

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **04.07.90**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 25 B 1/34, C 25 B 15/08,**
C 25 B 11/06

②① Anmeldenummer: **87100085.7**

②② Anmeldetag: **07.01.87**

⑤④ **Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichlorid-Lösungen.**

③① Priorität: **14.01.86 DE 3600759**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.87 Patentblatt 87/43

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
04.07.90 Patentblatt 90/27

④④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE-A-3 332 566
DE-A-3 342 969
US-A-4 488 947

**G. Milazzo: "Elektrochemie", 1952, SPRINGER-
VERLAG Wien, Seiten 284, 285**

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

⑦② Erfinder: **Winsel, August, Prof. Dr.**
Fasanenstrasse 8
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: **Staab, Rudolf, Dr.**
Am Flachsland 56
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: **Medic, Nikolaj**
Johann-Strauss-Strasse 18
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)

EP 0 241 633 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

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Elektrolyse von wäßrigen Alkalichlorid-Lösungen nach dem Membran-Verfahren in einer Elektrolysezelle, die mit einer porösen Kathode ausgerüstet ist und in der die Zellwand zusammen mit dem der Kathodenraum abgewandten Seite der Kathode einen abgeschlossenen Raum ("Gasraum") bildet.

Etwa 50% der Weltkapazität zur Erzeugung von elementarem Chlor werden in Elektrolysezellen produziert, die nach dem Amalgamverfahren arbeiten. Die theoretische Zersetzungsspannung von Alkalichlorid in der Quecksilberzelle beträgt etwa 3,15 bis 3,20 Volt. Demgegenüber ergibt sich eine theoretische Zersetzungsspannung von etwa 2,20 Volt, wenn man die Alkalichloridelektrolyse in einer Membranzelle mit wasserstofferzeugender Kathode durchführt. Durch die Einführung des Membranverfahrens läßt sich folglich theoretisch die Zellspannung um etwa 1 Volt senken, was in Zeiten steigender Energiekosten von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Die Membranzelle für die Alkalichlorid-Elektrolyse besteht üblicherweise aus zwei Elektrolysekammern mit jeweils einer gasentwickelnden Elektrode, die durch eine Kationenaustauschermembran voneinander getrennt sind. Als Elektrodensubstrate werden in der Praxis durchbrochene Materialien wie Lochbleche, Streckgitter, Netze etc. verwendet. Die durchbrochene Elektrodenstruktur ist erforderlich, damit entstehendes Gas möglichst rasch zur Elektrodenrückseite abgeführt werden kann, und somit der Elektrolytwiderstand durch Bildung eines Gaspolsters zwischen Anode und Kathode nicht unnötig erhöht wird.

Wegen der Überspannungen für die Chlor- und Wasserstoffentwicklung verwendet man katalysierte Elektroden. Anodenseitig hat sich Titan als Elektrodensubstrat, welches mit Edelmetalloxiden aktiviert ist, bewährt. Für die kathodische Wasserstoffentwicklung setzt man Normalstahl-, Edelstahl- oder Nickelelektroden ein, die mit Edelmetallen oder Raney-Nickel aktiviert sein können. Insbesondere Raney-Nickel ist, nicht zuletzt aufgrund seiner extrem großen inneren Oberfläche, besonders geeignet, die Wasserstoffabscheidung zu katalysieren. Andererseits ist es jedoch schwierig, Raney-Nickel auf durchbrochene Elektrodenstrukturen wie Lochbleche oder Streckgitter aufzubringen. Raney-Nickelelektroden stehen deshalb bisher nur in Form von beschichteten Platten oder beschichteten Blechen zur Verfügung. Beim Einbau solcher flächigen Elektroden in eine Elektrolysezelle besteht dann aber die Gefahr des "Gasblaseneffektes", d.h. es bildet sich ein Gaspolster zwischen Kathode und Kationenaustauschermembran aus, da der Wasserstoff bevorzugt auf der Elektrodenvorderseite abgeschieden wird. Der Elektrolytwiderstand steigt an, und Zellspannung und Energieaufwand werden unwirtschaftlich hoch.

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung einer porösen folienartigen Gaselektrode auf Basis von

Raney-Nickel wird in der DE—OS—3 342 969 beschrieben. Jedoch tritt auch mit einer solchen Elektrode bei der Alkalichlorid-Elektrolyse der "Gasblaseneffekt", d.h. die Ausbildung eines Gaspolsters zwischen Elektrode und Membran auf.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen zu entwickeln, bei dem die Ausbildung des Gaspolsters zwischen Kathode und Membran möglichst ausgeschaltet wird. Insbesondere sollte dieses Verfahren geeignet sein bei Einsatz von porösen folienartigen Raney-Nickel-Kathoden.

Es wurde nun ein Verfahren zum Elektrolysieren von wäßrigen Alkalichlorid-Lösungen in einer Membranzelle gefunden, die einen Anodenraum mit Anode und einen Kathodenraum mit Kathode enthält, beide Räume durch eine Kationenaustauscher-Membran voneinander getrennt sind, wobei die Kathode eine poröse Folie ist, Kathode und Kationenaustauscher-Membran den eigentlichen mit Katholyt gefüllten Kathodenraum bilden, die der Membran abgewandte Seite der Kathode und Zellenwand einen Gasraum bilden, man in den Kathodenraum Wasser einspeist und aus ihm Alkalihydroxyd-Lösung abzieht, aus Kathodenraum und Gasraum Wasserstoff abzieht, in den Anodenraum wäßrige Alkalichlorid-Lösung einspeist und aus ihm gasförmiges Chlor zusammen mit verarmter Alkalichlorid-Lösung abzieht und man an Kathode und Anode eine Gleichspannung anlegt, die mindestens gleich der Zersetzungsspannung ist. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß im Kathodenraum ein höherer Druck eingestellt wird, als im Gasraum.

Aus der DE—OS—3 332 566 ist bereits ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung von Natronlauge unter Verwendung einer Kationenaustauscher-Membran und einer folienförmigen Kathode bekannt. Dabei wird jedoch die Kathode als Sauerstoffdiffusionskathode betrieben, so daß kein Wasserstoff gewonnen wird.

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß der überwiegende Teil des bei der Elektrolyse erzeugten Wasserstoffs durch die Kathode zu deren Rückseite transportiert wird, und dort in einfacher Weise entsorgt werden kann. Daher erfolgt die Trennung des Wasserstoffs von der produzierten Lauge bereits in der Elektrolysezelle.

Auf diese Weise wird der "Gasblaseneffekt" erheblich reduziert und die Elektrolyse kann mit niedriger Zellspannung durchgeführt werden. Der Gasraum weist eine Einrichtung (in der Praxis meist ein Rohranschluß) zum Abführen von Wasserstoff und eventuell kondensiertem Wasser auf.

Je höher die Stromdichte des erfindungsgemäßen Verfahrens an der Kathode ist, umso höher ist die Tendenz zur Entwicklung eines Gaspolsters. Bevorzugt sind Stromdichten von mindestens 500 A/m² insbesondere mindestens 1000 A/m². Eine sinnvolle Obergrenze für die verwendete Stromdichte liegt bei maximal 8000 A/m², besser maximal 6000 A/m² insbesondere maximal 4000 A/m². In den Gasraum der Zelle soll nach

dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltendes Gas eingeführt werden.

Besonders günstig verhalten sich beim erfindungsgemäßen Verfahren als Kathode Raney-Nickel-Elektroden, insbesondere solche die aus einem Nickelnetz bestehen, das mindestens auf einer Seite von einem komprimierten Gemisch aus Raney-Nickel und Polytetrafluoräthylen bedeckt ist. Gasseitig kann diese Raney-Nickel-Elektrode noch mit einer Folie aus Polytetrafluoräthylen überzogen sein. Solche Elektroden sind beschrieben in der DE-OS-3 42 969 auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Der Druckunterschied zwischen Kathodenraum und Gasraum beträgt ca. 10 mbar bis 0,5 bar, insbesondere 20 mbar bis 0,2 bar (1 mbar=1 hPa).

Da sich in einer vertikalen Zelle ein Laugedruckgradient aufbaut, ist es günstig das Verfahren in einer Zelle zu betreiben, bei der Kathode, Anode und Membran horizontal angeordnet sind, so daß die vom Anolyt bedeckte Anode oberhalb der Membran und die vom Katholyt bedeckte Kathode unterhalb der Kationenaustauschermembran zu liegen kommt und der Gasraum unterhalb der porösen folienartigen Kathode angeordnet ist. Bei dieser Ausgestaltung herrscht an jeder Stelle der Kathode der gleiche Druck. Damit wird verhindert, daß an Stellen mit höheren Laugedrücken Lauge durch die Kathode in den "Gasraum" übertritt.

Die Figur zeigt schematisch einen Querschnitt durch eine elektrochemische Zelle zur Elektrolyse wäßriger Alkalichloridlösungen, die mit einer porösen, folienartigen Kathode ausgerüstet ist. Die Zelle ist in einen Anodenraum (1), einen Kathodenraum (2) und einen Gasraum (3) unterteilt. Über eine Zuleitung (4) wird beispielsweise gesättigte Natriumchlorid-Sole in den Anodenraum (1) gepumpt. An der Anode (5) werden Chloridionen zu elementarem Chlor entladen. Vorzugsweise werden dimensionsstabile Anoden aus Titan-Streckgittern oder -Lochblechen eingesetzt, die mit einer Aktivierung ausgestattet sind, um die Chlorüberspannung gering zu halten. Über Leitung (6) verlassen das gebildete Chlor und die verarmte Sole den Anodenraum (1). Zwischen Anodenraum (1) und dem Kathodenraum (2) befindet sich die Kationenaustauschermembran (7) durch die Natriumionen in den Kathodenraum (2) wandern.

Über die Zuleitung (9) wird Wasser der Zelle in Form von entionisiertem Wasser oder verdünnter Natronlauge zugeführt. Im Kathodenraum (2) wird Alkalilauge gebildet, die die Zelle über die Öffnung (10) verläßt. Kathodenraum (2) und Gasraum (3) werden durch die poröse, folienartige Raney-Nickel-Kathode (8) voneinander getrennt. Der Gasraum (3) ist mit einer Öffnung (11) versehen, über die der erzeugte Wasserstoff entfernt wird.

Wie in der Figur zu erkennen ist, besteht die poröse, folienartige Kathode (8) aus einem Trägernetz (13), das z.B. aus Nickel gefertigt ist und

gleichzeitig für Stromversorgung und Stromverteilung im Katalysator aus Raney-Nickel (14) dient. Auf der dem Gasraum zugewandten Seite kann die Kathode mit einer dünnen, porösen Polytetrafluorethylenschicht (15) versehen sein. Diese PTFE-Folie ist gasdurchlässig, jedoch flüssigkeitsundurchlässig und dient somit zur Gas-Flüssigkeitstrennung in der Zelle. Sie ist nicht zwingend erforderlich. Falls die Elektrolyse ohne besagte Folie betrieben wird, ist jedoch mit einem erhöhten Kondensatanfall im Gasraum (3) zu rechnen.

Die Druckdifferenz zwischen Kathodenraum (2) und Gasraum beträgt 10—5000 cm Wassersäule (cm WS) insbesondere 20—200 cm WS (1 cm WS=0,98 hPa). In der Praxis erfolgt die Druckeinstellung in einfacher Weise dadurch, daß man die Leitung (10) mit einem Drosselventil (12) versieht oder die Leitung (10) nach oben zu einem Überlauf hin verlängert, daß sich eine definierte Laugesäule ausbildet. Der Gasraum wird üblicherweise mit Atmosphärendruck, d.h. überdrucklos betrieben.

Unter den beschriebenen Bedingungen entweichen mehr als 90% des entstehenden Wasserstoffs über den Gasraum.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figur und der Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Eine 40 cm²-Membranelektrolysezelle, ausgerüstet mit einer aktivierten Titananode und einer Kationenaustauschermembran der Firma DU PONT vom Typ Nafion^(R) NX 90209, wurde mit einer Raney-Nickel-Elektrode ohne PTFE-Folie auf der Gasraumseite gemäß DE-OS-3 342 969 (Fläche 40 cm²) so betrieben, daß die Kathode einen 3 mm tiefen Kathodenraum von einem 10 mm tiefen Gasraum trennte. Die Betriebsbedingungen der Elektrolyse waren 80°C, 3 kA/m², Eingangssolekonzentration von 300 g/l, Anolytkonzentration von 200 g/l und Laugekonzentration von 33 Gew.-%. Der Überdruck des Katholyts betrug 25—30 mbar (=25—30 hPa), der des Gasraumes 0 mbar, bezogen auf Atmosphäre. Unter diesen Bedingungen kamen 99% des produzierten Wasserstoffs aus dem Gasraum und lediglich 1% aus dem Kathodenraum. Die Zellspannung betrug bei den angegebenen Bedingungen 3,12 V.

Beispiel 2

Die Elektrolyse wurde unter den gleichen Bedingungen, mit den gleichen Elektroden und der gleichen Kationenaustauschermembran wie in Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde der Gasraum mit Natronlauge geflutet. Lediglich die Druckdifferenz zwischen Kathodenraum und Gasraum wurde bei 25—30 cm WS (Überdruck im Kathodenraum) belassen. 98% des Gases kamen aus dem Gasraum und 2% aus dem Kathodenraum. Bei einer Stromdichte von 3 kA/m² betrug die Zellspannung 3,15 V.

Beispiel 3

Eine 450 cm²-Membranelektrolysezelle mit einer aktivierten Titananode und einer Kationenaustauschermembran vom Typ Nafion[®] NX 90209 wurde mit einer Raney-Nickel-Kathode mit PTFE-Folie auf der Gasraumseite gemäß DE—OS—3 342 696 ausgerüstet. Die Kathode hatte eine Breite von 9 cm und eine Länge von 50 cm. Die Elektrolysezelle wurde horizontal betrieben, so daß die Anode oberhalb und die Kathode unterhalb der Kationenaustauschermembran zu liegen kam. Der Abstand der Kathode von der Membran betrug dabei etwa 4 mm. Im Kathodenraum befand sich als Abstandshalter ein grobmaschiges Polypropylenetz. Der Kathodenraum wurde in Längsrichtung von der Natronlauge durchströmt. Bei einer Betriebstemperatur von 80°C und einer Stromdichte von 3 kA/m² wurde die Sole in der Zelle von 300 g/l auf etwa 220 g/l abgereichert und 33 Gew.-%ige Natronlauge produziert. Bei einem Überdruck im Kathodenraum von 150 cm WS verließen 92% des gebildeten Wasserstoffs über den Gasraum die Zelle; ein Anfall von Natronlauge im Gasraum wurde nicht beobachtet. Unter den angegebenen Bedingungen betrug die Zellspannung 3,20 V.

Vergleichsbeispiel

Die Elektrolyse wurde in einer 40 cm²-Zelle unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 durchgeführt, jedoch herrschte Druckausgleich zwischen Kathodenraum und Gasraum. Mehr als 90% des Wasserstoffs entstanden im Kathodenraum, und die Zellspannung stieg rasch auf Werte über 3,40 V an.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Elektrolysieren von wäßrigen Alkalichlorid-Lösungen in einer Membranzelle, die einen Anodenraum mit Anode und einen Kathodenraum mit Kathode enthält, wobei beide Räume durch eine kationenaustauscher-Membran voneinander getrennt sind, die Kathode eine poröse Folie ist, Kathode und Kationenaustauschermembran den eigentlichen mit Katholyt gefüllten Kathodenraum bilden, die der Membran abgewandte Seite der Kathode und Zellenwand einen Gasraum bilden, man in den Kathodenraum Wasser einspeist und aus ihm Alkalihydroxyd-Lösung abzieht, aus Kathodenraum und Gasraum Wasserstoff abzieht, in den Anodenraum wäßrige Alkalichlorid-Lösung einspeist und aus ihm gasförmiges Chlor zusammen mit verarmter Alkalichlorid-Lösung abzieht, und man an Kathode und Anode eine Gleichspannung anlegt, die mindestens gleich der Zersetzungsspannung ist, dadurch gekennzeichnet, daß im Kathodenraum ein höherer Druck eingestellt wird, als im Gasraum.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathode kein Sauerstoff zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse, folienartige Kathode eine Raney-Nickel-Elektrode ist, die besteht aus einem

Nickelnetz, das mindestens auf einer Seite von einem komprimierten Gemisch aus Raney-Nickel und Polytetrafluoräthylen bedeckt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Raney-Nickel-Elektrode auf der Seite des Gasraums mit einer Folie aus Polytetrafluoräthylen überzogen ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Katholytraum um 10 mbar bis 0,5 bar, insbesondere um 20 mbar bis 0,2 bar, höher ist als im Gasraum.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezelle horizontal betrieben wird, so daß die vom Anolyt bedeckte Anode oberhalb der Membran, die vom Katholyt bedeckte Kathode unterhalb der Kationenaustauschermembran und der Gasraum unterhalb der porösen, folienartigen Kathode zu liegen kommen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle mit einer Stromdichte von mindestens 500 A/m² (bezogen auf die Kathodenfläche) betrieben wird.

Revendications

1. Procédé d'électrolyse de solutions aqueuses de chlorure de métaux alcalins dans une cellule à diaphragme qui contient un compartiment anodique avec anode et un compartiment cathodique avec cathode, les deux compartiments étant séparés l'un de l'autre par une membrane échangeuse de cations, la cathode étant une feuille poreuse, la cathode et la membrane échangeuse de cations constituant le compartiment cathodique proprement dit rempli de catholyte, la face de la cathode opposée à la membrane et la paroi de la cellule formant un compartiment à gaz, procédé selon lequel on introduit de l'eau dans le compartiment cathodique et on en retire une solution d'hydroxyde alcalin, on retire de l'hydrogène du compartiment cathodique et du compartiment à gaz, on introduit une solution aqueuse de chlorure alcalin dans le compartiment anodique et on en retire du chlore gazeux avec une solution appauvrie en chlorure alcalin, et on applique à la cathode et à l'anode une tension continue qui est au moins égale à la tension de décomposition, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on règle dans le compartiment cathodique une pression plus élevée que dans le compartiment à gaz.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il n'est pas amené d'oxygène à la cathode.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la cathode lamellaire poreuse est une électrode au nickel Raney constituée d'un réseau de nickel qui est couvert, au moins d'un côté, d'un mélange comprimé de nickel Raney et de polytétrafluoréthylène.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que l'électrode au nickel Raney est recouverte, du côté du compartiment à gaz, avec une feuille de polytétrafluoréthylène.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la pression dans le compartiment du

catholyte est plus élevée que celle du compartiment à gaz de 10 mbar à 0,5 bar, plus particulièrement de 20 mbar à 0,2 bar.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on fait fonctionner la cellule d'électrolyse horizontalement de sorte que l'anode recouverte de l'anolyte se trouve au-dessus de la membrane, la cathode recouverte du catholyte au-dessous de la membrane échangeuse de cations et le compartiment à gaz au-dessous de la cathode lamellaire poreuse.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la cellule est mise en oeuvre avec une densité de courant d'au moins 500 A/m² (par rapport à la surface de la cathode).

Claims

1. A process for electrolyzing an aqueous alkali metal chloride solution in a membrane cell which contains an anode chamber with the anode and a cathode chamber with the cathode, the two chambers being separated from one another by a cation exchanger membrane, in which the cathode is a porous foil, the cathode and cation exchanger membrane form the actual cathode chamber filled with catholyte, the side of the cathode facing away from the membrane, and cell wall form a gas space, water is fed into the cathode chamber and alkali metal hydroxide solution is withdrawn from it, hydrogen is withdrawn from the cathode chamber and gas space, aqueous alkali metal chloride solution is fed into

the anode chamber and gaseous chlorine, together with depleted alkali metal chloride solution, is withdrawn from it, and a direct voltage which is at least the same as the decomposition voltage is applied to the cathode and anode, which comprises establishing a higher pressure in the cathode chamber than in the gas space.

2. The process as claimed in claim 1, wherein no oxygen is supplied to the cathode.

3. The process as claimed in claim 1, wherein the porous foil-like cathode is a Raney nickel electrode which consists of a nickel network covered at least on one side with a compressed mixture of Raney nickel and polytetrafluoroethylene.

4. The process as claimed in claim 3, wherein the Raney nickel electrode is coated with a polytetrafluoroethylene film on the gas space side.

5. The process as claimed in claim 1, wherein the pressure in the catholyte chamber is 10 mbar to 0.5 bar, in particular 20 mbar to 0.2 bar, higher than in the gas space.

6. The process as claimed in claim 1, wherein the electrolysis cell is operated horizontally, so that the anode covered by the anolyte lies above the membrane, the cathode covered by the catholyte lies below the cation exchanger membrane and the gas space lies below the porous foil-like cathode.

7. The process as claimed in claim 1, wherein the cell is operated with a current density of at least 500 A/m² (based on the cathode area).

35

40

45

50

55

60

65

5

