



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑰

①① Veröffentlichungsnummer: **0 079 060
B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
08.01.86

⑤① Int. Cl. 4: **C 25 B 15/02**

②① Anmeldenummer: **82110202.7**

②② Anmeldetag: **05.11.82**

⑤④ **Sicherheitseinrichtung für Druckelektrolyseapparate.**

③⑩ Priorität: **10.11.81 DE 3144599**

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.83 Patentblatt 83/20

⑦② Erfinder: **Bergner, Dieter, Dr., Im Stückes. 8a,
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**
Erfinder: **Hannesen, Kurt, An der Ziegelei 32,
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**
Erfinder: **Müller, Wolfgang, Drei Linden Strasse 33,
D-6232 Bad Soden Am Taunus (DE)**
Erfinder: **Schulte, Wilfried, Am Forsthaus 2,
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)**
Erfinder: **Steinmetz, Peter, Johann-Strauss-Strasse 38,
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.01.86 Patentblatt 86/2

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 017 573
DE - A - 2 727 709
FR - A - 1 281 168
FR - A - 2 357 661
GB - A - 1 124 941

EP 0 079 060 B1

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

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Sicherheitseinrichtung für Druckelektrolyseapparate zur Herstellung von Chlor, Alkalilauge und Wasserstoff aus wässriger Alkalichloridlösung mit Einrichtungen zum Messen, Einstellen und Regeln des Druckes in den Anoden- und Kathodenkammern, die durch eine Ionenaustauschermembran voneinander getrennt sind.

Verfahren zum Herstellen von Chlor aus wässriger Alkalichloridlösung unter Druck sind bekannt. Dabei werden Drücke bis 50 bar in der Anoden- und Kathodenkammer, die durch eine Membran voneinander getrennt sind, angewendet. Um die Membran nicht zu schädigen, muss die Druckdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenkammer möglichst gering gehalten werden. Hierfür sind Einrichtungen zum Messen, Einstellen und Regeln des Druckes in der Anoden- und Kathodenkammer der für die Druckelektrolyse erforderlichen Druckelektrolyseapparate bekannt. Diese Einrichtungen zum Regeln des Druckes versagen jedoch bei plötzlich eintretenden Störungen im Elektrolysebetrieb wie sie z.B. durch Abreißen einer Anolytrohrleitung eintreten können, weil ein Druckausgleich zwischen den Kammern wegen der der Elektrolysezellen nachgeschalteten Aufbereitungsanlage für die Elektrolyseprodukte bei spontan absinkendem Druck in einer der Kammern nicht möglich ist. Eine ähnliche Situation wie beim Abreißen ist beim Einfahren der Elektrolyseanlage zu beobachten.

Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Die Erfindung löst die Aufgabe durch eine Sicherheitseinrichtung für Druckelektrolyseapparate zur Herstellung von Chlor, Alkalilauge und Wasserstoff aus wässriger Alkalichloridlösung mit einer Differenzdruckregelungseinrichtung zum Messen, Einstellen und Regeln des Druckes in den Anoden- und Kathodenkammern, die durch eine Ionenaustauschermembran voneinander getrennt sind, wobei die Anodenkammern mit Abscheidern zur Trennung von Chlor und Anolyt, die Kathodenkammern mit Abscheidern zur Trennung von Lauge und Wasserstoff verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Anoden- und Kathodenkammer zusätzlich über Entspannungsventile mit Entspannungsgefässen verbunden sind, wobei die Entspannungsventile mit einer Differenzdruckmess- und -regelungseinrichtung versehen sind. Den Entspannungsgefässen kann jeweils eine Kondensationseinrichtung insbesondere eine Waschkolonne zugeordnet sein. Die Differenzdruckmess- und -regelungseinrichtung kann aus einem oder zwei Differenzdruckgebern bestehen. Die Entspannungsventile sind zweckmässig mit dem Kopf der Entspannungsgefässe verbunden. Die Waschkolonnen können direkt auf den Entspannungsgefässen angeordnet sein, wobei Trennwände zwischen den Entspannungsgefässen und den Waschkolonnen nicht erforderlich sind. Dabei ist der Sumpf der Entspannungsgefässe mit dem Kopf der jeweiligen Waschkolonne durch eine Leitung verbunden, in der eine Pumpe angeordnet ist. In diesen Leitungen können jeweils Wärmetauscher angeordnet sein, und den Waschkolonnen können Drosselventile nachgeschaltet werden.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, dass bei plötzlich auftretenden Druckdifferenzen zwischen Anoden- und Kathodenkammern, diese rasch ausgeglichen werden können, ohne dass durch die damit verbundenen Gasstösse, z.B. Wasserverdampfung durch Druckentlastung, von beachtlichem Volumen weder die nachgeschaltete Aufbereitungsanlage noch die Umwelt, in die die Gase abgelassen werden müssten, belastet wird.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Flussbildern näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 eine Druckelektrolyseanlage, symbolisiert durch eine Druckelektrolysezelle mit nachgeschalteter Trennanlage für die Elektrolyseprodukte und Einrichtungen zum Messen, Einstellen und Regeln des Druckes in den Anoden- und Kathodenkammern;

Fig. 2 die Sicherheitseinrichtung mit 2 Differenzdruckgebern;

Fig. 3 die Sicherheitseinrichtung mit einem Differenzdruckgeber.

Die Alkalichloridlösung wird über Leitung 1 und Pumpe 3 der Anodenkammer 5 der Elektrolysezelle 9 zugeführt und Wasser bzw. Natronlauge der Kathodenkammer 6 über Leitung 2 und Pumpe 4. Die Elektrolysezelle 9 enthält die Anode 7 und die Kathode 8, die durch eine Ionenaustauschermembran 10 getrennt sind. Der Anolyt mit dem erzeugten Chlor wird über Leitungen 11 von den einzelnen Anodenkammern 5 einer Elektrolysezelle 9 der Sammelleitung 19 zugeführt und gelangt in den Abscheider 13, wo sich Anolyt und Chlor voneinander trennen. Entsprechend wird der Wasserstoff und die Natronlauge aus den Kathodenkammern 6 über Leitungen 12 in die Sammelleitung 20 und den Abscheider 14 eingebracht, in dem sich der Wasserstoff und die Lauge voneinander trennen. Die Gase aus den Abscheidern 13 und 14 gelangen über die Leitungen 15 und 16, die beiden Druckhalteventile 17 und 18 sowie über die Leitungen 22 und 23 in nachgeschaltete Anlagen zur Aufbereitung (nicht dargestellt). Die beiden Druckhalteventile 17 und 18 sind mit einer Differenzdruckregelungseinrichtung 21 über Leitungen 24 und 25 verbunden und zwar so, dass unabhängig von den Absolutdrücken dafür gesorgt ist, dass die Drücke in den Abscheidern 13 und 14 annähernd gleich gross sind. Aus den Abscheidern 13 und 14 werden die Flüssigkeiten mit Hilfe der Standregler 26 und 27 abgeleitet und zwar ein Teil der Lauge über Leitung 28, Leitung 32 und Pumpe 4 zurück in die Kathodenkammer 6 und der andere Teil über das Regelventil 30 und Leitung 33 in die Natronlaugeaufbereitung (nicht dargestellt). Die Sole aus dem Abscheider 13 gelangt über Leitung 29 und Regelventil 21, das von dem Standregler 27 gesteuert wird, und Leitung 34 in die Entchlörungsanlage und Soleaufbereitung oder Salzlösestation (nicht dargestellt).

Durch die Bezugszeichen 35 und 36 sind Rohrleitungen angedeutet, mit denen die Sicherheitseinrichtung an die Sammelleitungen 19 und 20 angeschlossen werden kann. Je nach den örtlichen Verhältnissen, Grösse der Anlage, und Einteilung des Zellenblocks, kann die Sicherheitseinrichtung an die Sammelleitungen 19 und 20 oder an die Abscheider 13 und 14, und zwar an die gestrichelt gezeichneten

Abgänge 37 und 38 angeschlossen werden, wobei der Anschluss an die Abscheider 13 und 14 den Vorteil hätte, dass vornehmlich Gase und Dämpfe bei erforderlicher Druckentlastung abgeführt würden. Bedingung ist generell, dass der Anschluss der Sicherheitseinrichtung möglichst dicht bei den Zellenabgängen angeordnet ist und überall für den Störfall ausreichend grosse Strömungsquerschnitte zur Ableitung der grossen Gasmengen zur Verfügung stehen.

Die Sicherheitseinrichtung nach Fig. 2 weist als Differenzdruck-mess- und -regeleinrichtung zwei Differenzdruckgeber 39 und 40 mit zwei Entspannungsventilen 41 und 42, zwei Entspannungsgefässen 43 und 44, zwei Waschkolonnen 45 und 46, zwei Umwälzpumpen 47 und 48, zwei Kühler 49 und 50 und zwei Regelventile 51 und 52 auf, die z.B. weitgehend, vom Vordruck unabhängig, auf eingestellte max. Durchgangsmenge gesteuert werden können oder deren Durchgang sich mit steigendem Vordruck vergrössert. Je nach den vorliegenden örtlichen Verhältnissen wird man verschiedene Ausführungsarten wählen.

Von den Sammelleitungen 19 und 20, die die Ausgangsprodukte der Elektrolysezellen 9, die Chlor und Wasserstoff enthalten, aufnehmen, zweigen die Rohrleitungen 35 und 36 ab. Diese münden über regelbare Entspannungsventile 41 und 42 in die Entspannungsgefässe 43 und 44, denen jeweils druckfest ausgeführte Waschkolonnen 45 und 46 zugeordnet sind. Dabei sind Trennwände zwischen den Entspannungsgefässen 43 und 44 und den Waschkolonnen 45 und 46 nicht erforderlich. Die in den Waschkolonnen aufsteigenden Gase werden durch Flüssigkeit, z.B. Alkalichloridlösung, Alkalilauge oder Wasser gekühlt. Mitgerissene Sole und Lauge wird ausgewaschen, Chlor absorbiert und Wasserdampf niedergeschlagen. Hierdurch werden die Gesamtvolumina der Gasströme stark vermindert. Die Entspannungsgefässe 43 und 44 sind gleichzeitig als Sammelbehälter für die umlaufenden Flüssigkeiten ausgebildet. Mit Hilfe der Pumpen 47 und 48 werden die Waschflüssigkeiten über die Leitungen 53 und 54, in denen Wärmetauscher 49 und 50 angeordnet sein können, aus den Entspannungsgefässen 43 und 44 abgesaugt und den Köpfen 55, 56 der Waschkolonnen 45 und 46 zugeführt. Bei plötzlichem Öffnen eines der Entspannungsventile 41 oder 42 kann, wie es zur schnellen Verminderung des Differenzdruckes erforderlich ist, eine grössere Gasmenge in das System Entspannungsgefäss 43, 44, Waschkolonne 45, 46 entweichen. Dort wird aber die Gasmenge, wie erwähnt, spontan vermindert. Das Gesamtsystem 43, 44, 45, 46 ist ausserdem im Volumen so ausgelegt, dass es unter Drucksteigerung eine ausreichende Gasmenge abpuffern kann. Der Überdruck wird über die Leitungen 57 und 58 sowie den Regelventilen 51 und 52 abgebaut, in dem die Regelventile 51 und 52 eine bis aus ein Maximum begrenzte Menge der Gase in die nachgeschalteten Anlagen, z.B. für das Chlor in eine Chlorvernichtung, über Leitungen 66, 67 durchblasen (nicht dargestellt). Auf diese Weise wird eine Überlastung der nachgeschalteten Aufbereitungsanlagen vermieden. Anstelle der Regelventile können je nach den örtlich gegebenen Ver-

hältnissen bzw. Auslegung der Anlagen auch einfache Drosselorgane eingesetzt werden.

Das Öffnen und Schliessen der Entspannungsventile 41 und 42 wird getrennt voneinander mit Hilfe der Differenzdruck-mess- und -regeleinrichtung 39, 40 bzw. 59 (Fig. 3) vorgenommen. Und zwar öffnet das Entspannungsventil 41, wenn in der Leitung 35 gegenüber Leitung 36 ein festgelegter Differenzdruck überschritten wird. Das Entspannungsventil 42 bleibt dabei geschlossen. Umgekehrt ist es, wenn der Druck in der Leitung 36 höher ist als in der Leitung 35, und dieser Differenzdruck einen festgelegten Wert überschreitet. Wenn die Druckdifferenz sich verringert, schliesst das jeweils geöffnete Entspannungsventil wieder und bei normalem Betriebszustand der Elektrolyseanlage sind die Entspannungsventile 41 und 42 geschlossen. Es sei hier nochmals auf die verschiedene Funktionsweise der Druckhalteventile 17 und 18 (Fig. 1) und der Entspannungsventile 41 und 42 der Sicherheitseinrichtung (Fig. 2 und 3) hingewiesen. Die Ventile 17 und 18 sind beim Betrieb der Elektrolyseanlagen in ständigem Spiel, d.h. jedes für sich lässt soviel Gase und Dämpfe durch, dass der Druck in der Elektrolyseanlage und zwar in den Anoden- wie den Kathodenkammern 5, 6 auf einem konstanten und eingestellten, auf beiden Seiten gleichen Wert, gehalten wird. Die Entspannungsventile 41 und 42 der Sicherheitseinrichtung sind beim Betrieb der Elektrolyseanlage dagegen normalerweise geschlossen und sprechen nur bei einem überhöhten Differenzdruck zwischen der Anoden- und Kathodenkammer 5 und 6 der Elektrolysezelle 9 an. Dieser überhöhte Differenzdruck kann in einem Störfall, z.B. beim Abriss einer Leitung oder auch beim An- oder Abfahren der Elektrolyseanlage auftreten.

In diesen Fällen sind die Druckhalteventile 17 und 18 nicht in der Lage die plötzliche auftretenden Druckdifferenzen auszugleichen, da sie für die normal auftretenden Durchflussmengen bemessen sein müssen und die anfallenden grossen Mengen an Gasen und Dämpfen daher nicht verarbeitet werden können. Ausserdem ist das Vorhandensein einer unabhängig arbeitenden Sicherheitseinrichtung grosser Abblaseleistung zum Schutz der wertvollen Anlagen vorteilhaft, denn mit dem Versagen eines Reglers muss bekanntlich stets gerechnet werden.

Die Entspannungsgefässe 43 und 44 können räumlich getrennt von den Waschkolonnen 45 und 46 aufgestellt sein. Die Kühler 49 und 50 können entfallen, wenn die Entspannungsgefässe 43 und 44 als Doppelmantelgefässe ausgebildet sind oder in diese Kühltürmen eingebaut werden. Wenn grosse Waschflüssigkeitsmengen vorgehalten werden müssen, kann unter Umständen auf eine Kühlung verzichtet werden. Die Regelventile 51 und 52 sollten so eingestellt werden, dass eine Überlastung der nachgeschalteten Produktionsanlagen vermieden wird.

Während für die Sicherheitseinrichtung gemäss Fig. 2 zwei Differenzdruckgeber 39, 40 vorgesehen sind, weist die Sicherheitseinrichtung gemäss Fig. 3 lediglich einen Differenzdruckgeber 59 auf. Die Differenzdruckgeber sind jeweils über Leitung 60, 61, 62, 63, 64, 65 mit Leitungen 35, 36 der Sicherheitseinrichtung verbunden.

Patentansprüche

1. Sicherheitseinrichtung für Druckelektrolyseapparate zur Herstellung von Chlor, Alkalilauge und Wasserstoff, aus wässriger Alkalichloridlösung mit einer Differenzdruckeinrichtung (21) zum Messen, Einstellen und Regeln des Druckes in den Anoden- (5) und Kathodenkammern (6), die durch eine Ionenaustauschermembran (10) voneinander getrennt sind, wobei die Anodenkammern mit Abscheidern (13) zur Trennung von Chlor und Anolyt, die Kathodenkammern mit Abscheidern (14) zur Trennung von Lauge und Wasserstoff verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Anoden- und Kathodenkammern zusätzlich über Entspannungsventile (41, 42) mit Entspannungsgefäßen (43, 44) verbunden sind, wobei die Entspannungsventile (41, 42) mit einer Differenzdruckmess- und -regelrichtung (39, 40, 59) versehen sind.

2. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass den Entspannungsgefäßen (43, 44) jeweils eine Kondensationseinrichtung (45, 46) zugeordnet ist.

3. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenzdruckmess- und -regelrichtung aus zwei Differenzdruckgebern (39, 40) besteht.

4. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Entspannungsventile (41, 42) mit dem Kopf der Entspannungsgefäße (43, 44) verbunden sind.

5. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschkolonnen (45, 46) auf den Entspannungsgefäßen (43, 44) angeordnet sind und der Sumpf der Entspannungsgefäße (43, 44) mit dem Kopf (55, 66) der jeweiligen Waschkolonne (45, 46) durch eine Leitung (53, 54) mit Pumpe (47, 48) verbunden ist.

6. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Leitungen (53, 54) jeweils ein Wärmehaustauscher (49, 50) angeordnet ist.

7. Sicherheitseinrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass den Waschkolonnen (45, 46) Regelventile (51, 52) nachgeschaltet sind.

Claims

1. Safety installation for pressure-electrolysis apparatuses for the production of chlorine, alkali metal hydroxide solution and hydrogen, from an aqueous alkali metal chloride solution, this installation comprising devices (21) for measuring, adjusting and regulating the pressure in the anode chambers (5) and in the cathode chambers (6), these chambers being separated from one another by an ion-exchange membrane (10), the anode chambers being connected to separators (13) for separating chlorine and anolyte and the cathode chambers being connected with separators (14) for separating alkali metal hydroxide solution and hydrogen, characterised in that the anode chambers and cathode chambers additionally are connected to depressurisation vessel (43, 44) via depressurising valves (41, 42), the latter being pro-

vided with a differential-pressure instrumentation and control system (39, 40, 59).

2. Safety installation according to Claim 1, characterised in that a condensation unit (45, 46) is assigned to each of the depressurisation vessels (43, 44).

3. Safety installation according to Claim 1 or 2, characterised in that the differential-pressure instrumentation and control system comprises two differential-pressure transmitters (39, 40).

4. Safety installation according to Claim 1 or 2, characterised in that the depressurising valves (41, 42) are connected to the heads of the depressurisation vessels (43, 44).

5. Safety installation according to Claim 2, characterised in that the washing columns (45, 46) are located on the depressurisation vessels (43, 44), and the sump of each depressurisation vessel (43, 44) being connected to the top (55, 56) of the respective washing column (45, 46), by means of a line (53, 54) with a pump (47, 48).

6. Safety installation according to Claim 5, characterised in that a heat exchanger (49, 50) is located in each of the lines (53, 54).

7. Safety installation according to Claim 2, characterised in that control valves (51, 52) are connected downstream of the washing columns (45, 46).

Revendications

1. Dispositif de sécurité pour appareils d'électrolyse sous pression servant à la production de chlore, lessive alcaline et hydrogène à partir d'une solution aqueuse de chlorure alcalin, possédant un dispositif de réglage de la pression différentielle (21) pour mesurer, ajuster et régler la pression dans les chambres d'anode (5) et de cathode (6), séparées l'une de l'autre par une membrane échangeuse d'ions (10), les chambres d'anode étant reliées à des séparateurs (13) pour séparer le chlore et l'anolyte, les chambres de cathode étant reliées à des séparateurs (14) pour séparer la lessive et l'hydrogène, caractérisé en ce que les chambres d'anode et de cathode sont reliées en plus à travers des vannes de détente (41, 42) à des récipients de détente (43, 44), les vannes de détente (41, 42) étant pourvues d'un dispositif (39, 40, 59) de mesure et de réglage de la pression différentielle.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un dispositif de condensation (45, 46) est coordonné à chacun des récipients de détente (43, 44).

3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le dispositif de mesure et de réglage de la pression différentielle est constitué de deux capteurs de pression différentielle (39, 40).

4. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les vannes de détente (41, 42) sont reliées à la tête des récipients de détente (43, 44).

5. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que les colonnes de lavage (45, 46) sont disposées sur les récipients de détente (43, 44) et le fond

des récipients de détente (43, 44) est relié à la tête (55, 56) de la colonne de lavage (45, 46) correspondante par une conduite (53, 54) contenant une pompe (47, 48).

6. Dispositif selon la revendication 5, caractérisé

en ce que les conduites (53, 54) contiennent chacune un échangeur de chaleur (49, 50).

7. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que des soupapes de réglage (51, 52) sont montées à la suite des colonnes de lavage (45, 46).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

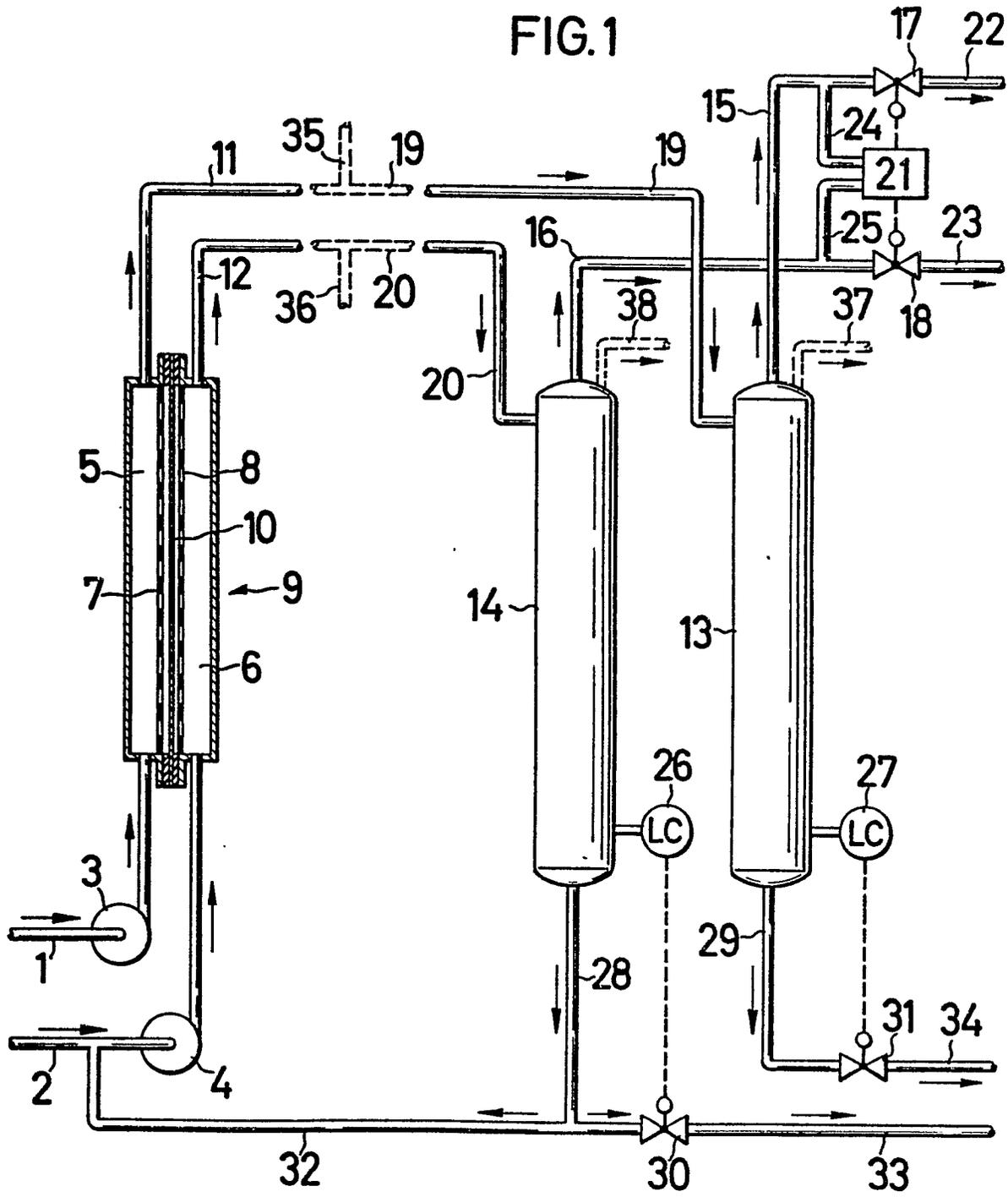
55

60

65

5

FIG.1



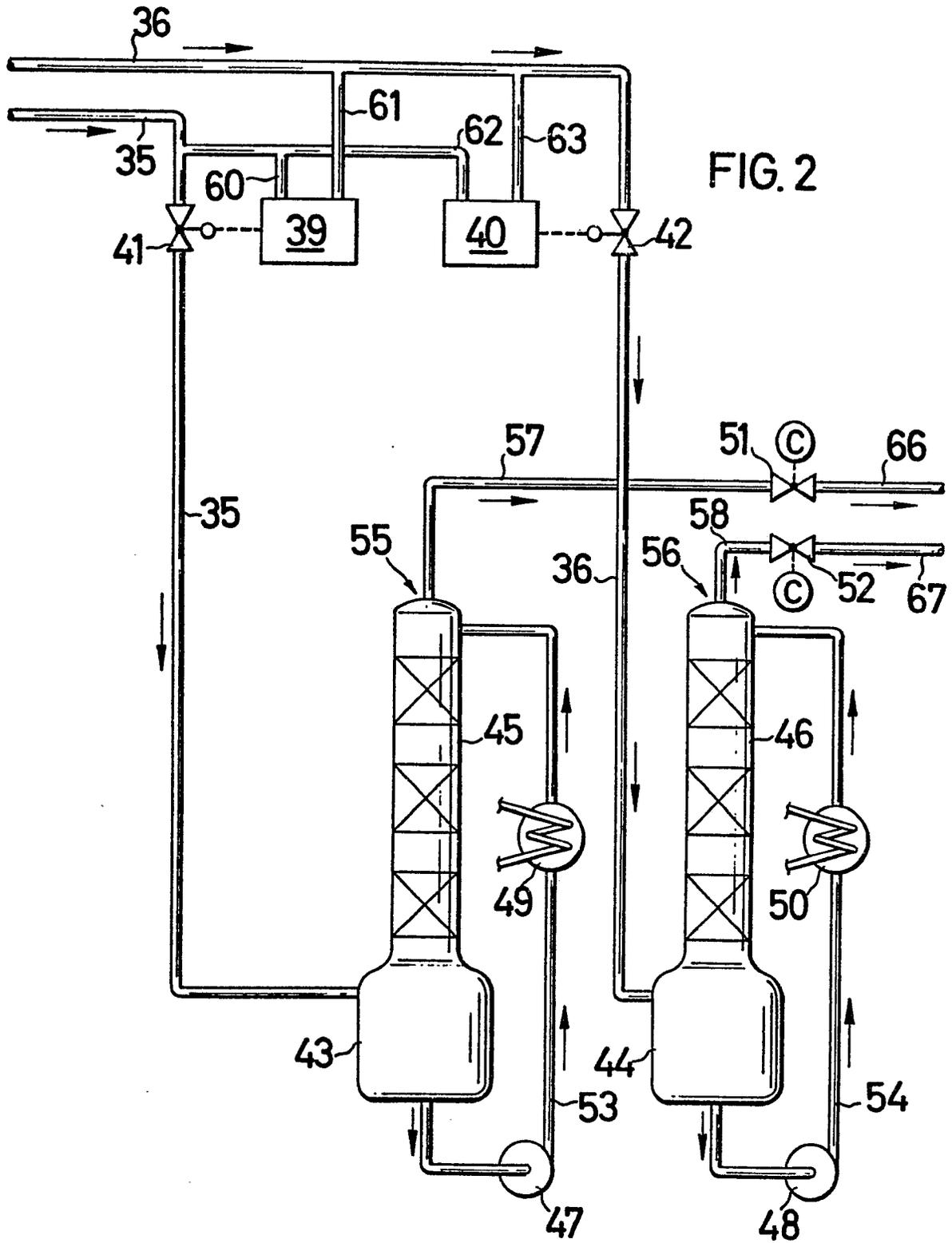


FIG. 2

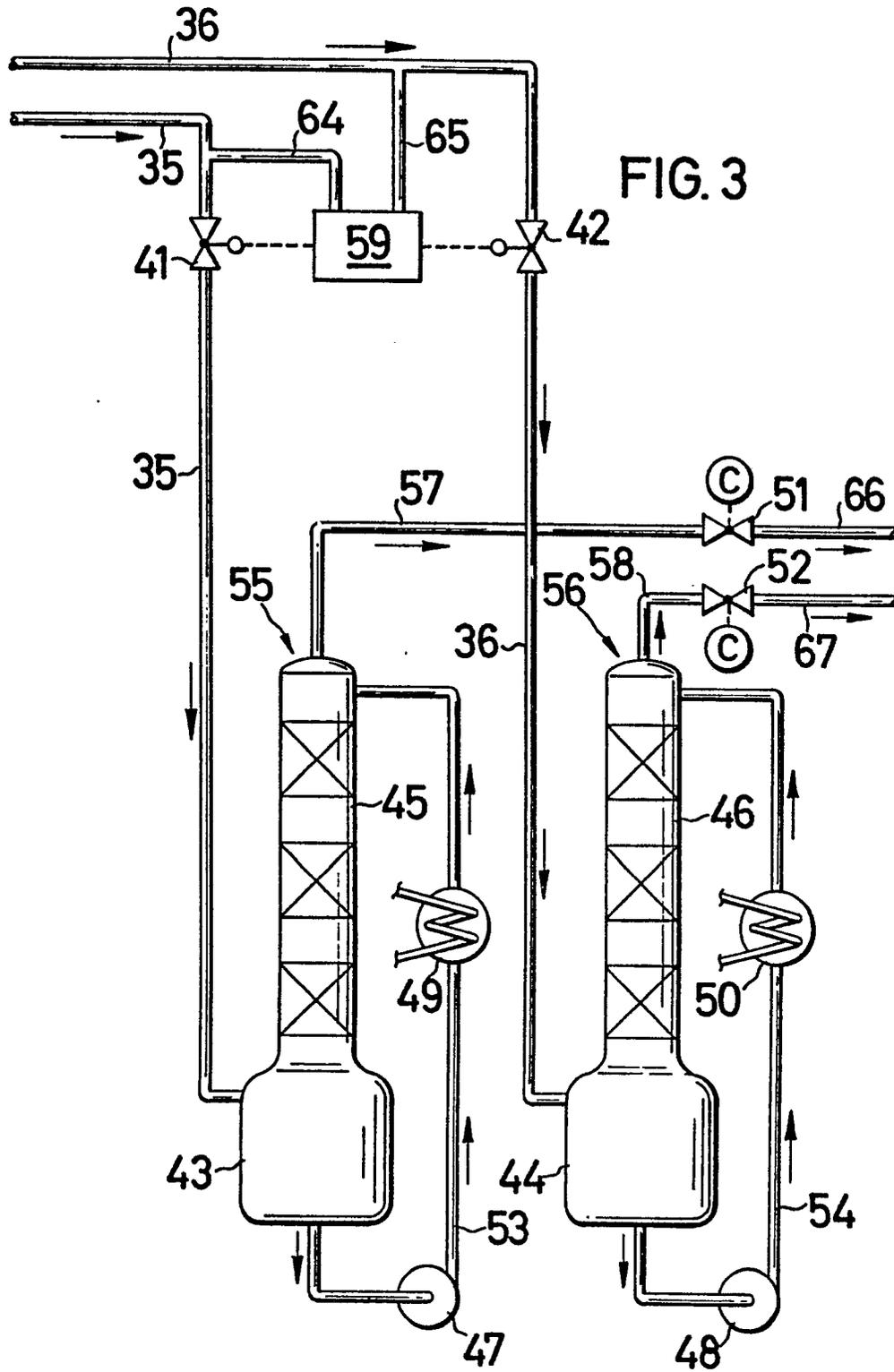


FIG. 3