



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 295 670 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 25 B 9/00
C 25 B 1:00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 25 B / 342 005 2 (22) 25.06.90 (44) 07.11.91

(71) siehe (73)
(72) Thiele, Wolfgang, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Hesse, Ulrich, Dipl.-Chem., DE
(73) VEB Eilenburger Chemie-Werk, Ziegelstraße 2, O - 7280 Eilenburg, DE

(54) Mehrfachelektrolysezelle in Filterpressenbauweise mit direkt gekühlten quasibipolaren Elektroden

(55) Elektrolyse; Mehrfachelektrolysezelle; Filterpressenprinzip; quasibipolare dünnwandige Plattenelektroden; interne Elektrolytrückströmkkanäle; Kühlwasserkanäle

(57) Die Erfindung betrifft eine nach dem Filterpressenprinzip aufgebaute, vorzugsweise geteilte Mehrfachelektrolysezelle mit Einzelzellen geringer Stärke. Sie dient insbesondere zur Durchführung solcher unter Gasentwicklung ablaufender elektrochemischer Prozesse, die eine intensive Wärmeabführung erfordern. Die Einzelzellen werden durch mittlere Dichtstreifen in parallel zueinander angeordnete, hydrodynamisch abgegrenzte Zellensegmente aufgeteilt. Dadurch werden die dünnwandigen Plattenelektroden in direkt gekühlte Anoden- und Kathodenabschnitte unterteilt und der Elektrolytstrom wird abwechselnd durch je zwei benachbarte Zellensegmente geführt. Letztere werden durch schmale Dichtrahmen, durch Trennwände aus elektrisch nichtleitendem Material und im Falle geteilter Zellen zusätzlich durch Separatoren in Elektrolyseräume, Kühlkanäle und interne Elektrolytrückströmkkanäle aufgegliedert. Durch die Erfindung gelingt es, die Vorteile einer bipolaren Gas-Lift-Zelle hoher Packungsdichte mit denen einer Monopolarzelle unter Verwendung direkt kühlbarer dünnwandiger Elektroden zu verbinden.

Erfindungsanspruch:

1. Mehrfachelektrolysezelle in Filterpressenbauweise mit direkt gekühlten, quasibipolaren Elektroden, bestehend aus Einzelzellen geringer Stärke mit dünnwandigen Plattenelektroden und schmalen Dichtrahmen sowie außerhalb der elektrochemisch wirksamen Zonen in den Dichtrahmen angeordneten Überström- und Rückströmkanälen für Elektrolytlösung und Elektrolyseprodukte, **gekennzeichnet dadurch**, daß
 - a) innerhalb der Einzelzellen zwei durch mittlere Dichtstreifen (2) hydrodynamisch voneinander abgegrenzte, parallel zueinander angeordnete Zellensegmente ausgebildet werden, wobei
 - b) die dünnwandigen Plattenelektroden (3) durch die mittleren Dichtstreifen in Anoden- und Kathodenabschnitte aufgeteilt sind und der Elektrolysestrom abwechselnd durch je zwei benachbarte Zellensegmente geführt wird,
 - c) jedes der beiden parallel zueinander angeordneten Zellensegmente durch die dünnwandigen Plattenelektroden, durch die schmalen Dichtrahmen, durch Trennwände aus elektrisch nichtleitendem Material und im Falle geteilter Zellen zusätzlich durch Separatoren (4) in Elektrolyseräume (5, 6), Kühlwasserkanäle (7) und in interne, parallel zu den elektrochemisch aktiven Zonen angeordnete Elektrolytrückströmkanäle (9) aufgeteilt sind,
 - d) die Anoden- und/oder Kathodenabschnitte der dünnwandigen Plattenelektroden direkt an die Kühlwasserkanäle angrenzen und
 - e) die internen Elektrolytrückströmkanäle mindestens die Stärke einer aus Anode, Kathode, Dichtrahmen und Separator bestehenden Elektrolyseeinheit besitzen.
2. Mehrfachelektrolysezelle nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Elektrolytrückströmkanäle zusätzlich gekühlt werden.
3. Mehrfachelektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Einzelzellen in der Weise hydrodynamisch gekoppelt sind, daß der intern im Kreislauf geführte Elektrolyt durch die im Bereich der Rückströmkanäle angebrachten Überströmöffnungen die benachbarten, gleichgelagerten Zellensegmente der zur Mehrfachelektrolysezelle zusammengefaßten Einzelzellen nacheinander durchströmt, während die beiden Zellensegmente der Einzelzellen parallel durchströmt werden.
4. Mehrfachelektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei geteilten Elektrolysezellen eine Elektrolytlösung, Anolyt oder Katholyt, extern im Hinblick auf die Einzelzellen über innerhalb oder außerhalb des Elektrolyseurs angeordnete Rückströmkanäle im Kreislauf geführt wird.
5. Mehrfachelektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektrochemisch wirksamen Oberflächenbereiche der dünnwandigen Plattenelektroden mit bekannten Elektrokatalysatoren, z. B. Edelmetallverbindungen beschichtet sind.
6. Mehrfachelektrolysezelle nach den Ansprüchen 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß die elektrochemisch nicht wirksamen Oberflächenbereiche der dünnwandigen Plattenelektroden durch chemisch beständige Beläge, z. B. durch Thermoplaste, elektrisch isoliert bzw. gegen Korrosion geschützt sind.
7. Mehrfachelektrolysezelle nach den Punkten 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Kathoden- und Anodenabschnitte der dünnwandigen Plattenelektroden aus verschiedenen Materialien bestehen und die elektrischen Kontakte unterhalb der mittleren Dichtstreifen, durch diese abgeschirmt, angeordnet sind.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine nach dem Filterpressenprinzip aufgebaute, vorzugsweise geteilte Mehrfachelektrolysezelle mit Einzelzellen geringer Stärke, die auf Grund ihrer großen Packungsdichte besonders hohe Raum-Zeit-Ausbeuten ermöglicht. Die Erfindung ist geeignet zur Durchführung unter Gasentwicklung ablaufender elektrochemischer Prozesse, insbesondere solcher, die einer intensiven Kühlung bedürfen. Erfindungsgemäß aufgebaute Mehrfachelektrolysezellen können deshalb für die Peroxodisulfatelektrolyse oder andere anorganische Redoxprozesse, aber auch für entsprechende organische Elektrosynthesen eingesetzt werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das Streben nach möglichst hohen Raum-Zeit-Ausbeuten bei gleichzeitig geringen Spannungsverlusten führte auch bei den klassischen bipolaren Filterpressenelektrolyseuren zu neuen konstruktiven Lösungen, die sich durch eine sehr große Packungsdichte der bipolaren Einzelzellen auszeichnen. Bei Beteiligung gasentwickelnder Elektroden wurden sehr geringe Stärken der bipolaren Einzelzellen von 3 bis 10 mm erst dadurch möglich, daß es gelang, optimal dimensionierte Gas-Lift-Zellen mit innen angeordneten Zu- und Abführungsleitungen für die Elektrolytlösungen und Elektrolyseprodukte zu entwickeln. Durch die Nutzung des Auftriebes der entwickelten Gase als treibende Kraft für interne Elektrolytumläufe gelang es, auch bei sehr geringen Elektrodenabständen den stationären Gasphasenanteil ausreichend zu erniedrigen und dadurch optimal dimensionierte Gas-Lift-Zellen zu einer Alternative für solche technisch übliche Elektrolysezellen werden zu lassen, die mit durchbrochenen Elektroden ausgestattet sind und bei denen die gebildeten Gase im annähernd feldfreien Elektrodenrückraum abgeleitet werden.

Gas-Lift-Zellen hoher Packungsdichte bestehen vorwiegend aus Einzelzellen geringer Stärke mit dünnwandigen bipolaren Elektroden und schmalen Dichtrahmen aus vorzugsweise flexiblen Materialien, die mit internen, parallel zu den elektrochemisch aktiven Zonen zwischen inneren und äußeren Dichtrahmen angeordneten Rückströmkanälen ausgestattet sind. Solche Bipolarzellen werden beispielsweise in der DD-PS 224059 beschrieben. Die Zu- und Abführungsleitungen für die Elektrolytlösungen und für die Elektrolyseprodukte werden bei derart kompakt aufgebauten Bipolarzellen vorzugsweise innerhalb des Zellenpaketes angeordnet, insbesondere ausgebildet durch Überströmöffnungen im Bereich der Dichtrahmen. Probleme ergeben sich bei solchen Bipolarzellen hoher Packungsdichte immer dann, wenn es sich um die Elektrosynthese temperaturempfindlicher Produkte handelt oder wenn der elektrochemische Prozeß nur bei niedrigen Temperaturen mit der gewünschten Ausbeute bzw. Selektivität abläuft. Es ist konstruktiv außerordentlich schwierig, innerhalb der Einzelzellen geringer Stärke für einen solchen intensiven Wärmeaustausch ausreichend bemessene Kühlflächen unterzubringen, zumal die ja beidseitig wirksam bipolaren Elektroden eine direkte Kühlung von der Rückseite her unmöglich machen. Deshalb wird bei derartigen Bipolarzellen entweder auf eine Kühlung der Einzelzellen gänzlich verzichtet und lediglich über einen zusätzlichen extern geführten Elektrolytumlauf gekühlt (z. B. DD-PS 248380), oder es werden die intern angeordneten Rückströmkanäle durch angrenzende Kühlkanäle gekühlt (z. B. DD-PS 278160). Beides führt jedoch nicht immer zur erforderlichen intensiven Kühlwirkung und/oder erfordert den sehr kostenaufwendigen Einsatz eines Kühlmediums mit geringerer Temperatur. In solchen Fällen ist man vielfach dazu gezwungen, die Packungsdichte zu Lasten der erreichbaren Raum-Zeit-Ausbeute zu verringern und dickere, mit Kühlkanälen versehene Bipolarelektroden einzusetzen, wie es z. B. für den Fall der Peroxodischwefelsäure-Elektrolyse in der DD-PS 99548 beschrieben ist.

Für Monopolzellen bestehen hinsichtlich einer direkten Kühlung der Elektroden weitaus günstigere Möglichkeiten als für Bipolarzellen, da in den Rückräumen der Elektroden Kühlkanäle angeordnet werden können. Es muß allerdings der Nachteil in Kauf genommen werden, daß die Stromzuführungen zu den Einzelzellen nach außen geführt werden müssen, was im Vergleich zu den Bipolarzellen zu einer beträchtlichen Erhöhung des Aufwandes führt.

Für den Einsatz kompakter Mehrfachelektrolysezellen mit Einzelzellen geringer Stärke, die direkt gekühlt werden müssen, bestehen also die Nachteile, daß entweder die Kühlung im Falle bipolarer Elektroden nicht ohne negativen Einfluß auf die Raum-Zeit-Ausbeute innerhalb der elektrochemisch wirksamen Zonen unterzubringen ist oder daß im Falle monopolarer Elektroden eine aufwendige, auch mit Dichtungsproblemen verbundene, Stromzuführung zu den Einzelzellen von außen vorzusehen ist.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt das Ziel, eine bipolare Mehrfachelektrolysezelle in Filterpressenbauweise aus Einzelzellen geringer Stärke mit dünnwandigen Elektroden und schmalen Dichtrahmen sowie außerhalb der elektrochemisch wirksamen Zonen in den Dichtrahmen angeordneten Überström- und Rückströmkanälen für Elektrolytlösungen und Elektrolyseprodukte bereitzustellen, die eine direkte Kühlung der Einzelzellen im Bereich der elektrochemisch wirksamen Zonen ohne aufwendige äußere Stromzuführung zu den Einzelzellen ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch spezielle konstruktive Gestaltung und Schaltung der bipolaren Einzelzellen eine direkte Kühlung der dünnwandigen Plattenelektroden zu ermöglichen. Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß

- a) innerhalb der Einzelzellen zwei durch mittlere Dichtstreifen hydrodynamisch voneinander abgegrenzte, parallel zueinander angeordnete Zellensegmente ausgebildet werden, wobei
- b) die dünnwandigen Plattenelektroden durch die mittleren Dichtstreifen in Anoden- und Kathodenabschnitte aufgeteilt sind und der Elektrolysestrom abwechselnd durch je zwei benachbarte Zellensegmente geführt wird,
- c) jedes der beiden parallel zueinander angeordneten Zellensegmente durch die dünnwandigen Plattenelektroden, durch die schmalen Dichtrahmen, durch Trennwände aus elektrisch nichtleitendem Material und im Falle geteilter Zellen zusätzlich durch Separatoren in Elektrolyseräume, Kühlwasserkanäle und in interne, parallel zu den elektrochemisch aktiven Zonen angeordnete Elektrolytrückströmkanäle aufgeteilt sind,
- d) die Anoden- und/oder Kathodenabschnitte der dünnwandigen Plattenelektroden direkt an die Kühlwasserkanäle angrenzen und
- e) die internen Elektrolytrückströmkanäle mindestens die Stärke einer aus Anode, Kathode, Dichtrahmen und Separator bestehenden Elektrolyseeinheit besitzen.

Um erforderlichenfalls die Kühlung noch zu intensivieren, können nach einem weiteren Merkmal der Erfindung die Elektrolytrückströmkanäle zusätzlich gekühlt werden. Die Einzelzellen der Mehrfachzelle bzw. die Zellensegmente innerhalb der Einzelzellen können in unterschiedlicher Weise, den spezifischen Erfordernissen des Elektrolyseprozesses angepaßt, hydrodynamisch gekoppelt sein. Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Einzelzellen in der Weise hydrodynamisch gekoppelt, daß der intern im Kreislauf geführte Elektrolyt durch die im Bereich der Rückströmkanäle angebrachten Überströmöffnungen die benachbarten, gleichgelagerten Zellensegmente der zur Mehrfachelektrolysezelle zusammengefaßten Einzelzellen nacheinander durchströmt, während die beiden Zellensegmente der Einzelzellen parallel durchströmt werden. Da im Falle geteilter Elektrolysezellen nur ein parallel zur jeweiligen elektrochemisch wirksamen Zone innerhalb des Zellensegmentes angeordneter Rückströmkanal zur Verfügung steht, kann nur die eine Elektrolytlösung, Anolyt oder Katholyt, intern im Kreislauf geführt werden. Erfindungsgemäß wird deshalb eine Elektrolytlösung, Anolyt oder Katholyt, extern im Hinblick auf die Einzelzellen über innerhalb oder außerhalb des Elektrolyseurs angeordnete Rückströmkanäle im Kreislauf geführt. Dies ist natürlich nur dann erforderlich, wenn beide Elektrodenreaktionen mit der Entwicklung von Gasen verbunden sind.

Anhand der Figur 1 soll die Erfindung näher erläutert werden. Dargestellt ist der Querschnitt durch ein aus 6 bipolaren Einzelzellen bestehendes Zellenpaket einer erfindungsgemäß aufgebauten Mehrfachelektrolysezelle in Höhe der elektrochemisch wirksamen Zonen. Durch die inneren Dichtrahmen 1 und den mittleren Dichtstreifen 2 werden zwei getrennte elektrochemisch wirksame Zonen ausgebildet. Diese werden durch die dünnwandigen Plattenelektroden 3, welche durch den mittleren Dichtstreifen geführt werden, sowie durch die Separatoren 4 in Anodenräume 5, Kathodenräume 6 sowie in Kühlwasserkanäle 7 aufgeteilt. Die durch die mittleren Dichtstreifen geführten dünnwandigen Plattenelektroden wirken in dem einen Zellensegment als Kathoden, im anderen Zellensegment als Anoden, sie fungieren also als quasibipolare Elektroden. Quasibipolar deshalb, weil der Strom nicht nur wie bei einer echten Bipolarelektrode von der einen elektrochemisch wirksamen Oberfläche zur anderen auf kürzestem Wege transportiert zu werden braucht, sondern auch noch in Querrichtung von dem einen Zellensegment in das andere. Parallel zu den elektrochemisch wirksamen Zonen beider Zellensegmente befinden sich, abgegrenzt durch die inneren und äußeren Dichtrahmen 8, die Elektrolytrückströmkanäle 9. Diese werden durch Trennwände 10 aus elektrisch nichtleitendem Material voneinander abgetrennt.

Im vorliegenden Fall sind die Trennwände in den Ebenen der Elektroden, aber nur jeder zweiten, angeordnet. Die beidseitig ausgebildeten Elektrolytrückströmkanäle haben deshalb die doppelte Stärke einer aus Anode, Kathode, Elektrolytrahmen und Separator bestehenden Elektrolyseeinheit. Im Falle der erfindungsgemäßen Variante mit gekühlten Elektrolytrückströmkanälen würden die Trennwände in den Ebenen aller Elektroden anzuordnen sein und die Stärke der abwechselnd ausgebildeten Elektrolytrückström- und Kühlwasserkanäle würde sich auf die Stärke einer Elektrolyseeinheit reduzieren.

Als dünnwandige Plattenelektroden werden bevorzugt Metallfolien bzw. dünne, flexible Bleche eingesetzt. Es können aber auch plastgebundene Graphitelektroden in Form von Folien oder dünnwandige starre Elektrodenplatten aus Elektrodenkohle, imprägniertem Graphit oder Metalloxiden eingesetzt werden. Nach einem weiteren Erfindungsmerkmal sind die elektrochemisch wirksamen Oberflächenbereiche der dünnwandigen Plattenelektroden mit bekannten Elektrokatalysatoren, z. B. Edelmetallverbindungen, beschichtet. Dagegen sind die elektrochemisch nicht wirksamen Oberflächenbereiche durch chemisch beständige Überzüge, z. B. durch Thermoplaste, elektrisch isoliert bzw. gegen Korrosion geschützt.

Falls für beide Elektroden, Anoden und Kathoden, das gleiche Elektrodenmaterial geeignet ist, können sich die dünnwandigen Plattenelektroden über beide Zellensegmente einer Einzelzelle im Bereich der elektrochemisch aktiven Zone erstrecken. Der mittlere Dichtstreifen hat dann lediglich eine Trennfunktion. Weit häufiger ist jedoch der Fall, daß beide Elektroden aus unterschiedlichen Materialien bestehen müssen. Erfindungsgemäß wird in diesem Fall im Bereich der mittleren Dichtstreifen durch diese abgeschirmt, ein elektrischer Kontakt zwischen den verschiedenen Elektrodenmaterialien angeordnet. Dazu können beide Elektrodenmaterialien nach bekannten Verfahren mechanisch fest miteinander verbunden werden, z. B. durch Laser- oder Widerstandsschweißen. Besonders vorteilhaft sind jedoch wieder lösbare Druckkontaktverbindungen. Sie ermöglichen z. B. den sicheren elektrischen Kontakt sowohl zwischen verschiedenen Metallen, als auch zwischen Metallen und Nichtmetallen, erforderlichenfalls unter Verwendung dünner Edelmetallbeschichtungen an den Kontaktstellen. In diesem Fall haben die mittleren Kontaktstreifen zusätzlich die Funktion einer sicheren Abdichtung dieser Kontaktstellen sowie einer Übertragung des Anpreßdruckes auf die Kontaktflächen.

Ausführungsbeispiel

Anhand von Figur 2 soll die beispielhafte Ausgestaltung eines erfindungsgemäßen Elektrolyseurs näher erläutert werden. Sie baut auf dem in Fig. 1 dargestellten Erfindungsprinzip auf und stellt in verschiedenen Ebenen geführte Schnitte durch eine Einzelzelle dar. Sie soll vor allen Dingen eine vorteilhafte Anordnung der Überströmöffnungen und die Ausbildung der intern geführten Zu- und Abführungsleitungen für Elektrolytlösungen, Elektrolyseprodukte und Kühlwasser verdeutlichen. In Figur 2 bedeuten

- A–A: einen Längsschnitt durch ein Zellensegment in der Ebene des Anodenraumes für das rechte Zellensegment
- B–B: einen Längsschnitt durch ein Zellensegment in der Ebene des Kathodenraumes für das linke Zellensegment
- C–C: einen Querschnitt durch eine Einzelzelle in der Höhe der elektrochemisch wirksamen Zone.

Im Bereich zwischen den inneren Dichtrahmen 1 befindet sich die elektrochemisch wirksame Zone, durch den mittleren Dichtstreifen 2 in zwei Zellensegmente unterteilt. Die Begrenzung der dünnwandigen Plattenelektroden 3 innerhalb dieser Zone ist im Schnitt A–A gestrichelt dargestellt. In gleicher Weise ist im Schnitt B–B die Begrenzung der Separatoren 4 gekennzeichnet. Durch die Dichtrahmen, Elektroden und Separatoren werden die Anodenräume 5 und Kathodenräume 6 sowie die Kühlwasserkanäle 7 abgegrenzt. Die äußeren Dichtrahmen 8 gewährleisten die Abdichtung des Elektrolyseurs nach außen und bilden zusammen mit den inneren Dichtrahmen und den Trennwänden 10 die beidseitig zur elektrochemisch wirksamen Zone angeordneten Elektrolytrückströmkanäle 9 aus, im vorliegenden Fall für die Anolytlösung.

Die Zu- und Abführung des Kühlmediums zu den Kühlwasserkanälen erfolgt über untere und obere Überströmöffnungen 11 bzw. Verbindungskanäle 12 in den inneren Dichtrahmen. Der Anolyt wird durch untere Überströmöffnungen 13, die sich im Bereich der Elektrolytrückströmkanäle in den Trennwänden befinden, den einzelnen nacheinander durchströmten Einzelzellen zu- bzw. abgeführt. Die am oberen Ende der Rückströmkanäle abgetrennten Gase werden durch obere Überströmöffnungen 14 in den Trennwänden abgeleitet. Der Anolyttransport zwischen den Anodenräumen und den Elektrolytrückströmkanälen erfolgt über obere und untere Verbindungskanäle 15 in den inneren Dichtrahmen.

Während die beiden Zellensegmente einer Einzelzelle vom Anolyten parallel durchströmt werden, wird der Katholyt über untere Querkkanäle 16 sowie obere Gasabtrennzonen 17 mit eingelagerten Katholytsammelrinnen 18 in der Weise zu- bzw. abgeführt, daß die wechselweise in beiden Zellensegmente angeordnete Kathodenräume nacheinander durchflossen werden. Der Verbindung zwischen den Querkkanälen bzw. den Gasabtrennzonen und den Kathodenräumen dienen obere und untere senkrechte Verbindungskanäle 19 in den inneren Dichtrahmen. Der Katholyttransport zu den benachbarten Einzelzellen erfolgt über untere Überströmöffnungen 20 in den Trennwänden, die zur Minimierung der Verlustströme gegeneinander versetzt angeordnet sind, wie im DD-PS 223 735 ausführlich dargestellt.

In ähnlicher Weise erfolgt die Abführung des Katholyten nach erfolgter Abtrennung der Gase über versetzt innerhalb der Katholytsammelrinne angeordnete Überströmöffnungen 21, wodurch der ablaufende Katholyt mäanderartig durch das Zellenpaket strömt. Dagegen wird im Gasraum durch die Überströmöffnungen 22 ein durchgehender Kanal ausgebildet. Durch eine solche Zellenbaugruppe nach DD-PS 227 736 gelingt eine ungehinderte Abfuhr der gebildeten Gase, während der Elektrolyt zusätzliche Widerstandsstrecken zur Verminderung der Verlustströme durchfließt.

Fig. 1



