



(11) **EP 2 495 353 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.09.2012 Patentblatt 2012/36

(51) Int Cl.:
C25B 1/24^(2006.01) C25B 15/08^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12157043.6**

(22) Anmeldetag: **27.02.2012**

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

(71) Anmelder: **Bayer MaterialScience AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Bulan, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)
• **Großholz, Michael**
51375 Leverkusen (DE)

(30) Priorität: **04.03.2011 DE 102011005133**

(54) **Verfahren zum Betrieb einer Sauerstoffverzehrelektrode**

(57) Es wird ein Verfahren zur Vorwärmung und Konditionierung von Sauerstoff-haltigem Prozessgas in elektrochemischen Prozessen mit einer Sauerstoffverzehr-

kathode beschrieben, insbesondere für den Einsatz in der Chloralkali-Elektrolyse.

EP 2 495 353 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konditionierung eines sauerstoffhaltigen Prozessgases in einem elektrochemischen Prozess, bei dem eine Gasdiffusionselektrode, insbesondere eine Sauerstoffverzehrelektrode eingesetzt wird. Elektrochemische Prozesse sind hierbei insbesondere die Chlor-Alkali- und die Salzsäure-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrelektroden.

[0002] Durch den Einsatz von Gasdiffusionselektroden werden können Energieeinsparungen bei unterschiedlichen elektrochemischen Prozessen erreicht werden, darüber hinaus wird die Bildung von unerwünschten oder unwirtschaftlichen Nebenprodukten vermieden.

[0003] Ein Beispiel für eine Gasdiffusionselektrode ist die Sauerstoff-Verzehr-Elektrode (SVE). Sauerstoff-Verzehr-Elektroden finden Anwendung unter Anderem in der Chloralkali-Elektrolyse, der Salzsäure-Elektrolyse, der Brennstoffzellentechnik oder in Metall/Luft-Batterien.

[0004] Die Erfindung geht aus von an sich bekannten Sauerstoffverzehrelektroden, die als Gasdiffusionselektroden ausgebildet sind und üblicherweise einen elektrisch leitenden Träger und eine Gasdiffusionsschicht mit einer katalytisch aktiven Komponente umfassen.

[0005] Verschiedene Vorschläge zum Betrieb der Sauerstoffverzehrelektroden in Elektrolysezellen in technischer Größe sind aus dem Stand der Technik grundsätzlich bekannt. Die Grundidee dabei ist, die Wasserstoff entwickelnde Kathode der Elektrolyse (beispielsweise in der Chloralkali-Elektrolyse) durch die Sauerstoffverzehrelektrode (Kathode) zu ersetzen. Eine Übersicht über die möglichen Zelldesigns und Lösungen kann der Veröffentlichung von Moussallem et al "Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects", J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 1177-1194, entnommen werden.

[0006] Sauerstoffverzehrelektroden gemäß dem Stand der Technik werden in unterschiedlichen Anordnungen bei elektrochemischen Prozessen eingesetzt, so zum Beispiel bei der Erzeugung von Strom in Brennstoffzellen oder bei der elektrolytischen Herstellung von Chlor aus wässrigen Lösungen von Natriumchlorid. Eine nähere Beschreibung der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrelektrode befindet sich in Journal of Applied Electrochemistry, Vol 38 (9) Seite 1177 -1194 (2008). Beispiele für Elektrolysezellen mit Sauerstoffverzehrelektroden sind den Schriften EP 1033419B1, DE 19622744C1 und WO 2008006909A2 zu entnehmen.

[0007] Die Elektrolyse von Natriumchlorid oder Salzsäure wird großtechnisch in Anlagen mit Kapazitäten bis zu über 1 Mio t Chlor/Jahr betrieben. Die Anlagen beherbergen neben den Elektrolyseapparaturen auch Einrichtungen zur Aufarbeitung von Chlor und Natronlauge und, sofern eine konventionelle Elektrolyse ohne SVE betrieben wird, für Wasserstoff. Beschreibungen der Aufbereitungsverfahren befinden sich zum Beispiel im Abschnitten "Chlorine" und "Natrium Hydrox-

ide" der Online-Ausgabe von Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KG, Weinheim.

[0008] Eine weitere Entwicklungsrichtung zur Nutzung der SVE-Technologie in der Chlor-Alkali-Elektrolyse ist die Ionenaustauschermembran, die in der Elektrolysezelle den Anoden- vom Kathodenraum trennt, ohne Natronlaugespalt direkt auf die SVE aufzulegen. Diese Anordnung wird auch als zero gap Anordnung im Stand der Technik bezeichnet. Diese Anordnung wird üblicherweise auch in der Brennstoffzellen-Technologie angewandt. Nachteilig hierbei ist, dass die sich bildenden Natronlauge durch die SVE zur Gasseite geleitet werden muss und anschließend an der SVE nach unten fließt. Hierbei darf es nicht zu einer Verstopfung der Poren in der SVE durch die Natronlauge oder zu Auskristallisation von Natronlauge in den Poren kommen. Es hat sich herausgestellt, dass hierbei auch sehr hohe Natronlauge-Konzentrationen entstehen können, wobei die Ionenaustauschermembran gegen diese hohen Konzentrationen nicht langzeitstabil ist (Lipp et al, J. Appl. Electrochem. 35 (2005)1015 - Los Alamos National Laboratory "Peroxide formation during chlor-alkali electrolysis with carbon-based ODC").

[0009] Ein Verfahren zur Rückführung des aus der Elektrolyse kommenden, nicht verbrauchten Sauerstoffs in die Elektrolyse ist in DE10149779 A1 beschrieben. In dem in DE10149779 A1 beschriebenen Verfahren wird der zugesetzte Frischsauerstoff in einer Gasstrahlpumpe entspannt, der entstehende Saugdruck wird zum Ansaugen des aus der Elektrolysezelle kommenden, nicht verbrauchten Sauerstoffs genutzt. In der Düse erfolgt eine innige Durchmischung von Frischsauerstoff mit recyceltem Sauerstoff.

[0010] Prinzipiell kann bei allen Elektrolysen mit SVE durch Nebenreaktion eine geringe Menge Wasserstoff gebildet werden, die dann mit dem überschüssigem Sauerstoff die Elektrolysezelle verlässt. Bei der Rückführung des aus der Zelle kommenden, Wasserstoff-haltigen Sauerstoffs reichert sich der Wasserstoff an und es kann zu zündfähigen Gemischen kommen. Zur Vermeidung einer gefährlichen Anreicherung von Wasserstoff, aber auch einer störender Anreicherung sonstiger Fremdgase wird ein Teil des die Zelle verlassenden Gasstroms als Purgestrom aus dem Kreislauf entfernt. Eine weitere Absicherung gegen gefährliche Anreicherungen von Wasserstoff ist die in DE 10342148 beschriebene Entfernung mittels einer katalytischen Oxidation..

[0011] In DE10159372 A1 werden eine Erwärmung und eine Befeuchtung des Prozessgases als mögliche Ausführungsformen für eine elektrochemische Halbzelle mit SVE genannt, ohne aber weitere Auskünfte über genaue Temperaturführung, Konzentrationen und entsprechende Ausführungen zu offenbaren.

[0012] Die Erwärmung von Prozessgasen erfolgt in der Verfahrenstechnik allgemein durch einen Wärmetauscher, welcher mit einer externen Energiequelle wie zum Beispiel Dampf beheizt wird. Die Temperatur des Pro-

zessgases wird durch entsprechende Regeleinrichtungen gesteuert. Die Regeleinrichtungen erfordern zusätzliche Investitionen, der Einsatz einer zusätzlichen externen Energiequelle erhöht ebenfalls die Investitionskosten und erhöht zudem den gesamten Energieverbrauch des Verfahrens.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren für die Erwärmung von Prozessgas für den Einsatz in Elektrolysezellen mit Sauerstoffverzehrelektroden bereitzustellen, welches die vorstehenden Nachteile überwindet.

[0014] Die spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, welches mit minimalem apparativen und regelungstechnischem Aufwand und ohne zusätzlichen Energieeintrag die Erwärmung von sauerstoffhaltigem Eduktgas bei der elektrochemischen Herstellung von Chlor mittels Elektrolyseapparaten mit SVE ermöglicht.

[0015] Eine besondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, welches mit minimalem apparativen und regelungstechnischem Aufwand und ohne zusätzlichen Energieeintrag die Erwärmung und zusätzlich die Befeuchtung von sauerstoffhaltigem Eduktgas bei der elektrochemischen Herstellung von Chlor mittels Elektrolyseapparaten mit SVE ermöglicht

[0016] Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im Elektrolyseverfahren selbst oder in den nachfolgenden Aufbereitungsverfahren vorhandene Wärmequellen für die Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases verwendet werden.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Betrieb einer Sauerstoffverzehrelektrode als Kathode zur Elektrolyse von Alkalichloriden oder Salzsäure - im Falle der Salzsäure durch Umsetzung von Protonen und Sauerstoff - an der Elektrode in einer elektrochemischen Zelle, **dadurch gekennzeichnet, dass** das der Elektrode zugeführte sauerstoffhaltige Prozessgas zumindest teilweise unter Nutzung einer Wärmequelle aus der Elektrolyse, insbesondere durch Wärmetausch mit einem ausgewählten Prozessstrom, der aus der Elektrolyse erhalten wird, oder mit einem der Elektrolyse nachfolgenden aufgearbeiteten Prozessstrom vor dem Kontakt mit der Sauerstoffverzehrelektrode auf eine Temperatur erwärmt wird, welche höchstens der Temperatur des Katholyt in der Zelle entspricht oder diese um weniger als 50 °C, bevorzugt um weniger als 20 °C, besonders bevorzugt um weniger als 10 °C unterschreitet.

[0018] Der Sauerstoff wird verfahrensbedingt typischerweise im Überschuss zugeführt, nicht verbrauchter Sauerstoff wird wieder aus der Zelle abgeführt. Der Überschuss an Sauerstoff kann über einen breiten Bereich gewählt werden, üblicherweise beträgt der Überschuss Regel 5 - 100 % der für die Reaktion erforderlichen Menge. Der aus der Zelle abgeführte Sauerstoff wird mit frischem Sauerstoff vermischt und wieder in die Zelle zurückgeführt. Zur Vermeidung einer Anreicherung von unerwünschten Fremdgasen wird ein kleiner Teil, in der Re-

gel 0,5 - 20 % des aus der Zelle abgeführten Sauerstoffs in einem Purgestrom aus dem Kreislauf entfernt.

[0019] Für die Zufuhr des frischen Sauerstoff wird bevorzugt reiner Sauerstoff (> 99 Vol.-% O₂) eingesetzt: Es kann aber auch ein Gas mit geringerer Sauerstoffkonzentration (90-99 Vol.-% O₂) oder mit Sauerstoff angereicherte Luft (30 - 95 Vol.-% O₂) eingesetzt werden. Prinzipiell ist auch der Einsatz von Luft in der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit SVE denkbar, wobei hier besonders CO₂-freie Luft eingesetzt werden sollte, um die Alkalicarbonatbildung zu vermeiden. Bei den in den folgenden Ausführungen genannten Begriffen Prozessgas und Eduktgas sind jeweils Sauerstoff enthaltende Gasgemische einschließlich reinem Sauerstoff zu verstehen. Sauerstoff wird technisch aus Luft durch Verflüssigung und anschließende destillative Auftrennung gewonnen (cryogenische Trennung), durch selektive Absorption / Desorption an geeigneten Absorbentien (Pressure Swing, PSA). Ein weiteres, weniger gebräuchliches Verfahren ist die Trennung durch Membranen. Die cryogene Trennung liefert in der Regel einen sehr reinen Sauerstoff von > 99,9 Vol.-% O₂, während mit dem Pressure Swing- oder Membrantrennverfahren üblicherweise Sauerstoff mit 90 - 95 Vol.-% O₂ hergestellt wird. Der Sauerstoff aus solchen Quellen enthält gewöhnlich jeweils nur geringe Spuren an Wasser (< 1 ppm).

[0020] Der in die Elektrolysezelle eintretende Prozessgasstrom sollte nach Möglichkeit eine Temperatur aufweisen, welche der Temperatur in der Zelle entspricht, oder welche nur unwesentlich unter der Temperatur in der Elektrolysezelle liegt. Ansonsten kommt es innerhalb der Elektrolysezelle zu einem Temperaturgradienten und in der Folge zur ungleichen Verteilung der Elektrolyseleistung und Stoffströme über der Fläche der Elektrode, welches eine verminderte Leistung und auf Dauer Schäden an Membran und SVE zur Folge hat.

[0021] Der Feuchtegehalt des in die Elektrolysezelle eintretenden Sauerstoffs sollte nach Möglichkeit so hoch sein, dass zumindest die mit dem austretenden Sauerstoff transportierte Wassermenge kompensiert wird. Da der Wasseranteil im Purgestrom nicht mehr in die Zelle zurückgeführt wird, muss wenigstens dieser Teil nachgeführt werden, bei Anordnungen ohne Rückführung des Eduktgases entsprechend die gesamte ausgetragene Wassermenge. Bei Betrieb der Zelle in Zero Gap Anordnung, in der die SVE Kontakt zur Ionenaustauschermembran hat, ist es üblich, dass durch Befeuchten des Sauerstoffstroms zusätzliche Wassermengen in die Elektrolysezelle eingetragen werden, um eine zu hohe, für die Membran schädliche Konzentration der Alkalilauge oder gar ein Auskristallisieren des Alkalihydroxids zu vermeiden. Zur Befeuchtung des Sauerstoffs muss das Wasser verdampft werden, wofür Energie zugeführt werden muss.

[0022] Die Erwärmung kann insbesondere in der Weise erfolgen, dass nur das frisch dem Prozess zugeführte sauerstoffhaltige Gas mit einer Wärmequelle aus der Elektrolyse erwärmt wird. Bei Anordnungen ohne Rück-

führung des überschüssigen Sauerstoff ist dies die gegebene Ausführung, sie kann aber auch bei Rückführung des sauerstoffhaltigen Prozessgases durchgeführt werden. Bei Rückführung des überschüssigen Sauerstoffs kann die Erwärmung aber auch in der Weise erfolgen, dass erst das um einen Anteil Abgasstrom verminderte recycelte sauerstoffhaltige Prozessgas mit dem frisch zugeführten Sauerstoff vereinigt wird und der vereinigte Gasstrom mit einer Wärmequelle aus der Elektrolyse erwärmt wird. Die Ausschleusung des Abgasstroms dient dazu die Anreicherung des sauerstoffhaltigen Prozessgases mit unerwünschten Nebenbestandteilen wie z.B. Wasserstoff oder Inertgase bei einer Kreislaufführung des sauerstoffhaltigen Prozessgases zu vermeiden.

[0023] Erfindungsgemäß erfolgt die Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases unter Nutzung von Prozesswärme, welche im Elektrolyseprozess und/oder einer nachgeschalteten Aufarbeitung von Prozessströmen anfällt. Bevorzugt wird Prozesswärme mit niedrigen Energieniveau, das heißt Wärmequellen mit einer Temperatur von < 150 °C, bevorzugt < 120 °C, besonders bevorzugt < 100 °C für die Erwärmung genutzt. Bevorzugt erfolgt die Nutzung der sekundären Wärmequellen durch direkten Wärmeaustausch in einem Wärmeaustauscher. Es kann jedoch auch ein indirekter Wärmeaustausch durch Zwischenschalten eines weiteren Wärmeträgermediums erfolgen.

[0024] In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird als Prozessstrom für den Wärmetausch das der Anodenseite der elektrochemischen Zelle entnommene Chlorgas zur Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt.

[0025] In einer anderen bevorzugten Ausführung der Erfindung wird als Prozessstrom für den Wärmetausch der die Zelle verlassende Katholyt und/oder Anolyt zur Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt.

[0026] Bevorzugt ist auch ein Verfahren, bei dem Kühlwasser, Kondensate oder Sekundärdampf aus einer der Elektrolysezelle nachgeschalteten Alkalilauge-Eindampfanlage zur Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt werden.

[0027] Die Erwärmung und Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases erfolgt besonders bevorzugt durch Hindurchleiten des Prozessgases durch aus dem Katholytkreislauf ausgeschleuste Alkalilauge, insbesondere Natronlauge.

[0028] Insbesondere bevorzugt werden als Prozessstrom für die Erwärmung und Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases kondensierte Brüden aus einer der elektrochemischen Zelle nachgeschalteten Alkalilauge-, insbesondere Natronlauge-Eindampfung verwendet, wobei der Wärmetausch insbesondere durch Hindurchleiten des sauerstoffhaltigen Prozessgases durch die kondensierten Brüden erfolgt.

[0029] Die Nutzung von Prozesswärme, welche im Elektrolyseprozess und/oder der nachgeschalteten Aufarbeitung anfällt vermindert gleichzeitig den Bedarf an

Kühlenergie, was die Wirtschaftlichkeit und die Umweltverträglichkeit des Verfahrens weiter erhöht.

[0030] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren genutzten sekundären Wärmequellen können neben der Energie zur Aufheizung des sauerstoffhaltigen Prozessgases zusätzlich die Energie liefern, welche bei einer bevorzugten Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases für die Verdampfung des Wassers benötigt wird. Die Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise, zum Beispiel durch Hindurchleiten durch eine Wassersäule oder durch eine mit Wasser beaufschlagte Rieselkolonne. Die Menge des über die Befeuchtung zugeführten Wassers wird so gewählt, dass zumindest das mit dem potentiellen Abgasstrom ausgeschleuste Wasser ersetzt wird.

[0031] Beim Betrieb einer SVE in einem elektrochemischen Prozess stehen für die Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases eine Vielzahl von sekundären Wärmequellen zur Verfügung, welche im Folgenden für die Chlor-Alkali-Elektrolyse näher erläutert werden sollen, ohne jedoch die Erfindung auf diese Beispiele begrenzen zu wollen.

[0032] So kann das aus der Elektrolyse abgeführte Chlorgas als Wärmequelle genutzt werden. Das aus der Elektrolyse abgeführte Chlor hat die Temperatur der Elektrolysezelle und damit eine für die Prozessgas-Zufuhr in die Zelle bevorzugte Temperatur. Bei der Aufarbeitung des aus der Elektrolysezelle abgeführte Chlor wird dieses vor der weiteren Trocknung und Reinigung typischerweise abgekühlt (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel "Chlorine", Wiley-VCH Verlag GmbH&Co Kg, Weinheim). In der Regel erfolgt die Kühlung mit externen Kühlmedien, zum Beispiel Kühlturmwasser. Bei Nutzung der Wärme des der Elektrolyse entnommenen Chlors zur Vorwärmung des Prozessgases wird somit zusätzlich externe Kühlenergie eingespart. Der Wärmeaustausch zwischen dem sauerstoffhaltigen Prozessgas und dem Chlor erfolgt bevorzugt in einem Wärmeaustauscher im Gegenstrom. Die Ausgestaltung des Wärmetauschers erfolgt in einer dem Fachmann bekannten Weise. So können Plattenwärmetauscher, Rohrbündelwärmetauscher oder andere Ausführungsformen eingesetzt werden. Als Werkstoff kommen die dem Fachmann grundsätzlich bekannten sauerstoff- und chlorresistenten Werkstoffe in Frage. Ein bevorzugter beständiger Werkstoff ist Titan. Die hier beschriebene Variante zeichnet sich auch dadurch aus, dass keine Regelorgane für die Temperaturregelung benötigt werden, eine Überhitzung des sauerstoffhaltigen Prozessgases ist nicht möglich, das Prozessgas wird auf das in der Elektrolysezelle herrschende Temperaturniveau gebracht.

[0033] Weitere Wärmequellen für die Aufwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases sind Prozessströme aus dem Anolyt- und/oder dem Katholytkreislauf. Bedingt durch elektrische Verluste in der Elektrolysezelle erwärmen sich sowohl Anolyt- und Katholytprozessströme während der Elektrolyse. Die Erwärmung steigt mit Er-

höhung der Stromdichte an. Zur Vermeidung eines Siedens der Elektrolyte müssen die Prozessströme in den Kreisläufen gekühlt werden. Die Kühlung erfolgt nach dem Stand der Technik mit externen Kühlmedien, zum Beispiel Kühlturmwasser. Die im Anolyt- und/oder Katholytkreislauf anfallende Wärme reicht im Normalbetrieb aus, um den Frischsauerstoff für die SVE auf das erforderliche Temperaturniveau zu bringen. Beim Anfahren der Zellen und bei Teillastbetrieb mit niedriger Stromdichte kann es erforderlich sein, zum Aufwärmen des Sauerstoffs neben der Abwärme aus dem Anolyt- und/oder dem Katholytkreislauf weitere Energiequellen hinzuzuziehen.

[0034] Zur Aufwärmen des sauerstoffhaltigen Prozessgases können auch unabhängig von den vorgenannten Wärmequellen weitere sekundäre Wärmequellen aus den der Elektrolyse nachgeschalteten Aufarbeitungsprozessen für Produkte aus der Elektrolyse genutzt werden, zum Beispiel die bei der Chloraufarbeitung oder der Eindampfung der Natronlauge anfallende Abwärme. So wird die Natronlauge beispielsweise in an sich bekannten Verfahren von der bei der Elektrolyse erreichten Konzentration von etwa 32 % destillativ auf die handelsübliche Konzentration von 50 % konzentriert (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Kapitel "Sodium Hydroxide", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Kg, Weinheim). Bei dieser Eindampfung werden Brüden erzeugt, welche durch Kühlung kondensiert werden müssen. Die konzentrierte Natronlauge verlässt die letzte Eindampfstufe beispielsweise mit einer Temperatur von > 150 °C und wird für Lagerung und Transport auf eine Temperatur von typischerweise < 50 °C heruntergekühlt. Sowohl die für die Kondensation der Brüden als auch die bei der Kühlung der heißen Natronlauge freiwerdenden Wärme können daher jeweils für die Vorwärmung des sauerstoffhaltigen Eduktgases bevorzugt genutzt werden. Es kann auch Dampf mit niedrigem Druckniveau, wie er zum Beispiel beim Abkühlen der über 150 °C heißen Natronlauge oder durch entspannen von Kondensat generiert werden kann, zur Vorwärmung des sauerstoffhaltigen Eduktgases genutzt werden.

[0035] Ferner können Dampfkondensate oder Kondensate, welche bei der Beheizung der Eindampfanlage anfallen, insbesondere für die Vorwärmung des sauerstoffhaltigen Eduktgases genutzt werden.

[0036] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden sekundären Wärmequellen können zusätzlich die Energie liefern, welche bei einer Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases mit Wasser für die Verdampfung des Wassers benötigt wird.

[0037] Für die Befeuchtung kann bevorzugt vorgewärmtes Wasser mit einer Temperatur eingesetzt werden, die gleich der oder höher als die Temperatur des sauerstoffhaltigen Prozessgases ist. Die Temperatur des Wassers kann insbesondere so gewählt werden, dass das sauerstoffhaltige Prozessgas nach Verlassen der Befeuchtungsapparatur bereits die für die Einleitung in die Elektrolysezelle vorgesehene Temperatur hat. Das

Prozessgas kann aber auch nach Befeuchtung in einem weiteren Wärmetauscher auf die vorgesehene Temperatur gebracht werden.

[0038] Die Erwärmung des Wassers erfolgt bevorzugt über einen Wärmetauscher mittels Verwendung einer der vorgenannten Prozessströme als Wärmequelle. Es kann jedoch auch insbesondere in der Anlage anfallendes warmes Kondensat direkt für die Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt werden. So fallen beispielsweise beim Aufkonzentrieren der Natronlauge in einer Verdampfungsapparatur kondensierte Brüden an, welche direkt für die Befeuchtung des Prozessgases eingesetzt werden können. Auch kann statt Wasser die aus der Elektrolyse abgeführte, typischerweise etwa 32 Gew.-%ige Natronlauge für die Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt werden. Diese Variante hat den weiteren Vorteil, dass in der nachgeschalteten Eindampfung weniger Wasser verdampft werden muss.

[0039] Die Befeuchtung des sauerstoffhaltigen Prozessgases kann auch mit kaltem Wasser oder mit Wasser mit einer Temperatur niedriger als der Temperatur des zugeführten Sauerstoffs erfolgen. Ein solches Verfahren hat zum Beispiel dann Vorteile, wenn der Wassergehalt im Prozessgas begrenzt werden soll, oder wenn der apparative Aufwand gering gehalten werden soll. Bei dieser Variante kühlt sich das Prozessgas beim Befeuchten ab und wird anschließend wieder erwärmt. Für die Erwärmung wird eine der vorgenannten Wärmequellen eingesetzt. Auch kann es vorteilhaft sein, das zur Befeuchtung eingesetzte Wasser mit einer der Wärmequellen vorzuwärmen, auch wenn die Temperatur des Wassers unterhalb der vorgesehenen Temperatur des Prozessgases liegt. Dies ist besonders dann vorteilhaft, wenn für das in die Elektrolysezelle eingeleitete Prozessgas ein definierter Feuchtegehalt unterhalb der Sättigungsgrenze vorgesehen ist.

[0040] Die oben ausgeführten Varianten der Sauerstoffvorwärmung können auch mit einander frei kombiniert werden, wenn dies verfahrenstechnisch zweckmäßig erscheint.

[0041] In einer weiteren Ausführung wird Dampf mit niedrigem Druckniveau, welche zum Beispiel in der Eindampfanlage anfällt, zur Befeuchtung und Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt. Die Nutzung erfolgt zum Beispiel durch Eindüsung dieses Dampfes in den Prozessgasstrom.

[0042] Bevorzugt wird das neue Verfahren so geführt, dass das der Elektrolysezelle zugeführte sauerstoffhaltige Gasgemisch insbesondere ein Gemisch aus Frischsauerstoff und recycliertem Sauerstoff die Temperatur in der Zelle um weniger als 50 °C, bevorzugt um weniger als 20 °C, besonders bevorzugt um weniger als 10 °C unterschreitet.

[0043] Die Rückführung und Vermischung des Sauerstoffs kann entsprechend dem in DE 10149779A1 beschriebenen Verfahren mittels einer Gasstrahlpumpe erfolgen. Die Rückführung und Vermischung des Sauer-

stoffs kann jedoch auch in anderer, dem Fachmann bekannter Weise erfolgen. So kann der aus der Elektrolysezelle abgeführte Sauerstoff mittels einer Pumpe oder eines Verdichters abgesaugt, verdichtet und dann mit dem Frischsauerstoff in einem Mischorgan vermischt werden. Die Mischung kann auch unmittelbar bei Einführung in den Elektrodenraum erfolgen.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren kann unabhängig von der Qualität des frisch zugeführten Sauerstoffs angewendet werden. So kann das neue Verfahren insbesondere bevorzugt bei elektrochemischen Prozessen mit einer SVE und der Zufuhr von reinem Sauerstoff (> Vol.-% O₂) angewendet werden. Das neue Verfahren kann ebenfalls bei elektrochemischen Prozessen mit einer SVE und der Zufuhr hoch angereicherter Sauerstoff (90-99 Vol.-% O₂) oder angereicherter Sauerstoff (30 - 95 Vol.-% O₂) oder auch CO₂-freie Luft (< 100 ppm CO₂) angewendet werden.

[0045] Bevorzugt ist daher eine Ausführung des neuen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das der Elektrode zugeführte sauerstoffhaltige Gasgemisch einen Anteil von 30- 95 Vol.-% Sauerstoff, bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von 90 - 99 Vol.-%, besonders bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von > 99 Vol.-% aufweist.

[0046] Bevorzugt ist auch ein Verfahren, bei dem das der Elektrode zugeführte sauerstoffhaltige Gasgemisch einen CO₂- Gehalt von < 100 ppm aufweist.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren kann unabhängig vom stöchiometrischen Überschuss des in die Zelle zugeführten Sauerstoffs und auch unabhängig von dem Anteil an ausgeschleustem Abgas angewendet werden. Das Verfahren kann insbesondere bei dem üblichen 1,05 bis 2-fachen stöchiometrischen Überschuss und einem Purgegas-Strom von 0,5 - 20 % des zurückgeführten Eduktgases angewandt werden.

[0048] Das Verfahren kann grundsätzlich bei allen elektrochemischen Prozessen mit einer SVE eingesetzt werden.

[0049] Ebenso kann das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden beim Betreiben einer alkalischen Brennstoffzelle, bei der Trinkwasseraufbereitung, beispielsweise zur Herstellung von Natriumhypochlorit oder die in der Chlor-Alkalielektrolyse, insbesondere zur Elektrolyse von LiCl, KCl oder NaCl.

[0050] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt bei dem Einsatz einer SVE in der Chlor-Alkali-Elektrolyse und hier insbesondere bei der Natriumchlorid-(NaCl)-Elektrolyse oder in einer Salzsäureelektrolyse eingesetzt.

[0051] Die Erfindung soll in folgenden weiter beispielhaft näher erläutert werden, ohne die Erfindung auf die beschriebenen Ausführungen zu beschränken.

Beispiele:

Beispiel 1

[0052] Figur 1 zeigt eine NaCl-Elektrolysezelle EA1

mit Anolytreislauf a und Katholytkreislauf b und einem Prozessgaskreislauf c mit dem Förderorgan P1. Aus der Anode wird Chlorgas d abgeführt. Dem Anolytkreislauf wird ein Teilstrom e entnommen, welcher nach Entchlorung zusammen mit Frischwasser und festem Natriumchlorid für die Herstellung einer gesättigten NaCl-Lösung e' genutzt wird, welche dann nach Reinigung wieder in den Kreislauf eingeschleust wird. Dem Katholytkreislauf wird ein Teilstrom Natronlauge f entnommen. Aus dem Prozessgas-Kreislauf c wird ein Teilstrom g als Purge entnommen, und es wird frischer Sauerstoff h aus einer cryogenen Luftzerlegungsanlage zugeführt. Die Temperatur der Elektrolysezelle beträgt 90 °C. Der Anolyt- und Katholytkreislauf werden über die Wärmetauscher WA 1 bzw. WA2 gekühlt. Das Chlorgas wird im Wärmetauscher WA3 auf etwa 40 °C abgekühlt. Hierbei kondensiert ein Teil des im Chlorgas vorhandenen Wassers.

[0053] Um das Prozessgas auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen, wird in einer Ausführung der Erfindung der frisch zugeführte Sauerstoff h über den Wärmetauscher WA 4 erwärmt. Bevorzugt erfolgt der Wärmeaustausch in einer hier nicht gezeichneten anderen Ausführung gegen das abzukühlende Chlorgas in der Weise, dass WA 4 dem WA 3 entspricht und der Sauerstoff im direkten Wärmeaustausch gegen das heiße Chlorgas erwärmt wird, wobei der Wärmeaustausch bevorzugt im Gegenstrom erfolgt. Die Erwärmung kann aber auch in einer weiteren Ausführung mittels eines Wärmeträgerkreislaufs, bevorzugt mittels eines Wasserkreislaufs erfolgen, so dass die in WA3 abgeführte Wärme zur Erwärmung des Sauerstoffs in WA4 übertragen wird. In einer weiteren Ausführung wird die aus WA 1 oder WA2 mittels eines Wärmeträgerkreislaufs abgeführte Wärme zur Aufwärmung des Prozessgases in WA4 genutzt.

[0054] In einer weiteren Ausführung wird das Prozessgas c nach Ausschleusung des Purge-Stroms g und Zufuhr des Sauerstoffs h in dem Wärmetauscher WA5 auf die benötigte Temperatur erwärmt. In einer hier nicht gezeichneten Variante erfolgt der Wärmeaustausch gegen das abzukühlende Chlorgas in der Weise, dass Wärmetauscher WA 5 dem Wärmetauscher WA 3 entspricht und das Prozessgas im direkten Wärmeaustausch gegen das heiße Chlorgas erwärmt wird, wobei der Wärmeaustausch bevorzugt im Gegenstrom erfolgt. Die Erwärmung kann aber auch in einer weiteren Ausführung mittels eines Wärmeträgerkreislaufs, bevorzugt mittels eines Wasserkreislaufs erfolgen, so dass die in WA3 abgeführte Wärme zur Erwärmung des Prozessgases in WA5 übertragen wird. In einer weiteren Ausführung wird die aus Wärmetauscher WA 1 oder Wärmetauscher WA2 mittels eines Wärmeträgerkreislaufs abgeführte Wärme zur Aufwärmung des Prozessgases in WA5 genutzt.

Beispiel 2

[0055] In Figur 2 sind weitere Ausführungen beispiel-

haft dargestellt, in welchen zusätzlich das Prozessgas befeuchtet wird.

[0056] In einer Ausführung wird der frisch zugeführte Sauerstoff h in Wärmetauscher WA 1 erwärmt, wobei die Wärmeenergie wie in den zuvor beschriebenen Ausführungen aus einer der Quellen Wärmetauscher WA3, WA2 oder WA1 stammt. Der Sauerstoffstrom h wird dann durch die Befeuchtungsapparatur KA 1 geleitet und der erwärmte und befeuchtete Sauerstoff dem Prozessgaskreislauf c zugeführt. Zur Befeuchtung wird ein wässriges Medium i durch die Befeuchtungsapparatur KA1 geleitet, wobei es sich entweder um deionisiertes Wasser, Kondensat oder Natronlauge handelt.

[0057] In einer weiteren Ausführung wird das Prozessgas c nach Ausschleusung des Purge-Stroms (g) und Zufuhr des Sauerstoffs h durch die Befeuchtungsapparatur KA 2 geleitet und anschließend in dem Wärmetauscher WA5 erwärmt, wobei die Energie wie in den zuvor beschriebenen Ausführungen aus einer der Quellen WA3, WA2 oder WA1 stammt. Zur Befeuchtung wird ein wässriges Medium i' durch die Befeuchtungsapparatur KA2 geleitet, wobei es sich um wobei es sich entweder um deionisiertes Wasser, Kondensat oder Natronlauge handelt.

Beispiel 3

[0058] In Figur 3 sind weitere Ausführungen dargestellt, in welchen die Erwärmung und Befeuchtung in einem Apparat erfolgen.

[0059] In einer Ausführung wird der frisch zugeführte Sauerstoff h in der Befeuchtungsapparatur KA 1 befeuchtet und erwärmt. Die Befeuchtungsapparatur KA1 wird mit einem heißen wässrigen Medium i beaufschlagt, wobei es sich um heißes Kondensat aus der Natronlauge-Eindampfanlage, heißer Natronlauge (f), einem anderen heißen wässrigen Strom aus dem Prozess oder um deionisiertes Wasser handelt, welches mittel einer der Abwärme aus einem der Wärmetauscher WA1, WA 2 oder WA3 erwärmt wurde.

[0060] In einer weiteren Ausführung wird das Prozessgas c nach Ausschleusung des Purge-Stroms g und Zufuhr des Sauerstoffs h in der Befeuchtungsapparatur KA 2 befeuchtet und erwärmt. Die Befeuchtungsapparatur KA2 wird mit einem heißen wässrigen Medium beaufschlagt i', wobei es sich um heißes Kondensat aus der Natronlauge-Eindampfanlage, heißer Natronlauge f, einem anderen heißen wässrigen Strom aus dem Prozess oder um deionisiertes Wasser handelt, welches mittel einer der Abwärme aus einem der Wärmetauscher WA1, WA 2 oder WA3 erwärmt wurde.

Beispiel 4

[0061] In einer Elektrolyseapparatur mit 10 Zellelementen \ddot{a} 2,7 m², bestückt mit Nafion-Membran N982® der Fa. Dupont und SVE wird eine NaCl-Lösung von 220 g/l mit Stromdichte von 4 kA/m² elektrolysiert. Dabei wer-

den dem Kathodenraum 33,8 Nm³/h reiner Sauerstoff (> 99% O₂), dass heißt 50%iger Überschuss zugeführt.

[0062] Der zugeführte Sauerstoff hat eine Temperatur von 80 °C. Die Temperatur wird dadurch erreicht, dass der Frischsauerstoff vor Vermischen mit dem um den Purgegasstrom verminderten Restgasstrom mittels eines Wärmetauschers im Gegenstrom gegen aus der Elektrolyseapparatur abgeführtes Chlorgas erwärmt wird. Dies entspricht der in Figur 1 gezeigten Ausführung mit der Änderung dass die Wärmetauscher WA 3 und WA 4 durch einen einzigen Wärmetauscher ersetzt sind, der von Chlor als Wärmeträger und vom Frischsauerstoff durchströmt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Sauerstoffverzehrelektrode als Kathode zur Elektrolyse von Alkalichloriden oder Salzsäure in einer elektrochemischen Zelle, **dadurch gekennzeichnet, dass** das der Elektrode zugeführte sauerstoffhaltige Prozessgas zumindest teilweise unter Nutzung einer Wärmequelle aus der Elektrolyse, insbesondere durch Wärmetausch mit einem ausgewählten Prozessstrom, der aus der Elektrolyse erhalten wird oder einem der Elektrolyse nachfolgenden aufgearbeiteten Prozessstrom vor dem Kontakt mit der Sauerstoffverzehrelektrode auf eine Temperatur erwärmt wird, welche höchstens der Temperatur des Kathodenraums in der Zelle entspricht oder diese um weniger als 50 °C, bevorzugt um weniger als 20 °C, besonders bevorzugt um weniger als 10 °C unterschreitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Prozessstrom für den Wärmetausch das der Anodenseite der elektrochemischen Zelle entnommene Chlorgas zur Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Prozessstrom für den Wärmetausch der die Zelle verlassende Katholyt und/oder Anolyt zur Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** Kühlwasser, Kondensate oder Sekundärdampf aus einer der Elektrolysezelle nachgeschalteten Alkalilauge-Eindampfanlage zur Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases genutzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases durch Hindurchleiten des Prozessgases durch aus dem Katholytkreislauf ausgeschleuste Alkalilauge erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Prozessstrom für die Erwärmung des sauerstoffhaltigen Prozessgases kondensierte Brüden aus einer der elektrochemischen Zelle nachgeschalteten Alkalilauge-Eindampfung verwendet werden, wobei der Wärmetausch insbesondere durch Hindurchleiten des sauerstoffhaltigen Prozessgases durch die kondensierten Brüden erfolgt. 5
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das der Elektrode zugeführte sauerstoffhaltige Gasgemisch einen Anteil von 30- 95 Vol.-% Sauerstoff, bevorzugt einen Sauerstoff -gehalt von 90 - 99 Vol.-%, besonders bevorzugt einen Sauerstoffgehalt von > 99 Vol.-% aufweist. 10 15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das der Elektrode zugeführte sauerstoffhaltige Gasgemisch einen CO₂-Gehalt von < 100 ppm aufweist. 20
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse eine Chloralkalielektrolyse, insbesondere eine Natriumchloridelektrolyse ist 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse eine Salzsäureelektrolyse ist. 30

35

40

45

50

55

Fig.1

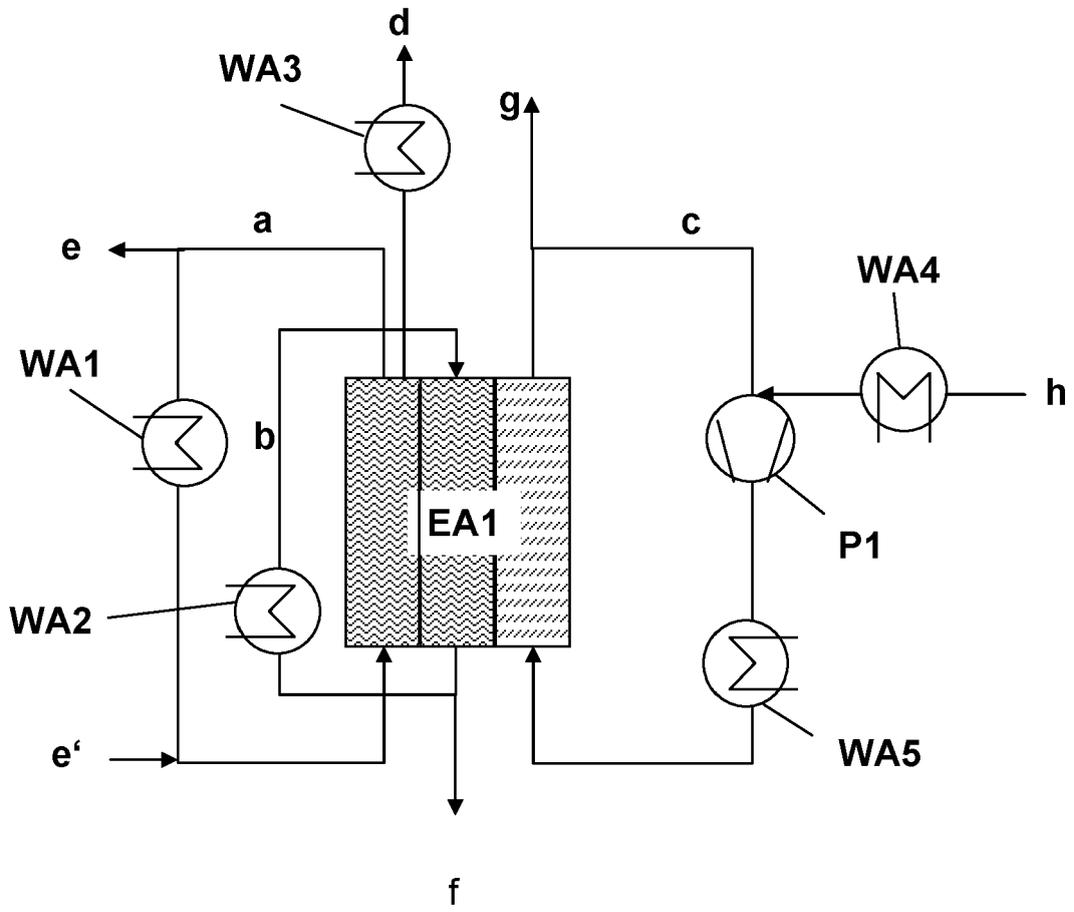


Fig.2

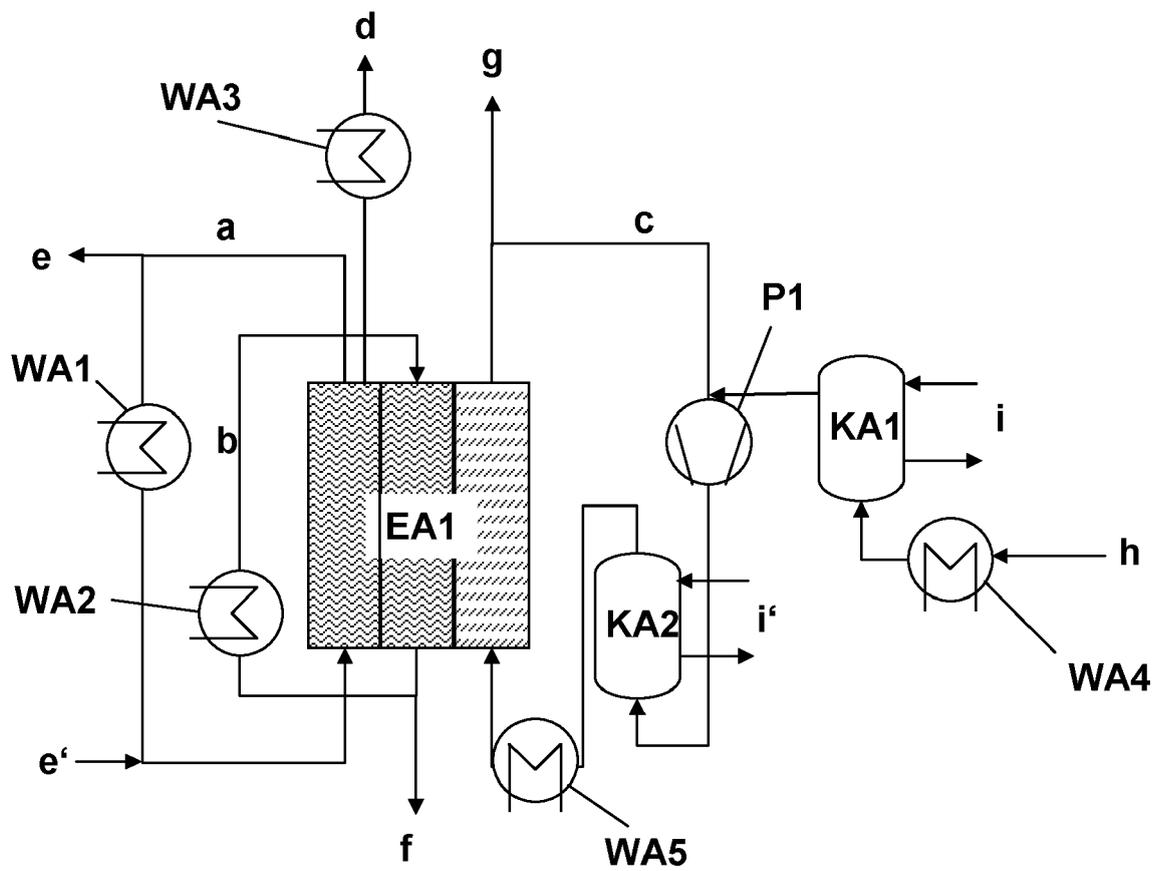
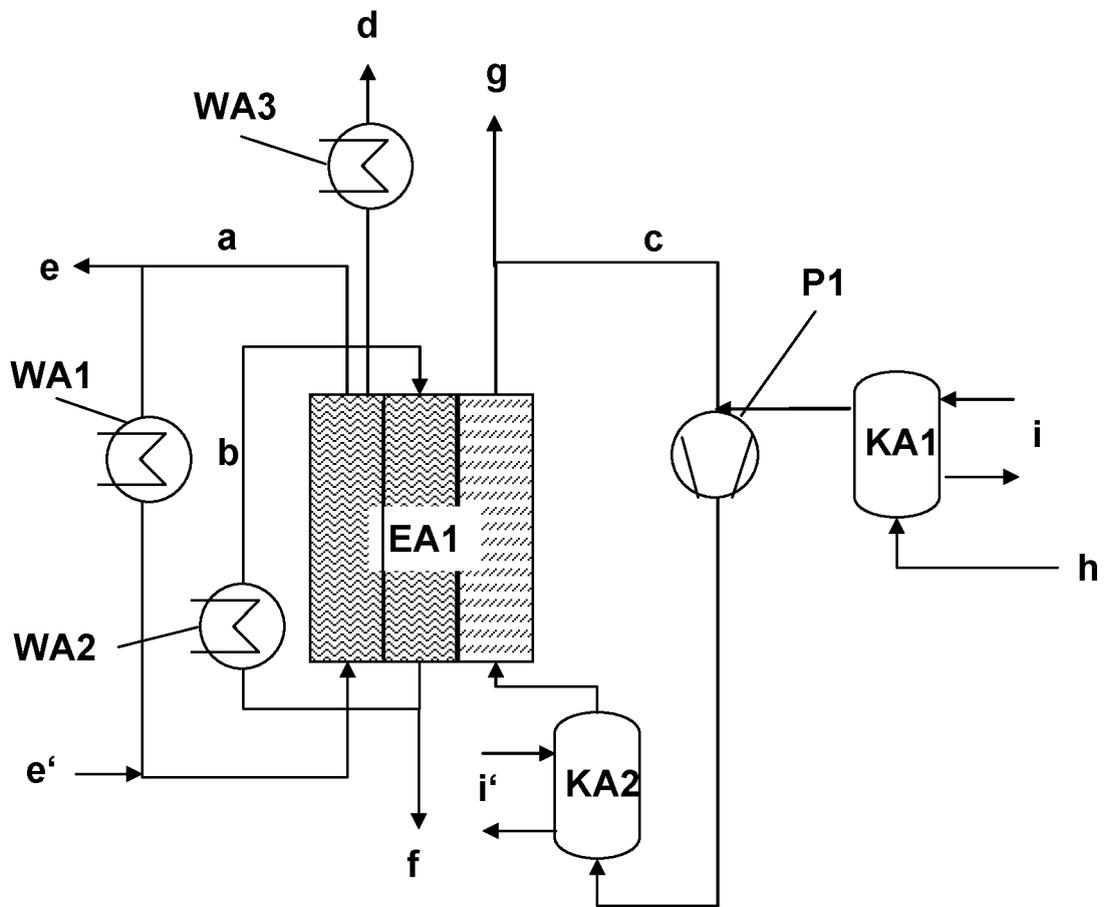


Fig.3



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

- EP 1033419 B1 [0006]
- DE 19622744 C1 [0006]
- WO 2008006909 A2 [0006]
- DE 10149779 A1 [0009] [0043]
- DE 10342148 [0010]
- DE 10159372 A1 [0011]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **MOUSSALLEM et al.** Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects. *J. Appl. Electrochem.*, 2008, vol. 38, 1177-1194 [0005]
- *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38 (9), 1177-1194 [0006]
- Online-Ausgabe von Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KG [0007]
- Peroxide formation during chlor-alkali electrolysis with carbon-based ODC. **LIPP et al.** *J. Appl. Electrochem.* Los Alamos National Laboratory, 2005, vol. 35, 1015 [0008]
- Chlorine. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co Kg [0032]
- Sodium Hydroxide. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co Kg [0034]