



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 156016**

(51) Int. Cl.⁴ C 25 B 1/46, 11/03

(21) Patentsøknad nr. **811303**

(22) Inngivelsesdag 14.04.81

(24) Løpedag 14.04.81

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI
KAISHA,**
2-6, Dojimahama 1-chome,
Kita-ku, Osaka-shi,
Osaka, Japan.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 16.10.81

(44) Utlegningsdag 30.03.87

(72) Oppfinner **MITSUO YOSHIDA,**
Nobeoka-shi, Miyazaki,
HIROYOSHI MATSUOKA,
Nobeoka-shi, Miyazaki,
Japan.

(74) Fullmektig **A/S Oslo Patentkontor**
Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært 15.04.80, 10.12.80, Japan,
nr 55-48634, 55-173126.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE VED ELEKTROLYSE AV EN VANDIG
ALKALIMETALLOPPLØSNING, SAMT ELEKTROLYSECEL-
LE FOR UTFØRELSE AV FREMGANGSMÅTEN.**

(57) Sammendrag

En vandig alkalimetallkloridoppløsning elektrolyseres
i en elektrolysecelle som ved hjelp av en kationbytte-
membran er oppdelt i et anodekammer og et katodekammer.
Som anode anvendes en perforert plateanode påført et
anodisk aktivt belegg, som er påført anodens frontside
og åpningenes vegger i et tykkere lag enn for anodens
bakre side.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1's ingress og er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del. Ytterligere trekk ved fremgangsmåten fremgår av kravene 2-7. Oppfinnelsen vedrører også en elektrolysecelle som angitt i kravene 8 og 9.

Elektrolyseprosessen for en vandig oppløsning av et alkali-
metallklorid hvori anvendes en kationbyttemembran tiltrekker seg stadig større oppmerksomhet fordi ionebyttemembranprosessen ikke er bare nyttig for å overkomme forskjellige ulemper som de to konvensjonelle elektrolyseprosesser for en vandig oppløsning av et alkalimetallklorid er beheftet med, nemlig kvikksølvprosessen og diafragmaprosessen, men også som følge av energisparing. De spesielle trekk ved ionebyttemembranprosessen er at verken kvikksølv eller asbest benyttes og det er derfor ingen fare for forurensning, ytterligere fordi det anvendes en kationbyttemembran som er i stand til å forhindre at den vandige oppløsning av alkalimetallklorid diffunderer fra anodekammeret til katodekammeret vil renheten for det dannede alkalimetallhydroksyd være høyt, og fordi at elektrolysecellen fullstendig er oppdelt ved hjelp av kationbyttemembranen til et anodekammer og katodekammer vil også renheten av fremstilt klorgass og hydrogengass være høy.

Dessuten er de totale energiomkostninger beregnet fra elektrisk kraft og damp eksempelvis for elektrolyse av en vandig natriumkloridoppløsning lavere enn den for kvikksølvprosessen og diafragmaprosessen. Imidlertid er omkostningene for elektrisk kraft høye og utgjør i Japan ca. 40 % av de totale omkostninger. Tatt i betraktning de stigende priser på petroleumolje i fremtiden vil kravet for utvikling av ny teknikk som er nyttig for å senke forbruket av elektrisk kraft stadig blir mere påtrengende.

156016

2

- Anoden som for tiden anvendes for elektrolyse av en vandig oppløsning av alkalimetallklorid er hovedsakelig en metallanode omfattende et metallsubstrat av titan eller lignende påført et belegg som i det vesentlige består av kostbart metalloksyd såsom rutheniumoksyd eller lignende. Det er kjent ved elektrolyse av en vandig oppløsning av et alkalimetallklorid å anvende en anode med en gass-fjernende struktur for å unngå stigning av elektrolysespenningen som følge av strømisolasjon forårsaket av klorgass generert på anoden.
- 5 Ved denne kjente teknikk er en anode med en slik gassfjernende struktur konstruert slik at dannet klorgass på anoden lett kan unnsnippe fra anodekammeret bak anoden i forhold til dens stilling til katoden. Representative eksempler på en slik anodestruktur som vanligvis anvendes innebærer en sammensatt struktur i hvilken et antall runde metallstaver
- 10 hver med en diameter på 2-6 mm er anordnet parallelt i en avstand på 1-3 mm og en ekspandert metallstruktur dannet fra en tynn metallplate med en tykkelse på 1-2 mm.
- 20 Ved elektrolyse av en vandig oppløsning av alkalimetallklorid ved kvikksølvprosessen anvendes en anode av den gassfjernende struktur, men denne struktur har i det vesentlige ingen innvirkning på elektrolysespenningen fordi det kun er tilstede en vandig oppløsning av alkalimetallkloridet med lav elektrisk motstand mellom anoden og katoden, hvilket er forskjellig fra foreliggende fremgangsmåte hvor det anvendes en kationbyttemembran med en relativt høy elektrisk motstand.
- 25 For diafragmaprosessen ligger en asbestdiafragma presset mot katoden. En slik asbestdiafragma utviser ingen selektiv ionepermeabilitet til forskjell fra kationbyttemembranen og følgelig dannes det ikke et avsaltet lag med høy elektrisk motstand mellom anoden og asbestdiafragmaen. Av de gitte grunner vil de strukturelle karakteristika for anoden anvendt
- 30 i diafragmaprosessen ikke influere vesentlig på elektrolysespenningen.

Ytterligere anvendes ved diafragmaprosessen generelt en strømtetthet så lav som 20 Amp/dm² og som anodestruktur an-

vendes en såkalt ekspandert metallstruktur i stedet for den perforerte struktur som erholdes ved gjennomhulling av en tynn plate med en tykkelse i området 1-3 mm fordi den ekspanderte struktur kan fremstilles til en lavere pris som følge av den mindre mengde titansubstratmateriale som er nødvendig. Ved industriell utøvelse anvendes det vanligvis en ekspandert metallanode som fremstilles ved å danne 10-30 mm lange snitt i en 1-2 mm tykk titanplate hvoretter denne ekspanderes 1,5-3 ganger.

10

I motsetning til de ovenfor nevnte to konvensjonelle prosesser, i ionebytteprosessen, som følge av kationselektiviteten for kationbyttemembranen vil antall transporterte kationer i kationbyttemembranen være større enn den i elektrolyttoppløsningen i anodekammeret. Av denne grunn vil det dannes et avsaltet lag over overflaten av kationbyttemembranen på anodesiden. Det avsaltede lag har en meget høy elektrisk motstand. Det er derfor foreslått i offentlig tilgjengelig japansk søknad nr. 68477/1976 at elektrolysen utføres mens man samtidig holder det indre trykk i katodekammeret på et høyere nivå enn det i anodekammeret slik at avstanden mellom anoden og katodevekslemembranen kan nedsettes. Denne nedsettelse av avstand mellom anode og kationbyttemembranen tjener ikke bare til å senke elektrolysespenningen men forårsaker også at det avsaltede lag kontinuerlig blir omrørt av klor-gassen som genereres på anoden slik at tykkelsen av det avsaltede lag kan vesentlig reduseres hvilket fører til en ytterligere senkning av elektrolysespenningen. Imidlertid eksisterer det fremdeles for ionebytteprosessen et uløst problem såsom at strømfordelingen i kationbyttemembranen ofte vil være ujevn slik at en uønsket stigning av elektrolysespenningen og ødeleggelse av kationbyttemembranen etter en relativ kort tidsperiode ikke kan unngås.

35

Undersøkelse av strømfordelingen i en ionebyttemembran ble utført ved å tilsette en liten mengde ioner av den radioaktive isotop Ca^{45} til elektrolyttoppløsningen i anodekammeret for å bestemme fordelingen av Ca^{45} -ioner i kationbyttemembranen på det tidspunkt når Ca^{45} -ionene passerte kationbytte-

156016

4

- membranen sammen med alkalimetallionene. Som et resultat ble det funnet at ikke bare varierte fordelingen av Ca^{45} -ioner i ionebyttemembranen, hvilket betyr at strømfordelingen i denne varierte men også elektrolysespenningen varierte
- 5 meget avhengig av anodens struktur. Det ble også funnet at når det ble anvendt en anode som på sin overflate var forsynt med konvekse og konkave deler, såsom den konvensjonelle ekspanderte metallanode, vil kun de konvekse deler av anoden komme i kontakt med kationbyttemembranen og følgelig vil
- 10 strømmen flyte konsentrert kun i de deler av kationbyttemembranen som tilsvarer de konvekse deler av anoden. Følgelig vil strømfordelingen i kationbyttemembranen bli ujevn hvilket ikke bare fører til en forhøyelse av elektrolysespenningen men også akselerer nedbrytning av kationbyttemembranen.
- 15 For å eliminere slike ulemper er det fordelaktig å anvende en anode av den flate typen. Imidlertid er det med en anode av den flate type umulig å fjerne generert klor-gass fra anodekammeret på baksiden av anoden i forhold til katoden, hvilket fører til en heving av elektrolysespenningen.
- 20 Det er således funnet at for ionebyttemembranprosessen er den perforerte plateanode effektiv for å fjerne alle de ovenfor nevnte ulemper. Foreliggende oppfinnelse er basert på disse nye erkjennelser.
- 25 Følgelig er det en hovedhensikt med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for elektrolyse av en vanlig oppløsning av et alkalimetallklorid i en elektrolysecelle, som ved hjelp av en kationbyttemembran er oppdelt i et anodekammer og et katodekammer og hvor fremgangsmåten
- 30 muliggjør en meget jevn strømfordeling i kationbyttemembranen hvorved unngås heving av elektrolysespenningen samt også forlengelse av kationbyttemembranens brukstid.

- Det er en annen hensikt med oppfinnelsen å tilveiebringe en
- 35 perforert elektrolysecelle for anvendelse ved foreliggende fremgangsmåte som ikke bare tilveiebringer en lav elektrolysespenning men også har lang levetid. De ovenfor nevnte hensikter og andre trekk ved oppfinnelsen vil fremgå av den etterfølgende beskrivelse med henvisning til den vedlagte

tegning som

gir en grafisk fremstilling av forholdet mellom de totale omkretslengder av åpningene i den perforerte plateanode anvendt ved foreliggende fremgangsmåte og forskjellen i spenningsfall ved kationbyttemembranen.

- 10 I henhold til et trekk ved oppfinnelsen er det tilveiebragt en fremgangsmåte for elektrolyse av en vandig oppløsning av et alkalimetallklorid som er særpreget ved at elektrolysen utføres i en elektrolysecelle som ved hjelp av en kationbyttemembran er oppdelt i et anodekammer og et katodekammer under anvendelse av en perforert plateanode i anodekammeret.
- 15 I foreliggende oppfinnelse betegner "perforert plate" en plate forsynt med åpninger med former såsom sirkler, ellipser, kvadrater, rektangler, triangler, romber, kors og lignende. En slik plate fremstilles ved å underkaste ekspandert metall forsynt med konvekse og konkave deler som presses til en flat
- 20 form og en slik plate innebefattes også i betydningen av en perforert plate som anvendes ved foreliggende oppfinnelse. Essensen av foreliggende oppfinnelse ligger i at man i den såkalte ionebyttemembranprosessen anvender en perforert plate i kombinasjon med kationbyttemembranen slik at de bo-
- 25 værende ulemper ved bruk av kationbyttemembranen effektivt elimineres uten at dette går på bekostning av de store fordeler som erholdes ved anvendelse av en kationbyttemembran.

- 30 For den perforerte plateanode anvendt ved foreliggende fremgangsmåte vil fjerning av klorgass og tilførsel av alkalimetallioner til grenseflaten mellom anoden og kationbyttemembranen lettest finne sted i nærheten av en åpnings omkrets og derfor vil strømmen også lettest flyte i nærheten av omkretsen for en slik åpning i den perforerte plate. Av
- 35 denne grunn er det foretrukket at den totale sum av omkretslengdene for åpningene er stor.

Betegnelsen "den totale omkretslengde av åpningen" er definert som en verdi erholdt ved å dividere totalen av omkrets-

156016

6

lengdene for åpningene dannet i den perforerte plateanode, ved den del som er motstående kationbyttemembranen, med det totale areal av denne del, innebefattende åpningenes areal og uttrykke dette som m/dm^2 . Betegnelsen "åpningsgrad" har
5 den samme generelle betydning og betyr andelen av det totale areal av åpningene av den perforerte plateanode ved den del som er motstående til kationbyttemembranen i det totale areal av denne del innebefattende det totale areal av åpningene.

10

Det henvises til figuren hvor abscissen indikerer den totale sum av omkretslengdene av åpningene dannet i den perforerte plateanode og ordinaten indikerer forskjell i spenningsfall ved kationbyttemembranen, nemlig verdien som erholdes ved
15 å subtrahere spenningsfallet ved kationbyttemembranen når det anvendes en ekspandert metallanode fra spenningsfallet ved kationbyttemembranen når det anvendes en perforert plate. I forsøkene som ble utført for å gi resultatene vist i figuren ble det anvendt en kationbyttemembran som var et tolags
20 laminat av en polymer med en ekvivalentvekt på 1090 og innbakt i denne var en vevet tekstil av "Teflon" og en polymer med en ekvivalentvekt på 1350. Polymeren med en ekvivalentvekt på 1350 hadde kun på sin overflate karboksylsyregrupper mens det indre av polymeren hadde sulfonsyregrupper. Polymeren med en ekvivalentvekt på 1090 inneholdt kun sulfonsyregrupper. Ekvivalentvekten er vekten av den tørre polymer i gram som inneholder en ekvivalent ionebyttegruppe. Den ekspanderte metallanode ble fremstilt fra en tynn plate med en tykkelse på 1,5 mm og hadde en kort akse på 7 mm og
30 en lang akse på 12,7 mm. Inn i anodekammeret ble tilført en 3 N vandig oppløsning av natriumklorid med pH 2. Inn i katodekammeret ble tilført en 5 N vandig oppløsning av natriumhydroksyd. Elektrolysen ble utført ved en strømtetthet på $50 \text{ Amp}/dm^2$ ved $90^\circ C$. Med hensyn til de ovenfor nevnte
35 forsøk så henvises det til de etterfølgende eksempler 2-8 og sammenligningseksempel 2.

Ved måling av elektrolysecellespenningen ble måling av spenningstapet i hver del av elektrolysecellen utført ved hjelp

av et "Luggin" kapillær. Potensialet for den perforerte plateanode anvendt i henhold til foreliggende fremgangsmåte var den samme som den for den ekspanderte metallanode. Det ble således underbygget at forskjellen i elektrolysecellespenning kun kunne tilskrives forskjell i spenningsfall ved kationbyttemembranen.

Som det fremgår av figuren vil når den totale sum av omkretslengdene for åpningene tiltar, spenningsfallet ved kationbyttemembranen avta. Når totallengden av omkretslengdene for åpningene i den perforerte plate er 3 m/dm^2 eller mere vil spenningsfallet ved kationbyttemembranen når den perforerte plateanode anvendes, bli mindre enn den når den ekspanderte metallanode anvendes. Når totalsummen av omkretslengdene for åpningene i den perforerte plate er 4 m/dm^2 eller mere, selv om den totale omkretslengde av åpningene avtar, vil spenningsfallet ved kationbyttemembranen nesten ikke forandre seg. I dette tilfellet vil imidlertid en liten synkning av spenningsfallet observeres. I dette tilfellet, sammenlignet med spenningsfallet ved kationbyttemembranen når den ekspanderte metallanode anvendes, vil spenningsfallet ved kationbyttemembranen når den perforerte plateanode anvendes avta med en forskjell så stor som 0,15-0,2 V. Dette faktum viser klart at strømfordelingen i kationbyttemembranen blir jevn og følgelig vil spenningsfallet over kationbyttemembranen avta og derved senke elektrolysecellespenningen.

For å forøke totallengden av omkretslengdene for åpningene er det foretrukket at det dannes mange åpninger hver med et lite areal i den perforerte plateanode. Imidlertid, når totalen av omkretslengdene for åpningene er mere enn 20 m/dm^2 , så avtar den mekanisk styrke av den perforerte plate, og en plate med en så høy verdi for totalen av omkretslengdene av åpningene er vanskelig å fremstille og fører til ulemper i praksis. For å gjøre det mulig å oppnå en stabil elektrolytisk drift ved fjerning av klorgass fra anodekammeret bak anoden i forhold til katodens stilling bør åpningsforholdet for den perforerte plateanode være 10 % eller mere, fortrin-

156016

8

- nsvis 15 % eller mere. På den annen side vil et for høyt
åpningsforhold for den perforerte plateanode føre til en for-
økning av de deler av kationbyttemembranen som er motstående
til åpningene og i hvilke strøm ikke flyter og derved for-
5 årsake at effekten ved foreliggende oppfinnelse blir påvir-
ket. Av denne grunn bør åpningsforholdet være 70% eller min-
dre, fortrinnsvis 60% eller mindre. Med andre ord bør åpn-
ingsforholdet være 10-70 %, fortrinnsvis 15-60 %. Så lenge
åpningsforholdet for den perforerte plate ligger innen det
10 ovenfor nevnte området vil spenningsfallet ved kationbytte-
membranen i stor grad være avhengig av totalsummen av omkret-
slengdene for åpningene, selv om den i en liten grad vil
være avhengig av åpningsforholdet.
- 15 Den perforerte plate vil generelt fremstilles
ved utstansning av en plate. Med hensyn til åpningenes
form kan hvilke som helst former velges så lenge den krev-
de totalsum for omkretslengdene av åpningene kan erholdes og
utstansning for å danne en slik form lett kan utføres. I
20 det tilfellet hvor åpningene har en sirkulær form som lett
kan dannes ved utstansning er det foretrukne arrangement slik
at sentrum for åpningene er anordnet ved topp-punktene av
likesidede triangler, nemlig i et 60° siksak-mønster, eller
at åpningene er anordnet i hjørnene av rettvinklede triangler,
25 nemlig i 45°-siksakmønster. For å øke totalen av omkrets-
lengdene for åpningene er det foretrukket at hver åpning har
en liten diameter. Åpningene kan uavhengig av hverandre ha
diameter i området 0,5-6 mm, fortrinnsvis 1-5 mm. Ytter-
ligere for å senke elektrolysespenningen kan overflaten av
30 anoden tilstøtende kationbyttemembranen ruggjøres ved sand-
blåsing, kjemisk etsing, mekanisk ruing eller lignende.
- Den perforerte plate kan ha en slik tykkelse at den vil ut-
vise tilstrekkelig mekanisk styrke og ikke i vesentlig grad
35 deformeres når kationbyttemembranen presses mot den perforer-
te anodeplate. En egnet tykkelse for den perforerte plate
kan være 0,8-3 mm.

Substratmaterialet for den perforerte plate kan være en hvilken som helst av de som vanligvis anvendes som anodemateriale for elektrolyse av en vandig oppløsning av et alkalimetallklorid. Som tidligere nevnt er egnede substratmaterialer titan, zirkonium, tantal, niob og legeringer derav. Som det aktive belegningsmaterialet for anoden kan det anvendes belegningsmaterialer som utviser anodisk aktivitet, eksempelvis de bestående av et sjeldent metalloksyd, såsom rutheniumoksyd eller bestående av et sjeldent metall eller legeringer derav. For å forøke vedheftningen mellom substratet og det anodisk aktive belegningsmaterialet kan overflaten av substratet med fordel avsettes, slipes og/eller syrebehandles før substratet belegges med det anodisk aktive belegningsmaterialet.

Med hensyn til en fremgangsmåte for å danne et anodisk aktivt belegg på substratet kan det nevnes en fremgangsmåte i henhold til hvilken et klorid eller lignende av et edelt metall oppløses i vandig saltsyre eller et organisk oppløsningsmiddel og påføres overflaten av substratet etterfulgt av termisk spaltning, en fremgangsmåte hvor belegget av et edelmetall dannes ved elektropelletering eller elektrofri pelletering og deretter underkastes varmebehandling, en plasma-smeltesprøytemetode, ionepelleteringsmetode eller lignende.

Ved forming av det anodisk aktive belegg på overflaten av den perforerte plate er det foretrukket at tykkelsen av belegget på platen på dens frontoverflate og indre-overflatevegger av åpningene er større enn den for belegget av den perforerte plate på dens bakre overflate. Betegnelsen "frontoverflate" av den perforerte flate anvendes for å angir overflaten av den perforerte anodeplate som vender mot katoden og er tilstøtende kationbyttemembranen. Betegnelsen "indre veggoverflate av åpningen" angir overflaten av åpningene som tilsvare tykkelsen av den perforerte plate. Betegnelsen "bakre overflate" av den perforerte plate angir overflaten av den perforerte plate som er den motsatte av den ovenfor nevnte frontoverflate av den perforerte plate.

156016

10

- Følgelig i henhold til et ytterligere trekk ved foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en elektrodecelle for elektrolyse av en vandig alkalimetallklorid oppløsning, som ved hjelp av en ionebyttemembran er oppdelt i et anode-
- 5 kammer som kan inneholde en anode og et katodekammer som kan inneholde en katode og som er særpreget ved at anoden omfatter en perforert plate med et antall åpninger og et anodisk aktivt belegg dannet på den perforerte plate, idet belegget på den perforerte anodeplate på dens frontoverflate som
- 10 skal plasseres mot katoden og i et tilstøtende forhold til kationbyttemembranen og på de indre overflater av åpningene, har en tykkelse større enn den for belegget på den bakre plate.
- 15 Generelt ved elektrolyse av en vandig alkalimetallkloridoppløsning ved kationbyttemembranprosessen skjer forbruket av anodematerialet raskt på platen som er anordnet i et tilstøtende forhold til kationbyttemembranen. For å løse dette problem er det foreslått å anvende en anode uten aktivt belegg
- 20 påført dens frontoverflate som vendes mot kationbyttemembranen, men bare med et anodisk aktivt belegg påført dens bakoverflate, d.v.s. kun på den overflate som er fjernest fra kationbyttemembranen. (Se eksempelvis US patent nr. 4.100.050). I forbindelse med foreliggende oppfinnelse er det
- 25 imidlertid funnet at når en perforert anodeplate kun har et anodisk aktivt belegg på baksiden vil elektrolysespenningen ved elektrolyse av en vandig alkalimetallkloridoppløsning bli ufordelaktig høy. Som tidligere nevnt når elektrolyse utføres under anvendelse av den perforerte plateanode flyter
- 30 strømmen lett til områdene i nærheten av åpningene på den perforerte plate. Ytterligere innen områdene i nærheten av åpningene flyter strømmen mest konsentrert på frontoverflaten og de indre veggoverflater i åpningene i den perforerte plate, hvorfor forbruket av anoden på disse overflater er høy sammen-
- 35 lignet med den for den bakre overflate av den perforerte plate. Det er funnet at en anode som vil tilveiebringe lav elektrolysespenning og med utmerket varighet kan erholdes ved å gjøre tykkelsen for det anodisk aktive belegg på den perforerte plateanode større på dens frontoverflate og de indre

veggoverflater av åpningene enn tykkelsen for belegget på baksiden av den perforerte plate. (Det anodisk aktive belegg på front- og innervegg overflatene fører en større del av strømmen og spiller en viktig rolle for erholdelse av en

5 jevn strømfordeling i kationbyttemembranen.)

For å bestemme graden av bidrag av hvert av beleggene på henholdsvis frontoverflaten, de indre veggoverflater av åpningene og den bakre overflate av den perforerte plate-

10 anode med hensyn til å gi en jevn strømfordeling i kationbyttemembranen, ble belegget for hver av de to ovenfor nevnte tre overflater av den perforerte plateanode skrapet av mens belegget på den gjenværende tredje overflate ikke ble fjernet, og på denne måte ble det erholdt tre prøver av perforerte

15 plateanoder og elektrolyse ble utført under anvendelse av hver av disse prøver.

For å fremstille prøver av perforerte plateanoder ble hver av tre 1,2 mm tykke, 10 x 10 cm titanplater underkastet stan-

20 sing for erholdelse av en perforert plate med sirkulære åpninger hver med en diameter på 2 mm og som var arrangert i et 60°-siksakmønster med en stigning på 3,5 mm. Hver av de tre prøver var like med hensyn til frontoverflatens areal, de indre veggoverflater og åpninger på den bakre overflate.

25 Hele overflaten av den perforerte plateanode ble belagt med rutheniumoksyd til å gi en perforert plateanode. Elektrolysecellen hadde et strømførende areal på 10 x 10 cm. Som kationbyttemembraner ble det anvendt "Nafion 315" (Du Pont Co., U.S.A.) i hvilken var innbakt en vevet tekstil av "Tef-

30 lon". Som katode ble det anvendt ekspandert bløtt stål med en tykkelse på 1,5 mm. Til anodekammeret ble tilført en 3N vandig natriumkloridoppløsning med en pH på 2 mens en 5N vandig natriumhydroksydoppløsning ble innført i katodekammeret. Elektrolysen ble utført mens det i katodekammeret

35 ble holdt et overtrykk på 1 m vannsøyle i forhold til anodekammeret og med en strømtetthet på 50 Amp/dm² i 90°C.

Fra en titanplate ble det fremstilt en ekspandert anode med en kortakse på 7 mm og med en lengre akse på 12,7 mm.

156016

12

- Overflaten av det således fremstilte ekspanderte metall ble belagt med rutheniumoksyd og anvendt som en anode. Under anvendelse av den ovenfor nevnte kationbyttemembran ble elektrolyse utført under de samme betingelser som nevnt ovenfor.
- 5 Elektrolysespenningen oppnådd under anvendelse av den ovenfor nevnte ekspanderte metallanode ble anvendt som en referanseverdi og nedsettelsen av elektrolysespenningen for hver av de ovenfor nevnte prøver av perforert plateanode ble sammenlignet med elektrolysespenningen for den ekspanderte metallanode. For det tilfellet hvor prøveanoden kun hadde
- 10 belegg tilbake på frontoverflaten var senkningen av elektrolysespenningen 0,11 V. I det tilfellet hvor prøveanoden kun var belagt på de indre veggoverflater av åpningen var senkningen av elektrolysespenningen 0,06 V og for det tilfel-
- 15 let hvor anoden kun hadde belegg på den bakre overflate var nedsettelse av elektrolysespenningen 0,03 V.

- Som det fremgår av det ovenfor angitte er det overraskende funnet at sammenlignet med den belagte ekspanderte metall-
- 20 anoden vil den perforerte plateanode som kun på sin bakside er påført et anodisk aktivt belegg være effektiv med hensyn til å tilveiebringe en jevn strømfordeling i kationbyttemembranen og derved senke elektrolysespenningen. Ytterligere når den perforerte anodeplate kun er belagt med anodisk aktive belegg på de indre veggoverflater i åpningene eller når
- 25 den perforerte plateanode kun er belagt på frontoverflaten med det anodisk aktive belegg, så nedsettes elektrolysespenningene ytterligere i ovenfor nevnte rekkefølge og følgelig gjør strømfordelingen i kationmembranen mere ensartet. I
- 30 det tilfellet hvor den perforerte plateanode har et anodisk aktivt belegg på frontoverflaten, på de indre veggoverflater av åpningene og på den bakre overflate er det antatt at de anodisk aktive belegg på de tre overflater vil befordre strømmen som stiger i den ovenfor nevnte rekkefølge. Ytterligere ble elektrolysen utført under anvendelse av en perforert plateanode hvis totale overflate var belagt med et anodisk aktivt belegg under de ovenfor nevnte betingelser i 6
- 35 måneder og tapene (for brukt tykkelse) av de anodisk aktive belegg på de respektive flater ble målt. Målingene viste

- at tapsforholdet (frontoverflate : indre vegger av åpningene : bakre overflate) var 2:1,4:1. Måling av tapene ble utført på følgende måte: Under anvendelse av en røntgenstråle mikro-analysator "ARL-EMX-SM-2" (Seisakusho/Japan) ble henholdsvis
- 5 de karakteristiske røntgenstråler for Ru og Ti i det anodisk aktive belegg og i substratet nedtegnet og fra det erholdte diagram ble arealforholdet mellom Ru til Ti erholdt. Det erholdte forhold ble sammenlignet med en kalibreringskurve erholdt fra prøver med kjent belegningstykkelse og tykkelsen
- 10 av det gjenværende anodisk aktive belegg ble erholdt og belegg-tapet beregnet. Grunnen til at tapene av belegg på den perforerte plateanode på dens frontoverflate og indre vegg-overflater av åpningene er større enn den for belegget på dens bakre overflate, er antatt å være den at strømtetthetene
- 15 på frontoverflaten og de indre veggoverflater av åpningene er større enn den for den bakre overflate og at frontoverflaten og de indre veggoverflater av åpningene er nærmere kationmembranen i forhold til den bakre overflate.
- 20 Ved å gjøre tykkelsen for det anodisk aktive belegg på den perforerte plateanode tykkere på frontoverflaten og de indre veggoverflater av åpningene vil det oppnås en effektiv senkning av elektrolysespenningen men forbruket av belegget vil være større enn det for den bakre overflate. På denne måte
- 25 oppnås den store fordel at det erholdes en perforert plateanode med god varighet og som utviser en lav elektrolyse-spenning over et lengre tidsrom.
- Med hensyn til forholdet mellom tykkelsen av det anodisk
- 30 aktive belegg på frontoverflaten og de indre veggoverflater av åpningene i forhold til den bakre overflate er det foretrukket, fordi forbruket av belegget på de respektive overflater varierer avhengig av elektrolysebetingelsene, at tykkelsen av beleggene på disse overflater velges passende
- 35 i henhold til de elektrolytiske betingelser slik at belegg-tapet vil være likt. Dette forhold er fortrinnsvis 1,5 eller mere. Ytterligere som tidligere beskrevet da effekten av belegget på den bakre overflate med hensyn til å senke elektrolysespenningen er liten, kan den perforerte plateanode

156016

14

ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes uten noe anodisk aktivt belegg påført den bakre overflate.

- Med hensyn til fremgangsmåten for erholdelse av en perforert plateanode som på dens frontoverflate og indre veggoverflater av åpningene har en beleggetykkelse som er større enn den for belegget på den bakre overflate kan en hvilken som helst egnet fremgangsmåte for dette formål anvendes uten noen spesielle begrensninger. F.eks. i det tilfellet hvor belegget påføres en perforert plate og deretter underkastes termisk spaltning kan belegget påføres frontoverflaten og de indre veggoverflater av åpningene etterfulgt av termisk spaltning. For tilfellet av pelleteringsmetoden kan det anvendes en fremgangsmåte i hvilken motstående elektroder er anordnet kun mot frontoverflaten av den perforerte plate eller en fremgangsmåte hvor pelleteringsoperasjonen utføres inntil belegget av den ønskede tykkelse er dannet på den bakre overflate av den perforerte plate, hvorefter et antipelleteringsbelegg påføres kun på den bakre overflate, hvorefter pelleteringsoperasjonen fortsettes.

- Som elektrolysecelle anvendes det fortrinnsvis en celle som er forsynt med rom bak anoden og katoden slik at generert gass lett kan unnslippe (se eksempelvis offentlig tilgjengelig japansk søknad nr. 68.477/1976). Som katodemateriale kan det anvendes jern, rustfritt stål eller nikkel med eller uten belegget som senker hydrogenoverspenningen. Ytterligere for å minske avstanden mellom kationbyttemembranen og anoden til en minst mulig avstand og for å forårsake at generert klorgass ved anoden forårsaker en kraftig omrøring av grenseflaten mellom kationbyttemembranen og anoden slik at tykkelsen av det avsaltede lag nedsettes, er det foretrukket at trykket i katodekammeret holdes ved et nivå som er høyere enn den i anodekammeret. For at trykket ikke skal lokalt vendes som følge av mindre trykkvariasjoner som følge av generert gass er det foretrukket å holde trykket i katodekammeret på 0,2 m vannsøyle eller mere i forhold til det i anodekammeret. På en annen side vil et for høyt trykk i katodekammeret kunne forårsake nedbrytning av elektroden og kationbyttemembranen

og følgelig bør trykkforskjellen være mindre enn 5 m vannsøyle.

- Typen av kationbyttemembran som anvendes ved foreliggende fremgangsmåte er ikke kritisk. Det kan anvendes en hvilken som helst av de som generelt anvendes ved elektrolyse av en vandig oppløsning av et alkalimetallklorid. Som ionebyttegrupper kan det eksempelvis nevnes de av sulfonsyretypen, av karboksylsyretypen og de av sulfonsyreamidtypen. En hvilken som helst av disse kan anvendes uten noen begrensning, men de mest egnede er de av karboksylsyretypen som er utmerket med hensyn til transportantall av alkalimetallioner eller de av en kombinert type av karboksylsyregrupper og sulfonsyregrupper. I det sistnevnte tilfellet er det foretrukket å anordne kationbyttemembranen på en slik måte at siden med sulfonsyregrupper er tilstede på den motsatte side av anoden, mens siden med karboksylgrupper vender mot katoden. Som basisharpiks er fluorkarbontypeharpikser utmerket med hensyn til resistens overfor klor. Ytterligere for å forsterke kationbyttemembranen kan denne forsynes med et underlag av tekstil, nett eller lignende.

- Ved utøvelse av elektrolyse ifølge foreliggende fremgangsmåte kan strømtettheten varieres innen vide grenser eksempelvis i området 1-100 Amp/dm². Konsentrasjonen av en vandig oppløsning av alkalimetallkloridet i anodekammeret kan varieres innen vide grenser eksempelvis 100-300 g/liter. For lave konsentrasjoner fører til forskjellige ulemper såsom forhøyning av elektrolysespenningen, nedsettelse av strømeffektiviteten og en forøkelse av oksygeninnholdet i klorgassen. På den annen side vil en for høy konsentrasjon ikke bare forårsake at alkalimetallkloridinnholdet i alkalimetallhydroksydet i katodekammeret vil bli forøket men også utnyttelseshastigheten av alkalimetallklorid senket. Det mest foretrukne konsentrasjonsområdet for den vandige oppløsning av alkalimetallklorid i anodekammeret er 140-200 g/liter. Oppløsningens pH-verdi i anodekammeret kan variere innen området pH 1-5. Konsentrasjonen av den vandige oppløsning av alkalimetallhydroksyd kan varieres innen vide områder eksem-

156016

16

pelvis 10-45 vekt-%. Som tidligere beskrevet anvendes i henhold til foreliggende fremgangsmåte en perforert plateanode hvor elektrolysespenningen er 0,15-0,2 V lavere enn den som anvendes i forbindelse ved en konvensjonell ekspandert metallanode. Den ovenfor nevnte forskjell i elektrolysespenning mellom foreliggende fremgangsmåte og konvensjonelle sådanne skyldes ikke bare forskjellen i spenningsfall ved kationbyttemembranen. Som beskrevet tidligere oppnås nedsetning av elektrolysespenningen ved at strømfordelingen i kationbyttemembranen blir utjevnet ved anvendelse av en perforert plateanode.

Ytterligere i henhold til foreliggende oppfinnelse utnyttes jevnt hele arealet av kationbyttemembranen hvilket fører til forlenget brukstid for denne. Ytterligere da grenseflaten av kationbyttemembranen mot anoden omrøres kraftig som følge av generert klorgass ved anoden avtar tykkelsen av det avsaltede lag og elektrolysedriften kan utføres stabilt uten at det oppstår såkalt hydrolyse. Ytterligere for det tilfelle hvor den perforerte anodeplate er belagt på dens frontoverflate og indre veggoverflater av åpningene så er tykkelsen av disse belegg større enn den for belegget på den bakre overflate og den perforerte plateanode vil utvise lang varighet og lav elektrolytisk spenning over et langt tidsrom sammenlignet med en perforert plateanode som på hver overflate har et belegg med jevn tykkelse, selv om totalmengdene av beleggene på de respektive overflater er de samme.

De ovenfor nevnte effekter er spesielt bemerkelsesverdige når elektrolysen utføres ved høy strømtetthet samtidig med at det i katodekammeret holdes et trykk som er høyere enn det i anodekammeret.

Oppfinnelsen skal ytterligere forklares under henvisning til de etterfølgende eksempler.

Eksempel 1

- En kationbyttemembran ble fremstilt ved at tetrafluoretylen og perfluor-3,6-dioksy-4-metyl-7-oktensulfonylfluorid ble kopolymerisert $\pm$ 1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan under anvend-
- 5 else av perfluorpropionylperoksyd som polymeriseringsinitiator ved 45°C under et tetrafluoretylentrykk på 5 kp/cm² (manometertrykk). Den resulterende polymer er i det etterfølgende betegnet som "polymer (1)".
- 10 Den ovenfor nevnte prosedyre ble gjentatt bortsett fra at tetrafluoretylentrykket ble holdt ved 3 kp/cm² (manometertrykk). Den resulterende polymer er i det etterfølgende betegnet som "polymer (2)".
- 15 En del av hver av disse polymerer ble vasket med vann og forsåpet og ekvivalentvekten av hver polymer ble bestemt ved titrering til 1500 for polymer (1) og 1110 for polymer (2). De to polymerer ble underkastet varmetøpning til å gi et tolags laminat hvor polymer (1) hadde en tykkelse på 50 µm og
- 20 polymer (2) hadde en tykkelse på 100 µm. En vevet "Teflon"-duk ble innpresset i laminatet på polymer (2)-siden ved hjelp av en vakuumlamineringsmetode og dette laminatet ble forsåpet til å gi en sulfonsyretype kationbyttemembran.
- 25 En 10 x 10 cm titanplate med en tykkelse på 1,5 mm ble underkastet stansing til å gi en perforert plate med sirkulære åpninger hver med en diameter på 2 mm anordnet i et 60°-saksakmønster med en stigning på 3,5 mm. Hele overflaten ble belagt med rutheniumoksyd til å gi en perforert plateanode.
- 30 Den totale sum av omkretslengdene for åpningene var 5,9 m/dm². Åpningsforholdet var 30%. Det ble anvendt en katode av ekspandert jern.

Elektrolysecellen hadde et strømførende areal på 10 x 10 cm.

- 35 Rammen for anodekammeret var fremstilt av titan, mens rammen for katodekammeret var fremstilt av rustfritt stål. Bak henholdsvis anoden og katoden som vendte mot hverandre var det anordnet 3 cm rom. I elektrolysecellen ble kationbyttemembranen anordnet slik at polymeren (1) av laminatet vendte

156016

18

mot katoden. Til anodekammeret ble tilført en 3N vandig oppløsning av natriumklorid med en pH på 2, mens katodekammeret ble tilført en 5N vandig oppløsning av natriumhydroksyd. Trykket i katodekammeret ble holdt ved 1 m vannsøyle høyere enn i anodekammeret og elektrolysen ble utført med en strømtetthet på 50 Amp/dm² ved 90°C. Elektrolysespenningen var 3,85 V. Måling av anodepotensialet ved hjelp av et "Luggin" kapillær ga 1,41 V i forhold til den normale hydrogenelektrode. Spenningsfallet ved kationbyttmembranen var stabil 1,07 V. Strømeffektiviteten var 82%. Såkalt hydrolyse begynte å finne sted ved en strømtetthet på 100 Amp/dm².

Sammenligningseksempel 1

Det ble fremstilt en ekspandert titananode med en kortakse på 7 mm og en lengdeakse på 12,7 mm fra en titanplate. Overflaten av det ekspanderte metall ble belagt med rutheniumoksyd og anvendt som anode. Under anvendelse av kationbyttmembranen som beskrevet i eksempel 1 ble elektrolysen utført under de samme betingelser som de anvendt i eksempel 1. Elektrolysespenningen var 4,05 V. Måling av anodepotensialet viste 1,41 V i forhold til den normale hydrogenelektrode. Spenningsfallet ved katodebyttmembranen var 1,27 V. Strømeffektiviteten var 81,5%. Såkalt hydrolyse begynte ved en strømtetthet på 70 Amp/dm².

25

Eksempelene 2-8 og sammenligningseksempel 2

En kationbyttmembran ble fremstilt i det vesentlige på samme måte som beskrevet i eksempel 1 ved kopolymerisering av tetrafluoretylen og perfluor-3,6-dioksy-4-metyl-7-oktensulfonylfluorid til å gi "polymer (1')" med en ekvivalentvekt på 1350 og "polymer (2')" med en ekvivalentvekt på 1090. Polymer (1') og polymer (2') ble underkastet varmestøpning til å gi et tolaget laminat hvor polymer (1') hadde en tykkelse på 35 µm og polymer (2') hadde en tykkelse på 100 µm. En vevet Teflonduk ble innpresset i laminatet på polymer (2')-siden ved hjelp av en vakuumlamineringsmetode hvorefter laminatet ble forseglet til å gi en sulfonsyretypekationbyttmembran. Kun overflaten av polymer (1') av membranen ble underkastet reduserende behandling for å omdanne sulfonsyre-

gruppene til karboksylsyregrupper (den behandlede overflate er i det følgende betegnet som "overflate (A)").

5 En 10 x 10 cm titanplate med en tykkelse på 1 mm ble underkastet utstansning til å gi en perforert plate med sirkulære åpninger som var anordnet i et 60°-saksakmønster med variasjoner i de andre karakteristika slik som indikert i tabell 1. Den totale overflate av den perforerte plate ble belagt med rutheniumoksyd til å gi en perforert anodeplate.

10

I elektrolysecellen ble kationbyttemembranen anordnet slik at overflaten (A) av laminatet vendte mot katoden. Under anvendelse av den samme elektrolysecelle som beskrevet i eksempel 1 ble elektrolyse utført som beskrevet i dette eksempel.

15 Elektrolysespenningen og spenningsfallet ble målt. Resultatene er vist i tabell 1.

Ytterligere ble det anvendt en perforert plateanode med saksakmønster hvori summen av omkretslengdene for åpningene var mindre enn 3 m/dm^2 og ytterligere ble anvendt den samme ekspanderte metallanode som anvendt i eksempel 1 og elektrolyse ble utført for sammenligningsformål. Disse resultater er også vist i tabell 1.

25

30

35

156016

20

																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					</
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

Eksemplene 9-11 og sammenligningseksempel 3

En kationbyttemembran ble fremstilt som følger.

Tetrafluoretylen og $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ ble kopolymerisert til å gi en kopolymer med en ekvivalentvekt på 650 i form av

- 5 en film med en tykkelse på 250 μm . En vevet "Teflon"-duk ble innpresset i filmen ved hjelp av en varmpresselamineringsmetode og filmen ble underkastet hydrolyse til å gi en kationbyttemembran av karboksylsyretypen.

- 10 En 10 x 10 cm titanplate med en tykkelse på 1,0 mm ble underkastet utstansing til å gi en perforert plate med sirkulære åpninger anordnet i et 45° -siksakmønster. På samme måte som nevnt ovenfor ble det også erholdt en perforert plate med rektangulære åpninger anordnet i et gittermønster. Ytterligere ble det erholdt en perforert plate ved valsepressing av det samme ekspanderte metall anvendt i sammenligningseksempel 1 til å gi dette en flat form. Overflatene av de ovenfor nevnte perforerte plater ble belagt med rutheniumoksyd. Den samme ekspanderte metallanode som anvendt i sammenligningseksempel 1 ble også anvendt. Under anvendelse av den ovenfor nevnte ionebyttemembran og de ovenfor nevnte anoder ble elektrolyse utført på samme måte som beskrevet i eksempel 1 og i den samme celle som beskrevet deri. I eksemplene 9-11 og sammenligningseksempel 3 var strømtettheten 20 Amp/dm^2 .
- 25 Den vandige oppløsning av natriumklorid hadde en konsentrasjon på 13N og en pH på 3. Resultatene er vist i tabell 2.

156016

	Anodetype	Åpninger, mm	Totalsum av omkrets- lengder, m/dm ²	Åpnings- forhold, %	Elektrolyse- spenning, V
Eksempel 9	45°-saksak- mønstret plate	Åpningdiameter x stigning 2 x 4 mm	4,5	40	3,62
Eksempel 10	Perforert plate med rektangulære åpninger	Lengde x bredde x stigning 3 x 3 x 5 mm	5,9	44	3,63
Eksempel 11	Plate erholdt ved pressing av ekspandert metall	Kortakse x lengdeakse 6,2 x 13,2 mm	5,2	50	3,68
Sammenlignings- eksempel 3	Ekspandert metall	Kortakse x lengdeakse 7 x 12,7 mm			22 3,75

Tabell 2

Eksempelene 12 og 13

En perforert plateanode ble fremstilt som følger.

- En 10 x 10 cm titanplate med en tykkelse på 1 mm ble stanset og det ble erholdt en perforert plate med sirkulære åpninger
- 5 hver med en diameter på 2 mm og anordnet i et 60°-mønster med en stigning på 3 mm. Den perforerte plate ble avfettet med et kommersielt tilgjengelig poleringspulver og deretter neddykket i 20 vekt-%ig vandig svovelsyreoppløsning ved 85°C i 3 h for å reue overflaten av den perforerte plate. En rutheniumtrikloridoppløsning med en rutheniumkonsentrasjon på 40 g/liter fremstilt ved å oppløse rutheniumtriklorid i en 10 %ig vandig saltsyreoppløsning ble påført frontoverflaten og de indre overflater av åpningene ved hjelp av en børste og deretter varmebehandlet ved 450°C i 5 min. i luft. Denne be-
- 10 legning og varmebehandling ble gjentatt 7 ganger. Ikke noe belegg ble påført den bakre overflate. Tykkelsen av belegget på frontoverflaten og de indre veggoverflater i åpningen av den perforerte plate var ca. 1,9 µm. I eksempel 13 ble beleggningen og varmebehandlingsoperasjonen gjentatt 5 ganger.
- 15 I de to første operasjoner ble hele overflaten av den perforerte plate belagt mens i de tre etterfølgende operasjoner ble kun frontoverflaten og de indre veggoverflater av den perforerte plate belagt. Tykkelsen av belegget på frontoverflaten og de indre overflater var ca. 1,6 µm, mens tykkelsen
- 20 av belegget på den bakre overflate var ca. 0,6 µm. I både eksempel 12 og 13 var den totale beleggmengde den samme og ca. 190 mg. Når det ikke ble påført belegg på den bakre overflate ble denne fuktet med en duk impregnert med karbon-tetraklorid inneholdende 1 vekt-% raspeolje og belegget ble
- 25 påført frontoverflaten og de indre overflater av åpningene. I både eksempel 12 og 13 ble de perforerte plater til slutt varmebehandlet ved 500°C i 3 h i luft.
- 30

- En kationbyttemembran ble fremstilt ved å kopolymerisere
- 35 etylen og perfluor-3,6-dioksy-4-metyl-7-oktensulfonylfluorid i 1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan under anvendelse av perfluorpropionylperoksyd som polymeriseringsinitiator til å gi en "polymer (1)" med en ekvivalentvekt på 1350 og en "polymer (2)" med en ekvivalentvekt på 1090. Disse ekvivalent-

vekker ble målt ved å vaske en del av hver av polymerene med vann og deretter forsåpe den etterfulgt av titrering. Polymeren (1") og polymeren (2") ble underkastet varmetøpning til å gi et tolaget laminat med polymeren (1") med en tykkelse på 35 μm og med polymer (2") med en tykkelse på 100 μm . En vevet "Teflon"-klut ble innpresset i laminatet på den ene side av polymer (2") ved hjelp av en vakuumlamineringsmetode og deretter ble laminatet forsåpet til å gi en kationbyttemembran av sulfonsyretypen. Kun overflaten av polymer (1") av membranen ble underkastet reduserende behandling for å omdanne sulfonsyregruppene til karboksylsyregrupper og det ble erholdt en overflate (A). Elektrolysecellen hadde et strømførende areal på 10 x 10 cm. Rammen for anodekammeret var fremstilt av titan mens rammen for katodekammeret var fremstilt av rustfritt stål. Bak anoden og katoden, som var vendende mot hverandre, var det anordnet 3 cm rom.

I elektrolysecellen ble kationbyttemembranen anordnet slik at polymeren (1") (overflate (A)) av laminatet vendte mot katoden. Til anodekammeret ble det tilført en 3N vandig oppløsning av natriumklorid med en pH på 2 mens det til katodekammeret ble tilført en vandig 5N oppløsning av natriumhydroksyd. Mens trykket i katodekammeret ble holdt ved 100 cm H_2O høyere enn det i anodekammeret ble elektrolysen utført med en strømtetthet på 50 Amp/dm^2 og 90°C. I eksempel 12 og 13 ble elektrolysen stabilt utført ved en elektrolysespenning på henholdsvis 3,88-3,92 V og 3,85-3,90 V. For eksempel 12 og 13 begynte elektrolysespenningen og stige etter henholdsvis 15 måneder og 16 måneder og samtidig begynte potensialene for anoden også å stige og derfor er de ovenfor nevnte tidsperioder indikative for anodenes levetid.

Sammenligningseksempelene 4 og 5

Perforerte plater ble fremstilt på samme måte som angitt i eksempel 12. I sammenligningseksempel 4 ble kun den bakre overflate av den perforerte plate belagt 4 ganger til å gi et belegg med en tykkelse på ca. 4,5 μm . I sammenligningseksempel 5 ble hele overflaten av den perforerte plate be-

lagt 4 ganger til å gi et belegg med den samme tykkelse på de respektive overflater. I både sammenligningseksempel 4 og 5 var den totale belegningsmengde den samme og ca. 190 mg. Hver av de belagte plater ble underkastet varmebehandling

5 ved 500°C i 3 h i luft til å gi en anode.

Under anvendelse av den samme kationbyttemembran og den samme elektrolysecelle som i eksempel 12 ble elektrolyse utført på samme måte som beskrevet i eksempel 12. I sammen-

10 ligningseksempel 4 var elektrolysespenningen meget høy, nemlig 4,02 V. I sammenligningseksempel 5 var elektrolysespenningen stabil i området 3,85-3,90 V i det initiale trinn, men 13 måneder etter påbegynt elektrolyse steg elektrolyse-

15 spenningen og anodepotensialet begynte også å stige, hvilket indikerte slutten på anodens liv.

Eksempel 14

En 10 x 10 cm titanplate med en tykkelse på 1,0 mm ble underkastet utstansing til å gi en perforert plate med sirkulære

20 åpninger med en diameter på 2 mm anordnet i et 45°-mønster med en stigning på 4 mm. Den perforerte plate ble underkastet den samme forbehandling på samme måte som i eksempel 12. En rutheniumtrikloridoppløsning med en rutheniumkon-

25 sentrasjon på 40 g/liter fremstilt ved å oppløse rutheniumtriklorid i etylalkohol, etterfulgt av tilsetning av 10 vekt-% kommersielt tilgjengelig etylcellulose som fortyknings-

30 middel ble påført frontoverflaten og de indre veggoverflater av åpningene ved hjelp av en børste og deretter varmebehandlet ved 450°C i 5 min. i luft. Denne belegning og bakopera-

35 sjon ble gjentatt 5 ganger. Den bakre overflate av den perforerte plate ble kun belagt i den første belegningsoperasjon. Tykkelsen av belegget på frontoverflatene og de indre veggoverflater av åpningene var ca. 1,7 µm, mens tykkelsen av belegget på den bakre overflate var ca. 0,35 µm.

Den således fremstilte belagte perforerte plate ble sluttbehandlet med en varmebehandling ved 500°C i 3 h. En kationbyttemembran ble fremstilt ved å kopolymerisere tetrafluor-

etylen og $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COOCH}_3$ til å gi en kopolymer med en

156016

26

ekvivalentvekt på 650 i form av en film med en tykkelse på 250 μm . En vevet duk av "Teflon" ble innpresset i filmen ved hjelp av en varmpresselamineringsmetode og filmen underkastet hydrolyse til å gi en kationbyttemembran av karboksylsyretypen. Ved anvendelse av den nevnte ionebyttemembran og ovenfor nevnte anode ble elektrolyse utført på samme måte som beskrevet i eksempel 12 i en tilsvarende elektrolysecelle som beskrevet i dette eksempel. I eksempel 14 var strømtettheten 20 Amp/dm^2 . Konsentrasjonen av den vandige natriumhydroksydoppløsning var 13N og pH 3. Elektrolysespenningen var stabil ved 3,60-3,65 V. 23 måneder etter påbegynt elektrolyse begynte elektrolysespenningen og anodepotensialet å stige.

15 Sammenligningseksempel 6

En perforert plate ble fremstilt og underkastet forbehandling på samme måte som i eksempel 14. Den samme belegningsoppløsning ble anvendt og påført 2 ganger på hver av frontoverflatene, de indre veggoverflater og bakre overflate av den totale flate. Den totale belegningsmengde var den samme som i eksempel 14, nemlig ca. 190 mg. Tykkelsen av belegget på hver av overflatene var 1,35 μm . Under anvendelse av kationbyttemembranen ifølge eksempel 14 ble elektrolysen utført under de samme betingelser som angitt i eksempel 14. Elektrolysespenningen var initial 3,60-3,65, men 18 måneder etter påbegynt elektrolyse steg elektrolysespenningen og anodepotensialet.

30

35

P a t e n t k r a v

5

10

15

20

25

30

35

1. Fremgangsmåte ved elektrolyse av en vandig oppløsning av et alkalimetallklorid i en elektrolysecelle avdelt ved hjelp av en kationbyttemembran til et anodekammer og et katodekammer, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en flat, perforert anodeplate med åpninger hvis sum av omkretslengdene er 3 m/dm^2 eller mere, hvor omkretslengdene av åpningene totalt er en verdi erholdt ved å dividere den totale sum av omkretslengdene for åpningene dannet i den perforerte anodeplate ved dens posisjon motstående kationbyttemembranen med det totale areal av denne del, innbefattende arealet av åpningene.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en anodeplate, hvor omkretslengdene av åpningene er $4\text{--}20 \text{ m/dm}^2$.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at elektrolysen utføres mens trykket i katodekammeret holdes ved et høyere nivå enn i anodekammeret.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at trykket i katodekammeret holdes ved et trykk på $0,2 - 5 \text{ m vannsøyle}$ høyere enn i anodekammeret.

5. Fremgangsmåte ifølge hvilke som helst av kravene 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en anodeplate med et åpningsforhold på $10 - 70\%$, idet åpningsforholdet er forholdet mellom det totale areal av åpningene i den perforerte anodeplate motstående kationbyttemembranen, i forhold til det totale areal av denne del, innfattende det totale areal av åpningene.

5 6. Fremgangsmåte i følge hvilke som helst av kravene 1 - 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en perforert anodeplate hvis åpninger er anordnet i et sikksakk-mønster.

10 7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en anodeplate hvor hver åpning har en diameter i området 1 - 5 mm.

15 8. Elektrolysecelle for elektrolyse av en vandig alkalimetallkloridoppløsning oppdelt ved hjelp av en kationbyttemembran i et anodekammer hvori er anordnet en anode og i et katodekammer hvori er anordnet en katode, k a r a k t e r i s e r t v e d at anoden er en flat, perforert plate med åpninger hvis sum av omkretslengdene er 3 m/dm^2 eller mere, hvor omkretslengdene av åpningene totalt er en verdi
20 erholdt ved å dividere den totale sum av omkretslengdene for åpningene dannet i den perforerte anodeplate ved dens posisjon motstående kationbyttemembranen med det totale areal av denne del, innbefattende arealet av åpningene.

25 9. Elektrolysecelle ifølge krav 8, k a r a k t e i r i s e r t v e d at den perforerte anodeplate er forsynt med et anodisk, aktivt belegg, idet belegget på den perforerte anodeplate på dens frontside som vender mot katoden og tilstøtende kationbyttemembranen og de indre overflater av åpningene, er tykkere enn belegget på den bakre
30 side som vender bort fra katoden.

156016

