

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **84106154.2**

51 Int. Cl.⁴: **C 25 B 13/00**

22 Anmeldetag: **30.05.84**

30 Priorität: **11.06.83 DE 3321159**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.85 Patentblatt 85/4

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR IT

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

71 Anmelder: **C. Cramer & Co., Weberei**
Postfach 209
D-4431 Heek-Nienborg(DE)

72 Erfinder: **Klotz, Helmut, Dr.**
Pappelweg 1
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

72 Erfinder: **Bloch, Klaus**
Schwalbenweg 17
D-5205 St. Augustin-Niederpleis(DE)

54 **Gewebtes Diaphragma für wässrige Elektrolyte.**

57 Es wird ein gewebtes Diaphragma für elektrolytische Prozesse beschrieben, bei dem sowohl Kett- als auch Schußfäden aus multifilen Fäden bestehen, wobei die Schußfäden-Multifile unverdrillt oder bis max. 200 Touren/m verdrillt sind.

- 1 -

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Dp/bc/c

10. Juni 1983

Weberei C. Cramer & Co.

4431 Heek-Nienborg

Gewebtes Diaphragma für wäßrige Elektrolyte

Die vorliegende Erfindung betrifft ein gewebtes Diaphragma für wäßrige Elektrolyte wie Alkalichloridlösungen, Salzsäurelösungen und für die Wasserelektrolyse von mit Säuren und/oder Alkalien versetztem Wasser.

Bezüglich der Technik der Elektrolyse nach dem Diaphragmaverfahren wird auf die einschlägige Handbuchliteratur, wie den Aufsatz von Hund und Minz in: Winnacker-Küchler: "Chemische Technologie", Band 2 "Anorganische Technologie I", S. 379 (1982), insbesondere S. 392, S. 404 ff, sowie S. 442 ff, verwiesen.

Als Diaphragmen wurden bisher bei der Alkalichloridelektrolyse insbesondere Wirrfaservliese aus Asbestfasern eingesetzt. Die Notwendigkeit, Asbest weitgehend zu ersetzen, hat auch bereits zu Vorschlägen geführt, Fluorkohlenstoffpolymerisate für Diaphragmen in Form von Geweben oder Folien, gegebenenfalls unter Einschluß anorganischer Faserstrukturen, einzusetzen.

Beim Diaphragmaverfahren für die Salzsäureelektrolyse wurden bisher insbesondere PVC-Gewebe eingesetzt.

5 Für die Wasserelektrolyse wurden bereits Polytetrafluor-
ethylen-Fasergewebe, die durch eine Säure- und/oder Be-
strahlungsbehandlung hydrophil gemacht wurden, vorge-
schlagen.

10 Ein ideales Diaphragma muß eine Vielzahl, einander teil-
weise widersprechender, Anforderungen erfüllen, wie Be-
ständigkeit gegenüber den Elektrolyten und den Reaktions-
produkten, ausreichende Porosität für den Elektrolyt-
durchtritt, gute Trennwirkung für die Reaktionsprodukte
sowie geringen Ohm'schen Widerstand.

15 Die vorliegende Erfindung stellt nun Diaphragmen zur
Verfügung, die insbesondere durch ihre Webart gekenn-
zeichnet sind.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein gewebtes
Diaphragma für elektrolytische Prozesse, das dadurch
gekennzeichnet ist, daß sowohl Kett- als auch Schußfä-
den aus multifilen Fäden bestehen, wobei zumindest die
Schußfaden-Multifile unverdrillt oder bis max. 200 Tou-
ren, vorzugsweise bis max. 50 Touren, pro Meter verdrillt
sind. Die Kettfaden-Multifile können eine Verdrillung
von 0 bis 400 Touren pro Meter, vorzugsweise etwa 100 bis
200 Touren pro Meter, aufweisen.

25 Kett- und Schußfäden werden vorzugsweise in Leinwand-
bindung, besonders bevorzugt Leinwandripsbindung, ver-
webt.

Es wurde gefunden, daß insbesondere die im wesentlichen unverdrillten oder geringtourig verdrillten Schußfäden dem Diaphragma eine Kapillarität verleihen, die eine ausreichende Porosität für den Elektrolytdurchtritt bei gleichzeitig guter Trennwirkung für die Elektrolyseprodukte bereitsteht.

Die chemische Beständigkeit gegen Elektrolyte und Elektrolyseprodukte wird durch die Auswahl des Fadenmaterials bewirkt. Bevorzugt werden Fluorkohlenstoffpolymerisate, gegebenenfalls mit einer Behandlung zur Hydrophilisierung, eingesetzt. Für die Salzsäureelektrolyse hat sich insbesondere Polyvinylidenfluorid ("PVDF") als besonders geeignet erwiesen, insbesondere wenn organische Verunreinigungen in der zu elektrolysierenden Salzsäure enthalten sind. Eine Hydrophilisierung von PVDF ist nicht notwendig.

Besonders geeignet ist auch Polyphenylensulfid ("PPS"), das unter dem Warenzeichen Ryton (Warenzeichen der Philipps Petroleum) erhältlich ist.

Andere geeignete Fluorkohlenstoffpolymere sind Polyethylentetrafluorethylen und Copolymere, oder Polytetrafluorethylen, insbesondere für die Natriumchloridelektrolyse.

Für die unverdrillten Schußfäden werden insbesondere aus Endlosfilamenten aufgebaute Fäden eingesetzt. Werden als Kettfäden verdrillte Fäden eingesetzt, können diese auch aus Stapelfasern aufgebaut sein, wobei mit Spinnflocke-Hilfsmittel verwebt wird und gegebenenfalls später das Hilfsmittel herausgelöst wird. Werden unverdrillte Endlosfäden als Kettfäden eingesetzt muß der Multifil vor dem Weben mit Avivage oder Schichtmitteln behandelt werden.

Le A 22 331

Eine Verdrillung mit mindestens 100 Touren/m erübrigt den Einsatz solcher Mittel und den Aufwand zu ihrer nachträglichen Entfernung.

5 Bevorzugte Diaphragmen nach der Erfindung weisen 4 bis 28 Schußfäden pro cm, vorzugsweise 8 bis 20 Schußfäden pro cm auf. Der Titer soll 280 bis 1100 dtex, einfach oder zweifach, betragen, vorzugsweise 300 bis 600 dtex, zweifach. Dabei ist der Einzelfaden vorzugsweise aus 20 bis 70 Einzelfilamenten, vorzugsweise 35 bis 55
10 Einzelfilamenten, aufgebaut.

Die Kette besteht vorzugsweise aus 25 bis 100 Kettfäden pro cm, besonders bevorzugt 45 bis 70 Kettfäden pro cm. Der Titer beträgt vorzugsweise ebenfalls 280 bis 1100 dtex, besonders bevorzugt 350 bis 700 dtex. Der Kett-
15 faden kann ferner eine Verdrillung von 0 bis 400 Touren pro Meter, vorzugsweise 100 bis 150 Touren pro Meter, aufweisen.

Kette und Schuß werden im Rahmen der o.g. Grenzen vorzugsweise so ausgewählt, daß das Diaphragma eine Dichte
20 von 200 bis 600 g/m², besonders bevorzugt 300 bis 500 g/m² aufweist.

Nach dem Weben kann eine Verdichtung des Tuches durch Kalandrieren erfolgen. Der Spannungsabfall bei der Elektrolyse am Diaphragma wird dadurch zwar erhöht, jedoch
25 wird eine reinere Qualität der gasförmigen Elektrolyseprodukte erreicht.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Herstellung des erfindungsgemäßen Diaphragmas

Es wird ein Multifilament aus Polyvinylidenfluorid, bestehend aus 42 Einzelfilamenten und einem Titer von 550
5 dtex eingesetzt, für den Schußfaden unverdrillt, für den Kettfaden mit 130 Touren pro Meter verdrillt.

Das Multifilament wird in Leinwandripsbindung verwebt mit 57 Kettfäden pro cm und 11,5 Schußfäden zweifach pro cm.

10 Elektrolyse von Salzsäure

Das Diaphragma wird in eine Versuchselektrolysezelle mit Graphitelektroden eingebaut. Die Graphitelektroden weisen in bekannter Weise vertikale Schlitze auf. Die Elektroden wiesen eine Höhe von 11 cm und eine
15 Breite von 7,3 cm auf. Der Abstand der Elektroden betrug 4 mm. Das Diaphragma war mit Gummidichtungen zwischen den Elektrodenrahmen eingespannt. In die durch das Diaphragma getrennten Elektrodenkammern wird 23 %ige Salzsäure eingeführt. Auf der Kathodenseite tritt
20 zusammen mit Wasserstoff und auf der Anodenseite zusammen mit Chlor die verarmte Salzsäure 18 %ig aus. Die Temperatur der Salzsäure betrug 85°C. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromdichte von 5 kA/m² betrieben. Zwischen den Elektroden wird ein Spannungs-
25 abfall von 2,32 Volt gemessen. Auf der Kathodenseite ergab sich ein Gehalt von 2,7 % Chlor im Wasserstoff

die Reinheit des Chlors auf der Anodenseite betrug
99,7 %.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 eingesetzte Diaphragma wurde zusätz-
5 lich unter Hitze und Druck kalandert. Die Elektrolyse
wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt.
Es ergab sich ein Spannungsabfall von 2,43 Volt. Der
kathodenseitig entstehende Wasserstoff wies 0,7 % Chlor
auf, die Reinheit des an der Anode entstehenden Chlors
10 betrug 99,5 %.

Beispiel 3

Es wurde ein Diaphragma wie in Beispiel 1 eingesetzt
und die Elektrolyse in gleicher Weise wie in Beispiel 1
durchgeführt. Der Salzsäure wurde jedoch 1 % Orthodi-
15 chlorbenzol als organische Verunreinigung zugesetzt.
Es ergab sich ein Spannungsabfall von 2,36 Volt, eine
Reinheit des Chlors von 99,8 % sowie eine Verunrei-
nigung des Wasserstoffgases mit 1 % Chlor.

Patentansprüche

- 1) Gewebtes Diaphragma für elektrolytische Prozesse,
dadurch gekennzeichnet, daß sowohl Kett- als auch
Schußfäden aus multifilen Fäden bestehen, wobei
5 die Schußfaden-Multifile unverdrillt oder bis max.
200 Touren/m verdrillt sind.
- 2) Diaphragma nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Kettfaden-Multifile eine Verdrillung von
100 bis 400 Touren/m aufweisen.
- 10 3) Diaphragma nach einem der Ansprüche 1 oder 2, da-
durch gekennzeichnet, daß die Fäden aus 20 bis 70,
vorzugsweise 35 bis 55 Einzelfilamenten, gegebenen-
falls zweifach, bestehen.
- 15 4) Diaphragma nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-
durch gekennzeichnet, daß die Fäden einen Titer
von 280 bis 1100 dtex aufweisen.
- 20 5) Diaphragma nach einem der Ansprüche 1 bis 4, ge-
kennzeichnet durch ein Flächengewicht von 200 bis
600 g/cm², vorzugsweise 300 bis 500 g/cm², beson-
ders bevorzugt 350 bis 450 g/cm².
- 6) Diaphragma nach einem der Ansprüche 1 bis 5, ge-
kennzeichnet durch ein Gewebe in Leinwand/Rips-
Bindung mit 4 bis 28 Schußfäden/cm und 25 bis
100 Kettfäden/cm.

- 7) Diaphragma nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bestehend aus Fluorkohlenstoffpolymerisaten, vorzugsweise zumindest teilweise aus Polyvinylidenfluorid.
- 5 8) Diaphragma nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bestehend aus Polyphenylensulfid.
- 9) Verfahren zur Elektrolyse von wäßrigen Lösungen, enthaltend Alkali- und/oder Chlorid- und/oder Sulfationen in einer Diaphragma-Elektrolysezelle, dadurch gekennzeichnet, daß ein Diaphragma nach
- 10 10. Verwendung von Diaphragmen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Elektrolyse von Natriumchlorid, Salzsäure oder Wasser.