antriebskraft für eine gemeinsame Abscheidung von Li zusammen mit Na für kleine LiCl-Zusätze abzuschätzen, wurden die EMK-Abstände bei 600°C zwischen Na und Li für die obigen Elektrolytzusammensetzungen auf Strontiumbasis und Calciumbasis berechnet. Je größer der EMK-Abstand (EMK = Elektromotorische Kraft) zwischen dem Na und dem weniger edlen Li, desto schwächer ist die Neigung des Li zur gemeinsamen Abscheidung.

[0041] Für einen Zusatz von 5% LiCl zu dem Elektrolyt auf Calciumbasis nimmt der EMK-Abstand von etwa 0,1 V, bezogen auf die normalen EMK zwischen Na und Li bei 600°C, auf etwa 0,2 V zu. Dies ist ein starker Anstieg des EMK-Abstands und bedeutet, daß bei niedrigen LiCl-Konzentrationen die Antriebskraft für Na-Abscheidung ohne Li-Abscheidung ein günstiges Ergebnis ist. Ähnliche Ergebnisse erhielt man für die Schmelze auf Strontiumbasis.

[0042] Unter Verwendung von Literaturdaten über die elektrische Leitfähigkeit für LiCl, NaCl, BaCl₂, und CaCl₂ wird eingeschätzt, daß die Änderung der Zellenspannung für eine 10% LiCl enthaltende Schmelze, bezogen auf den obigen typischen Elektrolyt auf Calciumchlorid-Basis, eine Verringerung um etwa 0,5 V bis 0,8

V wäre, was Energieeinsparungen von etwa 7% bis 11% entspricht.

[0043] Werkprüfungen bestätigten die obige Vorinformation. Sogar LiCl-Zusatzanteile von nur 0,2 bis 5 Gew.-% führten zu bemerkenswerten Erhöhungen des Stromwirkungsgrades. Bei dem Elektrolyt auf Calciumchloridbasis ergab ein LiCl-Zusatz von 0,2 bis 3 Gew.-% einen um etwa 2% höheren Stromwirkungsgrad. Außerdem wurden eine gleichmäßigere Temperaturverteilung in der gesamten Zelle, eine Änderung um 10°C vom oberen bis zum unteren Ende der Zelle gegenüber einer Änderung um 30°C ohne LiCl-Zusatz, und daher ein störungsfreier Betrieb der Zelle, d. h. weniger Störungen, "Krankheit" oder "Rauchen" der Zelle und weniger unerwünschtes Einfrieren in der Nähe des Zellenbodens und an anderen Stellen festgestellt. Im Lauf der Zeit wird dies zu höheren mittleren Energiewirkungsgraden und weniger Wartungs- und Bedienungsaufwand führen. Das heißt, die Zugabe von LiCl zu typischen Natrium-Elektrolytzusammensetzungen ergibt überraschenderweise eine bessere Funktionsfähigkeit der Zelle.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle zur Erzeugung von Chlor und einem Alkalimetall aus einem geschmolzenen Chlorid-Elektrolyten, wobei die Zelle aufweist: mindestens eine Graphitstabanode (2), eine konzentrische zylinderförmige Kathode (3; 14, 24), die jede Anode (2) umgibt, ein starres zylinderförmiges Diaphragma (10, 20), das zwischen der Anode (2) und der Kathode (3; 14, 24) angeordnet ist, und eine Selbsteinstellungsvorrichtung (15), die das Diaphragma (10, 20) konzentrisch zu und in einem vorgegebenen Abstand von der Anode (2) und der Kathode (3; 14, 24) ausrichtet, wobei die Selbsteinstellungsvorrichtung eine Schwimmvorrichtung oder eine Vorrichtung zur leichten freien Seitwärtsbewegung des Diaphragmas ist.

2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, wobei die Einstellungsvorrichtung aus isolierten Rollen (15, 25) besteht.

3. Elektrolysezelle nach Anspruch 2, wobei die isolierten Rollen (15, 25) an der Außenfläche des Diaphragmas (10, 20) montiert und mit der Innenfläche der Kathode (14, 24) im Eingriff sind.

4. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Selbsteinstellungsvorrichtung die Schwimmvorrichtung ist.

5. Elektrolysezelle nach Anspruch 4, wobei die Schwimmvorrichtung eine Auftriebskammer (13) ist.

6. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Selbsteinstellungsvorrichtung die Vorrichtung zur leichten freien Seitwärtsbewegung des Diaphragmas (20) ist.

7. Elektrolysezelle nach Anspruch 10, wobei die Selbsteinstellungsvorrichtung ferner mindestens zwei Sätze von isolierenden Rollendistanzhaltern (15, 25) aufweist, von denen sich ein Satz in Bodennähe des Diaphragmas (10, 20) befindet.

8. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei am oberen Ende des Diaphragmas (10) eine Auftriebskammer (13) vorhanden ist, wobei die Auftriebskammer (13) bewirkt, daß die Diaphragmaeinheit im Zellenelektrolyten schwimmt, während die Zelle in Betrieb ist.

9. Elektrolysezelle nach Anspruch 4; wobei am oberen Ende der Auftriebskammer (13) isolierende Trennelemente vorhanden sind, um die Auftriebskammer (13) elektrisch von einem Natriumauffangbehälter (6) zu trennen, der oberhalb der Auftriebskammer (13) angeordnet ist.

10. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei am oberen Abschnitt des Diaphragmas (20) ein Metallstück (21) befestigt ist, wobei das Metallstück (21) mehrere Schlitze (22) aufweist und wobei die Elektrolysezelle einen oberhalb des Diaphragmas (20) montierten Natriumauffangbehälter (6) mit mehreren davon hervorstehenden Stäben (23) aufweist, die in die Schlitze (22) passen, um das Diaphragma (20) konzentrisch zur Zellenanode und -kathode anzuordnen, wenn das Diaphragma (20) gedreht wird, um die Stäbe (23) in den Schlitzen (22) zu arretieren.

11. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer Elektrolytzusammensetzung für die Erzeugung von Chlor und Natrium aus geschmolzenen Chlorid-Elektrolyten, die im wesentlichen aus etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl; 30 bis 50 Gew.-% BaCl₂; 15 bis 30 Gew.-% CaCl₂ und 0,2 bis 13 Gew.-% LiCl bestehen.

12. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer Elektrolytzusammensetzung für die Erzeugung von Chlor und Natrium aus geschmolzenen Chlorid-Elektrolyten, die im wesentlichen aus etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl; 5 bis 15 Gew.-% BaCl₂; 50 bis 70 Gew.-% SrCl₂ und 0,2 bis 13,0 Gew.-% LiCl bestehen.

13. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer Elektrolytzusammensetzung für die Erzeugung von Chlor und Natrium aus geschmolzenen Chlorid-Elektrolyten, die im wesentlichen aus etwa 20 bis 40 Gew.-% NaCl; 50 bis 80 Gew.-% SrCl₂ und 0,2 bis 13 Gew.-% LiCl bestehen.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

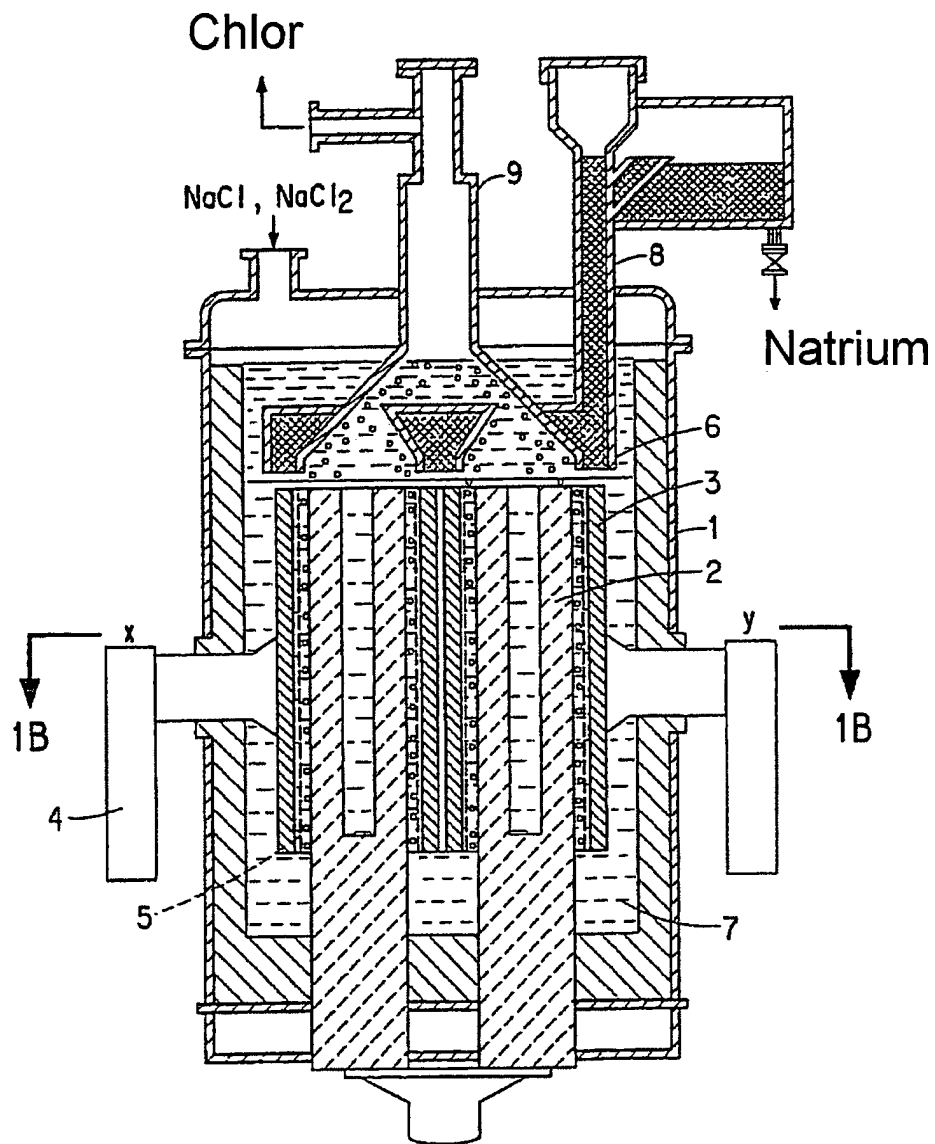


FIG. 1A

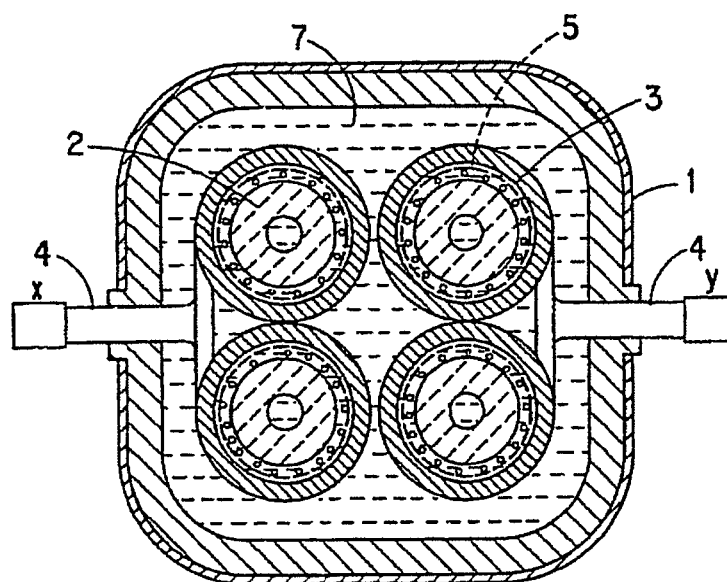


FIG. 1B

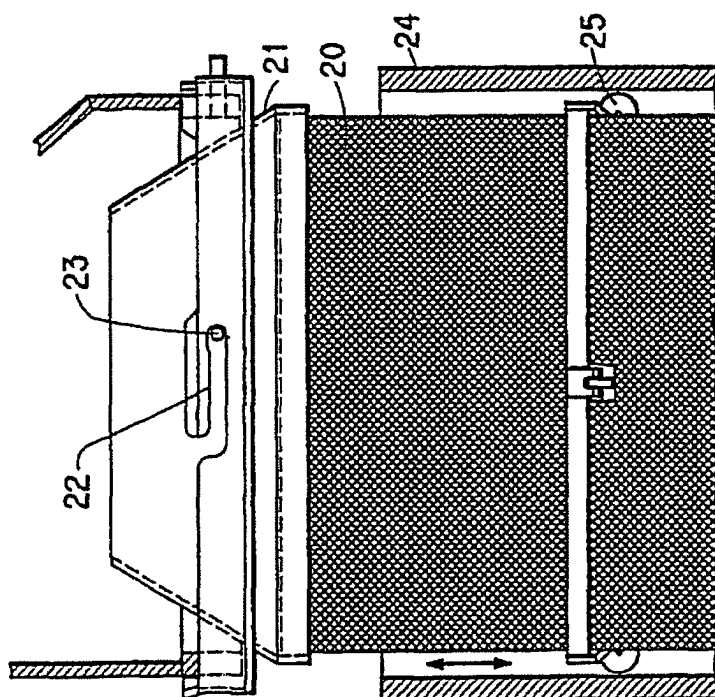


FIG. 3

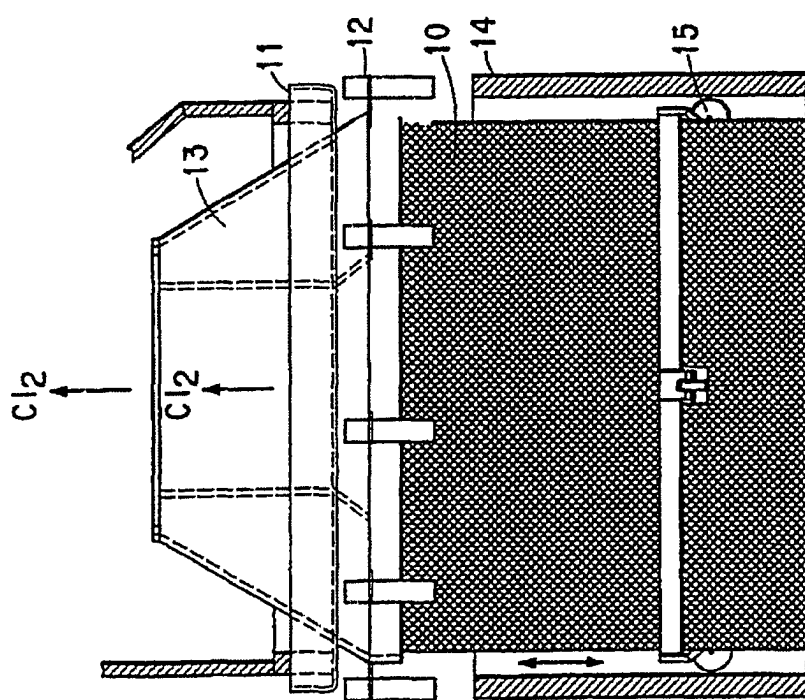


FIG. 2