

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 059 366 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.12.2000 Patentblatt 2000/50

(51) Int. Cl.⁷: **C25C 3/02**

(21) Anmeldenummer: **00111875.1**

(22) Anmeldetag: **09.06.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **11.06.1999 DE 19926724**

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Huber, Günther
67071 Ludwigshafen (DE)**

- **Pütter, Hermann, Dr.
67433 Neustadt (DE)**
- **Schierle-Arndt, Kerstin, Dr.
68219 Mannheim (DE)**
- **Schläfer, Dieter, Dr.
67071 Ludwigshafen (DE)**
- **Guth, Josef
67251 Freinsheim (DE)**

(74) Vertreter:
**Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte,
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-
Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Elektrolysezelle zur Herstellung eines Alkalimetalls**

(57) Elektrolysezelle, umfassend eine bewegte, Alkalimetallamalgame enthaltende Anode, einen Alkalimetallionen leitenden Festelektrolyten und eine Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt und die Kathode durch einen Flüssigelektrolyten voneinander separiert sind.

EP 1 059 366 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle, die zur elektrochemischen Herstellung von Alkalimetall aus Alkalimetallamalgam eingesetzt werden kann. Dabei bezeichnet erfindungsgemäß der Begriff „Alkalimetall“ Natrium und Kalium.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkalimetall aus Alkalimetallamalgam unter Verwendung dieser Elektrolysezelle.

[0003] Natrium ist ein wichtiges anorganisches Grundprodukt, das beispielsweise für die Herstellung von Natriumamid, Natriumalkoholaten und Natriumborhydrid verwendet wird. Es wird technisch nach dem Downs-Prozeß durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gewonnen. Dieser Prozeß weist einen hohen Energieverbrauch von ≥ 10 kWh/kg Natrium auf (Büchner et al., Industrielle Anorganische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, S. 228 f). Weiterhin hat das Verfahren den gravierenden Nachteil, daß die Elektrolysezellen beim Abstellen durch das Erstarren der Salzschnmelze zerstört werden. Ferner hat das nach dem Downs-Prozeß gewonnene Natriummetall den Nachteil, daß es prozeßbedingt mit Calcium verunreinigt ist, dessen Restgehalt durch nachträgliche Reinigungsschritte nur vermindert, aber niemals völlig ausgeschlossen werden kann.

[0004] Kalium ist ebenfalls ein wichtiges anorganisches Grundprodukt, das beispielsweise für die Herstellung von Kaliumalkoholaten, Kaliumamiden und von Kaliumlegierungen verwendet wird. Heute wird es technisch vor allem durch Reduktion von Kaliumchlorid mit Natrium gewonnen. Dabei entsteht zunächst NaK, das dann fraktioniert destilliert wird. Eine gute Ausbeute wird dadurch erreicht, daß ständig Kaliumdampf aus der Reaktionszone abgezogen wird, wodurch das Gleichgewicht auf die Kaliumseite verschoben wird (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage 1998, Electronic Release). Nachteilig ist, daß das Verfahren bei hohen Temperaturen (870 °C) arbeitet. Außerdem enthält das entstehende Kalium ca. 1 % Natrium als Verunreinigung und muß daher noch durch eine weitere Rektifikation aufgereinigt werden. Der größte Nachteil ist, daß das eingesetzte Natrium teuer ist. Dies liegt auch daran, daß Natrium technisch nach dem Downs-Prozeß durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gewonnen wird, wobei ein Energieaufwand von mindestens 10 kWh/kg Natrium nötig ist. Dies entspricht etwa 5,3 kWh/kg Kalium (bei 100 % Ausbeute).

[0005] Natriumamalgam und Kaliumamalgam sind Zwischenprodukte, die bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren in großen Mengen anfallen und in der Regel unmittelbar nach der Herstellung mit Wasser zu Alkalimetall-Lauge umgesetzt werden. Das alkalimetall-arme oder alkalimetall-freie Alkalimetallamalgam wird normalerweise umgehend in die

Chlor-Alkali-Elektrolyse zurückgeführt. Um das Natriumamalgam in flüssiger Form zu halten, muß die Natriumkonzentration dieser Lösung auf Werten von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt auf Werten im Bereich von 0,2 bis 0,5 Gew.-% gehalten werden. Um ein Kaliumamalgam in flüssiger Form zu halten, liegt die Kaliumkonzentration der Lösung bei weniger als 1,5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 0,6 Gew.-%. Die im technischen Maßstab gewonnenen Amalgame enthalten im wesentlichen metallische Verunreinigungen wie zum Beispiel Kupfer, Eisen, Kalium (im Natriumamalgam), Natrium (im Kaliumamalgam), Blei und Zink im Konzentrationsbereich von 1 bis 30 ppm.

[0006] Die GB 1,155,927 beschreibt ein Verfahren, nach dem unter Einsatz eines festen Natriumionenleiters, wie z.B. β -Al₂O₃, mit Amalgam als Anode und Natrium als Kathode auf elektrochemischem Wege Natriummetall aus Natriumamalgam gewonnen werden kann. Die Ausführung des in GB 1,155,927 beschriebenen Verfahrens führt aber nicht zu den dort beschriebenen Ergebnissen hinsichtlich Natriumsatz, Produktreinheit und Stromdichte. Ferner verhält sich das dort beschriebene System im Verlauf weniger Tage instabil, wenn der beanspruchte Temperaturbereich eingehalten wird.

[0007] Elektrolysezellen, die in einem elektrochemischen Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall aus Alkalimetallamalgam verwendet werden und einen festen Ionenleiter aufweisen, sind häufig nicht geeignet, über lange Zeit hinweg im Permanentbetrieb gehalten zu werden. Ein Grund hierfür ist die mechanische Instabilität des festen Ionenleiters, die nach einer gewissen Betriebsdauer eintritt.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Elektrolysezelle bereitzustellen, die diese Nachteile nicht aufweist.

[0009] Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Alkalimetall aus einem Alkalimetallamalgam unter Verwendung dieser Elektrolysezelle bereitzustellen, das eine energetisch günstigere Herstellung von Natrium als das Downs-Verfahren bzw. eine energetisch günstigere Herstellung von Kalium als das eingangs diskutierte technische Verfahren erlaubt. Weiter soll das Verfahren in den bestehenden Verbund einer Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren integrierbar sein, wobei diejenigen Nachteile vermieden werden sollen, die bei der Ausführung des Verfahrens gemäß der GB 1,155,927 auftreten. Dazu müssen folgende wesentliche Forderungen erfüllt werden:

[0010] Der Alkalimetallumsatz auf der Anodenseite muß den Bilanzforderungen des Produktverbundes mit der Chloralkali-Elektrolyse genügen. Das heißt, die Ablaufkonzentration an Alkalimetall im Amalgam der Chloralkali-Elektrolyse entspricht der Zulaufkonzentration in der erfindungsgemäßen Alkalimetallelektrolyse. Ferner müssen die zwischen Chloralkali-Elektrolyse und erfindungsgemäßer Alkalimetallelektrolyse im Kreis

geführten Umlaufmengen an Amalgam in einer technisch und wirtschaftlich vertretbaren Größenordnung gehalten werden. In der Regel wird dies erreicht, wenn in der Alkalimetallegolyse der Alkalimetallgehalt des zulaufenden Amalgams zu 50 % umgesetzt wird. Das Natriummilal muß primär in einer solchen Reinheit anfallen, daß weitere Prozeßschritte zur Quecksilberabtrennung entfallen können und der beim Downs-Prozeß gegebene Nachteil einer Calciumkontamination vermieden wird. Das Kaliummilal muß primär in einer solchen Reinheit anfallen, daß weitere Prozeßschritte zur Quecksilberabtrennung entfallen können und der Natriumgehalt geringer ist als bei der Reduktion mit Natrium, wo das primär erzeugte Kalium 1 % Natrium enthält. Das Verfahren soll im industriellen Maßstab realisierbar sein und muß deshalb ausreichend hohe Stromdichten und Raum-Zeitausbeuten ermöglichen. Aus Gründen der Statik des Produktionsgebäudes, der Sicherheit, des Umweltschutzes und der Kapitalbindung ist ein apparatives Konzept gefordert, welches mit einem relativ kleinen Quecksilberinhalt auskommt. Das Verfahren soll im Dauerbetrieb stabil zu betreiben sein und die üblichen im technischen Alkalimetalamalgam auftretenden metallischen Verunreinigungen unbeschadet tolerieren. Der Begriff „Alkalimetalamalgam“ bezeichnet eine Lösung von einem Alkalimetal in Quecksilber, die bei der Reaktionstemperatur flüssig ist.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft daher eine Elektrolysezelle, umfassend eine bewegte, Alkalimetalamalgam enthaltende Anode, einen Alkalimetalionen leitenden Festelektrolyten und eine Kathode, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festelektrolyt und die Kathode durch einen Flüssigelektrolyten voneinander separiert sind.

[0012] Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Alkalimetalls unter Verwendung dieser Elektrolysezelle.

[0013] Der Flüssigelektrolyt wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß er gegenüber Alkalimetal stabil ist. Bevorzugt wird ein Flüssigelektrolyt eingesetzt, der sich bei der Elektrolysereaktion nicht verbraucht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Flüssigelektrolyt eine Elektrolytschmelze eingesetzt.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Flüssigelektrolyt eine Elektrolytschmelze ist.

[0015] Je nachdem, welches Alkalimetal unter Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle hergestellt wird, werden zweckmäßigerweise unterschiedliche Elektrolytschmelzen als Flüssigelektrolyt eingesetzt. Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Elektrolysezellen bei der Herstellung von Natrium NaOH-Schmelzen, NaNH₂-Schmelzen oder Gemische davon, bei der Herstellung von Kalium KOH-Schmelzen, KNH₂-Schmelzen oder Gemische davon eingesetzt.

[0016] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elektrolytschmelze eine NaOH-Schmelze, eine NaNH₂-Schmelze oder ein Gemisch davon oder eine KOH-Schmelze, eine KNH₂-Schmelze oder ein Gemisch davon ist.

[0017] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden diese Schmelzen oder Gemische davon in wasserfreier Form eingesetzt. In einer weiter besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Elektrolytschmelzen Gemische und wiederum besonders bevorzugt wasserfreie Gemische eingesetzt. Darunter sind wiederum eutektische Gemische bevorzugt.

[0018] Selbstverständlich ist es denkbar, den Flüssigelektrolyten mit einem oder mehreren geeigneten Zusätzen zu versetzen. Beispielsweise seien hierbei unter anderem schmelzpunkterniedrigende Zusätze zu nennen. Prinzipiell sind sämtliche schmelzpunkterniedrigenden Zusätze geeignet, die den erfindungsgemäßen Einsatz der Elektrolysezelle und das erfindungsgemäße Verfahren nicht stören. Bevorzugt werden schmelzpunkterniedrigende Zusätze, die bei der Herstellung von Natrium ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus NaI, NaBr, Na₂CO₃ und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, bei der Herstellung von Kalium ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus KI, KBr, K₂CO₃ und einem Gemisch davon.

[0019] Der Anoden- und der Kathodenraum der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle sind durch einen heliumdichten Alkalimetalionen leitenden Festelektrolyten voneinander getrennt. Für diesen Zweck kommen bei der Natriumherstellung keramische Materialien wie NASICON® in Betracht, deren Zusammensetzung in der EP-A 0 553 400 angegeben ist. Auch Natriumionen leitende Gläser sowie Zeolithe und Feldspate sind geeignet. Bei der Herstellung von Kalium kommen ebenfalls eine Vielzahl von Materialien in Frage. Sowohl die Verwendung von Keramiken als auch die Verwendung von Gläsern sind möglich. Beispielsweise kommen folgende Materialien in Betracht: KBiO₃ (T. N. Nguyen et al., *Chem. Mater.* 1993, 5, 1273-1276), Galliumoxid-Titandioxid-Kaliumoxid-Systeme (S. Yoshikado et al., *Solid State Ionics* 1992, 53-56, 754-762), Aluminiumoxid-Titandioxid-Kaliumoxid-Systeme und KASICON®-Gläser (M. Lejeune et al., *J. Non-Cryst. Solids* 1982, 51, 273-276).

[0020] Bevorzugt sind Natrium-β"-Aluminiumoxid, Natrium-β-Aluminiumoxid und Natrium-β/β"-Aluminiumoxid bzw. Kalium-β"-Aluminiumoxid, Kalium-β-Aluminiumoxid und Kalium-β/β"-Aluminiumoxid.

[0021] Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Natrium-β-Aluminiumoxid, Natrium-β"-Aluminiumoxid und Natrium-β/β"-Aluminiumoxid oder aus der Gruppe bestehend aus Kalium-β-Aluminiumoxid, Kalium-β"-Alu-

miniumoxid und Kalium- β/β' -Aluminiumoxid.

[0022] Kalium- β' -Aluminiumoxid, Kalium- β -Aluminiumoxid bzw. Kalium- β/β' -Aluminiumoxid können ausgehend von Natrium- β' -Aluminiumoxid, Natrium- β -Aluminiumoxid bzw. Natrium- β/β' -Aluminiumoxid durch Kationenaustausch hergestellt werden.

[0023] Zweckmäßigerweise hat der Festelektrolyt die Form eines dünnwandigen und dennoch druckfesten, einseitig geschlossenen Rohres (EP-B 0 424 673), an dessen offenem Ende ein elektrisch isolierender Ring mittels einer heliumdichten, ebenfalls elektrisch isolierenden Glaslotverbindung aufgebracht ist (GB 2 207 545, EP-B 0 482 785). Die Wandstärke des Alkalimetallionen leitenden Elektrolyten liegt im allgemeinen im Bereich von 0,3 bis 5 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 mm.

[0024] Die Querschnittsform des einseitig geschlossenen Rohres ist in der bevorzugten Ausführungsform kreisrund. Denkbar sind jedoch auch Querschnittsformen mit vergrößerter Oberfläche, die beispielsweise aus einem Verbund mehrerer kreisrunder Flächen abgeleitet werden können.

[0025] Die Ausführung des Alkalimetallionen leitenden Festelektrolyten hinsichtlich seiner Leckagedichtigkeit hat auf das erfindungsgemäße Verfahren entscheidenden Einfluß, denn Quecksilber kann nur über Leckstellen im Festelektrolyten oder Dichtungssystem in den Flüssigelektrolyten und somit auch in das erzeugte Alkalimetall gelangen, da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Anodenpotentiale so eingestellt werden, daß eine Bildung von Quecksilberionen ausgeschlossen wird.

[0026] In der Regel kommen Festelektrolyte zum Einsatz, die bei einem Helium-Lecktest Leckraten von weniger als 10^{-9} (mbar \cdot 1)/s aufweisen, also im Rahmen der Nachweisgrenze heliumdicht sind.

[0027] Ferner werden die lösbaren Dichtverbindungen bevorzugt so ausgeführt, daß der Flüssigelektrolyt und Amalgam jeweils zur Umgebungsatmosphäre hin abgedichtet werden. Lösbare Dichtungen zwischen Flüssigelektrolyt und Amalgam werden nach Möglichkeit vermieden, da die lösbaren Dichtungen in der Regel zwar flüssigkeitsdicht, nicht jedoch gasdicht sind.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als lösbare Dichtverbindungen Flachdichtungen zum Einsatz, vorzugsweise aus Graphit, zum Beispiel aus unverstärktem GRAPHIFLEX[®]. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Dichtungen mit einem Inertgas wie z.B. Argon oder Stickstoff umspült, um ein Durchdiffundieren von Sauerstoff zu verhindern. Mit heliumdichten Elektrolyten und der aufgeführten Dichtungsanordnung werden Alkalimetalle mit einem Quecksilberrestgehalt im Bereich von 0,05 bis 0,3 ppm erhalten.

[0029] Die Geometrie des Festelektrolyten ist im wesentlichen beliebig und kann speziellen Verfahrensbedingungen angepaßt werden. In einer bevorzugten

Ausführungsform weist der Festelektrolyt, wie bereits oben erwähnt, die Form eines einseitig geschlossenen Rohres auf. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform steht dieses Rohr an seiner Außenseite mit der Anode in Kontakt. Dieser Anodenraum ist, weiter bevorzugt, an seiner Außenseite durch ein Außenrohr begrenzt, das aus einem Material gefertigt ist, das sehr dicht und beständig gegenüber heißem Amalgam ist. Insbesondere kommen als Materialien Edelstahl und Graphit in Frage. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform wird als Material Edelstahl gewählt.

[0030] Das Außenrohr kann im wesentlichen einen beliebigen Querschnitt aufweisen. Bevorzugt wird ein Außenrohr verwendet, das konzentrisch mit dem Festelektrolyten-Rohr ist.

[0031] Der Ringspalt zwischen Außenrohr und Keramikrohr wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens in Längsrichtung von der flüssigen Anode durchströmt.

[0032] Dabei weist der Ringspalt, wie bereits erwähnt, eine bevorzugte Spaltweite von 1 bis 10 mm auf. Weiter bevorzugt hat der Ringspalt eine Weite im Bereich von 2 bis 5 mm, besonders bevorzugt eine Weite im Bereich von 2,5 bis 3 mm.

[0033] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festelektrolyt als einseitig geschlossenes Rohr ausgebildet ist, das in ein konzentrisches Edelstahlrohr derart eingebaut ist, daß ein Ringspalt mit einer Spaltweite im Bereich von 1 bis 10 mm entsteht.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer Elektrolysezelle mit einer bewegten flüssigen Alkalimetallamalgamanode betrieben. Hierbei handelt es sich um eine bewegte flüssige Anode, die während des Betriebes hinsichtlich ihres Alkalimetallgehaltes abgereichert wird, so daß sie durch alkalimetallreiches Amalgam, das in einer betriebsüblichen Amalgamzelle einer Chlor-Alkaliproduktion oder durch Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumsalzen mit einer Hg- oder Amalgamkathode, wie z.B. NaOH oder KOH, gewonnen werden kann, ersetzt werden kann.

[0035] Dies kann in technisch einfacher Weise geschehen, da das flüssige Alkalimetallamalgam problemlos zu fördern ist. In der Regel wird der konzentrierte Amalgamablauf einer betriebsüblichen Amalgamzelle in einem Wärmeaustauscher auf die Betriebstemperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens erhitzt und der heißen, bewegten flüssigen Anode zugeführt. Zweckmäßigerweise führt man dies in einem Gegenstrom-Wärmeaustauscher so aus, daß das heiß ablaufende abgereicherte Amalgam den Zulauf beheizt.

[0036] Der Ersatz von abgereichertem Amalgam kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen. Die kontinuierliche Verfahrensweise ist dabei betrieblich einfacher durchzuführen. Der Nachteil, daß in der Regel das zulaufende Konzentrat mit im Kreis geführtem, bereits abgereichertem Alkalimetallamal-

gam verdünnt wird, kann dadurch ausgeglichen werden, daß das Verfahren mehrstufig ausgeführt wird.

[0037] Die flüssige Anode wird zweckmäßigerweise durch Röhren und/oder mit einer Pumpe in einem unter Atmosphärendruck oder leichtem Überdruck stehenden Kreislauf bewegt. Die durch den umsatzbedingten Austausch von Amalgam verursachte Bewegung und/oder die Thermokonvektion sind im Vergleich zu der im erfindungsgemäßen Verfahren geforderten Bewegung vernachlässigbar und reichen nicht aus, die bevorzugten Stromdichten zu erreichen.

[0038] Wenn die flüssige Anode, wie in GB 1,155,927 beschrieben, unbewegt betrieben wird, sind nur Stromdichten von 40 bis 70 A/m² zu erreichen. Mit einer Erhöhung der Zellspannung kann die Stromdichte nur unwesentlich gesteigert werden, weil der Widerstand der Zelle mit zunehmender Stromdichte zunimmt. Überraschenderweise werden bei moderaten Zellspannungen, d.h. Zellspannungen im Bereich von 0,9 bis 1,6 Volt für Natriumamalgam und von 0,95 bis 2,1 Volt für Kaliumamalgam, Stromdichten von 250 bis 3000 A/m² erreicht, wenn die Anode bewegt wird.

[0039] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es bei einer Stromdichte von mehr als 250 A/m² durchgeführt wird.

[0040] Die Bewegung der Anode erfolgt beispielsweise über eine Rührung durch beispielsweise Einperlen von Gas oder über einen mechanischen Rührer oder mit einer Pumpe. Bevorzugt ist eine Bewegung in Form einer erzwungenen Strömung, wie sie zum Beispiel mit einem von einer Pumpe getriebenen Amalgamkreislauf erreicht werden kann.

[0041] Die Strömungsgeschwindigkeit liegt im allgemeinen im Bereich von 0,03 bis 1,0 m/s, bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,6 m/s und besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,3 m/s. Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit gestattet in der Regel höhere Stromdichten. Ein weiterer bauartbedingter Vorteil der Anode in Form eines Ringspaltes liegt in dem relativ kleinen, auf die Anodenfläche bezogenen Anodenvolumen. Damit wird es möglich, die Forderung nach moderatem Apparategewicht und akzeptablem Quecksilberumlaufvermögen zu erfüllen.

[0042] Als Kathodenmaterial können in der erfindungsgemäßen Zelle im wesentlichen alle geeigneten Materialien dienen. Beispiele hierfür sind unter anderem etwa Stahl, Reinnickel mit beispielsweise der DIN-Werkstoffnummer 2.4066 oder Elektrodengraphit. In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen Zelle ist die Kathode aus Stahl gefertigt.

[0043] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kathode eine Stahlkathode ist.

[0044] Geeignete Stähle sind unter anderem etwa Edelstahl, austenitischer Stahl oder unlegierter Stahl.

Als bevorzugte austenitische Stähle sind unter anderem die Stähle mit den DIN-Werkstoffnummern 1.4541 oder 1.4571 zu nennen, als bevorzugte unlegierte Stähle die Stähle mit den DIN-Werkstoffnummern 1.0305 oder 1.0346. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle werden unlegierte Stähle eingesetzt.

[0045] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist die Kathode als Stab ausgebildet, der in den als Rohr ausgebildeten Festelektrolyten eingebaut ist. Vorzugsweise wird der Stab dergestalt eingebaut, daß zwischen dem Festelektrolyten und dem Stab ein Spalt mit einer Spaltweite im Bereich von 1 bis 6 mm entsteht.

[0046] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Zelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Stahlkathode als Stab ausgebildet ist, der in den als Rohr ausgebildeten Festelektrolyten derart eingebaut ist, daß zwischen der Innenwand des Festelektrolyten und dem Stab ein Spalt mit einer Spaltweite im Bereich von 1 bis 6 mm entsteht.

[0047] Die Kathode kann in der erfindungsgemäßen Zelle selbstverständlich auch alle anderen geeigneten Geometrien aufweisen. Beispielsweise kann sie als Rohr, als Drahtnetz oder als Streckmetall ausgebildet sein.

[0048] An der festen Kathode entsteht im erfindungsgemäßen Verfahren das Alkalimetall. Dieses steigt an der gemäß der bevorzugten Ausführungsform als Stab ausgebildeten Kathode in dem Flüssigelektrolyten auf und kann als reine metallische Phase abgezogen werden.

[0049] Beim Betreiben des erfindungsgemäßen Verfahrens muß die Einwirkung von Wasserdampf auf die Alkalimetallionen leitenden Keramiken ebenfalls unbedingt ausgeschlossen werden. In der Regel wird dazu das Wasserspuren führende Amalgam erhitzt, der Wasserdampf abgeführt und erst dann das wasserfreie Amalgam-Quecksilbergemisch der flüssigen Anode zugeführt. Die Abfuhr des Wasserdampfes wird zweckmäßigerweise durch Strippen mit Inertgas oder dem Anlegen von Unterdruck unterstützt.

[0050] Weiter betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es bei einer Temperatur im Bereich von 260 bis 400 °C durchgeführt wird.

[0051] Die Stromdichte liegt im allgemeinen bei 0,5 bis 10 kA/m², bevorzugt bei 1,0 bis 3 kA/m² (Natrium) bzw. 0,3 bis 3 kA/m², bevorzugt bei 0,5 bis 1,5 kA/m² (Kalium). Die Stromdichte wird an der äußeren Stromquelle, in der Regel einem Netzgleichrichter, gezielt eingestellt.

[0052] In einer besonderen Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Elektrolysezelle in die Stromversorgung einer amalgamliefernden Chlorzelle integriert, so daß ein zusätzlicher Netzgleichrichter entfallen kann.

[0053] Beim Ersteinsatz der Alkalimetallionen leitenden Festelektrolyten wird häufig ein zu hoher Keramikwiderstand beobachtet, der im Laufe des weiteren

Betriebes unverändert hoch bleibt. Der Widerstand des Festelektrolyten kann im Vergleich zu den erreichbaren Werten bis um den Faktor 30 überhöht sein. Dies ist vermutlich auf die mangelnde Reaktivität der Oberfläche zurückzuführen. Die Ursache ist in der Einwirkung von Wasser in Form des Wassergehaltes der Umgebungsluft zu suchen. Diese Schädigung kann insbesondere bei Lagerung der Keramiken oder während der Montage erfolgen. Deshalb werden die Keramikrohre zweckmäßigerweise nach dem Sintern unter Vakuum in diffusionsdichte Aluminium/Kunststoff Verbundfolien verpackt. Zur Lagerung werden die originalverpackten Keramikrohre in dicht schließende, mit Argon gefüllte Metallbehälter eingeschlossen.

[0054] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Festelektrolyt konditioniert, um so eine Absenkung seines Widerstandes zu erreichen.

[0055] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festelektrolyt vor der Durchführung des Verfahrens konditioniert wird.

[0056] Hierbei ist es unter anderem denkbar, zur Konditionierung den Festelektrolyten vor und/oder nach dem Einbau in die Elektrolysezelle mit einer oder mehreren chemischen Verbindungen zu behandeln, um so beispielsweise eine oder mehrere ionenleitende Schichten aufzubringen. Hierfür sind prinzipiell alle geeigneten chemischen Verbindungen denkbar.

[0057] Wird im erfindungsgemäßen Verfahren Natrium hergestellt, ist es beispielsweise möglich, den Festelektrolyten mit NaOH, NaNH₂, NaOR oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu behandeln. Wird im erfindungsgemäßen Verfahren Kalium hergestellt, ist es beispielsweise möglich, den Festelektrolyten mit KOH, KNH₂, KOR oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu behandeln. Hierbei bezeichnet R einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Ebenso kann R einen geeigneten, gegebenenfalls geeignet substituierten Aryl- oder Alkylrest bezeichnen.

[0058] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Festelektrolyt mit NaOH, NaNH₂, NaOR oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon oder mit KOH, KNH₂, KOR oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon konditioniert wird, wobei R einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bezeichnet.

[0059] Denkbar ist hierbei unter anderem, den Festelektrolyten mit einer Schmelze, mit alkoholischer Lösung und/oder mit wäßriger Lösung der oben genannten Verbindungen zu behandeln.

[0060] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß NaOH, NaNH₂, NaOR oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon oder KOH, KNH₂, KOR oder das Gemisch aus zwei oder

mehr davon als Schmelze oder/und als wäßrige Lösung oder/und als alkoholische Lösung eingesetzt werden.

[0061] Ist der Festelektrolyt in einer bevorzugten Ausführungsform als Rohr ausgebildet, ist es möglich, eine Seite oder beide Seiten des Rohres durch Behandlung mit diesen chemischen Verbindungen zu konditionieren. Selbstverständlich ist es auch möglich, den Festelektrolyten in zwei oder mehr Schritten mehrfach zu konditionieren, wobei die chemische Verbindung oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon in den einzelnen Konditionierungsschritten gleich oder unterschiedlich sein kann.

[0062] Eine weitere Möglichkeit, den Festelektrolyten zu konditionieren und den Kermaikwiderstand abzusenken, besteht darin, die Zelle zunächst umgepolzt zu betreiben, d.h. die Anode zuerst als Kathode und die Kathode zunächst als Anode zu betreiben. Die Kathode kann in diesem Fall wie sonst die Anode aus Natriumamalgam und Quecksilber bestehen. Die Stromdichte wird im umgepolzten Zustand über eine Zeit von 1 bis 44 h, bevorzugt 2 bis 6 h, linear von 50 A/m² auf 3000 A/m² (Natrium) bzw. von 30 A/m² auf 1000 A/m² (Kalium) gesteigert.

[0063] Die geringsten Keramikwiderstände erhält man, wenn beim Anfahren für 1 bis 24 Stunden bei einer Betriebstemperatur von 300 bis 350 °C (Natrium) bzw. 250 bis 350 °C (Kalium) zunächst flüssiges Alkalimetall als Anode eingesetzt wird, welches danach durch Amalgam ersetzt wird. Diese Ausführungsform der Konditionierung ist besonders bevorzugt.

[0064] Selbstverständlich ist es auch möglich, die oben genannten Arten der Konditionierung in Kombination miteinander durchzuführen, wobei sämtliche Kombinationen denkbar sind.

[0065] In einer bevorzugten Verfahrensweise wird die Stromrichtung in Zeitintervallen von 1 bis 24 Stunden für jeweils 1 bis 10 Minuten umgepolzt betrieben, indem Anode und Kathode über einen äußeren Widerstand kurzgeschlossen werden. Der Widerstand ist so bemessen, daß die Stromstärke beim Umpolen etwa dem 1,5-fachen der Stromstärke im Betrieb entspricht. Die Ausbeute an gewonnenem Alkalimetall ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren vollständig, bezogen auf das anodenseitig umgesetzte Alkalimetall. Die Stromausbeute an gewonnenem Alkalimetall ist bei normal gepolter Betriebsweise im Rahmen der Meßgenauigkeit 100%ig. Durch das intervallweise Umpolen vermindert sich die gemittelte Stromausbeute auf Werte im Bereich von 95 bis 98 %.

[0066] Das der Anode zugeführte Amalgam wird in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,4 Gew.-% auf 0,1 Gew.-% Alkalimetall abgereichert. Das nicht umgesetzte Alkalimetall geht bei Kopplung mit einer Chloralkalielektrolyse nicht verloren, weil es in die Chloralkalizelle zurückgeführt wird und über den Amalgamkreislauf von dort zurückkommt.

[0067] Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Chlor und

Alkalimetall ausgehend von Alkalimetallchlorid, das die folgenden Stufen (i) und (ii) umfaßt:

- (i) Durchführung einer Chloralkali-Elektrolyse unter Erhalt von elementarem Chlor und Alkalimetallamalgam;
- (ii) Durchführung eines Verfahrens, wie oben beschrieben, unter Erhalt von Alkalimetall.

[0068] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden Beispiel näher erläutert. In diesem Beispiel wird Bezug genommen auf die beiden dieser Anmeldung beiliegenden Figuren 1 und 2. Hierbei zeigt

Fig.1: Schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle, umfassend einen einseitig geschlossenen rohrförmigen Festelektrolyten, der in ein konzentrisches Edelstahlrohr eingebaut ist, wobei in den rohrförmigen Festelektrolyten selbst wiederum eine stabförmige Edelstahlelektrode eingebaut ist.

Fig.2: Schematische Darstellung einer für den Dauerbetrieb konzipierten Apparatur, in der die erfindungsgemäße Elektrolysezelle eingebaut ist.

Beispiel:

Apparatur (Figur 1)

[0069] Die Zelle nach Figur 1 bestand in ihrem Kern aus einem einseitig geschlossenen Rohr (1) aus β -Aluminiumoxid (32 mm Außendurchmesser, 210 mm Länge, Wandstärke 1,7 mm). Am offenen Ende war ein Ring aus α -Aluminiumoxid (2) mittels einer Glaslotverbindung heliumdicht angebracht. Mittels dieses Ringes (2) war das bzgl. Natriumionen leitfähige Rohr aus β -Aluminiumoxid mit der Öffnung nach oben in ein konzentrisches Edelstahlrohr (3) (mit einem Innendurchmesser von 37 mm und einer Länge von ca. 215 mm) eingebaut. Der Innendurchmesser des Stahlrohres war auf den Außendurchmesser des Keramikrohres abgestimmt, so daß ein Ringspalt mit einer Spaltweite von 2,5 mm entstand. Der über den Ringspalt und die Rohrlänge definierte Anodenraum erfüllte zum einen die Forderung nach einem apparativen Konzept, welches mit relativ kleinem Quecksilberinhalt auskam. Zum anderen gestattete der Ringquerschnitt eine hinsichtlich der Stromdichte sehr effektive Durchströmung des Anodenraumes in axialer Richtung. Zur Abdichtung wurde der Ring aus α -Aluminiumoxid (2) mit je einer Flachdichtung unten (4) und oben (5) über den Gehäuse- (6) und den Deckelflansch (7) mit vier Spannschrauben (8) verpreßt.

[0070] An den Edelstahlbehälter war eine Anodenstromzuführung (9) angebracht. Für die Zufuhr von

Amalgam war seitlich unten ein Rohrstutzen (10), für den Ablauf seitlich oben ein Rohrstutzen (11) angeschweißt. Vom Deckelflansch aus ragte ein Stab aus Edelstahl (18) als Kathode in die Öffnung des Rohres aus β -Aluminiumoxid.

[0071] In den Deckelflansch war ein Abscheideraum eingelassen, in den sich unter Einfluß der Schwerkraft das schmelzflüssige Natrium von der schwereren Elektrolytschmelze trennte.

[0072] Ein Rohr (13) war durch den Deckelflansch geführt und diente zur freien Abfuhr von flüssigem Natrium. Die Zelle konnte mit elektrischen Heizbändern (14) umwickelt und isoliert werden oder zusammen mit mehreren Zellen in eine beheizte Kammer eingebaut werden.

[0073] Das gebildete flüssige Natrium wurde mit reaktionsbedingt erzeugtem Druck über das beheizte Ablaufrohr (13) in ein inertisiertes, teilweise mit Paraffinöl gefülltes Gefäß ausgetragen und erstarrte im Paraffinöl in Form kleiner Kugeln.

[0074] Die Elektrolysezelle wurde in eine für den Dauerbetrieb konzipierte Apparatur mit folgenden Funktionen integriert (Figur 2).

- Dauerversorgung (19) mit trockenem vorgeheiztem Na-reichem Amalgam.
- Beheizung (20), ausgestaltet für Beheizung im Bereich von 310 °C bis 360 °C.
- Gleichstromversorgung (21).
- Definierte Strömungsgeschwindigkeit in der Anode durch einen internen, mit einer Pumpe (23) getriebenen Amalgamkreislauf (22), stufenlos einstellbar im Bereich von 0,02 bis 0,8 m/s.
- Ableitung von flüssigem Natrium (24).
- Dauerversorgung von Na-armem Amalgam (25).
- Abgasbehandlung (26).
- Sicherheitsüberwachung besonders hinsichtlich Hg-Emission (27).

40 *Versuch:*

[0075] Der Einbau des handelsüblichen Rohres aus Natrium- β -Aluminiumoxid erfolgte umgehend im Laufe einer Stunde in der Laboratmosphäre, nachdem es einer Vakuumverpackung entnommen wurde. Danach wurden beide Kammern der Zelle mit Argon geflutet und die Zelle verschlossen. Der Einbau in die Apparatur erfolgte 2 bis 5 Tage später.

[0076] Die Apparatur wurde mit einer Temperatursteigerung von 20 °C/h auf 330 °C aufgeheizt. Danach wurde der Kathodenraum innerhalb des einseitig geschlossenen Keramikrohres über eine Zufuhrleitung mit einer extern aufgeschmolzenen Schmelze aus 60 Gew.-% NaNH_2 und 40 Gew.-% NaOH gefüllt. Der Anodenraum außerhalb des Keramikrohres wurde mit flüssigem Natrium gefüllt. Über eine Zeit von 35 Minuten wurde einmalig die Stromstärke von 5 A auf 40 A in Schrittschritten von jeweils 5 A gesteigert und dann über 4

Stunden bei 40 A gehalten.

[0077] Nach 4 Stunden war das Spannungs- / Stromverhältnis auf 0,18 V / 40 A eingelaufen. Danach wurden der Anodenraum entleert und der Amalgamkreislauf mit 39 kg Amalgam gefüllt. Der Inhalt des Amalgamkreislaufes wurde bei ausgeschalteter Pumpe auf 330 °C erwärmt. Anschließend wurde der Kreislauf in Betrieb gesetzt. Dabei wurde das noch im Anodenraum befindliche Natrium ausgespült und im Amalgam selbst verteilt.

[0078] Diese erste Füllung wurde verworfen und der Kreislauf mit frischem, auf 330 °C erwärmtem Amalgam mit 0,4 Gew.-% Natriumanteil aufgefüllt. Es wurde eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von 0,3 m/s eingestellt, was einem Umlaufvolumenstrom von 0,29 m³/h entsprach.

[0079] Im stromlosen Zustand stellte sich eine Zellspannung von 0,82 V ein. Die Ausgangsspannung eines Gleichstromnetzgerätes wurde auf 2 Volt begrenzt und der Stromkreis mit der Zelle geschlossen. Dabei wurde im Zeitrahmen von 3 Stunden der Strom von 0 A auf 40 A linear gesteigert. Danach wurden im Zeitintervall von 30 min jeweils 7,8 kg Amalgam aus dem Kreislaufinhalt abgelassen und durch frisches Amalgam ersetzt. Dabei wurde beobachtet, daß die Zellspannung zwischen Werten im Bereich von 1,5 bis 1,7 Volt pendelte.

[0080] Aus einem Strom von 40 A bei einer Anodenfläche von 200 cm² errechnete sich eine Stromdichte von 2000 A/m². Diese war doppelt so hoch im Vergleich zu derjenigen, die für eine industrielle Nutzung des Verfahrens erforderlich ist.

[0081] Es kam zum stetigen Austrag von Natrium. Der Natriumaustrag und die Abreicherung des Amalgams entsprachen dem Faradayschen Gesetz. Der Versuch blieb über mindestens 4000 Betriebsstunden hinweg stabil.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle, umfassend eine bewegte, Alkalimetallamalgam enthaltende Anode, einen Alkalimetallionen leitenden Festelektrolyten und eine Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt und die Kathode durch einen Flüssigelektrolyten voneinander separiert sind.
2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigelektrolyt eine Elektrolytschmelze ist.
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytschmelze eine NaOH-Schmelze, eine NaNH₂-Schmelze oder ein Gemisch davon oder eine KOH-Schmelze, eine KNH₂-Schmelze oder ein Gemisch davon ist.
4. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Natrium-β-Aluminiumoxid, Natrium-β"-Aluminiumoxid und Natrium-β/β"-Aluminiumoxid oder aus der Gruppe bestehend aus Kalium-β-Aluminiumoxid, Kalium-β"-Aluminiumoxid und Kalium-β/β"-Aluminiumoxid.

5. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt als einseitig geschlossenes Rohr ausgebildet ist, das in ein konzentrisches Edelstahlrohr derart eingebaut ist, daß ein Ringspalt mit einer Spaltweite im Bereich von 1 bis 10 mm entsteht.
6. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode eine Stahlkathode ist.
7. Elektrolysezelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Stahlkathode als Stab ausgebildet ist, der in den Festelektrolyten nach Anspruch 5 derart eingebaut ist, daß zwischen der Innenwand des Festelektrolyten und dem Stab ein Spalt mit einer Spaltweite im Bereich von 1 bis 6 mm entsteht.
8. Verfahren zur Herstellung eines Alkalimetalls unter Verwendung einer Elektrolysezelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Stromdichte von mehr als 250 A/m² durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur im Bereich von 260 bis 400 °C durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt konditioniert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Festelektrolyt mit NaOH, NaNH₂, NaOR oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon oder mit KOH, KNH₂, KOR oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon konditioniert wird, wobei R einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bezeichnet.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß NaOH, NaNH₂, NaOR oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon oder KOH, KNH₂, KOR oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon als Schmelze oder/und als wäßrige Lösung oder/und als alkoholische Lösung eingesetzt wer-

den.

14. Integriertes Verfahren zur Herstellung von Chlor und Alkalimetall, ausgehend von Alkalimetallchlorid, das die folgenden Stufen (i) und (ii) umfaßt: 5

- (i) Durchführung einer Chlor-Alkali-Elektrolyse unter Erhalt von elementarem Chlor und Alkalimetallamalgam; 10
- (ii) Durchführung eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 8 bis 13 unter Erhalt von Alkalimetall. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG.2

