



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 428 171 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90121897.4**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C25B 9/00, //C25B1/28, C25B1/30**

22 Anmeldetag: **15.11.90**

30 Priorität: **16.11.89 DE 3938160**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.05.91 Patentblatt 91/21**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT**

71 Anmelder: **Peroxid-Chemie GmbH**  
**Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3**  
**W-8023 Höllriegelskreuth bei München(DE)**

72 Erfinder: **Gnann, Michael, Dr.**  
**Oberfeldweg 12**  
**W-8068 Pfaffenhofen(DE)**  
Erfinder: **Rossberger, Erwin, Dr.**  
**Jettenhausner Strasse 2**  
**W-8021 Grossdingharting(DE)**

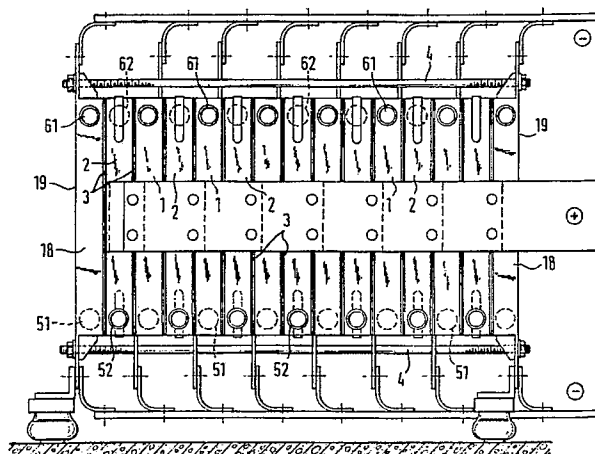
74 Vertreter: **Huber, Bernhard, Dipl.-Chem. et al**  
**Möhlstrasse 22 Postfach 860 820**  
**W-8000 München 86(DE)**

54 **Elektrolysezelle zur Herstellung von Peroxo- und Perhalogenatverbindungen.**

57 Eine Elektrolysezelle vom Filterpressentyp zur Herstellung von Peroxo- oder Perhalogenatverbindungen aus alternierend angeordneten, mit Elektrolytzuführungen versehenen Kathoden und Anoden ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden (1) und Anoden (2) aus quaderförmigen Hohlkörpern bestehen, zwischen denen sich rahmenförmige Dichtungen (3) befinden, und die über diese Dichtungen (3) flüssigkeitsdicht und voneinander isoliert zu einem Zellenpaket verbunden sind, die Kathodenhohlkörper (1) flüssigkeits- und gasdurchlässig sind, die An-

denhohlkörper (2) oberhalb und unterhalb der Platinauflage Öffnungen für den Zu- und Abtransport des Anolyten besitzen, und die wirksame Anodenoberfläche aus einer Ventilmetalunterlage und einer darauf befindlichen Platinauflage, die erhältlich ist durch heissostatisches Pressen einer Platinfolie auf einem Ventilmetalträger, besteht. Die Elektrolysezelle besitzt eine hohe Lebensdauer und ermöglicht eine hohe Stromdichte bei einem niedrigen Energieverbrauch.

FIG. 1



EP 0 428 171 A1

## ELEKTROLYSEZELLE ZUR HERSTELLUNG VON PEROXO-UND PERHALOGENATVERBINDUNGEN

Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle zur anodischen Herstellung von Peroxoverbindungen, wie z.B. von Peroxodisulfaten, Peroxomonosulfaten, Peroxodiphosphaten, sowie den entsprechenden Säuren; und von Perhalogenaten und deren Säuren, insbesondere von Perchloraten oder Perchlorsäure.

Membranelektrolysezellen, meist vom Filterpressentyp, finden seit einigen Jahren zunehmende technische Bedeutung bei der industriellen Fertigung von Chlor und Natronlauge. Die zahlreichen, in der Zeitschriften- und Patentliteratur beschriebenen Zellenkonstruktionen sind aber zur Herstellung von z.B. Peroxodisulfaten oder Peroxodischwefelsäure nicht geeignet, denn das in den Chloralkalielektrolysezellen verwendete Anodenmaterial, meist auf der Basis Titansupport/Mischoxid aus Metallen der Gruppe VIII und Titan, ist technisch zur Peroxodisulfatbildung nicht geeignet, weil seine Stromausbeute und seine Beständigkeit zu gering sind. Zwar läßt sich die Stromausbeute bei Verwendung iridiumhaltiger Mischoxide auf technisch interessante Werte anheben, aber nur, wenn man fluoridhaltige Anolytzusätze verwendet, die jedoch bald die Beschichtung zerstören und damit die Anode unbrauchbar machen (vgl. Fukuda et al., *Electrochimica Acta* 24 (1979), 363365).

Die Bestrebungen, Membranzellen zur elektrolytischen Herstellung von Peroxo- bzw. Perhalogenatverbindungen zu entwickeln, haben bisher noch nicht zu technisch brauchbaren Lösungen geführt. Ein wesentlicher Grund hierfür ist der Mangel an langzeitbeständigen Anodenmaterialien bzw. daraus gefertigten Verbundelektroden, die in Form von Blechen verarbeitungs- und preisgünstig in Elektroden und Zellkonstruktionen verwendet werden können. Derartige Verbundelektroden sollten z.B. aus einer Titan- bzw. Tantalunterlage bestehen, die homogen, flächig und haftfest mit einer Platinfolienauflage verbunden ist. Man ist nämlich zur Herstellung der Peroxoverbindungen nach wie vor auf die Verwendung von Massivplatin als einzig technisch brauchbarem Anodenwerkstoff angewiesen. Verbundelektroden, bei denen eine Platinauflage durch kathodisches Abscheiden aus galvanischen Platinbädern oder Platinsalzschnmelzen erzeugt wurde, haben eine unzureichende Haftfestigkeit, eine ungenügende Standzeit und eine unbefriedigende Stromausbeute.

Bei der Fertigung der bisher üblichen Anoden war man darauf angewiesen, das Platinmetall in Form von Drähten, Bändern oder Folien auf der gegenüber dem Elektrolyten beständigen Metallunterlage Titan oder Tantal durch lokal begrenzte also nicht flächige - Verbindungen zu fixieren, wie z.B.

durch Punkt- bzw. Rollnahtschweißung oder durch mechanische Anpreßvorrichtungen. Diese schweißtechnisch bzw. mechanisch gebildeten Kontaktstellen sind nicht flüssigkeitsdicht und werden damit dem Elektrolyten zugänglich; sie werden erfahrungsgemäß im Laufe der Zeit durch Korrosion und Funkenüberschlag zerstört, wonach sich die Platinteile ganz oder teilweise vom Untergrund abheben und für den Elektrolyseprozeß verlorengehen. Der Ausnutzungsgrad für das in eine Elektrolyseanlage investierte Platinmetall ist deshalb begrenzt. Er erreicht bei weitem nicht den rechnerischen Wert, der sich ergibt, wenn man den Quotienten "installiertes Platingewicht/spezifischer Platinverbrauch pro Tonne Produkt" bildet. Mit einer homogenen, haftfesten Platinauflage von 50 µm ließe sich z.B. bei einer anodischen Stromdichte von 9 kA/m<sup>2</sup> eine Laufzeit von 15 bis 20 Jahren bei der elektrolytischen Gewinnung von Kaliumperoxodisulfat erreichen, im technischen Betrieb werden jedoch mit mechanisch angepreßten Platinfolien auf einer Titanröhre als Anodensupport maximal nur ca. 3 Jahre als Lebensdauer festgestellt. Dann ist die Verbundanode, die die Platinfolie zum Teil mechanisch verloren hat, mit einer neuen Auflage zu versehen bzw. durch eine neue Anode zu ersetzen.

Elektrolysezellen, welche unter Verwendung von partiell kontaktierten Verbundelektroden aufgebaut sind, sind bekannt (vgl. J. Balej und H. Vogt, "Electrochemical Reactors", Fortschritte Verfahrenstechnik 22 (1984), 371-389). Die Elektrolysezellen zur Herstellung von Peroxodischwefelsäure benötigen einen Separator, welcher den Kathodenraum von dem anodisch gebildeten Peroxodisulfat abtrennt, damit dessen Reduktion an der Kathodenoberfläche vermindert bzw. verhindert wird. verschiedene Konstruktionen verwenden als Anoden Platinfolienstreifen, welche auf Tantalblech durch Rollnahtschweißung (also nur lokal) fixiert sind. In anderen Elektrolysezellen verwendet man Platindraht, der entweder auf ebenen Titandrahtnetzen durch Punktschweißung fixiert ist oder spiralförmig um einen mit Tantal überzogenen Silberdraht gewickelt und daran durch z.B. Punktschweißung befestigt ist. Bei diesen Zellenkonstruktionen kann eine anodische Stromdichte von 5 kA/m<sup>2</sup>, bezogen auf die Platinoberfläche, nicht überschritten werden, da sonst die Strombelastung der Kontaktierungspunkte zwischen Support und Platin zu hoch wird, was dann zu deren Zerstörung durch Erhitzung und Korrosion führen würde. Zellen zur Herstellung von Salzen der Peroxodischwefelsäure sind ähnlich gebaut. Es können hierbei jedoch auch Konstruktionen ohne Separator bzw. Diaphragma verwendet werden, wenn das Peroxodisul-

fat während der Elektrolyse als Salz zur Ausfällung gebracht wird und die Zelle genügend rasch vom Elektrolyten durchströmt wird.

Auch zur Herstellung von Perhalogenaten, insbesondere zur Herstellung von Perchlorsäure und deren Salzen, verwendet man mit Platinfolien belegte Tantal- bzw. Titananoden. Diese bieten hinsichtlich Lebensdauer und Ausbeuten Vorteile gegenüber mit Bleidioxid beschichteten Graphitanoden. Platinatbeschichtetes Titan hat sich bisher technisch zur Herstellung von Perchloraten nicht bewährt. Aus ähnlichen Gründen wie bei den bislang verwendeten Anoden zur Herstellung von Peroxodisulfaten können auch bei der Herstellung von Perchlorsäure bzw. Perchloraten die angewandten anodischen Stromdichten von 5 kA/m<sup>2</sup> nicht überschritten werden.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Bereitstellung einer zur Herstellung von Peroxo- und Perhalogenatverbindungen geeigneten Elektrolysezelle, mit der sich die dem Platingehalt der Verbundanode entsprechende Lebensdauer erreichen läßt, und die eine hohe Stromdichte und einen niedrigen Energieverbrauch ermöglicht. Diese Aufgabe wird mit der vorliegenden Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist eine Elektrolysezelle vom Filterpressentyp aus alternierend angeordneten, mit Elektrolytzuführungen versehenen Kathoden und Anoden, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kathoden und Anoden aus guaderförmigen Hohlkörpern bestehen, zwischen denen sich rahmenförmige Dichtungen befinden, und die über diese Dichtungen flüssigkeitsdicht und voneinander isoliert zu einem Zellenpaket verbunden sind, die Kathodenhohlkörper flüssigkeits- und gasdurchlässig sind, die Anodenhohlkörper oberhalb und unterhalb der Platinauflage Öffnungen für den Zu- und Abtransport des Anolyten besitzen, und die wirksame Anodenoberfläche durch die Platinmetallschicht aus einer Ventilmetalunterlage und einer darauf befindlichen Platinauflage, die erhältlich ist durch heißisostatisches Pressen (HIP) einer Platinfolie auf einem Ventilmetalträger, gebildet wird.

Vorzugsweise besitzt die Platinfolie eine Dicke von 20 bis 100 µm, und insbesondere von 50 µm.

Als Ventilmetal wird vorzugsweise Tantal oder Niob, und insbesondere Titan verwendet. Die Dicke des Ventilmetalträgers (Ventilmetalblechs) wird vorzugsweise so gewählt, daß es sich leicht zu Elektroden verarbeiten und sich in entsprechenden Zellenkonstruktionen stabil einbauen läßt; vorzugsweise beträgt die Dicke 1 bis 6 mm, insbesondere 2 bis 4 mm, und in erster Linie 3 mm.

Die Verschweißung der durch heißisostatisches Pressen (HIP; Diffusionsschweißung) erzeugten Verbundbleche kann mit dafür geeigneten, an sich bekannten Schweißtechniken, wie z.B. durch WIG-

Schweißen, oder Lasertechnik, erfolgen. Die Schweißzone muß absolut frei sein von Platin, weil sonst Legierungen entstehen, die nicht korrosionsbeständig sind.

Bevorzugte Ausgestaltungen dieser Elektrolysezelle sind, einzeln oder in Kombination anwendbar, nachstehend aufgeführt: Die Platinfolie besitzt eine Dicke von 20 bis 100 µm. Das Ventilmetal ist Titan, Niob oder Tantal. Der Ventilmetalträger besitzt eine Dicke von 1 bis 6 mm. Zwischen den Kathodenhohlkörpern (1) und den Anodenhohlkörpern (2) befinden sich Separatoren, durch die die Katholyträume von den Anolyträumen getrennt werden. Der Separator besteht aus einer fluorierten, Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschermembran. Er liegt auf der durchbrochenen, flüssigkeits- und gasdurchlässigen Kathodenoberfläche auf und ist in einem Abstand von 0,5 bis 5 mm zu der Platinanodenoberfläche angebracht. Die wirksamen Kathodenteile (12) des Kathodenhohlkörpers (1) sind durchbrochen ausgebildet. Sie sind aufgeraut und/oder mit einer die Kathodenpolarisation verringernden Beschichtung versehen. Die oberhalb und unterhalb der Platinauflage vorhandenen Öffnungen für den Zu- und Abtransport des Anolyten sind schlitzförmige Öffnungen oder werden durch eine Vielzahl von nebeneinanderliegenden Bohrungen gebildet. Die Breite der schlitzförmigen Öffnungen bzw. der Durchmesser der Bohrungen wird von der Elektrolytzuführung (52, 62) aus gesehen zur entgegengesetzten Seite hin größer. Die Anodenhohlkörper sind mit Zu- und Abführungen für ein Kühlmittel (71, 72) ausgestattet und bestehen aus drei Kammern, von denen die obere und untere der Elektrolytzuführung dienen und die mittlere der rückseitigen Kühlung der aktiven Anodenoberflächen. Das Dichtungsmaterial für die rahmenförmigen Dichtungen (3) ist ein Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisat.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle für die elektrolytische Herstellung von Peroxo- und Perhalogenatverbindungen.

Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle ist aus guaderförmigen, rechteckigen Hohlkörpern für Kathoden und Anoden gebildet, die durch rahmenförmige Dichtungen voneinander isoliert sind und flüssigkeitsdicht miteinander verbunden, z.B. verschraubt sind. Der Anodenhohlkörper besitzt oberhalb und unterhalb der rechteckigen Platinauflage je eine Öffnung für den Zu- und Abtransport des Anolyten, vorzugsweise eine schlitzförmige Öffnung oder eine Anzahl von Bohrungen.

Vorzugsweise befinden sich zwischen den Anoden- und Kathodenkörpern Separatoren; zweckmäßigerweise sind die Separatoren zwischen den rahmenförmigen Dichtungen eingespannt. Zur

Herstellung der Peroxoverbindungen wird dabei vorzugsweise ein Separator aus einer fluorierten, Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschermembran (KIA-Membran) verwendet, wie z.B. eine Kationenaustauschermembran des Typs NAFION® 423 (semipermeable Membranen auf Basis von Poly(perfluoralkylen)sulfonsäure).

Der Separator liegt vorzugsweise auf der durchbrochenen, flüssigkeits- und gasdurchlässigen Kathodenoberfläche auf; der Abstand des Separators zu der glatten, ebenen Platinanodenoberfläche (Platinauflage der Verbundanode) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 mm.

Bei Verwendung einer Kationenaustauschermembran, z.B. vom Typ NAFION® 423, wurde überraschenderweise festgestellt, daß diese nicht nur bis ca. 5 kA/m<sup>2</sup> - in der Chloralkalielektrolyse werden unter Verwendung von Membranzellen maximal 3 bis 5 kA/m<sup>2</sup> im Dauerbetrieb erreicht - verwendet werden kann. Auch Langzeitbelastungen bis zu 15 kA/m<sup>2</sup> blieben ohne Einfluß auf die Funktion und Beständigkeit der Kationenaustauschermembran. Dies ist deshalb von großer Bedeutung, weil eine technische Elektrolyseanlage zur Herstellung von Peroxo- bzw. Perhalogenatverbindungen erheblich über der Nennleistung betrieben werden kann, wenn die Elektrolysezelle für Überbelastungen geeignet ist. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle ist dieser Effekt nutzbar, und sie erlaubt die Abführung der durch die erhöhte Leistungsaufnahme bedingten Ohm'schen Wärmezeugung.

Die wirksamen Kathodenteile in den Kathodenhohlkörpern bestehen vorzugsweise aus einem mit Öffnungen versehenen Blech, z.B. Streckmetall, Lochblech oder Jalousieplatten.

Die Verbundanoden werden in den erfindungsgemäßen Zellen mit glatter, nicht durchbrochener Platinoberfläche, also nicht als z.B. Streckmetall, eingesetzt. Die Elektrolysezelle wird vorzugsweise mit einem hydrostatischen Überdruck im Anodenraum von mehr als 0,02 bar (2000 Pa) gegenüber dem Kathodenraum betrieben. Dieser reicht aus, um die Kationenaustauschermembrane gegen die aus durchbrochenem Material bestehende Kathode zu drücken und so für den notwendigen Abstand zwischen Anodenoberfläche und KIA-Membrane zu sorgen. Um die Zellenspannung niedrig zu halten, sollte dieser Abstand vorzugsweise 5 mm, und insbesondere 3 mm nicht überschreiten. Bei Einhaltung geeigneter gewählter Elektrolysebedingungen können mit der erfindungsgemäßen Anordnung anodische Produktstromausbeuten von 92 bis 96 % erreicht werden; die Menge des anodisch als Nebenprodukt gebildeten gasförmigen Sauerstoffs ist deshalb so gering, daß selbst bei 0,5 mm Abstand zwischen Anode und Separator kein störender Gasblaseneffekt auftritt. Hierbei sollen vorzugs-

weise Strömungsgeschwindigkeiten von >0,3 m/sec eingehalten werden. Da das Kathodenmaterial durchbrochen ist und vorzugsweise aus Streckmetall ausgebildet ist, kann der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff leicht "nach hinten" entweichen.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Kathode wird die Oberfläche der Kathode durch mechanische und/oder chemische Maßnahmen, z.B. durch Sandstrahlen und/oder Ätzen in Säuren, mit einer feinstrukturierten Aufrauung versehen; die dadurch bewirkte Oberflächenvergrößerung hat eine Verminderung der Kathodenpolarisation (Wasserstoffüberspannung) zur Folge, entsprechend einer Verminderung der effektiven kathodischen Stromdichte, wodurch die Zellenspannung im gleichen Maße abgesenkt wird. Eine Verstärkung dieses Depolarisationseffektes ist durch Beschichtung der wirksamen Kathodenoberflächen mit Metallen und/oder Oxiden der Gruppe VIII des Periodischen Systems der Elemente zu erreichen, wobei diese Beschichtung dann vorteilhafterweise mit einer oberflächenreichen Mikrostruktur erzeugt wird. Das Kathodenmaterial ist vorzugsweise Edelstahl.

Die in den Anodenhohlkörpern oberhalb und unterhalb der vorzugsweise rechteckigen Platinauflage vorhandenen Öffnungen für den Zu- und Abtransport des Anolyten sind vorzugsweise schlitzförmige Öffnungen oder werden durch eine Vielzahl von reihenförmig nebeneinanderliegenden Bohrungen gebildet. Vorzugsweise wird die Breite der schlitzförmigen Öffnungen bzw. der Durchmesser der Bohrungen von der Elektrolytzuführung aus gesehen zur entgegengesetzten Seite hin grösser.

Die Anodenhohlkörper sind vorzugsweise so ausgestaltet, daß die Rückseite der aktiven Anodenoberflächen gekühlt werden kann, sie sind z.B. mit Zu- und Abführungen für ein Kühlmittel, insbesondere für Kühlwasser, versehen.

In einer zweckmäßigen Ausführungsform sind die Anodenhohlkörper so ausgestaltet, daß sie aus drei Kammern bestehen, von denen die obere und untere der Elektrolytführung dienen und die mittlere der rückseitigen Kühlung der aktiven Anodenoberflächen.

In den anliegenden Figuren werden bevorzugte Ausführungsformen erfindungsgemäßer Elektrolysezellen veranschaulicht.

Die Figuren 1 und 2 zeigen schematisch den Aufbau einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle: Die Elektrolysezelle besteht im wesentlichen aus zwei Endkathoden 18 identischer Bauweise (spiegelbildlich symmetrisch), einer Mehrzahl quaderförmiger rechteckiger Hohlkörper für Kathoden 1 und Anoden 2, Dichtungen 3, die zwischen den alternierend angeordneten Anoden und Kathoden

vermittels Gewindestangen 4 flüssigkeitsdicht eingepreßt sind und die Elektroden entgegengesetzter Polarität voneinander isolieren. Gegebenenfalls sind (nicht eingezeichnete) Separatoren vorhanden, die die unterschiedlich zusammengesetzten Elektrolyte der Kathoden- und Anodenräume voneinander trennen, als Separatoren werden vorzugsweise für die Chloralkalielektrolyse bekannte Separatoren verwendet, insbesondere Kationenaustauschermembranen des Typs NAFION® 423 (semipermeable Membranen auf Basis Poly(perfluoralkylen)sulfonsäure). Die Separatoren liegen zwischen der Dichtung 3 und dem Rahmen der Kathode 1 in der Weise auf, daß ein Elektrolyt-  
austritt (ein "Dochten" der Kationenaustauschermembran nach außen) durch einen überstehenden Rand der Dichtung zuverlässig verhindert wird.

Jeder der quaderförmigen, rechteckigen Kathoden- bzw. Anodenhohlkörper besitzt Rohrstutzen 51, 61, 52, 62 für die Zufuhr 51, 52 bzw. Abfuhr 61, 62 von Katholyt bzw. Anolyt (jeweils in diametraler Position 51/61 bzw. 52/62). Diese Rohrstutzen, die mit der Polarität alternierend angeordnet sind, sind flexibel verbunden mit den Zu- 91, 92 bzw. Ablaufverteilerrohren 101, 102 des Zellenpaketes. Die Anodenhohlkörper besitzen zusätzlich Rohrstutzen für die Zu- 71 und Abführung 72 von Kühlwasser.

Die Kühlung der Anodenhohlkörper ermöglicht einen Elektrolysebetrieb mit Stromdichten bis zu 15 kA/m<sup>2</sup> und mehr, weil sie die durch Ohm'sche Spannungsverluste bewirkte Erhitzung der Anodenoberfläche sicher verhindert und damit eine hohe Produktausbeute bei geringer Sauerstoffentwicklung gewährleistet.

Besonders günstig wirkt sich diese Anodenkühlung auch bei der Synthese von Peroxodischwefelsäure und Perchlorsäure aus, wo besonders niedrige Temperaturen eingehalten werden sollen.

Beidseitig oder einseitig besitzen die Anodenhohlkörper 2 Anschlußfahnen für die Stromzuführung (positive Polarität), die mittels flexibler Kupfer-Winkelstücke von Kupfer-Stromzuleitungsschienen her erfolgt. In analoger Weise werden die Kathodenhohlkörper 1 mit dem negativen Pol des Gleichrichters verbunden; der Stromanschluß erfolgt hierbei oberhalb und/oder unterhalb der Kathoden.

Die Fig. 3 bis 5 zeigen Ausführungsformen für den Aufbau der in Fig. 1 und 2 beschriebenen Anodenhohlkörper 2 im Querschnitt (Fig. 3), in der Draufsicht (Fig. 4) und im Schnitt der Ebene A-B der Fig. 4 (Fig. 5).

Der flache, quaderförmige Anodenhohlkörper umfaßt zwei gegenüberliegende Anodenbasisflächen aus den eigentlichen, mit Platinfolie belegten Anodenteilen 22, Seitenbegrenzungen 21 und diametral angeordneten Kühlmittel-Anschlüssen 71,

72. Es sind Elektrolytz- und -abführungen unterhalb und oberhalb der Anodenteile 22/21/22/21 mit jeweils einem Rohrstutzen 52, 62 und eine Abschlußplatte 8 vorgesehen. Die Rohranschlüsse sind am Anodenhohlkörper diametral gegenüberliegend positioniert.

Die Elektrolytversorgungs- und Abfuhrteile der Anode sind am Anodenhohlkörper so verschweißt, daß jeweils zwischen dem Anodenteil 22 und der Abschlußplatte 8 ein Schlitz bzw. eine Reihe von Bohrungen für den Zu- und Abfluß des Anolyten vorhanden sind.

Der Anodenstützkörper (Anodenunterlage) wird aus sogenannten Ventilmetallen, vorzugsweise aus Titan, gebildet. Die Verschweißung der durch heißstatisches Pressen erzeugten Verbundbleche (z.B. eine Platinfolie von 50 µm Dicke auf einem 3 mm dicken Titanblech) kann mit Hilfe dafür geeigneter Schweißtechniken, wie z.B. WIG-Schweißen oder Lasertechnik, erfolgen. Die Schweißzone muß absolut frei sein von Platin, weil sonst Legierungen entstehen, die nicht korrosionsbeständig sind. Nach dem Schweißvorgang wird der Anodenhohlkörper an seinen Rändern, welche mit der Rahmendichtung 3 (vgl. Fig. 1) kontaktiert werden, ggf. durch mechanische Nachbearbeitung, in einen völlig planen Zustand übergeführt.

Der Anodenteil 22/21/22/21 kann in seinem Inneren Elemente zur Erhöhung der Reynolds-Zahl, also z.B. Strömungsschikanen, enthalten (nicht eingezeichnet). Ebenso können die Elektrolytversorgungs- und Abfuhrteile des Anodenkörpers mit Einbauten zur Egalisierung der Strömung versehen sein.

Die Figuren 6 und 7 zeigen Ausführungsformen für den Aufbau eines Kathodenhohlkörpers gemäß Fig. 1 im Schnitt (Fig. 6) und in der Draufsicht (Fig. 7).

Der flache, quaderförmige Kathodenhohlkörper 1 besteht aus den elektrochemisch wirksamen Kathodenteilen 12, die an den seitlichen Rändern mit U-Profilen 13 und 14 verschweißt sind, wobei die Kathodenteile 12 z.B. als Streckmetall, Lochblech oder als Jalousieplatten ausgebildet sein können. Im Falle einer Zelle ohne Separator kann die Kathode auch mit Blechen (statt mit Streckmetall) bestückt sein, wobei die Kathode dann wie die Anode aufgebaut ist und somit auch gekühlt werden kann. Die Elektrolytz- 51 und -abfuhrrohre 61 befinden sich unterhalb und oberhalb der Kathodenteile 12. Die Rohranschlüsse sind am Kathodenhohlkörper diametral gegenüber positioniert.

Beide Kathodenteile sind entlang der Linien a-b-c-d miteinander verschweißt, wodurch der nach außen geschlossene Kathodenhohlkörper gebildet wird. Es kann zur Egalisierung der Elektrolytströmung und der Stromverteilung Einbauten enthalten (nicht eingezeichnet).

Als Material für den Kathodenkörper wird vorzugsweise Edelstahl verwendet. Zur Herstellung

der Peroxo- bzw. der Perhalogenatverbindungen hat sich hierbei besonders Edelstahl der WSt. Nr. 1.4539 bewährt. Die Verschweißung der Edelstahlteile erfolgt mit Hilfe von dafür geeigneten, an sich bekannten Schweißtechniken. Nach dem Schweißvorgang wird der Kathodenkörper an seinen Rändern 17, welche mit der Rahmendichtung und ggf. mit dem Separator kontaktiert werden, ggf. durch mechanische Nachbearbeitung, in einen völlig planen Zustand überführt.

Zur Erzielung einer niedrigen Kathodenpolarisation erfolgt in der Regel eine Aufrauung der Kathodenplatten 12; sie kann am fertigen Kathodenkörper erfolgen, z.B. (nach Abdecken der Dichtungsänder 17) mittels Sandstrahlen und/oder mittels einer Beizpaste. Zur weiteren Verstärkung des Depolarisationseffektes kann man die Kathodenplatten nach an sich bekannten Verfahren, z.B. mit Raney-Nickel (z.B. durch Flamm- oder Plasmaspritzen), oder thermisch mit Mischoxiden aus einerseits Ti, Ta und/oder Zr und andererseits Pt, Ru und/oder Ir, beschichten. Falls erforderlich (z.B. bei Raney-Auflagen) werden extrahierbare Anteile (wie z.B. Aluminium oder Magnesium) in alkalischen bzw. sauren Lösungen entfernt.

Die "Endkathoden" 18 der Elektrolysezelle bestehen aus einseitig geschlossenen Hohlkörpern; die dem Zelleninneren zugewandte Seite besteht entweder aus einem "durchbrochenen", also flüssigkeits- und gasdurchlässigen, oder aus einem glatten, am oberen und am unteren Rand Schlitz- oder Bohrungen freilassenden Metallblech, während die gegenüberliegende Seite aus einer massiven Metallplatte 19 besteht und die Zellenwand bildet (vgl. Fig. 1).

Die Elektrolysezelle besteht aus  $n$  Anoden und  $n+1$  Kathoden. Eine gemäß der Erfindung gebaute (Doppel-)Anode von zweimal  $0,06 \text{ m}^2$  Platinfläche nimmt bei den in der Technik bisher maximal angewandten Stromdichten von  $5 \text{ kA/m}^2$   $0,6 \text{ kA}$  Strom pro Anode auf. Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle kann jedoch mit  $1 \text{ kA}$  als Dauerbelastung und mit  $1,8 \text{ kA}$  Spitzenbelastung betrieben werden. Die nach der bisherigen Technik zur Herstellung von Peroxoverbindungen in (mit Separatoren) geteilten Zellen gebräuchlichen Stromdichten können in der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle erheblich überschritten werden. Eine entsprechend ausgerüstete Elektrolyseanlage vermag deshalb Spitzenstrom (z.B. Nachtstrom) von Stromanbietern relativ schnell und flexibel aufzunehmen; sie kann andererseits bis herab zu  $2 \text{ kA/m}^2$  ohne Einbußen mit Minderlast betrieben werden.

Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle benötigt aufgrund ihrer kompakten Bauweise nur einen keinen Raumbedarf (Stellplatzbedarf). So ist z.B. für eine mit  $8,33 \text{ kA/m}^2$  betriebene Elektrolysezelle zur Herstellung von Ammoniumperoxodisulfat

(APS) für  $7 \text{ kA}$  Nominal-Stromaufnahme - entsprechend einer Produktion von ca.  $28 \text{ kg/h}$  APS - nur ein Stellplatz von  $0,7 \times 0,7 \text{ m}^2$  mit einer Bauhöhe von ca.  $1 \text{ m}$  erforderlich. Die bisher üblichen Zellen benötigen ein Mehrfaches dieses Raumes.

Bei einer entsprechenden Auswahl des Dichtungsmaterials zwischen den Elektrodenhohlkörpern lassen sich Zellen-Standardzeiten erreichen, die mindestens 5 Jahre betragen; der Wartungsaufwand wird dadurch im Vergleich zu den jetzt gebräuchlichen Zellen erheblich verringert. Geeignete Dichtungen sind z.B. Dichtungen aus Viton® (ein wärme- und chemikalienbeständiges, vulkanisierbares Fluorelastomeres auf der Basis von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisaten); bei diesen Dichtungen wird die Kompression an den Außenseiten durch runde oder rechteckige Teile von gegen den Elektrolyten beständigen Materialien begrenzt (z.B. Keramik, Polyvinylidenfluorid, IT-Dichtungen). Auf diese Weise kann ein definierter Abstand der Zellsegmente und eine definierte Dichtungskompression eingestellt werden.

Die Elektrolysezellen gemäß der Erfindung können auch ohne Separatoren betrieben werden, z.B. zur Herstellung von Kalium- bzw. Natriumperoxodisulfat unter gleichzeitiger Ausfällung der Salze und zur Herstellung von Natriumperchlorat (unter Zusatz von Natriumdichromat als kathodischem Deckschichtbildner).

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1

Eine erfindungsgemäße Elektrolysezelle ist aufgebaut aus 7 Anoden, die beidseitig mit je  $0,06 \text{ m}^2$  ( $0,255 \times 0,235$ ) Platinfolie von  $50 \text{ }\mu\text{m}$  Stärke auf einem  $3 \text{ mm}$  dicken Ti-Blech durch heißisostatisches Pressen (HIP) beschichtet sind, und 8 Kathodenkörpern, deren aktive Kathodenflächen aus Streckmetall der Maschenweite  $12,7 \times 6 \text{ mm}$ , Stegbreite  $2 \text{ mm}$ , bestehen. Sie ist mit einer KIA-Membran NAFION® 423 von  $330 \text{ }\mu\text{m}$  Stärke (Stützgewebe PTFE) bestückt, welche auf der Kathode aufliegt und mit Hilfe einer IT-gestützten VITON® -Dichtung auf einen Abstand von  $2,5 \text{ mm}$  zur Anodenoberfläche eingestellt ist.

Die Kathodenoberflächen sind durch Sandstrahlen und chemisches Beizen in verdünnter Schwefelsäure (1:1) so behandelt worden, daß sich eine Oberflächenrauigkeit mittleren Grades (graue Farbe) ergab.

Der Anolyt besteht aus 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,6 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,9 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  und einem Zusatz von Ammoniumthiocyanat (4,5 g/kg produziertes  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  bei 40 °C). Als Katholyt dient eine Lösung von 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 3,5 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Bei einer Stromaufnahme von 7 kA entsprechend einer anodischen Stromdichte von 8,33  $\text{kA/m}^2$  wird Ammoniumperoxodisulfat mit 92 bis 96 % Stromausbeute erzeugt; bei einer Verweilzeit des Anolyten im Elektrodenspalt von 0,35 sec. eingestellt mit Hilfe einer Zirkulationspumpe. Im Verlauf von 40 Stunden werden 1,120 kg Produkt (getrocknet, chemisch rein) durch Auskristallisieren, Zentrifugieren, Waschen und Trocknen erhalten. Die Spannung der Elektrolysezelle blieb hierbei im Bereich von 6,4 bis 6,6 Volt. Daraus ergibt sich ein Energiebedarf von 1,6 kWh/kg Produkt.

#### Beispiel 2

In einer Elektrolysezelle gemäß Beispiel 1 verwendet man als Anolyt 5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit Stromdichten von 10  $\text{kA/m}^2$ , entsprechend einer Stromaufnahme von 9,4 kA, erhält man bei 8 °C Peroxodischwefelsäure mit einer Stromausbeute von 88 %, zu deren Aufrechterhaltung die Zudosierung von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  erforderlich ist.

#### Beispiel 3

Zur Herstellung von Kaliumperoxodisulfat wird die Elektrolysezelle gemäß Beispiel 1 vorteilhaft ohne Kationenaustauschermembran verwendet, unter den folgenden Bedingungen:

Elektrolyt: 2,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1,4 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,3 M  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;

1,5 g  $\text{NaSCN}$ /kg produziertes  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;

Stromdichte: 9  $\text{kA/m}^2$ , entsprechend 7,56 kA

Zellenstromstärke;

Temperatur: 25 °C.

Bei einer Zellenspannung von 5,9 Volt wird Kaliumperoxodisulfat mit einer Stromausbeute von 75 % aus dem Elektrolyten (Suspensionselektrolyt) ausgefällt und mittels üblicher Abtrennungs- und Reinigungsschritte aus dem Elektrolyten entnommen. Energiebedarf: 1,56 kWh/kg.

#### Beispiel 4

In einer Elektrolysezelle gemäß Beispiel 3 wird eine Lösung von 3,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,8 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0,2 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  unter Zusatz von 12 g  $\text{NaSCN}$  pro kg produziertes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  bei 8  $\text{kA/m}^2$  elektrolysiert. Temperatur: 25 °C. Die Verweilzeit des Elektrolyten im Elektrodenspalt überschreitet nicht 0,4

s. Bei Konstanthaltung der Elektrolytzusammensetzung fällt Natriumperoxodisulfat (NPS) mit 62 % Stromausbeute aus dem Suspensionselektrolyten aus. Mit einer Spannung von 6,2 Volt ergeben sich als Energiebedarf 2,25 kWh/kg.

#### Beispiel 5

In einer Elektrolysezelle gemäß Beispiel 3 wird aus  $\text{NaClO}_3$ -Lösung Natriumperchlorat hergestellt, wobei folgende Bedingungen eingehalten werden: Anfangswerte: 4 bis 6 M  $\text{NaClO}_3$ , 0,5 bis 1 M  $\text{NaClO}_4$ ;

Endwerte: 0,3 bis 0,5 M  $\text{NaClO}_3$ ; 7 bis 9 M  $\text{NaClO}_4$ ;

im Elektrolyten wird zwecks Ausbildung einer kathodischen Deckschicht eine Konzentration von 2 bis 5 g/l  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  aufrechterhalten;

Stromdichte: 5  $\text{kA/m}^2$  (bis 15  $\text{kA/m}^2$  Spitzenbelastung);

Stromaufnahme: 6 kA; Stromausbeute: 95 %;

Zellenspannung: 4,6 Volt; Energieverbrauch ca. 2600 kWh/t;

Temperatur: 35 °C; pH = 4,4 bis 5,3.

Unter Verwendung einer Kationenaustauschermembran sind die erfindungsgemäßen Zellen auch zur Herstellung von  $\text{HClO}_4$  gemäß dem Verfahren der DE-PS 10 31 288 geeignet.

Bei allen unter Verwendung einer Kationenaustauschermembran betriebenen Elektrolysen wird an der Kathode reiner Wasserstoff gebildet welcher nach Durchlaufen eines Waschsystems direkt für chemische oder thermische Zwecke weiterverwendet werden kann.

#### Ansprüche

1. Elektrolysezelle vom Filterpressentyp zur Herstellung von Peroxo- oder Perhalogenatverbindungen aus alternierend angeordneten, mit Elektrolytzuführungen versehenen Kathoden und Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden (1) und Anoden (2) aus quaderförmigen Hohlkörpern bestehen, zwischen denen sich rahmenförmige Dichtungen (3) befinden, und die über diese Dichtungen (3) flüssigkeitsdicht und voneinander isoliert zu einem Zellenpaket verbunden sind, die Kathodenhohlkörper (1) flüssigkeits- und gasdurchlässig sind, die Anodenhohlkörper (2) oberhalb und unterhalb der Platinauflage Öffnungen für den Zu- und Abtransport des Anolyten besitzen und die wirksame Anodenoberfläche durch die Platinmetallschicht einer Verbundanode aus einer Ventilmetalunterlage und einer darauf befindlichen Platinauflage, erhältlich durch heißisostatisches Pressen einer Platinfolie auf einem Ventilmetalträger, gebildet wird.

2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Platinfolie eine Dicke von 20 bis 100 µm besitzt.

3. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ventilmaterial Tantal, Niob oder Titan ist.

4. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ventilmaterialträger eine Dicke von 1 bis 6 mm besitzt.

5. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich zwischen den Kathodenhohlkörpern (1) und den Anodenhohlkörpern (2) Separatoren befinden, durch die die Katholyträume von den Anolyträumen getrennt werden.

6. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator aus einer fluorierten, Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschermembran besteht.

7. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator auf der durchbrochenen, flüssigkeits- und gasdurchlässigen Kathodenoberfläche aufliegt.

8. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Separator in einem Abstand von 0,5 bis 5 mm zu der Platinanodenoberfläche angebracht ist.

9. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksamen Kathodenteile (12) des Kathodenhohlkörpers (1) durchbrochen ausgebildet sind.

10. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksamen Kathodenteile (12) aufgeraut und/oder mit einer die Kathodenpolarisation verringernden Beschichtung versehen sind.

11. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die oberhalb und unterhalb der Platinauflage vorhandenen Öffnungen für den Zu- und Abtransport des Anolyten schlitzförmige Öffnungen sind oder durch eine Vielzahl von nebeneinanderliegenden Bohrungen gebildet werden.

12. Elektrolysezelle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite der schlitzförmigen Öffnungen bzw. der Durchmesser der Bohrungen von der Elektrolytzuführung (52) aus gesehen zur entgegengesetzten Seite hin größer wird.

13. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenhohlkörper mit Zu- und Abführungen für ein Kühlmittel (71, 72) ausgestattet sind und daß sie aus drei Kammern bestehen, von denen die obere und untere der Elektrolytzuführung dienen und die mittlere der rückseitigen Kühlung der aktiven Anodenoberflächen.

14. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden

den Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dichtungsmaterial für die rahmenförmigen Dichtungen (3) ein Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisat ist.

15. Verwendung einer Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Peroxo- und Perhalogenatverbindungen.



FIG. 1

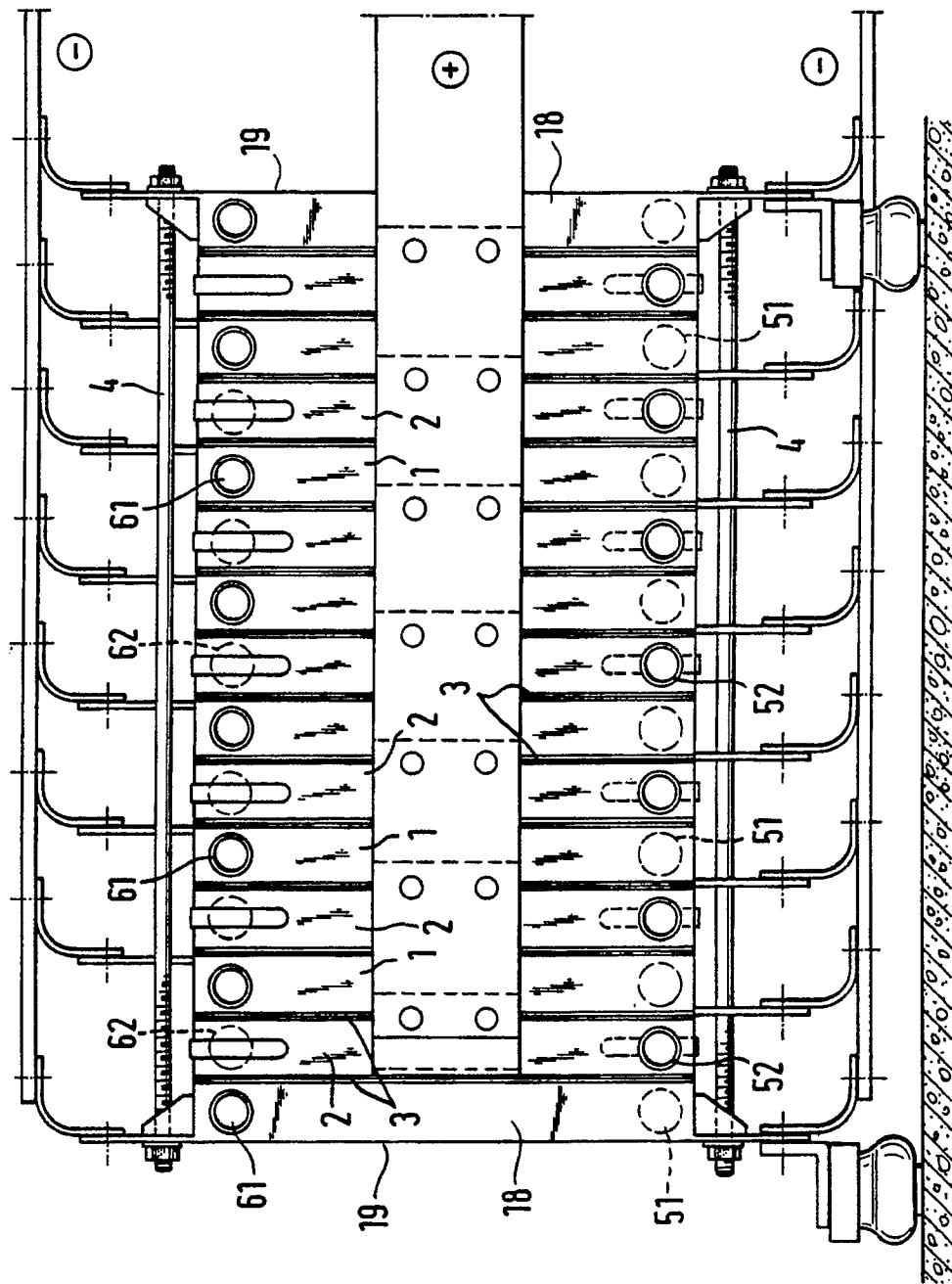


FIG. 2

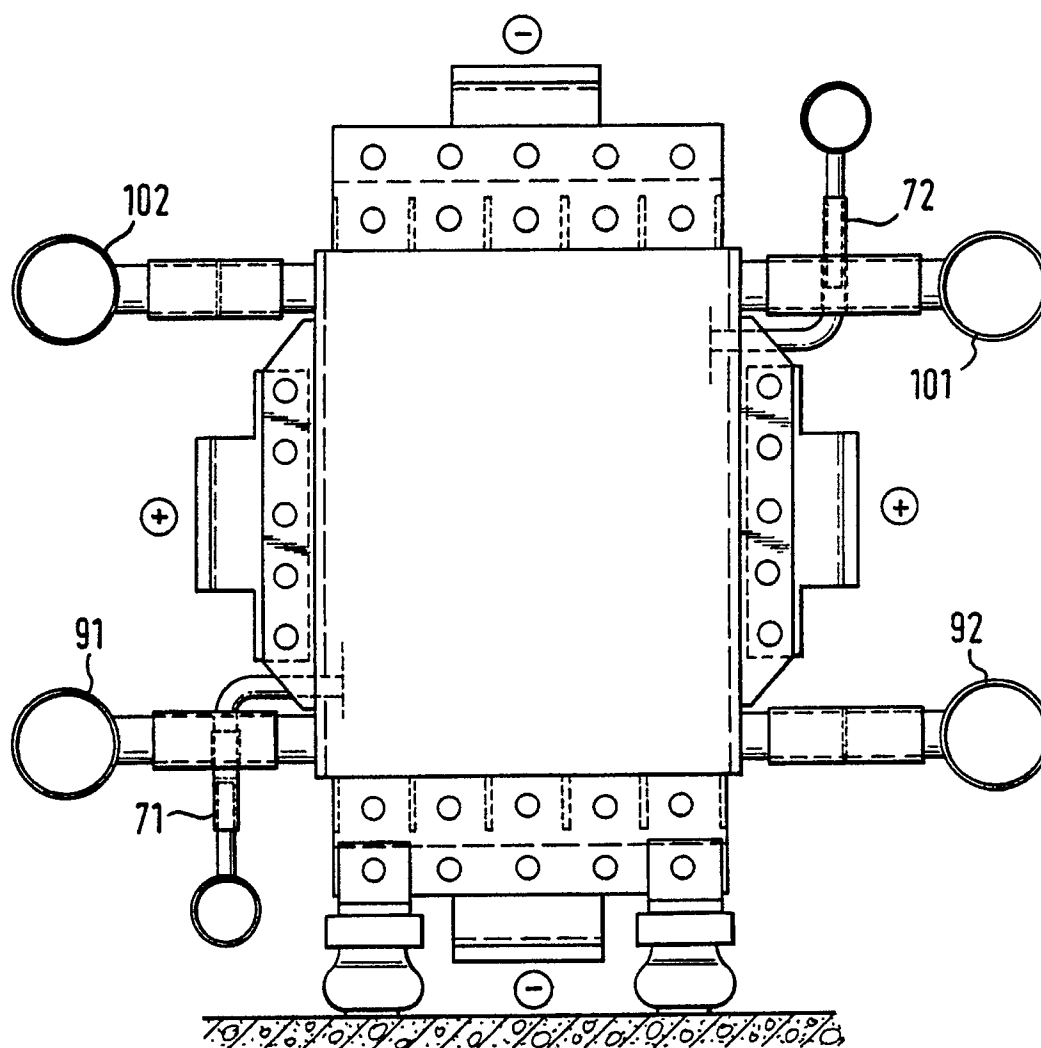


FIG. 3

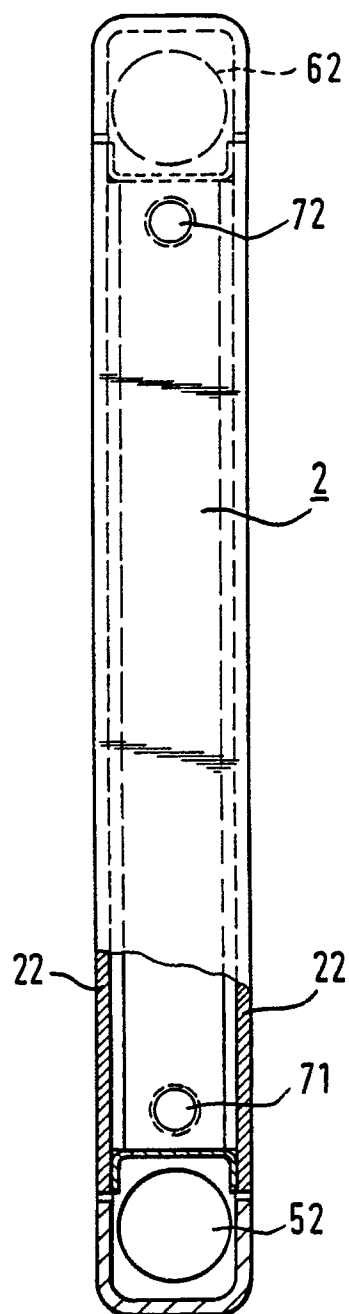


FIG. 4

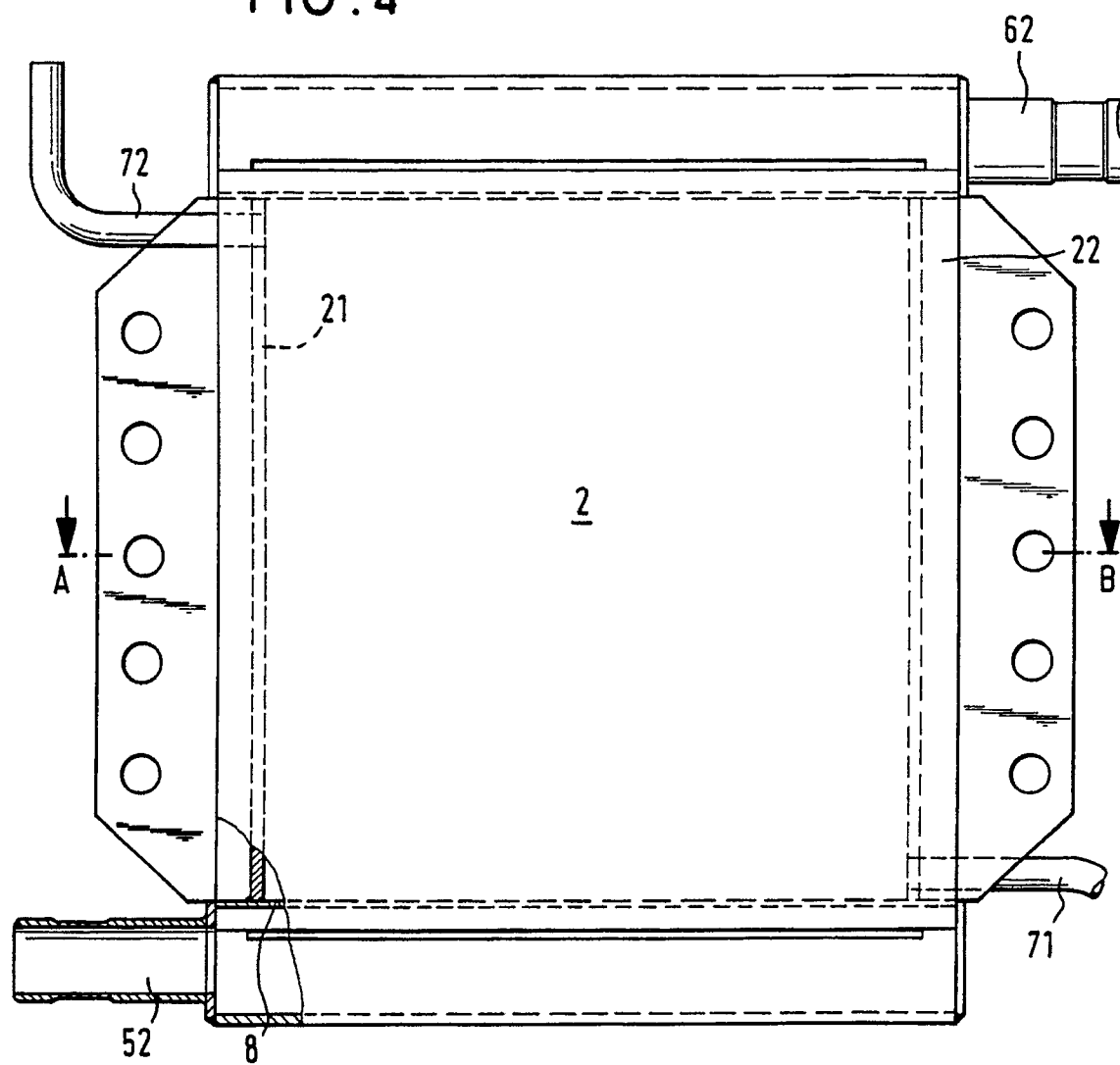


FIG. 5

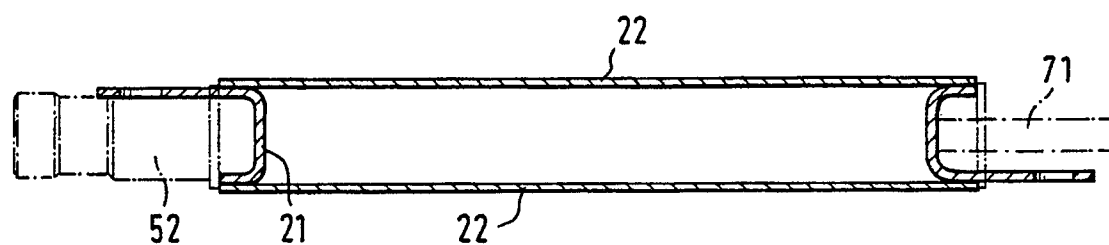


FIG.6

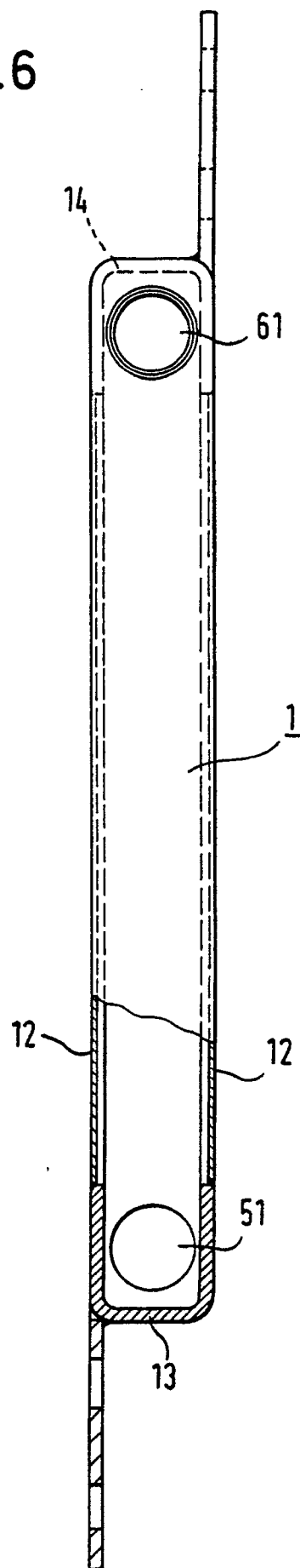
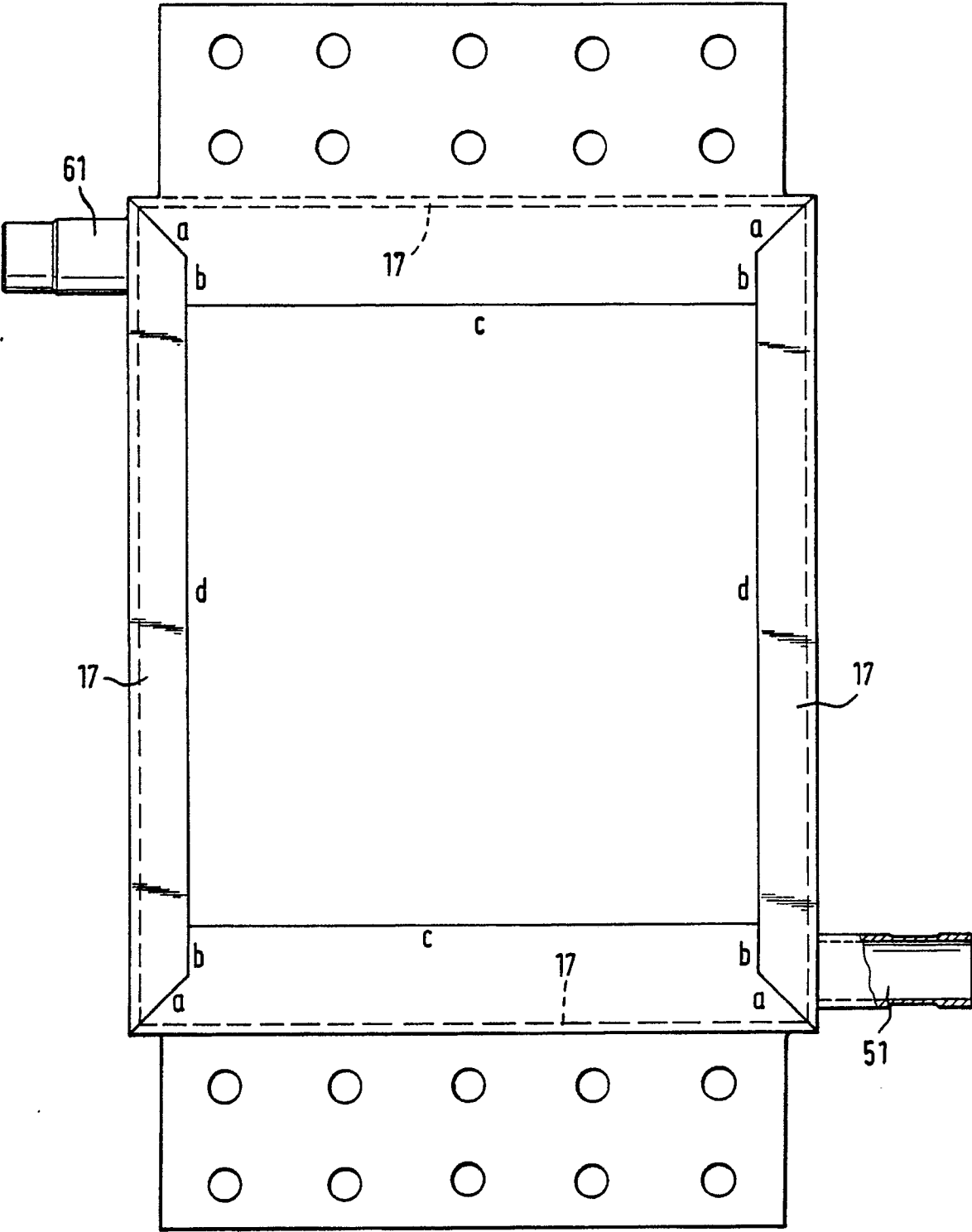


FIG. 7





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 1897

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                               |                                                                                                                 |                             |                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                            | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                             | Betrifft Anspruch           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)        |
| A                                                                                                    | US-A-4 217 199 (P.P.G. INDUSTRIES INC.)<br>* Spalte 4, Zeile 4 - Spalte 5, Zeile 55; Figuren 2,3,4,6 *<br>- - - | 1,5,6,7,9                   | C<br>25 B 9/00 //<br>C 25 B 1/28<br>C 25 B 1/30 |
| A                                                                                                    | FR-A-2 307 887 (ASAHI GLASS CO., LTD)<br>* Seite 10, Ansprüche; Figuren 5,6 *<br>- - -                          | 1,5,6                       |                                                 |
| A                                                                                                    | GB-A-5 129 66 (ÖSTERREICHISCHE CHEMISCHE WERKE)<br>* Seite 2, Ansprüche *<br>- - -                              | 1,13,15                     |                                                 |
| P,A                                                                                                  | EP-A-0 350 895 (PEROXID-CHEMIE GmbH)<br>* Spalte 9, Beispiel 1 *<br>- - - - -                                   | 2,3,4                       |                                                 |
|                                                                                                      |                                                                                                                 |                             | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5)        |
|                                                                                                      |                                                                                                                 |                             | C 25 B 9<br>C 25 B 1                            |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                            |                                                                                                                 |                             |                                                 |
| Recherchenort                                                                                        |                                                                                                                 | Abschlußdatum der Recherche |                                                 |
| Den Haag                                                                                             |                                                                                                                 | 01 Februar 91               |                                                 |
|                                                                                                      |                                                                                                                 | Prüfer                      |                                                 |
|                                                                                                      |                                                                                                                 | GROSEILLER PH.A.            |                                                 |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>                                                             |                                                                                                                 |                             |                                                 |
| 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 anderen Gründen angeführtes Dokument                                                         |                                                                                                                 |                             |                                                 |
| & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                  |                                                                                                                 |                             |                                                 |