

(19)



(11)

EP 3 670 706 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.2020 Patentblatt 2020/26

(51) Int Cl.:
C25B 1/46 ^(2006.01) **C25B 9/08** ^(2006.01)
C25B 15/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18213272.0**

(22) Anmeldetag: **18.12.2018**

(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

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

(72) Erfinder:
• **BULAN, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)
• **GROSSHOLZ, Michael**
51375 Leverkusen (DE)

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

(54) **VERFAHREN ZUR MEMBRAN-ELEKTROLYSE VON ALKALICHLORIDLÖSUNGEN MIT
GASDIFFUSIONSELEKTRODE**

(57) Es werden Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloriden mit Sauerstoffverzehrelektroden mit besonderen Betriebsparameter für die Außerbetriebnahme und Wiederinbetriebnahme beschrieben.

EP 3 670 706 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrolyse von wässrigen Lösungen aus Alkalichloriden mittels Gasdiffusionselektroden unter Einhaltung bestimmter Betriebsparameter.

[0002] Die Erfindung geht aus von an sich bekannten Elektrolyseverfahren z.B. zur Elektrolyse von wässrigen Alkalichlorid-Lösungen mittels Gasdiffusionselektroden, die üblicherweise einen elektrisch leitenden Träger und eine Gasdiffusionsschicht mit einer katalytisch aktiven Komponente umfassen. Die Anordnung erfolgt dabei so, dass zwischen Gasdiffusionselektrode und Ionenaustauschermembran ein enger Spalt vorhanden ist, der von einem Elektrolyten durchströmt wird.

[0003] Verschiedene Vorschläge zum Betrieb der Gasdiffusionselektrode als 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.

[0004] Die Gasdiffusionselektrode - im Folgenden auch kurz GDE genannt - muss eine Reihe von Anforderungen erfüllen, um in technischen Elektrolyseuren einsetzbar zu sein. So muss der Katalysator und alle anderen verwendeten Materialien chemisch stabil sein gegen den eingesetzten Elektrolyten und die an der Elektrode zugeführten Gase sowie die an der Elektrode entstehenden Verbindungen wie Hydroxidionen oder Wasserstoff bei einer Temperatur von typischerweise bis zu 90°C. Ebenso wird ein hohes Maß an mechanischer Stabilität gefordert, dass die Elektroden in Elektrolyseuren einer Größe von üblicherweise mehr als 2 m² Fläche (technische Größe) eingebaut und betrieben werden können. Weitere gewünschte Eigenschaften sind: eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine geringe Schichtdicke, eine hohe innere Oberfläche und eine hohe elektrochemische Aktivität des Elektrokatalysators. Geeignete hydrophobe und hydrophile Poren und eine entsprechende Porenstruktur zur Leitung von Gas und Elektrolyt sind notwendig. Die Langzeitstabilität und geringe Herstellkosten sind weitere besondere Anforderungen an eine technisch nutzbare Sauerstoffverzehrelektrode.

[0005] In WO2001/57290 A1 wird eine Zelle für die Chlor-Alkali-Elektrolyse beschrieben, bei welcher die Flüssigkeit von oben nach unten über ein zwischen Gasdiffusionselektrode und Ionenaustauschermembran angebrachtes flächiges poröses Element, einen sogenannten Percolator, in einer Art frei fallendem Flüssigkeitsfilm, kurz Fallfilm genannt, entlang der Gasdiffusionselektrode geführt wird (Mini-Spalt Anordnung). Bei dieser An-

ordnung lastet nur eine sehr geringe Flüssigkeitssäule auf der Flüssigkeitsseite der Gasdiffusionselektrode, und es baut kein hohes hydrostatisches Druckprofil über die Bauhöhe der Zelle auf.

[0006] Eine weitere Anordnung, welche gelegentlich auch als "Zero Spalt" jedoch präziser formuliert als "Micro Spalt" bezeichnet wird, ist in JP3553775 und US6117286A1 beschrieben. In dieser Anordnung befindet sich zwischen der Ionenaustauschermembran und der GDE eine weitere Lage aus einem porösen hydrophilen Material, welche die entstehende Alkalilauge aufgrund ihrer Saugkraft aufnimmt und aus welcher zumindest ein Teil der Lauge nach unten abfließen kann. Die Möglichkeit zum Abfließen der Alkalilauge wird durch die Installation der GDE und das Zelldesign bestimmt. Im Unterschied zu oben beschriebenen Anordnungen in Mini-Spalt wird keine wässrige Alkalihydroxid-Lösung (Lauge) durch Aufgabe und Ableitung durch den Spalt zwischen GDE und Ionenaustauschermembran geführt, das in der Mikrospalte befindliche poröse Material nimmt die entstehende Alkalilauge auf und leitet sie in horizontaler oder vertikaler Richtung weiter.

[0007] Eine Sauerstoffverzehrelektrode besteht typischerweise aus einem Trägerelement, zum Beispiel einer Platte aus porösem Metall oder einem Gewebe aus Metalldrähten, und einer elektrochemisch katalytisch aktiven Beschichtung. Die elektrochemisch aktive Beschichtung ist mikroporös und besteht aus hydrophilen und hydrophoben Bestandteilen. Die hydrophoben Bestandteile erschweren das Durchdringen von Elektrolyt und halten somit die entsprechenden Poren in der GDE für den Transport des Sauerstoffs zu den katalytisch aktiven Zentren frei. Die hydrophilen Bestandteile ermöglichen das Eindringen des Elektrolyten zu den katalytisch aktiven Zentren und den Abtransport der Hydroxid-Ionen aus der GDE. Als hydrophobe Komponente wird in der Regel ein fluorhaltiges Polymer wie Polytetrafluorethylen (PTFE) eingesetzt, welches zudem als polymerer Binder für Partikel des Katalysators dient. Bei Elektroden mit Silber-Katalysator dient beispielsweise das Silber als hydrophile Komponente.

[0008] Als elektrochemischer Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff sind eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben. Praktische Bedeutung als Katalysator für die Reduktion von Sauerstoff in alkalischen Lösungen haben jedoch nur Platin und Silber erlangt.

[0009] Platin besitzt eine sehr hohe katalytische Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff. Wegen der hohen Kosten von Platin wird dieses ausschließlich in geträgerter Form eingesetzt. Bevorzugtes Trägermaterial ist dabei Kohlenstoff. Die Beständigkeit auf Kohlenstoff geträgerter, auf Platin basierter Elektroden im Dauerbetrieb ist jedoch unzureichend, vermutlich deswegen, weil durch Platin auch die Oxidation des Trägermaterials katalysiert wird. Kohlenstoff begünstigt zudem die unerwünschte Bildung von H₂O₂, welches ebenfalls eine Oxidation bewirkt. Silber hat ebenfalls eine hohe elektrokatalytische Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff.

[0010] Silber kann in auf Kohlenstoff getragener Form und auch als feinteiliges metallisches Silber eingesetzt werden. Obwohl die kohlenstoffgetragten Silberkatalysatoren haltbarer sind als die entsprechenden Platin-Katalysatoren, ist auch ihre Langzeitstabilität unter den Bedingungen in einer der Sauerstoffverzehrelektrode, insbesondere beim Einsatz für die Chlor-Alkali-Elektrolyse, beschränkt.

[0011] Bei der Herstellung von GDE mit ungeträgtem Silber-Katalysator wird das Silber bevorzugt zumindest teilweise in Form von Silberoxiden eingebracht, welche dann zu metallischem Silber reduziert werden. Die Reduktion erfolgt in der Regel bei der ersten Inbetriebnahme der Elektrolysezelle. Bei der Reduktion der Silberverbindungen kommt es auch zu einer Änderung in der Anordnung der Kristallite, insbesondere auch zu einer Brückenbildung zwischen einzelnen Silberpartikeln. Dies führt insgesamt zu einer Verfestigung der Struktur.

[0012] Ein weiteres zentrales Element der Elektrolysezelle ist die Ionenaustauscher-Membran. Die Membran ist durchlässig für Kationen und Wasser und weitgehend undurchlässig für Anionen. Die Ionenaustauscher-Membranen in Elektrolysezellen sind einer starken Belastung ausgesetzt: Sie müssen beständig sein gegenüber Chlor auf der Anodenseite und starker alkalischer Belastung auf der Kathodenseite bei Temperaturen um 90°C. Perfluorierte Polymere wie PTFE halten diesen Belastungen üblicherweise stand. Der Ionentransport erfolgt über in diese Polymere einpolymerisierte saure Sulfonat-Gruppen und/oder Carboxylat-Gruppen. Carboxylat-Gruppen zeigen eine höhere Selektivität, die Carboxylatgruppenhaltigen Polymere haben eine geringere Wasseraufnahme und weisen einen höheren elektrischen Widerstand auf als sulfonat-gruppenhaltige Polymere. In der Regel werden mehrschichtige Membranen eingesetzt mit einer dickeren, Sulfonat-Gruppen enthaltenden Schicht auf der Anodenseite und einer dünneren, Carboxylat-Gruppen enthaltenden Schicht auf der Kathodenseite. Die Membranen sind auf der Kathodenseite oder beidseitig mit einer hydrophilen Schicht versehen. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften werden die Membranen durch die Einlage von Geweben oder Vliesen verstärkt, die Verstärkung ist bevorzugt in der Sulfonat-Gruppen enthaltenden Schicht eingearbeitet.

[0013] Bedingt durch den komplexen Aufbau sind die Ionenaustauscher-Membranen empfindlich gegenüber Änderungen der sie umgebenden Medien. Durch unterschiedliche molare Konzentrationen können starke osmotische Druckgefälle zwischen Anoden- und Kathodenseite aufgebaut werden. Bei Abnahme der Elektrolytkonzentrationen schwillt die Membran durch verstärkte Wasseraufnahme an. Bei Zunahme der Elektrolytkonzentrationen gibt die Membran Wasser ab und schrumpft hierdurch, im Extremfall kann es durch Wasserentzug zur Ausfällung von Feststoffen in der Membran oder zu mechanischen Beschädigungen wie Rissen in der Membran kommen.

[0014] Konzentrationsänderungen können so Störungen

und Schäden an der Membran bewirken. Es kann zu einer Delaminierung des Schichtenaufbaus kommen (Blisterbildung), wodurch sich der Stofftransport oder die Selektivität der Membran verschlechtert.

[0015] Desweiteren können Löcher (Pinholes) und im Extremfall Risse auftreten, durch welche es zu unerwünschten Vermischungen von Anolyt und Katholyt kommen kann.

[0016] Bei Abschalten der Elektrolysespannung kommt auch der durch den Stromfluss bedingte Stofftransport durch die Membran zum Erliegen, des Weiteren können unerwünschte Konzentrationsänderungen des Alkalichlorid-enthaltenden Elektrolyten im Anodenraum (Sole) und der im Kathodenraum vorhandenen Alkalihydroxidlösung erfolgen. Die Membran verarmt an Wasser, es kann zu Schrumpf und Feststoffausfällungen und in der Folge zu einer Lochbildung kommen, der Durchtritt von Anionen durch die Membran wird erleichtert. Bei Wiederinbetriebnahme wiederum hindert ein zu geringer Wassergehalt den Stofftransport durch die Membran, wodurch es zu Erhöhung des osmotischen Druckes und Delaminieren an den Grenzschichten zwischen den typischerweise in solchen Membranen verwendeten Sulfonsäuregruppen-haltigen und der Carbonsäuregruppen-haltigen Schichten kommen kann.

[0017] Eine Inhomogenität der Wasser- und/oder Ionenverteilung in der Membran und/oder der Gasdiffusionselektrode kann bei Wiederinbetriebnahme zu lokalen Spitzen im Strom- und Stofftransport und in der Folge zu Schäden an der Membran bzw. der Gasdiffusionselektrode führen.

[0018] Probleme bereitet auch das Ausfällen von Alkalichlorid-Salzen auf der Anodenseite. Das starke osmotische Gefälle zwischen Anolyt und Katholyt resultiert in einen Wassertransport vom dem Anoden- in den Kathodenraum. Solange die Elektrolyse in Betrieb ist, steht dem Wassertransport aus dem Anodenraum ein Verlust an Chlorid und Alkali-Ionen entgegen, so dass die Konzentration an Alkali-Chlorid bei gebräuchlichen Elektrolysebedingungen im Anodenraum sinkt. Bei Abstellen der Elektrolyse verbleibt der durch den osmotischen Druck bedingte Wassertransport von dem Anoden- in den Kathodenraum. Die Konzentration im Anolyten steigt über die Sättigungsgrenze. Es kommt zum Ausfällen von Alkalichlorid-Salzen, insbesondere im Grenzbereich zur Membran oder sogar in der Membran, welche zu Schäden an der Membran führen können.

[0019] In Produktionsanlagen werden wünschenswerterweise Elektrolysezellen über Zeiträume von mehreren Jahren betrieben, ohne dass sie zwischenzeitlich geöffnet werden. Bedingt durch schwankende Abnahmemengen und Störungen in der Elektrolyse vor- oder nachgelagerten Produktionsbereichen müssen Elektrolysezellen in Produktionsanlagen jedoch zwangsläufig wiederholt ab- und wieder angefahren werden.

[0020] Bei Abschaltung und Wiederinbetriebnahme der Elektrolysezellen treten Bedingungen auf, welche zu Schädigungen der Zellelemente, wie Anode, Ionen-

austauschermembran, Gasdiffusionselektrode oder weiteren in der Zelle verwendeten Komponenten führen und deren Lebensdauer beträchtlich verringern können und darüber hinaus die Performance der Elektrolyse verschlechtern. Es wurden insbesondere oxidative Schäden im Kathodenraum, Schäden an der Gasdiffusionselektrode und Schädigungen der Membran festgestellt.

[0021] Es sind aus dem Stand der Technik wenige Betriebsweisen bekannt, mit denen das Risiko einer Schädigung der Elektrolysezellen beim der Inbetriebnahme und Außerbetriebnahme verringert werden kann.

[0022] In der Offenlegungsschrift JP 2004-300510 A wird ein Elektrolyseverfahren unter Verwendung einer Micro Spalt Anordnung beschrieben, bei dem beim Abschalten der Zelle durch eine Flutung des Gasraums mit Natronlauge die Korrosion im Kathodenraum verhindert werden soll. Die Flutung des Gasraums mit Natronlauge schützt demnach den Kathodenraum vor Korrosion, bietet aber unzureichenden Schutz vor Schädigungen der Elektrode und der Membran beim Außer- und Inbetriebnahme bzw. während des Stillstands.

[0023] US 4578159A1 beschreibt für ein Elektrolyseverfahren unter Verwendung einer "Zero Spalt" Anordnung, dass durch Spülen des Kathodenraums mit 35%iger Natronlauge vor der Inbetriebnahme der Zelle, oder durch Inbetriebnahme der Zelle mit niedriger Stromdichte und gradueller Erhöhung der Stromdichte Schäden an Membran und Elektrode vermieden werden. Dieses Vorgehen verringert die Gefahr einer Schädigung von Membran und Gasdiffusionselektrode während der Inbetriebnahme, bietet aber keinen Schutz vor Schädigung während der Außerbetriebnahme und des Stillstands.

[0024] Aus der Schrift US4364806A1 ist bekannt, dass durch Austausch des Sauerstoffs durch Stickstoff nach Herunterregeln des Elektrolysestroms die Korrosion im Kathodenraum vermindert werden soll. Nach WO2008009661A2 soll die Zugabe eines kleinen Anteils Wasserstoff zum Stickstoff eine Verbesserung des Schutz vor korrosiver Schädigung ergeben. Die genannten Methoden sind jedoch aufwändig insbesondere unter sicherheitstechnischen Aspekten und erfordert die Installation zusätzlicher Einrichtungen für die Stickstoff- und Wasserstoff-Zufuhr. Bei Wiederinbetriebnahme sind die Poren der Gasdiffusionselektrode teilweise mit Stickstoff und/oder Wasserstoff gefüllt, welcher die Zufuhr von Sauerstoff an die reaktiven Zentren behindert. Auch bietet das Verfahren keinen Schutz vor einer Schädigung der Ionenaustauschermembran und stellt hohe sicherheitstechnische Anforderungen zur Vermeidung explosionsfähiger Gasgemische.

[0025] Im Final Technical Report "Advanced Chlor-Alkali Technology" von Jerzy Chlistunoff (Los Alamos National Laboratory, DOE Award 03EE-2F/Edl90403, 2004) werden Bedingungen für das temporäre Ab- und Anschalten von Zero Spalt Zellen aufgeführt. Beim Abschalten wird nach Unterbrechung des Elektrolysestroms die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und durch Stickstoff

ersetzt. Die Befeuchtung des Gasstroms wird erhöht um die verbliebene Natronlauge auszuwaschen. Auf der Anodenseite wird die Sole durch heißes Wasser (90°C) ersetzt. Der Vorgang wird wiederholt, bis eine stabile Spannung (Open Circuit Voltage) erreicht ist. Die Zellen wird dann abgekühlt, danach werden die Zufuhr von feuchtem Stickstoff und die Umpumpung des Wassers auf der Anodenseite eingestellt.

[0026] Zum erneuten Inbetriebnehmen wird zuerst die Anodenseite mit Sole befüllt, auf der Kathodenseite werden Wasser und Stickstoff eingetragen. Die Zelle wird dann auf 80°C erwärmt. Dann wird die Gaszufuhr auf Sauerstoff umgestellt und eine Polarisationsspannung mit niedrigem Stromfluss angelegt. Anschließend wird die Stromdichte gesteigert und der Druck in der Kathode erhöht, die Temperatur steigt auf 90°C. Sole- und Wasserzufuhr werden in der Folge so angepasst, dass die gewünschten Konzentrationen auf der Anoden- und Kathodenseite erreicht wurden.

Dieses Vorgehen ist für den Betrieb einer technischen Zelle nur extrem aufwändig durchführbar und führt zu einem Anfall an zu entsorgenden verdünnten Elektrolythaltigen Lösungen.

Inbetriebnahme

[0027] Zur Inbetriebnahme gemäß der EP 2639337 A2 wird vor Anlegen der Elektrolysespannung zwischen Anode und Kathode der Volumenstrom und/oder die Zusammensetzung des dem Spalt zugeführten Katholyts so eingestellt wird, dass die den Kathodenspalt verlassende wässrige Lösung von Alkalihydroxid einen Gehalt an Chlorid-Ionen von höchstens 1000 ppm aufweist und nach Einleitung des Anolyts und eines sauerstoffhaltigen Gases in den Kathodenraum die Elektrolysespannung angelegt wird.

[0028] Gemäß dem Stand der Technik, der EP 2639337 A2, wird vor Inbetriebnahme einer Zelle mit finite Gap Anordnung des Katholyt-Kreislaufs befeuchteter Sauerstoff zugegeben und in der Kathodenhalbzelle ein Überdruck entsprechend der Konfiguration in der Zelle eingestellt, in der Regel in Höhe von 10 - 100 mbar gegenüber dem Druck in der Anode.

[0029] Bei der Durchführung der Inbetriebnahme und Außerbetriebnahme entsprechend den Vorschriften der EP 2639337 A2 wurde jedoch festgestellt, dass sich bei mehrmaligem Durchführen dieser Vorgänge die Performance der Elektrolyse entgegen der Erwartung verschlechtert.

[0030] Es bleibt festzustellen, dass die bisher im Stand der Technik beschriebenen Techniken zur Inbetriebnahme und Außerbetriebnahme einer Gasdiffusionselektrode unvorteilhaft sind und nur unzureichenden Schutz vor Schädigungen bieten.

[0031] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, geeignete verbesserte Betriebsparameter für die Inbetriebnahme und Außerbetriebnahme, insbesondere für die Außerbetriebnahme und zwischenzeitlichen

Stillstände einer Elektrolysezelle für die Chloralkalielektrolyse unter Verwendung einer Gasdiffusionselektrode mit Mini-Spalt Anordnung und Silberkatalysator als elektrokatalytischer Substanz zu finden, welche einfach durchzuführen sind und bei deren Einhaltung Schäden an Membran, Elektrode und/oder sonstigen Komponenten der Elektrolysezelle vermieden werden.

[0032] Mini-Spalt Anordnung im Sinne der Erfindung meint jede Anordnung einer Elektrolysezelle, die einen vom Katholyt durchströmten Elektrolytspalt zwischen Sauerstoffverzehrelektrode und Membran aufweist, wobei der Spalt eine Spaltbreite von mindestens 0,01 mm aufweist und insbesondere eine Spaltbreite von höchstens 3 mm aufweist. In der bevorzugt eingesetzten Elektrolysezelle nach dem Prinzip der Fallfilmzelle strömt Katholyt in einer vertikal angeordneten Elektrolysezelle der Schwerkraft folgend von oben nach unten. Andere Anordnungen mit alternativer Flussrichtung oder horizontal angeordneter Elektrolysezelle sollen von der Erfindung auch umfasst sein.

Mit der Bereitstellung des erfindungsgemäßen Elektrolyseverfahrens werden die vorgenannten Probleme und Nachteile der bislang bekannten Verfahren überwunden.

[0033] Überraschend wurde gefunden, dass sich Elektrolyseure enthaltend eine Gasdiffusionselektrode mit Silberkatalysator durch die verbesserte Abfolge dieser Schritte ohne Schädigung wiederholt in Betrieb und außer Betrieb nehmen lassen und auch im Stillstand keinen Schaden nehmen. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Elektrolyse wässriger Natriumchlorid- und Kaliumchlorid-Lösungen.

[0034] Die oben beschriebene technische Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass bei der Außerbetriebnahme der Elektrolysezelle eine spezifische Abfolge von Spannungserniedrigung und Austausch der Elektrolyte eingehalten wird.

[0035] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Chlor-Alkali Elektrolyse mit einer Elektrolysezelle in einer Spalt Anordnung, insbesondere mit einem Abstand von 0,01 mm bis 3 mm zwischen Ionenaustauschermembran und Gasdiffusionselektrode, wobei die Zelle mindestens einen Anodenraum mit Anode und einen Alkalichlorid enthaltenden Anolyt, eine Ionenaustauschermembran, einen Kathodenraum mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode, die einen Silber enthaltenden Katalysator und ein insbesondere 0,01 mm bis 3 mm starkes flächiges, von Katholyt durchströmtes poröses Element zwischen Gasdiffusionselektrode und Membran aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass am Ende des Elektrolyseprozesses, insbesondere zur Außerbetriebnahme, mindestens die nachstehenden Schritte in dieser Abfolge durchgeführt werden:

a) Erniedrigung der Elektrolysespannung und Entfernung von Chlor aus dem Anolyten, so dass weniger als 10 mg/L aktives Chlor im Anolyten vorhanden ist durch Aufrechterhaltung einer Elektrolysespannung je Element von 0,1 bis 1,4 V und einer Strom-

dichte die größer als null ist,

b) Einstellung des pH-Wertes des Anolyten auf einen Wert im Bereich von pH 2 bis pH 12,

c) Verweilen unter diesen Bedingungen solange Elektrolyt im Katholytspalt vorhanden ist (oder dieser vom Elektrolyt durchströmt wird),

und im Falle der Entleerung der Elektrolysezelle (z. B. bei Wartungs- und Reparaturarbeiten an der Elektrolysezelle bei denen die Elektrolysezelle geöffnet werden muss):

d) Abkühlung des Anolyten auf eine Temperatur unterhalb von 70°C unter Beibehaltung der Elektrolysespannung im Bereich von 0,1 bis 1,4 V,

e) Ausschalten der Elektrolysespannung bei einer Temperatur < 55°C,

f) Entleerung des Kathodenspaltes,

g) Entleeren des Anodenraums,

h) Bevorzugt ein erneutes Befüllen des Anodenraums mit einer der nachstehenden Flüssigkeiten: verdünnte Alkalichlorid-Lösung mit maximal 4 mol/l oder deionisiertes Wasser, und anschließendes Entleeren des Anodenraums,

i) Befüllen des Kathodenraums mit einer der nachstehenden Flüssigkeiten: verdünnte Alkalihydroxid-Lösung mit maximal 10 mol/l oder deionisiertes Wasser, mit anschließendem Entleeren des Kathodenraums.

[0036] Eine aus der konventionellen Membranelektrolyse bekannte Maßnahme ist die Beibehaltung einer Polarisationsspannung, das heißt, dass beim Beenden der Elektrolyse die Spannung nicht auf null heruntergeregt, sondern eine Restspannung aufrecht erhalten wird, so dass ein Reststrom in üblicher Elektrolyserichtung fließt, so dass eine konstante geringe Stromdichte resultiert und in geringem Umfang hierdurch eine Elektrolyse erfolgt. Soll die Elektrolyse außer Betrieb genommen werden, ist eine Abkühlung der Elektrolyte notwendig, wodurch sich die Potentiale verändern. Daher ist diese Maßnahme alleine nicht ausreichend, um beim Einsatz von Gasdiffusionselektroden eine Schädigung der Elektrode bei der In- bzw. Außerbetriebnahme zu verhindern.

[0037] Es wurde ferner beobachtet, dass es bei Abstellen des Elektrolysestroms wieder zur Oxidation des Silberkatalysators kommen kann. Die Oxidation wird durch den Sauerstoff und die Feuchte in der Halbzelle offenbar begünstigt. Insbesondere direkt nach dem Abstellen der Elektrolyse liegt auf der Anodenseite neben der Natriumchlorid-haltigen Sole noch Chlor, Hypochlorit

und Chlorat vor. Auf der Kathodenseite Natronlauge, ein Elektrokatalysator wie z.B. Silber und Sauerstoff. Durch Abstellen des Elektrolysestromes wird das System sich selbst überlassen und es treten elektrochemische Reaktionen auf, die vom Potenzial, den Konzentrationen, den Temperaturen und Drücken abhängen. Durch die Oxidation des kathodischen Katalysators, z.B. Silber zu Silberoxid, kann es zu Umlagerungen im Katalysatorgefüge kommen, welche sich negativ auf die Aktivität des Katalysators und damit der Leistungsfähigkeit der Gasdiffusionselektrode auswirken.

[0038] Bevorzugt ist das Alkalichlorid im neuen Verfahren Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, besonders bevorzugt Natriumchlorid.

[0039] Bei dem Alkalihydroxid handelt es sich bevorzugt um Natriumhydroxid oder um Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt um Natriumhydroxid.

[0040] In einem bevorzugten neuen Verfahren wird die Gasdiffusionselektrode im Betrieb auf ihrer vom Katholyt abgewendeten Seite mit Sauerstoffgas beaufschlagt. Der Sauerstoffgasstrom zur Gasdiffusionselektrode wird beim Abschalten der Elektrolyse entsprechend dem neuen Verfahren bevorzugt aufrechterhalten.

[0041] Die Reinheit des Sauerstoffs entspricht den in der Elektrolyse mit Gasdiffusionselektrode üblichen Konzentrationen und Reinheitsanforderungen, bevorzugt wird Sauerstoff mit einem Gehalt von über 98,5 Vol.-% eingesetzt.

[0042] Die Temperatur des zugeführten Katholyts wird im Betrieb so geregelt, dass sich im Austrag aus dem Kathodenraum eine Temperatur von 70 - 95 °C, bevorzugt 75 - 90 °C einstellt. Bevorzugt wird im Betrieb und bei Außerbetriebnahme eine Temperaturdifferenz zwischen Anolytablauf und Katholytzulauf von weniger als 20°C eingestellt. Eine solch geringe Temperaturdifferenz vermeidet Beschädigungen der Ionenaustauschermembran.

[0043] Zur Entfernung von Chlor aus dem Anolyten in Schritt a) wird in einer bevorzugten Ausführung dem Anodenraum eine Sole zugeführt, dessen Gehalt an NaCl 180 g/L (3,07 mol/L) bis 330 g/L (5,64 mol/L) beträgt. Hierdurch wird der Anodenraum von vorhandenem Chlor-Gas befreit und der Gehalt an gelöstem / dispergiertem Chlor erniedrigt.

[0044] Die Ermittlung der in dieser Anmeldung offenbarten Konzentrationen erfolgt insbesondere durch Titration oder eine andere, dem Fachmann grundsätzlich bekannte Analysenmethode.

[0045] Zur Reduktion der Elektrolysespannung auf einen Bereich zwischen 0,1 und 1,4 V in Schritt a), wird bevorzugt eine Stromdichte von größer null bis zu 20 A/m², bevorzugt von 0,1 A/m² bis zu 20 A/m² aufrechterhalten. Unter diesen Bedingungen wird die Elektrolyse betrieben, bis der Anolyt Cl₂-frei ist, d.h. dass der Gehalt an Chlor mit Oxidationsstufe null und > 0 kleiner als 10 mg/L beträgt. Die Messung der Chlor-Freiheit im Anolyten erfolgt insbesondere mittels Redoxtitration wie Jodometrie oder durch Überprüfung des Anolyten mittels Jod-

Stärke Papier.

[0046] Die Aufrechterhaltung des Sole pH-Wertes im Bereich von 2 bis 12, bevorzugt pH 6 bis 9, während des Schrittes a) ist erforderlich um eine etwaige Chlorentwicklung bei niedrigerem pH zu vermeiden.

[0047] Die Temperatur des Anolyten beträgt bei den Schritten a) und b) bevorzugt mindestens 65°C, besonders bevorzugt mindestens 70°C.

[0048] Besonders bevorzugt wird während der Außerbetriebnahme auf die Aufrechterhaltung eines Differenzdruckes von mind. 5 mbar zwischen Kathoden- und Anodenraum geachtet.

[0049] Zur Vorbereitung der Entleerung der Elektrolysezelle erfolgt die Abkühlung des Anolyten in Schritt d) auf eine Temperatur unterhalb von 70°C unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer Elektrolysespannung von 0,1 bis 1,4 V. Dies ist ein weiterer Unterschied zum Stand der Technik - hier erfolgt die Abkühlung ohne Beibehaltung der Elektrolysespannung.

[0050] Die Abstimmung der Elektrolysespannung in Schritt e) erfolgt bei einer Temperatur der Elektrolyte von <55°C, bevorzugt bei einer Temperatur von <50°C

[0051] Anschließend erfolgt die Entleerung des Kathodenspaltes (Mini-Spalt) in Schritt f) (z. B. durch Ausschalten der Pumpe für den Katholytzulauf). Auch hier liegt ein Unterschied zum Stand der Technik vor, da hier der Mini-Spalt erst nach Entleerung des Anodenraumes geleert wird.

[0052] Die Entleerung des Anodenraumes in Schritt g) erfolgt durch Ablassen des Anolyten und insbesondere anschließende Spülung h) des Anodenraumes mit Alkalichlorid-Lösung mit maximal 4 mol/l oder mit VE-Wasser (vollentsalztes Wasser).

[0053] In Schritt i) erfolgt zuletzt die Spülung des Kathodenspaltes (Mini-Spalt) mit verdünnter Natronlauge oder VE-Wasser zur Entfernung von Chloridresten und Entleerung des kathodischen Mini-Spalts. Im Unterschied zum Stand der Technik wird hier nach Entleerung des Anodenraumes nochmals der Kathodenspalt gespült um Chlorid zu entfernen. Das vermeidet beispielsweise die Korrosion an Nickel-Verbindungsflanschen der Zelle durch zu hohe Chlorid-Werte in der im Kathodenraum verbleibenden Lauge.

[0054] Bedarfsweise kann dann insbesondere bevorzugt noch die Restentleerung des Anodenraums erfolgen.

[0055] Der Unterschied zum aus dem Stand der Technik bekannten Vorgehen, insbesondere zur EP263337A2, liegt darin, dass bei der Absenkung der Elektrolysespannung nicht die Stromdichte konstant gehalten wird sondern die Elektrolysespannung zwischen 0,1 und 1,4 V eingestellt wird, in einem sogenannten potentiostatischen Betrieb, unabhängig davon, welche Stromdichte sich einstellt. Wesentlich dabei ist, dass ein Strom von Anode zur Kathode fließt, d.h. die Stromrichtung in der ursprünglicher Elektrolysestromrichtung bleibt und dass der Strom in jedem Fall größer als Null ist. Weiterhin wird nach Abstellen der Elektrolysespan-

nung sofort der Kathodenspalt entleert und nicht erst der Anodenraum entleert, wie in der EP263337A beschrieben. Die Entleerung des Anodenraumes insbesondere bei technischen Elektrolyseelementen dauert je nach Zellkonstruktion bei technischer Baugröße bis zu 150 min. Ebenso wird im Stand der Technik der pH Wert der Sole nicht betrachtet, erfindungsgemäß beträgt dieser optimaler Weise von 2 bis 12.

[0056] Durch den erfindungsgemäßen Prozess wird die Gasdiffusionselektrode effizient geschützt. Durch den potentiostatischen Betrieb kann die Zelle auch unter 70°C abgekühlt werden, ohne dass Chlor auf der Anodenseite entwickelt wird. Dies ist aus sicherheitstechnischen Aspekten wichtig, wenn die Elektrolyseelemente später zu Wartungsarbeiten oder Reparatur geöffnet werden sollen.

Im Folgenden werden bevorzugte Details zur Außerbetriebnahme der Membranelektrolyse mit Gasdiffusionselektrode beschrieben

[0057] In einem ersten Schritt wird die Elektrolyse- spannung heruntergeregelt. Hierbei wird die Spannung auf einen Wert von 0,1 bis 1,4 V heruntergeregelt. Bei einer Temperatur des Anolyten von > 65°C und einer Konzentration von größer 200 g/L (3,41 mol/L) NaCl sowie einer Alkalihydroxid-Konzentration im Katholyten von < 28 Gew. % (9,1 mol/L) bei einer Katholyttemperatur von > 65°C wird der Chlorgehalt im Anodenraum auf < 10 mg/l, bevorzugt kleiner als 1 mg/l, erniedrigt. Hierbei beträgt der pH Wert des Anolyten im Auslauf aus der Elektrolysezelle 2 bis 12 bevorzugt 6 bis 9.

[0058] Unter Chlorgehalt wird hierbei der Gesamtgehalt an gelöstem Chlor in der Oxidationsstufe 0 und höher verstanden. Die Entfernung des verbliebenen Chlors aus dem Anodenraum erfolgt bevorzugt in der Weise, dass chlorfreier Anolyt zugeführt wird bei gleichzeitigem Abführen von chlorhaltigem Anolyt, oder durch Umpumpen des Anolyt im Anodenkreislaufes bei gleichzeitiger Abtrennung und Abführung von Chlorgas.

[0059] Gemäß dem Stand der Technik, der EP263337A2, wird beim Cl₂-frei Spülen, die Spannung so eingestellt, dass sich eine Stromdichte von 0,01 bis 20 A/m² bevorzugt 10 bis 18 A/m² einstellt. Unter diesen Bedingungen wird die Elektrolyse nicht unterhalb einer Temperatur von 70°C betrieben, da sonst die Chlor-Entwicklung wieder startet. Die Abkühlung der Elektrolyse kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt werden, wenn unterhalb einer Temperatur von 70°C die Elektrolysespannung nicht mehr als 1,4 V beträgt, wobei der pH-Wert der Sole zwischen 2 und 12 beträgt. In diesem Zustand kann die Elektrolyse über viele Stunden verweilen, ohne dass die Gasdiffusionselektrode geschädigt wird. Gegenüber dem Stand der Technik bleibt die Elektrolysespannung anliegend.

[0060] Soll die Elektrolysezelle wieder in Betrieb genommen werden, so kann jederzeit die Last wieder erhöht werden.

[0061] Soll die Elektrolysezelle entleert werden, so werden folgende weitere Schritte besonders bevorzugt durchgeführt:

- 5 - Ausschalten der Spannungsversorgung
- Zuerst Entleerung des Kathodenraumes innerhalb von 0,01 bis 2 min
- Nach Entleerung des Kathodenraumes erfolgt die Entleerung des Anodenraumes innerhalb von 0,01 bis 200 min, ggf. kann die Entleerung von Kathodenraum und Anodenraum nach Abschalten der Spannungsversorgung parallel erfolgen
- 10 - Nach Entleerung des Anodenraumes ggf. Spülung des Anodenraumes
- 15 - Die Spülung erfolgt mit stark verdünnter Sole mit einem Alkalichlorid-Gehalt von 0,01 bis 4 mol/l, mit Wasser oder, bevorzugt mit deionisiertem Wasser. Die Spülung erfolgt bevorzugt durch einmaliges Befüllen des Anodenraumes oder auch nur der teilweisen Füllung des Anodenraumes und unmittelbarem Ablassen der Spülflüssigkeit. Die Spülung kann auch in zwei oder mehr Stufen erfolgen, zum Beispiel so, dass zuerst der Anodenraum mit einer verdünnten Sole mit einem Alkalichlorid Gehalt von 1,5 - 2 mol/l gefüllt und abgelassen wird und dann weiter mit stark verdünnter Sole mit einem NaCl-Gehalt von 0,01 mol/l oder mit deionisiertem Wasser gefüllt und abgelassen wird. Die Spüllösung kann direkt nach dem vollständigen Füllen des Anodenraumes wieder abgelassen werden oder bis zu 200min im Anodenraum verweilen und dann abgelassen werden. Nach dem Ablassen verbleibt eine geringe Restmenge an Spüllösung im Anodenraum. Der Anodenraum bleibt hiernach verrohrt oder abgesperrt ohne unmittelbaren Kontakt zur umgebenden Atmosphäre. Die Sole entspricht den für Membranelektrolysen üblichen Reinheitsanforderungen der Chlor-Alkali-Elektrolyse.
- 20 - Spülung des Kathodenraumes erfolgt mit einer Alkalilauge mit einer Konzentration von max. 12 mol/L, bevorzugt 0,01 bis 4 mol/L, die dem Kathodenraum für 0,01 min bis 60 min zugeführt und anschließend wieder abgelassen wird. Für die Spülung des Kathodenraumes wird bevorzugt Alkalihydroxid-Lösung aus regulärer Produktion eingesetzt. Lauge aus Abfahrvorgängen ist vor allem wegen der Kontamination mit Chlorid-Ionen für die Spülung weniger geeignet. Es kann ebenfalls mit deionisiertem Wasser gespült werden. Nach dem Spülvorgang erfolgt die Entleeren des Kathodenraumes.
- 25 - Die Sauerstoffzufuhr kann insbesondere mit Abschalten der Spannung abgestellt werden. Bevorzugt wird die Sauerstoffzufuhr nach dem Entleeren und Spülen des Kathodenraumes abgestellt.
- 30 - Verringerung des Differenzdruckes zwischen Kathodenkammer und Anodenkammer
- 35 - Erniedrigung des Druckes bei dem das Elektrolyseelement betrieben wird auf Umgebungsdruck
- 40
- 45
- 50
- 55

- Verschluss des Elektrolyseelements zur Vermeidung des Luftzutrittes.

[0062] Nach Entleeren / Spülen von Anoden- und Kathodenraum kann die Elektrolysezelle mit der feuchten Membran über einen längeren Zeitraum im eingebauten Zustand für eine kurzfristige Inbetriebnahme bereitgehalten werden, ohne dass die Leistungsfähigkeit der Elektrolysezelle beeinträchtigt wird. Bei Stillständen über mehrere Wochen ist es angebracht, zur Stabilisierung in regelmäßigen Abständen den Anodenraum mit verdünnter wässriger Alkalichlorid-Lösung und den Kathodenraum mit verdünnter wässriger Alkalihydroxid-Lösung zu spülen beziehungsweise zu benetzen. Bevorzugt wird im Abstand von 1 - 12 Wochen, besonders bevorzugt im Abstand von 4 - 8 Wochen gespült. Die Konzentration der zum Spülen bzw. Benetzung eingesetzten verdünnten Alkalichlorid-Lösung beträgt 1 - 4,8 mol/L. Die Spülung kann direkt nach dem vollständigen Füllen des Anodenraumes wieder abgelassen werden oder bis zu 200min im Anodenraum verweilen und dann abgelassen werden. Die Konzentration der zum Spülen bzw. Benetzung eingesetzten Alkalihydroxid-Lösung beträgt 0,1 bis 10 mol/l, bevorzugt zwischen 1 und 4 mol/l. Die Temperatur der Sole bzw. der Alkalihydroxid-Lösung kann zwischen 10 und 80°C betragen, bevorzugt jedoch 15 bis 40°C. Die Spülung des Mini-Spalt Kathodenschalen kann dabei für die Dauer von 0,01 bis 10 min erfolgen.

[0063] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Inbetriebnahme, insbesondere zur Wiederinbetriebnahme im Anschluss an das neue Verfahren zur Außerbetriebnahme.

[0064] Es ist ein Verfahren zur Chlor-Alkali Elektrolyse mit einer Membran-Elektrolysezelle in einer Mini-Spalt Anordnung zwischen Ionenaustauschermembran und Gasdiffusionselektrode, insbesondere mit einem Abstand von 0,01 mm bis 3 mm zwischen Ionenaustauschermembran und Gasdiffusionselektrode, wobei die Zelle mindestens einen Anodenraum mit Anode zur Aufnahme eines Alkalichlorid enthaltenden Anolyten, eine Ionenaustauschermembran, einen Kathodenraum mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode, die einen Silber enthaltenden Katalysator aufweist, und ein insbesondere 0,01 mm bis 3 mm dickes flächiges, poröses Element im Spalt zwischen SVE und Membran aufweist, das beim Betrieb von Katholyt durchströmt wird, dadurch gekennzeichnet, dass zur Inbetriebnahme des Elektrolyseprozesses mindestens die nachstehenden Schritte in dieser Abfolge durchgeführt werden:

j) Befüllen und Durchströmen des Anodenraums mit Anolyt mit einer Temperatur von mindestens 50°C,

k) Vorwärmen von Katholyt auf eine Temperatur von mindestens 50°C,

l) Befüllen und Durchströmen des Kathodenraums und des porösen Elementes mit vorgewärmtem Ka-

tholyt einer Konzentration von 7,5 bis 10,5 mol /L

m) Einstellen der Elektrolysespannung auf einen Wert im Bereich von 0,1 bis 1,4V,

n) Einstellen und Halten der Temperatur des die Zelle verlassenden Katholyten und Anolyten unabhängig von einander auf eine Temperatur im Bereich von 70 bis 100°C,

o) Einstellen der Konzentration des Katholyten im Zulauf zu der Zelle, sodass sich im Auslauf eine Alkalihydroxid-Konzentration im Bereich von 7,5 bis 12 mol/L ergibt,

p) Einstellen der Konzentration des Anolyten im Zulauf zu der Zelle, sodass sich im Auslauf eine Alkalichlorid-Konzentration im Bereich von 2,9 bis 4,3 mol/L ergibt,

q) Einstellen der Produktionsstromdichte auf einen Wert von mindestens 2 kA/m² bevorzugt mindestens 4 kA/m².

[0065] Die Wiederinbetriebnahme der Elektrolyse erfolgt insbesondere wie folgt:

Anolyt wird gemäß Schritt j) in den Anodenraum der Zelle gefüllt und insbesondere in einem Kreislauf mit Wärmetauscher auf mind. 50°C aufgeheizt

Katholyt wird für Schritt k) außerhalb der Zelle, z.B. in einem Kreislauf mit Lagerbehälter und Wärmetauscher, auf eine Temperatur von mind. 50°C aufgeheizt.

[0066] Wenn die Anodenkammer gefüllt ist und der Anolyt eine Temperatur von mind. 50°C hat wird der Kathodenspalt (Mini-Spalt) gemäß Schritt l) gefüllt, in dem die vorgewärmte Alkalilauge mit einer Temperatur von mind. 50°C in den Spalt gefüllt wird. Dieses Vorgehen ist unterschiedlich zum Stand der Technik, dabei wird erst der Kathodenraum gefüllt und dann der Anodenraum - das erfindungsgemäße Vorgehen vermeidet zu hohe Chlorid-Werte in der Lauge und damit etwaige Korrosionsprobleme.

[0067] Sobald der Kathodenspalt mit Alkalilauge gefüllt ist, wird bevorzugt in Schritt m) insbesondere innerhalb von 0,01 bis 10 min eine Elektrolysespannung von mind. 0,4 V angelegt, so dass sich eine Stromdichte von mindestens 0,2 A/m² einstellt.

[0068] Anolyt und Katholyt werden anschließend gemäß Schritt n) auf eine Temperatur von mind. 70°C aufgeheizt und bevorzugt wird dann die Stromdichte erhöht.

[0069] Die Erhöhung der Stromdichte auf Produktionsstromdichte in Schritt q) erfolgt besonders bevorzugt mit einer Steigung von 0,018 kA/(m²*min) bis 0,4 kA/(m²*min) bis die Stromdichte am Elektrolyseelement

mindestens 2 kA/m² beträgt.

[0070] Die Ermittlung der Konzentrationen soweit nicht anders angegeben erfolgt durch Titration oder eine andere, dem Fachmann grundsätzlich bekannte Methoden.

[0071] Die nach dem vorstehenden neuen Verfahren außer Betrieb genommene Elektrolysezelle wird nach dem zuvor beschriebenen neuen Verfahren wieder in Betrieb genommen. Bei Einhaltung der beschriebenen Verfahrensschritte kann die Elektrolysezelle eine Vielzahl von An- und Abfahrzyklen durchlaufen, ohne dass die Zelle in ihrer Leistung beeinträchtigt wird.

Beispiele

[0072] Die in den Beispielen eingesetzte Gasdiffusionselektrode wurde gemäß der EP1728896B1 wie folgt hergestellt: Eine Pulvermischung bestehend aus 7 Gew.-% PTFE-Pulver, 88 Gew.-% Silber-I-Oxid und 5 Gew.-% Silberpulver wurde auf ein Netz aus Nickeldrähten aufgebracht und zu einer Sauerstoffverzehrelektrode verpresst.

[0073] Die Elektrode wurde in eine Elektrolyseeinheit mit einer Fläche von 100cm² mit einer Ionenaustauschermembran von DuPONT Typ N982 (Hersteller Chemours) und einem Abstand zwischen Gasdiffusionselektrode und Ionenaustauschermembran von 3 mm eingebaut.

[0074] Die Elektrolyseeinheit weist im Zusammenbau auf einen Anodenraum mit Anolytz- und -ablauf, mit einer Anode bestehend aus einem Titan Streckmetall, welches mit einem handelsüblichen DSA Coating für die Chlor-Herstellung der Fa. Denora, bestehend aus einem Mischoxid aus Ruthenium-/Iridiumoxid beschichtet war und einen Kathodenraum mit der Gasdiffusionselektrode als Kathode und mit einem Gasraum für den Sauerstoff und Sauerstoffzu- und -ableitungen, einen Flüssigkeitsablauf und eine Ionenaustauschermembran, die zwischen Anoden- und Kathodenraum angeordnet sind. Im Anodenraum herrschte ein geringerer Druck als im Kathodenraum, so dass die Ionenaustauschermembran durch einen höheren Druck in der Kathodenkammer mit einem Druck von ca. 30 mbar auf die Anodenstruktur gedrückt wurde.

[0075] Die Elektrolysezelle wurde betrieben mit einer Solekonzentration von ca. 210 g/L (3,58 mol/L) NaCl und einer Natronlaugekonzentration von ca. 31 Gew.-% (10,4 mol/L) bei Elektrolyttemperaturen von ca. 85°C. Die Zellspannung wurde auf 32 Gew.-% (10,79 mol/L) Natronlauge und 90°C nach üblichen Methoden standardisiert korrigiert.

[0076] Die Elektrolyte wurden jeweils von unten in die Zelle eingeführt und oben der Zelle wieder entnommen.

[0077] Dem Gasraum der Kathode wurde Sauerstoff zugeführt. Hierbei wurde ein Sauerstoff mit einer Qualität von mehr als 99,5Vol.-% Sauerstoff eingesetzt. Der Sauerstoff wurde, bevor er in den Gasraum der Kathodenhalbschale eingeleitet wurde, bei Raumtemperatur mit Wasser befeuchtet. Die Sauerstoffmenge wurde dabei so eingeregelt, dass immer der 1,5fache stöchiometri-

sche Überschuss zur benötigten Sauerstoffmenge aufgrund der eingestellten Stromstärke zugeführt wurde. Der Sauerstoff wird dabei von oben in den Gasraum zugeführt und unten abgeführt.

[0078] Die Elektrolyseeinheit wies einen Spalt zwischen Sauerstoffverzehrelektrode und Ionenaustauschermembran von ca. 3 mm auf. Dieser Spalt wurde mit einem porösen PTFE Gewebe als Percolator und Abstandshalter gefüllt.

[0079] Die Produktionsstromdichte betrug 6 kA/m².

Beispiel 1 - Inbetriebnahme

[0080] Vor Inbetriebnahme des Katholytkreislaufes wurde bei Raumtemperatur mit Wasser gesättigter Sauerstoff dem Kathodenraum zugeführt, so dass der Druck im Kathodengasraum 59 mbar betrug. Der hydrostatische Druck der Natronlauge an der tiefsten Stelle in der Zelle betrug 32 mbar.

[0081] Hiernach wurde ein externer Katholytkreislauf mit einer ca. 31 Gew.-%igen (10,4 mol/L), Natronlauge in Betrieb genommen und die Natronlauge aufgeheizt, jedoch die Natronlauge dabei noch nicht durch die Zelle geleitet.

[0082] Im nächsten Schritt wurde erfindungsgemäß der Anolytkreislauf in Betrieb genommen und der Anodenraum mit einem Anolyten mit einer Konzentration von ca. 210 g NaCl/l (3,58 mol/L) befüllt. Während der Anodenkreislauf aufrecht erhalten wurde und der Anolyt durch die Zelle geleitet wurde, wurde der Anolyt durch einen im Anodenkreislauf befindlichen Wärmetauscher auf 50°C aufgeheizt.

[0083] Nachdem die Natronlauge eine Temperatur von 50°C erreicht hatte, wurde die 50°C heiße Natronlauge in die Zelle geleitet und nach Füllung des Kathodenspaltes innerhalb von 30 Sekunden eine Elektrolysespannung von 1,08 V angelegt. Dabei stellte sich eine Stromdichte von 10 mA/cm² ein.

[0084] Der pH Wert des ablaufenden Anolyten betrug dabei 8.

[0085] Die Elektrolyte wurden innerhalb von 1 Stunde von 50°C auf 70°C hochgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur des ablaufenden Anolyten und Katholyten von 70°C wurde die Elektrolysespannung erhöht, wobei die Elektrolysespannung so erhöht wurde, dass die Stromdichte alle 2 min um 50 mA/cm² bis auf eine Stromdichte von 600 mA/cm² erhöht wurde.

[0086] Die Konzentrationen wurden nach Inbetriebnahme so eingeregelt, dass die Konzentration der ablaufenden Sole ca. 210 g/l (3,59 mol/L) betrug und die der Natronlauge ca. 31,5 Gew.-% (10,6 mol/L) betrug.

[0087] Die Zelle wurde unter diesen Bedingungen für mind. 24 Stunden betrieben.

Beispiel 2 - Außerbetriebnahme - erfindungsgemäß

[0088] Die Elektrolyseeinheit wurde bei einer Stromdichte von 600 mA/cm² betrieben.

[0089] Zur Außerbetriebnahme wurde die Stromdichte auf $1,5 \text{ mA/cm}^2$ reduziert. Hierzu wurde der Hauptgleichrichter ausgeschaltet und der Polarisationsgleichrichter eingeschaltet. Der Polarisationsgleichrichter übernimmt dann die Aufrechterhaltung von einer Stromdichte von $1,5 \text{ mA/cm}^2$. Der Betrieb bei der geringen Stromdichte wurde für 1,5 Stunden aufrecht erhalten. Hiernach ist der Anolyt Chlor-frei. Dieser Prozess wird in technischen Elektrolyseuren aus Sicherheitsgründen durchgeführt. Einer der Gründe hierfür ist, dass Chlor oder Chlorverbindungen wird z.B. Hypochlorit nicht über die Ionenaustauschermembran aus dem Anolyten in den Katholyten diffundieren und dort zu Korrosion von Zellkomponenten oder der Gasdiffusionselektrode führen. In technischen Elektrolyseuren dauert erfahrungsgemäß die Phase des Chlor-frei Spülens ca. 1,5 h.

[0090] Elektrolytkreisläufe blieben mit gleichem Volumenströmen wie im Elektrolysebetrieb bei 600 mA/cm^2 in Betrieb. Ebenfalls wurde die O₂-Versorgung aufrecht erhalten.

[0091] Während der Phase des Chlor-frei Spülens wird die Temperatur des Anolyten und des Katholyten von 85°C auf 70°C gesenkt. Die Zellspannung betrug in dieser Phase ca. $1,16 \text{ V}$ und der pH Wert des ablaufenden Anolyten aus der Zelle betrug pH 8,2.

[0092] Nach 1,5 h wird die Temperatur von Anolyt und Katholyt auf 50°C gesenkt, wobei der Polarisationsgleichrichter potentiostatisch betrieben wird. Hierbei bleibt die Spannung von $1,16 \text{ V}$ aufrecht und der Strom wird entsprechend erniedrigt.

[0093] Nach Abkühlung von Anolyt und Katholyt wird der Polarisationsgleichrichter ausgeschaltet und sofort der Katholyt aus der Kathodenraum abgelassen. Dies erfolgt in einer Zeit von ca. 30 Sekunden. Nach Entleerung des Kathodenraumes wird der Anodenraum innerhalb von 1 Stunde abgelassen.

[0094] Der Anodenraum wird von unten bis zu einer Höhe von max. 50% der Zellhöhe mit entsalztem Wasser gefüllt und sofort wieder abgelassen.

[0095] Der Kathodenspalt wurde durch erneutes Einschalten der Katholytpumpe und Zuführen von Katholyt in den Kathodenraum ebenfalls gespült. Hierzu wurde die Katholytpumpe für ca. 10 Sekunden eingeschaltet. Der Katholytspalt lief darauf innerhalb von 15 s leer.

[0096] Hiernach wurde die Zelle für 10 h stehen gelassen.

[0097] Die Inbetriebnahme erfolgte dann wie in Beispiel 1 beschrieben

Es wurden insgesamt 32 Stillstände (Abschaltprozesse) durchgeführt

Zu Beginn des Versuches betrug die Zellspannung bei einer Stromdichte von 600 mA/cm^2 $2,48 \text{ V}$

Nach 32 Stillständen betrug die Zellspannung bei einer Stromdichte von 600 mA/cm^2 $2,48 \text{ V}$

Die Zellspannung blieb unverändert, eine Schädigung der Gasdiffusionselektrode und weitere Komponenten erfolgte nicht.

Beispiel 3 - Außerbetriebnahme - Vergleichsbeispiel

[0098] Eine Elektrolyseeinheit wurde wie in Beispiel 1 in Betrieb genommen. Die Außerbetriebnahme erfolgt nach dem Stand der Technik wie folgt:

- Reduktion des Elektrolysestromes auf $1,8 \text{ mA/cm}^2$
- Elektrolytkreisläufe blieben in Betrieb mit gleichem Volumenstrom wie im Elektrolysebetrieb, ebenfalls die O₂-Versorgung
- Die Temperatur der Elektrolyte wurde innerhalb von 1,5 Stunden auf 75°C abgesenkt, dabei wird eine Stromdichte von $1,8 \text{ mA/cm}^2$ aufrecht erhalten.
- Die Spannungsversorgung wurde abgeschaltet
- Unmittelbar nach dem Abschalten der Spannungsversorgung wurde zuerst der Anodenraum über eine Zeit von ca. 1 h entleert.
- Nach dem Entleeren des Anodenraumes wurde der Kathodenraum entleert.
- Hiernach wurde der Anodenraum von unten her befüllt mit vollentsalztem Wasser, wobei der Anodenraum lediglich bis zur Hälfte gefüllt wurde und sofort wieder abgelassen wurde.
- Der Kathodenspalt wurde weiter mit Katholyt gespült. Nach Ablassen des Anolyts wurde auch der Katholyt aus dem Kathodenspalt abgelassen.
- Hiernach wurde die Zelle für 10 h stehen gelassen.
- Die Inbetriebnahme erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.
- Es wurden 5 Stillstände nach dem zuvor beschriebenen Vorgehen zum Abschalten durchgeführt
- Zu Beginn des Versuches betrug die Zellspannung bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 $2,11 \text{ V}$
- Nach 5 Stillständen betrug die Zellspannung bei einer Stromdichte von 400 mA/cm^2 $2,14 \text{ V}$

[0099] Die Zellspannung erhöhte sich um 30 mV , es erfolgte eine Schädigung der Gasdiffusionselektrode.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Chlor-Alkali Elektrolyse mit einer Elektrolysezelle in einer Spalt Anordnung, insbesondere mit einem Abstand von $0,01 \text{ mm}$ bis 3 mm zwischen Ionenaustauschermembran und Gasdiffusionselektrode, wobei die Zelle mindestens einen Anodenraum mit Anode und einen Alkalichlorid enthaltenden Anolyt, eine Ionenaustauschermembran, einen Kathodenraum mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode, die einen Silber enthaltenden Katalysator und ein insbesondere $0,01 \text{ mm}$ bis 3 mm starkes flächiges, von Katholyt durchströmtes poröses Element zwischen Gasdiffusionselektrode und Membran aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** am Ende des Elektrolyseprozesses, insbesondere zur Außerbetriebnahme, mindestens die nachstehenden Schritte in dieser Abfolge durchgeführt werden:

- a) Erniedrigung der Elektrolysespannung und Entfernung von Chlor aus dem Anolyten, so dass weniger als 10 mg/L aktives Chlor im Anolyten vorhanden ist durch Aufrechterhaltung einer Elektrolysespannung je Element von 0,1 bis 1,4 V und einer Stromdichte die größer als null ist, 5
- b) und Einstellung des pH-Wertes des Anolyten auf einen Wert im Bereich von pH 2 bis pH 12 während des Schrittes a), 10
- c) Verweilen unter diesen Bedingungen solange Elektrolyt im Katholytspalt vorhanden ist (oder dieser vom Elektrolyt durchströmt wird), 15
- und gegebenenfalls zur Entleerung der Elektrolysezelle die weiteren Schritte:
- d) Abkühlung des Anolyten auf eine Temperatur unterhalb von 70°C unter Beibehaltung der Elektrolysespannung im Bereich von 0,1 bis 1,4 V, 20
- e) Ausschalten der Elektrolysespannung bei einer Temperatur der Elektrolyte von < 55°C,
- f) Entleerung des Kathodenspaltes,
- g) Entleeren des Anodenraums, 25
- h) Bevorzugt ein erneutes Befüllen des Anodenraums mit einer der nachstehenden Flüssigkeiten: verdünnte Alkalichlorid-Lösung mit maximal 4 mol/l oder deionisiertes Wasser, und anschließendes Entleeren des Anodenraums, 30
- i) Befüllen des Kathodenraums mit einer der nachstehenden Flüssigkeiten: verdünnte Alkalihydroxid-Lösung mit maximal 10 mol/l oder deionisiertes Wasser, mit anschließendem Entleeren des Kathodenraums. 35
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Alkalichlorid um Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, bevorzugt um Natriumchlorid handelt. 40
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Alkalihydroxid um Natriumhydroxid oder um Kaliumhydroxid, bevorzugt um Natriumhydroxid handelt. 45
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gasdiffusionselektrode auf ihrer vom Katholyt abgewendeten Seite mit Sauerstoffgas beaufschlagt wird. 50
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sauerstoffgasstrom zur Gasdiffusionselektrode beim Abschalten der Elektrolyse aufrechterhalten wird. 55
6. Verfahren zur Chlor-Alkali Elektrolyse mit einer Membran-Elektrolysezelle in einer Spalt Anordnung

zwischen Ionenaustauschermembran und Gasdiffusionselektrode, insbesondere mit einem Abstand von 0,01 mm bis 3 mm zwischen Ionenaustauschermembran und Gasdiffusionselektrode, wobei die Zelle mindestens einen Anodenraum mit Anode zur Aufnahme eines Alkalichlorid enthaltenden Anolyten, eine Ionenaustauschermembran, einen Kathodenraum mit einer Gasdiffusionselektrode als Kathode, die einen Silber enthaltenden Katalysator aufweist, und ein insbesondere 0,01 mm bis 3 mm dickes flächiges, poröses Element im Spalt zwischen SVE und Membran aufweist, das beim Betrieb von Katholyt durchströmt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Inbetriebnahme des Elektrolyseprozesses mindestens die nachstehenden Schritte in dieser Abfolge, durchgeführt werden:

- j) Befüllen und Durchströmen des Anodenraums mit Anolyt Temperatur von mindestens 50°C,
- k) Vorwärmen von Katholyt auf eine Temperatur von mindestens 50°C,
- l) Befüllen und Durchströmen des Kathodenraums und des porösen Elementes mit vorgewärmtem Katholyt einer Konzentration von 7,5 bis 10,5 mol /L,
- m) Einstellen der Elektrolysespannung auf einen Wert im Bereich von 0,1 bis 1,4V,
- n) Einstellen und Halten der Temperatur des die Zelle verlassenden Katholyten und Anolyten unabhängig von einander auf eine Temperatur im Bereich von 70 bis 100°C,
- o) Einstellen der Konzentration des Katholyten im Zulauf zu der Zelle, sodass sich im Auslauf eine Alkalihydroxid-Konzentration im Bereich von 7,5 bis 12 mol/L ergibt,
- p) Einstellen der Konzentration des Anolyten im Zulauf zu der Zelle, sodass sich im Auslauf eine Alkalichlorid-Konzentration im Bereich von 2,9 bis 4,3 mol/L ergibt.
- q) Einstellen der Produktionsstromdichte auf einen Wert von mindestens 2 kA/m² bevorzugt mindestens 4 kA/m².
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erhöhung der Stromdichte auf Produktionsstromdichte in Schritt q) mit einer Steigung von 0,018 kA/(m²*min) bis 0,4 kA/(m²*min) erfolgt solange bis die Stromdichte am Elektrolyselement mindestens 2 kA/m² beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Inbetriebnahme eine Wiederinbetriebnahme einer nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 außer Betrieb genommenen Elektrolysezelle ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 18 21 3272

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	EP 2 639 338 A2 (BAYER IP GMBH [DE]) 18. September 2013 (2013-09-18) * das ganze Dokument *	1-5	INV. C25B1/46 C25B9/08 C25B15/00
X	EP 2 639 339 A2 (BAYER IP GMBH [DE]) 18. September 2013 (2013-09-18) * das ganze Dokument *	1-5	
X,D	EP 2 639 337 A2 (BAYER IP GMBH [DE]) 18. September 2013 (2013-09-18) * das ganze Dokument *	1-5	
A	JP S55 8413 A (TOA GOSEI CHEM IND) 22. Januar 1980 (1980-01-22) * Zusammenfassung *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 5. Juni 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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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 03.92 (P04C03)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1-5

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 18 21 3272

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-5

Verfahren zur Chlor-Alkali Elektrolyse in einer Zelle mit Anodenraum (Anode, Alkalichlorid-Anolyt), Ionenaustauschermembran, flächigem Katholyt-durchströmtem porösen Element, Kathodenraum (Silber-katalysierte Gasdiffusionselektrode).

Am Ende des Elektrolyseprozesses werden die nachstehenden Schritte in dieser Abfolge durchgeführt:

- a) Erniedrigung der Elektrolysespannung und Entfernung von Chlor aus dem Anolyten, so dass weniger als 10 mg/L aktives Chlor im Anolyten vorhanden ist durch Aufrechterhaltung einer Elektrolysespannung je Element von 0,1 bis 1,4 V und einer Stromdichte die größer als null ist,
- b) Einstellung des pH-Wertes des Anolyten auf einen Wert im Bereich von pH 2 bis 12 während des Schrittes a),
- c) Verweilen unter diesen Bedingungen solange Katholyt im Katholytspalt vorhanden ist.

2. Ansprüche: 6-8

Verfahren zur Chlor-Alkali Elektrolyse in einer Zelle mit Anodenraum (Anode, Alkalichlorid-Anolyt), Ionenaustauschermembran, flächigem Katholyt-durchströmtem porösen Element, Kathodenraum (Silber-katalysierte Gasdiffusionselektrode).

Zur Inbetriebnahme des Elektrolyseprozesses werden die nachstehenden Schritte in dieser Abfolge durchgeführt:

- j) Befüllen und Durchströmen des Anodenraums mit Anolyt Temperatur von mindestens 50°C,
- k) Vorwärmen von Katholyt auf eine Temperatur von mindestens 50°C,
- l) Befüllen und Durchströmen des Kathodenraums und des porösen Elementes mit vorgewärmtem Katholyt einer Konzentration von 7,5 bis 10,5 mol /L,
- m) Einstellen der Elektrolysespannung auf einen Wert im Bereich von 0,1 bis 1,4V,
- n) Einstellen und Halten der Temperatur des die Zelle verlassenden Katholyten und Anolyten unabhängig von einander auf eine Temperatur im Bereich von 70 bis 100°C,
- o) Einstellen der Konzentration des Katholyten im Zulauf zu der Zelle, sodass sich im Auslauf eine Alkalihydroxid-Konzentration im Bereich von 7,5 bis 12 mol/L ergibt,
- p) Einstellen der Konzentration des Anolyten im Zulauf zu der Zelle, sodass sich im Auslauf eine Alkalichlorid-Konzentration im Bereich von 2,9 bis 4,3 mol/L ergibt,
- q) Einstellen der Produktionsstromdichte auf einen Wert von mindestens 2 kA/m².



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 18 21 3272

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

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

EP 18 21 3272

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.

05-06-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2639338 A2	18-09-2013	CN 103305864 A	18-09-2013
		DE 102012204042 A1	19-09-2013
		EP 2639338 A2	18-09-2013
		JP 6315885 B2	25-04-2018
		JP 2013194322 A	30-09-2013
		KR 20130105504 A	25-09-2013
		RU 2013111433 A	20-09-2014
		TW 201402869 A	16-01-2014
		US 2013240371 A1	19-09-2013
EP 2639339 A2	18-09-2013	CN 103305865 A	18-09-2013
		DE 102012204041 A1	19-09-2013
		EP 2639339 A2	18-09-2013
		JP 6549816 B2	24-07-2019
		JP 2013194323 A	30-09-2013
		JP 2018048411 A	29-03-2018
		KR 20130105505 A	25-09-2013
		RU 2013111435 A	20-09-2014
		TW 201406996 A	16-02-2014
		US 2013240372 A1	19-09-2013
EP 2639337 A2	18-09-2013	CN 103305861 A	18-09-2013
		DE 102012204040 A1	19-09-2013
		EP 2639337 A2	18-09-2013
		JP 6315884 B2	25-04-2018
		JP 2013194321 A	30-09-2013
		US 2013240370 A1	19-09-2013
JP S558413 A	22-01-1980	KEINE	

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

- WO 200157290 A1 [0005]
- JP 3553775 B [0006]
- US 6117286 A1 [0006]
- JP 2004300510 A [0022]
- US 4578159 A1 [0023]
- US 4364806 A1 [0024]
- WO 2008009661 A2 [0024]
- EP 2639337 A2 [0027] [0028] [0029]
- EP 263337 A2 [0055] [0059]
- EP 263337 A [0055]
- EP 1728896 B1 [0072]

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 [0003]
- **JERZY CHLISTUNOFF.** Advanced Chlor-Alkali Technology. *Los Alamos National Laboratory*, 2004 [0025]