

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80101798.9

51 Int. Cl.³: **C 25 B 1/46**, C 25 B 9/00,
C 25 B 11/00

22 Anmeldetag: 03.04.80

30 Priorität: 12.04.79 DE 2914869

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**, Zentrale
Patentabteilung Postfach 80 03 20,
D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

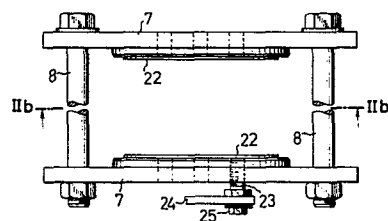
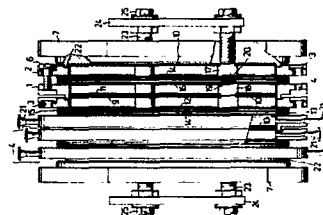
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.81
Patentblatt 81/1

72 Erfinder: **Bender, Werner**, Ostpreussenstrasse 33,
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)
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)

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

54 **Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässrigen Alkalichloridlösungen.**

57 In einem Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässrigen Alkalichloridlösungen, der mindestens eine Elektrolysezelle (4) aufweist, sind Anode (12) und Kathode (16) durch eine Trennwand (14) voneinander getrennt in einem Gehäuse aus zwei Halbschalen (9, 11) angeordnet. Das Gehäuse ist mit Einrichtungen (21) zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und zum Abführen der Elektrolyseprodukte versehen. Die Trennwand (14) ist mittels Dichtelementen (13, 15) zwischen den Rändern der Halbschalen (9, 11) eingeklemmt und zwischen sich jeweils bis zu den Elektroden (12, 16) erstreckenden Kraftübertragungselementen (19, 20) aus elektrisch nichtleitendem Material gehalten. Die Elektroden (12, 16) sind über Distanzstücke (17, 18) an den Halbschalen (9, 11) befestigt und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden. Die Halbschalen (9, 11) benachbarter Zellen liegen flach aufeinander und die endständigen Halbschalen des Elektrolyseapparates sind durch druckaufnehmende Organe (7, 8) abgestützt.



EP 0 020 887 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 79/F 092

D.Ph.HS/sch

Elektrolyseapparat

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässriger Alkalichloridlösung unter Druck, bei dem Anoden- und Kathodenraum durch eine Trennwand, z.B. ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran,
5 voneinander getrennt sind.

Nach der DT-OS 25 38 414 ist ein Elektrolyseapparat aus einzelnen Elektrolysezellen bekannt, bei dem die Zellen auch als einzelnes Element betriebsfähig sind. Die einzelne
10 Elektrolysezelle dieses Elektrolyseapparates ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gehäuse aus zwei Halbschalen besteht, die Elektroden über elektrisch leitende Bolzen mit den Halbschalen verbunden sind, wobei die Bolzen durch die Wandung der Halbschalen hindurchragen und auf ihrer
15 hindurchragenden Stirnseite Stromzuführungen und Einrichtungen zum Zusammenpressen der Stromzuführungen, Halbschalen, Elektroden und Trennwand aufliegen und die Trennwand zwischen elektrisch isolierenden Distanzstücken, die in der Verlängerung der Bolzen auf der elektrisch aktiven
20 Seite der Elektroden angeordnet sind ^{und} /mittels Dichtelementen zwischen den Rändern der Halbschalen eingeklemmt ist.

Bei diesen Elektrolysezellen weisen die Gehäuse Durchbrüche auf, durch die die Stromzuführungen an die Elektroden
25 geführt werden, was nachteilig ist, da an diesen Durchführungen Leckagen auftreten können, die nur durch Außerbetriebnehmen des gesamten Elektrolyseapparates und Auswechseln des undichten Elementes zu beseitigen sind.
Elektrolyseprozesse unter Druck können nicht durchgeführt
30 werden.

Die Aufgabe besteht demnach darin, einen Elektrolyseapparat zu schaffen, der die oben gezeigten Nachteile nicht

aufweist. Darüber hinaus soll der Elektrolyseapparat aus Einzelzellen aufgebaut sein, dessen Einzelzellen für sich allein funktionsfähig sind. Im Reparaturfall sollen defekte Zellen in gefülltem Zustand leicht entfernt oder
5 ausgetauscht werden können, ohne daß damit Demontage des gesamten Elektrolyseapparates erforderlich wird und der Betrieb langfristig unterbrochen wird. Ferner soll der Elektrolyseapparat druckfest für Drücke von mehr als 10 bar sein.

10

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß durch einen Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässriger Alkalichloridlösung gelöst, der mindestens eine Elektrolysezelle aufweist, deren Anode und Kathode durch eine Trennwand voneinander
15 getrennt, in einem Gehäuse aus zwei Halbschalen angeordnet sind, wobei das Gehäuse mit Einrichtungen zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und zum Abführen der Elektrolyseprodukte versehen ist, und die Trennwand mittels Dichtelementen zwischen den Rändern der Halbschalen eingeklemmt
20 und zwischen sich jeweils bis zu den Elektroden erstreckenden Kraftübertragungselementen aus elektrisch nicht leitendem Material gehalten ist, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elektroden über Distanzstücke, die an Halbschalen mit im wesentlichen kreisförmigem Querschnitt befestigt
25 sind und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden sind, die Halbschalen benachbarter Zellen sich flach gegeneinander abstützen, und die endständigen Halbschalen des Elektrolyseapparates durch druckaufnehmende Organe unterstützt sind.

30

Als druckaufnehmende Organe können durch Zuganker verbundene und die endständigen Halbschalen abdeckende Platten angeordnet sein. Statt der Anker können die Platten auch mit Hydraulikeinrichtungen versehen sein. Die Kathoden können
35 aus Eisen, Kobalt, Nickel oder Chrom oder einer ihrer Legierungen und die Anoden aus Titan, Niob oder Tantal oder einer Legierung dieser Metalle oder aus einem metall- oder

oxydkeramischen Material bestehen. Darüber hinaus sind die Anoden mit einem elektrisch leitfähigen katalytisch wirksamen Überzug versehen, der Metalle oder Verbindungen der Gruppe der Platinmetalle enthält. Durch die Form der Elektroden, die aus durchbrochenem Material die Lochbleche, Streckmetall, Flechtwerk oder Konstruktionen aus dünnen Rundstäben bestehen, und ^{durch} ihre Anordnung in der Elektrolysezelle, können die bei der Elektrolyse gebildeten Gase leicht in den Raum hinter den Elektroden eintreten. Durch diesen Gasabzug aus dem Elektrodenspalt erreicht man eine Verminderung des Gasblasenwiderstandes zwischen den Elektroden und damit eine Verminderung der Zellenspannung.

Die kathodenseitigen Halbschalen können aus Eisen oder Eisenlegierungen bestehen. Falls Kathoden und kathodenseitige Halbschalen miteinander verschweißt werden sollen, bestehen sie möglichst aus dem gleichen Material, vorzugsweise aus Stahl. Die anodenseitige Halbschale muß aus einem gegen Chlor beständigen Material wie Titan, Niob oder Tantal, einer Legierung dieser Metalle, Hastelloy oder aus einem metall- oder oxydkeramischen Material bestehen. Falls Halbschale und Anode durch Verschweißen miteinander verbunden werden sollen, wählt man für beide Teile den gleichen Werkstoff, vorzugsweise Titan. Halbschale und Elektroden können aber auch durch Verschrauben fest miteinander verbunden werden. In diesem Fall können Halbschalen und Elektroden aus unterschiedlichen Werkstoffen bestehen.

Als Trennwand kommen die in der Alkalichloridelektrolyse üblichen Diaphragmen oder Ionenaustauschermembranen in Betracht. Ionenaustauschermembranen bestehen im wesentlichen aus einem Copolymerisat aus Tetrafluoräthylen und Perfluorvinylverbindungen wie $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COOH}$. Ebenso sind Membranen mit endständigen Sulfonamidgruppen ($-\text{SO}_3\text{NHR}$) als Ionenaustauschergruppen in Gebrauch. Die Äquivalenzgewichte solcher Ionenaustauscher liegen zwischen

800 und 1600, vorzugsweise zwischen 1100 und 1500. Zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit ist die Ionenaustauschermembran meistens mit einem Stützgewebe aus Polytetrafluoräthylen verstärkt.

5

Diese Ionenaustauschermembranen verhindern wie die Asbestdiaphragmen die Vermischung von Wasserstoff und Chlor, erlauben aber wegen ihrer selektiven Permeabilität den Durchgang von Alkalimetallionen in den Kathodenraum. Sie verhindern also weitgehend den Übergang von Halogenid in den Kathodenraum und den Durchtritt von Hydroxylionen in den Anodenraum. Dadurch erhält man eine praktisch salzfreie Lauge, wogegen aus dem Katholyten^{der} Diaphragmazellen das Salz erst in einem aufwendigen Verfahren entfernt werden muß. Dazu kommt, daß im Gegensatz zu Asbestdiaphragmen die Ionenaustauschermembranen dimensionsstabile Trennwände darstellen, die auch beständiger sind gegen die aggressiven Medien der Alkalichloridelektrolyse und daher eine höhere Lebensdauer besitzen als Asbestdiaphragmen.

20

Der Elektrolyseapparat kann aus einer Elektrolysezelle, aber auch aus einer Vielzahl von hintereinander geschalteter Zellen bestehen, wobei der elektrische Kontakt benachbarter Zellen jeweils direkt über die einander berührenden Halbschalen benachbarter Elektrolysezellen oder über die elektrisch leitenden Kraftübertragungselemente erfolgt.

Bei Vorliegen eines höheren Zellendruckes kann mit höherer Zellentemperatur gefahren werden, was vorteilhaft ist, weil bei höherer Temperatur der elektrische Widerstand der Elektrolyte auf der Anoden- wie auf der Kathodenseite absinkt. Bei höherem Druck werden außerdem die Gasvolumina entsprechend kleiner, so daß vergleichsweise ein größerer Stromleitungsquerschnitt zur Verfügung steht. Als Folge davon ist der Energieaufwand, bezogen auf die Tonne erzeugtes Chlor, geringer. Außerdem wird bei erhöhtem Druck trotz gleichzeitig erhöhter Temperatur weniger Wasser mit

den erzeugten Gasen aus der Zelle herausgetragen, was die Trocknungskosten verringert. Wird der Druck hoch genug gewählt, mindestens etwa 8 bar, dann kann das erzeugte Chlor ohne Anwendung von Kälte und/oder Kompression verflüssigt werden. Weiterhin ist es möglich, den Anolyten, wenn ein ausreichendes Temperaturgefälle zur Verfügung steht, bei Atmosphärendruck zu entgasen. Nicht zuletzt ergeben sich bei der Nachbehandlung der Zellenprodukte bei höherem Druck kleinere Apparatedimensionen, und die Zellen können mit vergleichsweise höherer Belastung gefahren werden.

Der erfindungsgemäße Elektrolyseapparat wird anhand der Figuren in beispielsweise Ausführung erläutert.

Figur 1 zeigt eine Ansicht des Elektrolyseapparates teilweise geschnitten.

Figur 2 a zeigt eine Aufsicht auf die druckaufnehmenden Organe des Elektrolyseapparates.

Figur 2 b die Ansicht II b - II b der Figur 2 a.

Der Elektrolyseapparat weist mindestens eine Elektrolysezelle 4 auf. Jede einzelne Elektrolysezelle 4 besteht im wesentlichen aus den beiden Flanschteilen 1 und 2, zwischen denen die Membran 14 eingedichtet ist, und die mit den Schrauben 6 zusammengehalten werden. Die Flanschteile 1 und 2 sind gegeneinander elektrisch isoliert, z.B. mittels Isolierbüchsen 3. In die Flansche 1 und 2 sind die Halbschalen 9 und 11 eingeschoben, die die Flansche 1 und 2 von innen auskleiden und mit ihren Krempen über die Dichtflächen der Flansche 1 und 2 hinweggezogen sind. Die Dichtringe 13 und 15 sorgen für eine Abdichtung gegen die Membran 14. An den Halbschalen 9 und 11 sind die Anode 12 und die Kathode 16 befestigt. Die Böden der Halbschalen 9 und 11 benachbarter Zellen pressen sich unter dem Innendruck der Zellen aufeinander; sie können durch eine Folie 10 (Kunststoff oder Metall) voneinander getrennt sein. Umlaufende Sicken in den Halbschalen 9 und 11 bewirken ein membran-

artiges Verhalten (nicht dargestellt). Die Distanzstücke 17 und 18 (elektrisch leitende Bolzen), die der Stromzuführung und der Kraftübertragung dienen, besitzen an ihrer Stirnseite im Zelleninnern Kraftübertragungselemente 19 und 20, z.B. Scheiben aus isolierendem Material, zwischen denen die Membran 14 eingeklemmt ist. An den Distanzstücken 17 bzw. 18 sind die Anode 12 bzw. die Kathode 16 befestigt. Die Zuführung und Abführung des Anolyten und des Katholyten erfolgt über Leitungen 21, die radial durch die Flanschen 1 und 2 geführt sind.

Die endständigen Halbschalen des Elektrolyseapparates werden durch druckaufnehmende Organe abgestützt. Die Organe bestehen aus den beiden Platten 7 und den Zugankern 8. Statt der Zuganker können die beiden Platten 7 mit Hydraulikeinrichtungen verbunden sein (nicht dargestellt). Die nach außen zeigende Halbschale 9 bzw. 11 der jeweils letzten Zelle 4 wird gegen den Innendruck der Zelle durch die Platte 7 abgestützt, die gegebenenfalls mit einer Feder 22 in den Flansch 2 bzw. 1 einrastet. Die beiden Endplatten 7 werden über die Zuganker 8 zusammengezogen, so daß der Flüssigkeitsdruck auf die Halbschalen über die Zuganker kompensiert wird. Sie ruhen auf Fußelementen 5. In den Platten 7 sind Gewindebolzen 23 angeordnet, die beim Eindrehen Druck auf die Distanzstücke 17 und 18 ausüben. Die Gewindebolzen 23 sind mit den Stromzuführungen 24 mittels entsprechender Einrichtungen 25 verbunden. An diese Stromzuführungen 24 werden die Zuleitungskabel (nicht dargestellt) angeschlossen. Vor Inbetriebnahme des Elektrolyseapparates werden die einzelnen Elektrolysezellen 4 mit dem druckaufnehmenden Organ aufeinandergepreßt und dann die Gewindebolzen 23 angezogen, so daß die elektrischen Kontakte über die Distanzstücke 17 und 18 durch alle Zellen hindurch hergestellt sind. Die einzelnen Elektrolysezellen haben im wesentlichen kreisförmigen Querschnitt, d.h. der Querschnitt in der Elektrodenenebene ist kreisförmig, ellipsenförmig, oval oder dergleichen.

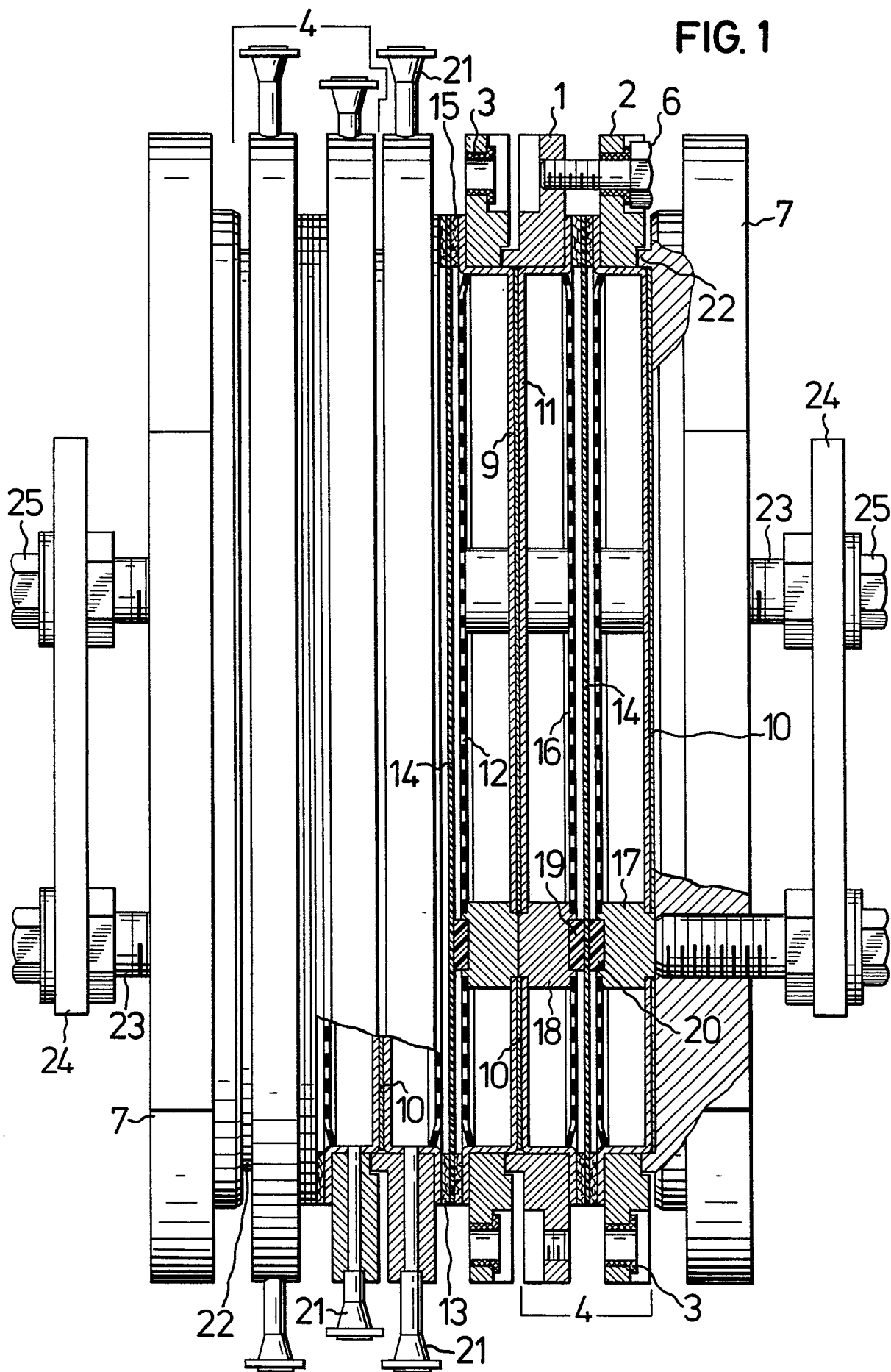
Patentansprüche:

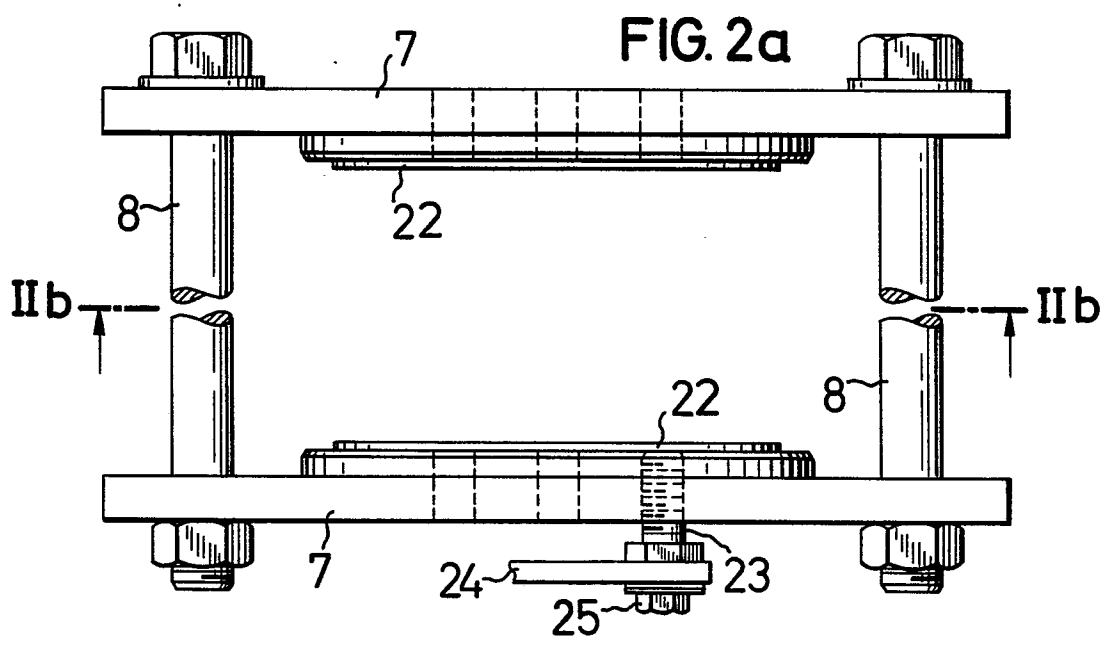
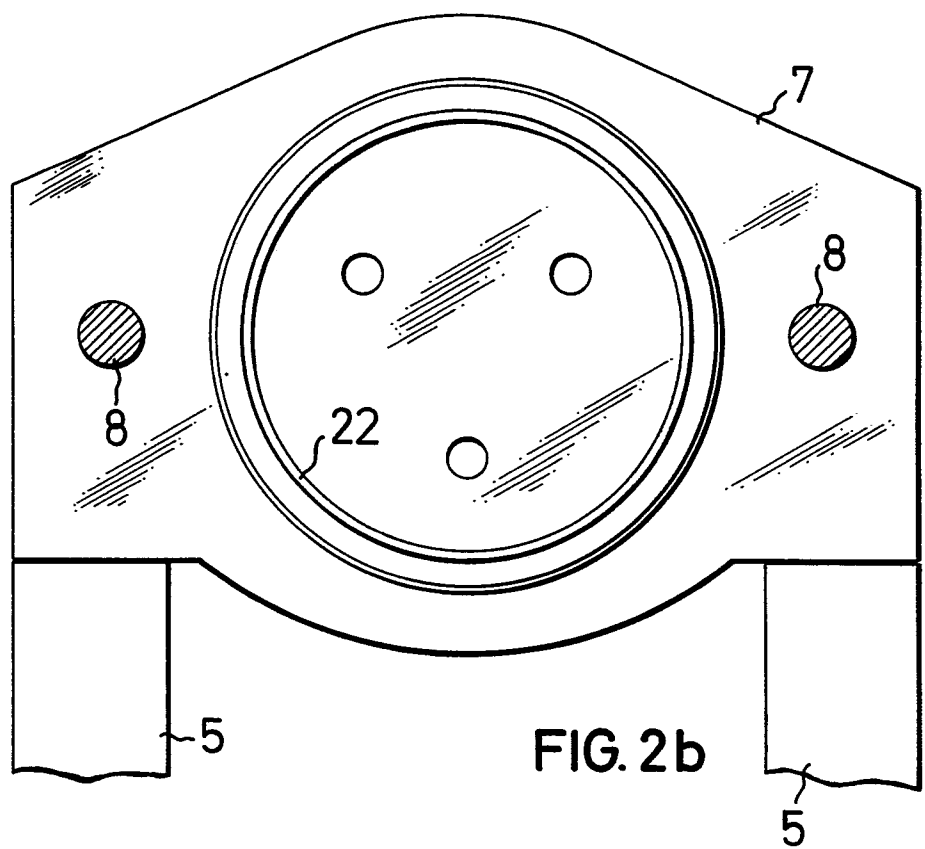
1. Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässrigen Alkalichloridlösungen, der mindestens eine Elektrolysezelle aufweist, deren Anode und Kathode durch eine Trennwand voneinander getrennt in einem Gehäuse aus
5 zwei Halbschalen angeordnet sind, wobei das Gehäuse mit Einrichtungen zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und zum Abführen der Elektrolyseprodukte versehen ist, und die Trennwand mittels Dichtelementen zwischen den Rändern der Halbschalen eingeklemmt und zwischen sich
10 jeweils bis zu den Elektroden erstreckenden Kraftübertragungselementen aus elektrisch nicht leitendem Material gehalten ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (12, 16) über Distanzstücke (17, 18), die an Halbschalen (9, 11) mit im wesentlichen kreisförmigem Querschnitt
15 befestigt sind, und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden sind, die Halbschalen (9, 11) benachbarter Zellen flach aneinander liegen und die endständigen Halbschalen des Elektrolyseapparates durch druckaufnehmende Organe ab-
20 gestützt sind.
2. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als druckaufnehmendes Organ durch Zuganker (8) verbundene und die endständigen Halbschalen
25 (9, 11) abdeckende Platten (7) angeordnet sind.
3. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als druckaufnehmendes Organ Platten (7), an denen Hydraulikeinrichtungen angeordnet sind, die
30 endständigen Halbschalen abstützen.
4. Elektrolyseapparat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbschalen der Anodenseiten aus einem gegen Chlor beständigen Material bestehen wie
35 Titan, Niob, Tantal, einer Legierung dieser Metalle oder Hastelloy.

5. Elektrolyseapparat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbschalen der Kathodenseiten aus Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom oder einer ihrer Legierungen bestehen.
- 5
6. Elektrolyseapparat nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Trennwände Ionenaustauschermembranen verwendet werden.
- 10 7. Elektrolyseapparat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden aus Eisen, Kobalt, Nickel oder Chrom oder einer ihrer Legierungen bestehen.
- 15 8. Elektrolyseapparat nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden aus Titan, Niob, Tantal oder einer Legierung dieser Metalle oder aus einem metall- oder oxydkeramischen Material bestehen und mit einem elektrisch leitfähigen, elektrokatalytisch wirksamen Überzug versehen sind, der Metall oder Metallverbindungen der Platingruppe enthält.
- 20

1/2

FIG. 1







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0020887

EP 80101798.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	DE - A1 - 2 538 414 (HOECHST AG) + Patentansprüche; Fig. 1-3; Seiten 3-6 + --	1,4-8	C 25 B 1/46 C 25 B 9/00 C 25 B 11/00
	DE - A1 - 2 448 187 (HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORPORATION) + Patentanspruch 1; Fig. 7 + --	1	
	GB - A - 1 523 045 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) + Patentanspruch 1; Fig. 1; Seite 2; Seite 3, Zeilen 1-40 + -----	1,4-8	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort: WIEN		Abschlußdatum der Recherche 19-06-1980	Prüfer HEIN