



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 417 356 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.01.2005 Patentblatt 2005/02

(21) Anmeldenummer: **02794511.2**

(22) Anmeldetag: **22.07.2002**

(51) Int Cl.7: **C25B 9/02, C25B 1/26**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/008132

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/014419 (20.02.2003 Gazette 2003/08)

(54) **ELEKTROLYSEZELLE, INSBESONDERE ZUR ELEKTROCHEMISCHEN HERSTELLUNG VON CHLOR**

ELECTROLYSIS CELL, PARTICULARLY FOR ELECTROCHEMICALLY PRODUCING CHLORINE
CELLULE ELECTROLYTIQUE, DESTINEE EN PARTICULIER A LA PRODUCTION
ELECTROCHIMIQUE DE CHLORE

(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**
Benannte Erstreckungsstaaten:
RO

(30) Priorität: **03.08.2001 DE 10138214**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.05.2004 Patentblatt 2004/20

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

(72) Erfinder:
• **GESTERMANN, Fritz
51377 Leverkusen (DE)**

- **PINTER, Hans-Dieter
42929 Wermelskirchen (DE)**
- **BULAN, Andreas
40764 Langenfeld (DE)**
- **KLESPER, Walter
51467 Bergisch Gladbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 639 303 US-A- 4 732 660

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no.
11, 3. Januar 2001 (2001-01-03) & JP 2000 226681
A (FURUYA CHOICHI; TOAGOSEI CO LTD;
MITSUI CHEMICALS INC; KANEGAFUCHI
CHEM), 15. August 2000 (2000-08-15)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 417 356 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle, die insbesondere zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff geeignet ist.

[0002] Wässrige Lösungen von Chlorwasserstoff, nachfolgend Salzsäure genannt, fallen als Nebenprodukt bei vielen Prozessen an, insbesondere bei solchen, bei denen organische Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit Chlor oxidierend chloriert werden. Wirtschaftlich interessant ist die Wiedergewinnung von Chlor aus diesen Salzsäuren, das dann beispielsweise für weitere Chlorierungen eingesetzt werden kann. Chlor aus Salzsäuren kann beispielsweise elektrolytisch wiedergewonnen werden.

[0003] Aus US-A-5,770,035 ist die Elektrolyse von Salzsäure zu Chlor in einer Elektrolysezelle bekannt. Ein Anodenraum mit einer geeigneten Anode, z.B. einer edelmetallbeschichteten bzw. -dotierten Titanelektrode, wird mit der wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff gefüllt. 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. Bei Gasdiffusionselektroden handelt es sich beispielsweise um Sauerstoffverzehrkatoden (SVK). Im Falle einer SVK als Gasdiffusionselektrode wird in den Kathodenraum üblicherweise ein sauerstoffhaltiges Gas oder reiner Sauerstoff eingeleitet, der an der SVK umgesetzt wird.

[0004] Der Anodenraum muss bei der in US-A-5,770,035 beschriebenen Elektrolysezelle auf einem höheren Druck gehalten werden als der Kathodenraum. Dadurch wird die Kationenaustauschermembran auf die Gasdiffusionselektrode 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] Ein hoher Sauerstoffdruck im Kathodenraum ist von Vorteil, weil er zu niedrigerer Spannung und damit zu niedrigerem Energieverbrauch führt. Die aus US-A-5,770,035 bekannte Elektrolysezelle hat dabei jedoch den Nachteil, dass der Druck im Kathodenraum, d.h. der Sauerstoffdruck, nur dann erhöht werden kann, wenn gleichzeitig der Druck im Anodenraum erhöht wird, da ansonsten die Gasdiffusionselektrode vom Stromkollektor weggedrückt wird und nicht mehr auf diesem aufliegt. Eine gleichzeitige Erhöhung des Druckes im Anodenraum ist technisch nur durch entsprechende aufwendige bauliche Veränderungen am Elektrolyseur sicherzustellen. Eine einseitige Erhöhung des Drucks im Anodenraum kann bei dem bekannten Zelldesign dazu führen, dass sich der Spalt zwischen Anode und Kationenaustauschermembran vergrößert, was zu einer unerwünschten Erhöhung der Betriebsspannung und somit zu einem erhöhten Energieverbrauch führt.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, eine Elektrolysezelle, insbesondere zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff, zu schaffen, bei der gewährleistet ist, dass auch bei einer Druckdifferenz zwischen Anodenraum und Kathodenraum die Anode, die Kationenaustauschermembran, die Gasdiffusionselektrode und der Stromkollektor unmittelbar aneinander anliegen.

[0007] Die Lösung der Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1.

[0008] Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle weist eine Anode und einen Stromkollektor auf, die jeweils von einem Anodenrahmen bzw. einem Kathodenrahmen getragen sind. Zwischen der Anode und dem Stromkollektor ist eine Kationenaustauschermembran und zwischen Kationenaustauschermembran und Stromkollektor eine Gasdiffusionselektrode angeordnet. Um das Auftreten eines Spaltes zwischen diesen Bauteilen auch bei beispielsweise Druckdifferenzen zwischen der Anoden- und der Kathodenseite zu vermeiden, ist die Anode und/oder der Stromkollektor erfindungsgemäß elastisch mit dem Anodenrahmen bzw. dem Kathodenrahmen verbunden. Auf Grund der elastischen Verbindung wird eine Kraft auf die Anode und/oder den Stromkollektor ausgeübt, so dass die Anode in Richtung des Stromkollektors und/oder der Stromkollektor in Richtung der Anode gedrückt wird. Hierdurch werden die Anode, die Kationenaustauschermembran, die Gasdiffusionselektrode und der Stromkollektor zusammengehalten, so dass kein Spalt oder Zwischenraum zwischen diesen entstehen kann. Hierdurch ist eine unerwünschte Erhöhung der Betriebsspannung vermieden.

[0009] Die Anode und/oder der Stromkollektor sind vorzugsweise derart elastisch gehalten, dass auf die Anode und/oder den Stromkollektor Druckkräfte wirken. Ebenso ist es auch möglich, die Anode und/oder den Stromkollektor derart mit dem Anoden- bzw. Kathodenrahmen zu verbinden, dass Zugkräfte, die jeweils in Richtung der anderen Elektrode gerichtet sind, auf die Anode oder den Stromkollektor wirken.

[0010] Zum elastischen Halten der Anode und/oder des Stromkollektors kann der Anoden- bzw. Kathodenrahmen elastisch ausgebildet sein oder ein elastisches Element aufweisen. Vorzugsweise ist mindestens ein elastisches Halteelement, wie beispielsweise eine Feder, vorgesehen, die mit dem Anodenrahmen bzw. dem Kathodenrahmen verbunden ist. Besonders bevorzugt ist es, mehrere Halteelemente vorzusehen, die insbesondere regelmäßig angeordnet sind. Die Halteelemente sind vorzugsweise derart angeordnet und/oder ausgebildet, dass auf die Anode und/oder den Stromkollektor eine im Wesentlichen gleichmäßige Pressung ausgeübt wird. Die Kraft pro Flächeneinheit ist somit bei im Wesentlichen flächigen Anoden oder Stromkollektoren im Wesentlichen an jeder Stelle der Anode oder des Strom-

kollektors gleich.

[0011] Die Halteelemente sind vorzugsweise als Federelemente ausgebildet, bei denen es sich beispielsweise um Blatt- oder Spiralfedern handeln kann. Vorzugsweise sind die Halteelemente entweder unmittelbar mit dem Rahmen oder über eine Rückwand des Anoden- bzw. Kathodenraums mit dem entsprechenden Rahmen verbunden.

[0012] Vorzugsweise ist die Größe der Anode und/oder des Stromkollektors derart gewählt, dass diese innerhalb des Rahmens angeordnet werden kann und nicht am Rahmen anoder aufliegt. Die Anode und/oder der Stromkollektor ist somit ausschließlich von dem bzw. den Halteelementen gehalten.

[0013] Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt der elektrische Kontakt zur Anode und/oder zum Stromkollektor ebenfalls über die Halteelemente. Eine zusätzliche elektrische Verbindung mit Anode und/oder Stromkollektor kann bei dieser bevorzugten Ausführungsform somit entfallen. Die elastische Befestigung von Anode und/oder Stromkollektor kann beispielsweise mittels Federn oder anderer elektrisch leitender, elastischer Verbindungen wie z.B. Kohlenstofffilzen oder Metallschwämmen erfolgen. Bevorzugt erfolgt die elastische Befestigung mittels metallischer Federn. Beispielsweise werden hierbei als Halteelemente Federn aus Titan oder Titanlegierungen eingesetzt, da diese von den in der Elektrolysezelle vorhandenen chemischen Stoffen nicht beschädigt werden. Um die elektrische Leitfähigkeit der Titanfedern zu verbessern, können auch z.B. Kupferfedern, die mit Titan ummantelt sind, eingesetzt werden.

[0014] Bei sämtlichen, vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen ist es stets ausreichend, wenn die erforderlichen Zusammendrückkräfte in zusammengebautem Zustand der Elektrolysezelle auftreten.

[0015] Die erfindungsgemäße Zellkonstruktion stellt sicher, dass die Anode unmittelbar auf der Kationenaustauschermembran, diese unmittelbar auf der Gasdiffusionselektrode und diese wiederum unmittelbar auf dem Stromkollektor aufliegt, d.h. dass kein Spalt zwischen den genannten Komponenten besteht. Dies ist auch dann zuverlässig der Fall, wenn die Elektrolysezelle so betrieben wird, dass im Anodenraum und im Kathodenraum unterschiedliche Drücke eingestellt werden.

[0016] Auch der Anodenrahmen und der Kathodenrahmen bestehen vorzugsweise aus beständigen Werkstoffen, wie z.B. edelmetallbeschichtetem oder dotiertem Titan bzw. Titanlegierungen.

[0017] Vorzugsweise werden Gasdiffusionselektroden eingesetzt, die einen Katalysator der Platingruppe, vorzugsweise Platin oder Rhodium enthalten. Beispielhaft seien Gasdiffusionselektroden der Firma E-TEK (USA) genannt, die 30 Gew.-% Platin auf Aktivkohle mit einer Edelmetallbeschichtung der Elektrode von 1,2 mg Pt/cm² aufweisen.

[0018] Als Kationenaustauschermembran eignen sich beispielsweise solche aus Perfluorethylen, die als aktive Zentren Sulfonsäuregruppen enthalten. Beispielsweise können handelsübliche Membranen der Firma DuPont eingesetzt werden, etwa die Membran Nafion® 324. 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.

[0019] Geeignete Anoden sind beispielsweise Titananoden, insbesondere mit einer säurefesten, Chlor entwickelnden Beschichtung, z.B. auf Basis von mit Ruthenium beschichtetem Titan.

[0020] Der kathodenseitige Stromverteiler kann beispielsweise aus Titan-Streckmetall oder edelmetallbeschichtetem Titan bestehen, wobei auch alternative beständige Werkstoffe eingesetzt werden können.

[0021] Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle eignet sich insbesondere zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff oder wässrigen Lösungen eines Alkalichlorids, insbesondere Natriumchlorid.

[0022] Bei Einsatz der Elektrolysezelle ist der Druck im Kathodenraum vorzugsweise größer als der im Anodenraum, wenn der Stromkollektor elastisch gehalten ist. Dabei kann der Differenzdruck zwischen Anoden- und Kathodenraum z.B. zwischen 0,01 und 1 bar betragen, wobei auch größere Differenzdrücke möglich sind. Vorzugsweise beträgt der Differenzdruck 20 bis 350 mbar.

[0023] Wenn die Anode elastisch gehalten ist, ist es vorteilhaft, wenn der Druck im Anodenraum größer ist als der im Kathodenraum.

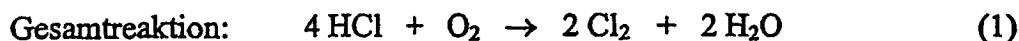
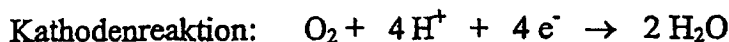
[0024] Im Folgenden wird ein mit der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle durchführbares Verfahren zur Herstellung von Chlor am Beispiel der Umsetzung von wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff näher ausgeführt. Die ebenfalls mögliche Umsetzung von Alkalichloriden, insbesondere von Natriumchlorid, kann in ähnlicher Weise erfolgen, wobei gegebenenfalls Verfahrensbedingungen zu variieren sind.

[0025] Bei der Durchführung des Verfahrens wird in den Kathodenraum ein sauerstoffhaltiges Gas, beispielsweise reiner Sauerstoff, ein Gemisch aus Sauerstoff und inerten Gasen, insbesondere Stickstoff, oder Luft eingeleitet, vorzugsweise Sauerstoff oder ein sauerstoffreiches Gas.

[0026] Besonders bevorzugt wird als sauerstoffhaltiges Gas reiner Sauerstoff, insbesondere einer Reinheit von mindestens 99 Vol.-%, eingesetzt.

[0027] Das sauerstoffhaltige Gas wird bevorzugt in einer solchen Menge zugeführt, dass Sauerstoff bezogen auf die gemäß Gleichung (1) theoretisch benötigte Menge überstöchiometrisch vorliegt. Hierbei beträgt der stöchiometri-

sche Überschuss vorzugsweise das 1,1 bis 3-fache, bevorzugt das 1,2 bis 1,5-fache der stöchiometrischen Menge. Der Überschusssauerstoff kann recycelt werden, so dass der stöchiometrische Überschuss nur eine untergeordnete Bedeutung erlangt.



[0028] In die Anodenkammer wird die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs eingeleitet. Die Temperatur der zugeführten wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff beträgt vorzugsweise 30 bis 80°C, insbesondere bevorzugt 50 bis 70°C.

Vorzugsweise werden wässrige Lösungen von Chlorwasserstoff mit einer Chlorwasserstoffkonzentration von 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-%, eingesetzt.

[0029] Unabhängig von der gewählten erfindungsgemäßen Elektrolysezelle wird die Elektrolyse vorzugsweise bei einem Druck im Anodenraum größer als 1 bar absolut durchgeführt.

[0030] Der Druck im Kathodenraum ist vorzugsweise größer als 1 bar absolut, besonders bevorzugt 1,02 bis 1,5 bar, insbesondere bevorzugt 1,05 bis 1,3 bar. Es wurde nämlich gefunden, dass bei einem höheren Druck im Kathodenraum, d.h. einem höheren Sauerstoffdruck, die Elektrolyse bei gleicher Stromdichte bei niedrigerer Spannung, d.h. mit geringerem Energieverbrauch, erfolgen kann.

[0031] Die Einstellung des Drucks im Kathodenraum kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass das dem Kathodenraum zugeführte sauerstoffhaltige Gas durch eine Druckhaltevorrichtung angestaut wird. Eine geeignete Druckhaltevorrichtung ist beispielsweise eine Flüssigkeitstauchung, durch die der Kathodenraum abgesperrt wird. Eine Androsselung über Ventile stellt ebenfalls eine geeignete Methode zur Einstellung des Drucks dar.

[0032] Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle wird nachfolgend anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1: eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle mit elastisch befestigtem Stromkollektor,

Fig. 2: eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle mit elastisch befestigter Anode,

Fig. 3: eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle mit elastisch befestigtem Stromkollektor und elastisch befestigter Anode und

Fig. 4: eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit elastisch befestigter Anode.

[0033] Die in den Fig. 1 bis 4 schematisch dargestellten Elektrolysezellen sind der besseren Übersichtlichkeit wegen so dargestellt, dass die einzelnen Komponenten der Zelle zueinander Zwischenräume aufweisen. In einer zusammengebauten erfindungsgemäßen Elektrolysezelle liegen die einzelnen Komponenten unmittelbar aneinander.

[0034] Fig. 1 zeigt eine erste Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle. Der Stromkollektor 10 ist elastisch am Kathodenrahmen 12 befestigt. Der Kathodenrahmen 12 ist ferner mit einer Rückwand 14 verbunden. Durch den Stromkollektor 10, den Kathodenrahmen 12 und die Rückwand 14 ist ein Kathodenraum 16 ausgebildet.

[0035] Im dargestellten Ausführungsbeispiel ist der Stromkollektor 10 über mehrere Spiralfedern 18 elastisch gehalten. Die Federn 18 sind über Zwischenteile, z.B. Z- oder Trapezprofile, 20 an der Rückwand 14 befestigt. Um eine gleichmäßige Andrückkraft von den Federn 18 auf den Stromkollektor 10 zu übertragen, sind je nach Größe des Stromkollektors 10 mehrere Federn 18 vorgesehen, die regelmäßig verteilt angeordnet sind. Beispielsweise sind die Federn 18 in mehreren Reihen und Spalten angeordnet, um einen im Wesentlichen rechteckigen Stromkollektor 10 zu halten.

[0036] Der Stromkollektor 10 ist von einer im zusammengebauten Zustand am Kathodenrahmen 12 anliegenden Dichtung 22 umgeben. Die Form der Dichtung 22 entspricht im Wesentlichen der Form des Kathodenrahmens 12.

[0037] Dem Stromkollektor 10 gegenüberliegend ist eine Anode 24 vorgesehen, die von einem Anodenrahmen 26 getragen wird. Die Befestigung kann hierbei beispielsweise durch geeignete an dem Anodenrahmen 26 vorgesehene Ansätze oder an der Rückwand 28 angebrachte Z- oder Trapezprofile (hier nicht dargestellt) erfolgen, auf denen die Anode 24 aufliegt. Entsprechend dem Kathodenraum 16 ist durch den Anodenrahmen 26, die Anode 24 und eine Rückwand 28 ein Anodenraum 30 ausgebildet. Zwischen der Anode 24 und dem Stromkollektor 10 ist eine Gasdiffusionselektrode 32 sowie eine Kationenaustauschmembran 34 angeordnet. Die Abmessungen der Gasdiffusionselektrode 32 sind vorzugsweise derart, dass diese den Stromkollektor 10 vollständig bedeckt. Die Kationenaustauschmembran 34 ist hingegen größer, so dass diese zwischen den beiden Rahmen 12, 26 angeordnet ist und von den Rahmen 12, 26 in zusammengebautem Zustand gehalten wird. Des Weiteren ist um eine sichere Abdichtung der beiden Rahmen

12,26 und der beiden Räume 16,30 zu gewährleisten, zwischen der Kationenaustauschmembran 34 und dem Anodenrahmen 26 eine Dichtung 36 sowie zwischen der Kationenaustauschmembran 34 und Kathodenrahmen 12 eine Dichtung 22 vorgesehen.

[0038] Bei dieser Ausführungsform wird beim Zusammenbau der Zelle die Gasdiffusionselektrode 32 von dem Stromkollektor 10 auf die Kationenaustauschmembran 34 und diese auf die Anode 24 gedrückt. Besonders vorteilhaft ist dabei, wenn die Anode 24 mit der Dichtung 36 im eingebauten Zustand eine Ebene bildet

[0039] Durch die erfindungsgemäße Konstruktion (Fig. 1) kann unabhängig vom Druck im Anodenraum 30 der Druck im Kathodenraum 16 gewählt werden. Vorzugsweise wird bei dieser Ausführungsvariante im Kathodenraum 16 ein höherer Druck als im Anodenraum 30 gewählt. Die einzelnen Elemente der Elektrolysezelle werden mittels der Dichtungen 22,36 abgedichtet.

[0040] Im Betrieb wird der Anodenraum 30 über einen HCl-Einlass 38 mit Salzsäure gefüllt und der Kathodenraum 16 über einen O₂-Einlass 40 mit Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigem Gas. Die Temperatur der Salzsäure beträgt bei der Elektrolyse vorzugsweise 50 bis 70°C. Die Elektrolyse kann aber auch bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden. Während des Elektrolysebetriebes kann der Anodenraum 30 von der Salzsäure durchströmt werden. Das gebildete Chlor verlässt den Anodenraum 30 z.B. oben über einen Cl₂-Auslass 42. Ebenso ist denkbar, dass andere Durchströmungsvarianten gewählt werden. So ist z.B. eine Durchströmung des Anodenraumes 30, von oben nach unten möglich. Ebenfalls denkbar ist, dass keine Zwangsströmung von außen mittels einer Pumpe aufgegeben wird. Durch die Bildung von Chlor entsteht ein Auftrieb innerhalb des Anodenraumes 30 der zu Pumpzwecken genutzt werden kann (Mamutpumpenprinzip). So können durch Einbauten, z.B. geeignete Leitbleche oder dgl., im Anodenraum 30 mit der entstehenden Strömung Konzentrationsdifferenzen vermieden werden.

[0041] Der Kathodenraum 16 kann vom Sauerstoff bzw. dem sauerstoffhaltigen Gas durchströmt werden. Es ist ebenfalls denkbar, den Sauerstoff innerhalb des Kathodenraumes 16 durch Einbauten in seiner Strömungsrichtung zu beeinflussen. So können z.B. poröse Materialien, elektrisch leitende wie auch nichtleitende, im Raum hinter dem Stromkollektor 10 eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann wie in der Fig. 1 dargestellt über den O₂-Einlass 40 von unten eingeleitet und über einen O₂-Auslass 44 oben wieder abgeführt werden. Es ist jedoch ebenso möglich, dass der Sauerstoff von oben nach unten strömt oder dass eine seitliche Strömung im Kathodenraum 16 von z.B. unten links nach oben rechts erfolgt. Bezüglich der ablaufenden Reaktion sollte überstöchiometrisch Sauerstoff angeboten werden.

[0042] Die Anode 24 kann so in die Elektrolysezelle eingebaut werden, dass sie über den Anodenrahmen 26 soweit hinausragt, dass bei aufgelegter Dichtung 36 die Anode 24 mit der Dichtung 36 eine Fläche bildet. Es ist ebenfalls möglich, dass die Anode 24 soweit unterhalb der Dichtung 36 liegt, dass im zusammengebauten Zustand der Zellkomponenten die Dichtung 36 mit der Anode 24 eine Ebene bildet. Hierbei ist die Kompressibilität der Dichtung 36 und die Anzugsmomente beim Zusammenbau der Zellkomponenten zu berücksichtigen.

[0043] Wird der Stromkollektor 10 wie in Fig. 1 dargestellt elastisch mit der Rückwand 14 verbunden, so kann der Druck im Anoden- und im Kathodenraum gleich groß gewählt werden. Es ist ebenso denkbar, dass der Druck im Kathodenraum 16 größer ist als der im Anodenraum 30. Diese Druckdifferenz kann auch bei höherem absoluten Druck gewählt werden.

[0044] Die in Fig. 2 dargestellte Ausführungsform entspricht prinzipiell der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform. Identische oder ähnliche Bestandteile sind daher mit den selben Bezugszeichen gekennzeichnet. Der einzige Unterschied gegenüber der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform besteht darin, dass nicht der Stromkollektor 10, sondern die Anode 24 über die Federn 8 und die Zwischenteile, z.B. Z- oder Trapezprofile, 20 mit der Rückwand 28 verbunden sind. Somit ist nicht der Stromkollektor 10, sondern die Anode 24 elastisch über die Rückwand 28 mit dem Anodenrahmen 26 verbunden.

[0045] Im eingebauten Zustand wird die Anode 24 durch die metallischen Federn 18 auf die Kationenaustauschmembran 34, diese auf die Gasdiffusionselektrode 32 und diese wiederum auf den Stromkollektor 10 gedrückt. Die Stoffströme (Sauerstoff und Salzsäure) können in ähnlicher Weise geführt werden, wie in der Ausführungsvariante, die in Fig. 1 dargestellt ist

[0046] Wird die Anode 24 wie in Fig. 2 dargestellt über die Rückwand 28 elastisch mit dem Anodenrahmen 26 verbunden, so kann der Druck im Kathodenraum 16 gleich groß wie der im Anodenraum 30 gewählt werden. Der Druck im Anodenraum 30 sollte jedoch mindestens gleich groß wie der im Kathodenraum 16 sein, damit die Gasdiffusionselektrode 32 auf dem Stromkollektor 10 aufliegt.

[0047] Die dritte Ausführungsform (Fig. 3) ist eine Kombination der in Fig. 1 und 2 dargestellten Ausführungsformen. In dieser Ausführungsform ist sowohl die Anode 24 als auch der Stromkollektor 10 über Federn 18 elastisch mit der Rückwand 28 bzw. 14 verbunden.

[0048] In zusammengebautem Zustand drückt somit die Anode 24 gegen die Kationenaustauschmembran 34 und der gegenüberliegende Stromkollektor 10 drückt gegen die Gasdiffusionselektrode 32, so dass in dieser Ausführungsform eine besonders hohe Sicherheit besteht, dass die entsprechenden Komponenten der Elektrolysezelle ohne Spalt aneinander anliegen. Die Stoffführung von Sauerstoff und Salzsäure kann ähnlich erfolgen wie in den anhand Fig. 1

und 2 dargestellten Ausführungsformen.

[0049] Werden wie in Fig. 3 dargestellt sowohl der Stromkollektor 10 als auch die Anode 24 elastisch verbunden, so kann die Elektrolysezelle in einem großen Druckbereich betrieben werden, bei dem gewährleistet wird, dass die Gasdiffusionselektrode 32 auf den Stromkollektor 10 aufliegt.

[0050] Die vierte Ausführungsform (Fig. 4) entspricht prinzipiell ebenfalls den anhand Fig. 1 bis 3 beschriebenen Elektrolysezelle. Gleiche oder ähnliche Bauteile sind daher wiederum mit den gleichen Bezugszeichen bezeichnet. Der wesentliche Unterschied der in Fig. 4 dargestellten Elektrolysezelle besteht in der Art der verwendeten Halteelemente 46. Bei den Halteelementen 46 handelt es sich nicht um Spiralfedern 18, wie bei den in den in Fig. 1 bis 3 dargestellten Ausführungsformen, sondern um eine Art Blattfeder, die an einer Innenseite 48 des Anodenrahmens 26 und der Anode 24 befestigt ist. Durch das Halteelement 46 wird ebenfalls eine in Richtung des Stromkollektors 10 wirkende Kraft auf die Anode 24 aufgebracht, so dass auch diese Ausführungsform kein Spalt zwischen Stromkollektor 10, Gasdiffusionselektrode 32, Kationenaustauschmembran 34 und Anode 24 besteht. Entsprechend den Federn 18 (Fig. 1 - 3) können auch die Halteelemente 46 als elektrische Kontakte dienen.

[0051] Ferner ist es möglich, zusätzlich oder anstelle der Anode 24 der Stromkollektor 10 mit entsprechenden Halteelementen 46 an dem Kathodenrahmen 12 zu befestigen.

[0052] Die möglichen Druckdifferenzen sowie die Stoffstromführung ist je nach Anordnung der Halteelemente 46 zumindest durch ein Halten der Anode 24 und/oder des Stromkollektors 10 wie vorstehend beschrieben möglich.

[0053] In den folgenden Beispielen wird ein mit Hilfe der erfindungsgemäßen Vorrichtung durchführbares Verfahren weiter erläutert, wobei die Beispiele nicht als Einschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

Beispiel 1

[0054] Es wurde eine Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff in einer Elektrolysezelle durchgeführt, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt und oben näher beschrieben ist.

[0055] Die Anode 24 war so in die Elektrolysezelle eingebaut, dass sie über den Anodenrahmen 26 soweit hinausragte, dass bei aufgelegter Dichtung 36 die Anode 24 mit der Dichtung 36 eine Fläche bildete. Die Anode 24, der Anodenrahmen 26, der Stromkollektor 10, der Kathodenrahmen 12 und die elektrisch leitenden Federn 18 bestanden aus einer Titan-Palladium-Legierung mit 0,2 Gew.-% Palladium. Die Anode 24 war in Form eines Streckmetalls ausgebildet und wurde zusätzlich mit einer Ruthenium-Oxidschicht aktiviert. Die Dicke des Streckmetalls betrug 1,5 mm. Die Dichtungen 36 bestanden aus einem Fluorelastomer, wie es von der Firma DuPont unter der Bezeichnung Viton® vertrieben wird. Der Stromkollektor 10 war ebenfalls in Form eines Ruthenium-Oxid beschichteten Titan-Streckmetalls ausgebildet. Die Kontaktierung des Stromkollektors 10 zu den elastischen Federn 18 erfolgte durch Punktschweißen. Als Gasdiffusionselektrode 32 wurde eine Gasdiffusionselektrode der Fa. E-TEK, USA auf Kohlenstoffbasis mit Platin-Katalysator eingesetzt. Bei der Kationenaustauschermembran 34 handelte es sich um eine Membran der Fa. DuPont auf Basis eines Perfluorsulfonatpolymers, die unter der Bezeichnung Nafion® 324 kommerziell verfügbar ist. Durch die Kationenaustauschermembran 34 wurde die Elektrolysezelle in einen Anoden- und einen Kathodenraum getrennt.

[0056] Der Anodenraum wurde mit einer 14 gew.-%igen Salzsäure beschickt. Die Temperatur der Salzsäure betrug 53°C. Der Kathodenraum wurde mit reinem Sauerstoff mit einem Gehalt von mehr als 99 Vol.-% beschickt. Der Druck im Kathodenraum betrug 1 bar. Der Differenzdruck zwischen Kathodenraum und Anodenraum betrug 0 bar. Die Elektrolyse wurde bei einer Stromdichte von 3000 A/m² betrieben, wobei sich eine Spannung von 1,05 V einstellte.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0057] Es wurde eine Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Chlorwasserstoff in einer Elektrolysezelle durchgeführt, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wobei in diesem Fall jedoch der Stromkollektor 10 nicht elastisch mit dem Kathodenrahmen 12 verbunden war.

[0058] Der Anodenraum wurde mit einer 14 gew.-%igen Salzsäure beschickt. Die Temperatur der Salzsäure betrug 53°C. Der Kathodenraum wurde mit reinem Sauerstoff mit einem Gehalt von mehr als 99 Vol.-% beschickt. Der Druck im Kathodenraum betrug 1 bar. Der Differenzdruck zwischen Kathodenraum und Anodenraum betrug 0,3 bar, so dass sich im Anodenraum ein Druck von 1,3 bar ergab. Das Anlegen eines Differenzdrucks war im Gegensatz zum Vorgehen nach Beispiel 1 notwendig, damit die Gasdiffusionselektrode 32 auf den Stromkollektor 10 gedrückt wurde. Die Elektrolyse wurde, wie in Beispiel 1 bei einer Stromdichte von 3000 A/m² betrieben. Dabei stellte sich eine Spannung von 1,21 V ein.

[0059] Der Vergleich der Beispiele 1 und 2 zeigt, dass bei gegebenem Druck im Kathodenraum und konstant eingestellter Stromdichte die erfindungsgemäße Elektrolysezelle (Beispiel 1) mit geringerem Druck im Anodenraum betrieben werden kann und dabei eine geringere Spannung auftritt, was eine deutliche Reduzierung des Energiebedarfs zur Folge hat.

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle, insbesondere zur elektrochemischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff mit
 5 einem eine Anode (24) tragenden Anodenrahmen (26),
 einem einen Stromkollektor (10) tragenden Kathodenrahmen (12),
 eine zwischen der Anode (24) und dem Stromkollektor (10) angeordnete Kationenaustauschmembran (34) und
 eine zwischen der Anode (24) und dem Stromkollektor (10) angeordnete Gasdiffusionselektrode (32),
dadurch gekennzeichnet,
 10 **dass** die Anode (24) mit dem Anodenrahmen (26) und/oder der Stromkollektor (10) mit dem Kathodenrahmen (12) zum Zusammenhalten von Anode (24), Kationenaustauschmembran (34), Gasdiffusionselektrode (32) und Stromkollektor (10) elastisch verbunden ist.
2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Anode (24) und dem Anodenrahmen (26) und/oder dem Stromkollektor (10) und dem Kathodenrahmen (12) ein elastisches Halteelement (18,46) vorgesehen ist.
 15
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** mehrere Halteelemente (18,46) vorgesehen sind.
 20
4. Elektrolysezelle nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Halteelement bzw. die Halteelemente (18,46) derart angeordnet und/oder ausgebildet sind, dass die Anode (24) und/oder der Stromkollektor (10) eine im Wesentlichen gleichmäßige Flächenpressung ausübt.
5. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das bzw. die Halteelemente (18,46) als Federelemente ausgebildet sind.
 25
6. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der elektrische Kontakt zur Anode (24) und/oder zum Stromkollektor (10) mittels der Halteelemente (18,46) erfolgt.
 30
7. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anodenrahmen (26) und/oder der Kathodenrahmen (12) eine Rückwand (28 bzw. 14) aufweisen, mit der das bzw. die Halteelemente (18) verbunden sind.
8. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anode (24) und/oder der Stromkollektor (10) ausschließlich von dem bzw. den elastischen Halteelementen (18,46) gehalten sind.
 35

Claims

1. Electrolysis cell, in particular for the electrochemical preparation of chlorine from aqueous solutions of hydrogen chloride, comprising
 40 an anode frame (26) supporting an anode (24),
 a cathode frame (12) supporting a current collector (10),
 45 a cation-exchange membrane (34) located between the anode (24) and the current collector (10) and a gas diffusion electrode (32) located between the anode (24) and the current collector (10),
characterized in that
 the anode (24) is elastically connected to the anode frame (26) and/or the current collector (10) is elastically connected to the cathode frame (12) to hold the anode (24), the cation-exchange membrane (34), the gas diffusion
 50 electrode (32) and the current collector (10) together.
2. Electrolysis cell according to Claim 1, **characterized in that** an elastic holding element (18, 46) is provided between the anode (24) and the anode frame (26) and/or between the current collector (10) and the cathode frame (12).
3. Electrolysis cell according to Claim 2, **characterized in that** a plurality of holding elements (18, 46) are provided.
 55
4. Electrolysis cell according to Claim 2 or 3, **characterized in that** the holding element or the holding elements (18, 46) are arranged and/or configured so that the anode (24) and/or the current collector (10) exerts an essentially

uniform pressure.

5. Electrolysis cell according to any of Claims 2 to 4, **characterized in that** the holding element or elements (18, 46) are configured as spring elements.
6. Electrolysis cell according to any of Claims 2 to 5, **characterized in that** electrical contact to the anode (24) and/or to the current collector (10) is established by means of the holding elements (18, 46).
7. Electrolysis cell according to any of Claims 2 to 6, **characterized in that** the anode frame (26) and/or the cathode frame (12) has/have a back wall (28 or 14) to which the holding element or elements (18) is/are connected.
8. Electrolysis cell according to any of Claims 2 to 7, **characterized in that** the anode (24) and/or the current collector (10) is/are held solely by the elastic holding element or elements (18, 46).

Revendications

1. Cellule d'électrolyse, en particulier pour la préparation de chlore à partir de solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène, qui comprend :

un cadre d'anode (26) qui porte une anode (24),
 un cadre de cathode (12) qui porte un collecteur de courant (10),
 une membrane (34) d'échange de cations disposée entre l'anode (24) et le collecteur de courant (10) et
 une électrode (32) à diffusion de gaz disposée entre l'anode (24) et le collecteur de courant (10),

caractérisée en que

l'anode (24) est reliée élastiquement au cadre d'anode (26) et/ou le collecteur de courant (10) au cadre de cathode (12) pour maintenir ensemble l'anode (24), la membrane (34) d'échange de cations, l'électrode (32) à diffusion de gaz et le collecteur de courant (10).

2. Cellule d'électrolyse selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'un** élément élastique de maintien (18, 46) est prévu entre l'anode (24) et le cadre d'anode (26) et/ou entre le collecteur de courant (10) et le cadre de cathode (12).
3. Cellule d'électrolyse selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** plusieurs éléments de maintien (18, 46) sont prévus.
4. Cellule d'électrolyse selon les revendications 2 ou 3, **caractérisée en ce que** le ou les éléments de maintien (18, 46) sont disposés et/ou configurés de telle sorte que l'anode (24) et/ou le collecteur de courant (10) exercent une pression essentiellement uniforme.
5. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisée en ce que** le ou les éléments de maintien (18, 46) sont configurés comme éléments élastiques.
6. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 2 à 5, **caractérisée en ce que** le contact électrique avec l'anode (24) et/ou le collecteur de courant (10) s'effectue au moyen des éléments de maintien (18, 46).
7. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 2 à 6, **caractérisée en ce que** le cadre d'anode (26) et/ou le cadre de cathode (12) présentent une paroi arrière (28 ou 14) à laquelle le ou les éléments de maintien (18) sont reliés.
8. Cellule d'électrolyse selon l'une des revendications 2 à 7, **caractérisée en ce que** l'anode (24) et/ou le collecteur de courant (10) sont maintenus exclusivement par le ou les éléments élastiques de maintien (18, 46).

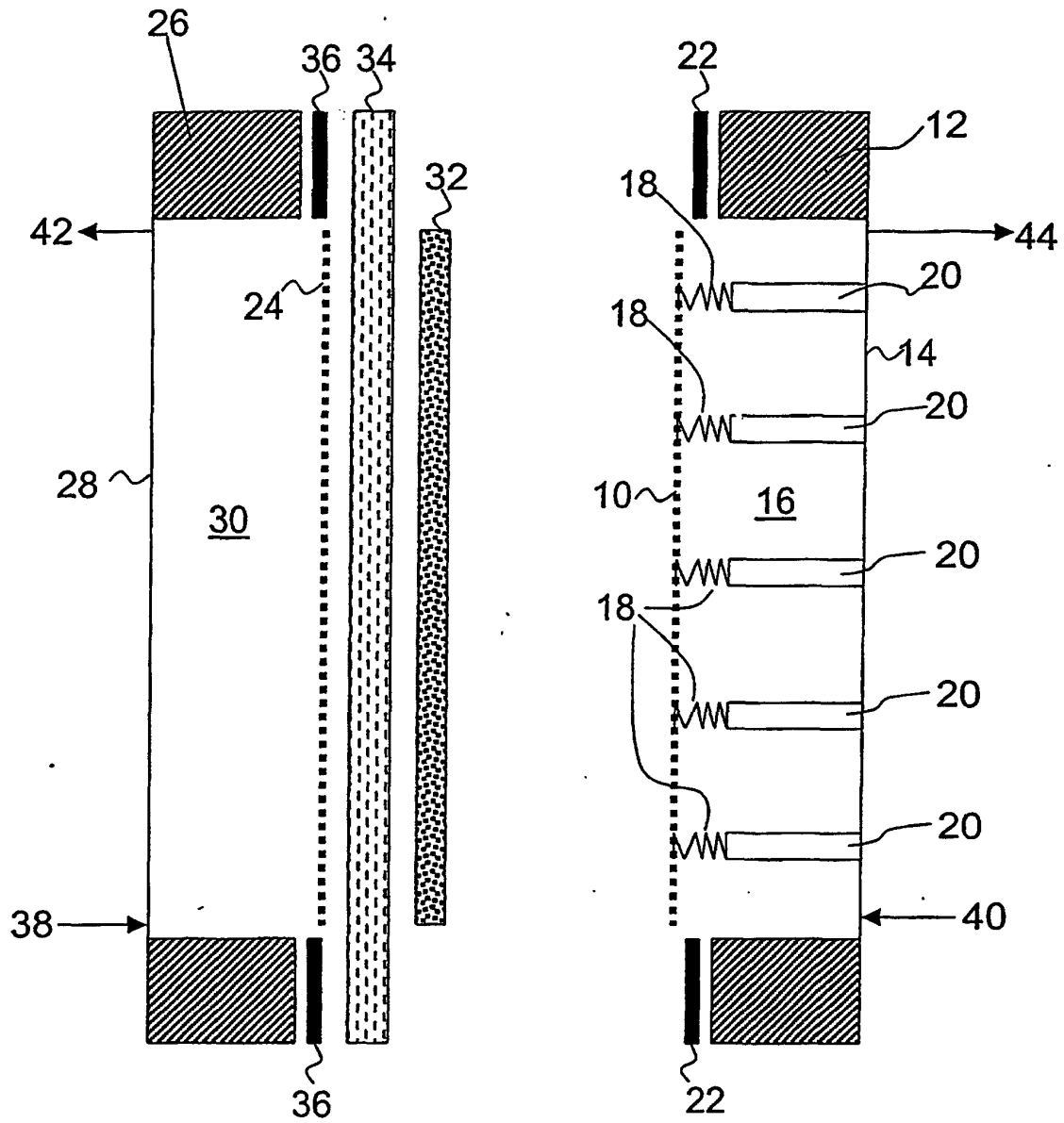


Fig.1

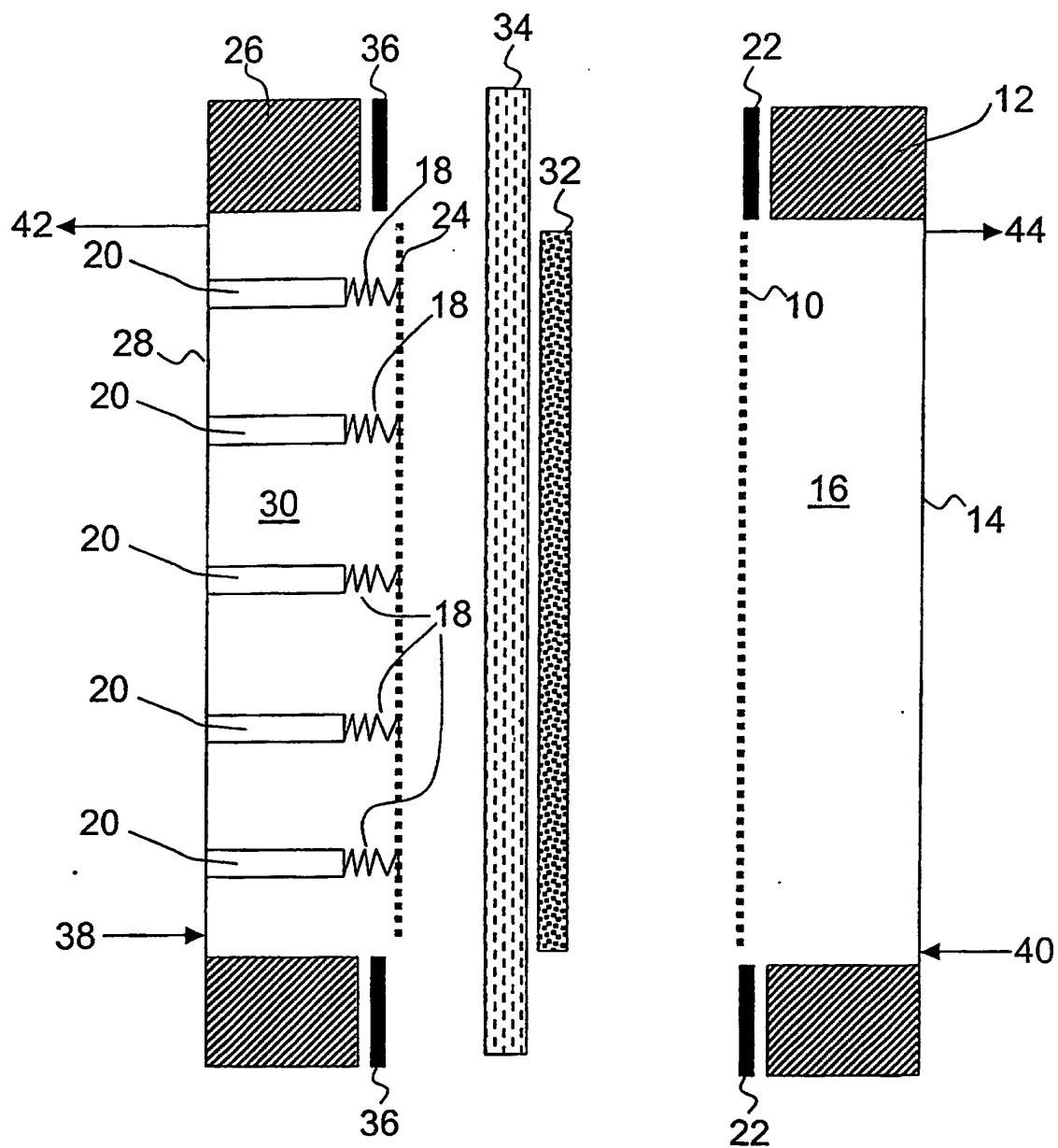


Fig.2

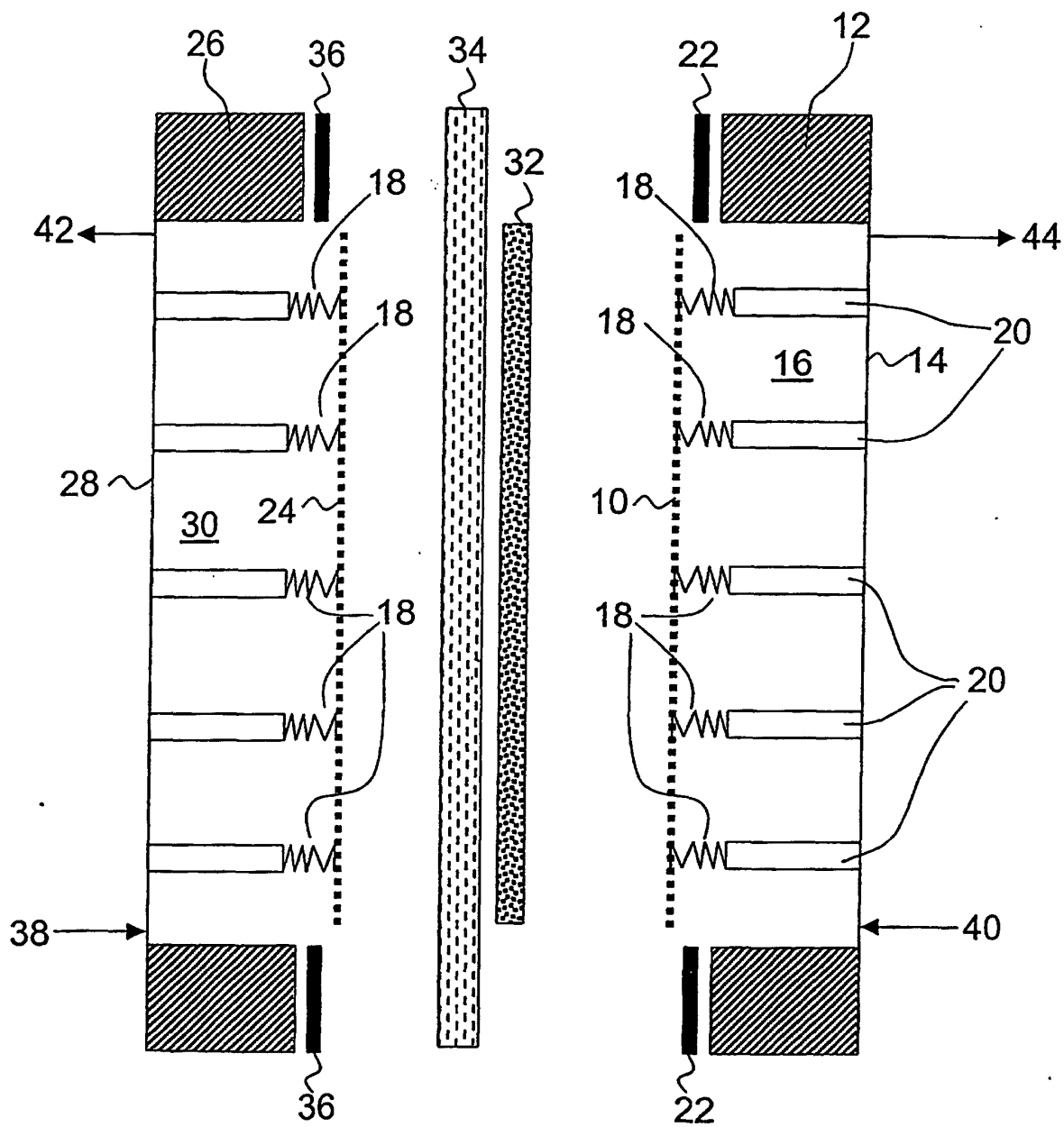


Fig.3

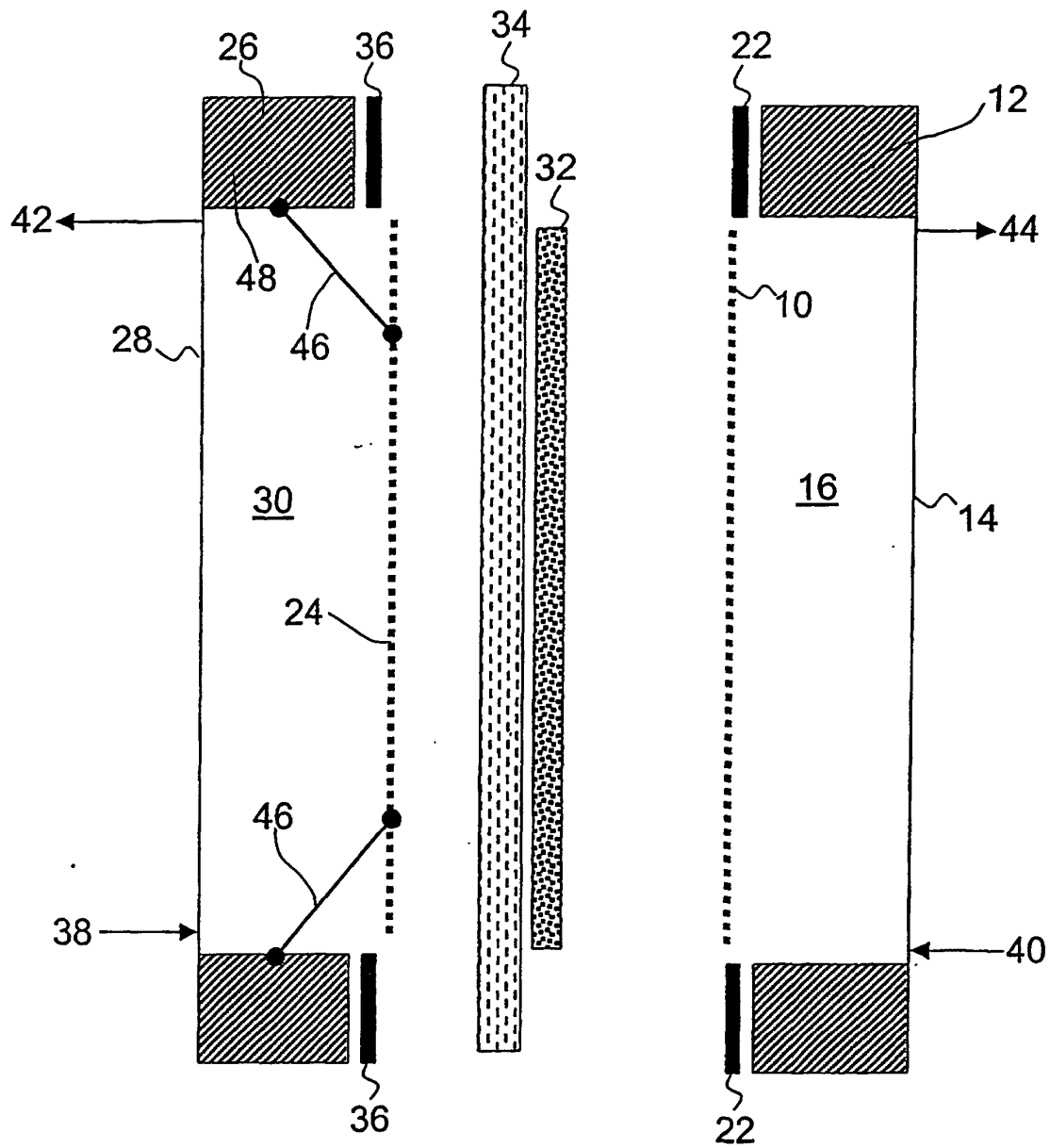


Fig.4