

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 022 445
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80101139.6

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

22 Anmeldetag: 06.03.80

30 Priorität: 12.03.79 DE 2909640

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

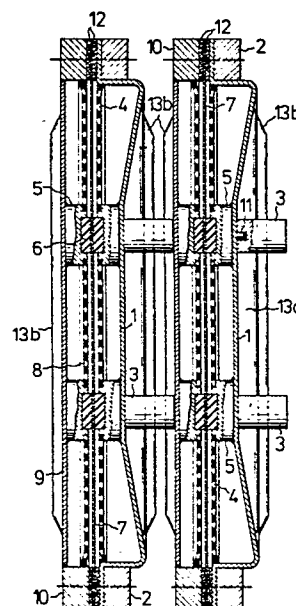
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.01.81
Patentblatt 81/3

72 Erfinder: **Bergner, Dieter, Dr., Im Stücker 8a,**
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: **Hannesen, Kurt, An der Ziegelei 32,**
D-6233 Kelkheim (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)

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

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

57 Der Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässrigen Alkalihalogenidlösungen soll mindestens eine Elektrolysezelle aufweisen, deren Elektroden (4, 8) durch eine Trennwand (7) voneinander getrennt in einem Gehäuse aus zwei Halbschalen (1, 9) angeordnet sind. Das Gehäuse ist ferner mit Einrichtungen (15) zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und Einrichtungen (14) zum Abführen der Elektrolyseprodukte versehen. Die Trennwand (7) ist mittels Dichtelementen (12) zwischen den Rändern der Halbschalen (1, 9) eingeklemmt und wird außerdem durch Kraftübertragungselemente (6) aus elektrisch nichtleitendem Material gehalten. Die Elektroden (4, 8) sind über Distanzstücke (5) in den Innenseiten der Halbschalen befestigt und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden.



EP 0 022 445 A1

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 79/F 058

D.Ph.HS/sch

Elektrolyseapparat**BEZEICHNUNG GEÄNDERT**
siehe Titelseite

Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässriger Alkalihalogenidlösung, bei dem Anoden- und Kathodenraum durch eine Trennwand, zum Beispiel ein Diaphragma oder eine Ionenaustauschermembran, voneinander getrennt sind.

In der DT-OS 25 38 414 wird eine Elektrolysezelle beschrieben, die als einzelnes Element betriebsfähig ist, jedoch in einer geeigneten Vorrichtung zu einer Mehrfach-
10 elektrolysezelle zusammengefaßt wird. Ein Element dieses Elektrolyseurs 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
15 und auf ihrer 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 elektrolytisch
20 aktiven Seite der Elektroden angeordnet sind und mittels Dichtelementen zwischen den Rändern der Halbschalen eingeklemmt ist.

Bei den bekannten Mehrfachelektrolysezellen weisen die Gehäuse Durchbrüche auf, durch die die Stromzuführungen an die Elektroden geführt werden, was nachteilig ist, da an diesen Durchführungen Leckagen auftreten können, die
5 nur durch Ausserbetriebsetzen des gesamten Elektrolyseurs und Auswechseln des undichten Elements zu beseitigen sind.

Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß Elemente, die aus wirtschaftlichen Gründen unter Verwendung von dünnen
10 Stahl- und Titanblechen gebaut sind, durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule in der Zelle ausgebeult werden und daher bei der Entnahme aus dem Elektrolyseur in flüssigkeitsgefülltem Zustand schwierig aus der Preßvorrichtung zu entfernen sind.

15 Ferner ist bei den bestehenden Mehrfachelektrolysezellen von Nachteil, daß sowohl über die Zuführungsleitungen für die Elektrolytlösungen als auch durch die Abführungsleitungen für die Produkte beträchtliche Stromanteile als Kriech-
20 oder Leckströme abfließen können. Es kann hierdurch zu Korrosionsschäden an den aus Metall gefertigten Zellenteilen kommen.

Es war daher die Aufgabe zu lösen, einen Elektrolyseapparat
25 zu schaffen, der die oben gezeigten Nachteile nicht aufweist. Darüber hinaus bestand die Aufgabe, den Elektrolyseapparat aus Einzelzellen so aufzubauen, daß die Dichtigkeit der einzelnen Zellen, der Zustand der elektrischen Kontakte und die Stromverteilung ohne weiteres überwacht
30 werden können. Ferner sollen die Einzelzellen für sich allein funktionsfähig sein. Im Reparaturfall sollen die defekten Zellen in gefülltem Zustand leicht entfernt oder ausgetauscht werden können ohne daß damit Demontage des gesamten Elektrolyseapparates erforderlich wird und der
35 Betrieb langfristig unterbrochen wird.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß durch einen Elektrolyse-

apparat zur Herstellung von Chlor aus wässriger Alkalihalogenidlösung gelöst, der mindestens eine Elektrolysezelle aufweist, deren Anode und Kathode durch eine Trennwand voneinander getrennt in einem Gehäuse aus zwei Halbschalen
5 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 jeweils bis zu den Elektroden
10 erstreckenden Kraftübertragungselementen aus elektrisch nicht leitendem Material gehalten ist und der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elektroden über Distanzstücke, die an der Innenseite der Halbschalen befestigt sind, und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden sind.
15

Die Halbschalen der Elektrolysezellen können mit Versteifungen versehen sein und es kann mindestens eine der Halbschalen einer Elektrolysezelle auf ihrer Außenseite und in
20 Verlängerung der Kraftübertragungselemente und Distanzstücke elektrisch leitende Kraftübertragungselemente aufweisen. Um Kriechströme zu vermeiden, können zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und/oder zum Abführen der Elektrolyseprodukte im Innern der Halbschalen mindestens
25 ein in vertikaler Richtung verlaufendes und in der Nähe des Randes durch die Halbschalen hindurchtretendes Rohr aus elektrisch nicht leitendem Material angeordnet sein. Die Kathoden können aus Eisen, Kobalt, Nickel oder Chrom oder einer ihrer Legierungen und die Anoden aus Titan, Niob
30 oder Tantal oder einer Legierung dieser Metalle oder aus einem metall- oder oxidkeramischen Material bestehen. Darüberhinaus sind die Anoden mit einem elektrisch leitfähigen katalytisch wirksamen Überzug versehen, der Metalle oder Verbindungen der Gruppe der Platinmetalle enthält. Durch
35 die Form der Elektroden, die aus durchbrochenem Material wie Lochbleche, Streckmetall, Flechtwerk oder Konstruktionen aus dünnen Rundstäben bestehen, und 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 einer Verminderung
5 der Zellenspannung.

Die kathodenseitigen Halbschalen können aus Eisen oder Eisenlegierungen bestehen. Falls Kathoden und kathodenseitige Halbschale miteinander verschweißt werden sollen,
10 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 oder einer Legierung dieser Metalle oder aus einem metall- oder oxidkeramischen Material bestehen. Falls Halbschale
15 und Anode durch Schweißen miteinander verbunden werden sollen, wählt man für beide Teile den gleichen Werkstoff, vorzugsweise Titan. Halbschale und Elektroden können aber auch miteinander durch Verschrauben fest miteinander verbunden werden. In diesem Fall können Halbschalen und Elektroden
20 aus unterschiedlichen Werkstoffen bestehen.

Als Trennwand kommen die in der Alkalichlorid-Elektrolyse üblichen Diaphragmen oder Ionenaustauschermembranen in Betracht. Die Ionenaustauschermembranen bestehen im wesentlichen aus einem Copolymerisat aus Tetrafluoräthylen und Perfluorvinylverbindungen wie
25 $\text{CF}_2=\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 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
30 $(-\text{SO}_3\text{NHR})$ als Ionenaustauschergruppen in Gebrauch. Die Äquivalentgewichte 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 Polytetrafluor-
35 äthylen verstärkt.

Diese Ionenaustauschermembranen verhindern wie die Asbest-

diaphragmen 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 Alkalihalogenid-Elektrolyse und daher eine höhere Lebensdauer besitzen als Asbestdiaphragmen.

15

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

20

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

25

Figur 1 zeigt einen Schnitt durch eine Elektrolysezelle und Figur 2 einen Schnitt durch zwei benachbarte Elektrolysezellen.

Figur 3 zeigt eine Halbschale in Ansicht,

30

Figur 4 zeigt den Schnitt IV - IV in der Figur 3;

Figuren 5 und 6 zeigen Möglichkeiten zur Zu- und Abfuhr von Gasen und Flüssigkeiten aus der Elektrolysezelle und Figuren 7 und 8 zeigen zwei Möglichkeiten zur elektrischen Schaltung der erfindungsgemäßen Elektrolysezellen.

35

Das Gehäuse einer Elektrolysezelle besteht aus einer anodenseitigen und einer kathodenseitigen Halbschale. Die anodenseitige Halbschale 1 wird aus Blech geformt und besitzt

- einen losen Flansch 2 während die Halbschale der Kathodenseite aus einer Wand 9 besteht, die mit einem festen Flansch 10 verbunden ist. Selbstverständlich kann auch bei der anodenseitigen Halbschale ein fester Flansch oder
- 5 bei der kathodenseitigen Halbschale ein loser Flansch eingesetzt werden. Zwischen den Dichtelementen 12 ist die Trennwand 7 eingespannt. Der Elektroden 4 und 8 sind über die Distanzstücke (z.B. Bolzen) 5 mit den Halbschalen 1 und 9 fest verbunden. Die Zufuhr des Elektrolysestroms zu
- 10 Anode und Kathode erfolgt entweder direkt durch Kontakt mit der Halbschalenwand der benachbarten Elektrolysezelle oder durch ein Kraftübertragungselement (z.B. Bolzen) 3, das z.B. durch Schrauben 11 mit der Halbschale 1 fest verbunden ist. Die Scheiben 6 dienen zur Kraftübertragung
- 15 für die Stromzuführung. Durch die Wahl der Scheibendicke kann der Elektrodenabstand als auch der Abstand der Elektroden zur Trennwand eingestellt werden. Zur Versteifung der Halbschalen sind diese mit Sicken 13 a) versehen.
- 20 Zwei Ausführungen dieser Versteifungen 13 a und 13 b sind in Figuren 2, 3, 4 und 6 dargestellt. Die gleichen oder andere Versteifungen werden auch bei der kathodenseitigen Halbschale eingesetzt.
- 25 In Figur 4 ist ferner ein Ableitungsrohr 14 für die Elektrolytlösungen in Verbindung mit einer Sicke 13 b dargestellt. Die Halterung des Rohres erfolgt mit Bügel 18.

Figur 5 zeigt die Zuführung des Elektrolyten zur Zelle über

30 den Rohrstutzen 15, der mit der Halbschale fest verbunden ist. Die Anordnung ist auch für die Festflanschhalbschale 9 gültig.

In Figur 6 wird die Ableitung des Elektrolyten dargestellt.

35 Das lange, aus isolierendem Material hergestellte Rohr 14 leitet die Elektrolytlösung und die Elektrolysegase aus der Zelle ab und reduziert durch die Länge des innerhalb der Zelle gelegenen Rohrteiles Kriechströme. Es wird durch

den Rohrstutzen 16 in die Zelle geschoben. Das Übergangsstück 17 ermöglicht den Übergang auf eine anschließende Schlauchleitung (nicht dargestellt). Der in Figur 6 dargestellte Rohranschluß kann selbstverständlich auch in dieser Form für die Zuleitung der Elektrolyten angewendet werden.

Wie Figur 2 zeigt, können bei Elektrolyseapparaten mit mehreren Elektrolysezellen Anode und Kathode benachbarter Zellen über Kraftübertragungselemente³ aus elektrisch leitfähigem Material elektrisch leitend miteinander verbunden sein. Damit stellt die Anordnung einen bipolaren Elektrolyseapparat dar. Die Reihenschaltung solcher Zellen ergibt hohe Spannungen und relativ geringe Ströme. Dafür hat die Serienschaltung den Vorteil der besseren Ausnutzung der Kapazität der Gleichrichterelemente, des geringeren Kupferverbrauchs und geringerer Spannungsverluste in den Stromschienen. In manchen Fällen, insbesondere bei Verwendung von vorgegebenen Gleichrichtern mit relativ niedriger Spannung und hoher Stromstärke, kann es vorteilhaft sein, die bipolaren Elemente in monopolarer Anordnung, das heißt in Parallelschaltung, zu betreiben. Dies ist mit den erfindungsgemäßen Zellen möglich, vorteilhaft ist jedoch Reihen- und Parallelschaltung nebeneinander zu verwenden. Durch geeignete Wahl der Größe seriengeschalteter Gruppen von Zellen, die ihrerseits parallel geschaltet werden, kann jede beliebige Strom/Spannung-Kombination erreicht werden.

Um dieses zu verdeutlichen, sollen wie in Fig. 7 dargestellt 32 Elemente²⁰ eines Elektrolyseurs in Reihe geschaltet werden. Am Gleichrichter¹⁹ liegt bei einem Spannungsabfall von 4 V je Element²⁰ eine Spannung von 128 V an, wenn ein Strom von 8 kA fließt.

Schaltet man dagegen nach Fig. 8 die Elemente 20 des Elektrolyseurs parallel, so liegen am Gleichrichter 19 4V an, wenn bei gleicher Stromdichte wie im Fall nach Fig. 7 ein Gesamt-

strom von 256 kA fließt. Dem Fachmann ist damit ohne weiteres verständlich, wie durch Variation der Anzahl der Elemente pro Elektrolyseur und der Anzahl der zusammengesetzten Elektrolyseure jedes gewünschte Strom-/Spannungs-
5 verhältnis erreicht werden kann.

Patentansprüche:

1. Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wässrigen Alkalihalogenidlösungen, der mindestens eine Elektrolysezelle aufweist, deren Anode und Kathode durch eine Trennwand voneinander 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 und zwischen sich jeweils bis zu den Elektroden erstreckenden Kraftübertragungselementen aus elektrisch nicht leitendem Material gehalten ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (4, 8) über Distanzstücke (5), die an der Innenseite der Halbschalen (1, 9) befestigt sind, und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden sind.
2. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbschalen (1, 9) der Elektrolysezellen mit Versteifungen (13a, 13b) versehen sind.
3. Elektrolyseapparat nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und/oder zum Abführen der Elektrolyseprodukte im Innern der Halbschalen (1, 9) mindestens ein in vertikaler Richtung verlaufendes und in der Nähe des Randes durch die Halbschale hindurchtretendes Rohr (14) aus elektrisch nicht leitendem Material angeordnet ist.
4. Elektrolyseapparat nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Halbschalen (1, 9) einer Elektrolysezelle auf ihrer Außenseite und in Verlängerung der Kraftübertragungselemente (6) und Distanzstücke (5) elektrisch leitende Kraftübertragungselemente (3) aufweist.

5. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden aus Eisen, Kobalt, Nickel oder Chrom oder einer ihrer Legierungen bestehen.
- 5 6. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden aus Titan, Niob, Tantal oder einer Legierung dieser Metalle oder aus einem metall- oder oxidkeramischen Material bestehen und mit einem elektrisch leitfähigen, elektrokatalytisch wirksamen Überzug
10 versehen sind, der Metall oder Verbindungen der Metalle der Platingruppe enthält.
7. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbschalen der Anodenseiten aus einem
15 gegen Chlor beständigen Metall bestehen wie Titan, Niob, Tantal oder einer Legierung dieser Metalle.
8. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbschalen der Kathodenseiten aus Eisen,
20 Kobalt, Nickel, Chrom oder einer ihrer Legierungen bestehen.
9. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Trennwände Ionenaustauschermembranen verwendet werden.
25

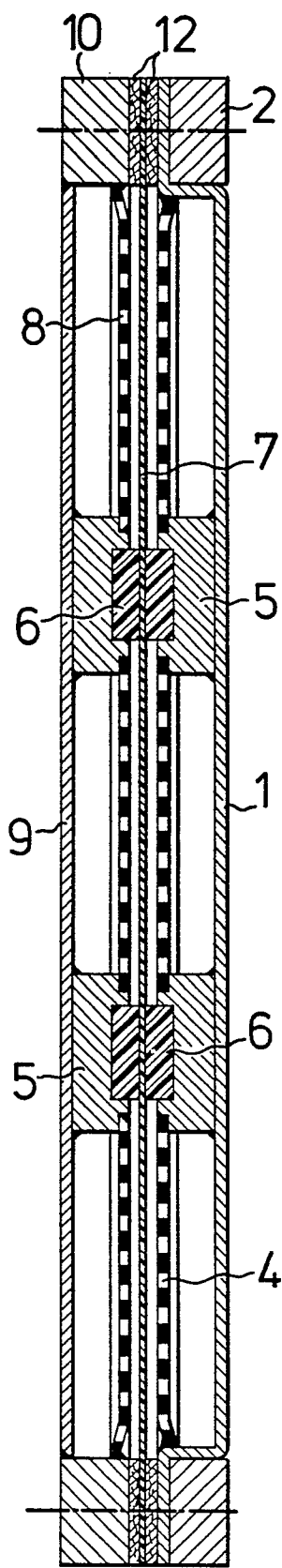


FIG. 1

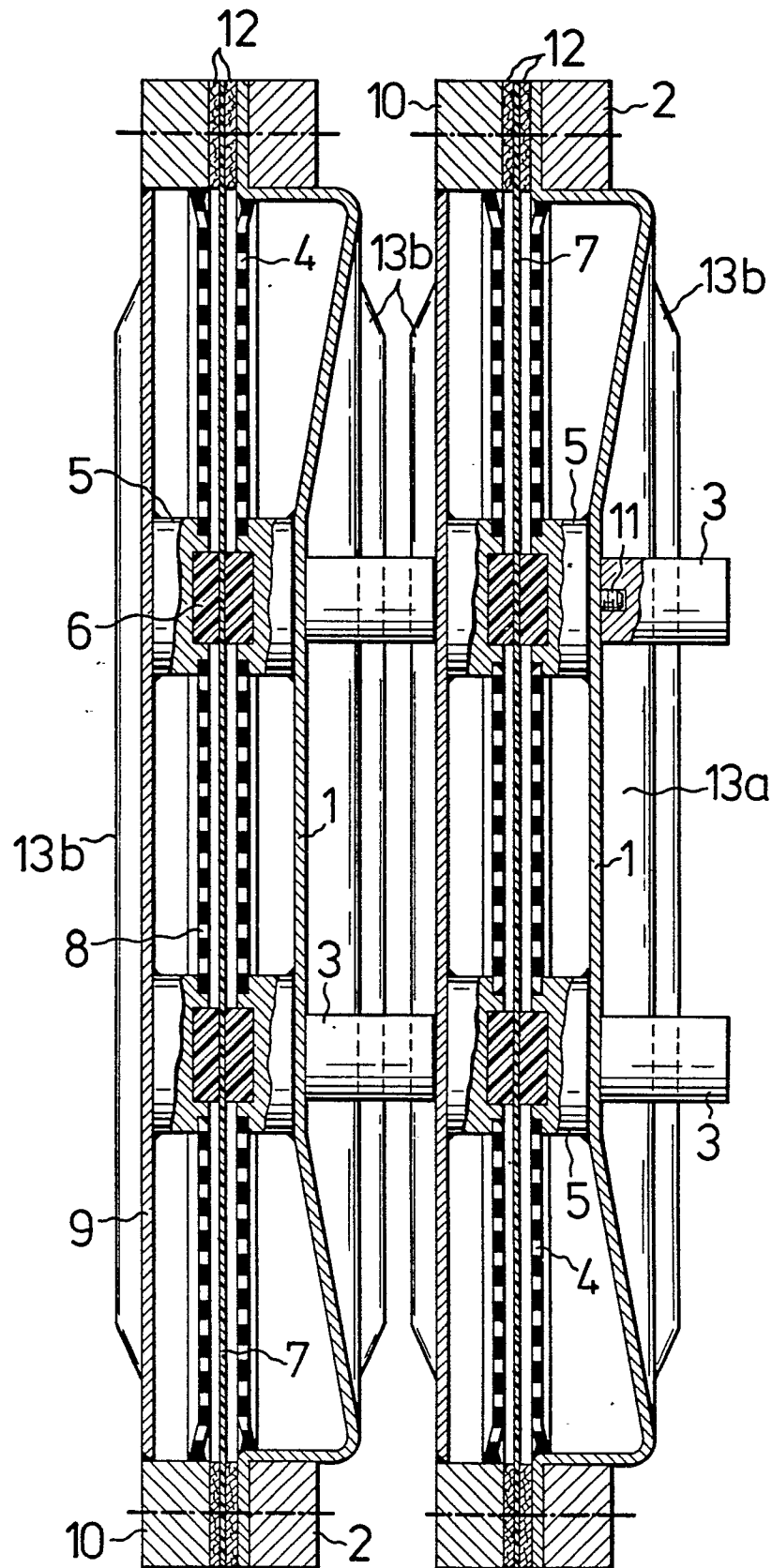


FIG. 2

FIG. 3

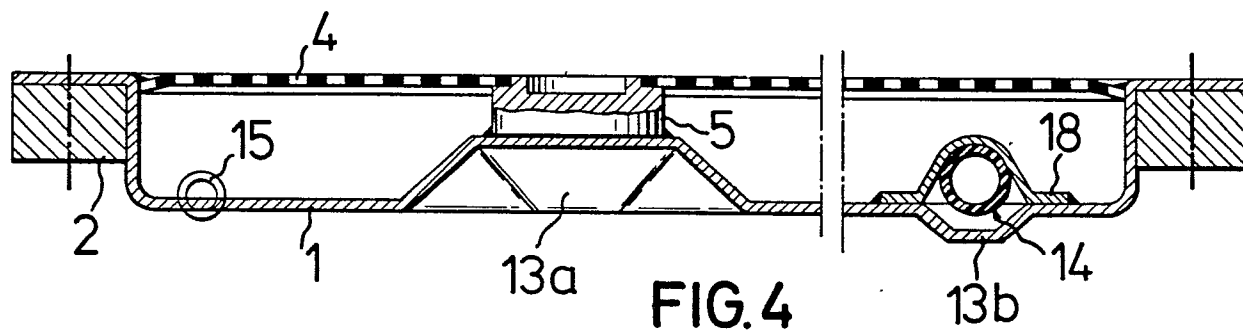
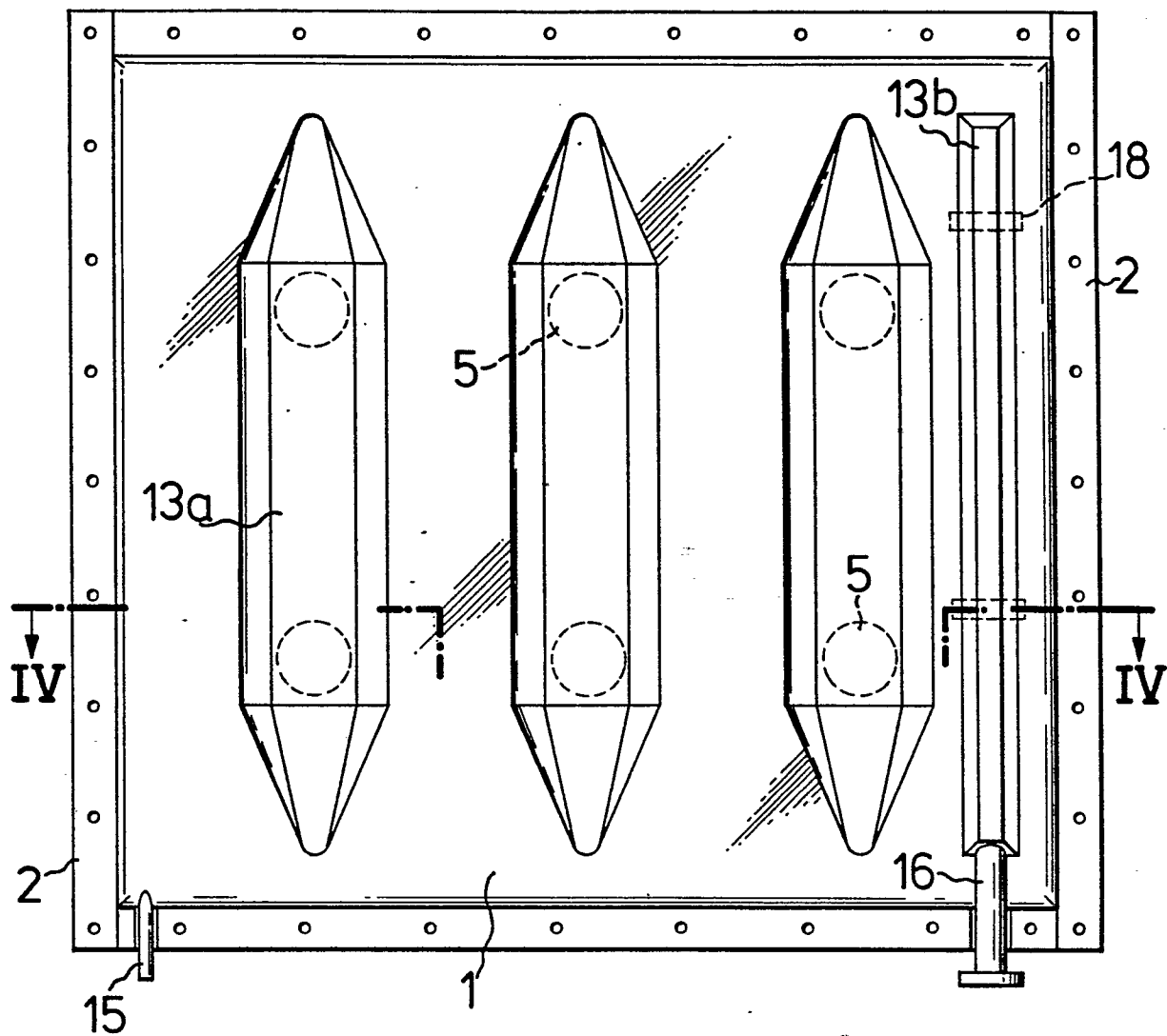


FIG. 4

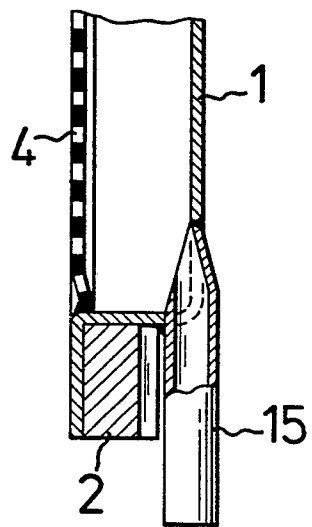


FIG. 5

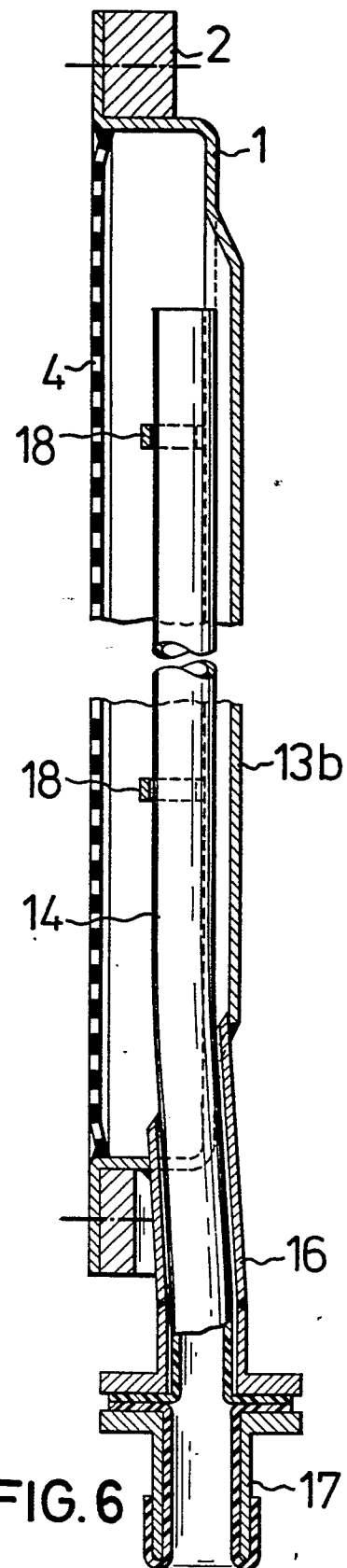


FIG. 6

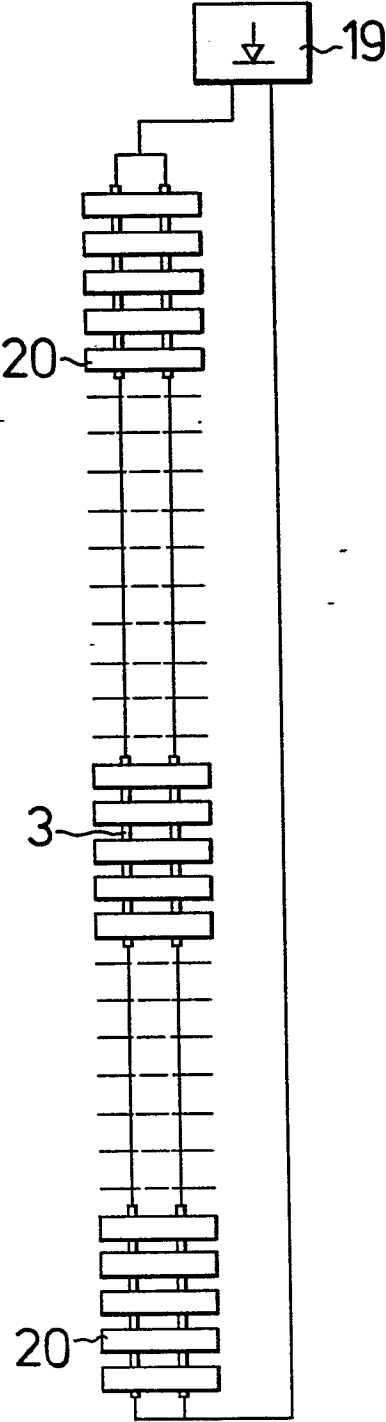


FIG. 7

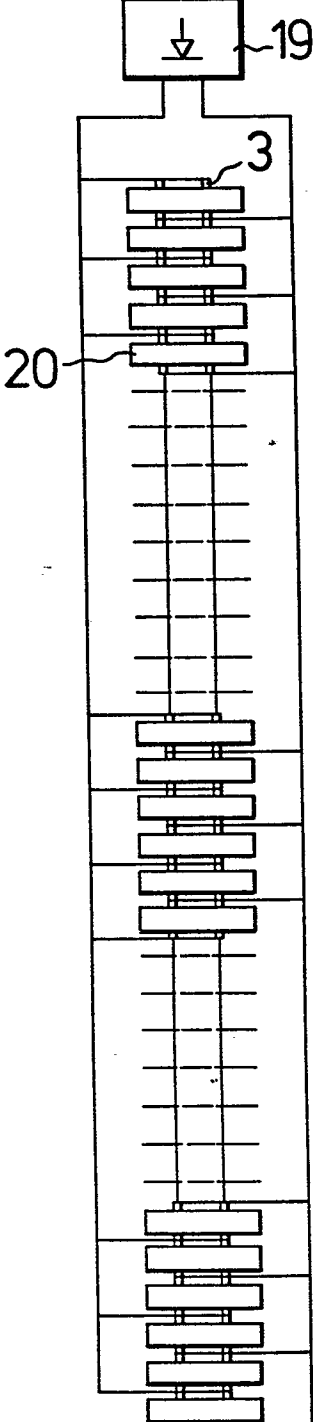


FIG. 8



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0022445

EP 80101139.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>AT - B - 346 863</u> (HOECHST AKTIEN-GESELLSCHAFT) + Patentansprüche; Fig. 1-3; Seite 2, Zeilen 35-59; Seiten 3,4 + -- <u>GB - A - 1 523 045</u> (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) + Patentanspruch 1; Fig. 1; Seite 2; Seite 3, Zeilen 1-40 + -- <u>DE - A1 - 2 448 187</u> (HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORPORATION) + Patentanspruch 1; Fig. 7 + ----	1-9 1,3,5,6,9 1	C 25 B 1/46 C 25 B 9/00 C 25 B 11/00 RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 25 B 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 Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		23-05-1980	HEIN