



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.01.2023 Patentblatt 2023/04

(21) Anmeldenummer: **21186388.1**

(22) Anmeldetag: **19.07.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 1/34 (2006.01) C25B 3/26 (2021.01)
C25B 9/23 (2021.01) C25B 9/70 (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 1/34; C25B 3/26; C25B 9/23; C25B 9/70;
C25B 15/08

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Covestro Deutschland AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Leidig, Thorsten**
47279 Duisburg (DE)
• **Obermeier, Marcel**
42111 Wuppertal (DE)
• **Kern, Torsten**
47802 Krefeld (DE)

(74) Vertreter: **Levpat**
c/o Covestro AG
Gebäude K12
51365 Leverkusen (DE)

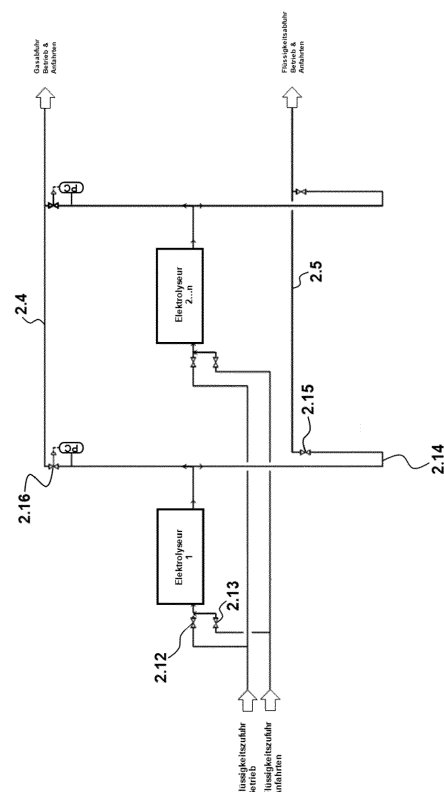
(54) **OPTIMIERTER FLÜSSIGKEITSABLAUF AUS MEMBRANELEKTROLYSEUREN**

(57) Es wird ein Verfahren zum Betrieb einer Elektrolysevorrichtung mit mehreren Elektrolyseuren ausgewählt aus Membranelektrolyseuren beschrieben, wobei zumindest jeder Elektrolyseur anodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung, sowie getrennt davon kathodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung aufweist und die Anodenräume dieser Elektrolyseure untereinander sowie getrennt davon die Kathodenräume dieser Elektrolyseure untereinander jeweils zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr (2.2), eine Gasabfuhr (2.4) und eine Flüssigkeitsabfuhr (2.5) miteinander verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Betriebsdruck mindestens einer Flüssigkeitsabfuhr (2.5) niedriger als der Betriebsdruck der Elektrolyseure eingestellt wird und dabei

a. die Flüssigkeitsabläufe aus den Anodenräumen oder den Kathodenräumen oder aus beiden dieser Räume der Elektrolyseure je Elektrolyseur über einen Rohrleitungssiphon (2.14) in das Rohrleitungssystem der Flüssigkeitsabfuhr (2.5) erfolgt, wodurch mit jedem Rohrleitungssiphon (2.14) flüssigkeitsablaufseitig der Betriebsdruck der Elektrolyseure vom niedrigeren Betriebsdruck des anschließenden Rohrleitungssystems der Flüssigkeitsabfuhr (2.5) entkoppelt wird, und
b. jede Gasableitung der mit Rohrleitungssiphon (2.14) entkoppelten Elektrolyseure für jeden Elektrolyseur einzeln über ein individuelles Regelventil (2.16) pro Elektrolyseur in die gemeinsame Gasabfuhr (2.4) erfolgt.
Durch dieses Verfahren und eine entsprechend konfigurierte Elektrolysevorrichtung lässt sich die Flüssigkeits-

abfuhr (2.5) vom Betriebsdruck der Elektrolyseure entkoppeln und die Umschaltung vom Anfah- auf das Betriebs-Rohrleitungssystem leichter vornehmen.

Fig. 2a:



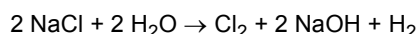
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Bereitstellung von Elektrolysevorrichtungen mit Membranelektrolyseuren mit optimiertem Flüssigkeitsablauf, sowie ein Verfahren zum Betrieb dieser Elektrolysevorrichtungen.

[0002] Elektrolyseverfahren zur Herstellung von Grundchemikalien müssen für eine Herstellung im großtechnischen industriellen Maßstab (mehrere 1000t/a) entwickelt werden. Um mit Elektrolyseverfahren großtechnischen Mengen an Produkt herzustellen, sind großflächige Elektrolysezellen und Elektrolyseure mit einer großen Anzahl von Elektrolysezellen notwendig.

[0003] Meistens werden, wie aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse bekannt, Elektrolysezellen mit einer Elektrodenfläche von mehr als 2m² je Elektrolysezelle eingesetzt. Die Elektrolysezellen werden in Gruppen von bis zu 100 Stück in einem Elektrolysegestell zusammengefasst. Mehrere Gestelle bilden dann einen Elektrolyseur. Die Kapazität eines industriellen Elektrolyseurs z.B. für die Chlorproduktion beträgt derzeit bis zu 30.000 t/a an Chlor und den jeweiligen Äquivalenten an Natronlauge bzw. Wasserstoff.

[0004] Bei der Durchführung einiger Elektrolyseverfahren wird zumindest durch eine der Elektroden-Halbreaktionen ein gasförmiges Produkt freigesetzt, wie beispielsweise Sauerstoff und Wasserstoff bei der Wasserelektrolyse oder Chlor und gegebenenfalls Wasserstoff bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse. Durch diese Gasbildung bildet sich oft eine Druckdifferenz zwischen dem Betriebsdruck des Elektrolyseurs und dem Betriebsdruck der Flüssigkeitsableitung aus dem Elektrolyseur aus. Beispielsweise werden in der konventionellen Chlor-Alkali-Membranelektrolyse durch Elektrolyse einer wässrigen Alkalimetallsalz-Lösung die Produkte Chlor, wässrige Alkalimetall-Hydroxid-Lösung (Lauge) und Wasserstoff hergestellt. Beispielphaft sei hier die Reaktionsgleichung der Produktion von Natriumhydroxid-Lauge genannt:



[0005] Die zuvor beschriebene Druckdifferenz wird auch beim Betrieb von Elektrolyseuren mit Gasdiffusionselektroden beobachtet, worin der Betriebsdruck des Elektrolyseurs zumindest durch das eingeführte Eduktgas bzw. dessen abgeführtes Restgas (z.B. Sauerstoff bei Betrieb einer Sauerstoffverzehrkathode oder z.B. Kohlendioxid bei Betrieb einer CO₂-Elektrolyse mit Gasdiffusionselektrode) gegebenenfalls in Kombination mit dem während der Elektrolyse gebildeten Produktgas beeinflusst wird.

[0006] Unabhängig von der gewählten Elektrodenart werden in entsprechenden Elektrolyseanlagen üblicherweise mehrere Elektrolyse-Apparate (Elektrolyseure) parallel betrieben. Die Elektrolyseure umfassen wie z.B. in DE19641125 beschrieben, jeweils wiederum mehrere einzelne hydraulisch parallel angeschlossene Elektrolysezellen die in einer elektrischen Reihenschaltung ("bipolare Elektrolyseure") oder auch in einer elektrischen Parallelschaltung ("monopolare Elektrolyseure") mit elektrischem Strom durchströmt werden.

[0007] Die Versorgung der Elektrolyseure mit den Betriebsmedien (z.B. Sole für die Anodenseite, Lauge für Kathodenseite) und die Abfuhr der Produkte (z.B. Chlorgas und abgereicherte Sole "Anolyt" von der Anodenseite und Wasserstoff und angereicherte Lauge "Katholyt" von der Kathodenseite) geschieht im Allgemeinen über Betriebs-Rohrleitungssysteme, die die Elektrolyseure mit den entsprechenden Aufbereitungsanlagen verbinden und an die die Elektrolyseure parallel angeschlossen sind. Typische Anordnungen von Elektrolyseuren und Rohrleitungssystemen in einem Elektrolyse-Zellensaal können z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel "Chlorine", entnommen werden.

[0008] Die Elektrolyseure werden üblicherweise bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck betrieben, typische Werte sind ca. 40 - 90 °C und einem Betriebsdruck von etwa atmosphärischem Druck bis 200 - 500 mbar Überdruck. Ein Betriebsüberdruck in der Elektrolysezelle bietet den Vorteil, dass die nachfolgenden Aufbereitungsschritte der gasförmigen Produkte, wie z.B. Chlor und Wasserstoff (Kondensation von Feuchtigkeit), insbesondere auch auf der Anolytseite der Elektrolyseure einfacher ablaufen und die nachfolgende Verdichtung bessere Startbedingungen hat und ggf. erforderliche Zwischenverdichter entfallen können. Jedoch sind die nachfolgend beschriebenen zusätzlichen Maßnahmen erforderlich, um zwischen einem drucklosen Stillstand über einen An- / bzw. Abfahrbetrieb zum Normalbetrieb bei erhöhtem Druck/ Temperatur zu gelangen.

[0009] Die Betriebsmedien werden den Elektrolysezellen meist von unten her zugeführt; die Produkte verlassen die Elektrolysezellen im Überlauf. Hierdurch sind die Elektrolysezellen bei In-Außerbetriebnahme immer mit Flüssigkeit, bzw. im Normalbetrieb durch die entstehenden Gase mit eine Flüssigkeits-/ Gas-Gemisch gefüllt.

[0010] Typische Ausführungen von Membranelektrolysezellen und Elektrolyseuren und übliche Betriebsdaten sind z.B. im Handbook of Chlor-Alkali Technology, Kapitel 5 "Chlor-Alkali Technologies", beschrieben.

[0011] Zur Inbetriebnahme müssen die Elektrolyseure von den Umgebungsbedingungen (Atmosphärendruck, Raumtemperatur) auf die Betriebstemperatur aufgeheizt und auf den Betriebsdruck aufgedrückt werden, zur Außerbetriebnahme entsprechend abgekühlt und entspannt werden. Beispielhafte Prozeduren für das An-/ bzw. Abfahren sind z.B. im Handbook of Chlor-Alkali Technology, Kapitel 13 "Plant Commissioning and Operation", beschrieben.

[0012] Eine verbreitete technische Lösung für diese Inbetriebnahme-Vorgänge ist, die Elektrolyseure über separate Anfahr-Rohrleitungssysteme mit Anfahrkreisläufen zu verbinden so dass einzelne Elektrolyseure unabhängig von den

anderen, in Betrieb befindlichen, in oder außer Betrieb genommen werden können.

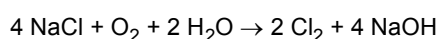
[0013] Ein typischer Inbetriebnahme-Vorgang läuft hierbei folgendermaßen ab: Ein Elektrolyseur wird über die separaten Anfahrkreisläufe mit den Betriebsmedien befüllt. Danach werden die Betriebsmedien zirkuliert und aufgeheizt bis die Solltemperatur für den Betrieb erreicht ist. Nun wird die Zirkulation über den Anfahrkreislauf gestoppt. Anoden- und Kathodenseite des Elektrolyseurs werden (z.B. durch Zugabe von Stickstoff) auf die Betriebsdrücke aufgedrückt. Nachdem die Verbindung zu den Betriebs-Rohrleitungssystemen geöffnet und die Zirkulation über diese Betriebs-Rohrleitungssysteme wieder gestartet wurde, kann der elektrische Strom (im Folgenden als Elektrolysestrom bezeichnet) eingeschaltet und der Elektrolyseur so in Betrieb genommen werden.

[0014] Ein typischer Außerbetriebnahme-Vorgang läuft analog zur Inbetriebnahme umgekehrt ab: Nachdem der Elektrolysestrom abgeschaltet wurde, wird die Zirkulation über die Betriebs-Rohrleitungssysteme gestoppt und der Elektrolyseur von diesen Betriebs-Rohrleitungssystemen getrennt. Anoden- und Kathodenraum werden entspannt. Dabei ist zu beachten, dass der Differenzdruck zwischen Anoden- und Kathodenraum innerhalb der vorgegebenen Betriebspa-
rameter bleibt. Die Zirkulation wird über die Anfahr-Rohrleitungssysteme wieder gestartet und der Elektrolyseur abge-
kühlt.

[0015] Abhängig von Details der eingesetzten Technologie (z.B. Typ des Elektrodencoatings) wird bei der Inbetriebnahme ab einer gewissen Temperatur über einen Hilfsgleichrichter ein geringer Polarisationsstrom (Größenordnung: einige 10 A) aufgegeben, der das Elektrodencoating vor Schäden schützt; bei der Außerbetriebnahme wird er entsprechend bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur und sobald der Anodenraum chlorfrei gespült ist, wieder abgeschaltet. Während der kurzen Unterbrechung der Zirkulation während des Umschaltens von den Anfahr- auf die Betriebskreisläufe bei der Inbetriebnahme, bzw. umgekehrt bei der Außerbetriebnahme, kann der Polarisationsgleichrichter eingeschaltet bleiben. Da die Elektrolysezellen konventioneller Bauart bei diesen Vorgängen flüssigkeitsgefüllt sind, kann durch den Polarisationsstrom kein Schaden entstehen.

[0016] Analog sind die zuvor genannten Parameter zu allgemeiner Fahrweise der Elektrolyseure und zum Aufbau der Elektrolysevorrichtung auf die Wasserelektrolyse anzuwenden. Bekannt und kommerziell erhältlich sind technische Anlagen zur alkalischen Wasserelektrolyse als auch zur Polymerelektrolyt-basierten Elektrolyse, der so genannten PEM-Elektrolyse. Die Prinzipien der Wasserelektrolyse sind beispielhaft in Kapitel 6.3.4 in Volkmar M. Schmidt in "Elektrochemische Verfahrenstechnik" (2003 Wiley-VCH-Verlag; ISBN 3-527-29958-0) beschrieben.

[0017] In einer neuen Entwicklung, z.B. der Chlor-Alkali-Elektrolyse, wird mittels eines zusätzlichen auf dem elektrodenseitigen Stromverteiler der Elektrolysezellen angeordneten Katalysators, üblicherweise als Gas-Diffusions-Elektrode (GDE) bezeichnet. Bei Einsatz von Sauerstoff als Eduktgas wird die Gasdiffusionselektrode auch als Sauerstoff-Verzehr-Kathode (SVK) oder Oxygen Depolarized Cathode (ODC) bezeichnet. Diese wird beispielsweise in der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt, wodurch in einer geänderten Kathodenreaktion unter Zugabe von Sauerstoff Lauge (OH⁻) statt Wasserstoff (H₂) produziert wird. Diese geänderte Kathodenreaktion ist mit einer geringeren Elektrolysespannung und einer entsprechenden Energieeinsparung verbunden. Für das Beispiel der Produktion von Natriumhydroxid-Lauge ergibt sich die folgende Reaktionsgleichung:



[0018] Als Anwendungsfall einer Gasdiffusionselektrode seien hier neben der Chlor-Alkali-Elektrolyse beispielhaft die in der Offenlegungsschrift DE 102020207186 A beschriebene Elektrolyse von CO₂ / CO, die in DE 102020207186 A beschriebene Erzeugung von CO aus CO₂ mit dem Zwischenschritt der elektrolytischen Erzeugung von Ameisensäure oder die in DE 102020207186 A beschriebene Elektrolysezelle mit Gasdiffusionselektrode zur CO₂-Reduktion genannt.

[0019] Der Einsatz einer Gasdiffusionselektrode wird nachfolgend beispielhaft für die Chlor-Alkali-Elektrolyse beschrieben. Darin wird eine Sauerstoffverzehrkatode als Gasdiffusionselektrode eingesetzt. Die zur Aufrechterhaltung der Sauerstoff-Verzehr-Reaktion notwendige Sauerstoffversorgung der Elektrolyseure kann dabei in einfacher Durchströmung der Elektrolysezellen erfolgen wie z.B. in DE 102013011298 A beschrieben oder einen zusätzlichen Recycling-Schritt enthalten wie in DE 10149779 A vorgesehen.

[0020] In jedem Falle ist jedoch für die Integration dieser Technologie in die bestehende Elektrolyseurtechnik als zusätzliche Aufgabe die Dreiphasenreaktion zwischen Betriebsflüssigkeit, Katalysator und Sauerstoff-Gas zu lösen.

[0021] In einer derzeit bevorzugten technischen Ausführung geschieht dies im Rahmen einer Chlor-Alkali-Elektrolyse, wie z.B. in der Offenlegungsschrift EP 2746429 A beschrieben, dergestalt das vor der Katalysatorschicht die Alkalihydroxid-Lauge als Flüssigkeitsfilm herunterrieselt und unten aus der Elektrolysezelle abläuft, während von der Rückseite der Katalysatorschicht her das Sauerstoffgas herangeführt wird.

[0022] Hierdurch ergibt sich das das Flüssigkeitsvolumen auf der Kathodenseite der Elektrolysezellen im Vergleich zur konventionellen Chlor-Alkali-Membranelektrolyse sehr gering ist und, da die Flüssigkeit im Gegensatz zur konventionellen Elektrolyse nicht mehr über einen Überlauf sondern direkt durch einen Auslass am Boden der Elektrolysezelle abläuft, der Flüssigkeitsinhalt bei Unterbrechung der Flüssigkeitszirkulation innerhalb kürzester Zeit aus den Zellen abläuft.

[0023] Ein zum Schutz des Elektrodencoatings und des Katalysators der Sauerstoff-Verzehr-Kathode während der In-/Außerbetriebnahme aufgegebenen Polarisationsstrom müsste bei einer Unterbrechung der Flüssigkeitszirkulation sofort abgeschaltet werden um z.B. Kurzschlüsse in einer kathodenseitig trockengelaufenen Elektrolysezelle zu vermeiden.

[0024] In neu konzipierten Chlor-Alkali-Elektrolyse-Anlagen die mit der Sauerstoff-Verzehr-Kathoden-Technologie arbeiten, werden die Elektrolyseure, analog zur konventionellen Elektrolysetechnik, parallel an Betriebs- und Anfahr-Rohrleitungssysteme angeschlossen.

[0025] Im Unterschied zur konventionellen Elektrolysetechnik ist jedoch die Unterbrechung der (hier kathodenseitigen) Flüssigkeitszirkulation beim Verbinden einzelner Elektrolyseure mit dem Betriebs-Rohrleitungssystem bzw. Trennen einzelner Elektrolyseure vom Betriebs-Rohrleitungssystem zu vermeiden. Die Unterbrechung der Flüssigkeitszirkulation und die daraus folgende Abschaltung des Polarisationsstromes würde zu Schäden an den Sauerstoff-Verzehr-Kathode führen.

[0026] Diese Aufgabenstellung ließe sich mit den bisher üblichen Installationen (Trennung der Systeme über manuelle und prozessleittechnisch angesteuerte Armaturen), wenn überhaupt, nur mit großem Aufwand realisieren, indem diverse bisher manuell betätigte Armaturen (mit teilweise großen Nennweiten bis DN 400) über Regelantriebe automatisiert und mit einem Steuerungssystem versehen werden müssten, welches ohne Unterbrechung der Flüssigkeitszirkulation die Kathodenseite des Elektrolyseurs vom Anfahr- auf das Betriebs-Rohrleitungssystem umschaltet und parallel den Druck auf den Betriebsdruck anhebt. Beim Abschalten entsprechend umgekehrt.

[0027] Es wurde nun festgestellt, dass sich der Umschaltvorgang für die Elektroden-seite, insbesondere für die Gasdiffusionselektroden-seite, der Elektrolyseure signifikant vereinfachen lässt, wenn die flüssigkeitsseitige Entkopplung der Elektrolyseure vom Betriebsrohrleitungssystem nicht mehr über Armaturen, sondern über einen flüssigkeitsgefüllten Siphon geschieht und die Elektroden-seitige, insbesondere die Gasdiffusionselektroden-seitige, Gasdruckregelung nicht mehr zentral für alle Elektrolyseure gemeinsam, sondern für jeden Elektrolyseur einzeln ausgeführt wird.

[0028] Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Betrieb einer Elektrolysevorrichtung mit mehreren Elektrolyseuren ausgewählt aus Membranelektrolyseuren, wobei zumindest jeder Elektrolyseur anodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung, sowie getrennt davon kathodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung aufweist und die Anodenräume dieser Elektrolyseure untereinander sowie getrennt davon die Kathodenräume dieser Elektrolyseure untereinander jeweils zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr, eine Gasabfuhr und eine Flüssigkeitsabfuhr miteinander verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass der Betriebsdruck mindestens einer Flüssigkeitsabfuhr niedriger als der Betriebsdruck der Elektrolyseure eingestellt wird und dabei

a. die Flüssigkeitsabläufe aus den Anodenräumen oder den Kathodenräumen oder aus beiden dieser Räume der Elektrolyseure je Elektrolyseur über einen Rohrleitungssiphon in das Rohrleitungssystem der Flüssigkeitsabfuhr erfolgt, wodurch mit jedem Rohrleitungssiphon flüssigkeitsablaufseitig der Betriebsdruck der Elektrolyseure vom niedrigeren Betriebsdruck des anschließenden Rohrleitungssystems der Flüssigkeitsabfuhr entkoppelt wird, und

b. jede Gasableitung der mit Rohrleitungssiphon entkoppelten Elektrolyseure für jeden Elektrolyseur einzeln über ein individuelles Regelventil pro Elektrolyseur in die gemeinsame Gasabfuhr erfolgt.

[0029] Die Elektrolyseure der besagten Elektrolysevorrichtung können mit herkömmlichen Elektroden betrieben werden. Wichtig ist, dass im Betrieb der Betriebsdruck mindestens einer Flüssigkeitsabfuhr niedriger als der Betriebsdruck der Elektrolyseure eingestellt wird. Es hat sich als erfindungsgemäß bevorzugt geeignet herausgestellt, wenn die durch das Verfahren betriebene Elektrolysevorrichtung anodenseitig und/oder kathodenseitig mit Gasdiffusionselektroden und dafür vorgesehene Gaszufuhr betrieben wird. Dafür enthält die betriebene Elektrolysevorrichtung mehrere Elektrolyseure ausgewählt aus Membranelektrolyseuren mit Gasdiffusionselektrode, insbesondere mit Sauerstoffverzehrkatode, wobei diese Elektrolyseure zumindest über eine Gasdiffusionselektroden-seitige Gaszufuhr, über eine Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitszufuhr als Flüssigkeitszufuhr, eine Gasdiffusionselektroden-seitige Restgasabfuhr als Gasabfuhr und eine Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitsabfuhr als Flüssigkeitsabfuhr miteinander verbunden sind.

[0030] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die Elektrolyseure ausgewählt aus Alkalimetallchlorid-Membranelektrolyseuren mit Sauerstoffverzehrkatode als Gasdiffusionselektrode. Als für diese Ausführungsform einsetzbares Alkalimetallchlorid eignet sich beispielsweise mindestens ein Alkalimetallchlorid ausgewählt aus Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, wobei Natriumchlorid bevorzugt ist.

[0031] Durch den Rohrleitungssiphon kann die Elektroden-seitige, bevorzugt die Gasdiffusionselektroden-seitige, Flüssigkeitszirkulation bei der Inbetriebnahme eines Elektrolyseurs kontinuierlich weiterbetrieben werden während der Elektroden-seitige, bevorzugt die Gasdiffusionselektroden-seitige, Gasdruck über die Druckregelung an den Betriebswert angepasst wird.

[0032] Der Flüssigkeitsstand in dem dem Elektrolytablauf des Elektrolyseurs zugewandten Schenkel des Rohrleitungssiphons passt sich hierbei selbständig an den veränderten Betriebsdruck des Elektrolyseurs an, wenn die Ablaufs-

eite des Siphons in ein Rohrleitungssystem mit niedrigerem Betriebsdruck abläuft.

[0033] Es hat sich im Rahmen einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Betriebsdruck auf der Elektrodenseite, bevorzugt der Gasdiffusionselektrodenseite, der Elektrolyseure zwischen Atmosphärendruck und 1 bar Überdruck liegt, bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 500 mbar Überdruck liegt.

[0034] Als Referenzdruck für die Angabe eines Überdruckes gilt, falls es nicht explizit anders definiert wird, erfindungsgemäß der Atmosphärendruck.

[0035] Als Betriebsdruck auf der Elektrodenseite, bevorzugt der Gasdiffusionselektrodenseite, ist erfindungsgemäß der Gasdruck im Elektroden-seitigen, bevorzugt im Gasdiffusionselektroden-seitigen, Gasraum der Elektrolysezellen gemeint.

[0036] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn

- (i) das Gas, ausgewählt aus Produktgas, Restgas, Gemisch aus Produktgas und Restgas und
- (ii) die Flüssigkeit

zunächst gemeinsam als Gemisch in einer Ablauf-Sammelleitung jedes einzelnen Elektrolyseurs aus dem Elektrolyseur heraus geführt werden und anschließend dieses Gemisch einer Gas-Flüssigkeits-Trennung unterzogen wird, wobei nach erfolgter Trennung das Gas über die Gasableitung gemäß Schritt b. und die Flüssigkeit über den Flüssigkeitsablauf gemäß Schritt a. bewirkt wird. Dabei hat es sich als bevorzugt geeignet herausgestellt, dass bei Einsatz einer Gasdiffusionselektrode, besagte Ablauf-Sammelleitung des Elektrolyseurs Gasdiffusionselektroden-seitig betrieben wird.

[0037] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Gas-Flüssigkeits-Trennung des Verfahrens werden Gas und Flüssigkeit durch ihren Dichteunterschied in einer an die Ablauf-Sammelleitung anschließenden Rohrleitung, die bevorzugt lotrecht mit einer Toleranz von $\pm 15^\circ$ geführt wird, getrennt und separat abgeleitet. Das Gas strömt dabei nach oben in Richtung der jedem Elektrolyseur zugeordneten Druckregelung ab; die Flüssigkeit läuft nach unten in den Rohrleitungssiphon ab.

[0038] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als vorteilhaft, wenn der Betriebsdruck auf der Ablaufseite des Rohrleitungssiphons kleiner ist als der Betriebsdruck auf der Zulaufseite dieses Rohrleitungssiphons, bevorzugt zwischen Atmosphärendruck und 100 mbar Überdruck.

[0039] Als Betriebsdruck auf der Ablaufseite des Rohrleitungssiphons ist erfindungsgemäß der Gasdruck im Gasraum der ablaufseitig des Siphons folgenden Anlagenteile gemeint.

[0040] Als Betriebsdruck auf der Zulaufseite des Rohrleitungssiphons ist erfindungsgemäß der Gasdruck in der Ablauf-Sammelleitung des Elektrolyseurs gemeint, die einerseits mit dem Gasraum der Elektrolysezellen und andererseits mit dem Zulauf des Siphons verbunden ist.

[0041] Insbesondere bevorzugt geeignet ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in der

- (i) der Betriebsdruck auf der Elektrodenseite, bevorzugt der Gasdiffusionselektrodenseite, der Elektrolyseure zwischen Atmosphärendruck und 1 bar Überdruck liegt, bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 500 mbar Überdruck liegt, und
- (ii) der Betriebsdruck auf der Ablaufseite des Rohrleitungssiphons kleiner ist als der Betriebsdruck auf der Zulaufseite dieses Rohrleitungssiphons, bevorzugt zwischen Atmosphärendruck und 100 mbar Überdruck

[0042] Aufwändige Steuerungen zur Automatisierung einer Umschaltung vom Anfahr- zum Betriebs-Rohrleitungssystem werden durch die Erfindung vermieden. Ein separates Rohrleitungssystem für die Flüssigkeits- und Gasabfuhr beim Anfahren ist nicht mehr erforderlich. Die verbleibenden notwendigen Armaturen können kleiner dimensioniert werden da nur noch der Flüssigkeitsstrom am Rohrleitungssiphon aber nicht mehr die Zweiphasenströmung Flüssigkeit und Gas am Ablaufheader des Elektrolyseurs eingestellt/ abgesperrt werden muss. Mögliche Bedienfehler und Folgeschäden am Elektrolyseur bei einer manuellen Umschaltung am Ablaufheader entfallen. Die Flüssigkeitsabfuhr erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt in jeder Betriebsart der Elektrolysevorrichtung gemäß Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere beim Anfahren, Abfahren und im Betrieb der Elektrolysevorrichtung.

[0043] Die ggf. notwendige Umschaltung des Elektrolytzulaufes zum Elektrolyseur vom Anfahr- zum Betriebs-Rohrleitungssystem wird durch die ablaufseitige Änderung nicht beeinflusst; da nur Flüssigkeitsströme umgeschaltet werden müssen, kann die Umschaltung manuell oder automatisch ohne Unterbrechung erfolgen.

[0044] Weiterhin ist es für die Änderung nicht relevant, ob bei der Ausführungsform der mit Gasdiffusionselektroden betriebenen Elektrolyseure diese Elektrolyseure mit einem Gasdiffusionselektroden-seitigen Gasrecycling im Sinne von DE10149779 ausgerüstet sind oder die Gasversorgung in einfacher Durchströmung erfolgt wie z.B. in DE102013011298 beschrieben, da ein Gasrecycling innerhalb der durch Gaszufuhr und abführender Druckregelung vorgegeben Grenzen erfolgen würde.

[0045] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Elektrolysevorrichtung, insbesondere für die Chlorherstellung, enthaltend mehrere Elektrolyseure ausgewählt aus Membranelektrolyseuren, wobei zumindest jeder Elektrolyseur an-

odenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf mindestens eine Gasableitung, sowie getrennt davon kathodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und mindestens eine Gasableitung aufweist und die Anodenräume dieser Elektrolyseure untereinander, sowie separat die Kathodenräume dieser Elektrolyseure untereinander jeweils zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr, eine Gasabfuhr und eine Flüssigkeitsabfuhr miteinander verbunden sind, wobei

a. zur flüssigkeitsablaufseitigen Entkopplung des Betriebsdrucks der Elektrolyseure von dem Betriebsdruck des Rohrleitungssystems mindestens einer der Flüssigkeitsabfuhr die Flüssigkeitsabläufe aus den Anodenräumen oder den Kathodenräumen oder aus beiden dieser Räume der Elektrolyseure je Elektrolyseur über einen Rohrleitungssiphon in Fluidverbindung mit dem Rohrleitungssystem der Flüssigkeitsabfuhr steht, und

b. die Gasableitung aller mit vorgenanntem Rohrleitungssiphon ausgestatteten Elektrolyseure über ein individuelles Regelventil pro Elektrolyseur mit der entsprechenden gemeinsamen Gasabfuhr in Fluidverbindung steht.

[0046] Unter einer "Fluidverbindung" versteht der Fachmann eine Verbindung mindestens zweier Anlagenteile, durch die sich ein Stoff, der in jedem Aggregatzustand vorliegen kann, als Stoffstrom von einem Anlagenteil (z.B. Rohrleitungssiphon) zu einem anderen Anlagenteil (z.B. Restgasabfuhr) transportieren lässt, beispielsweise eine Rohrleitung.

[0047] Die Elektrolysevorrichtung weist in einer bevorzugten Ausführungsform, anodenseitig und/oder kathodenseitig, besonders bevorzugt kathodenseitig, Gasdiffusionselektroden auf, wobei mindestens eine Gasdiffusionselektroden-seitige Ablauf-Sammelleitung je Elektrolyseur vorhanden ist, die in Fluidverbindung mit dem Gasraum und der Gasdiffusionselektroden-seitigen Flüssigkeit steht, und die sich in mindestens eine Gasdiffusionselektroden-seitige Gasableitung mit Regelventil und mindestens einen Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitsablauf mit Rohrleitungssiphon verzweigt. Diese Verzweigung lässt sich ganz besonders bevorzugt durch eine lotrecht mit einer Toleranz von $\pm 15^\circ$ geführten Rohrleitung realisieren.

[0048] Im Rahmen einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gilt es als vorteilhaft, wenn die Elektrolyseure der Elektrolysevorrichtung jeweils eine Vorrichtung zur Druckregelung aufweisen, die den Betriebsdruck auf der Zulaufseite des Rohrleitungssiphons über das individuelle Regelventil der, bevorzugt Gasdiffusionselektroden-seitigen, Gasableitung derart regeln, dass ein Überdruck vorliegt, bevorzugt so dass der Betriebsdruck auf der Ablaufseite des Rohrleitungssiphons kleiner ist als der Betriebsdruck auf der Zulaufseite des Rohrleitungssiphons, bevorzugt zwischen Atmosphärendruck und 100 mbar Überdruck.

[0049] Die nötige Dimensionierung des Rohrleitungssiphons kann vom Fachmann für die erfindungsgemäße Verwendung ohne Weiteres ermittelt werden. Die Höhe des Rohrleitungssiphons ergibt sich aus der maximalen Druckdifferenz zwischen der Ablaufseite des Rohrleitungssiphons, wo der Druck bevorzugt zwischen 0 mbar und 100 mbar Überdruck liegt, und der Zulaufseite des Rohrleitungssiphons, wo der Betriebsdruck bevorzugt zwischen 0 mbar und 1 bar Überdruck liegt, besonders bevorzugt zwischen 0 mbar bis 500 mbar Überdruck beträgt, sowie der minimalen Dichte der Elektroden-seitig über den Rohrleitungssiphon abgeführten Zirkulationsflüssigkeit. Der Durchmesser des Siphons ist dadurch gekennzeichnet, dass die entstehenden Druckverluste in dem Siphon vernachlässigt werden können.

[0050] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Rohrleitungssiphons am Elektroden-seitigen, bevorzugt am Gasdiffusionselektroden-seitigen, Flüssigkeitsablauf von Membranelektrolyseuren einer Elektrolysevorrichtung, enthaltend mehrere Elektrolyseure in Form von Membranelektrolyseuren (bevorzugt mit Gasdiffusionselektrode, insbesondere mit Sauerstoffverzehr-kathode), wobei zumindest jeder Elektrolyseur anodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung, sowie getrennt davon kathodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung aufweist und die Anodenräume dieser Elektrolyseure untereinander sowie getrennt davon die Kathodenräume dieser Elektrolyseure untereinander jeweils zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr, eine Gasabfuhr und eine Flüssigkeitsabfuhr miteinander verbunden sind, zur flüssigkeitsablaufseitigen Entkopplung des Betriebsdrucks der Elektrolyseure von dem Betriebsdruck des anschließenden Rohrleitungssystems.

[0051] Dabei ist es bevorzugt, wenn der Gasraum des Rohrleitungssiphons mit der Gasabfuhr der Elektrolysevorrichtung über eine mittels Regelventil in regelbarer Fluidverbindung steht.

[0052] Handelt es sich für die Verwendung um eine Elektrolysevorrichtung, enthaltend mehrere Elektrolyseure in Form von Membranelektrolyseuren mit Gasdiffusionselektrode, insbesondere mit Sauerstoffverzehr-kathode, verfügen die Elektrolyseure zumindest anodenseitig über mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung, sowie getrennt davon kathodenseitig über mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung, sowie Gasdiffusionselektroden-seitig über eine Gaszuleitung, wobei die Anodenräume dieser Elektrolyseure untereinander sowie getrennt davon die Kathodenräume dieser Elektrolyseure untereinander jeweils zumindest über besagte Gaszufuhr, über eine Flüssigkeitszufuhr, über eine Gasabfuhr und über eine Flüssigkeitsabfuhr miteinander verbunden sind.

[0053] Bei der erfindungsgemäßen Verwendung ist es bevorzugt, wenn der Betriebsdruck mindestens einer Flüssigkeitsabfuhr niedriger als der Betriebsdruck der Elektrolyseure ist.

[0054] Ein Beispiel einer Elektrolysevorrichtung des Standes der Technik wird in Figur Fig. 1 gezeigt. Zur Verdeutlichung und ohne die Erfindung darauf zu beschränken sind in Figur Fig. 2a und Fig. 2b jeweils eine mögliche erfindungsgemäße Elektrolysevorrichtung als Beispiel illustriert. In Fig. 2a handelt es sich um eine Elektrolysevorrichtung, die kathodenseitig jeweils mit herkömmlichen Elektroden (nicht abgebildet) ausgestattet ist und für die kathodische Halbzellenreaktion keine Gaszufuhr benötigt. In Fig. 2b wird eine Elektrolysevorrichtung dargestellt, die kathodenseitig mit Gasdiffusionselektroden (nicht abgebildet) ausgestattet ist, die für die dort ablaufende kathodische Halbzellenreaktion eine Gaszufuhr benötigen. Ein Beispiel für die Installation des Rohrleitungssiphons in eine erfindungsgemäße Elektrolysevorrichtung ist in Fig. 3 abgebildet. Zur Vereinfachung wurde beispielhaft nur die kathodenseitige Flüssigkeits- und Gas- Zufuhr und -Abfuhr dargestellt. Die Anodenseitigen Anbindungen wären analog ausgeführt. Folgende Bezugszeichen wurden in den Figuren verwendet:

- 1.1 Gaszufuhr für die Gasdiffusionselektrode, beispielsweise Sauerstoff-haltiges Gas für die Sauerstoffverzehrkathode,
- 1.11 Armatur zur Gaszufuhr
- 1.12 Armatur zur Flüssigkeitszufuhr im Normalbetrieb
- 1.13 Armatur zu den An-/ Abfahrssystemen
- 1.14 Armatur für ablaufseitiges Rohrleitungssystem der Produktabfuhr im Normalbetrieb
- 1.15 Armatur für ablaufseitiges Rohrleitungssystem der Produktabfuhr im An-/ Abfahrbetrieb
- 1.2 Betriebsmediumzufluss für die Kathodenseite während des Normalbetriebes, beispielsweise verdünnte Natronlauge
- 1.21 in der Gaszufuhr angeordnete Gasstrahlpumpe
- 1.22 Ventil der Gaszufuhr
- 1.3 Betriebsmediumzufluss für die Kathodenseite während des An- und Abfahrprozesses, beispielsweise verdünnte Natronlauge
- 1.4 Abfluss der Restgases der Gasdiffusionselektroden-Reaktion im Normalbetrieb
- 1.5 Abfluss der Produkt-haltigen Flüssigkeit aus dem Elektrolyseur, z.B. Natronlauge im Normalbetrieb
- 1.6 Abfluss der Restgases der Gasdiffusionselektroden-Reaktion während des An-/ Abfahrprozesses
- 1.7 Abfluss der Produkt-haltigen Flüssigkeit aus dem Elektrolyseur, z.B. Natronlauge während des An-/ Abfahrprozesses
- 1.8 Druckregelung für Restgas (Abgas)
- 2.1 Gaszufuhr für die Gasdiffusionselektrode, beispielsweise Sauerstoff-haltiges Gas für die Sauerstoffverzehrkathode,
- 2.11 Ventil der Gaszufuhr
- 2.12 Ventil zum Betriebsmediumzufluss während des Normalbetriebes
- 2.13 Ventil zum Betriebsmediumzufluss während des An-/ Abfahrens
- 2.14 Rohrleitungssiphon
- 2.15 Absperrventil, z.B. zur Nutzung für Wartungsarbeiten an der Vorrichtung
- 2.16 Regelventil im Abgassystem der Restgasabfuhr eines Elektrolyseurs
- 2.2 Betriebsmediumzufluss für die Kathodenseite während des Normalbetriebes, beispielsweise verdünnte Natronlauge
- 2.21 in der Gaszufuhr angeordnete Gasstrahlpumpe
- 2.22 Regelventil der Gaszufuhr
- 2.3 Betriebsmediumzufluss für die Kathodenseite während des An-/ Abfahrens, beispielsweise für verdünnte Natronlauge
- 2.4 Gasabfuhr des Produktgases und/oder des Restgases für Normalbetrieb und Ab- und Anfahrten
- 2.5 Flüssigkeitsabfuhr der Flüssigkeit aus dem Elektrolyseur (z.B. aufgestärkte Natronlauge) und dazugehöriges Rohrleitungssystem
- 3.1 Ablaufsammelleitung des Elektrolyseurs für gemeinsame Abführung von Gas, z.B. Restgas, und Flüssigkeit
- 3.2 Flüssigkeitsablauf des Elektrolyseurs in Form einer Abflussleitung der Flüssigkeit nach durch Gravitation erfolgter Trennung vom Gas, z.B. Restgas
- 3.3 Gasableitung des Elektrolyseurs in Form einer Abflussleitung des Gases nach durch Gravitation erfolgter Trennung von der Flüssigkeit
- 3.4 Flüssigkeitsabfuhr der Flüssigkeit aus dem Elektrolyseur (z.B. aufgestärkte Natronlauge) und dazugehöriges Rohrleitungssystem
- 3.5 Flüssigkeitspegel im Rohrleitungssiphon im An-/ Abfahrbetrieb (gleicher Druck im Elektrolyseur und im ablaufseitigen Rohrleitungssystem)
- 3.6 Unterschiedliche Flüssigkeitspegel im Rohrleitungssiphon beim Normalbetrieb (höherer Druck im Elektrolyseur gegenüber dem ablaufseitigen Rohrleitungssystem)

- 3.7 Belüftung
- 3.8 Rohrleitungssiphon

[0055] Fig. 2a illustriert ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Elektrolysevorrichtung, die eine Anzahl von n Membranelektrolyseuren dargestellt als "Elektrolyseur 1" bis "Elektrolyseur 2...n" enthält, die jeweils anodenseitig und kathodenseitig mit normaler Elektrode (nicht dargestellt), d.h. keiner Gasdiffusionselektrode, ausgestattet sind. Zur Vereinfachung sind in Fig. 2a nur die Gas- und Flüssigkeitsanschlüsse der Kathodenseite dargestellt. Hier sind die Elektrolyseure weiter zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr 2.2, Gasabfuhr 2.4 und eine Flüssigkeitsabfuhr 2.5 miteinander verbunden. Der Flüssigkeitsablauf erfolgt kathodenseitig je Elektrolyseur über einen Rohrleitungssiphon 2.14 zur flüssigkeitsablaufseitigen Entkopplung des Betriebsdrucks der Elektrolyseure von dem Betriebsdruck des anschließenden Rohrleitungssystems der Flüssigkeitsabfuhr 2.5. Weiter erfolgt die Gasableitung aller mit vorgenanntem Rohrleitungssiphon 2.14 ausgestatteten Elektrolyseure in die gemeinsame Gasabfuhr 2.4 über ein für jeden einzelnen Elektrolyseur vorhandenes, individuelles Regelventil 2.16. Auf der Anodenseite sind die Elektrolyseure ebenfalls zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr, Gasabfuhr und eine Flüssigkeitsabfuhr miteinander verbunden (nicht dargestellt).

[0056] Fig. 2b zeigt ein Beispiel einer Elektrolysevorrichtung im Sinne der Erfindung, die eine Anzahl von n Membranelektrolyseuren dargestellt als "Elektrolyseur 1" bis "Elektrolyseur 2...n" mit kathodenseitig geschalteter Gasdiffusionselektrode (nicht dargestellt) enthält, wobei die Elektrolyseure zumindest über die Gasdiffusionselektroden-seitige Gaszufuhr 2.1, eine Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitszufuhr 2.2, eine Gasdiffusionselektroden-seitige Restgasabfuhr 2.4 und eine Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitsabfuhr 2.5 miteinander verbunden sind. Zur Vereinfachung wurden nur zwei Elektrolyseure dargestellt. Zur weiteren Vereinfachung sind in Fig. 2b nur die Gas- und Flüssigkeitsanschlüsse der Gasdiffusionselektroden-seite (i.e. der Kathodenseite) dargestellt. Der Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitsablauf eines Elektrolyseurs erfolgt über einen Rohrleitungssiphon 2.14 zur flüssigkeitsablaufseitigen Entkopplung des Betriebsdrucks der Elektrolyseure von dem Betriebsdruck des anschließenden Rohrleitungssystems 2.5. Weiter erfolgt die Gasdiffusionselektroden-seitige Gasableitung aller mit vorgenanntem Rohrleitungssiphon 2.14 ausgestatteten Elektrolyseure in die gemeinsame Gasdiffusionselektroden-seitige Restgasabfuhr 2.4 über ein für jeden einzelnen Elektrolyseur vorhandenes, individuelles Regelventil 2.16. Auf der Anodenseite sind die Elektrolyseure ebenfalls zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr, Gasabfuhr und eine Flüssigkeitsabfuhr miteinander verbunden (nicht dargestellt).

[0057] Es werden jeweils in Fig. 2a und 2b ablaufseitig wie in Fig. 3 gezeigt zunächst Gas (Produktgas bzw. Restgas) und Flüssigkeit in der horizontal verlaufenden Ablauf-Sammelleitung 3.1 des Elektrolyseurs gemeinsam in Richtung der weiterführenden Rohrleitungssysteme geführt. Gas und Flüssigkeit trennen sich sodann durch ihren Dichteunterschied in einer anschließenden Verzweigung mit nahezu lotrechtem Rohrleitungsverlauf (bevorzugt $\pm 15^\circ$); Gas strömt durch die Ableitung von Restgas 3.3 nach oben in Richtung der jedem Elektrolyseur zugeordneten Druckregelung 2.16 ab. Die Flüssigkeit wird nach unten in die Ableitung der Flüssigkeit 3.2 abgeführt.

Beispiele

Beispiel 1 (vgl. Fig. 1):

Natriumchlorid-Elektrolyse mit SVK, Ausführung entsprechend dem Stand der Technik in Analogie zur konventionellen Chlor-Alkali-Elektrolyse ohne SVK

[0058] Mehrere Elektrolyseure (Elektrolyseur 1, Elektrolyseur 2...n) mit jeweils kathodenseitiger Schaltung einer Sauerstoffverzehrkathode als Gasdiffusionselektrode wurden parallel betrieben. Zur Vereinfachung sind in Fig. 1 nur zwei Elektrolyseure dargestellt. In der genutzten Produktionslage wurden bis zu 10 oder mehr Elektrolyseure parallel betrieben. Zur weiteren Vereinfachung sind in Fig. 1 nur die Gas- und Flüssigkeitsanschlüsse der Kathodenseite dargestellt.

[0059] Die Rohstoffe Sauerstoff (1.1) und verdünnte Natronlauge (1.2, 1.3) wurden aus den vorgeschalteten Anlagen über Rohrleitungssysteme auf die Elektrolyseure verteilt. Flüssigkeitsseitig gab es separate Systeme für den Normalbetrieb (1.2) und das An-/ Abfahren (1.3), da die An-/ Abfahrvorgänge im Allgemeinen einem vom Normalbetrieb abweichenden Druck-/ Temperaturprofil folgen.

[0060] Die Produkte des Elektrolyseprozesses, das Restgas der Sauerstoffverzehrkathoden-Reaktion (1.4, 1.6) und die im Elektrolyseur aufgestärkte Natronlauge (1.5, 1.7) wurden analog zur Produktzufuhr in Rohrleitungssystemen gesammelt und in die nachgeschalteten Anlagen abgeleitet. Aufgrund der unterschiedlichen Druckniveaus im Normalbetrieb und beim An-/ Abfahren waren hier separate Rohrleitungssysteme für den Normalbetrieb (1.4, 1.5) und das An-/ Abfahren (1.6, 1.7) erforderlich.

[0061] Der Betriebsdruck wurde im Normalbetrieb im Allgemeinen über eine zentrale Druckregelung für das Abgas (1.8) geregelt. Das Rohrleitungssystem für die Flüssigkeitsabfuhr im Normalbetrieb stand hierbei unter dem gleichen Betriebsdruck wie die Elektrolyseure. Der An-/ Abfahrbetrieb erfolgte im Allgemeinen drucklos bei Atmosphärendruck.

[0062] Die Zufuhrmengen zum Elektrolyseur und der jeweilige Weg wurden über Ventile (1.11, 1.12, 1.13) in der Zuleitung zum Elektrolyseur eingestellt/ geregelt.

[0063] Der Weg für die Abfuhr der Produkte wurde ebenfalls über am Elektrolyseur angeordnete Ventile (1.14, 1.15) eingestellt. Da im Ablauf der Elektrolyseure Gas und Flüssigkeit zunächst durch die gleiche Leitung abgeführt wurden, erfolgte nach den ablaufseitigen Ventilen (1.14, 1.15) eine Trennung von Gas und Flüssigkeit durch entsprechend nach oben und unten wegführende Rohrleitungen.

[0064] Für den gasseitigen Betrieb gab es zwei alternative Betriebsweisen: An "Elektrolyseur 1" der Fig.1 dargestellt die einfache Durchströmung mit Sauerstoff und nachfolgender Abfuhr des Restgases. An "Elektrolyseur 2...n" der Fig.1 dargestellt das Recycling von sauerstoffreichem Restgas zur Zufuhrseite über eine in der Gaszufuhr angeordnete Gasstrahlpumpe (1.21) wie in DE10149779 beschrieben, mit ggf. zusätzlichem Regelventil (1.22).

[0065] Das Umschalten eines Elektrolyseurs vom Anfahren in den Normalbetrieb erfolgte in Analogie zur konventionellen Chlor-Alkali-Elektrolyse, indem zunächst die Flüssigkeits- und Gaszirkulation durch Schließen der Armaturen zu den An-/ Abfahrssystemen (1.11, 1.13, 1.15) gestoppt wurde. Danach wurde der Druck z.B. über die Gaszufuhr 1.11 oder eine zusätzliche Hilfs-Gaseinspeisung auf den Betriebsdruck angehoben. Danach konnte die Flüssigkeits- und Gaszirkulation an den Betriebssystemen (1.11, 1.12, 1.14) wieder gestartet werden. Das Abfahren erfolgte analog in umgekehrter Reihenfolge.

[0066] Wie vorstehend beschrieben birgt diese Betriebsweise die Gefahr von Schäden an der Sauerstoff-Verzehr-Kathode. Bei manueller Umstellung besteht die Gefahr von Bedienfehlern; die alternative Automatisierung mit mechanisch angetriebenen Armaturen wäre kostenaufwändig da sie für jeden Elektrolyseur separat erforderlich wäre.

Beispiel 2 (vgl. Fig.2b):

Natriumchlorid-Elektrolyse mit SVK, erfindungsgemäße Ausführung mit Ablauf-Siphon

[0067] Analog zur vorbeschriebenen Variante in Fig. 2b wurden die Rohstoffe Sauerstoff (2.1) und verdünnte Natronlauge (2.2, 2.3) aus den vorgeschalteten Anlagen über Rohrleitungssysteme auf die Elektrolyseure verteilt. Flüssigkeitsseitig gab es separate Systeme für den Normalbetrieb (2.2) und das An-/ Abfahren (2.3), da die An-/ Abfahrvorgänge im Allgemeinen einem vom Normalbetrieb abweichenden Druck-/ Temperaturprofil folgten. Zur Vereinfachung sind in Fig.2b wiederum nur die Gas- und Flüssigkeitsanschlüsse der Kathodenseite dargestellt.

[0068] Die Produkte des Elektrolyseprozesses, das Restgas der Sauerstoffverzehrkatoden-Reaktion (2.4) und die im Elektrolyseur aufgestärkte Natronlauge (2.5) wurden analog zur Produktzufuhr in Rohrleitungssystemen gesammelt und in die nachgeschalteten Anlagen abgeleitet.

[0069] Aufgrund der erfindungsgemäßen Lösung für die Drucktrennung am Elektrolyseur sind keine separaten Ablauf-Rohrleitungssysteme für den An-/ Abfahrbetrieb wie im voranstehenden Beispiel (vgl. Fig.1: 1.6, 1.7) erforderlich. Die gasseitige Druckregelung erfolgte über nunmehr jedem Elektrolyseur zugeordnete Regelventile (2.16) in der Leitung zum Abgassystem. Flüssigkeitsseitig konnte die aufgestärkte Natronlauge unabhängig vom jeweiligen Betriebsdruck frei über den Siphon (2.14) in das nachgeschaltete, drucklos zu betreibende Rohrleitungssystem (2.5) ablaufen. Mit dem Ventil (2.15) konnte der Elektrolyseur für Wartungsarbeiten noch vom Rohrleitungssystem abgetrennt werden.

[0070] Analog zur vorbeschriebenen Variante in Fig.1 gibt es für den gasseitigen Betrieb derzeit zwei alternative Betriebsweisen: An Elektrolyseur 1 dargestellt die einfache Durchströmung mit Sauerstoff und nachfolgender Abfuhr des Restgases. An "Elektrolyseur 2...n" dargestellt das Recycling von sauerstoffreichem Restgas zur Zufuhrseite über eine in der Gaszufuhr angeordnete Gasstrahlpumpe (2.21) wie in DE10149779 beschrieben, mit ggf. zusätzlichem Regelventil (2.22). Im Sinne der hier beschriebenen Erfindung sind beide Alternativen gleichermaßen einsetzbar.

[0071] Durch die beschriebene Ausführung mussten auf der Ablaufseite des Elektrolyseurs keine Ventile mehr zwischen An-/ Abfahrbetrieb und Normalbetrieb umgeschaltet werden. Eine Unterbrechung der Flüssigkeitszufuhr und ein damit verbundenes Abschalten des Polarisationsgleichrichters wurde somit vermieden. Das Potential für Bedienfehler wurde vermindert und der Inbetriebnahme-Vorgang vereinfacht. Weiterhin können die Ablaufseitigen Rohrleitungssysteme für die An-/ Abfahrvorgänge entfallen. Die nach wie vor erforderliche Umschaltung auf der Zulaufseite war unkritisch und konnte im fließenden Übergang erfolgen da die Zulaufseite keinen signifikanten Einfluss auf den Betriebsdruck ausübt.

Beispiel 3 (vgl. Fig.3):

Ablaufseite eines Elektrolyseurs in der erfindungsgemäßen Ausführung mit Siphon

[0072] In der Ablauf-Sammelleitung (3.1) des Elektrolyseurs flossen Gas und Flüssigkeit zunächst gemeinsam in Richtung der weiterführenden Rohrleitungssysteme. Gas und Flüssigkeit wurden dann durch ihren Dichteunterschied in einer anschließenden senkrechten Rohrleitung getrennt; Gas strömte nach oben (3.3) in Richtung der jedem Elek-

trolisseur zugeordneten Druckregelung (Zeichnung Fig.2a & Fig.2b, 2.16) ab; die Flüssigkeit lief nach unten ab (3.2).

[0073] Durch die erfindungsgemäße Ausführung der abführenden Flüssigkeitsleitung als Siphon konnte die Flüssigkeit unabhängig vom jeweils eingestellten Betriebsdruck immer frei in Richtung des abführenden Rohrleitungssystems (3.4) ablaufen. Beim drucklosen an-/ Abfahrbetrieb stellte sich der Flüssigkeitsspiegel in der Zulaufseite des Siphons in der gleichen Höhe (3.5) ein wie auf der Ablaufseite. Beim Normalbetrieb mit positivem Betriebsüberdruck lag der Flüssigkeitsspiegel in der Zulaufseite des Siphons entsprechend dem Verhältnis von Betriebsdruck zu Flüssigkeitsdichte niedriger (3.6). Zwischenzustände konnten sich beim Anheben des Betriebsdrucks vom Anfahrbetrieb zum Normalbetrieb bzw. umgekehrt beim Abfahren frei einstellen.

[0074] Um eine sanfte Regelung des Gasdruckes zu ermöglichen, musste die Höhe des Siphons so gewählt werden das selbst bei maximal möglichem Betriebsdruck kein Gasdurchschlag durch das untere Ende erfolgen kann.

[0075] Das weiterführende Rohrleitungssystem (3.4) wurde so dimensioniert dass die Flüssigkeit frei ablaufen kann. Ein Überdruck wurde genauso vermieden wie ein Unterdruck der z.B. durch Abheber-Effekte entstehen könnte. Vorteilhaft ist die Ausgestaltung der abführenden Leitung als Freispiegel-Leitung oder eine zusätzliche Belüftung (3.7) die einen Unterdruck vermeidet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Elektrolysevorrichtung mit mehreren Elektrolyseuren ausgewählt aus Membranelektrolyseuren, wobei zumindest jeder Elektrolyseur anodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung, sowie getrennt davon kathodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und jeweils mindestens eine Gasableitung aufweist und die Anodenräume dieser Elektrolyseure untereinander sowie getrennt davon die Kathodenräume dieser Elektrolyseure untereinander jeweils zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr (2.2), eine Gasabfuhr (2.4) und eine Flüssigkeitsabfuhr (2.5) miteinander verbunden sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betriebsdruck mindestens einer Flüssigkeitsabfuhr (2.5) niedriger als der Betriebsdruck der Elektrolyseure eingestellt wird und dabei

a. die Flüssigkeitsabläufe aus den Anodenräumen oder den Kathodenräumen oder aus beiden dieser Räume der Elektrolyseure je Elektrolyseur über einen Rohrleitungssiphon (2.14) in das Rohrleitungssystem der Flüssigkeitsabfuhr (2.5) erfolgt, wodurch mit jedem Rohrleitungssiphon (2.14) flüssigkeitsablaufseitig der Betriebsdruck der Elektrolyseure vom niedrigeren Betriebsdruck des anschließenden Rohrleitungssystems der Flüssigkeitsabfuhr (2.5) entkoppelt wird, und

b. jede Gasableitung der mit Rohrleitungssiphon (2.14) entkoppelten Elektrolyseure für jeden Elektrolyseur einzeln über ein individuelles Regelventil (2.16) pro Elektrolyseur in die gemeinsame Gasabfuhr (2.4) erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die betriebene Elektrolysevorrichtung mehrere Elektrolyseure ausgewählt aus Membranelektrolyseuren mit Gasdiffusionselektrode, insbesondere mit Sauerstoffverzehrkathode, enthält, wobei diese Elektrolyseure zumindest über eine Gasdiffusionselektroden-seitige Gaszufuhr (2.1), über eine Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitszufuhr als Flüssigkeitszufuhr (2.2), eine Gasdiffusionselektroden-seitige Restgasabfuhr als Gasabfuhr (2.4) und eine Gasdiffusionselektroden-seitige Flüssigkeitsabfuhr als Flüssigkeitsabfuhr (2.5) miteinander verbunden sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Membranelektrolyseure aus Alkalimetallchlorid-Membranelektrolyseuren ausgewählt sind.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das eingesetzte Alkalimetallchlorid ausgewählt wird aus Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, oder Mischungen daraus.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyseure aus Membranelektrolyseuren mit Sauerstoffverzehrkathode als Gasdiffusionselektrode ausgewählt sind, deren Gasdiffusionselektroden-seitige Gaszufuhr (2.1) mit einer Quelle für einen Sauerstoffgas-haltigen Gasstrom verbunden ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyseure aus Membranelektrolyseuren mit Gasdiffusionselektrode ausgewählt sind, deren Gasdiffusionselektroden-seitige Gaszufuhr (2.1) mit einer Quelle für einen Kohlendioxidhaltigen Gasstrom, insbesondere für einen Gasstrom von Kohlendioxid, verbunden ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betriebsdruck der Elektrolyseure zwischen Atmosphärendruck und 1 bar Überdruck liegt, bevorzugt in einem Bereich von 100 bis 500 mbar Überdruck

liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Betriebsdruck auf der Ablaufseite des Rohrleitungssiphons kleiner ist als der Betriebsdruck auf der Zulaufseite, bevorzugt zwischen Atmosphärendruck und 100 mbar Überdruck.

9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- (i) das Gas, ausgewählt aus Produktgas, Restgas, Gemisch aus Produktgas und Restgas und
- (ii) die Flüssigkeit

zunächst gemeinsam als Gemisch in einer Ablauf-Sammelleitung jedes einzelnen Elektrolyseurs aus dem Elektrolyseur heraus geführt werden und anschließend dieses Gemisch einer Gas-Flüssigkeits-Trennung unterzogen wird, wobei nach erfolgter Trennung das Gas über die Gasableitung gemäß Schritt b. und die Flüssigkeit über den Flüssigkeitsablauf gemäß Schritt a. bewirkt wird.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flüssigkeitsabfuhr (2.5) in jeder Betriebsart der Elektrolysevorrichtung gemäß Schritt a. erfolgt, insbesondere beim Anfahren, Abfahren und im Betrieb der Elektrolysevorrichtung.

11. Elektrolysevorrichtung, insbesondere für die Chlorherstellung, enthaltend mehrere Elektrolyseure ausgewählt aus Membranelektrolyseuren, wobei zumindest jeder Elektrolyseur anodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf mindestens eine Gasableitung, sowie getrennt davon kathodenseitig mindestens einen Flüssigkeitsablauf und mindestens eine Gasableitung aufweist und die Anodenräume dieser Elektrolyseure untereinander, sowie separat die Kathodenräume dieser Elektrolyseure untereinander jeweils zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr (2.2), eine Gasabfuhr (2.4) und eine Flüssigkeitsabfuhr (2.5) miteinander verbunden sind **dadurch gekennzeichnet, dass**

- a. zur flüssigkeitsablaufseitigen Entkopplung des Betriebsdrucks der Elektrolyseure von dem Betriebsdruck des Rohrleitungssystems mindestens einer der Flüssigkeitsabfuhr (2.5) die Flüssigkeitsabläufe aus den Anodenräumen oder den Kathodenräumen oder aus beiden dieser Räume der Elektrolyseure je Elektrolyseur über einen Rohrleitungssiphon (2.14) in Fluidverbindung mit dem Rohrleitungssystem der Flüssigkeitsabfuhr (2.5) steht, und
- b. die Gasableitung aller mit vorgenanntem Rohrleitungssiphon (2.14) ausgestatteten Elektrolyseure über ein individuelles Regelventil (2.16) pro Elektrolyseur mit der entsprechenden gemeinsamen Gasabfuhr (2.4) in Fluidverbindung steht.

12. Elektrolysevorrichtung, insbesondere für die Chlorherstellung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyseure, bevorzugt kathodenseitig, Gasdiffusionselektroden enthalten, wobei die Elektrolyseure zusätzlich zumindest über eine Gasdiffusionselektroden-seitige Gaszufuhr (2.1) miteinander verbunden sind.

13. Verwendung eines Rohrleitungssiphons am Flüssigkeitsablauf von Elektrolyseuren einer Elektrolysevorrichtung, enthaltend mehrere Membranelektrolyseure, wobei die Elektrolyseure zumindest über eine Flüssigkeitszufuhr (2.2), eine Gasabfuhr (2.4) und eine Flüssigkeitsabfuhr (2.5) miteinander verbunden sind, zur flüssigkeitsablaufseitigen Entkopplung des Betriebsdrucks der Elektrolyseure von dem Betriebsdruck des anschließenden Rohrleitungssystems der Flüssigkeitsabfuhr (2.5).

Fig.1:

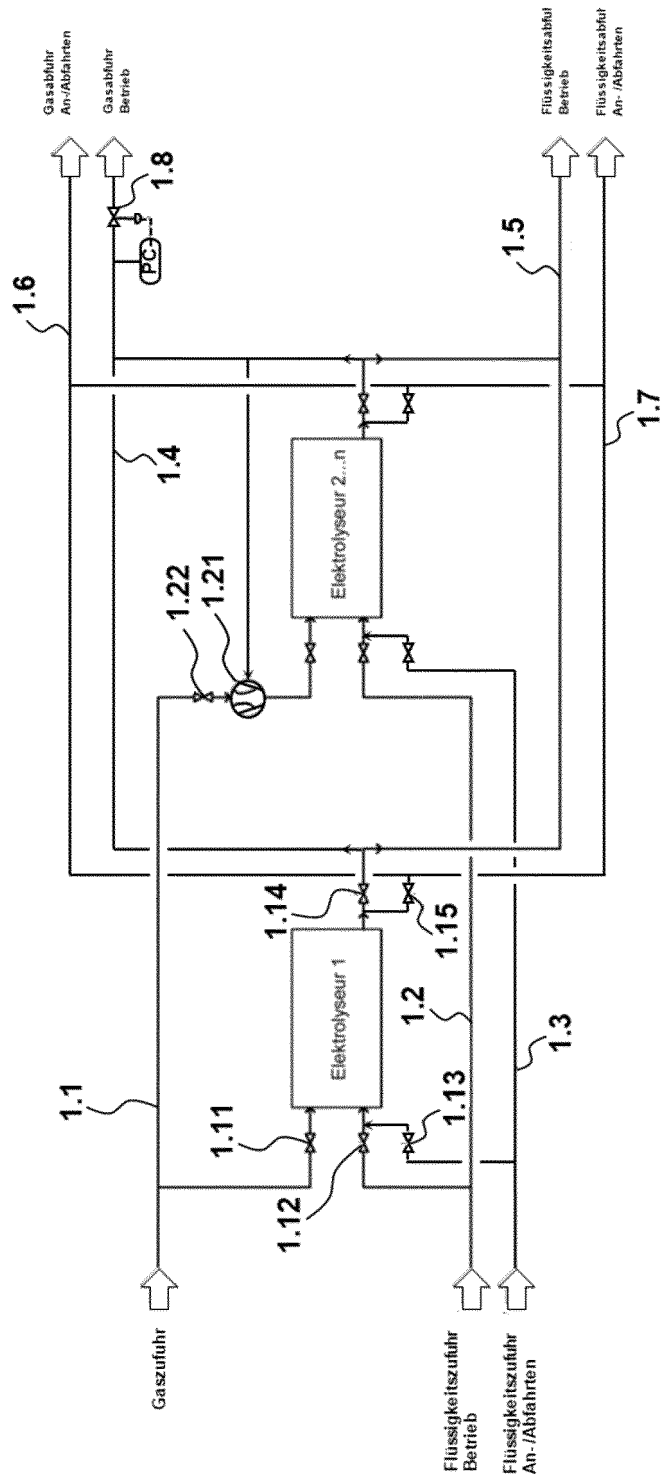


Fig. 2a:

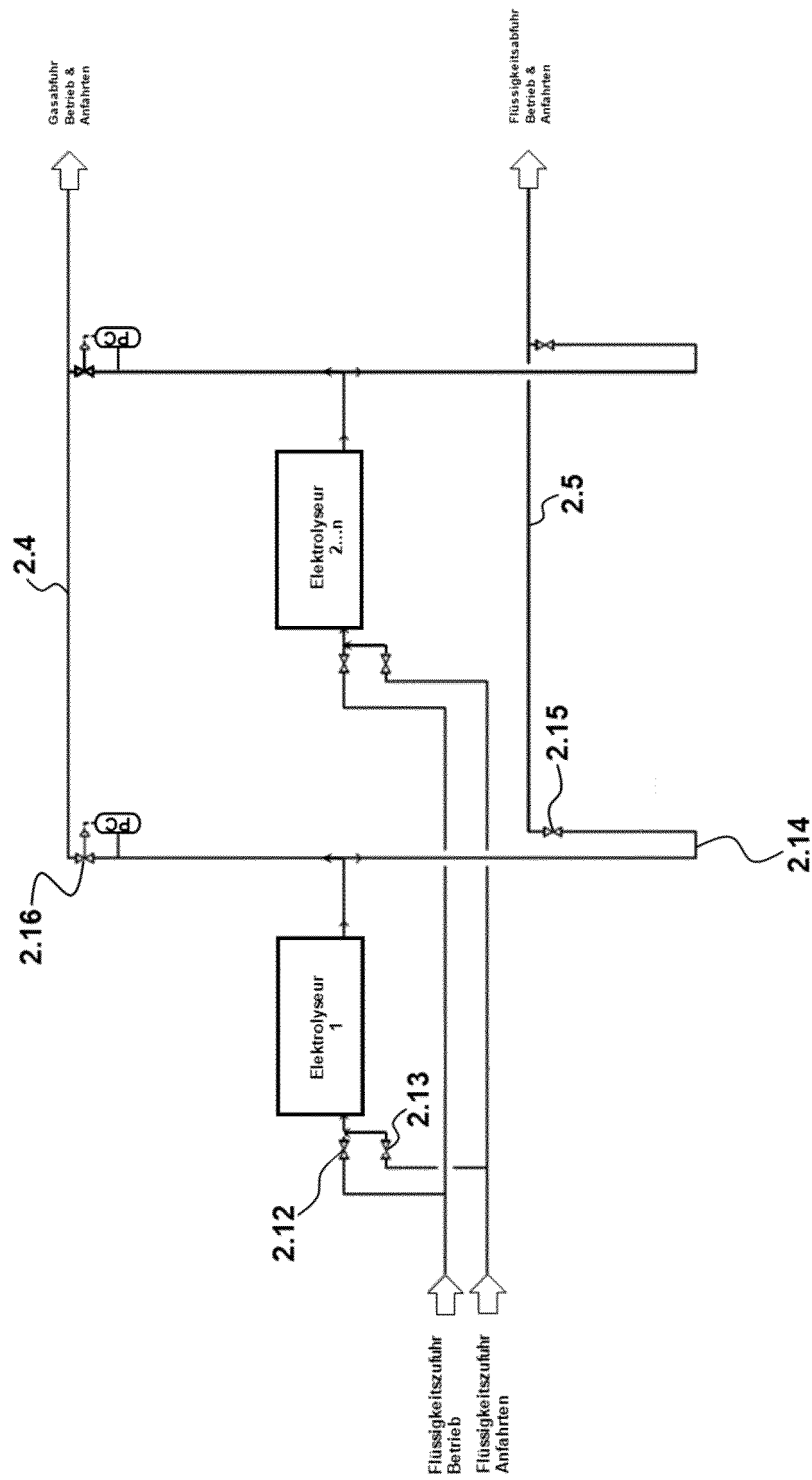


Fig. 2b:

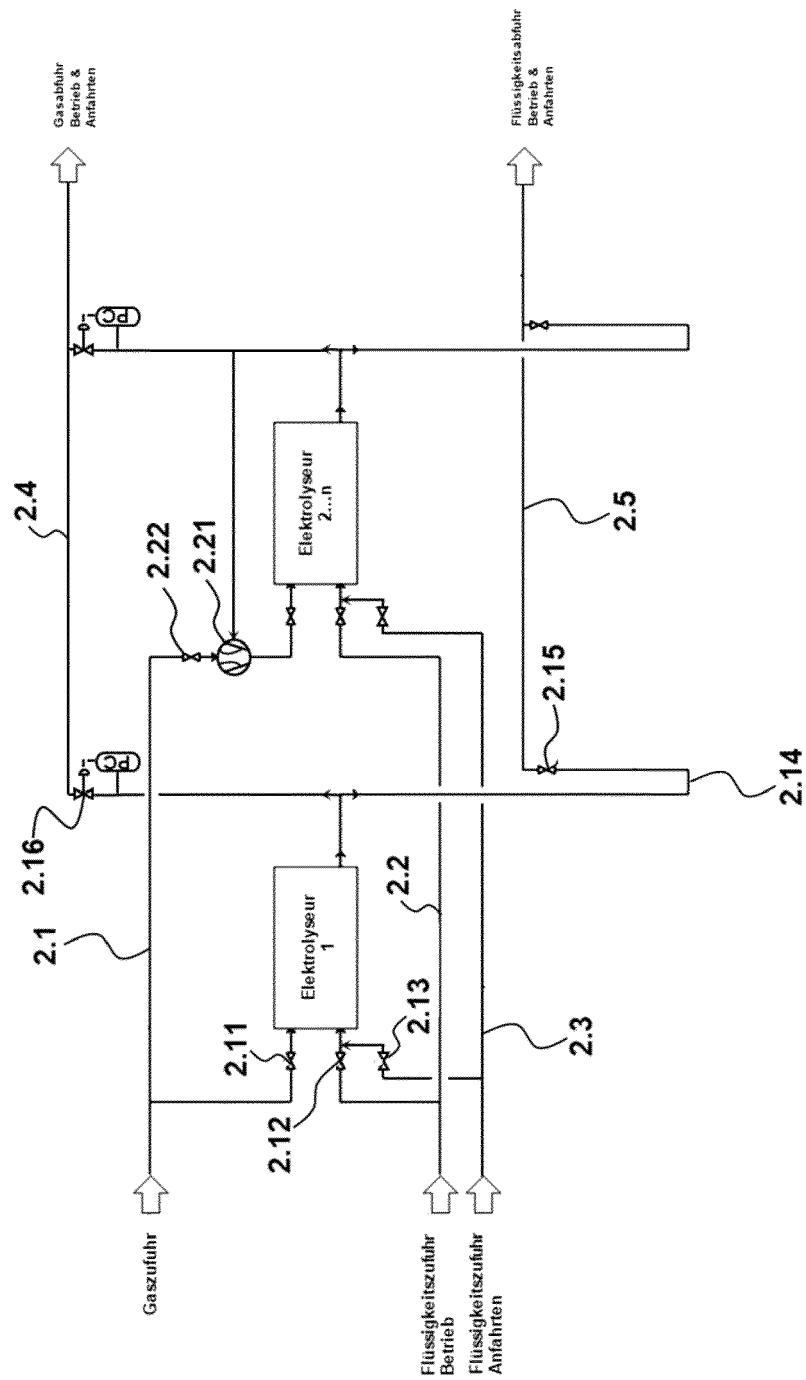
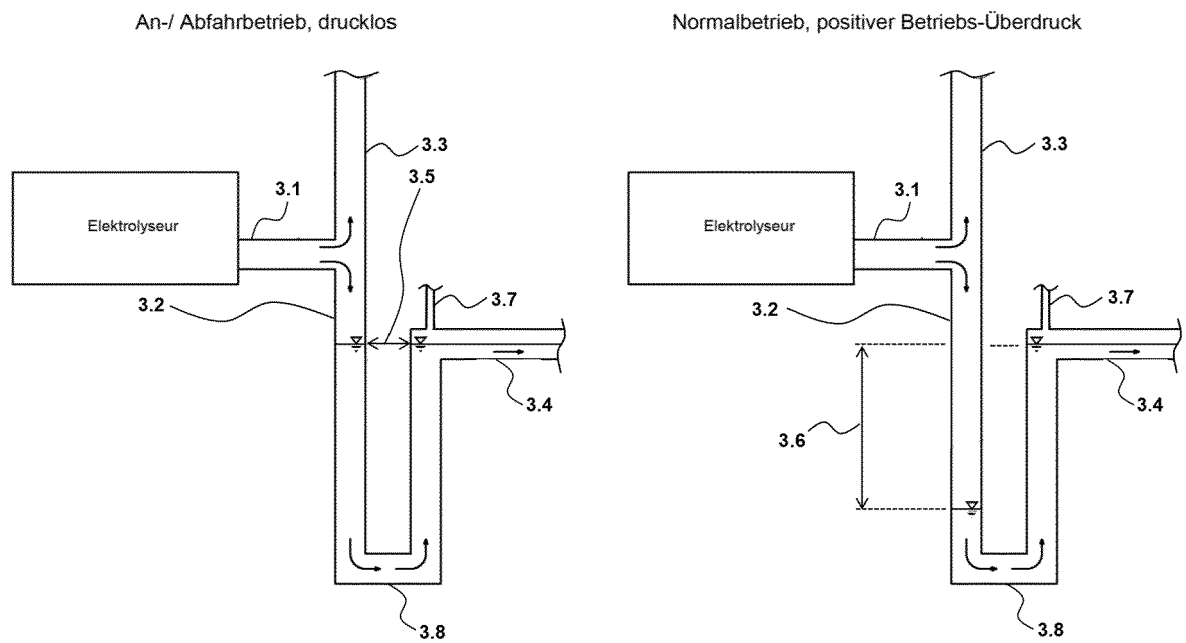


Fig.3:





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 21 18 6388

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2005 027735 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 21. Dezember 2006 (2006-12-21)	13	INV. C25B1/34 C25B3/26 C25B9/23 C25B9/70 C25B15/08
A	* Zusammenfassung; Abbildung 1 * * Absatz [0020] *	1-12	
A	EP 3 489 389 A1 (SIEMENS AG [DE]) 29. Mai 2019 (2019-05-29) * das ganze Dokument *	1-12	
A	EP 3 599 292 A1 (SIEMENS AG [DE]) 29. Januar 2020 (2020-01-29) * das ganze Dokument *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 16. Januar 2022	Prüfer Leu, Oana
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 18 6388

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-01-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102005027735 A1	21-12-2006	KEINE	
15	EP 3489389 A1	29-05-2019	AU 2018373188 A1	02-07-2020
			CL 2020001348 A1	06-11-2020
			CN 111417745 A	14-07-2020
			EP 3489389 A1	29-05-2019
			EP 3682043 A1	22-07-2020
			MA 50246 A	17-03-2021
20			US 2021172074 A1	10-06-2021
			WO 2019101392 A1	31-05-2019
	EP 3599292 A1	29-01-2020	CA 3107532 A1	30-01-2020
			CN 112534085 A	19-03-2021
25			EP 3599292 A1	29-01-2020
			EP 3797182 A1	31-03-2021
			US 2021292919 A1	23-09-2021
			WO 2020020611 A1	30-01-2020

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- DE 19641125 [0006]
- DE 102020207186 A [0018]
- DE 102013011298 A [0019]
- DE 10149779 A [0019]
- EP 2746429 A [0021]
- DE 10149779 [0044] [0064] [0070]
- DE 102013011298 [0044]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Chlorine. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [0007]
- **VOLKMAR M. SCHMIDT.** Elektrochemische Verfahrenstechnik. Wiley-VCH-Verlag, 2003 [0016]