



(10) **DE 10 2010 017 491 A1** 2011.12.22

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2010 017 491.2**
(22) Anmeldetag: **21.06.2010**
(43) Offenlegungstag: **22.12.2011**

(51) Int Cl.: **C01B 7/03 (2006.01)**
B01D 61/44 (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01)
C25B 1/46 (2006.01)

(71) Anmelder:
**WME Gesellschaft für windkraftbetriebene
Meerwasserentsalzung mbH, 18556, Dranske, DE**

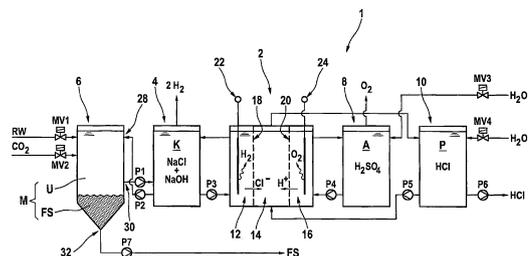
(72) Erfinder:
Huß, Rainer, Prof. Dr., 87474, Buchenberg, DE

(74) Vertreter:
**Kuhnen & Wacker Patent- und
Rechtsanwaltsbüro, 85354, Freising, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff oder einer wässrigen Lösung derselben unter Verwendung eines salzhaltigen Rohwassers, damit hergestelltes Produkt, Verwendung des Produkts und Elektrodialyse-System**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff HCl oder einer wässrigen Lösung derselben unter Verwendung eines salzhaltigen Rohwassers RW, mit den Schritten: a) Bereitstellen eines ersten Elektrolyten E1, wobei der erste Elektrolyt E1 Chloridionen Cl^- enthält; b) Durchführen einer Elektrodialyse, wobei der erste Elektrolyt E1 einer kathodischen Reduktion unterzogen wird, woraus ein Katholyt K resultiert, wobei im ersten Elektrolyten E1 die Konzentration an Chloridionen Cl^- sinkt, wobei im ersten Elektrolyten E1 die Konzentration an Hydroxidionen OH^- steigt, und wobei ein Produkt P in Gestalt von Chlorwasserstoff HCl oder einer wässrigen Lösung derselben erzeugt wird; c) Verarbeiten wenigstens einer Teilmenge des Katholyten K, woraus der erste Elektrolyt E1 resultiert, wobei ein salzhaltiges Rohwasser RW verwendet wird, wobei im Katholyten K die Konzentration an Chloridionen Cl^- steigt, und wobei im Katholyten K die Konzentration an Hydroxidionen OH^- sinkt; und d) wenigstens teilweise Wiederverwenden des nach Schritt c) verarbeiteten Katholyten K als der erste Elektrolyt E1 in Schritt b).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff (HCl) oder einer wässrigen Lösung derselben, nämlich Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure, unter Verwendung eines salzhaltigen Rohwassers nach Anspruch 1, ein damit hergestelltes Produkt nach Anspruch 15, eine Verwendung des Produkts nach Anspruch 17 und ein Elektrodialyse-System nach Anspruch 18.

[0002] Salzsäure wird in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. Dabei bereitet deren Anlieferung an den Verbrauchsort mitunter erhebliche Probleme.

[0003] Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Verbrauchsort in schwer erreichbaren Einsatzgebieten liegt. So kann Salzsäure beispielsweise in Meerwasserentsalzungsanlagen als Antiscaling- und Reinigungsmittel in großem Maßstab eingesetzt werden.

[0004] Zudem wird Salzsäure bei Erdölbohrungen zum Öffnen von Gesteinsporen und Erzeugen von Kohlenstoffdioxid im Carbonatgestein eingesetzt, um die Fördereffizienz zu steigern.

[0005] Darüber hinaus wird Salzsäure auch in abgelegenen Betrieben als Reinigungs-, Desinfektions- oder Beizmittel eingesetzt.

[0006] Insbesondere für den Fall, dass der Verbrauchsort in einem nur schwer erreichbaren Gebiet, wie entlegene Landesteile oder Inseln, liegt, wird konzentrierte Salzsäure zu den vorstehend genannten Zwecken verwendet. Die Verwendung konzentrierter Säure hat zum Einen den Vorteil, dass die zu transportierende Masse klein gehalten werden kann.

[0007] Zum Anderen besteht jedoch die permanente Gefahr, dass die entsprechenden Transportbehälter undicht werden. Zudem wird beim Transport von konzentrierter, rauchender Salzsäure immer auch flüchtiges HCl-Gas in die Umgebung emittiert. Hierdurch kann es in der Umgebung der Transportgefäße zu Korrosion kommen.

[0008] Alternativ wird vielfach auch die Verwendung von technischer Schwefelsäure bevorzugt. Diese ist wesentlich höher konzentriert und weist eine etwa dreimal so hohe Äquivalentkonzentration in val/L auf.

[0009] So wird trotz der oftmals besseren Eignung von Salzsäure für einen vorgegebenen Prozess die nichtrauchende, die Umgebung nicht beeinträchtigende und weniger korrodierende Schwefelsäure bevorzugt eingesetzt. Allerdings bildet Schwefelsäure schwerlösliche Salze mit den Erdalkalimetallionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} . Dies kann möglicherweise zu unerwünschten Ausfällungen führen.

[0010] Aus technologischen Gründen sowie aufgrund der vorstehend dargestellten Sicherheitsaspekte wäre daher der Einsatz verdünnter Salzsäure auch in schwer erreichbaren Einsatzgebieten, wie beispielsweise Meerwasser-Entsalzungsanlagen oder Erdölbohrinseln, erstrebenswert.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Chlorwasserstoff oder eine wässrige Lösung derselben direkt am Einsatzort derselben unter Verwendung eines salzhaltigen Rohwassers zu erzeugen.

[0012] Diese Aufgabe wird durch das Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff oder einer wässrigen Lösung derselben mit den Merkmalen des Anspruches 1, das damit hergestellte Produkt mit den Merkmalen des Anspruchs 15, die Verwendung des Produkts mit den Merkmalen des Anspruchs 17 und das Elektrodialyse-System mit den Merkmalen des Anspruchs 18 gelöst.

[0013] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff oder einer wässrigen Lösung derselben, nämlich Salzsäure, unter Verwendung eines salzhaltigen Rohwassers vorgeschlagen, wobei das Verfahren die Schritte aufweist:

- a) Bereitstellen eines ersten Elektrolyten, wobei der erste Elektrolyt Chloridionen enthält;
- b) Durchführen einer Elektrodialyse, wobei der erste Elektrolyt einer kathodischen Reduktion unterzogen wird, woraus ein Katholyt resultiert, wobei im ersten Elektrolyten die Konzentration an Chloridionen sinkt, wobei im ersten Elektrolyten die Konzentration an Hydroxidionen steigt, und wobei ein Produkt in Gestalt von Chlorwasserstoff oder einer wässrigen Lösung derselben erzeugt wird;
- c) Verarbeiten bzw. Aufbereiten wenigstens einer Teilmenge des Katholyten, woraus der erste Elektrolyt resultiert, wobei ein salzhaltiges Rohwasser verwendet wird, wobei im Katholyten die Konzentration an Chloridionen steigt, und wobei im Katholyten die Konzentration an Hydroxidionen sinkt; und
- d) wenigstens teilweises Wiederverwenden des nach Schritt (c) verarbeiteten Katholyten als der erste Elektrolyt in Schritt (b).

[0014] Hierbei ist erstmalig vorgesehen, ein Elektrodialyse-Verfahren durchzuführen, bei dem ein Produkt in Gestalt von Chlorwasserstoff oder einer wässrigen Lösung derselben, nämlich Salzsäure, erzeugt wird. Dabei wird wenigstens eine Teilmenge des bei der Elektrodialyse entstehenden Katholyten unter Verwendung eines salzhaltigen Rohwassers

verarbeitet. Der derart verarbeitete bzw. aufbereitete Katholyt wird dann als der erste Elektrolyt in Schritt (b) wenigstens teilweise wiederverwendet.

[0015] Hierdurch wird eine aufwendige Entsorgung des bei der Elektrodialyse entstehenden Katholyten vorteilhaft vermieden.

[0016] Zudem ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, aufgrund der Wiederverwendung des verarbeiteten Katholyten wenigstens teilweise auf die Verwendung zusätzlicher Chemikalien, insbesondere konzentrierter Säuren, wie beispielsweise konzentrierter Salzsäure, zu verzichten.

[0017] Damit werden nicht nur die Rohstoffkosten für die Elektrodialyse reduziert, sondern es kann auch auf den Einsatz zusätzlicher Chemikalien verzichtet werden. So ist es nämlich erfindungsgemäß möglich, Chlorwasserstoff oder Salzsäure unmittelbar am Einsatzort aus häufig vorhandenen, ungefährlichen natürlichen Salzwässern zu erzeugen.

[0018] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird es somit möglich, Chlorwasserstoff oder eine wässrige Lösung derselben an schwer zugänglichen Einsatzorten oder an Einsatzorten bereitzustellen, die nur unter erheblichem logistischem Aufwand mit Chemikalien beliefert werden könnten.

[0019] Erfindungsgemäß wird unter einem Elektrolyten ein ionenleitendes Fluid, insbesondere eine wässrige Salzlösung, verstanden. Unter einem Katholyt wird ein Elektrolyt verstanden, auf den mittels der kathodischen Reduktion elektrochemisch eingewirkt wurde. Unter einem Anolyt wird ein Elektrolyt verstanden, auf den mittels der anodischen Oxidation elektrochemisch eingewirkt wurde.

[0020] Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Erzeugungsverfahrens sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche 2 bis 14.

[0021] So kann das salzhaltige Rohwasser ein natürliches oder künstlich hergestelltes Salzwasser, vorzugsweise ein Meerwasser, ein Brackwasser, ein Grundwasser, ein Quellwasser, eine natürliche oder künstlich hergestellte Sole, oder Mischungen oder Konzentrate derselben, sein.

[0022] Damit können für das erfindungsgemäße Verfahren als Rohwasser praktisch alle natürlich vorhandenen oder künstlich hergestellten, salzhaltigen Wässer eingesetzt werden. So setzt das erfindungsgemäße Verfahren einen im Wesentlichen ubiquitär vorhandenen Rohstoff ein, woraus sich ein breiter geografischer Einsatzbereich ergibt. Derartige salzhaltige Gewässer stehen praktisch überall und kostengünstig zur Verfügung.

[0023] Zudem kann das salzhaltige Rohwasser einen Salzgehalt, insbesondere einen Gehalt von Alkalimetallchloriden, bis zur Sättigung, vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 25 Gew.-%, noch bevorzugter 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2,8 bis 4,6 Gew.-%, aufweisen.

[0024] Hierdurch wird es vorteilhaft möglich, hochsalzhaltige Wässer, wie beispielsweise hochsalzhaltige Industrieabwässer, Meerwasserkonzentrate, oder beispielsweise natürliche Meerwässer mit hohen Salzkonzentrationen, wie beispielsweise das Wasser des Toten Meeres, im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzen. Andererseits lässt sich auch gewöhnliches Meerwasser problemlos als Rohwasser mit dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzen.

[0025] Ferner kann in Schritt (a) der erste Elektrolyt aus dem salzhaltigen Rohwasser erzeugt werden.

[0026] Das Verarbeiten des Katholyten und/oder des ersten Elektrolyten gemäß Schritt (c) kann chargenweise oder kontinuierlich erfolgen.

[0027] Dabei kann durch ein chargenweises Verarbeiten ein höherer Ausarbeitungsgrad des ersten Elektrolyten und damit ein höherer Systemwirkungsgrad erzielt werden.

[0028] Wird der Katholyt dagegen kontinuierlich verarbeitet, so sind vorteilhaft kleinere Gefäßgrößen und/oder eine geringere Anzahl an Behältern zur Durchführung des Verfahrens erforderlich.

[0029] Ferner kann die Elektrodialyse in einer Elektrodialysezelle durchgeführt werden. Dabei weist die Elektrodialysezelle drei Kammern auf, nämlich einen Kathodenraum, der eine Kathode aufnimmt, einen Produktraum, der als Mittelkammer ausgebildet ist, und einen Anodenraum, der eine Anode aufnimmt.

[0030] Damit wird erstmals zur Durchführung einer Elektrodialyse zur Gewinnung von Chlorwasserstoff oder Salzsäure, und insbesondere des erfindungsgemäßen Verfahrens die Verwendung einer Dreikammern-Elektrodialysezelle vorgeschlagen. Zwar hat diese den Nachteil, dass im Gegensatz zur herkömmlich verwendeten Vierkammer-Elektrodialysezelle keine Trennung der entstehenden Chlorid- und Hydroxidionen durch eine zusätzliche Membran stattfindet. Hierdurch wird es somit nicht möglich, chloridfreies NaOH zu gewinnen.

[0031] Andererseits hat der Einsatz einer Dreikammern-Elektrodialysezelle den Vorteil, dass auf den Einsatz einer zusätzlichen Membran verzichtet werden kann. Hierdurch wird die Gestaltung der Elektrodialysezelle konstruktiv vereinfacht und kostengünstiger.

[0032] Zudem kann das erfindungsgemäße Elektrodialyse-Verfahren bei einer geringeren Zellspannung durchgeführt werden, wodurch der Energiebedarf vorteilhaft gesenkt wird.

[0033] Des Weiteren können der erste Elektrolyt und/oder der Katholyt wenigstens während des Schrittes (b) durch den Kathodenraum der Elektrodialysezelle und über ein Speichergefäß für den Katholyten und/oder ersten Elektrolyten umgewälzt werden.

[0034] Mittels dieser Umwälzung kann der erste Elektrolyt und/oder der Katholyt zum Ausgleich unterschiedlicher Konzentrationen homogenisiert werden.

[0035] Ferner wird durch das Umwälzen das Konditionieren des ersten Elektrolyten und/oder des Katholyten vereinfacht. Unter Konditionieren wird hierbei das Einstellen eines vorbestimmten pH-Werts, einer vorbestimmten Temperatur und/oder einer vorbestimmten Konzentration von beispielsweise Chlorid- und/oder Hydroxidionen verstanden. Dabei kann die Konzentrationseinstellung durch gezieltes Ausschleusen von verbrauchtem Katholyten und gezieltes Zuführen von frischem oder vorzugsweise verarbeitetem Elektrolyten eingestellt werden.

[0036] Des Weiteren kann während einer der Schritte (a) bis (d) der erste Elektrolyt und/oder der Katholyt temperiert, insbesondere gekühlt, werden.

[0037] So kann durch Einstellen einer höheren Temperatur zwar eine bessere Leitfähigkeit des Elektrolyten erzielt werden. Allerdings können durch Einstellen der Elektrolyt-Temperatur auf maximal 45°C, beispielsweise durch Kühlen des Elektrolyten und/oder des Katholyten, die in der Elektrodialysezelle angeordneten Membranen vor thermischer Beeinträchtigung geschützt werden.

[0038] Wenigstens während einem der Schritte (a) bis (d) kann der erste Elektrolyt und/oder der Katholyt ein Gas, insbesondere Wasserstoffgas, abgeben.

[0039] Durch die Abgabe eines gasförmigen Reaktionsprodukts, wie beispielsweise Wasserstoffgas, vom Katholyten wird die Elektrodialyse-Reaktion aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit des Katholyten verbessert und/oder der Konzentrations- oder Partialdruckabnahme der Produkte erleichtert.

[0040] Darüber hinaus kann Schritt (c) durchgeführt werden, sobald die Konzentration an Chloridionen im ersten Elektrolyten und/oder im Katholyten eine Konzentration in einem Bereich von 30 bis 70%, vorzugsweise 33 bis 50%, insbesondere 37 bis 43% der Konzentration an Chloridionen im ersten Elektrolyten in Schritt (a) liegt.

[0041] Hierdurch kann zum Einen mit der Verarbeitung des Katholyten gemäß Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits während der Durchführung der Elektrodialyse begonnen werden. Durch diesen wenigstens teilweisen Parallelbetrieb von Elektrodialyse und Verarbeitung des dabei resultierenden Katholyten kann die für das Gesamtverfahren erforderliche Zeitdauer verkürzt werden.

[0042] Erfindungsgemäß kann zum Anderen sogar vorgesehen werden, dass das Verarbeiten gemäß Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits mit Beginn der Elektrodialyse-Reaktion begonnen wird.

[0043] Durch das wenigstens teilweise zeitgleiche Durchführen von Elektrodialyse und Verarbeiten wird ein Betrieb der Elektrodialysezelle bei einer geringen Chloridionen-Konzentration vorteilhaft vermieden. Mit der Chloridionen-Konzentration sinkt nämlich auch der Wirkungsgrad der Elektrodialyse-Reaktion ab.

[0044] Während des Schrittes (b) kann die Zellenspannung in einem Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise von 5 bis 7 Volt (V), liegen. Zudem kann die Zellenstromdichte in einem Bereich von 500 bis 3.000, vorzugsweise von 1.000 bis 2.000 Ampere pro Quadratmeter (A/m²), liegen.

[0045] Es hat sich herausgestellt, dass durch die Verwendung einer derartigen Zellenspannung und einer derartigen Zellenstromdichte die Elektrodialyse-Reaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens optimal abläuft.

[0046] Ferner kann das Verfahren den Schritt aufweisen:

(e) Während Schritt (b) Verwenden eines zweiten Elektrolyten und/oder eines Anolyten auf der Anodenseite, wobei der zweite Elektrolyt und/oder der Anolyt eine nicht oxidierbare Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure, und/oder deren Alkalimetallsalze, vorzugsweise Natriumsulfat, Natriumnitrat oder Natriumphosphat, oder Mischungen derselben enthalten kann.

[0047] Dabei dienen der weitere, zweite Elektrolyt und/oder der Anolyt zur vorteilhaften Erhöhung der Leitfähigkeit und damit zu einer Verbesserung der Elektrodialyse-Reaktion. Wird als zweiter Elektrolyt und/oder Anolyt eine Säure eingesetzt, so dient diese als kostengünstige Quelle für Protonen. Wird als zweiter Elektrolyt und/oder Anolyt ein Salz, wie beispielsweise Natriumsulfat, eingesetzt, so wird nach kurzer Elektrodialysedauer dieses Salz zu seiner korrespondierenden Säure umgewandelt.

[0048] Darüber hinaus kann das Verfahren den Schritt aufweisen:

f) Während oder nach Schritt (b) Abführen des Produkts in Gestalt einer wässrigen Chlorwasserstoffsäure, vorzugsweise aus dem Produkt- raum der Elektrodialysezelle.

[0049] Des Weiteren kann das Verfahren den Schritt aufweisen:

g) Konditionieren eines salzhaltigen Wassers, insbesondere des salzhaltigen Rohwassers, mittels des Produkts für einen Entsalzungsvorgang.

[0050] Das Konditionieren eines salzhaltigen Wassers unter Verwendung des Produkts für einen Entsalzungsvorgang verhindert vorteilhaft die Ausbildung schwerlöslicher und fest auf dem Untergrund haftender Krusten, sog. „Scaling“, beispielsweise in Meerwasser-Entsalzungsanlagen. Indem diese Ablagerungen auf Oberflächen, beispielsweise von Erwärmungsvorrichtungen für salzhaltige Wässer, vermieden werden, wird eine hohe Wärmeübertragung von Wand zur flüssigen Phase aufrechterhalten, wodurch der Gesamtwirkungsgrad der Anlage auf hohem Niveau erhalten werden kann.

[0051] In erzeugungstechnischer Hinsicht wird die Aufgabe der Erfindung durch das Produkt gemäß Anspruch 15 gelöst.

[0052] Erzeugungstechnisch wird die Aufgabe durch ein Produkt, vorzugsweise Chlorwasserstoff oder eine wässrige Lösung derselben, hergestellt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, gelöst. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten analog.

[0053] Eine vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Produkts ist Gegenstand des abhängigen Anspruchs 16.

[0054] So kann ein salzhaltiges Wasser, insbesondere das salzhaltige Rohwasser, mittels des Produkts für einen Entsalzungsvorgang konditioniert werden.

[0055] Hierdurch kann der Einsatz zusätzlicher Stabilisierungsmittel für das zu entsalzende Wasser vorteilhaft vermieden werden. Damit verringert sich neben dem finanziellen auch der logistische Aufwand zum Betreiben beispielsweise einer Meerwasserent- salzungsanlage.

[0056] In verwendungsmäßiger Hinsicht wird die Aufgabe der Erfindung durch die Verwendung gemäß Anspruch 17 gelöst.

[0057] So kann das Produkt, vorzugsweise Chlorwasserstoff oder eine wässrige Lösung derselben, insbesondere hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, zum Konditionieren eines salzhaltigen Wassers, insbesondere des salzhaltigen Roh-

wassers, für einen Entsalzungsvorgang verwendet werden.

[0058] Dabei gelten die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens analog.

[0059] In vorrichtungstechnischer Hinsicht wird die Aufgabe der Erfindung durch das Elektrodialyse-System gemäß Anspruch 18 gelöst.

[0060] So wird erstmalig ein Elektrodialyse-System vorgeschlagen, vorzugsweise zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, vorzugsweise zur Herstellung des erfindungsgemäßen Produkts. Dabei weist das Elektrodialyse-System wenigstens auf:

- die Elektrodialysezelle;
- wobei die Elektrodialysezelle aufweist:
 - eine Anionenaustauscher-Membran,
 - eine Kationenaustauscher-Membran,
 - eine Kathode, und
 - eine Anode;
 - das Speichergefäß für den Katholyten und/oder den ersten Elektrolyten;
 - ein Reaktionsgefäß, vorzugsweise zur Durchführung des Schrittes (c).

[0061] Dabei gelten die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens analog.

[0062] Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Elektrodialyse-Systems sind Gegenstand der Unteransprüche 19 bis 22.

[0063] So kann die Elektrodialysezelle drei Kammern aufweisen, nämlich:

- einen Kathodenraum, der die Kathode aufnimmt,
- einen Produktraum, der als Mittelkammer ausgebildet ist, und
- einen Anodenraum, der die Anode aufnimmt.

[0064] Des Weiteren kann das Elektrodialyse-System aufweisen:

- ein Speichergefäß für den Anolyten und/oder den zweiten Elektrolyten.

[0065] Für das Speichergefäß für den Anolyten und/oder den zweiten Elektrolyten gelten die Vorteile des Speichergefäßes für den Katholyten und/oder ersten Elektrolyten analog.

[0066] Weiter kann das Elektrodialyse-System aufweisen:

- ein Speichergefäß für das Produkt.

[0067] Durch das Vorsehen eines Speichergefäßes für das Produkt können die Erzeugung des Produkts und dessen Verbrauch zeitlich voneinander entkoppelt werden.

[0068] Schließlich können das Speichergefäß für den Katholyten und/oder den ersten Elektrolyten und/oder das Speichergefäß für den Anolyten und/oder den zweiten Elektrolyten wenigstens eine Einrichtung zur Abgabe von Gasen, insbesondere von Wasserstoff- und/oder Sauerstoffgas, aufweisen.

[0069] Das Abführen von Gasen aus den Edukten bzw. Produkten des Elektrodialyse-Verfahrens erlaubt eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektrolyte und/oder eine Konzentrations- oder Partialdruckabnahme der Produkte. Hierdurch wird die Elektrodialyse-Reaktion erleichtert und deren Wirkungsgrad verbessert.

[0070] Die Erfindung wird in nachfolgenden Ausführungsbeispielen anhand der Figur der Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

[0071] [Fig. 1](#) eine schematische Übersicht über das erfindungsgemäße Elektrodialyse-System, mittels dessen das erfindungsgemäße Erzeugungsverfahren durchgeführt werden kann.

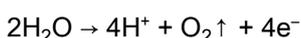
[0072] Das in [Fig. 1](#) dargestellte Elektrodialyse-System **1** weist eine Elektrodialysezelle **2**, ein Speichergefäß **4** für einen ersten Elektrolyten E1 und/oder einen Katholyten K, ein Reaktionsgefäß **6**, ein Speichergefäß **8** für einen zweiten Elektrolyten E2 und/oder Anolyten A sowie ein Speichergefäß **10** für ein Produkt P auf.

[0073] Die Elektrodialysezelle **2** weist einen Kathodenraum **12**, einen Produktraum **14** und einen Anodenraum **16** auf. Dabei ist der Kathodenraum **12** vom Produktraum **14** durch eine Anionenaustauscher-Membran **18** getrennt. Der Anodenraum **16** ist vom Produktraum **14** durch eine Kationenaustauscher-Membran **20** getrennt. Im Kathodenraum **12** ist eine Kathode **22** angeordnet, die vom ersten Elektrolyten E1 und/oder vom Katholyten K umgeben ist. Analog ist im Anodenraum **16** eine Anode **24** angeordnet, die vom zweiten Elektrolyten E2 und/oder Anolyten A umgeben ist.

[0074] Das Speichergefäß **4** für den ersten Elektrolyten E1 und/oder Katholyten K weist eine beliebige, vorzugsweise zylindrische, Gestalt auf.

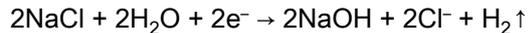
[0075] Das Reaktionsgefäß **6** weist bevorzugt eine zylindrische, vorzugsweise zylindrokönische Gestalt auf, ist jedoch nicht hierauf beschränkt. Das Speichergefäß **8** für den zweiten Elektrolyten E2 und/oder Anolyten A sowie das Speichergefäß **10** für das Produkt P können eine beliebige Gestalt aufweisen.

[0076] Im Anodenraum **16** der Elektrodialysezelle **2** findet die nachfolgende Anodenreaktion statt:



[0077] Reaktionsgemäß verliert der Anolyt A an Wasser H_2O , während Protonen H^+ und gasförmiger Sauerstoff O_2 an der Anode **24** freigesetzt werden. Dabei enthält der Anolyt A vorzugsweise Schwefelsäure H_2SO_4 , die zur Verbesserung der Leitfähigkeit dient, aber während der Anodenreaktion nicht umgesetzt wird.

[0078] Im Kathodenraum **12** findet die sogenannte Kathodenreaktion statt:



[0079] Infolge der Ionenwanderung durch die Membran nimmt die Konzentration an Chloridionen Cl^- im Katholyt K ab. Dagegen nimmt die Konzentration an Hydroxidionen OH^- zu. Ferner wird an der Kathode **22** gasförmiger Wasserstoff H_2 freigesetzt.

[0080] Aus dem Kathodenraum **12** wandern Chloridionen Cl^- durch die Anionenaustauscher-Membran **18**. Dagegen wandern aus dem Anodenraum **16** Protonen H^+ durch die Kationenaustauscher-Membran **20**. Im Produktraum **14** vereinigen sich diese beiden Ionenarten zum erwünschten Produkt Chlorwasserstoff HCl bzw. deren Säure, nämlich wässrige Salzsäure-Lösung.

[0081] Der im Kathodenraum **12** der Elektrodialysezelle **2** enthaltene erste Elektrolyt E1 und/oder Katholyt K wird ständig über das Speichergefäß **4** mittels einer Pumpe P3 umgewälzt. Hierdurch ist es möglich, den Katholyten K durch Abgabe von Wasserstoffgas H_2 zu entgasen und ihn gleichzeitig durch Zuführung von Chloridionen Cl^- von außen in das Speichergefäß **4** mit Chloridionen Cl^- anzureichern. Die Einrichtung zur Abgabe des Wasserstoffgases H_2 ist in [Fig. 1](#) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

[0082] Schließlich kann der Katholyt K durch Umwälzen in das Speichergefäß **4** auf eine für die Kathodenreaktion optimale Chloridionen Cl^- -Konzentration eingestellt werden.

[0083] Bedingt durch die vorstehend beschriebene Anodenreaktion verliert der Anolyt A im Anodenraum **16** ständig Wasser, während an der Anode **20** gasförmiger Sauerstoff O_2 entsteht. Durch Umwälzung des Anolyten A in das Speichergefäß **8** mittels einer Pumpe P4 kann der Anolyt A durch Abführen von Sauerstoffgas O_2 wirksam entgast werden. Die Einrichtung zur Abgabe des Sauerstoffgases O_2 ist in [Fig. 1](#) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

[0084] Ferner wird die Konzentration des Anolyten A durch Zuführen von vollentsalztem Wasser auf die Ausgangskonzentration vor der Reaktion verdünnt.

[0085] Mittels einer Pumpe P5 wird das Produkt P, nämlich verdünnte Salzsäure HCl , über den Produkt-

raum **14** der Elektrodialysezelle **2** und das Speichergefäß **10** umgepumpt.

[0086] Mit einer Pumpe P6 wird das Produkt P an den Verbraucher, wie beispielsweise eine Meerwasser-Entsalzungsanlage, abgegeben. Über ein Magnetventil MV4 wird das der Abgabemenge entsprechende Volumen an vollentsalztem Wasser pegelgeleitet zugeführt.

[0087] Da der Katholyt K während der Elektrodialyse an Chloridionen Cl^- verarmt, muss der verbrauchte Katholyt K bei Erreichen einer vorbestimmten Minimalkonzentration an Chloridionen Cl^- durch frischen Elektrolyten ersetzt werden. Diese Minimalkonzentration von Chloridionen Cl^- liegt in einem Bereich von 30 bis 70%, vorzugsweise 33 bis 50%, insbesondere 37 bis 43% der Konzentration an Chloridionen Cl^- im ersten Elektrolyten E1 in Schritt (a) zu Beginn der Elektrodialysereaktion.

[0088] Dabei wird die Konzentration an Chloridionen Cl^- über die Leitfähigkeit des Katholyten K und/oder des ersten Elektrolyten E1 gemessen. Alternativ kann die Konzentration an Chloridionen Cl^- auch über die bei der Elektrodialyse-Reaktion geflossene elektrische Ladung berechnet werden.

[0089] Wie oben dargelegt wurde, kann wenigstens eine Teilmenge des Katholyten K gemäß Schritt (c) derart verarbeitet werden, dass daraus wieder der erste Elektrolyt E1 resultiert.

[0090] Im Hinblick auf weitere Details hierzu wird vollinhaltlich Bezug auf den Inhalt der zeitgleich hinterlegten Patentanmeldung derselben Anmelderin mit dem Titel: „Verfahren zur Aufbereitung eines salzhaltigen Rohwassers zur Herstellung eines Prozesswassers, damit hergestelltes Prozesswasser und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens“ (anmelderseitiges Aktenzeichen: 11/WM09K05/DE) genommen.

[0091] Die zur Verarbeitung erforderlichen Chloridionen Cl^- werden im nach dem dortigen Verfahren erzeugten Prozesswasser PW bereitgestellt.

[0092] Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen für den Anwender auf. So sind als Edukte insgesamt im Wesentlichen nur ein salzhaltiges Rohwasser, voll entsalztes Wasser sowie elektrischer Strom erforderlich.

[0093] Alle Elektrolyte sind elektrisch gut leitend. Folglich sind die Zellenspannung und der Energiebedarf gering. Beim Einsatz von Meerwasser als salzhaltigem Rohwasser beim Verarbeitungsschritt (c) und anschließend, wenigstens teilweise Wiederverwenden des erfindungsgemäß verarbeiteten Katholyten K gemäß Schritt (d) liegt der Energiebedarf

der Elektrodialyse-Reaktion beispielsweise bei 0,2 bis 0,4 kWh pro Mol erzeugtem Chlorwasserstoff HCl.

[0094] Der Energiebedarf kann weiter abgesenkt werden durch Einsatz von salzhaltigen Rohwasserkonzentraten, da diese eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

[0095] Beim Verarbeiten wenigstens einer Teilmenge des Katholyten K gemäß Schritt (c) werden vorteilhaft die störenden Erdalkalimetallionen im Wesentlichen quantitativ abgeschieden und aus der Flüssigkeit entfernt. Hierdurch und aufgrund der in den einzelnen Zellenräumen vorliegenden pH-Bedingungen und der Wanderungsbewegung der Ionen wird das Ausfallen schwerlöslicher Erdalkalimetallsalze in der Elektrodialysezelle **2** wirksam vermieden. Dies bewirkt vorteilhaft eine hohe Lebensdauer der Membranen des Elektrodialyse-Systems.

[0096] Erfindungsgemäß entstehen als Abgase Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 getrennt voneinander, welche problem- und gefahrlos abgegeben oder einer anderweitigen Nutzung zugeführt werden können.

[0097] Darüber hinaus kann das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Produkt P in den Anolyten A und/oder zweiten Elektrolyten E2 im Anodenraum **16** zudosiert werden. Das hierdurch entstehende Sauerstoff O_2 -Chlor Cl_2 -Gasgemisch ist für eine Entkeimung von Wasser geeignet.

[0098] Ferner kann das Elektrodialyse-System **1** weitere, nicht näher beschriebene Rohrleitungen, Pumpen, Ventile und dergleichen aufweisen, mit denen die einzelnen Gefäße, wie beispielsweise die Elektrodialysezelle **2**, das Speichergefäß **4**, das Reaktionsgefäß **6**, das Speichergefäß **8** und das Speichergefäß **10** miteinander verbunden sind. Damit können Rohstoffe, Zwischenprodukte und Endprodukte innerhalb des Elektrodialyse-Systems **1** transportiert werden.

[0099] Erfindungsgemäß wird somit ein Produkt der Elektrodialyse-Reaktion, der Katholyt K, der eine erhöhte Konzentration an Hydroxidionen OH^- aufweist, zur Verarbeitung eines salzhaltigen Rohwassers RW und damit als Edukt im Verarbeitungsverfahren gemäß Schritt (d) verwendet.

[0100] Umgekehrt wird ein Produkt des Verarbeitungsverfahrens, nämlich ein an Chloridionen Cl^- angereicherter und an Hydroxidionen OH^- abgereicherter erster Elektrolyt E1 als Edukt für die Elektrodialyse-Reaktion verwendet.

[0101] Durch diese wechselseitige Verwendung von Edukten und Produkten werden zum Einen der Einsatz von Rohstoffen und Chemikalien vermie-

den oder wenigstens vermindert. Zum Anderen wird gleichzeitig eine effiziente Entsorgung der jeweils entstehenden Produkte sichergestellt.

[0102] Erfindungsgemäß werden unter Salz alle bekannten Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze und/oder Erdalkalimetallsalze, weiter bevorzugt Salze mit Halogenidionen als Anion, insbesondere NaCl, oder Mischungen derselben verstanden.

[0103] Die Erfindung lässt neben den erläuterten Ausführungsbeispielen weitere Gestaltungsansätze zu.

[0104] So kann das Speichergefäß **4** für den Katholyten K gleichzeitig auch als Speichergefäß für das Prozesswasser PW des nicht näher erläuterten Verarbeitungsverfahrens des Schrittes (c) verwendet werden. Hierdurch kann vorteilhaft ein Speichergefäß eingespart werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Chlorwasserstoff (HCl) oder einer wässrigen Lösung derselben unter Verwendung eines salzhaltigen Rohwassers (RW), mit den Schritten:

- a) Bereitstellen eines ersten Elektrolyten (E1), wobei der erste Elektrolyt (E1) Chloridionen (Cl⁻) enthält;
- b) Durchführen einer Elektrodialyse, wobei der erste Elektrolyt (E1) einer kathodischen Reduktion unterzogen wird, woraus ein Katholyt (K) resultiert, wobei im ersten Elektrolyten (E1) die Konzentration an Chloridionen (Cl⁻) sinkt, wobei im ersten Elektrolyten (E1) die Konzentration an Hydroxidionen (OH⁻) steigt, und wobei ein Produkt (P) in Gestalt von Chlorwasserstoff (HCl) oder einer wässrigen Lösung derselben erzeugt wird;
- c) Verarbeiten wenigstens einer Teilmenge des Katholyten (K), woraus der erste Elektrolyt (E1) resultiert, wobei ein salzhaltiges Rohwasser (RW) verwendet wird, wobei im Katholyten (K) die Konzentration an Chloridionen (Cl⁻) steigt, und wobei im Katholyten (K) die Konzentration an Hydroxidionen (OH⁻) sinkt; und
- d) wenigstens teilweises Wiederverwenden des nach Schritt (c) verarbeiteten Katholyten (K) als der erste Elektrolyt (E1) in Schritt (b).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das salzhaltige Rohwasser (RW) ein natürliches oder künstlich hergestelltes Salzwasser, vorzugsweise ein Meerwasser, ein Brackwasser, ein Grundwasser, ein Quellwasser, eine natürliche oder

künstlich hergestellte Sole, oder Mischungen oder Konzentrate derselben, ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das salzhaltige Rohwasser (RW) ein Salzgehalt, insbesondere einen Gehalt von Alkalimetallchloriden, bis zur Sättigung, vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 25 Gew.-%, noch bevorzugter 2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2,8 bis 4,6 Gew.-%, aufweist.

4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (a) der erste Elektrolyt (E1) aus dem salzhaltigen Rohwasser (RW) erzeugt wird.

5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verarbeiten des Katholyten (K) und/oder des ersten Elektrolyten (E1) gemäß Schritt (c) chargenweise oder kontinuierlich erfolgt.

6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodialyse in einer Elektrodialysezelle (**2**) durchgeführt wird, wobei die Elektrodialysezelle (**2**) drei Kammern aufweist, nämlich einen Kathodenraum (**12**), der eine Kathode (**22**) aufnimmt, einen Produktraum (**14**), der als Mittelkammer ausgebildet ist, und einen Anodenraum (**16**), der eine Anode (**24**) aufnimmt.

7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Elektrolyt (E1) und/oder der Katholyt (K) wenigstens während des Schrittes (b) durch den Kathodenraum (**12**) der Elektrodialysezelle (**2**) und über ein Speichergefäß (**4**) für den Katholyten (K) und/oder ersten Elektrolyten (E1) umgewälzt wird.

8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens während einem der Schritte (a) bis (d) der erste Elektrolyt (E1) und/oder der Katholyt (K) temperiert, insbesondere gekühlt, wird.

9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens während einem der Schritte (a) bis (d) der erste Elektrolyt (E1) und/oder der Katholyt (K) ein Gas, insbesondere Wasserstoffgas (H₂), abgibt.

10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt (c) durchgeführt wird, sobald die Konzentration an Chloridionen (Cl⁻) im ersten Elektrolyten (E1) und/oder im Katholyten (K) eine Konzentration in einem Bereich

von 30 bis 70%, vorzugsweise 33 bis 50%, insbesondere 37 bis 43% der Konzentration an Chloridionen (Cl⁻) im ersten Elektrolyten (E1) im Schritt (a) liegt.

11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass während des Schrittes (b) die Zellenspannung in einem Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise von 5 bis 7 V, liegt und/oder die Zellenstromdichte in einem Bereich von 500 bis 3.000, vorzugsweise von 1.000 bis 2.000 A/m², liegt.

12. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ferner den Schritt aufweist:

e) während Schritt (b) Verwenden eines zweiten Elektrolyten (E2) und/oder eines Anolyten (A) auf der Anodenseite, wobei der zweite Elektrolyt (E2) und/oder der Anolyt (A) eine nicht oxidierbare Säure, vorzugsweise Schwefelsäure (H₂SO₄), Salpetersäure (HNO₃) oder Phosphorsäure (H₃PO₄), und/oder deren Alkalimetallsalze, vorzugsweise Natriumsulfat (Na₂SO₄), Natriumnitrat (NaNO₃) oder Natriumphosphat (Na₃PO₄), oder Mischungen derselben enthält.

13. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ferner den Schritt aufweist:

f) während oder nach Schritt (b) Abführen des Produkts (P) in Gestalt einer wässrigen Chlorwasserstoffsäure, vorzugsweise aus dem Produktraum (14) der Elektrodialysezelle (2).

14. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ferner den Schritt aufweist:

g) Konditionieren eines salzhaltigen Wassers, insbesondere des salzhaltigen Rohwassers (RW), mittels des Produkts (P) für einen Entsalzungsvorgang.

15. Produkt (P), vorzugsweise Chlorwasserstoff (HCl) oder eine wässrige Lösung desselben, hergestellt mit einem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14.

16. Produkt nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es zum Konditionieren eines salzhaltigen Wassers, insbesondere des salzhaltigen Rohwassers (RW), für einen Entsalzungsvorgang verwendbar ist.

17. Verwendung des Produkts (P), vorzugsweise Chlorwasserstoff (HCl) oder eine wässrige Lösung derselben, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14, zum Konditionieren eines salzhaltigen Wassers, insbesondere des salzhaltigen Rohwassers (RW), für einen Entsalzungsvorgang.

18. Elektrodialyse-System (1), vorzugsweise zur Durchführung des Verfahrens nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 14, vorzugsweise zur Herstellung des Produkts (P) nach Anspruch 15 oder 16, wobei das Elektrodialysesystem (1) wenigstens aufweist:

– die Elektrodialysezelle (2);

wobei die Elektrodialysezelle (2) aufweist:

– eine Anionenaustauscher-Membran (18),

– eine Kationenaustauscher-Membran (20),

– eine Kathode (22), und

– eine Anode (24);

– das Speichergefäß (4) für den Katholyten (K) und/oder den ersten Elektrolyten (E1);

– ein Reaktionsgefäß (6), vorzugsweise zur Durchführung des Schrittes (c).

19. Elektrodialyse-System nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodialysezelle (2) drei Kammern aufweist, nämlich:

– einen Kathodenraum (12), der die Kathode (22) aufnimmt,

– einen Produktraum (14), der als Mittelkammer ausgebildet ist, und

– einen Anodenraum (16), der die Anode (24) aufnimmt.

20. Elektrodialyse-System nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodialysesystem (1) ferner aufweist:

– ein Speichergefäß (8) für den Anolyten (A) und/oder den zweiten Elektrolyten (E2).

21. Elektrodialyse-System nach wenigstens einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Elektrodialysesystem (1) ferner aufweist:

– ein Speichergefäß (10) für das Produkt (P).

22. Elektrodialyse-System nach wenigstens einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichergefäß (4) für den Katholyten (K) und/oder den ersten Elektrolyten (E1) und/oder das Speichergefäß (8) für den Anolyten (A) und/oder den zweiten Elektrolyten (E2) wenigstens eine Einrichtung zur Abgabe von Gasen, insbesondere von Wasserstoffgas (H₂) und/oder Sauerstoffgas (O₂), aufweisen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

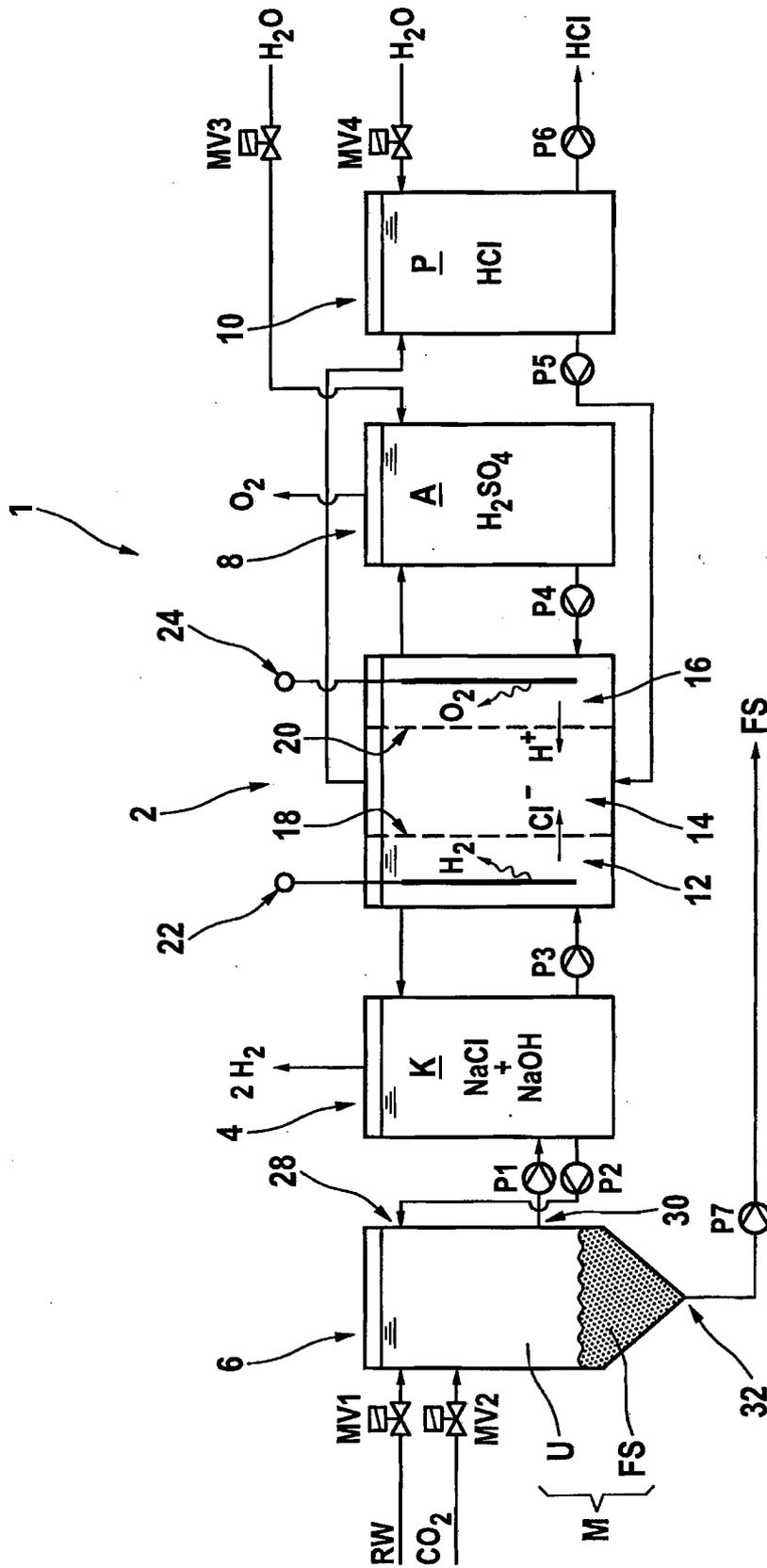


Fig. 1