



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 168 600 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
17.08.88

(51) Int. Cl.⁴ : **C 25 B 1/46, C 25 B 9/04,
C 25 B 11/06, C 25 B 13/00**

(21) Anmeldenummer : **85106418.8**

(22) Anmeldetag : **24.05.85**

(54) **Bipolarer Elektrolyseapparat mit Gasdiffusionskathode.**

(30) Priorität : **01.06.84 DE 3420483**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
22.01.86 Patentblatt 86/04

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **17.08.88 Patentblatt 88/33**

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

(56) Entgegenhaltungen :
**EP-A- 0 022 445
AT-B- 199 664
CH-A- 433 210
DD-A- 142 456
DE-A- 2 914 869
DE-A- 3 332 566**

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

(72) Erfinder : **Staab, Rudolf, Dr.
Am Flachsland 56
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder : Hannesen, Kurt
An der Ziegelei 32
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)**

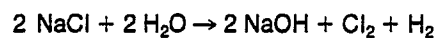
EP 0 168 600 B1

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 vorliegende Erfindung betrifft einen bipolaren Elektrolyseapparat mit Sauerstoffverzehrkatode zum Herstellen von Chlor und Natronlauge aus wässriger Alkalichloridlösung mit Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseeingangsprodukte und zum Abführen der Elektrolyseausgangsprodukte, bei dem Anode und Kathode durch eine Trennwand voneinander getrennt angeordnet sind.

Die wäßrige Natriumchlorid-Elektrolyse ist ein wichtiges Verfahren zur Herstellung der Schwerchemikalien Chlor und Natronlauge. Eine moderne Variante wird in einer Membranzelle durchgeführt. Bei diesem Verfahren besteht die Elektrolyse-Zelle aus einem Anodenraum mit einer Anode und einem Kathodenraum mit einer Kathode, sowie einer Kationenaustauscher-Membran, die beide Elektrolyseräume voneinander trennt. Speist man in den Anodenraum eine gesättigte Natriumchlorid-Lösung ein, so werden unter der Einwirkung des elektrischen Stromes die Chloridionen an der Anode zu elementarem Chlor entladen. Gleichzeitig findet an der Kathode eine Wasserzerlegung unter Bildung von elementarem Wasserstoff und Hydroxidionen statt. Etwa in gleichem Maße wie Hydroxidionen erzeugt werden, wandern Natriumionen aus dem Anodenraum durch die Kationenaustauscher-Membran in den Kathodenraum. Die zugrundeliegende chemische Reaktion entspricht der folgenden Gleichung :



Für den Anodenraum einer Elektrolysezelle in der ein Alkalichlorid wie beispielsweise Natriumchlorid, Kaliumchlorid oder Lithiumchlorid elektrolysiert werden soll, muß ein Werkstoff verwendet werden, der beständig ist gegen das korrosive Medium, das hohe Chloridionenkonzentrationen und elementares Chlor enthält. Stand der Technik ist die Verwendung von Titan, Iridium oder Edelmetalle, bevorzugt ist Titanmetall, welches oberflächlich mit einem Mischoxid aktiviert sein kann, um die Chlorüberspannung zu verringern und gleichzeitig die Sauerstoffüberspannung zu erhöhen. Die Anode besteht ebenfalls aus Titan, welches durch Übergangsmetalloxide wie Rutheniumoxid oder Iridiumoxid aktiviert sein kann, um die Chlorüberspannung zu erniedrigen und gleichzeitig die Sauerstoffüberspannung zu erhöhen.

Für den Kathodenraum kann der Werkstoff Titan nicht verwendet werden, da durch den gebildeten Wasserstoff eine Versprödung des Titanmetalls verursacht würde. Der Kathodenraum wird deshalb aus Normalstahl, Edelstahl, Nickel oder vernickeltem Stahl gefertigt. Die Kathode besteht ebenfalls aus diesen Materialien, kann aber zusätzlich durch Edelmetalle oder andere Elektrokatalysatoren wie beispielsweise Raney-Nickel oder schwefelhaltigem Nickel aktiviert sein. Elektrochemische Zellen für die Alkalichlorid-Elektrolyse enthalten zusätzlich ein Diaphragma oder eine Kationenaustauschermembran, die Anoden- und Kathodenraum voneinander trennen. Bevorzugt werden Kationenaustauscher-Membranen, das sind perfluorierte Membranen, die Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen enthalten, verwendet, wenn hochreine Natronlauge erhalten werden soll. Die Membranen sind kationenselektiv, lassen also bei der Natriumchlorid-Elektrolyse nur die Natriumionen durch, wohingegen die Chloridionen im Anodenraum verbleiben.

In der Praxis werden aus solchen Elektrolysezellen, die aus Anodenraum mit Anode, Kathodenraum mit Kathode und Kationenaustauscher-Membran bestehen, größere Elektrolyseure zusammenstellt, die aus einer Vielzahl von Einzelzellen bestehen können (vgl. z. B. DE-A-2 914 869 oder EP-A-22 445). Solche Elektrolyseure können monopolar oder bipolar geschaltet sein. Bevorzugt ist die bipolare Schaltung, da hiermit sehr große Zelleneinheiten betrieben werden können.

Schwierigkeiten treten aber beim Stromübergang von Zelle zu Zelle auf. Wegen der unterschiedlichen Materialien von Kathodenraum und Anodenraum, über deren jeweilige Rückwand die Stromleitung erfolgt, und vor allem wegen der Passivierung des Titans in Luftatmosphäre, treten große Übergangswiderstände und damit erhebliche Spannungsverluste auf.

Es bestand daher die Aufgabe, eine elektrochemische Zelle zur Verfügung zu stellen, die aus einfachen Bausteinen besteht und zu großen Elektrolyseuren zusammengestellt werden kann, und die bei bipolarer Schaltung eine optimale Stromleitung von Zelle zu Zelle gewährleistet.

Die Erfindung, wie sie in den Patentansprüchen formuliert ist, löst die Aufgabe dadurch, daß zwischen zwei Halbschalen mit als Flansch ausgebildeten Rändern, von denen eine eine Anode und die zweite eine Kathode trägt, mindestens ein Element mit der Form einer Doppelwanne angeordnet ist, die aus einem gemeinsamen Boden und einer durch den Boden in ihrer Höhe geteilten seitlichen Wand gebildet wird, deren Ränder mit Flanschen versehen sind, die Anode und die Kathode, die durch den Boden räumlich voneinander getrennt sind, mit der Wand und Streben die beidseitig senkrecht aus dem Boden herausragen elektrisch leitend verbunden sind, zwischen den Flanschen der Halbschalen und des Elements die Trennwände eingeklemmt und Dichtungselemente so angeordnet sind, daß zwischen Trennwand und Kathode ein Hohlraum entsteht.

In einer Ausgestaltung können zwischen den Halbschalen zwei und mehr Elemente angeordnet sein. Zwischen den Flanschen der Elemente ist die Trennwand eingeklemmt und ein Dichtungselement so angeordnet, daß zwischen Trennwand und Kathode ein Hohlraum entsteht. Zwischen Trennwand und Kathode kann ein Abstandshalter angeordnet sein und das Dichtungselement Ausnehmungen aufweisen,

die den Hohlraum zwischen Trennwand und Kathode mit Einrichtungen zum Zu- und Abführen des Katholyten verbindet. Für die Halbschalen und Elemente kann Titan als Werkstoff verwendet werden. Als Anode eignet sich Titan, das mit einem Oxid oder Mischoxid der Metalle der VIII Gruppe des Periodensystems aktiviert ist.

5 Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand des abhängigen Ansprüche 2-6.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von lediglich einen Ausführungsweg darstellenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt

Figur 1 einen Schnitt durch einen Elektrolyseur der aus drei bipolaren Zellen besteht (zwei Elemente gemäß Figur 2 zwischen den Halbschalen)

10 Figur 2 einen Schnitt durch ein Element

Figur 3 einen vergrößerten Ausschnitt « Z » von Figur 1

Zwischen den Halbschalen 1 und 2, deren Ränder als Flansche 3 und 3 a ausgebildet sind und von denen die eine eine Anode 4 und die andere eine Gasdiffusionskathode 5 trägt, wie sie beispielsweise in der EP-A-141 142 beschrieben ist, ist mindestens ein Element 6 angeordnet. Das Element 6 besitzt die Form einer Doppelwanne, die aus einem gemeinsamen Boden 7 und einer durch den Boden in ihrer Höhe geteilten seitlichen Wand 8 gebildet wird. Der Boden 7 kann auch asymmetrisch angeordnet sein, so daß die Wannen unterschiedlich tief ausfallen. Die Ränder der Wand, also die freien Enden sind mit Flanschen 9 und 10 versehen. Der Flansch 9 bzw. das an ihn angrenzende Wandteil trägt jeweils eine Anode 4 und der Flansch 10 bzw. das daran angrenzende Wandteil jeweils eine Kathode 5. Der durch die Anode 4 und die Wanne gebildete Raum ist der Anodenraum 11 und der durch die Kathode 5 und die Wanne gebildete Raum der Gasraum 12. Im Anodenraum 11 und Gasraum 12 sind Streben 13 angeordnet, die senkrecht aus dem Boden herausragen und die Elektroden 4 und 5 elektrisch leitend mit dem Boden 7 verbinden. Zwischen den Flanschen 3, 3a, 9, 10 der Halbschalen 1, 2 und der Elemente 6 sind Trennwände 14 wie Ionenaustauschermembranen, Diaphragmen etc. und Dichtungselemente 15 angeordnet. Das Dichtungselement 15 besteht aus einem laugebeständigen Material, bevorzugt PTFE. Das Dichtungselement 15 ist bezüglich seiner Dicke so bemessen, daß zwischen Trennwand 14 und Kathode 5 ein Hohlraum 16, der Kathodenraum entsteht. Es kann zweckmäßig sein, zwischen Trennwand 14 und Kathode 5 im Hohlraum 16 einen Abstandshalter 17 anzuordnen, der einen gleichmäßigen Abstand der Kathode von der Trennwand einstellt. Der Abstandshalter besteht aus einem laugebeständigen Material wie beispielsweise PTFE oder Nickel. Bevorzugt ist eine Kathodenraumtiefe von etwa 2 bis 3 mm, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 mm. Das Dichtungselement 15 kann mit Ausnehmungen 18 versehen sein, die den Hohlraum 16 mit Einrichtungen 19 zum Zu- und Abführen des Katholyten verbinden. Anolyt wird über die Leitungen 20 zu- bzw. abgeführt und Gas (Luft, Sauerstoff) für die Sauerstoffverzehrkathode über die Leitungen 21. Die Halbschalen 1, 2 und die Elemente 6 werden mittels in Büchsen 22 aus elektrisch isolierendem Material geführten Schrauben 23 verbunden. Die Stromzuführungen sind mit plus und minus gekennzeichnet. Die Trennwand 14 kann auf der Anode 4 aufliegen.

Patentansprüche

- 40 1. Bipolarer Elektrolyseapparat mit Sauerstoffverzehrkathode zum Herstellen von Chlor aus wässriger Alkalichloridlösung mit Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseeingangsprodukte und zum Abführen der Elektrolyseausgangsprodukte, bei dem Anode und Kathode durch eine Trennwand voneinander getrennt angeordnet sind, wird bei dem zwischen zwei Halbschalen (1, 2) mit als Flansch (3,3a) ausgebildeten Rändern, von denen eine eine Anode (4) und die zweite eine Kathode (5) trägt, mindestens ein Element (6) mit der Form einer Doppelwanne angeordnet ist, die aus einem gemeinsamen Boden (7) und einer durch den Boden in ihrer Höhe geteilten seitlichen Wand (8) gebildet wird, wobei die Ränder der Doppelwanne mit Flanschen (9,10) versehen sind, die gemeinsam mit der Wand (8) eine Anode (4) und eine Kathode (5) tragen, die durch den Boden (7) räumlich voneinander getrennt sind, aus dem Boden (7) Streben (13) beidseitig senkrecht herausragen, die Anode (4) und die Kathode (5) mit den Flanschen (9,10), der Wand (8) und den Streben (13) elektrisch leitend verbunden sind, zwischen den Flanschen (3, 3a, 9, 10) der Halbschalen (1, 2) und des Elements (6) die Trennwände (14) eingeklemmt und Dichtungselemente (15) so angeordnet sind, daß zwischen Trennwand (14) und Kathode (5) ein Hohlraum (16) entsteht.
- 55 2. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Elemente (6) zwischen den Halbschalen (1, 2) angeordnet sind und zwischen den Flanschen (10, 11) der Elemente (6) eine Trennwand (14) eingeklemmt und ein Dichtungselement (15) so angeordnet ist, daß zwischen Trennwand (14) und Kathode (5) ein Hohlraum (16) entsteht.
- 60 3. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Trennwand (14) und Kathode (5) ein Abstandshalter (17) angeordnet ist und das Dichtungselement (15) Ausnehmungen (18) aufweist, die den Hohlraum (16) zwischen Trennwand (14) und Kathode (5) mit Einrichtungen (19) zum Zu- und Abführen des Katholyten verbindet.
4. Elektrolyseapparat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Halbschalen (1, 2) und die Elemente (6) als Werkstoff Titan verwendet wird.
- 65 5. Elektrolyseapparat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Anode (4)

eine Titananode verwendet wird, die mit einem Oxid oder Mischoxid der Metalle der VIII Gruppe des Periodensystems aktiviert ist.

6. Elektrolyseapparat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathode 5 eine Gasdiffusionskathode verwendet wird, die aus einem Stromkollektor aus Nickelgewebe besteht, welches mit einem porösen kolloidalen Silberkatalysator, welcher auf Polytetrafluorethylen abgeschieden ist, beschichtet ist, und auf der Langseite eine hydrophile Deckschicht besitzt.

Claims

10

1. A bipolar electrolysis apparatus with an oxygenconsuming cathode for the production of chlorine from aqueous alkali metal chloride solution, with devices for supplying the electrolysis current and the electrolysis feed materials and for discharging the electrolysis output products, in which the anode and cathode are arranged to be separated from one another by means of a partition, and in which at least one element (6) in the form of a twin trough is located between two half-shells (1, 2) which have edges formed as a flange (3, 3a) and of which one carries an anode (4) and the second carries a cathode (5), which twin trough is formed by a common plate (7) and a lateral wall (8), the height of which is divided by the plate, the edges of the twin trough being provided with flanges (9, 10) which, together with the wall (8), carry an anode (4) and a cathode (5) which are separated from one another in space by the plate (7), struts (13) protruding vertically from the plate (7) on both sides, the anode (4) and the cathode (5) being electrically conductively connected to the flanges (9, 10), the wall (8) and the struts (13), the partitions (14) being clamped in between the flanges (3, 3a, 9, 10) of the half-shells (1, 2) and of the element (6), and sealing elements (15) being arranged in such a way that a cavity (16) is formed between the partition (14) and the cathode (5).
2. The electrolysis apparatus as claimed in claim 1, wherein two elements (6) are located between the halfshells (1, 2), a partition (14) is clamped in between the flanges (10, 11) of the elements (6), and a sealing element (15) is arranged in such a way that a cavity (16) is formed between the partition (14) and the cathode (5).
3. The electrolysis apparatus as claimed as Claim 1 or 2, wherein a spacer (17) is located between the partition (14) and the cathode (5), and the sealing element (15) has recesses (18) which connect the cavity (16) between the partition (14) and the cathode (5) to devices (19) for feeding and discharging the catholyte.
4. The electrolysis apparatus as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the material used for the halfshells (1, 2) and the elements (6) is titanium.
5. The electrolysis apparatus as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the anode (4) used is a titanium anode which has been activated with an oxide or mixed oxide of the metals of the Group VIII of the Periodic Table.
6. The electrolysis apparatus as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the cathode (5) used is a gas diffusion cathode comprising a current collector of nickel fabric, which is coated with a porous colloidal silver 20 catalyst deposited on polytetrafluoroethylene, and having a hydrophilic top layer on the long side.

Revendications

45

1. Appareil d'électrolyse bipolaire, avec une cathode consommatrice d'oxygène, pour la préparation de chlore à partir d'une solution aqueuse d'un chlorure de métaux alcalins, avec des dispositifs pour amener le courant d'électrolyse et les produits à électrolyser, et pour évacuer les produits de l'électrolyse, appareil dans lequel l'anode et la cathode sont disposées en étant séparées l'une de l'autre par une cloison, et dans lequel entre deux demi-coques (1, 2), ayant des bords formant des brides (3, 3a), bords dont l'un porte une anode (4) et l'autre une cathode (5), sont disposés au moins un élément (6) ayant la forme d'une double cuve, laquelle est formée d'un fond commun et d'une paroi latérale (8) subdivisée en hauteur par le fond, les bords de la double cuve étant pourvus de brides (9, 10), qui, avec la paroi (8), portent une anode (4) et une cathode (5), qui sont spatialement séparées l'une de l'autre par le fond (7), des entretoises (13) dépassant latéralement et perpendiculairement du fond (7), des deux côtés de ce dernier, l'anode (4) et la cathode (5) étant électriquement reliées aux brides (9, 10), à la paroi (8) et aux entretoises (13), les cloisons de séparation (14) étant serrées entre les brides (3, 3a, 9, 10) des demi-coques (1, 2) et de l'élément (6), et des éléments d'étanchéité (15) étant disposés entre ces brides de façon qu'il se crée un espace creux (16) entre la cloison de séparation (14) et la cathode (5).
2. Appareil d'électrolyse selon la revendication 1, caractérisé en ce que deux éléments (6) sont disposés entre les demi-coques (1, 2), et que, entre les brides (10, 11) des éléments (6), une cloison de séparation (14) est serrée et un élément d'étanchéité (15) est disposé de façon qu'il se crée un espace creux (16) entre la cloison de séparation (14) et la cathode (5).
3. Appareil d'électrolyse selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'entre la cloison de séparation (14) et la cathode (15) est disposé un écarteur (17), l'élément d'étanchéité (15) présentant des

65

évidements (18) qui relie l'espace creux (16) aménagé entre la cloison de séparation (14) et la cathode (5) à des dispositifs (19) destinés à l'amenée et à l'évacuation du catholyte.

4. Appareil d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau utilisé pour les demi-coques (1, 2) et les éléments (6) est le titane.

5 5. Appareil d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise en tant qu'anode (4) une anode de titane, laquelle est activée par un oxyde ou un oxyde mixte des métaux du groupe VIII du Tableau Périodique.

10 6. Appareil d'électrolyse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise comme cathode (5) une cathode à diffusion gazeuse, laquelle est constituée d'un collecteur de courant en un tissu de nickel, ce dernier étant revêtu d'un catalyseur à l'argent colloïdal, poreux, lequel est déposé sur du polytétrafluoréthylène, et qui possède, sur sa grande longueur, une couche de finition hydrophile.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

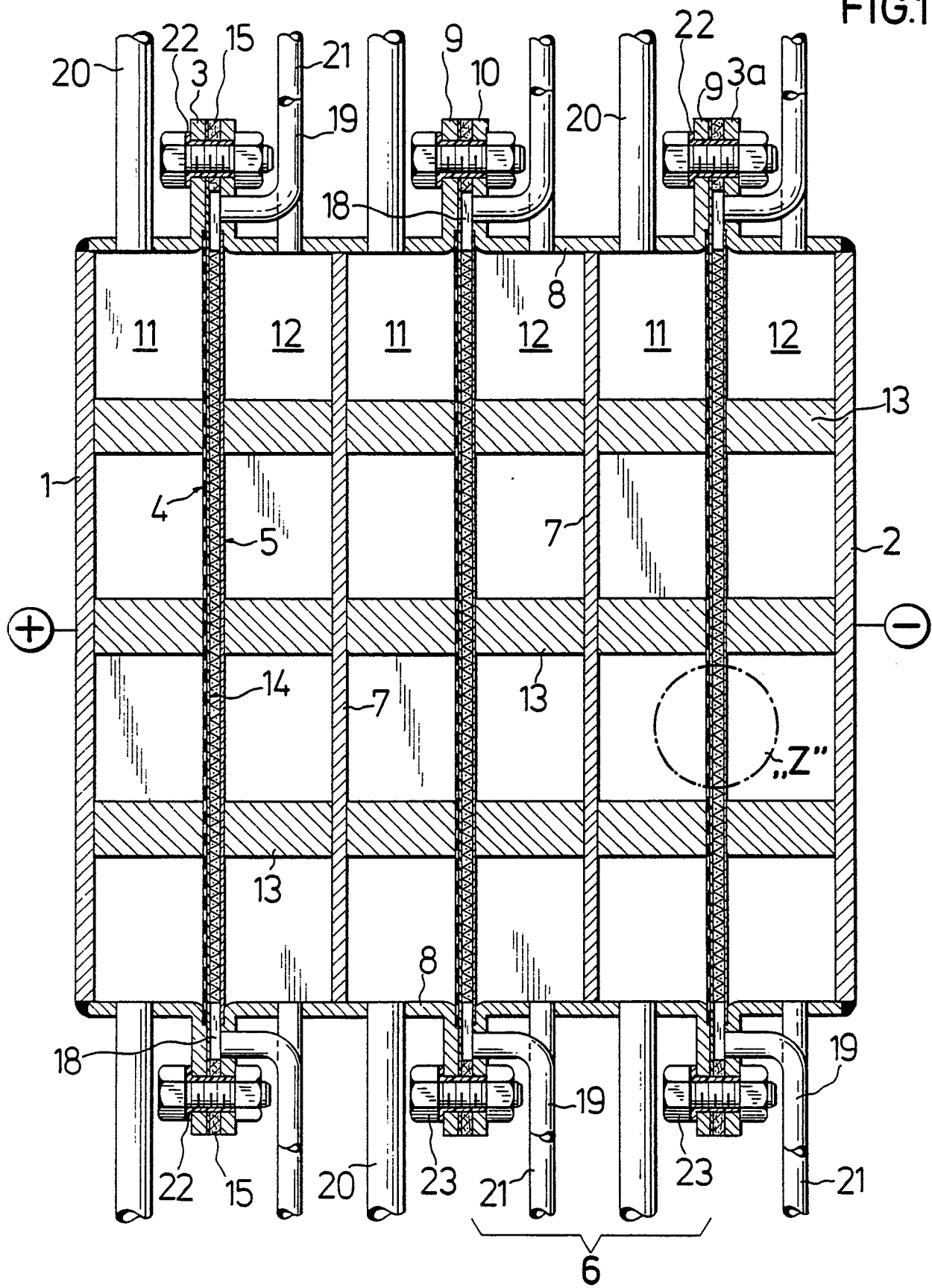


FIG.2

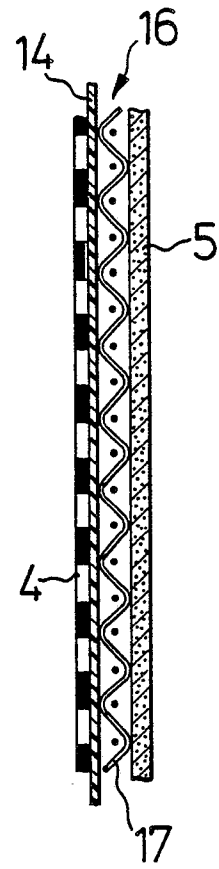
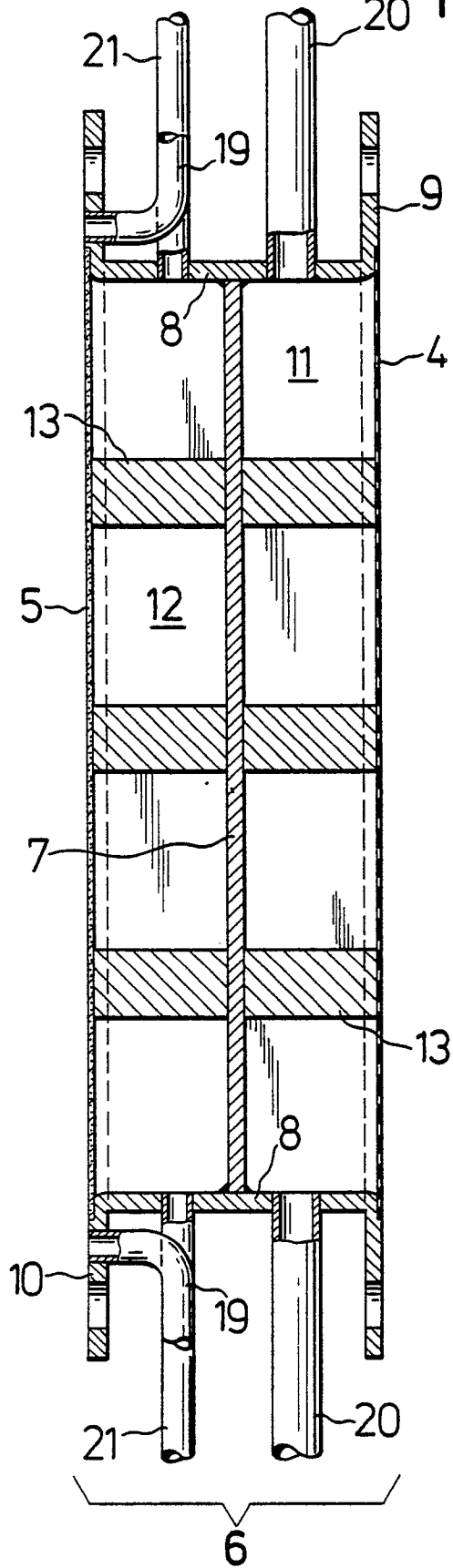


FIG.3