

(19)



(11)

EP 3 597 791 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.2020 Patentblatt 2020/04

(51) Int Cl.:
C25B 1/46 (2006.01) **C25B 11/04 (2006.01)**
C25B 15/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18184694.0**

(22) Anmeldetag: **20.07.2018**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

- **Bulan, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)
- **Malchow, Richard**
42929 Wermelskirchen (DE)
- **Schulz, Peter**
51379 Leverkusen (DE)
- **Saysay, Mohamed**
41539 Leverkusen (DE)
- **Mohn, Tobias**
50765 Köln (DE)

(71) Anmelder: **Covestro Deutschland AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Trieu, Vinh**
50679 Köln (DE)

(74) Vertreter: **Levpat**
c/o Covestro AG
Gebäude 4825
51365 Leverkusen (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR LEISTUNGSVERBESSERUNG VON NICKELELEKTRODEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Leistung von beschichteten Nickelelektroden in der Alkalichloridelektrolyse durch Zugabe von wasserlöslichen Platinverbindungen zum Katholyt bei Elektrolyse bei niedriger Stromdichte.

EP 3 597 791 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Leistung von Nickelelektroden, insbesondere von edelmetallbeschichteten Nickelelektroden zur Verwendung in der Natriumchloridelektrolyse.

[0002] Die Erfindung geht aus von der bekannten Verwendung von Nickelelektroden als Wasserstoff entwickelnde Elektroden in der Alkalichloridelektrolyse und den an sich bekannten Verbesserungsverfahren durch Beschichtung von Nickelelektroden mit Edelmetallen bzw. Edelmetalloxiden.

[0003] Kathoden für die Natriumchloridelektrolyse, an denen Wasserstoff in alkalischer Lösung entwickelt wird, bestehen üblicherweise aus Eisen oder Nickel. Werden Nickelelektroden eingesetzt, so können diese vollständig aus Nickel bestehen, oder es gelangen nur Nickeloberflächen zum Einsatz, in denen Substrate aus anderen Metallen oberflächlich vernickelt werden.

[0004] Wie in der Offenlegungsschrift EP 298 055 A1 erwähnt, können Nickelelektroden mit einem Metall aus der VIII Nebengruppe, speziell der Platinmetalle (u.a. Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Pd) des Periodensystems der Elemente oder einem Oxid eines solchen Metalls oder deren Mischungen beschichtet werden.

[0005] Die so hergestellte Elektrode kann z. B. in der Natriumchloridelektrolyse als Kathode zur Wasserstoffentwicklung eingesetzt werden. Hierbei sind viele Beschichtungsvarianten bekannt, denn die Beschichtung aus Metalloxiden kann dabei in verschiedener Weise modifiziert werden, so dass unterschiedliche Zusammensetzungen auf der Oberfläche der Nickelelektrode entstehen. Gemäß der US-A-5 035 789 wird z. B. eine auf Rutheniumoxid basierende Beschichtung auf Nickelsubstraten als Kathode eingesetzt.

[0006] Im Betrieb der nickelbasierenden Elektroden beobachtet man eine mit der Zeit abnehmende Güte der Elektrode, in der Form, dass die Zellspannung bei der Natriumchloridelektrolyse steigt, so dass gegebenenfalls eine Neubeschichtung der Elektrode erforderlich wird. Das ist technisch aufwändig, da die Elektrolyseure abgeschaltet werden müssen und die Elektroden aus den Elektrolysezellen ausgebaut werden müssen.

[0007] Eine Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine einfachere Form der Leistungssteigerung bzw. der Leistungswiederherstellung zu finden, die keinen Ausbau der Elektrolysezellen erfordert.

[0008] Gemäß der Lehre der Patentschrift US-A-4 555 317 werden Eisenverbindungen oder feinteiliges Eisen dem Katholyten zugegeben, um die Zellspannung bei der Natriumchloridelektrolyse zu erniedrigen. Im Falle von edelmetallbeschichteten Nickelelektroden kann die Belegung der Kathoden mit Eisen sich auf die Elektrolyse störend auswirken und die Zellspannung erhöhen.

[0009] Gemäß der weiter bekannt gewordenen Offenlegungsschrift EP 1 487 747 A1 erfolgt die Zugabe einer 0,1 bis 10 Gew.-%igen platinhaltigen Verbindung zur Natriumchloridelektrolyse. Hierbei wird die Lösung der plat-

inhalten Verbindung in das Wasser zugegeben, das den Katholyten bildet, wobei pro Liter Wasser 0,1 bis 2 Liter der wässrigen Lösung der Platinverbindung enthaltenden Lösung zugegeben wird. Die EP 1 487 747 A1 offenbart außer dem generellen Hinweis auf die Anwendung der Platinverbindung während der Elektrolyse keinerlei Information über die - zu einer technischen Nachstellung nötigen - in dem Verfahren verwendeten Bedingungen Elektroden, Elektrodenflächen, Stromdichte etc.

[0010] Gemäß der Offenlegungsschrift JP 1011988 A wird zur Wiederherstellung der Aktivität einer deaktivierten Kathode auf Basis einer Raney Nickel-Struktur mit geringer Wasserstoffüberspannung eine lösliche Verbindung eines Metalls der Platingruppe der Natronlauge während des Betriebes der Natriumchloridelektrolyse in den Katholyt zugesetzt. Beispielsweise wird in einer Natriumchloridelektrolysezelle mit 32 Gew.-%iger Natronlauge, einer Salzkonzentration von 200 g/l Natriumchlorid bei 90 °C und einer Stromdichte von 2,35 kA/m² betrieben. Die Kathode wird dabei zur Vorbehandlung stromlos vernickelt und anschließend in einem Nickelbad Nickel-platiert. Als aktive Verbindung wurde im Katholyt beispielsweise Platinchlorat zugesetzt, was zu einer Erniedrigung der Zellspannung um 100 mV führte.

[0011] Gemäß der US-A-4 105 516 werden während der Elektrolyse von Alkalimetallchloriden Metallverbindungen in den Katholyten zugegeben, die die Wasserstoffüberspannung herabsetzen und somit die Zellspannung reduzieren sollen. Die in der US-A-4 105 516 aufgeführten Beispiele beschreiben wiederum die Dosierung und Effekte, die durch Zugabe einer Eisenverbindung entstehen, die dem Katholyt einer Natriumchlorid-diaphragma-Laborzelle zugegeben wird. Die Zelle hat eine Anode, die aus Titanstreckmetall besteht, die mit Ruthenium- und Titanoxid beschichtet ist. Die Kathode besteht hierbei aus Eisen in Form von Streckmetall. Die Beispiele zeigen die Verwendung von Kobalt- oder Eisenlösung an der Eisenkathode. Auf die Nachteile von Eisenverbindungen bei der Behandlung von beschichteten Nickelelektroden wurde bereits oben hingewiesen.

[0012] Gemäß der weiter bekannten Patentschrift US-A-4 555 317 ist bekannt, dass die Natriumchloridelektrolyse mit einer nickelbeschichteten Kupferkathode gestartet werden kann. Hierbei wird eine aktive Beschichtung aus Nickel- und Kobaltdendriten aufgetragen, wobei zuvor noch eine poröse Platinschicht als Zwischenschicht zur Verankerung der Dendriten elektrolytisch abgeschieden wurde. Eine Initialdosierung unter Elektrolysebedingungen der Zelle wurde mit Hexachloroplatinsäure unter einer hohen Stromdichte von 3 kA/m² in mehreren Schritten durchgeführt.

[0013] Gemäß der US-A-4 160 704 können Metallionen, die eine geringe Wasserstoffüberspannung haben, Katholyten einer Membranelektrolysezelle der Natriumchloridelektrolyse zugegeben werden, um die Kathode zu beschichten. Die Zugabe erfolgt hierbei während der Elektrolyse. Beispielhaft ist jedoch nur die Zugabe von Platinoxid zur Verbesserung einer Eisen- oder Kupfer-

kathode angeführt.

[0014] Üblicherweise bestehen die Kathoden-Beschichtungen bei der Natriumchlorid-Elektrolyse aus Platinmetallen, Platinmetalloxiden oder deren Mischungen z.B. einer Ruthenium - Rutheniumoxid Mischung.

[0015] Wie in der EP 129 374 beschrieben wird, zählen zu den nutzbaren Platinmetallen Ruthenium, Iridium, Platin, Palladium und Rhodium. Das Kathoden-Coating ist nicht langzeitstabil, besonders nicht unter Bedingungen bei denen keine Elektrolyse stattfindet bzw. bei Unterbrechungen der Elektrolyse, bei denen es z.B. zu elektrischen Umkehrströmen kommen kann. Somit findet eine mehr oder weniger starke Schädigung der Edelmetallbeschichtung über die Betriebszeit des Elektrolyseurs statt. Ebenfalls können Verunreinigungen, die z.B. aus der Sole durch Diffusion in die Lauge gelangen, z.B. Eisen-Ionen, sich auf der Kathode oder speziell auf den aktiven Zentren des edelmetallhaltigen Coatings abscheiden und hierdurch dieses deaktivieren. Die Folge ist, dass die Zellspannung im Elektrolysebetrieb wieder ansteigt, wodurch der Energieverbrauch zur Herstellung von Chlor, Wasserstoff und Natronlauge erhöht und die Wirtschaftlichkeit des Elektrolyse-Verfahrens deutlich verschlechtert wird. Ebenfalls können auch nur einzelne Elektrolyse-Zellelemente eines Elektrolyseurs eine Schädigung des Kathoden-Coatings aufweisen. Hierbei ist es technisch hoch aufwendig und daher nicht wirtschaftlich, zum Ersatz der beschädigten Zellelemente den gesamten Elektrolyseur abzustellen und die Zellelemente mit dem beschädigten Coating zu entfernen, da dies mit Produktionsausfällen und erheblichen Kosten verbunden ist.

[0016] Es ist noch ein weiteres Verfahren zur Verbesserung von edelmetallbeschichteten Nickelelektroden aus der DE 102007003554A1 bekannt geworden, bei dem während des Betriebs der Natriumchlorid-Elektrolyse bei Produktionsstromdichte im Bereich von mehreren kA/m^2 in die Natronlauge, in der eine mit Rutheniumoxid beschichtete Kathode betrieben wird, eine Hexachloroplatinat- oder Natriumhexachloroplatinat-Lösung dosiert wird. Dabei soll eine Variation der Zellspannung in einem Spannungsbereich von 0 bis 5 Volt bzw. 0,5 - 500mV und einer Frequenz von 10-100 Hz mit einer Amplitude von 20-100mV erfolgen. Die Dosierung der Platinverbindung in den Katholyten erfolgt im Besonderen in den Zulauf zur Kathodenkammer bei einer Kathodenfläche von $2,7\text{m}^2$ bei einer Stromdichte von 1 bis 8 kA/m^2 . Die Dosiergeschwindigkeit der platin-haltigen Lösung bezogen auf den Platingehalt je m^2 Kathodenfläche beträgt zwischen $0,001\text{ g Pt} / (\text{h}\cdot\text{m}^2)$ und $1\text{ g Pt}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$.

[0017] Nachteil des in der DE 102007003554A1 offenbarten Beschichtungsverfahrens ist, dass bei einem Stillstand der Elektrolyse der positive Effekt, der zunächst durch die beschriebene Platindotierung erzielt wird, nicht aufrecht erhalten werden kann. Da Elektrolyseure aus diversen technischen Gründen ausfallen bzw. ausgestellt werden müssen, muss daher nach jedem Stillstand eine erneute Platin-Dosierung durchgeführt werden, wo-

durch eine zusätzliche Komplexität in den Betriebsablauf eingeführt wird, die für einen Produktionsbetrieb von Nachteil ist. Offenbar ist die mit diesem Verfahren erzielbare Beschichtung der Elektrode mit Platin bzw. Platinoxid nicht so beständig wie dies für das Produktionsverfahren wünschenswert wäre. Hinzu tritt, dass unter Umständen Platin aus der Platinlösung nicht vollständig an der Elektrodenoberfläche abgeschieden wird und damit rares und kostspieliges Edelmetall-Material verloren geht.

[0018] Aufgabe der Erfindung ist es, ein spezielles Verfahren zur Verbesserung von Nickelelektroden, die mit Platinmetallen, Platinmetalloxiden oder deren Mischungen beschichtet sind, oder für Nickelelektroden ohne Beschichtung für die Verwendung als Kathoden bei der Elektrolyse von Natriumchlorid zu entwickeln, dass sich im laufenden Elektrolysebetrieb einsetzen lässt, eine längere Unterbrechung des Elektrodenbetriebs zur Wiederherstellung der Kathodenaktivität vermeidet und eine Verbesserung der Aktivität der Nickelelektroden erzeugt, die bei einem Stillstand nicht sofort verlorengeht. Insbesondere sollte das Verfahren nicht die Funktion der Betriebsanlage für die Elektrolyse beeinträchtigen.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Leistung von Nickelelektroden, die unbeschichtet sind oder die eine Beschichtung auf Basis von Platinmetallen, Platinmetalloxiden oder eine Mischung von Platinmetallen und Platinmetalloxiden aufweisen, und in der Natriumchloridelektrolyse nach dem Membranverfahren eingesetzt werden, in dem bei der Elektrolyse von Natriumchlorid eine wasserlösliche oder in Natronlauge lösliche Platin-Verbindung, insbesondere Hexachloroplatinat oder insbesondere bevorzugt ein Natriumplatinat, besonders bevorzugt Natriumhexachloroplatinat (Na_2PtCl_6) und/oder Natriumhexahydroxyplatinat ($\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$) dem Katholyt zudosiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe im Elektrolysebetrieb bei einer Stromdichte von $0,2\text{ A/m}^2$ bis 95 A/m^2 , bevorzugt von $0,5\text{ A/m}^2$ bis 70 A/m^2 , besonders bevorzugt von 1 A/m^2 bis 50 A/m^2 , bei einer Temperatur des Katholyten im Bereich von 40°C bis 95°C , mit einer Platinmenge je m^2 Elektrodenfläche von $0,3\text{ g/m}^2$ bis 10 g/m^2 , bevorzugt von $0,35\text{ g/m}^2$ bis 8 g/m^2 , besonders bevorzugt von $0,4\text{ g/m}^2$ bis 5 g/m^2 erfolgt, wobei die verminderte Stromdichte von Beginn der Dosierung an gerechnet für insgesamt 2 bis 360 min, bevorzugt von 20 min bis 300 min, besonders bevorzugt von 30 min bis 200 min, aufrecht erhalten wird.

[0020] Mit Platinmenge im Sinne der Erfindung ist der Gehalt an Platinmetall in der zudosierten Platinverbindung gemeint.

[0021] Elektrodenfläche meint hier insbesondere die gesamte aktive vom Katholyt benetzte Elektrodenfläche. Zur Vereinfachung bezieht sich die Elektrodenfläche bevorzugt auf die geometrische Abmessung der aktiven vom Katholyt benetzten Elektrodenfläche.

[0022] Wahlweise kann insbesondere entweder das Natriumhexachloroplatinat als wässrige Lösung oder in

alkalischer Lösung dem Katholyt dosiert werden oder es wird die Hexachloroplatinsäure direkt in den Katholyt, insbesondere die Natronlauge, dosiert, wobei dann eine Reaktion mit der Lauge zum Natriumchloroplatinat erfolgt.

[0023] Zur Vermeidung der Ausfällung von Platinmetallpartikeln im Katholyt bei hoher Stromdichte wie in den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgt die Zugabe der Platin-Verbindung erfindungsgemäß bei laufender Elektrolyse unter stark verminderter Last, d.h. die Stromdichte wird für die Platindosierung auf höchstens 95 A/m^2 eingestellt.

[0024] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Platinzugabe besteht darin, dass bei Zugabe der Platinverbindung die Temperatur des Katholyts 60 bis 90°C , bevorzugt 75 bis 90°C beträgt.

[0025] In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung liegt die Elektrodenbeschichtung in Form von Platinmetallen und/oder Platinmetalloxiden auf den beschichteten Nickelelektroden vor, wobei die Platinmetalle/Platinmetalloxide auf einem oder mehreren Metallen der Reihe: Ruthenium, Iridium, Palladium, Platin, Rhodium und Osmium basieren, besonders bevorzugt auf solchen der Reihe: Ruthenium, Iridium und Platin.

[0026] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des neuen Verfahrens besteht darin, dass außer der oben genannten löslichen Platinverbindung zusätzlich andere weitere wasserlösliche Verbindungen der Edelmetalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Verbindungen des Palladiums, Iridiums, Rhodiums, Osmiums oder des Rutheniums, bevorzugt Palladium oder Ruthenium dem Katholyt zugegeben werden. Diese finden insbesondere in Form von wasserlöslichen Salzen oder komplexen Säuren Verwendung.

[0027] In einem bevorzugten neuen Verfahren beträgt der Edelmetallanteil der weiteren in Wasser löslichen Verbindungen der Edelmetalle der 8. Nebengruppe bezogen auf das Platinmetall der löslichen Platin-Verbindung 1 bis 50 Gew.-% .

[0028] Eine bevorzugte Variante des neuen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Platin in der Platinverbindung im Katholyt nach der Zudosierung $0,01$ bis 310 mg/L , bevorzugt $0,02$ bis 250 mg/L , besonders bevorzugt von $0,03$ bis 160 mg/L beträgt.

[0029] In einer bevorzugten Variante des neuen Verfahrens beträgt der Volumenstrom des Katholyten während der Zudosierung von $0,1$ bis 10 L/min , bevorzugt von $0,2$ bis 5 L/min .

[0030] Zur Vermeidung von unnötigen Verlusten an Platinmetall wird in einer besonders bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens die Konzentration an Platinmetall im aus der Elektrolysezelle austretenden Katholyt kontinuierlich oder diskontinuierlich überwacht.

[0031] Die Natriumchloridelektrolyse nach dem Membranverfahren wird typischerweise beispielhaft wie folgt ausgeführt. Eine Natriumchlorid-haltige Lösung wird einer Anodenkammer mit einer Anode, eine Natronlauge wird einer Kathodenkammer mit einer Kathode zuge-

führt. Die beiden Kammern werden durch eine Ionenaustauschermembran getrennt. Mehrere dieser Anoden- und Kathodenkammern werden zu einem Elektrolyseur zusammengefügt. Die Anodenkammer verlässt neben dem gebildeten Chlor eine geringer konzentrierte Natriumchlorid-haltige Lösung als dieser zugeführt wurde. Die Kathodenkammer verlässt neben Wasserstoff eine höher konzentrierte Natronlauge als dieser zugeführt wurde. Die Produktionsstromdichte beträgt beispielsweise 4 kA/m^2 . Die geometrisch projizierte Kathodenfläche beträgt $2,7 \text{ m}^2$, dies entspricht der Membranfläche. Die Kathode besteht dabei aus einem Nickel-Streckmetall, das mit einer speziellen Beschichtung (hier auch verschiedentlich Coating genannt) versehen ist (Hersteller z.B. Industrie De Nora), um die Wasserstoffüberspannung zu senken.

[0032] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, Natronlauge und Wasserstoff nach dem Prinzip der Membranelektrolyse im Produktionsmaßstab unter Verwendung von Nickelelektroden oder beschichteten Nickelelektroden als Kathode mit den Schritten:

- Zuführung einer Natriumchlorid-haltigen wässrigen Lösung zu einer Anodenkammer mit einer Anode und Zuführung von Natronlauge zu einer Kathodenkammer mit einer Kathode, wobei Anoden- und Kathodenkammer über eine Ionenaustauschermembran voneinander getrennt vorliegen;
- Einstellen einer Produktionsstromdichte von mindestens 1 kA/m^2 bezogen auf die Elektrodenfläche;
- Ableitung der Natriumchlorid-haltigen Lösung aus der Anodenkammer zusammen mit dem an der Anode gebildeten Chlorgas und Abtrennung des Chlors von der flüssigen Phase;
- Zufuhr des abgetrennten Chlors zu einer geeigneten Aufbereitung insbesondere mindestens umfassend die Trocknung, Aufreinigung und gegebenenfalls Kompression des Chlorgases;
- Zufuhr der aus dem Anodenraum abgeführten Natriumchlorid-haltigen Lösung zu einer Aufkonzentrierung und Reinigung, wobei die Aufkonzentrierung und Reinigung insbesondere mindestens die folgenden Schritte umfasst: Zerstörung von Chlorat-Nebenprodukten, Entchlorung, Konzentrationserhöhung durch Zugabe von Natriumchlorid, Reinigung durch Fällungsreagenzien, Filtration und Ionenaustausch zur Entfernung unerwünschter Kationen,
- anschließend Wiedereinleitung der Natriumchlorid-haltigen Lösung in die Anodenkammer;
- Ableitung der Natronlauge aus der Kathodenkammer zusammen mit dem an der Kathode gebildeten

Wasserstoff und Abtrennung des Wasserstoffs von der flüssigen Phase;

- gegebenenfalls Zufuhr des abgetrennten Wasserstoffs zu einer geeigneten Aufbereitung und Reinigung;
- Zufuhr der aus dem Kathodenraum abgeführten Natronlauge zu einem Sammelbehälter und ggf. zu einer weiteren geeigneten Aufbereitung und Reinigung;
- Verdünnung einer Teilmenge der aus dem Kathodenraum abgeführten Natronlauge mit Wasser und Wiedereinleitung in den Kathodenraum;

das dadurch gekennzeichnet, dass zur Erniedrigung der Elektrolysespannung bei Erreichung eines vorgegebenen mittleren Höchstspannungswertes im Elektrolysebetrieb die Stromdichte auf einen Wert von unter 100 A/m² aber mindestens 0,2 A/m² herabgesetzt wird, dann das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durchgeführt wird und anschließend die Stromdichte auf die Produktionsstromdichte wieder angehoben und die Produktion fortgesetzt wird.

[0033] Unter Produktionsstromdichte wird hier insbesondere eine Stromdichte von mindestens 1 kA/m² verstanden.

[0034] Produktionsmaßstab ist hier insbesondere die Umsetzung von mindestens 5 kg/h Natriumchlorid zu Chlor und Natronlauge pro Elektrolysezelle.

[0035] Der Höchstspannungswert ist im Falle einzelner Zellen insbesondere die maximale Elektrolysespannung über der Einzelzelle, die im Sinne von Energieeffizienz des Elektrolyseprozesses als tolerierbar anzusehen ist. Typischerweise liegt dieser Schwellwert bei etwa 80mV über dem besten mittleren Spannungswert nach Inbetriebnahme der Zelle.

[0036] Im Falle von Elektrolyseuren mit einer Vielzahl von einzelnen Zellen wird der Einfachheit halber der Mittelwert der gemessenen Spannungen als Vergleichswert verwendet.

[0037] In einer bevorzugten Ausführung des neuen Elektrolyseverfahrens beträgt die Konzentration der Natriumchlorid-haltigen Lösung mindestens 150 g/L.

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführung des neuen Elektrolyseverfahrens beträgt der Gehalt an NaOH in der Natronlauge mindestens 25 Gewichtsprozent.

[0039] Bevorzugt werden Natriumchlorid-haltige Lösung und Natronlauge vor der Einleitung auf mindestens 60°C aufgeheizt.

[0040] Die Natriumchlorid-haltige Lösung wird in einer weiteren bevorzugten Ausführung des neuen Elektrolyseverfahrens auf einen pH Wert unter 6 gebracht.

Beispiele

[0041] Die nachstehenden Versuchsbeispiele wurden

an technischen Elektrolyseuren mit je 144 Elementen (Elektrolyse-Einzelzellen), deren Nickel-Kathoden mit einer Beschichtung basierend auf einer Mischung aus Ruthenium- / Rutheniumoxid der Fa. Denora versehen waren, durchgeführt.

[0042] Aus dem Mittelwert der 144 Elemente wurde für jeden Elektrolyseur die durchschnittliche Spannung berechnet. Zum Vergleich der Spannungen bzw. Spannungsänderungen der Elektrolyse wurden die Spannungswerte bei einer Stromdichte im Elektrolysebetrieb von 4,5 kA/m² herangezogen.

[0043] Für den Fall, dass keine Spannungswerte bei dieser Stromdichte verfügbar waren, weil der Elektrolyseur zu dem jeweils abgerufenen Zeitpunkt bei dieser Stromdichte nicht betrieben wurde, erfolgte eine Umrechnung der gemessenen Spannung auf die der Stromdichte von 4,5 kA/m² entsprechende Spannung. Die Umrechnung erfolgte anhand einer linearen Regression der Strom-Spannungsdaten im Bereich von 3 bis 5 kA/m². In diesem Strombereich ist die Strom-Spannungscharakteristik eines Elektrolyseurs linear.

Beispiel 1

[0044] Ein technischer Elektrolyseur wurde bei einer mittleren Spannung von 3,27 V und einer Stromdichte von 4,5 kA/m² betrieben.

[0045] Es wurde folgende Prozedur durchgeführt: Innerhalb von 30 min wurde die Stromdichte ausgehend von 4,5 kA/m² auf eine Stromdichte von 11,8 A/m² heruntergefahren und bei diesem Wert konstant gehalten. Nach 10 min wurden 8 L einer Lösung von Hexachloroplatinatlösung (25 g Pt/L) innerhalb von 10 min mit 0,8 L/min in die Natronlauge (32%) zudosiert. Der Anteil an Platin der Platinverbindung in der Natronlauge stieg hierbei auf bis zu 16 mg/L. Die Stromdichte blieb hierbei auf dem konstanten Wert von 11,8 A/m² und wurde nach erfolgter Zugabe noch für weitere 30 min bei diesem Wert gehalten. Insgesamt betrug die Zeit, bei der die Stromdichte bei 11,8 A/m² gehalten wurde, seit Beginn der Zugabe 40 min. Danach wurde die Stromdichte innerhalb von 45 min wieder auf 4,5 kA/m² hochgefahren.

[0046] Die Temperatur der Natronlauge über die gesamte Prozedur variierte im Bereich von 76 bis 90 °C.

[0047] Der Volumenstrom an Natronlauge während der Dosierzeit betrug pro Element 3,6 L/min.

[0048] Es gelangten somit 200 g Platin auf die Oberfläche von 144 Kathoden (Oberfläche einer Kathode: 2,7 m²). Dies entspricht einer Platinmenge von 0,51 g/m².

[0049] Die mittlere Spannung bei 4,5 kA/m² fiel nach der Zugabe vom Ausgangswert 3,27 V auf 3,10 V. Dies entspricht einer Spannungserniedrigung um 170 mV.

[0050] Nach weiteren 126 Betriebstagen betrug die mittlere Spannung bei 4,1 kA/m² 3,07 V. Umgerechnet auf eine Stromdichte von 4,5 kA/m² entspricht das einer mittleren Spannung von 3,13 V. Die Spannungserniedrigung beträgt noch 140 mV.

[0051] Nach einem Stillstand und insgesamt 129 Be-

triebstagen nach der Dosierung betrug die mittlere Spannung bei 4,5 kA/m² 3,16 V. Die Spannungserniedrigung beträgt noch 110 mV.

[0052] Nach einem weiteren Stillstand und insgesamt 133 Betriebstagen nach der Dosierung betrug die mittlere Spannung bei 4,5 kA/m² 3,17 V. Die Spannungserniedrigung beträgt noch 100 mV.

Beispiel 2

Vergleichsbeispiel:

[0053] Ein technischer Elektrolyseur wurde bei einer mittleren Spannung von 3,15 V und einer Stromdichte von 4,2 kA/m² betrieben. Auf eine Stromdichte von 4,5 kA/m² umgerechnet ergibt es eine Spannung von 3,19 V.

Es wurde folgende Prozedur durchgeführt:

[0054] Im laufenden Betrieb wurden 6 L einer Lösung von Hexachloroplatinatlösung (7,1 g Pt/L) mit 1 L/h innerhalb von 6 h in die Natronlauge (32%, 90°C) zudosiert. Die Stromdichte variierte hierbei im Bereich von 4,3 bis 4,7 kA/m².

[0055] Es gelangten somit 43 g Platin auf die Oberfläche von 144 Kathoden (Oberfläche einer Kathode: 2,7 m²). Dies entspricht einer Platinmenge von 0,11 g/m².

[0056] Nach vollständiger Zugabe der Hexachloroplatinat-Lösung wurde bei einer Stromdichte von 4,7 kA/m² eine mittlere Spannung von 3,17 V erhalten. Die Umrechnung auf eine Stromdichte von 4,5 kA/m² ergibt eine mittlere Spannung von 3,14 V. Dies entspricht einer Spannungserniedrigung um 50 mV.

[0057] Nach 5 Betriebstagen wurde bei 4,5 kA/m² eine mittlere Spannung von 3,16 V gemessen. Die Spannungserniedrigung beträgt damit nur noch 20 mV.

[0058] Nach insgesamt 8 Betriebstagen nach der Dosierung erfolgte eine Abschaltung des Elektrolyseurs. Nach der Abschaltung wurde bei 4,4 kA/m² eine mittlere Spannung von 3,17 V gemessen. Umgerechnet auf 4,5 kA/m² ergibt das eine mittlere Spannung von 3,18 V. Damit ist die ursprünglich erzielte Spannungserniedrigung fast vollständig aufgehoben.

Beispiel 3

Weiteres Vergleichsbeispiel

[0059] Ein technischer Elektrolyseur wurde bei einer mittleren Spannung von 3,17 V und einer Stromdichte von 4,3 kA/m² betrieben. Auf eine Stromdichte von 4,5 kA/m² umgerechnet ergibt es eine Spannung von 3,2 V.

Es wurde folgende Prozedur durchgeführt:

[0060] Innerhalb von 30 min wurde die Stromdichte ausgehend von 4,3 kA/m² auf eine Stromdichte von 11,8 A/m² heruntergefahren und bei diesem Wert konstant

gehalten. Nach 10 min wurden 8 L einer Lösung von Hexachloroplatinatlösung (6,25 g Pt/L) innerhalb von 10 min mit 0,8 L/h in die Natronlauge dosiert. Die Stromdichte blieb hierbei auf dem konstanten Wert von 11,8 A/m² und wurde nach erfolgter Zugabe noch für weitere 30 min bei diesem Wert gehalten. Insgesamt betrug die Zeit, bei der die Stromdichte bei 11,8 A/m² gehalten wurde, seit Beginn der Zugabe 40 min. Danach wurde die Stromdichte innerhalb von 45 min auf 3,8 kA/m² hochgefahren.

[0061] Die Temperatur der Natronlauge über die gesamte Prozedur variierte im Bereich von 76 bis 90 °C.

[0062] Es gelangten somit 50 g Platin auf die Oberfläche von 144 Kathoden (Oberfläche einer Kathode: 2,7 m²). Dies entspricht einer Platinmenge von 0,13 g/m².

[0063] Nach der Zugabe wurde bei einer Stromdichte von 3,8 kA/m² eine mittlere Spannung von 3,0 V ermittelt. Umgerechnet auf eine Stromdichte von 4,5 kA/m² ergibt das eine mittlere Spannung von 3,1 V. Die Spannungserniedrigung beträgt demnach 100 mV.

[0064] Nach insgesamt 8 Betriebstagen nach der Zudosierung und einer Abschaltung wurde bei einer Stromdichte von 4,5 kA/m² eine mittlere Spannung von 3,19 V gemessen. Die Spannungserniedrigung beträgt demnach nur noch 10 mV und ist somit fast vollständig aufgehoben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Leistung von unbeschichteten Nickelelektroden oder Nickelelektroden, die eine Beschichtung auf Basis von Platinmetallen, Platinmetalloxiden oder einer Mischung von Platinmetallen und Platinmetalloxiden aufweisen, und in der Natriumchloridelektrolyse nach dem Membranverfahren eingesetzt werden, bei dem bei der Elektrolyse von Natriumchlorid eine wasserlösliche oder in Natronlauge lösliche Platin-Verbindung, insbesondere Hexachloroplatinsäure oder ein Natriumplatinat, besonders bevorzugt Na₂PtCl₆ und/oder Na₂Pt(OH)₆ dem Katholyt zudosiert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zudosierung im Elektrolysebetrieb bei einer verminderten Stromdichte von 0,2 A/m² bis 95 A/m², bevorzugt von 0,5 A/m² bis 70 A/m², besonders bevorzugt von 1 A/m² bis 50 A/m², bei einer Temperatur des Katholyten im Bereich von 40°C bis 95°C, mit einer Platinmenge je m² Elektrodenfläche von 0,3 g/m² bis 10 g/m², bevorzugt von 0,35 g/m² bis 8 g/m², besonders bevorzugt von 0,4 g/m² bis 5 g/m², erfolgt, wobei die verminderte Stromdichte von Beginn der Zudosierung an gerechnet für insgesamt 2 bis 360 min, bevorzugt von 20 min bis 300 min, besonders bevorzugt von 30 min bis 200 min, aufrecht erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Platinverbindung weitere andere wasserlösliche Verbindungen der Edelmetalle der 8.

- Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Verbindungen der Platingruppe, insbesondere bevorzugt des Palladiums, Iridiums, Rhodiums, Osmiums oder des Rutheniums, bevorzugt Palladium oder Ruthenium zugegeben werden. 5
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Edelmetallanteil der weiteren in Wasser löslichen Verbindungen der Edelmetalle der 8. Nebengruppe bezogen auf das Platinmetall der löslichen Platin-Verbindung 1 bis 50 Gew.-% beträgt. 10
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Katholyts, bei der die Zudosierung der Platinverbindung erfolgt, im Bereich von 60 bis 90 °C, bevorzugt 75 bis 90°C liegt. 15
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Platin der Platinverbindung im Katholyt nach der Zudosierung 0,01 bis 310 mg/L, bevorzugt 0,02 bis 250 mg/L, besonders bevorzugt von 0,03 bis 160 mg/L beträgt. 20
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Volumenstrom des Katholyten während der Kontaktzeit der Elektrodenfläche mit dem die Platinverbindung enthaltenden Katholyt von 0,1 bis 10 L/min beträgt, bevorzugt von 0,2 bis 5 L/min beträgt. 30
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an Platinmetall im aus der Elektrolysezelle austretenden Katholyt kontinuierlich oder diskontinuierlich überwacht wird. 35
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren an beschichteten Nickelelektroden durchgeführt wird, wobei die Beschichtung mit Platinmetall/Platinmetalloxid vorliegt, die auf einem oder mehreren Metallen der Reihe: Ruthenium, Iridium, Palladium, Platin, Rhodium und Osmium basieren, bevorzugt aus der Reihe: Ruthenium, Iridium und Platin basiert. 40
9. Verfahren zur Herstellung von Chlor, Natronlauge und Wasserstoff nach dem Prinzip der Membranelektrolyse im Produktionsmaßstab unter Verwendung von Nickelelektroden oder beschichteten Nickelelektroden als Kathode mit den Schritten: 50
- Zuführung einer Natriumchlorid-haltigen wässrigen Lösung zu einer Anodenkammer mit einer Anode und Zuführung von Natronlauge zu einer Kathodenkammer mit einer Kathode, wobei An-
- oden- und Kathodenkammer über eine Ionenaustauschermembran voneinander getrennt vorliegen;
- Einstellen einer Produktionsstromdichte von mindestens 1 kA/m² bezogen auf die Elektrodenfläche;
 - Ableitung der Natriumchlorid-haltigen Lösung aus der Anodenkammer zusammen mit dem an der Anode gebildeten Chlorgas und Abtrennung des Chlors von der flüssigen Phase;
 - Zufuhr des abgetrennten Chlors zu einer geeigneten Aufbereitung insbesondere mindestens umfassend die Trocknung, Aufreinigung und gegebenenfalls Kompression des Chlorgases;
 - Zufuhr der aus dem Anodenraum abgeführten Natriumchlorid-haltigen Lösung zu einer Aufkonzentrierung und Reinigung, insbesondere mindestens umfassend die Schritte: Zerstörung von Chlorat-Nebenprodukten, Entchloring, Konzentrationserhöhung durch Zugabe von Natriumchlorid, Reinigung durch Fällungsreagenzien, Filtration und Ionenaustausch zur Entfernung unerwünschter Kationen,
 - anschließend Wiedereinleitung der Natriumchlorid-haltigen Lösung in die Anodenkammer;
 - Ableitung der Natronlauge aus der Kathodenkammer zusammen mit dem an der Kathode gebildeten Wasserstoff und Abtrennung des Wasserstoffs von der flüssigen Phase;
 - gegebenenfalls Zufuhr des abgetrennten Wasserstoffs zu einer geeigneten Aufbereitung und Reinigung;
 - Zufuhr der aus dem Kathodenraum abgeführten Natronlauge zu einem Sammelbehälter und ggf. zu einer weiteren geeigneten Aufbereitung und Reinigung;
 - Verdünnung einer Teilmenge der aus dem Kathodenraum abgeführten Natronlauge mit Wasser und Wiedereinleitung in den Kathodenraum;
- dadurch gekennzeichnet, dass** zur Erniedrigung der Elektrolysespannung bei Erreichung eines vorgegebenen mittleren Höchstspannungswertes im Elektrolysebetrieb die Stromdichte auf einen Wert von unter 100 A/m² aber mindestens 0,2 A/m² herabgesetzt wird, das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durchgeführt wird und anschließend die Stromdichte auf die Produktionsstromdichte wieder angehoben und die Produktion fortgesetzt wird. 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 18 4694

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	DE 10 2007 003554 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 31. Juli 2008 (2008-07-31) * das ganze Dokument * -----	1-9	INV. C25B1/46 C25B11/04 C25B15/00
X	EP 0 590 260 A1 (DEUTSCHE AEROSPACE [DE]) 6. April 1994 (1994-04-06) * das ganze Dokument * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 16. Januar 2019	Prüfer Ritter, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 18 4694

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-01-2019

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102007003554 A1	31-07-2008	BR PI0800044 A	16-09-2008
			CA 2618205 A1	24-07-2008
			CN 101302624 A	12-11-2008
15			DE 102007003554 A1	31-07-2008
			EP 1953270 A1	06-08-2008
			JP 5679621 B2	04-03-2015
			JP 5732111 B2	10-06-2015
			JP 2008179896 A	07-08-2008
20			JP 2013213284 A	17-10-2013
			KR 20080069913 A	29-07-2008
			KR 20150082163 A	15-07-2015
			SG 144842 A1	28-08-2008
			TW 200846500 A	01-12-2008
25			US 2008257749 A1	23-10-2008
			US 2012325674 A1	27-12-2012

	EP 0590260 A1	06-04-1994	CA 2107442 A1	02-04-1994
			DE 4232958 C1	16-09-1993
30			EP 0590260 A1	06-04-1994
			FI 934299 A	02-04-1994
			JP H06212471 A	02-08-1994
			NO 933501 A	05-04-1994

35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 298055 A1 [0004]
- US 5035789 A [0005]
- US 4555317 A [0008] [0012]
- EP 1487747 A1 [0009]
- JP 1011988 A [0010]
- US 4105516 A [0011]
- US 4160704 A [0013]
- EP 129374 A [0015]
- DE 102007003554 A1 [0016] [0017]