

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 87100678.9

Int. Cl.4: **C25B 1/26**

Anmeldetag: 20.01.87

Priorität: 30.01.86 DE 3602683

Anmelder: **BAYER AG**  
 Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

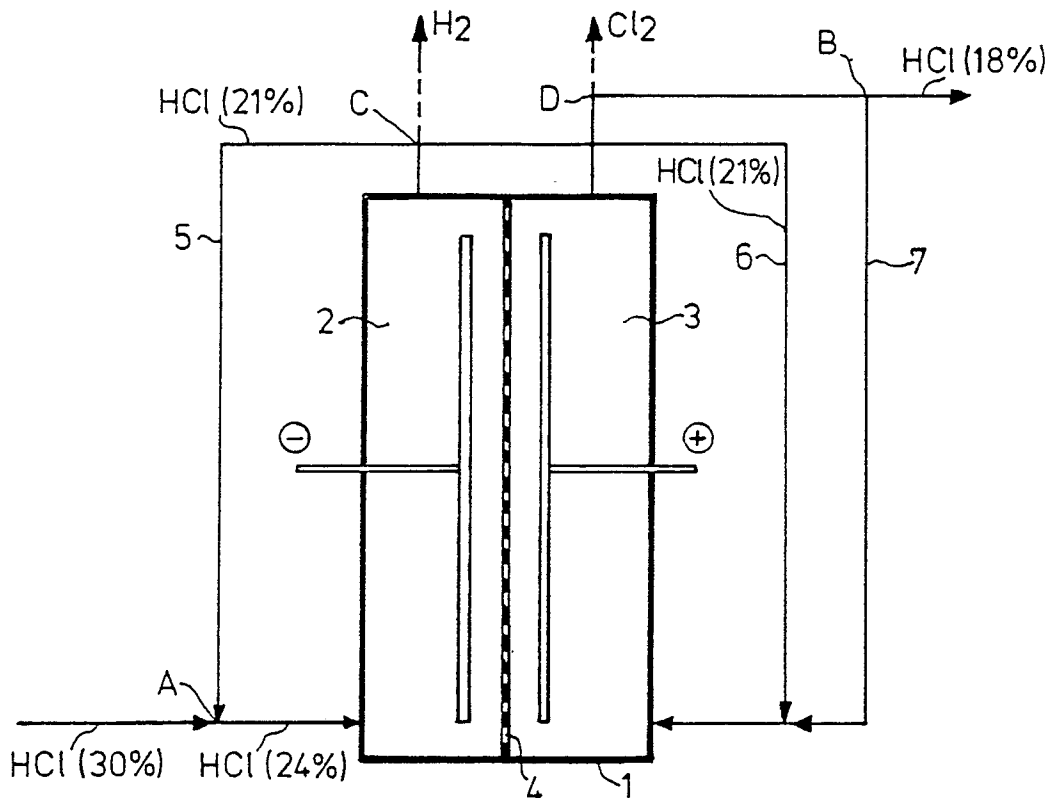
Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 02.09.87 Patentblatt 87/36

Erfinder: **Minz, Franz-Rudolf, Dr.**  
 Hans-Sachs-Strasse 14  
 D-4047 Dormagen 11(DE)

Benannte Vertragsstaaten:  
 BE DE FR GB IT NL

**Verfahren zur Durchführung der HCl-Membranelektrolyse.**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung der HCl-Membranelektrolyse, wobei zumindest ein Teil des den Kathodenraum (2) verlassenden Elektrolyten direkt in den Zulauf der Anodenkammer (3) eingespeist wird.



**FIG. 1**

**EP 0 234 256 A1**

### Verfahren zur Durchführung der HCl-Membranelektrolyse

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Durchführung der HCl-Membranelektrolyse.

Gemäß dem Stand der Technik wird bei der Durchführung der HCl-Elektrolyse eine 20 bis 26 %ige wässrige Salzsäure den durch ein Diaphragma geteilten und zu einem Elektrolyseur von 30-45 Einheiten zusammengefaßten Einzelzellen aus zwei getrennten Kreisläufen für Katholyt- bzw. Anolytsäure zugeführt, wobei die Anolytsäure parallel alle Anodenräume und gleichzeitig die Katholytsäure parallel alle Kathodenräume durchströmt. 30 %ige Salzsäure wird zur Aufstärkung der verarmten Säure in beide Kreisläufe eingespeist - (Winnacker KÜchler: Chemische Technologie, Band 2, 4. Auflage 1982, S. 443 ff).

Nachteilig an diesem Diaphragmaverfahren ist, daß aufgrund der Durchlässigkeit des Diaphragmas für die Elektrolyte ein von außen nicht kontrollierbarer Flüssigkeitsaustausch innerhalb der Zellen stattfindet. So wird das in der Anolytsäure gelöste Chlor nach Durchtritt auf die Katholytseite dort teilweise ausgetrieben und trägt somit zur Verunreinigung des Wasserstoffs bei. Ein anderer Teil wird kathodisch reduziert, führt also zu einer Verminderung der Produkt-Stromausbeute. Es kann auch zu einer teilweisen Vermischung der in der Elektrolyse produzierten Gase Chlor und Wasserstoff durch das Diaphragma hindurch kommen.

Diese Nachteile können dadurch vermieden werden, daß anstelle des Diaphragmas eine Ionenaustauscher-Membran eingesetzt wird.

So ist in der DE-A 2 844 499 vorgeschlagen worden, eine beidseitig mit Elektrokatalysatoren beschichtete Ionenaustauschermembran zu verwenden und den Strom über "Kollektor-Elektroden" zuzuführen.

Dieses als "solid polymer electrolyte"-(SPE) System beschriebene Verfahren hat den Vorteil, daß nur noch ein Anolyt-Kreislauf benötigt wird, da die kathodenseitig entladenen Protonen von der Anodenseite durch die Membran wandern, im Katholyten theoretisch also keine "Verarmung" an Ionen auftritt. Praktisch tritt jedoch Hydratwasser zur Kathodenseite über, welches entfernt werden muß.

Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, daß der Stromübergang von den Kollektorelektroden auf die "Arbeitselektroden" innerhalb des Elektrolyten liegt und somit definierte Stromübergänge nur sehr schwer einzustellen und von außen nicht kontrollierbar sind.

Ein weiterer Nachteil der DE-A 2 844 499 ist darin zu sehen, daß die als Kollektorelektroden vorgeschlagenen Metallsiebe in der technischen Anwendung anodenseitig nur sehr kurzzeitig und kathodenseitig nur unter kathodischem Schutz beständig sind. Entsprechende Siebe aus Graphit sind sehr kostenaufwendig sowie bei der Größe von technischen Elektrolyseuren mechanisch wenig stabil.

Als Elektrokatalysator werden reduzierte Oxide aus der Gruppe der Edelmetalle angegeben, die mehr oder weniger mit Graphit vermischt werden. Diese Systeme sind unter Betriebsbedingungen jedoch wesentlich weniger stabil als Graphit. Wenn aber schon aus Haltbarkeitsgründen Graphit für die Kollektorelektroden und auch für die elektrokatalytischen Schichten auf den Membranen verwendet werden muß, stellen die massiven Graphitelektroden herkömmlicher Art keinen nennenswerten Nachteil mehr dar. Außerdem werden die immer wieder auftretenden Schwierigkeiten bei der Haftung des Elektrokatalysators auf der Membran vermieden.

Wenn jedoch die Elektroden von der Membran getrennt werden, wird auch kathodenseitig ein leitfähiger Elektrolyt benötigt. Das Leitfähigkeitsmaximum von wässriger Salzsäure liegt bekanntermaßen bei einer Konzentration zwischen 17 und 22 Gew.-% HCl. Da die Konzentration der HCl-Lösung im Kathodenraum in Folge des Hydratwassertransportes durch die Membran abnimmt, muß eine Erneuerung der HCl-Lösung stattfinden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Durchführung der HCl-Elektrolyse zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der beschriebenen Verfahren nicht aufweist. Dieses Verfahren soll den Vorteil der SPE-Zelle mit nur einem Elektrolytkreislauf verbinden mit den Vorteilen einer Elektrolysezelle mit endlichem Elektroden-/Membranabstand.

Diese Aufgabe wird in einfacher Weise gelöst durch ein Verfahren zur Durchführung der HCl-Membranelektrolyse, bei dem zumindest ein Teil des den Kathodenraum verlassenden Elektrolyten direkt in den Zulauf der Anodenkammer eingespeist wird.

Die zu elektrolysierende konzentrierte Salzsäure wird zunächst in die Katholytkammer einer durch eine Kationenaustauscher-Membran geteilten Zelle eingespeist. Die austretende, durch das mit den Protonen auf die Kathodenseite transportierte Hydratwasser verdünnte Säure wird anschließend in den Anolytraum der Zelle eingeleitet. Nach entsprechender Verarmung durch die Elektro-

lyse läuft die verarmte Säure ab und kann nach Austreibung des Restchlors der Wiederaufsättigung mit gasförmiger HCl zugeführt werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird das die Membran durchdringende Hydratwasser im kurzen Kreis geführt, der Volumenstrom der zur HCl-Absorption zurückzuführenden Säure ist um diesen Anteil verringert.

Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß ein Teil des die Elektrolyträume verlassenden Elektrolyten jeweils in den gleichen Elektrolytraum zurückgeführt wird.

Fig. 1 dient zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die Menge der bei A - (Fig. 1) zugeführten konzentrierten Salzsäure wird so geregelt, daß am Ablauf B die entsprechende Menge verarmter HCl abgeführt wird. Für den Fall, daß die Konzentration bei A 30 %, die bei B 18 % beträgt, stellt sich bei einer spezifischen Belastung von 3 KA/m<sup>2</sup> in der Katholytkammer eine mittlere Konzentration von ca. 24 % ein.

Fig. 2 zeigt ein mögliches erfindungsgemäßes Schaltschema für eine Vielzahl von Einzelzellen, wie sie z.B. in einem aus 30-45 Einzelementen zusammengesetzten Elektrolyseur vorhanden sind.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß dadurch eine Einschränkung der Erfindung zu sehen ist.

### Beispiel

In Fig. 1 ist eine erfindungsgemäße Zelle (1) dargestellt. Eine Ionenaustauschermembran (4) vom Typ Nafion NX 430 der Fa. Du Pont teilt die Zelle in einen Kathodenraum (2) und einen Anodenraum (3). Am Punkt A werden 0,2 l/h 30 %ige Salzsäure in den Katholytkreislauf (5) der Zelle eingespeist, die Mischung tritt von unten in die Zelle ein. Eine entsprechende Menge 21 %ige HCl läuft durch Leitung (6) auf die Anolytseite über und wird in den Anolytkreislauf (7) eingespeist. Die verarmte Säure verläßt schließlich mit ca. 18 % die Zelle. An Punkt B wird die entsprechende Menge HCl aus dem Anolytkreislauf ausgeschleust, so daß dessen Volumen konstant bleibt. Bei einer spezifischen Belastung von 30 A/dm<sup>2</sup> und einer Elektrolyttemperatur von etwa 80°C stellt sich je nach Elektrodenabstand eine Zellenspannung von 1,9 bis 2,1 Volt ein. Die bei der Elektrolyse gebildeten Gas Chlor und Wasserstoff verlassen gemeinsam mit dem Elektrolyten die Zelle; dabei bewirkt der Gaslifteeffekt, daß mehr Elektrolyt die Zelle verläßt, als entsprechend der Stromstärke an Frischsäure zuge speist werden muß. Diese Überschußmenge wird durch die entsprechenden Kreislaufleitungen (5)

und (7) dem Zelleneinlauf sofort wieder zugeführt. Die Trennung der Produkte Chlor und Wasserstoff von den entsprechenden Elektrolyten erfolgt in sogenannten Gasseparatoren an den Punkten C und D.

### **Ansprüche**

1. Verfahren zur Durchführung der HCl-Membranelektrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil des den Kathodenraum verlassenden Elektrolyten direkt in den Zulauf der Anodenkammer eingespeist wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der die Elektrolyträume verlassenden Elektrolyten in den gleichen Elektrolytraum zurückgeführt wird.

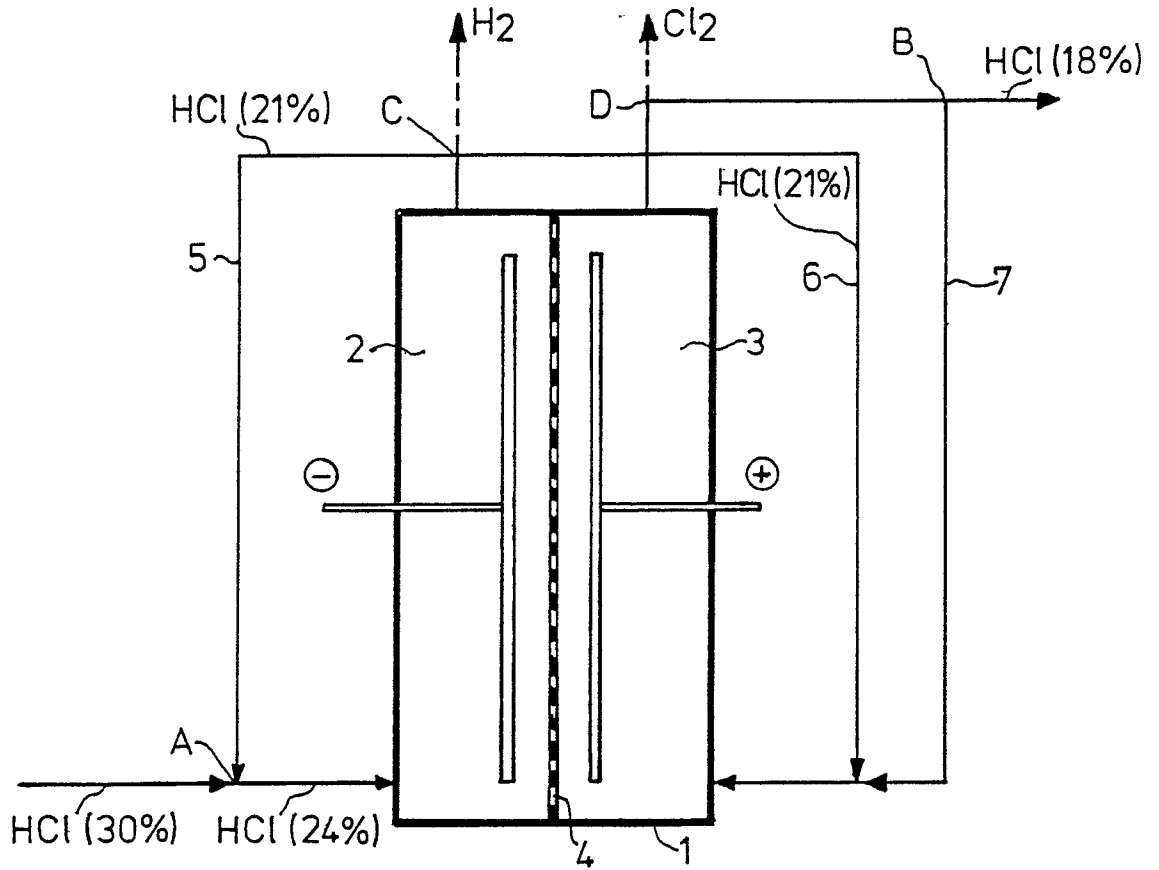


FIG. 1

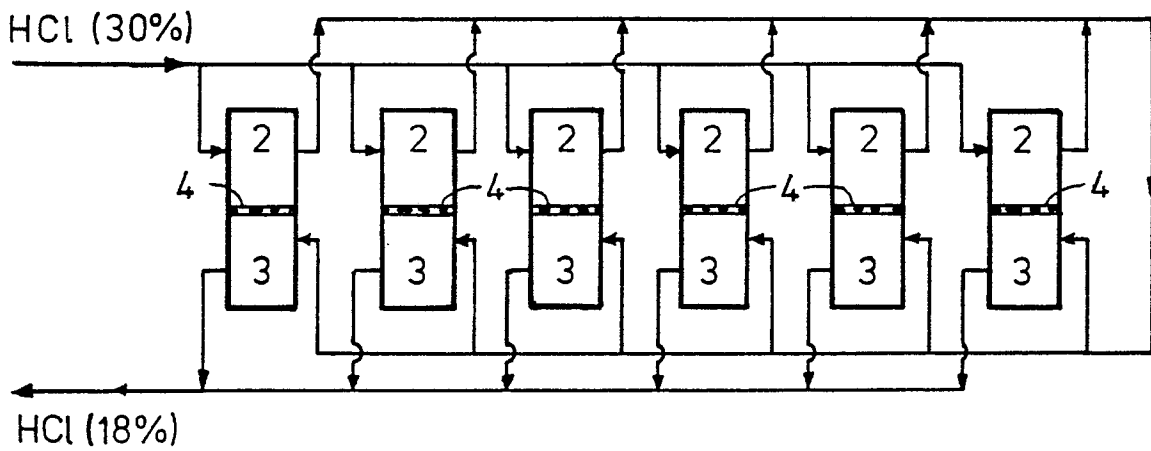


FIG. 2



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	ER-A-2 447 981 (CHLORINE ENGINEERS) * Seite 4, Zeilen 29-33; Figuren 1,2 *	1	C 25 B 1/26
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 18, Seite 538, Zusammenfassung Nr. 148510f, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 27 988 (CHLORINE ENGINEERS CORP., LTD) 18.02.1983 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 B 1 C 25 B 15
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-05-1987	Erfinder GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	