

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 81108609.9

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 B 1/46, C 25 B 11/02**

⑱ Anmeldetag: 21.10.81

③① Priorität: 06.11.80 DE 3041897

⑦① Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

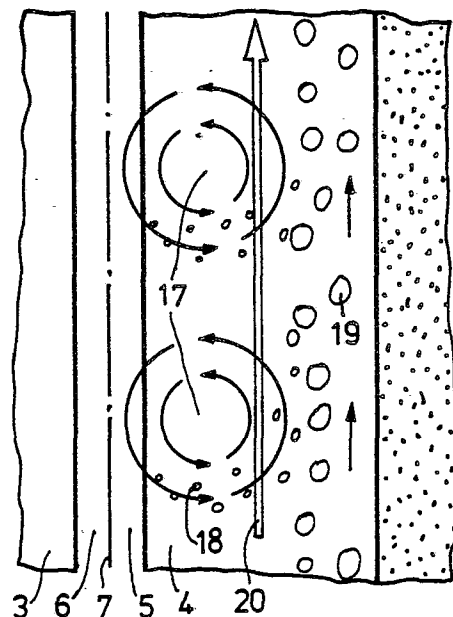
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.05.82  
Patentblatt 82/20

⑦② Erfinder: **Klotz, Helmut, Dr., Pappelweg 1, D-5060 Bergisch-Gladbach 2 (DE)**  
Erfinder: **Tepe, Ernst, Neustrasse 3, D-4019 Monheim (DE)**  
Erfinder: **Sesterhenn, Lothar, Dipl.-Ing., Wilhelm-Busch-Strasse 49, D-4047 Dormagen (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR IT**

⑥④ **Salzsäure-Elektrolysezelle zur Herstellung von Chlor und Wasserstoff.**

⑥⑦ Es wird eine Elektrolysezelle mit bipolaren Elektroden und durch ein Diaphragma bzw. eine Membran (7) unterteilten Elektrodenzwischenraum zur Erzeugung von Chlor und Wasserstoff aus Salzsäure beschrieben, bei der die Elektroden (11) vertikale Nuten (14) mit zumindest im oberen Bereich der Elektroden (11) einer Tiefe von 18 bis 35 mm, vorzugsweise 20 bis 30 mm, aufweisen. Durch die Ausbildung charakteristischer Strömungen (17, 20) wird der Gasblasentransport (18, 19) besonders günstig gestaltet, so daß ihr Einfluß auf den elektrischen Widerstand der Zelle minimiert wird.



**EP 0 051 764 A1**

0051764

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT            5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zentralbereich                        Dp/bc/c  
Patente, Marken und Lizenzen

Salzsäure-Elektrolysezelle zur Herstellung von Chlor  
und Wasserstoff

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolyse-  
zelle zur Elektrolyse von Salzsäure, insbesondere eine  
Elektrolysezelle mit bipolaren Elektroden. Solche Zel-  
len werden nach Filterpressenart zusammengebaut und  
5 bilden einen Zellenblock, der aus 30 bis 50 Einzel-  
zellen bestehen kann. Üblicherweise werden Elektroden  
aus Graphit eingesetzt. Solche Zellen sind z.B. aus  
der US-Patentschrift 3 875 040 bekannt.

In der Vergangenheit wurden eine Vielzahl von Anstren-  
10 gungen unternommen, den spezifischen Verbrauch an elek-  
trischer Energie bei der Elektrolyse zu verringern.  
Ein wesentlicher Faktor, der zur Erhöhung des elektri-  
schen Widerstandes beiträgt, ist der sich während der  
Elektrolyse bildende Gasvolumenanteil: Zwischen den  
15 nicht-leitenden Gasblasen wird der Elektrolyt zu engen  
leitenden Kanälen eingeschnürt. Es wurde daher schon  
frühzeitig vorgeschlagen, die Elektrodenplatten mit  
vertikalen Nuten als Gasabzugskanäle zu versehen.

Ferner wurde vorgeschlagen, Zwischenentgasungen vorzusehen (DE-Patentschrift 28 16 152).

Als optimaler Elektrodenabstand vom Diaphragma bzw. der Membran wurde 6 mm bei einer Stromdichte von  
5 4000 A/m<sup>2</sup> angesehen (Chemie-Ingenieur-Technik, 43. Jahrgang 1971, Seite 169).

In einer umfangreicheren Untersuchung über den Einfluß von Gasblasen auf den elektrischen Widerstand zwischen den Elektroden kommt Tobias zu dem Ergebnis, daß der  
10 Elektrodenabstand dann optimal gewählt ist, wenn der mittlere Volumenanteil an Gasblasen im Elektrolyten etwa 40 % beträgt (Journal of the Electro Chemical Soc., Vol. 106, 1959, Seite 836).

Es wurde nun gefunden, daß der schädliche Einfluß der  
15 Gasblasen erheblich verringert werden kann, wenn die Nuten eine bestimmte Tiefe aufweisen. Offenbar stellt sich dann eine stabile Strömung in der Elektrolysezelle ein, die zu einem schnellen Abtransport der Gasblasen in die Nuten hineinführt.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Elektrolysezelle mit bipolarem Elektroden und durch ein Diaphragma bzw. eine Membran unterteilte Elektrodenzwischenräume zur Erzeugung von Chlor und Wasserstoff aus Salzsäure, wobei die Elektroden vertikale  
25 Nuten aufweisen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Nuten zumindest im oberen Bereich der Elektroden eine Tiefe von 20 bis 35 mm, vorzugsweise 25 bis 32 mm, aufweisen.

Bevorzugt weisen die Nuten eine Breite von 2 bis 3 mm auf. Die zwischen den Nuten erzeugten Stege sind vorzugsweise 4 bis 6 mm breit. Die erfindungsgemäßen Elektroden erlauben es, den Abstand zwischen den Elektroden und dem Diaphragma bzw. der Membran auf 0,05 bis 2 mm, bevorzugt auf unterhalb 1 mm, zu verringern, wobei die Spannung zwischen den Elektroden bei gleicher Stromstärke ebenfalls abnimmt. Dies ist insbesondere deswegen überraschend, weil nach dem Stand der Technik ein Spannungsanstieg aufgrund des verstärkten Einflusses der Gasblasen zu erwarten wäre. Für Diaphragmen bzw. Membranen mit Gewebestruktur bedeutet dies, daß das Diaphragma bzw. die Membran auf der Elektrode direkt aufliegen kann.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der anliegenden Figuren näher erläutert:

Fig. 1 zeigt einen Querschnitt in Längsrichtung durch einen Zellenblock mit einer Vielzahl von Elektrolysezellen.

Fig. 2 zeigt einen Teilausschnitt aus einem Querschnitt des Zellenblocks entlang der Linie A-A der Fig.

1.

Fig. 3 zeigt den mit dem Kreis B bezeichneten Ausschnitt aus Fig. 2 in vergrößerter Darstellung in einer bevorzugten Ausführungsform.

Fig. 4 zeigt einen Teilquerschnitt der Fig. 2 entlang der Linie C-C zur Erläuterung der Elektrolytströmungen.

Fig. 5 zeigt einen Teilquerschnitt entsprechend Fig. 4 einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

Fig. 1 zeigt einen Zellenblock mit einer beliebigen Anzahl von Elektrodenrahmen 1, 8, 10, 11, 12, in denen die Graphitelektroden 2 über elastische Dichtungen 13 in ihrer Lage gehalten werden. Die Elektrodenrahmen werden über Spansschrauben 9 gegeneinander gepreßt. Die Stromzuführung zu den äußeren Elektroden erfolgt bei + bzw. -. Jede Elektrode wirkt auf ihrer einen Seite als Anode 4 und an der anderen Seite als Kathode 3 (bipolar). Der Zwischenraum zwischen je zwei Elektroden wird durch ein Diaphragma bzw. eine Membran 7 in einen Anolytraum 5 und einen Katholytraum 6 unterteilt. Die Salzsäure wird von unten in jede Elektrolysezelle eingeführt (nicht gezeichnet). Oben treten Anolyt und Katholyt zur Vermeidung der Vermischung der durch die Elektrolyse entstehenden Gase über getrennte Kanäle aus (nicht gezeichnet).

Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt aus einem horizontalen Querschnitt durch die Elektrolysezelle. Die Zahlen beschreiben, soweit vorher bereits erwähnt, dieselben Gegenstände wie bei der Beschreibung der Fig. 1. In der Schnittzeichnung sind die Nuten 14 und die zwischen den Nuten erzeugten lamellenartigen Stege 15 einer Elektrode 11 dargestellt.

In Fig. 3 ist der Teilausschnitt B aus Fig. 2 vergrößert dargestellt. In der hier dargestellten bevorzugten Ausführungsform weisen die Stirnflächen 16 der Stege 15 in der Nähe der Kanten abgeflachte Bereiche 17 auf, wodurch das Übertreten der zwischen den Elektrodenstegen 15 erzeugten Gasblasen in den durch die Nuten gebildeten Raum zwischen den Stegen erleichtert wird.

Fig. 4 stellt einen Erklärungsversuch des Phänomens dar, auf dem die vorliegende Erfindung beruht. Es ist ein Teilausschnitt aus einem vertikalen Schnitt durch die Elektrolysezelle entlang der Linie C-C der Fig. 2 dargestellt. Der Pfeil 20 bezeichnet die Hauptströmungsrichtung des Elektrolyten in der Nut. An der Anodenseite der Elektrode wird Chlor abgeschieden, wobei sich im wesentlichen auf der Stirnseite der Elektrode Chlorgasbläschen bilden, die im Laufe der Zeit größer werden und sich bei einer Größe von 50 bis 100 $\mu$  Durchmesser ablösen. Die Chlorgasblasen, die von der Salzsäure mitgenommen werden, koagulieren und bilden größere Blasen. Es wird nun angenommen, daß die Hauptströmung 20 der Salzsäure von Wirbeln 17 und 17' überlagert werden. Die Wirbel sorgen dafür, daß die kleinen Gasblasen 18 aus dem Diaphragma- bzw. Membran-nahen Bereich in den hinteren Teil der Nut transportiert werden, dort koagulieren oder sich mit dort bereits vorhandenen größeren Gasblasen 19 vereinigen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten im hinteren Bereich der Nut, wo sich die größeren Gasblasen befinden, ist am größten, da der Elektrolyt hier von den aufsteigenden Gasblasen mitgenommen wird. Es wird

nun angenommen, daß die erfindungsgemäße spezielle Tiefe der Nuten aufgrund eines resonanzartigen Effektes die Ausbildung stabiler Wirbel 17 begünstigt. Die Ausbildung der Wirbel wird durch einen geringen Abstand zwischen Membran bzw. Diaphragma und Elektrode  
5 noch begünstigt, da dann der Strömungswiderstand zwischen Diaphragma und Elektrode aufgrund der Reibung größer ist, so daß die Elektrolytströmung hier verzögert wird. Bevorzugt soll daher der Abstand zwischen Elektrode und Diaphragma bzw. Membran kleiner  
10 sein als die Breite der Nuten.

Fig. 5 zeigt einen Teilausschnitt eines vertikalen Schnitts durch die Elektrolysezelle analog Fig. 4. Es ist eine gegenüber der Darstellung in Fig. 4 bevorzugte Ausführungsform der Elektrode dargestellt.  
15 Die Elektrode weist hier Nuten auf, die eine sich von unten nach oben vergrößernde Tiefe aufweisen. Dabei kann die Nuttiefe im Bereich des Elektrolyteintritts 10 bis 15 mm betragen und sich über die Höhe der  
20 Elektrode auf 25 bis 32 mm vergrößern.

Es wird angenommen, daß die sich natürlich ausbildenden Wirbel 17 einen Durchmesser von 10 bis 15 mm haben. Da der Gasvolumenanteil in der Zelle sich über die Höhe der Elektrode vergrößert, ist im unteren Teil  
25 eine Nuttiefe ausreichend, die etwa dem Wirbeldurchmesser entspricht.

Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle führt nicht nur aufgrund des geringeren Spannungsabfalls zu einer erheblichen Einsparung an spezifischer elektrischer Energie, sondern überraschenderweise wird gleichzeitig ein  
5     geringerer Chlorgehalt im Wasserstoff festgestellt. Dabei entfällt das bei größerem Elektrodenabstand häufig beobachtete Flattern der Membran, so daß die Lebensdauer der Membran wesentlich erhöht wird.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele  
10     näher erläutert:

Beispiel 1

In eine Versuchselektrolysezelle der Höhe 110 mm mit bipolaren Graphitelektroden, bei der Anolyt und Katholyt durch ein Diaphragma getrennt sind, wird eine Salzsäure mit einer HCl-Konzentration von 20 % unten eingeführt. Die Zelle wird mit einer Stromdichte von  $5 \text{ kA/m}^2$  betrieben. Die Temperatur der Salzsäure beträgt beim Austritt  $80^\circ\text{C}$ . Die Elektroden hatten eine Nutbreite von 2,5 mm und eine Stegbreite von 5 mm. Der Abstand zwischen den Elektroden betrug 6 mm. Das Diaphragma hat eine Tuchdicke von  $\varnothing 5 \text{ mm}$ . Es werden Elektroden mit unterschiedlicher Nuttiefe eingesetzt. In der nachfolgenden Tabelle I sind der zwischen den Elektroden gemessene Spannungsabfall und der Chlorgehalt im Wasserstoff dargestellt.

Tabelle 1

Beispiel	1a	1b	1c	1d
Nuttiefe mm	10	14	20	25
Spannungsabfall V	2,015	1,955	1,835	1,785
Cl <sub>2</sub> -Gehalt im H <sub>2</sub> Vol.-%	1,1	0,3	0,2	0,2

Es zeigt sich, daß bei erfindungsgemäßen Nuttiefen von 20 bzw. 25 mm der Spannungsabfall erheblich geringer ist bei gleichzeitig erheblich geringerem Chlorgehalt im Wasserstoff.

Beispiel 2

Unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wird  
der Elektrodenabstand bei einer Nuttiefe von 20 mm auf  
0,5 mm reduziert. Es ergibt sich ein Spannungsabfall  
5 von 1,710 V. Der  $\text{Cl}_2$ -Gehalt im  $\text{H}_2$  beträgt 0,2 Vol.-%.

Der Zusammenhang von Spannungsabfall und Nuttiefe ist  
in Fig. 6 noch einmal dargestellt.

Patentansprüche

- 1) Elektrolysezelle mit bipolarem Elektroden und durch ein Diaphragma bzw. eine Membran unterteilten Elektrodenzwischenraum zur Erzeugung von Chlor und Wasserstoff aus Salzsäure, wobei die Elektroden vertikale Nuten aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Nuten zumindest im oberen Bereich der Elektroden eine Tiefe von 18 bis 35 mm, vorzugsweise 20 bis 30 mm, aufweisen.
- 2) Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Nuten eine Breite von 2 bis 3 mm und die zwischen den Nuten erzeugten Stege eine Breite von 4 bis 6 mm aufweisen.
- 3) Elektrolyse nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand der Elektroden von dem Diaphragma bzw. der Membran zwischen 0,05 und 2 mm, bevorzugt unter 1 mm, beträgt.
- 4) Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden im Bereich der Kanten der Stirnflächen der Stege zu den Nuten hin gekrümmt sind.
- 5) Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tiefe der Nuten der Elektroden von 12 bis 15 mm mit der Höhe auf 20 bis 30 mm zunimmt.

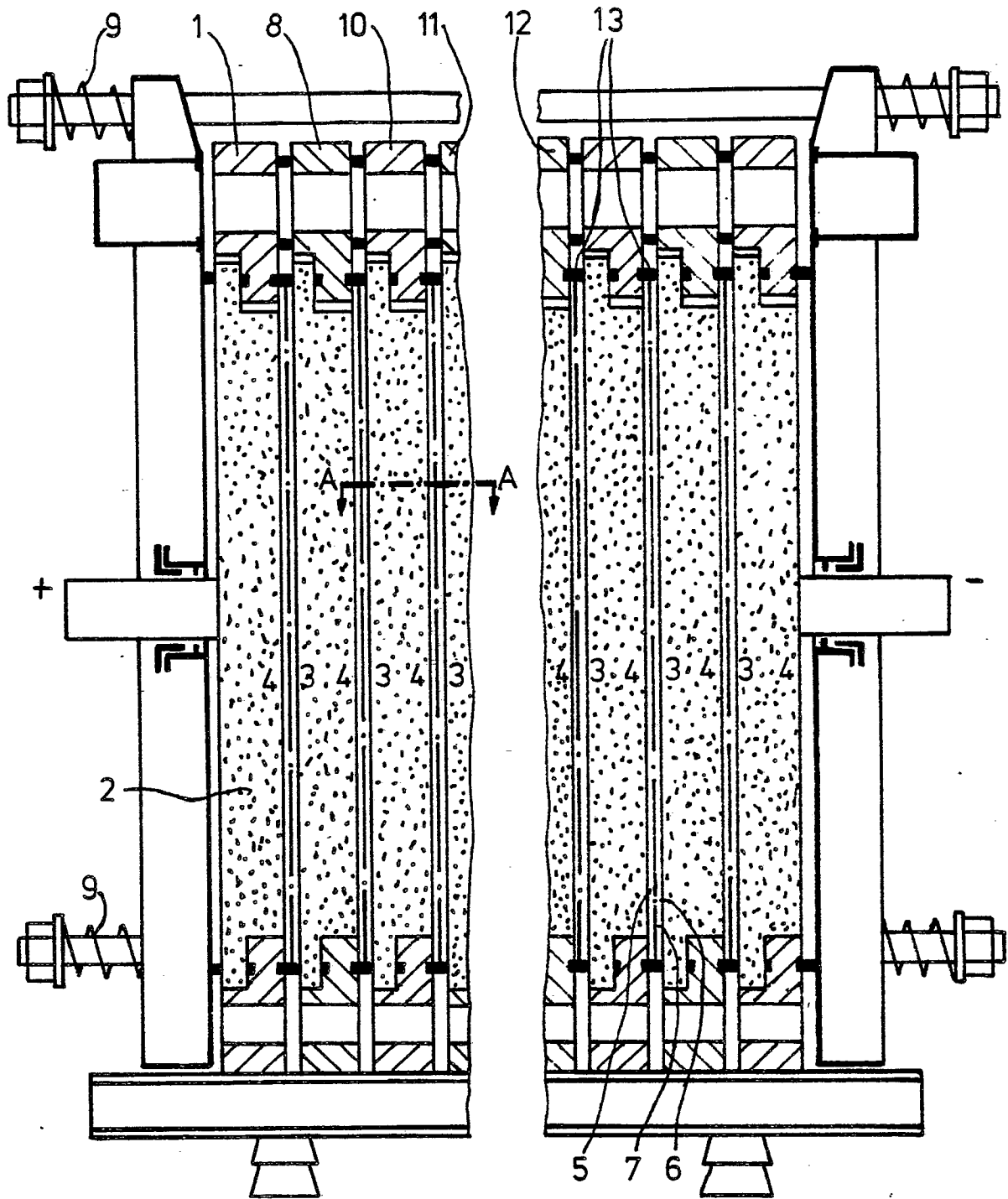


FIG. 1

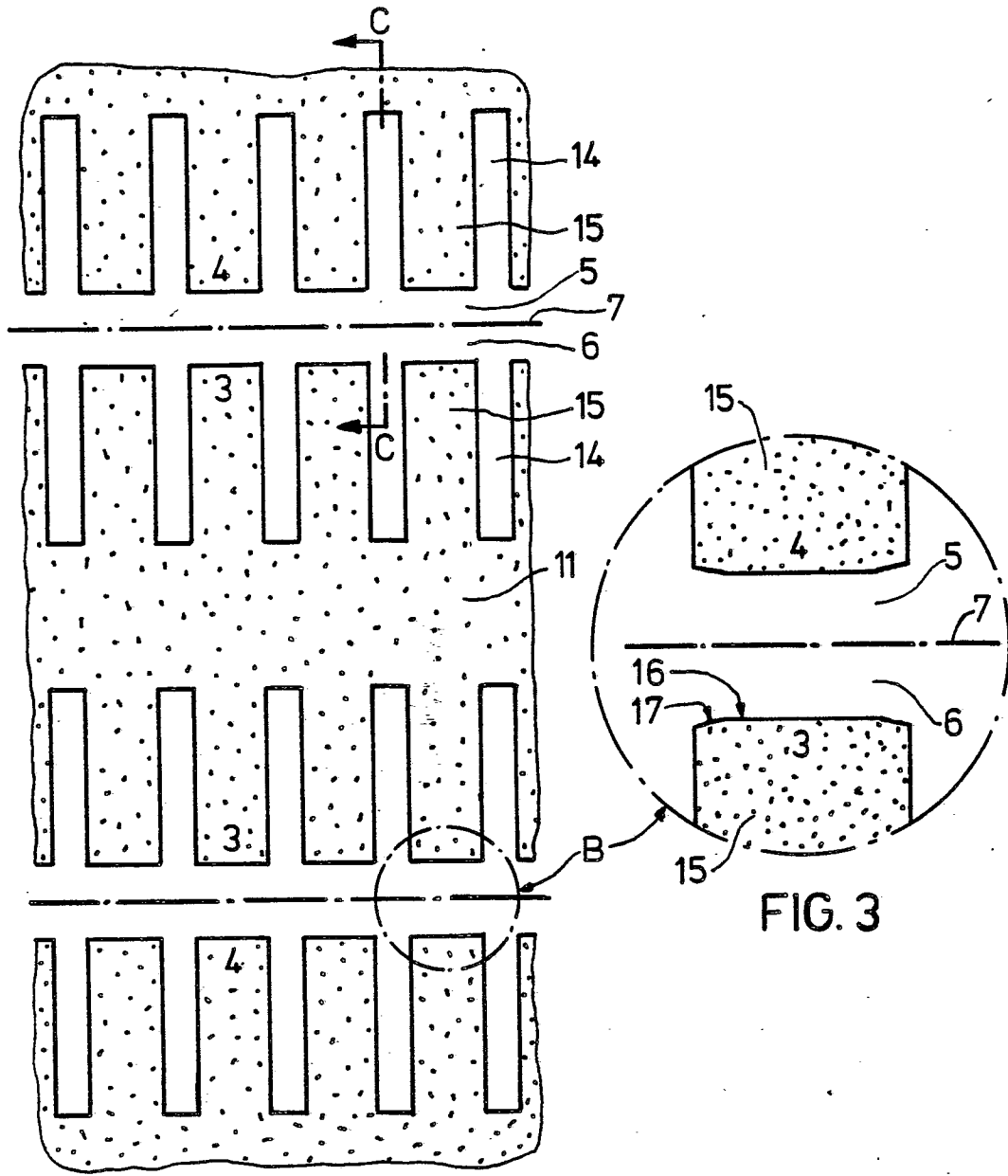


FIG. 2

FIG. 3

FIG. 4

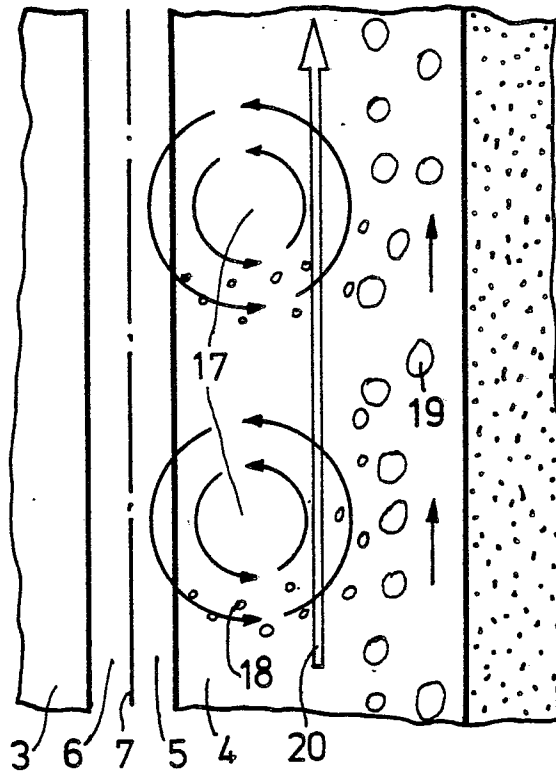
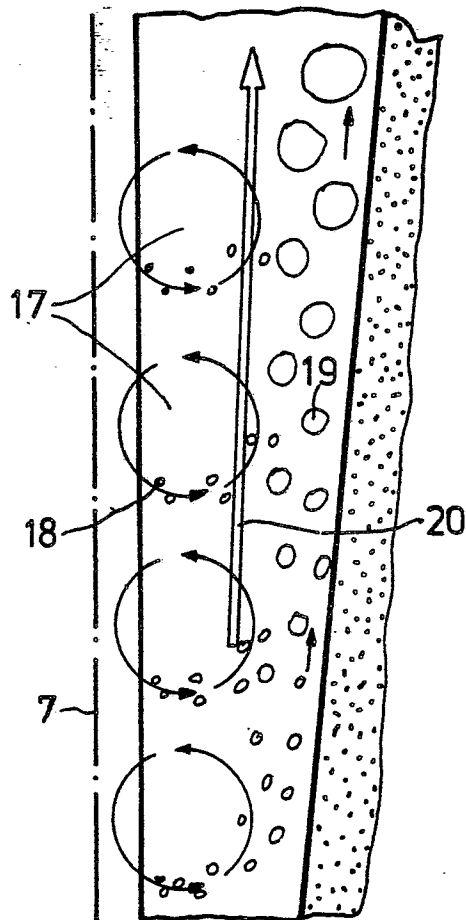


FIG. 5



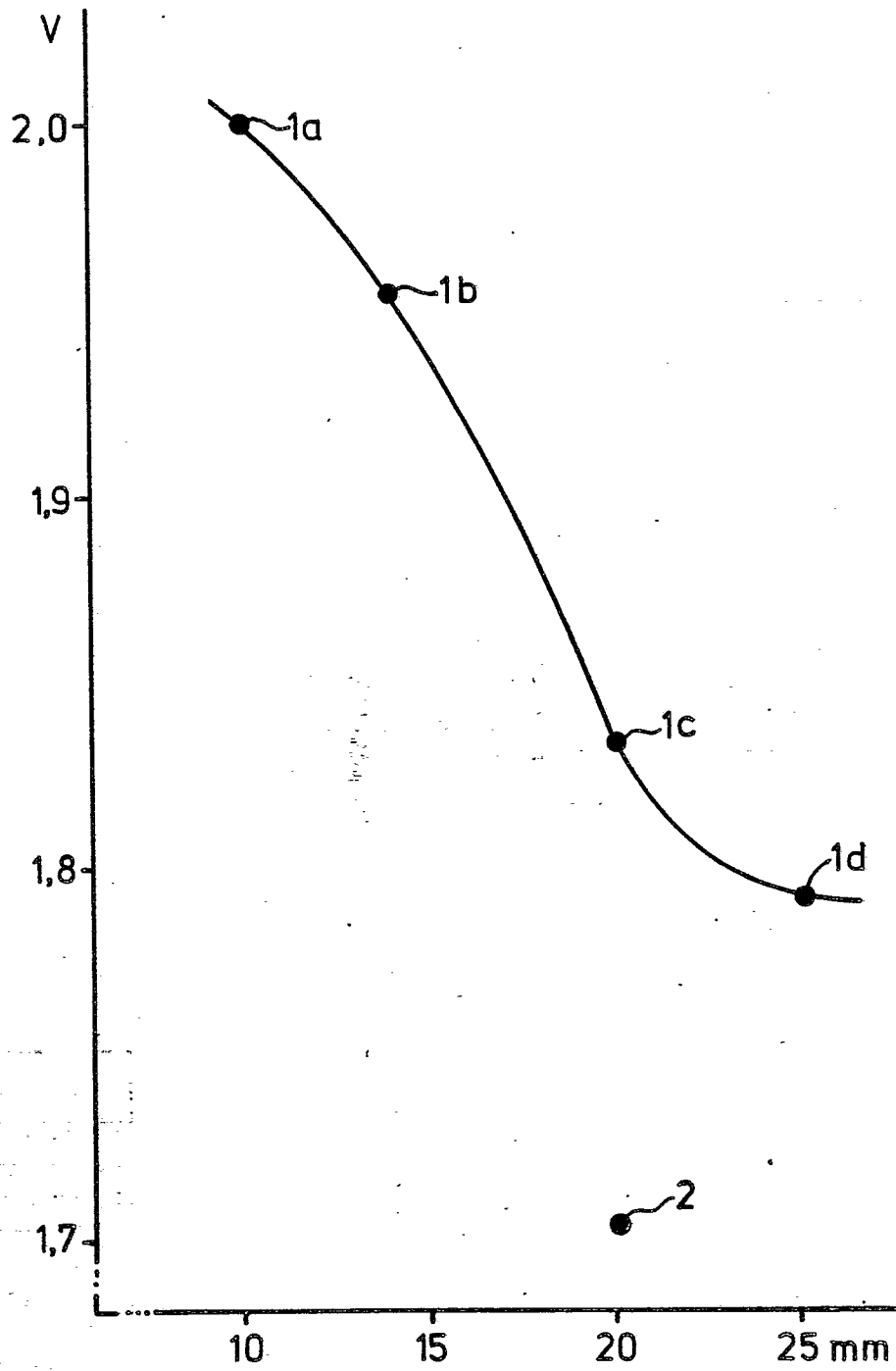


FIG. 6



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>DE - A - 2 209 917</u> (METALLGESELLSCHAFT AG)</p> <p>+ Patentanspruch 1; Seite 2, Zeilen 15-34; Seite 3 +</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 3 361 656</u> (GEORGE T. MILLER)</p> <p>+ Patentansprüche 1,5,7; Spalten 1-3 +</p> <p>--</p> <p><u>GB - A - 1 153 172</u> (METAL AND PIPELINE ENDURANCE LIMITED)</p> <p>+ Patentanspruch 1; Seite 1 +</p> <p>--</p> <p><u>US - A - 4 124 464</u> (KAZUO MIYATANI)</p> <p>+ Claims 1,4; column 3, lines 50-68; column 4 +</p> <p>-----</p>	<p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1,2</p>	<p>C 25 B 1/46</p> <p>C 25 B 11/02</p> <p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)</p> <p>C 25 B</p> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung  A: technologischer Hintergrund  O: nichtschriftliche Offenbarung  P: Zwischenliteratur  T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E: kollidierende Anmeldung  D: in der Anmeldung angeführtes Dokument  L: aus andern Gründen angeführtes Dokument  &amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	15-01-1982	HEIN	