

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79101017.6

51 Int. Cl.²: **C 25 B 1/26**

22 Anmeldetag: 04.04.79

30 Priorität: 14.04.78 DE 2816152

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.10.79 Patentblatt 79 22

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT SE

71 Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)

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

72 Erfinder: **Wiechers, Herbert**
Auf Dem Bruch 33
D-5090 Leverkusen 3(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Salzsäure durch Elektrolyse und Salzsäure-Elektrolysezelle.**

57 Es wird ein Verfahren zur Elektrolyse von Salzsäure zur Herstellung von Chlor und Wasserstoff nach dem Diaphragmaverfahren beschrieben, nachdem die Elektrolyse mehrstufig durchgeführt wird und die Sole nach jeder Elektrolysestufe vor Eintritt in die jeweils nächste Stufe entgast wird. Ferner wird eine für das Verfahren geeignete Elektrolysezelle beschrieben.

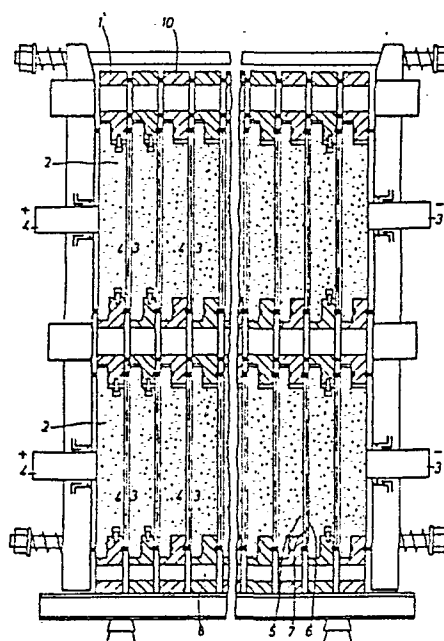


FIG. 1

EP 0 004 903 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Dp/Bre

Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Salzsäure durch
Elektrolyse und Salzsäure-Elektrolysezelle

- Die elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff und Chlor aus Salzsäure erfolgt im allgemeinen in Elektrolysezellen, in denen 30 bis 45 vertikal angeordnete bipolare Elektroden, wobei die zwischen je zwei Elektroden gebildete Elektrolyse-
- 5 kammer durch ein Diaphragma unterteilt ist, zusammengefaßt sind. Üblicherweise beträgt die Elektrodenfläche ca. $2,5 \text{ m}^2$ und besitzt quadratischen Querschnitt; siehe z.B. DAS 1 216 852 oder Chem. Ing. Technik 39, 731 (1967).
- Die Salzsäure durchströmt die Elektrolysekammer von unten
- 10 nach oben, wobei sich im Katholytraum Wasserstoff und im Anolytraum Chlor bildet. Katholyt und Anolyt werden also auf ihrem Weg durch die Elektrolysekammer mit Gasblasen angereichert. Die Gasblasen werden nach dem Austritt der Elektrolyte aus der Zelle abgeschieden.
- 15 Durch die Anwesenheit von Gasblasen im Elektrolyten wird dessen elektrischer Widerstand, und damit der spezifische Leistungsverbrauch der Elektrolysezelle erhöht. Es ist daher wünschenswert, bei gegebener Stromdichte die Auf-

enthaltszeit des Elektrolyten in der Zelle, d.h. die Zeit, während der sich die Gasblasen anreichern, möglichst kurz zu wählen. Andererseits ist es zum wirtschaftlichen Betrieb der Zelle notwendig, die Konzentration der Salzsäure während
5 des Durchgangs durch die Elektrolysezelle hinreichend zu verarmen. Üblicherweise wird eine Verarmung von ca. 25 % auf ca. 20 % HCl angestrebt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Chlor und Wasserstoff aus
10 Salzsäure durch Elektrolyse in einer Elektrolysezelle, bestehend aus einer Vielzahl von vertikal angeordneten bipolaren Elektroden, wobei zwischen je zwei Elektroden zur Unterteilung der zwischen diesen gebildeten Elektrolysekammern in einen Anolytraum und einen Katholytraum ein Diaphragma angeordnet ist,
15 ferner Abfluß- und Zuflußeinrichtungen für die Elektrolyte, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Salzsäure in mindestens zwei aufeinanderfolgenden Stufen elektrolysiert wird, wobei sie nach Austritt aus einer Stufe und vor Eintritt in die jeweils nächste Stufe entgast wird.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Salzsäure-Elektrolysezelle, bestehend aus einer Vielzahl von vertikal angeordneten bipolaren Elektroden, wobei zwischen je zwei Elektroden zur Unterteilung der zwischen diesen gebildeten Elektrolysekammer in einen Anolytraum und einen Katholytraum
25 ein Diaphragma angeordnet ist, ferner Abfluß- und Zuflußeinrichtungen für die Elektrolyte, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die bipolaren Elektroden und die Elektrolysekammern jeweils in mindestens einer horizontalen Ebene senkrecht zur Elektrodenfläche in Etagen unterteilt sind und in dieser
30 Ebene zusätzliche Zufluß- und Abflußeinrichtungen für die Elektrolyte vorgesehen sind, so daß in jeder Etage voneinander unabhängige Elektrolytkreisläufe ausgebildet sind.

- 3 -

Vorzugsweise beträgt die Höhe der durch die Unterteilung der Elektroden entstehenden Teilelektrodenflächen 40 bis 80 cm, besonders bevorzugt ca. 60 cm.

5 Zweckmäßigerweise werden die bipolaren Elektroden jeweils in Halterahmen gehalten, die nach Art von Filterpressen aneinander geschichtet werden. Das Prinzip solcher Anordnungen ist z.B. in der DOS 2 222 637 oder DOS 2 317 359 beschrieben. Erfindungsgemäß enthalten die Elektrolyserahmen zur Aufnahme der Elektroden mehrere übereinander liegende
10 Fenster, wobei die Stege Zufluß- und Abflußkanäle für die Elektrolyte enthalten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert. Fig. 1 zeigt beispielhaft einen Querschnitt durch eine zwei etagige Elektrolysezelle. Fig. 2 zeigt
15 stark vereinfacht einen Elektrodenrahmen, senkrecht zu der in Fig. 1 gezeigten Schnittrichtung. Den in den Figuren angegebenen Ziffern kommt im Einzelnen folgende Bedeutung zu:

- 1 Elektrodenrahmen
- 20 2 Bipolare Elektrode
- 3 Kathode
- 4 Anode
- 5 Anolytkammer
- 6 Katholytkammer
- 25 7 Diaphragma
- 8 Anolytzufuhr
- 9 Katholytzufuhr
- 10 Katholyt
- 11 Anolyt- und Chlorgasableitung
- 30 12 Katholytentgasung
- 13 Anolytentgasung
- A Anolyt
- K Katholyt

Le A 18 837

Das erfindungsgemäße Verfahren unter Einsatz der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, wird so betrieben, daß sowohl Katholyt als auch Anolyt die einzelnen Etagen der Elektrolysezelle nacheinander durchströmen und jeweils nach Austritt aus einer Etage und vor Eintritt in die nächste Etage entgast werden, wobei die Elektrolyte stufenweise verarmt werden. Der Elektrolysezelle wird sowohl im Anolyt- als auch im Katholytkreislauf ca. 25 %ige Salzsäure zugeführt, wobei die Anolytsäure eine etwas höhere Konzentration aufweisen kann. Die Säure wird in mehreren Stufen auf schließlich 20 %ige Salzsäure verarmt.

Die Elektrolyse wird vorzugsweise bei Stromdichten von 4 bis 8 kA/m^2 , vorzugsweise 5 bis 7 kA/m^2 betrieben. Dabei werden vorzugsweise die verschiedenen Etagen einer Elektrolysezelle parallel geschaltet.

Um Druckdifferenzen in den Elektrolyten zu vermeiden, wird die Säure vorzugsweise zunächst in die oberste Etage einer Elektrolysezelle eingeführt und nach dem Austritt aus einer Etage und Entgasung jeweils in die nächste darunter liegende Etage eingeführt. Jede Etage wird vorzugsweise von unten nach oben durchströmt, um so eine Mitnahme und damit einen beschleunigten Austrag der Gasblasen zu gewährleisten. Für den Fall einer zwei-etagigen Elektrolysezelle ist der bevorzugte Strömungsweg von Anolyt und Katholyt in Fig. 2 durch die eingezeichneten Pfeile dargestellt.

- 5 -

Mit der Erfindung wird der spezifische Energieverbrauch bei der Elektrolyse von Salzsäure herabgesetzt, wobei gleichzeitig durch Verringerung der notwendigen aktiven Elektrodenflächen etwa 20 % Graphit eingespart wird. Die Elektrolyse
5 kann gegenüber den bisher üblichen Stromdichten von ca. 4 kA/m^2 bei gleicher Spannung mit erheblich erhöhter Stromdichte betrieben werden. Andererseits wird, wenn die Stromdichte erhalten bleiben soll, ein Spannungsgewinn erreicht, der z.B. bei bestehenden Anlagen die Hintereinanderschaltung
10 von einer erhöhten Zahl von bipolaren Elektroden ermöglicht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor und Wasserstoff aus Salzsäure durch Elektrolyse in einer Elektrolysezelle bestehend aus einer Vielzahl von vertikal angeordneten bipolaren Elektroden, wobei zwischen je zwei Elektroden zur Unterteilung der zwischen diesen gebildeten Elektrolysekammern in einen Anolytraum und einen Katholytraum ein Diaphragma angeordnet ist, ferner Abfluß- und Zuflußeinrichtungen für die Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzsäure in mindestens zwei aufeinanderfolgenden Stufen elektrolysiert wird, wobei sie nach Austritt aus einer Stufe und vor Eintritt in die jeweils nächste Stufe entgast wird.
2. Salzsäure-Elektrolysezelle bestehend aus einer Vielzahl von vertikal angeordneten bipolaren Elektroden, wobei zwischen je zwei Elektroden zur Unterteilung der zwischen diesen gebildeten Elektrolysekammer in einen Anolytraum und einen Katholytraum ein Diaphragma angeordnet ist, ferner Abfluß- und Zuflußeinrichtungen für die Elektrolyte, dadurch gekennzeichnet, daß die bipolaren Elektroden und Elektrolysekammern jeweils in mindestens einer horizontalen Ebene senkrecht zur Elektrodenfläche in Etagen unterteilt sind und in dieser Ebene zusätzliche Zufluß- und Abflußeinrichtungen für die Elektrolyte vorgesehen sind, so daß in jeder Etage voneinander unabhängige Elektrolytkreisläufe ausgebildet sind.
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 2, wobei die Höhe der durch Unterteilung der Elektroden entstehenden Teilelektrodenflächen 40 bis 80 cm, vorzugsweise ca. 60 cm beträgt.

- 7 -

4. Verfahren zum Betrieb der Elektrolysezelle nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyte die Etagen der Elektrolysezelle nacheinander durchströmen und jeweils nach Austritt aus einer Etage und vor Eintritt in die nächste Etage entgast werden, wobei die Elektrolyte stufenweise verarmt werden.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyte zunächst die oberste Etage einer Zelle und nachfolgend jeweils die nächst tiefere Etage durchströmen, wobei jede Etage von unten nach oben durchströmt wird.
- 10

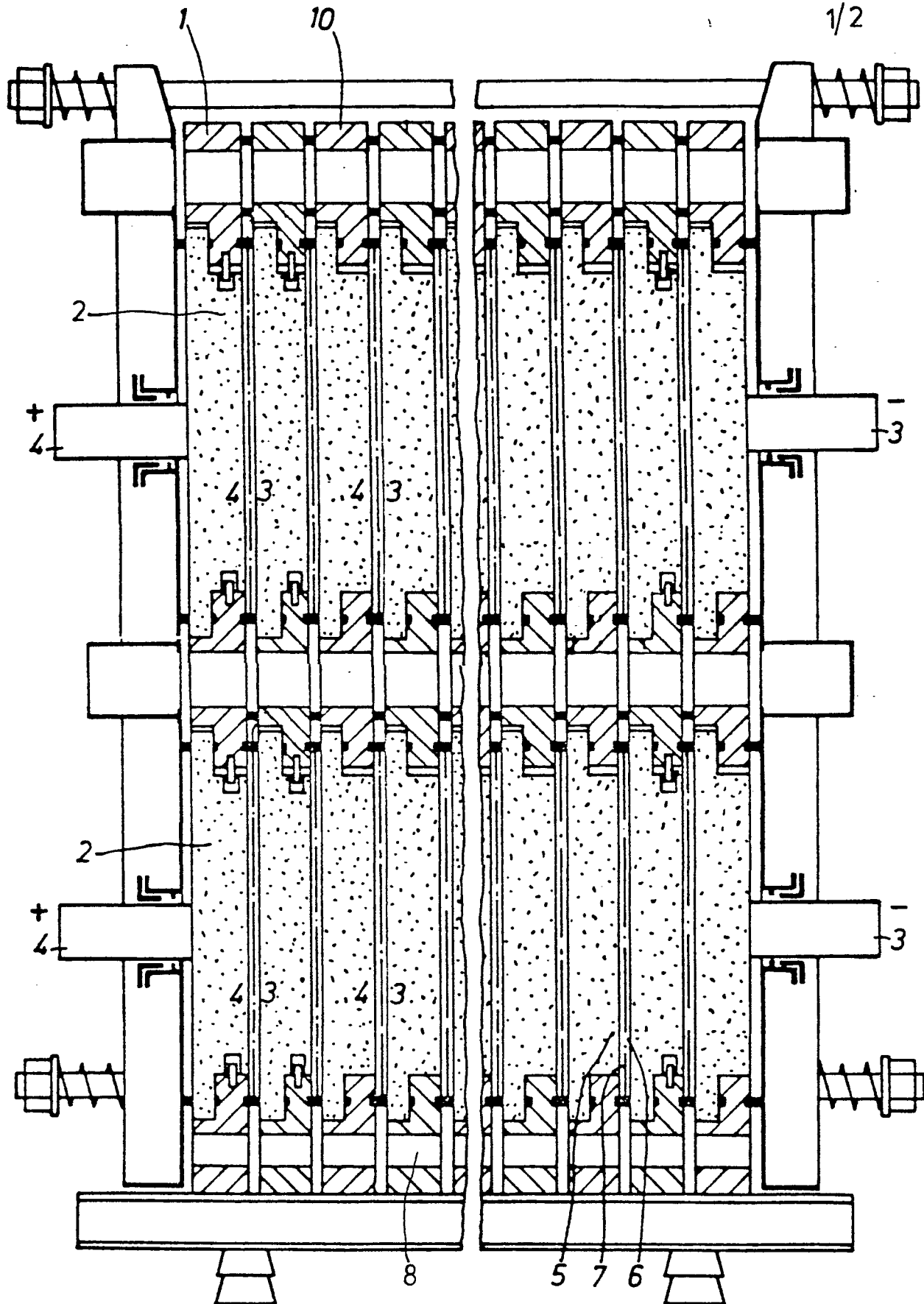


FIG. 1

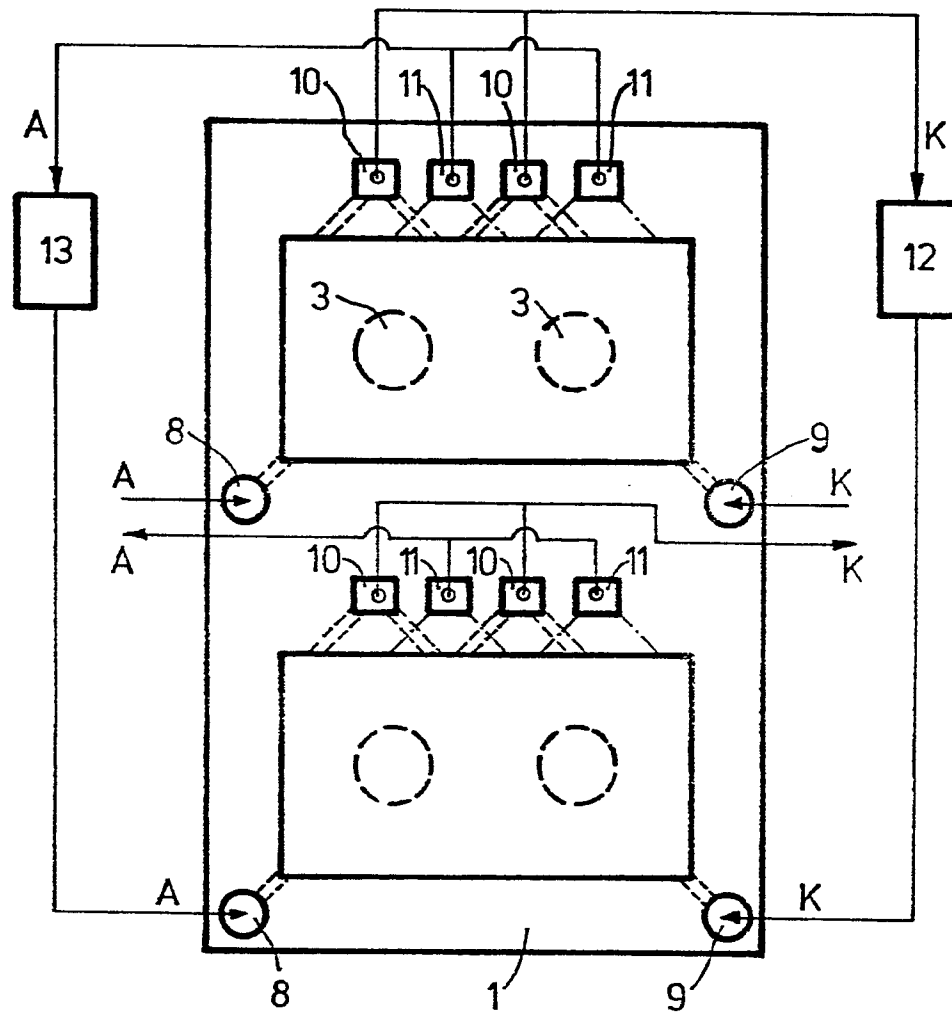


FIG. 2