

(19)



(11)

**EP 1 283 281 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**14.11.2012 Patentblatt 2012/46**

(51) Int Cl.:  
**C25B 1/26 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **02016239.2**

(22) Anmeldetag: **22.07.2002**

(54) **Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff**

Process for the electrochemical production of chlorine from aqueous hydrochloric acid solutions

Procédé de production électrochimique de chlore à partir de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

(30) Priorität: **03.08.2001 DE 10138215**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.02.2003 Patentblatt 2003/07**

(73) Patentinhaber: **Bayer MaterialScience AG  
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Bulan, Andreas  
40764 Langenfeld (DE)**

- **Gestermann, Fritz Dr.  
51377 Leverkusen (DE)**
- **Pinter, Hans-Dieter  
42929 Wermelskirchen (DE)**
- **Speer, Gerd  
51399 Burscheid (DE)**

(74) Vertreter: **Bayer Intellectual Property GmbH  
Creative Campus Monheim  
Alfred-Nobel-Straße 10  
40789 Monheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 785 294 US-A- 6 149 782**

**EP 1 283 281 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff in einer Elektrolysezelle.

**[0002]** Wässrige Lösungen von Chlorwasserstoff (Salzsäuren) fallen beispielsweise als Nebenprodukte bei der Herstellung von organischen Chlorverbindungen durch Chlorierung mit elementarem Chlor an. Viele dieser organischen Chlorverbindungen sind Zwischenprodukte für die großtechnische Herstellung von Kunststoffen. Die anfallenden wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff müssen einer Verwertung zugeführt werden. Vorzugsweise erfolgt die Verwertung dergestalt, dass aus den wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff wieder Chlor hergestellt wird, das dann beispielsweise für weitere Chlorierungen eingesetzt werden kann.

**[0003]** Die Umsetzung zu Chlor kann z.B. durch Elektrolyse der wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff an einer Gasdiffusionskathode erfolgen. Ein entsprechendes Verfahren ist aus US-A-5 770 035 und US-A-6149782 bekannt. Die Elektrolyse erfolgt gemäß US-A-5 770 035 in einer Elektrolysezelle mit einem Anodenraum, mit einer geeigneten Anode, z.B. einer edelmetallbeschichteten bzw. -dotierten Titanelektrode, der mit der wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff gefüllt wird. Das an der Anode gebildete Chlor entweicht aus dem Anodenraum und wird einer geeigneten Aufbereitung zugeführt. Der Anodenraum ist von einem Kathodenraum durch eine handelsübliche Kationenaustauschermembran getrennt. Auf der Kathodenseite liegt eine Gasdiffusionselektrode auf der Kationenaustauschermembran auf. Hinter der Gasdiffusionselektrode befindet sich ein Stromverteiler. In den Kathodenraum wird üblicherweise ein Sauerstoffhaltiges Gas oder reiner Sauerstoff eingeleitet.

**[0004]** Der Anodenraum wird auf einem höheren Druck gehalten als der Kathodenraum. Dadurch wird die Kationenaustauschermembran auf die Gasdiffusionskathode und diese wiederum auf den Stromverteiler gedrückt. Die Einstellung des Drucks kann z.B. durch eine Flüssigkeitstauchung erfolgen, durch die das in der Anodenkammer gebildete Chlorgas geleitet wird.

**[0005]** Das aus US-A-5 770 035 bekannte Verfahren hat den Nachteil, dass bei hohen Stromdichten, worunter insbesondere Stromdichten größer als 4000 A/m<sup>2</sup> zu verstehen sind, an der Gasdiffusionskathode eine vergleichsweise hohe Menge Wasserstoff gebildet wird. Hohe Stromdichten sind jedoch bei der technischen Durchführung des Verfahrens aus wirtschaftlichen Gründen notwendig. Außerdem stellt sich bei hohen Stromdichten eine vergleichsweise hohe Spannung ein, was einen hohen Energieverbrauch bedingt.

**[0006]** US 6 149 782 A offenbart ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff in einer Elektrolysezelle, umfassend eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer. Die Anodenkammer ist durch eine Kationen-

austauschermembran, Nafion 324, von der Kathodenkammer getrennt. Die Anodenkammer enthält eine Anode und die Kathodenkammer enthält eine Sauerstoffverzehrkathode, die einen Katalysator aus einer Rhodium Verbindung enthält. In die Anodenkammer wird eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff und in die Kathodenkammer wird Sauerstoff eingeleitet. Der Teildruck des Sauerstoffs beträgt 45-50 mbar, also liegt der Druck in der Kathodenkammer bei über 1,05 bar.

**[0007]** Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff, wobei selbst beim Arbeiten mit hohen Stromdichten möglichst wenig Wasserstoff gebildet wird und sich eine möglichst niedrige Spannung einstellt.

**[0008]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren gemäß Anspruch 1 zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff in einer Elektrolysezelle, umfassend mindestens eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer, wobei die Anodenkammer durch eine Kationenaustauschermembran von der Kathodenkammer getrennt ist, die Anodenkammer eine Anode und die Kathodenkammer eine Sauerstoffverzehrkathode enthält, und in die Anodenkammer die wässrige Lösung von Chlorwasserstoff und in die Kathodenkammer ein sauerstoffhaltiges Gas eingeleitet wird, wobei der absolute Druck in der Kathodenkammer mindestens 1,05 bar beträgt.

**[0009]** Durch den erfindungsgemäß leicht erhöhten Druck in der Kathodenkammer wird die Bildung von Wasserstoff an der Sauerstoffverzehrkathode vermindert und zudem eine niedrigere Elektrolysespannung erzielt, als bei Reaktionsführung unter Normaldruck, entsprechend dem Umgebungsdruck, in der Kathodenkammer. Es ist erstaunlich und war nicht zu erwarten, dass bereits eine vergleichsweise geringe Erhöhung des Drucks in der Kathodenkammer zu einer deutlichen Reduzierung der unerwünschten Wasserstoffentwicklung an der Sauerstoffverzehrkathode und zu niedrigeren Elektrolysespannungen führt, was wiederum hinsichtlich des Energieverbrauchs vorteilhaft ist.

**[0010]** Als sauerstoffhaltiges Gas kann beispielsweise reiner Sauerstoff, ein Gemisch aus Sauerstoff und inerten Gasen, insbesondere Stickstoff, oder Luft eingesetzt werden. Bevorzugt wird als sauerstoffhaltiges Gas reiner Sauerstoff, insbesondere einer Reinheit von mind. 99 Vol.-% eingesetzt.

**[0011]** Bei der Angabe des Drucks in der Kathodenkammer handelt es sich um Absolutwerte. Bevorzugt beträgt der Druck in der Kathodenkammer 1,05 bis 1,5 bar, insbesondere bevorzugt 1,05 bis 1,3 bar.

**[0012]** Die Einstellung des Drucks in der Kathodenkammer auf den erfindungsgemäßen Wert von mindestens 1,05 bar kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass das der Kathodenkammer zugeführte sauerstoffhaltige Gas durch eine Druckhaltevorrichtung angestaut wird. Eine geeignete Druckhaltevorrichtung ist beispielsweise eine Flüssigkeitstauchung, durch die der Katho-

denraum abgesperrt wird. Eine Androsselung über Ventile stellt ebenfalls eine geeignete Methode zur Einstellung des Drucks im Kathodenraum dar.

**[0013]** Um einen hinreichenden Kontakt zwischen Kationenaustauschermembran und Sauerstoffverzehrkathode zu gewährleisten, wird in der Anodenkammer ein Druck eingestellt, der 200 bis 500 mbar höher ist als der Druck in der Kathodenkammer.

**[0014]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Stromdichte von mindestens 5000 A/m<sup>2</sup> betrieben.

**[0015]** Die Temperatur der zugeführten wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff beträgt vorzugsweise 30 bis 80°C, insbesondere bevorzugt 50 bis 70°C.

**[0016]** Vorzugsweise beträgt die Konzentration der Salzsäure im Elektrolyseur bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 15 Gew.-%. Die verbrauchte Salzsäure im Elektrolyseur kann durch eine dem Elektrolyseur zugeführte Salzsäure in Konzentrationsbereich von 8 bis 36 Gew.-% ergänzt werden.

**[0017]** Das sauerstoffhaltige Gas wird bevorzugt in einer solchen Menge zugeführt, dass Sauerstoff bezogen auf die theoretisch benötigte Menge im Überschuss vorliegt. Besonders bevorzugt ist ein 1,2 bis 1,5 facher Überschuss an Sauerstoff.

**[0018]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einer elektrochemischen Zelle (Elektrolysezelle) durchgeführt, deren Anodenkammer durch eine Kationenaustauschermembran von der Kathodenkammer getrennt ist, wobei die Kathodenkammer eine Sauerstoffverzehrkathode enthält.

**[0019]** Die verwendete Elektrolysezelle kann beispielsweise folgende Komponenten umfassen: eine Anode in einer Anodenkammer, eine Kationenaustauschermembran, die hydrostatisch auf eine Sauerstoffverzehrkathode (SVK) aufgepresst wird, die sich wiederum auf einen kathodenseitigen Stromverteiler abstützt und so elektrisch kontaktiert wird, sowie einen kathodenseitigen Gasraum (Kathodenkammer).

**[0020]** Die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs wird in die Anodenkammer eingeleitet, das sauerstoffhaltige Gas in die Kathodenkammer.

**[0021]** Die Wahl der Sauerstoffverzehrkathode ist nicht kritisch. Es können die bekannten und zum Teil kommerziell verfügbaren Sauerstoffverzehrkathoden eingesetzt werden. Vorzugsweise werden jedoch Sauerstoffverzehrkathoden eingesetzt, die einen Katalysator der Platingruppe, vorzugsweise Platin oder Rhodium enthalten.

**[0022]** Als Kationenaustauschermembran eignen sich beispielsweise solche aus Perfluorethylen, die als aktive Zentren Sulfonsäuregruppen enthalten. Es sind sowohl Einschichten-Membranen, die beidseitig Sulfonsäuregruppen mit gleichen Äquivalentgewichten haben, als auch Membranen, die auf beiden Seiten Sulfonsäuregruppen mit unterschiedlichen Äquivalentgewichten haben, geeignet. Ebenfalls sind Membranen mit Carboxylgruppen auf der Kathodenseite denkbar.

**[0023]** Geeignete Anoden sind beispielsweise Titananoden, insbesondere mit einer säurefesten, Chlorentwickelnden Beschichtung.

**[0024]** Der kathodenseitige Stromverteiler kann beispielsweise aus Titan-Streckmetall oder edelmetallbeschichtetem Titan bestehen.

**[0025]** Eine geeignete Elektrolysezelle zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist schematisch in Fig. 1 dargestellt.

**[0026]** Die Elektrolysezelle **1** ist durch eine Kationenaustauschermembran **6** in eine Kathodenkammer **2** mit Sauerstoffverzehrkathode **5** und eine Anodenkammer **3** mit Anode **4** unterteilt. Die Sauerstoffverzehrkathode **5** liegt kathodenseitig auf der Kationenaustauschermembran **6** auf. Hinter der Sauerstoffverzehrkathode **5** befindet sich ein Stromverteiler **7**. Durch den höheren Druck in der Anodenkammer **3** wird die Kationenaustauschermembran **6** auf die Sauerstoffverzehrkathode **5** und diese wiederum auf den Stromverteiler **7** gedrückt. Auf diese Weise wird die Sauerstoffverzehrkathode **5** hinreichend elektrisch kontaktiert und mit Strom versorgt. Die Einstellung des Drucks in Kathodenkammer **2** und Anodenkammer **3** erfolgt jeweils über eine Druckhaltung **8**. Über einen HCl-Einlass **12** wird eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff in die Anodenkammer **3** eingeleitet, wobei sich an der Anode **4** Chlor bildet, das die Druckhaltung **8** durchströmt und über der Cl<sub>2</sub>-Auslass **13** aus der Anodenkammer **3** abgeführt wird. Über einen O<sub>2</sub>-Einlass **9** wird sauerstoffhaltiges Gas in die Kathodenkammer **2** eingeleitet, wo es sich an der Sauerstoffverzehrkathode **5** unter Bildung von Wasser mit Protonen umsetzt, die aus der Anodenkammer **3** in die Sauerstoffverzehrkathode **5** eindiffundieren. Das gebildete Wasser wird gemeinsam mit dem überschüssigen sauerstoffhaltigen Gas über die Druckhaltung **8** aus der Kathodenkammer **2** entfernt, wobei das gebildete Wasser über einen H<sub>2</sub>O-Auslass **11** und das sauerstoffhaltige Gas über einen O<sub>2</sub>-Auslass **10** entnommen wird. Es ist auch möglich, dass die Sauerstoffzufuhr von unten erfolgt und/oder dass die Entfernung von gebildeten Wasser und sauerstoffhaltigem Gas getrennt über jeweils eine separate Druckhaltung vorgenommen wird.

**[0027]** In den folgenden Beispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren weiter erläutert, wobei die Beispiele nicht als Einschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

### **Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)**

**[0028]** Die Elektrolyse wurde in einer in eine Kathodenkammer **2** und eine Anodenkammer **3** unterteilten Elektrolysezelle **1** durchgeführt, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt und oben näher erläutert ist. Als Anode **4** kam eine aktivierte Titan-Anode mit einer Größe von 10 cm \* 10 cm zum Einsatz. Der Anodenkammer **3** wurde eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff zugeführt. Die Temperatur der wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff betrug 60°C, die Konzentration 12-15

Gew.-%. In der Kathodenkammer **2** befand sich als Sauerstoffverzehrkathode **5** eine Gasdiffusionselektrode der Firma E-TEK, Typ ELAT, die unmittelbar auf einem Stromverteiler **7** in Form eines aktivierten Titan-Streckmetalls auflag. Kathodenkammer **2** und Anodenkammer **3** wurden von einer Kationenaustauschermembran **6** der Firma DuPont, Typ Nafion® 324, getrennt. In die Kathodenkammer **2** wurde reiner Sauerstoff mit einem Gehalt von größer als 99 Vol.-% mit einer Temperatur von 20°C eingeleitet.

**[0029]** Die Elektrolyse wurde bei einem Druck in der Anodenkammer **3** von **1,4** bar, abs. und einem Druck in der Kathodenkammer **2** von 1 bar, abs., einer Spannung von 1,67 V und einer Stromdichte von 6000 A/m<sup>2</sup> betrieben. Das überschüssige sauerstoffhaltige Gas wurde gemeinsam mit dem gebildeten Wasser aus der Kathodenkammer **2** abgeführt. Es wurde die Konzentration an Wasserstoff in diesem Gas mittels Gaschromatographie bestimmt. Die Wasserstoffkonzentration betrug nach einer Elektrolysedauer von 10 Minuten 700 ppm, stieg im Laufe der Elektrolyse stetig an und lag nach einer Elektrolysedauer von 3 Stunden bei 1600 ppm.

#### **Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)**

**[0030]** Es wurde eine Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff durchgeführt, wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei der Druck in der Anodenkammer **3** jedoch 1,15 bar, abs. betrug. Die Wasserstoffkonzentration betrug nach 10 Minuten Elektrolysedauer 700 ppm, stieg im Lauf der Elektrolyse stetig an und lag nach 3 Stunden bei 1600 ppm.

#### **Beispiel 3**

**[0031]** Es wurde eine Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff durchgeführt, wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei der Druck in der Kathodenkammer **2** jedoch 1,06 bar, abs. betrug und sich bei einer Stromdichte von 6000 A/m<sup>2</sup> eine Spannung von 1,62 V einstellte. Die Wasserstoffkonzentration betrug 300 ppm und blieb über den Zeitraum der Elektrolyse von mehreren Tagen konstant.

#### **Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)**

**[0032]** Es wurde eine Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff durchgeführt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Druck in der Anodenkammer **3** betrug 1,4 bar, abs., der Druck in der Kathodenkammer **2** 1 bar, abs., die Spannung 1,82 V und die Stromdichte 7000 A/m<sup>2</sup>. Bereits nach einer Elektrolysedauer von 3 Minuten wurde eine Wasserstoffkonzentration von 8000 ppm gemessen.

#### **Beispiel 5**

**[0033]** Es wurde eine Elektrolyse einer wässrigen Lö-

sung von Chlorwasserstoff durchgeführt, wie in Beispiel 4 beschrieben, wobei der Druck in der Kathodenkammer **2** jedoch 1,12 bar, abs. betrug und sich bei der gewählten Stromdichte von 7000 A/m<sup>2</sup> eine Spannung von 1,74 V einstellte. Die Wasserstoffkonzentration betrug 600 ppm und blieb über den gesamten Zeitraum der Elektrolyse von mehreren Tagen konstant.

#### 10 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff in einer Elektrolysezelle, umfassend mindestens eine Anodenkammer und eine Kathodenkammer, wobei die Anodenkammer durch eine Kationenaustauschermembran von der Kathodenkammer getrennt ist, die Anodenkammer eine Anode und die Kathodenkammer eine Sauerstoffverzehrkathode enthält, und in die Anodenkammer die wässrige Lösung von Chlorwasserstoff und in die Kathodenkammer ein sauerstoffhaltiges Gas eingeleitet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck in der Kathodenkammer mindestens 1,05 bar beträgt., wobei der Druck in der Anodenkammer 200 bis 500 mbar höher ist als der Druck in der Kathodenkammer, und das Verfahren bei einer Stromdichte von mindestens 5000 A/m<sup>2</sup> betrieben wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck in der Kathodenkammer 1,05 bis 1,5 bar beträgt.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eingesetzte Sauerstoffverzehrkathode einen Katalysator der Platingruppe, vorzugsweise Platin oder Rhodium enthält.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Kationenaustauschermembran aus Perfluorethylen eingesetzt wird, die als aktive Zentren bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält.

#### 45 **Claims**

1. Process for the electrochemical preparation of chlorine from aqueous solutions of hydrogen chloride in an electrolysis cell, comprising at least one anode chamber and at least one cathode chamber, the anode chamber being separated from the cathode chamber by a cation exchange membrane, the anode chamber containing an anode and the cathode chamber an oxygen-consuming cathode, and the aqueous solution of hydrogen chloride being passed into the anode chamber and an oxygen-containing gas into the cathode chamber, **characterized in that**

the pressure in the cathode chamber is at least 1.05 bar, the pressure in the anode chamber being 200 to 500 mbar higher than the pressure in the cathode chamber, and the process being operated at a current density of at least 5 000 A/m<sup>2</sup>.

5

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** the pressure in the cathode chamber is 1.05 to 1.5 bar.
3. Process according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** the oxygen-consuming cathode used contains a catalyst of the platinum group, preferably platinum or rhodium.
4. Process according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** a cation exchange membrane comprising perfluoroethylene and preferably containing sulphonic acid groups as active centres is used.

10

15

20

### Revendications

1. Procédé pour la préparation électrochimique de chlore à partir de solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène dans une cellule d'électrolyse, comprenant au moins une chambre anodique et une chambre cathodique, la chambre anodique étant séparée de la chambre cathodique par une membrane échangeuse de cations, la chambre anodique contenant une anode et la chambre cathodique contenant une cathode de décomposition de l'oxygène et la solution aqueuse de chlorure d'hydrogène étant introduite dans la chambre anodique et un gaz contenant de l'oxygène étant introduit dans la chambre cathodique, **caractérisé en ce que** la pression dans la chambre cathodique est d'au moins 1,05 bar, la pression dans la chambre anodique étant supérieure de 200 à 500 mbars à la pression dans la chambre cathodique et le procédé étant exploité à une densité de courant d'au moins 5000 A/m<sup>2</sup>.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la pression dans la chambre cathodique est de 1,05 à 1,5 bar.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** la cathode de décomposition de l'oxygène utilisée contient un catalyseur du groupe du platine, de préférence le platine ou le rhodium.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'on** utilise une membrane échangeuse de cations en perfluoroéthylène, qui contient de préférence comme centres actifs des groupes d'acide sulfonique.

25

30

35

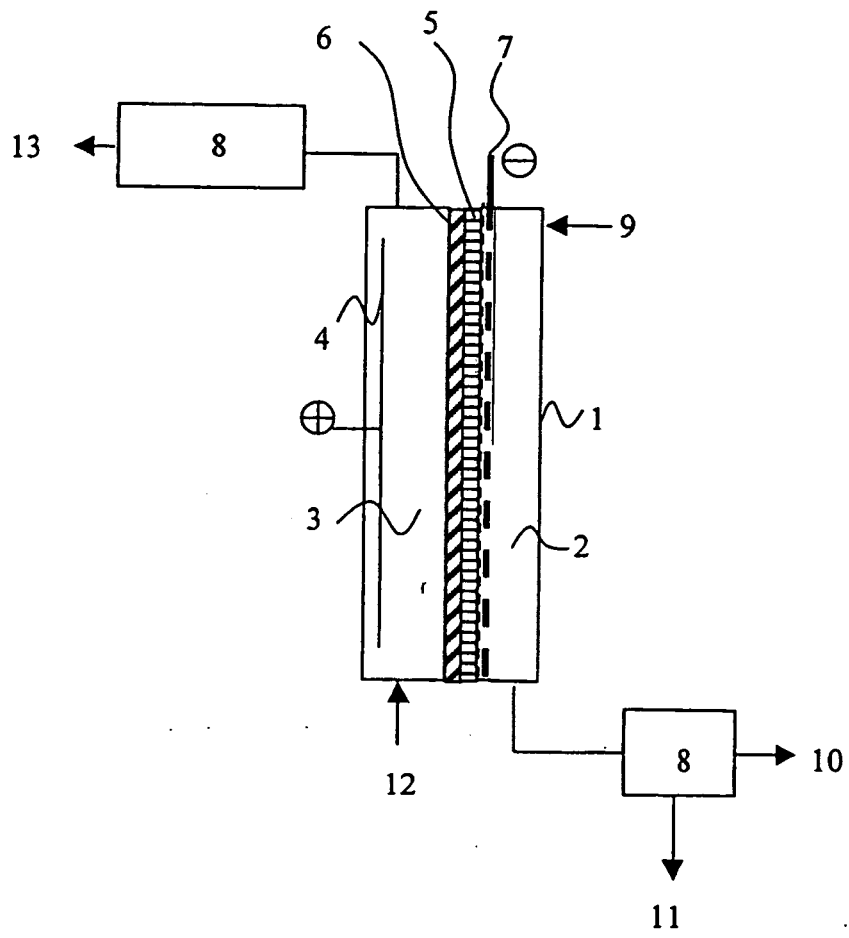
40

45

50

55

Fig. 1



**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 Patentdokumente**

- US 5770035 A [0003] [0005]
- US 6149782 A [0003] [0006]