

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85113299.3

51 Int. Cl.: **C 25 B 9/00**

22 Anmeldetag: 19.10.85

30 Priorität: 26.10.84 DE 3439265

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESellschaft,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

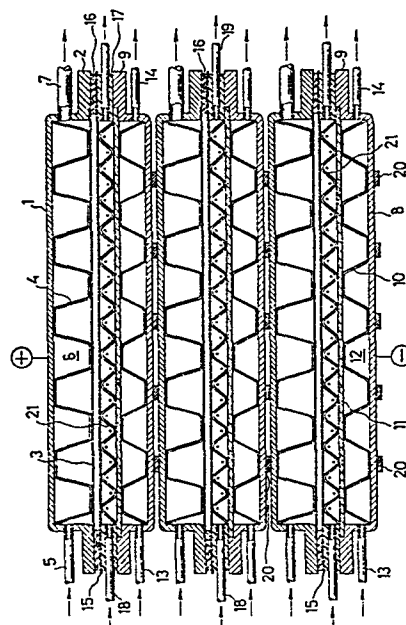
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.05.86
Patentblatt 86/22

72 Erfinder: **Staab, Rudolf, Dr., Am Flachsland 56,**
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: **Bergner, Dieter, Dr., Taunusstrasse 12,**
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: **Hannesen, Kurt, An der Ziegelei 32,**
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

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

54 Elektrolyseapparat mit horizontal angeordneten Elektroden.

57 Bei diesem Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wäßrigen Alkalihalogenidlösungen, der mindestens eine Elektrolysezelle aufweist, sind die Anode (3) und Gasdiffusionskathode (11) horizontal und durch eine Trennwand (15) voneinander getrennt in einem Gehäuse aus zwei Halbschalen (1, 8) eingeordnet und über ihre Ränder mit den jeweiligen Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden. Darüber hinaus ist die Kathode (11) flüssigkeitsdicht mit ihrer Halbschale verbunden und wird durch eine Stromzufuhr und Verteileinrichtung (10) unterstützt. Die Trennwand (15) ist zwischen einer zwischen den Rändern der Halbschalen umlaufenden Dichtung (16) und einem Rahmen (17) eingeklemmt und stützt sich auf einen Abstandshalter (21) ab, der auf der Kathode (11) aufliegt und durch den Rahmen gehalten wird. Der Rahmen (17) weist einen Zu- (18) und Ablauf (19) für den Katholyten auf.



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 84/F 254 DPh.HS/cr

Elektrolyseapparat mit horizontal angeordneten
Elektroden

Die Erfindung betrifft einen Elektrolyseapparat zum Herstellen von Chlor aus wäßrigen Alkalihalogenidlösungen, der mindestens eine Elektrolysezelle aufweist, deren Anode und Gasdiffusionskathode horizontal und durch eine
5 Trennwand voneinander getrennt in einem Gehäuse aus zwei Halbschalen angeordnet und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden sind, wobei das Gehäuse mit Einrichtungen zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und zum Abführen der Elek-
10 trolyseprodukte versehen ist.

Beim Betreiben von Elektrolysezellen mit vertikal angeordneten Gasdiffusionskathoden besteht die Gefahr, daß die Sauerstoff verzehrenden Kathoden bedingt durch den
15 hydrostatischen Druck der Lauge, am unteren Ende elektrolytdurchlässig und am oberen Ende gasdurchlässig werden. Dieser Effekt macht sich umso mehr bemerkbar, je größer die Bauhöhe einer Zelle ist. Eine weitere Schwierigkeit beim Betreiben von Elektrolysezellen mit Gas-
20 diffusionskathoden besteht in der Stromzuführung zur sauerstoffverzehrenden Kathode. Da die Elektrode zur Vermeidung des "Ertrinkens" mit einem Kunststoff, z.B. Polytetrafluorethylen, hydrophobiert sein muß, ist es nicht möglich, solche Kathoden in den Kathodenraum
25 einzuschweißen. Das Hydrophobierungsmittel würde unter diesen Bedingungen abbrennen. Dabei entstünden Leckstellen in der Kathode, so daß diese elektrolyt- und gasdurchlässig würde. Gerade die Dichtigkeit der Gasdiffusionskathode ist jedoch eine entscheidende Vor-
30 aussetzung für das Betreiben von Elektrolyseuren mit solchen Elektroden. In der Praxis bedeutet dies, daß die

Kontaktierung der Gasdiffusionskathoden durch Anpressen an eine Stromzuführung erfolgen muß. Hierbei treten insbesondere bei flächenförmiger Stromversorgung hohe Übergangswiderstände auf. Die Folge davon ist, daß es
5 praktisch unmöglich ist, große Elektrolysezellen von 1 m^2 aktiver Fläche und mehr mit Gasdiffusionskathoden zu betreiben.

Es bestand daher die Aufgabe, eine Elektrolysezelle zu
10 entwickeln, die es erlaubt, bei großer Elektrodenfläche eine flächenförmige Stromzuführung und damit eine bipolare Schaltungsweise des Elektrolyseurs zu gewährleisten, wobei die einzelnen Elektrolysezellen aus
15 möglichst wenig, einfachen und preiswerten Bauteilen bestehen und die Gasdiffusionskathode optimal mit Elektrolyt und Sauerstoff versorgt werden kann, so daß weder Elektrolyt noch Gas durch die Kathode hindurch treten.

Die vorliegende Erfindung löst die Aufgabe dadurch, daß
20 die Gasdiffusionskathode flüssigkeitsdicht mit ihrer Halbschale verbunden ist und durch eine Stromzuführ- und Verteileinrichtung unterstützt wird, die Trennwand zwischen einer zwischen den Rändern der Halbschalen umlaufenden Dichtung und einem dazu parallel angeordneten
25 Rahmen eingeklemmt ist und sich kathodenseitig auf einem Abstandshalter abstützt, der auf der Kathode aufliegt und durch den Rahmen gehalten wird und der Rahmen einen Zu- und Ablauf für den Katholyten aufweist.

30 Als Anodenmaterial eignet sich Titan, das mit einem Oxid oder Mischoxid der Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems aktiviert ist. Die Diffusionskathode kann aus einem Stromkollektor aus Nickelgewebe bestehen, welches mit einem porösen, kolloidalen Silberkatalysator, der
35 auf Polytetrafluorethylen abgeschieden ist, beschichtet

- 3 -

ist, und auf der Laugeseite eine hydrophile Schicht besitzt.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Anordnung ist darin zu
5 sehen, daß ein extrem dünner Laugefilm im Kathodenraum
ausreicht. Daraus ergibt sich ein niedriger hydro-
statischer Laugedruck, bei dem nur eine sehr geringe,
meist vernachlässigbare Laugemenge durch die Kathode
hindurchtritt. Da also keine Lauge aus dem Gasraum aus-
10 getrieben werden muß, kann die Zelle mit der stöchio-
metrischen Sauerstoffmenge betrieben werden. Des
weiteren genügt wegen des geringen Laugedruckes auch ein
niedriger Gasdruck, um die Dreiphasengrenzfläche Gas-
Elektrolyt- und Katalysator innerhalb der Kathode
15 einzustellen. Auf der Anodenseite wird durch die rasche
Entmischung von Chlor und Anolyt der Chlorblaseneffekt
stark reduziert. Bei horizontaler Anordnung wird mit
Hilfe des Abstandshalters (Spacer) auch im Gegensatz zur
vertikalen Anordnung der Elektroden vermieden, daß sich
20 die relativ flexiblen Gasdiffusionskathoden verbiegen
und sich an unterschiedlichen Stellen unterschiedliche
Elektrodenabstände (beispielsweise durch Ausbeulen der
Kathode aufgrund des Laugedruckes) einstellen, was zu
einer ungleichmäßigen Stromverteilung führen wird.

25 Die Erfindung soll nun anhand der Figur näher erläutert
werden. Sie zeigt einen Elektrolyseapparat bestehend aus
drei Elektrolysezellen mit Gasdiffusionskathoden 11, die
völlig unabhängig voneinander sind und über Kontakt-
30 punkte oder Kontaktstreifen 20 miteinander elektrisch
leitend verbunden sind. Der Vorteil dieser Ausführungs-
form liegt in der Servicefreundlichkeit der Konstruktion
bei Schadstellen an einer Zelle. Durch Lockerung des
Anpreßdruckes kann die schadhafte Zelle aus dem Zellen-
35 verband entfernt werden und anschließend kann sofort

nach Wiedereinstellung des Anpreßdruckes die Elektrolyse mit den verbleibenden Zellen wieder aufgenommen werden.

Die Halbschalen 1 und 8, deren Ränder als Flansche 2 und 9 ausgebildet sind, tragen die Anode 3 und die Gasdiffusionskathode 11. Die Anodenschale 1 kann aus Titanmetall oder einer Titanlegierung bestehen. Die Anode 3, die ebenfalls aus Titan bestehen kann, das mit einem Edelmetalloxid aktiviert ist, ist über einen Anodenstromleiter 4, der beispielsweise in Form eines Titanwellbandes ausgebildet sein kann, mit der Anodenhalbschale 1 elektrisch leitend verbunden. Über eine Zuleitung 5 wird der Anodenraum 6 mit Elektrolyt, beispielsweise gesättigter Natriumchloridlösung, versorgt. Die Abführung des gebildeten Chlors und der abgereicherten Sole erfolgt über das Rohr 7. Für die Kathodenhalbschale 8 kann Normalstahl, Edelstahl oder Nickel aber auch Titanmetall verwendet werden; letzteres insbesondere deshalb, weil in der Elektrolysezelle kein Wasserstoff produziert wird und somit die H_2 -Versprödung des Titans nicht einsetzen kann. In der Kathodenhalbschale 8 befindet sich der Kathodenstromleiter 10 als Stromzuführ- und -verteilereinrichtung, der in Form eines Wellbandes ausgestaltet sein kann und aus dem gleichen Material wie die Kathodenhalbschale besteht. Der Kathodenstromleiter 10 trägt die Gasdiffusionskathode 11 und verbindet diese elektrisch leitend mit der Kathodenhalbschale 8. Die Gasdiffusionskathode 11 besteht bevorzugt aus einem Elektrokatalysator auf Metallbasis, wie er beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 33 32 566.9 beschrieben ist, da eine solche Elektrode auch in einfacher Weise mit dem Kathodenstromleiter verschweißt oder verlötet werden kann. Die Gasdiffusionskathode wird am äußeren Rand mit der Kathodenhalbschale 8 ebenfalls durch Löten, Schweißen

oder Kleben mit einem elektrisch leitfähigen Kleber verbunden und gleichzeitig abgedichtet, so daß unterhalb der Kathode der Gasraum 12 gebildet wird. In diesen wird über eine Zuleitung 13 ein sauerstoffhaltiges Gas, beispielsweise elementarer Sauerstoff, Luft oder an Sauerstoff angereicherte Luft eingespeist. Die Entsorgung überschüssigen Sauerstoffs oder an Sauerstoff verarmter Luft erfolgt über das Rohr 14. Über dieses Rohr 14 kann auch eventuell anfallendes Kondensat abgeführt werden.

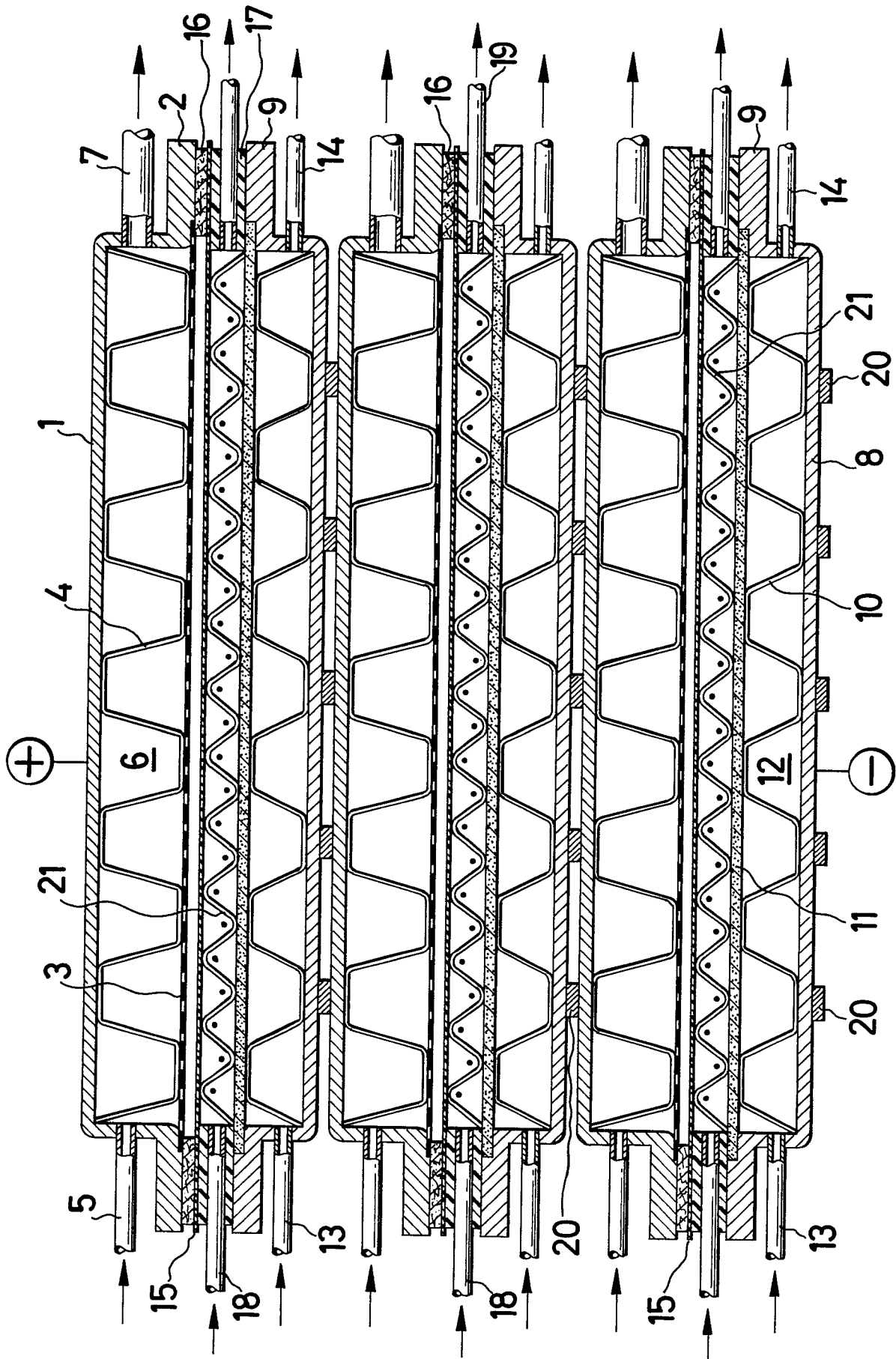
Auf dem Flansch 9 der Kathodenhalbschale 8 liegt ein umlaufender Rahmen 17 aus einem laugebeständigen Material, der mit Zufuhrleitung 18 für Dünnlauge und Abfuhrleitung 19 für die Starklauge versehen ist. Bevorzugtes Material ist Polytetrafluorethylen, da dadurch auch die Abdichtung gegenüber der Kathodenhalbschale gewährleistet ist. Durch den Rahmen 17, die Trennwand 15 und die Kathode 11 wird der Laugeraum definiert. In diesem befindet sich zweckmäßigerweise ein Abstandshalter 21 aus einem laugebeständigen Kunststoff, der einen konstanten Abstand zwischen Gasdiffusionskathode 11 und Trennwand 15, beispielsweise einer Kationenaustauschermembran, einstellt. Gegenüber der Anodenschale 1 ist die Trennwand 15 mittels einer Dichtung 16 abgedichtet. Die Halbschalen können mittels in Büchsen aus elektrisch isolierendem Material geführten Schrauben an den Flanschen miteinander verbunden werden (nicht gezeigt). Dies macht die Zelle besonders service- und wartungsfreundlich. Es ist aber auch möglich, die Einzelteile der Zelle übereinander zu stapeln und nach Art einer Filterpresse zusammenzudrücken. Um einen besseren Stromübergang von Zelle zu Zelle zu ermöglichen, können die Außenseiten beider Halbschalenwände oder auch nur eine Halbschalenwand mit Kontaktpunkten oder Kontaktstreifen 20 aus einem elektrisch leitfähigen Material

versehen sein. Über Zuganker oder andere Preßvorrichtungen werden schließlich die zu einem Elektrolyseapparat zusammengestellten Zellen zusammengepreßt (nicht dargestellt). Die Stromzuführungen sind mit Plus und Minus gekennzeichnet. Die Anode 3 kann auf der Trennwand 15 aufliegen.

Eine Elektrolysezelle gemäß obiger Beschreibung wurde mit einer Gasdiffusionskathode auf Basis kolloidalen Silbers und einer Titananode so in Betrieb genommen, daß die Titananode über der Gasdiffusionskathode zu liegen kam. Die aktive, mit elementarem Sauerstoff gespülte Kathodenoberfläche betrug $0,2 \text{ m}^2$. Die Zelle war mit einer Kationenaustauschermembran des Typs Nafion^(R) 90209 ausgerüstet. Bei einer Stromdichte von 3 ka./m^2 arbeitet die Elektrolysezelle mit einer Zellspannung von $2,17 \text{ V}$, wobei 1550 kWh/t NaOH an elektrischer Energie verbraucht werden. Die Zelle wird bei 90°C mit der stöchiometrischen Menge an Sauerstoff betrieben; es wird $33 \text{ Gew.-%ige Na-tronlauge}$ produziert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrolyseapparat zur Herstellung von Chlor aus wäßrigen Alkalihalogenidlösungen, der mindestens eine Elektrolysezelle aufweist, deren Anode und Gasdiffusionskathode horizontal und durch eine Trennwand voneinander getrennt in einem Gehäuse aus zwei Halbschalen angeordnet und über ihre Ränder mit den Halbschalen mechanisch und elektrisch leitend verbunden sind, wobei das Gehäuse mit Einrichtungen zum Zuführen der Elektrolyseausgangsstoffe und zum Abführen der Elektrolyseprodukte versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode (11), flüssigkeitsdicht mit ihrer Halbschale (8) verbunden ist und durch eine Stromzuführ- und Verteileinrichtung (10) unterstützt wird, die Trennwand (15) zwischen einer zwischen den Rändern der Halbschalen (1,8) umlaufenden Dichtung (16) und einem dazu parallel angeordneten Rahmen (17) eingeklemmt ist und sich kathodenseitig auf einem Abstandshalter (21) abstützt, der auf der Kathode (11) aufliegt und durch den Rahmen (17) gehalten wird und der Rahmen (17) einen Zu- und Ablauf (18, 19) für den Katholyten aufweist.
2. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anode (3) eine Titananode verwendet wird, die mit einem Oxid oder Mischoxid der Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems aktiviert ist.
3. Elektrolyseapparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionskathode (11) aus einem Stromkollektor aus Nickelgewebe besteht, welches mit einem porösen, kolloidalen Silberkatalysator, der auf Polytetrafluorethylen abgeschieden ist, beschichtet ist und auf der Laugeseite eine hydrophile Deckschicht besitzt.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0182114

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 3299

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 104 137 (ELTECH SYSTEMS) * Seite 3, Zeilen 13-32; Seite 4, Zeilen 12-14; Seite 5, Zeilen 3-11; Seite 12, Zeilen 13-25; Figur 1 *	1,2	C 25 B 9/00
A	DE-A-2 909 640 (HOECHST) * Seiten 1,2; Ansprüche 1-9; Figuren 1,2 *	1	
A	GB-A-1 534 834 (ASAHI)		
A	US-A-4 108 752 (G.R. POHTO)		
A	US-A-3 288 644 (J.C. DELFINO) * Spalte 3, Zeilen 16-43 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 25 B 9
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-02-1986	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			