
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7905501**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Elektrolytische chlooralkalicellen.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C25B15/08.
- ⑦1 Aanvrager: The Dow Chemical Company te Midland, Michigan, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7905501.
- ②2 Ingediend 13 juli 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 13 juli 1978.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 924268 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 15 januari 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

The Dow Chemical Company
Midland, Michigan, Verenigde Staten van Amerika.

Elektrolytische chlooralkalicellen.

De elektrolytische produktie van chloor en loog door elektrolyse van pekels is reeds lang bekend. Historisch gezien zijn diaframacellen, waarin gebruik werd gemaakt van een hydraulisch-permeabel asbest-diafragma, onder vacuum gedeponneerd op poreuze staalkathoden uitgebreid commercieel toegepast. Dergelijke diaframacellen met permeabele diafragma's produceren NaCl-bevattende NaOH-katholyten omdat NaCl door het diafragma van de anolyt naar de katholyt passeert. Dergelijke NaCl-bevattende loog moet in het algemeen worden ontzout om een laag zouthoudende loog voor industriële toepassingen te verkrijgen. In de laatste jaren heeft de chloor-alkali-industrie zich geconcentreerd op de ontwikkeling van membraancellen die loog met laag zoutgehalte of vrij van zout leveren teneinde de kwaliteit te verbeteren en kostbare ontzoutingsprocessen te vermijden. Voor dit doel zijn membranen ontwikkeld die vrijwel hydraulisch-impermeabel zijn, maar die transport van gehydrateerde Na^+ -ionen van het anolytgedeelte naar het katholytgedeelte toelaten, terwijl zij het transport van de Cl^- ionen nagenoeg belemmeren. Dergelijke cellen worden in bedrijf gesteld door een pekeloplossing in het anolytgedeelte te laten stromen en zout-vrij water bij het katholytgedeelte te leveren dat dient als het loogmedium. Waterstof ontwijkt bij de kathode en chloor bij de anode, ongeacht of een membraan- of diaframacel wordt toegepast.

Reeds in 1918 is in verschillende octrooischriften voorgesteld de elektrolyten achtereenvolgens van de ene naar de andere cel te laten stromen. In het Amerikaanse octrooischrift 1.284.618 wordt bij voorbeeld een inrichting beschreven waarin de katholytvlouistof van cel tot cel stroomt, en in elke volgende cel aan loogsterkte wint. Door zo te werken is de gemiddelde loogconcentratie over alle cellen kleiner dan in de eindcel. Hierdoor verkrijgt men een groter

loogrendement over alle cellen. Het octrooischrift leert tevens dat de anolyt van cel tot cel kan stromen, hetzij in dezelfde richting als de katholyt serie-stroming of in tegengestelde richting. Het octrooischrift leert dat er enige percolatie van celvloeistof door het diafragma is, maar er wordt gesteld dat de katholyt serie-stroming zelfs voordeliger zou zijn indien het diafragma ondoorlaatbaar was voor hydraulische stroming tussen de anolyt en katholyt. Volgens dit octrooischrift is het onbelangrijk of de anolyt al of niet afzonderlijk of parallel of in serie met de katholyt wordt toegevoerd. Het octrooischrift leert dat de "verbruikte anolyt" uit de eindcel van een serie naar het katholytgedeelte kan worden gevoerd om te fungeren als de katholytvloeistof, waarbij de concentratie van de loog incrementeel door de seriestroming wordt verhoogd. Het is echter bekend dat de "verbruikte" anolyt nog steeds een aanzienlijke hoeveelheid zout bevat.

Het is bekend dat het loogrendement afhangt van en in het algemeen omgekeerd evenredig is met de loogconcentratie van de katholyt in membraancellen en diaframacellen. Er is vermeld (44th Annual Conference, Water Pollution Control Federation, San Francisco, California, 3 - 8 oct. 1971, blz. 12 --- artikel door S.A. Michalek et al Ionics, Inc.) dat het loogrendement vrijwel niet afhangt van de zoutconcentratie (zoutverbruik) van de anolyt. Er is tevens vermeld dat het toegepaste membraan een "XR kation-overdrachtsmembraan" was en dat de anode een "DSA" anode was geleverd door Electrode Corp. Aangenomen wordt dat een "XR kation-overdrachtsmembraan" verwijst naar Nafion door du Pont de Nemours ontwikkeld als elektrolytisch membraan en dat "DSA" verwijst naar een dimensioneel stabiele anode die een titaansubstraat omvat bekleed met een laag van rutheniumoxyde. Het artikel beschrijft op blz. 9 dat "het meest economische en praktische ontwerp was een eenvoudige twee-compartimentenmembraancel met een onafhankelijke watertoevoer naar de kathode". De cel is toegepast voor het elektrolyseren van waterig HCl ter vorming van H₂ en NaOH bij de kathode en Cl₂ bij de anode; het zo gevormde NaOH en Cl₂ worden dan gereageerd ter bereiding van natriumhypochloriet dat wordt toegepast bij rioolwaterbehandeling.

7905501

Het is een hoofddoel van de uitvinding te voorzien in een werkwijze voor het produceren van een bijzonder zuivere waterige loogoplossing door elektrolyse van een alkalihalogenide. Het is een ander doel te voorzien in een werkwijze waardoor het totale rendement van een elektrolytische chlooralkalimembraancel of een reeks van cellen wordt verbeterd.

Een verder doel is te voorzien in een werkwijze waardoor het alkalichloride in de anolyt van een elektrische chlooralkalimembraancel meer efficiënt wordt toegepast zonder significant verlies van loogrendement. Het is nog een verder doel te voorzien in een elektrolytische cel die langdurige tijdsperioden in bedrijf kan zijn zonder dat er een aanzienlijk verlies aan stroomrendement wordt geleden of zonder dat een snelle slijtage optreedt.

Er wordt nu voorzien in een elektrolytische chlooralkalimembraancel of groep cellen, waarmee een waterig alkalichloride wordt geëlektrolyseerd ter vorming van loog, waterstof en chloor, welke cel of groep cellen een veelvoud van elektrolytcompartimenten omvat met elektrodeparen (anoden en kathoden), welke elektrolytcompartimenten gescheiden zijn door hydraulisch-impermeabele membranen geplaatst tussen elektrodeparen waardoor anolytgedeelten en katholytgedeelten worden geleverd, alsmede een elektrische keten voorzien voor het toevoeren van stroom aan elke cel met organen voor de serie-stroming van achtereenvolgens in een gegeven richting anolytvloeistof van anolytgedeelte naar anolytgedeelte, alsmede organen voor de serie-stroming van katholytvloeistof in tegengestelde richting van katholytgedeelte naar katholytgedeelte, alsmede een orgaan voor het verwijderen van waterstof uit de katholytgedeelten en voor het verwijderen van chloor uit de anolytgedeelten, een orgaan voor het toevoeren van een alkalichloridepekel als anolytvloeistof naar het eerste anolytgedeelte in de anolytstroomvolgorde, een orgaan voor het verwijderen van verbruikte anolytvloeistof uit het laatste anolytgedeelte in de anolytstroomvolgorde, alsmede een orgaan voor het toevoeren van water als katholytvloeistof naar het eerste katholytgedeelte in de katholytstroomvolgorde en een orgaan voor het verwijderen van met loog verrijkte katholytvloeistof uit het laatste katholytgedeelte in de katho-

lytstroomvolgorde.

Bij voorkeur zijn de kathoden samengesteld uit ferro-
metaal bekleed met een poreuze nikkellaag teneinde lage overspannings-
kathoden te leveren waarbij de anoden maatstabiele metaalanoden zijn
5 samengesteld uit een elektrisch geleidend substraat bekleed met
een elektrisch-geleidende beschermende bekleding van een edel metaal,
een onoplosbaar oxyde van een metaal van de platinagroep of een on-
oplosbaar spinel of kobalt.

Figuur 1 geeft een illustratie van de hoofdbijzonder-
heden, niet op schaal, van een uitvoeringsvorm die een grafisch of
10 visueel hulpmiddel is voor het beschrijven van de uitvinding;

figuren 2, 3 en 4 zijn grafieken die krommen van
gegevens van experimentele vergelijkingen weergeven die een hulpmid-
del zijn voor het beschrijven van de uitvinding.

15 In figuur 1 worden vijf cellen in een serie getoond.
Het is niet essentieel dat er vijf zijn; er kunnen er meer of minder
dan vijf zijn hoewel een veelvoud van elektrodeparen in serie opge-
steld vereist is. Een veelvoud van elektrodeparen kan binnen een en-
kele multicel lichaam aanwezig zijn, waarbij de veelvoud van katho-
20 lytgedeelten achtereenvolgens door middel van passende stroomorganen
met elkaar in verbinding staan en de veelvoud van anolytgedeelten ach-
tereenvolgens door stroomorganen met elkaar in verbinding staan. Dui-
delijkheidshalve wordt een dergelijke veelvoud van elektrodeparen bin-
nen een enkel multicellichaam hier niet weergegeven hoewel dit in som-
25 mige gevallen een voorkeursuitvoeringsvorm kan zijn. Tevens wordt om
dezelfde redenen niet aangegeven dat een veelvoud van anoden binnen
een gegeven anolytgedeelte en een veelvoud van een kathode binnen een
gegeven katholytgedeelte kunnen worden toegepast, en in sommige ge-
vallen een voorkeursuitvoeringsvorm voorstellen.

30 Figuur 1 toont cellen 1, 2, 3, 4 en 5, waarbij elke
cel een lichaam (51) omvat verdeeld in anolytgedeelten (20 - 24) en
katholytgedeelten (10 - 14) door een hydraulisch impermeabel membraan
(50). Binnen elk anolytgedeelte bevindt zich een anode en binnen elk
katholytgedeelte een kathode. De cellen zijn voorzien van elektrische
35 ketens die stroom leveren voor hetzij een bipolair of monopolair be-

7905501

drijf.

Gedurende bedrijf wordt de anolytvloeistof van elke cel geleverd door een geconcentreerde waterige alkalichloride-oplossing (40) in het onderste deel van anolytgedeelte (20) te laten stromen en uit te laten stromen door middel van stroomorgaan (41) uit het bovenste deel van (20) in het onderste deel van anolytgedeelte (21). Op soortgelijke wijze stroomt de anolytvloeistof achtereenvolgens door elk anolytgedeelte (21, 22, 23 en 24) via stroomorganen (42), (43) en (44) totdat deze uit het laatste anolytgedeelte (24) door stroomorgaan (45) wordt verwijderd als een gedeeltelijk uitgeputte of "verbruikte" alkalimetaalchloride-oplossing.

De katholytvloeistof van elke cel wordt geleverd; in tegenstroom, door water (30) in het onderste deel van het katholytgedeelte (10) te laten stromen en door stroomorgaan (31) te laten uitstromen in het onderste deel van katholytgedeelte (11). De katholytvloeistof neemt toe in loogsterkte wanneer deze achtereenvolgens stroomt door de reeks katholytgedeelten (10), (11), (12), (13) en (14) via stroomorganen (31), (32), (33) en (34) en (14) bij (35) verlaat als een betrekkelijk geconcentreerde loogoplossing.

De celvloeistofstroming in en uit een gegeven elektrolytgedeelte behoeft niet in opwaartse richting te zijn maar voor de beste werking heeft het de voorkeur dat de stroming naar boven is gericht, in het bijzonder vanwege het gas-lift effect van het ontwikkelde gas. Chloorgas ontwikkelt zich boven in de anolytgedeelten en waterstofgas ontwikkelt zich boven in de katholytgedeelten. Het chloorgas dat het bovenste deel van de anolytgedeelten verlaat wordt getransporteerd via stroomorgaan (52) en verzameld in een topkamer (53) voor terugwinning. Het waterstofgas dat het bovenste deel van de katholytgedeelten via stroomorgaan (54) verlaat wordt verzameld in een kamer (55) voor terugwinning. Een benedenwaartse stroom van celvloeistof zou tot op zekere hoogte de juiste menging van de toevoer met het reeds in de cel aanwezige elektrolytgedeelte verhinderen.

Het in de anolyt toegepaste alkalichloride kan NaCl of KCl zijn.

Het toegepaste membraan is een membraan dat wordt

lijk verlies aan geleidbaarheid. Grafietaniden zijn onderworpen aan erosie en maatverlies, terwijl platinametaalanoden zeer duur zijn. Derhalve omvatten de voorkeursanoden betrekkelijk goedkope, geleidende substraten met een beschermende bekleding van geleidende, stabiele metaaloxiden of mengsels van metaaloxiden. In het bijzonder de voorkeur hebben maatstabiele anoden omvattende een substraat van een klepmetaal, tevens genoemd filmvormend metaal, zoals titaan, met een beschermende bekleding van een platina-metaaloxide (zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.711.385 en 3.776.834) of een beschermende bekleding van een kobalt-spinel (zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.061.549 en 3.977.958).

De kathode kan elk elektro-geleidend materiaal zijn dat gedurende langdurige tijdsperioden bestendig is tegen de omgeving in de cel zonder aanmerkelijk verlies aan geleidbaarheid of afmeting. Historisch gezien zijn staal of ijzerkathoden uitgebreid toegepast maar in de laatste tijd zijn verbeterde kathoden ontwikkeld die ferro-substraten omvatten bekleed met poreus nikkel zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.024.044 en de Duitse octrooipublicatie 2.527.386. Dergelijke poreuze nikkelbekledingen zijn bruikbaar ter vermindering van de kathode-overspanning.

De uitvinding voorziet aldus in een middel voor het verbeteren van het rendement van een chloorcel of groep van cellen, waarbij wordt gebruik gemaakt van een hydraulisch-impermeabel of in geringe mate permeabel membraan als separator. Wanneer een ionen-uitwisselmembraan, zoals duPont's Nafion, in een chloorcel wordt toegepast, hangt het rendement af van de specifieke eigenschappen van het bepaalde membraan, de loogsterkte in de katholyt en de natriumchloride-concentratie van de anolyt. Membranen die bijzonder goed functioneren wat betreft de vermindering van de terugmigratie van hydroxyde-ionen uit de katholyt naar de anolyt, en die derhalve goede loog- en chloorrendementen leveren, werken in het algemeen bij hogere celspanningen dan minder ionen-selectieve membranen (b.v. met amine behandeld Nafion versus onbehandeld Nafion; 1100 eq. gew. Nafion versus hogere eq. gewichten).

In een gebruikelijke membraanwerkwijze wordt water

7905501

continu aan het katholytcompartiment van de cel toegevoegd. De mate van deze watertoevoeging tezamen met de hoeveelheid water uit gehydrateerde natriumionen die door het membraan uit het anolytcompartiment passeert, bepaalt de loogsterkte van het katholytcompartiment.

5 Pekel wordt continu aan het anolytcompartiment toegevoegd. De mate van deze toevoeging bepaalt de anolytconcentratie. Bij een gegeven anolyt- en katholytconcentratie wordt het rendement in hoofdzaak een functie van het bepaalde toegepaste membraan. Voor het beter verhinderen van de hydroxyde-ionenmigratie worden membranen die in minder

10 sterke mate door water worden gezwollen toegepast. Dit kan worden bereikt door chemische verknoping van het polymeermateriaal dat wordt toegepast voor het maken van het membraan, door het verhogen van het equivalentgewicht van het functionele polymeer of door toepassing van verschillende ionenuitwisselgroepen in het polymeer. In het algemeen geeft een verlaging van het watergehalte van een polymeermateriaal een verhoging van de elektrische weerstand en leidt tot een hogere celspanning. De spanning kan worden verlaagd door de dikte van een gegeven membraan te verlagen, maar dit kan leiden tot een verlaging in de perm-selectiviteit van het membraan. Bij een gegeven katholyt-

15 en anolyt-concentratie wordt het totale rendement, gebaseerd op het membraan, een compromis tussen spanning en chloor- en loogrendement. Migratie van hydroxyde-ionen in het anolytcompartiment leidt tot een verhoogde pH met als resultaat een verhoogde zuurstofvorming op de anode. Chloraatvorming neemt bij toenemende pH van de anolyt toe. Beide

25 verschijnselen leiden tot een verlaagd chloorrendement; d.w.z. de verhouding tussen chloorrendement en loogrendement. Het is mogelijk zoals bekend bij het in werking stellen van een chloorcel) het verlies aan chloorrendement door verlies aan loogrendement ongedaan te maken door de pH van de anolyt te verlagen door toevoeging van zuur,

30 bij voorkeur chloorwaterstofzuur, aan het anolytcompartiment van de cel. Dit kan tot stand worden gebracht door rechtstreekse toevoeging aan de cel of door toevoeging aan de pekervoeding van het anodecompartiment. Door de zuurtoevoeging ontstaan uiteraard kosten. Wanneer zuur in een gebruikelijke membraanmethode aan het anolytcompartiment wordt

35 toegevoegd, wordt het compromis wat betreft het totale celrendement

7905501

er één tussen spanning en loogrendement.

Het is wel bekend dat het loogrendement afhangt van de loogconcentratie van de katholyt voor zowel membraan- als diafragmachloorcellen. Er is vermeld (44th Annual Conf. Water Pollution Control Federation, San Francisco, California, 3 - 8 oct. 1971, blz. 12 --- artikel door S.A. Michalek et al, Ionics, Incorp.) dat het loogrendement nagenoeg niet afhangt van de zoutconcentratie van de anolyt. Vandaar dat hoge omzettingen (80%) van het zout in de toevoer als wenselijk worden vermeld. Wanneer Nafion membraan wordt toegepast tonen de resultaten aan dat het bovengenoemde rapport bij de lagere loogconcentraties (2 - 2,85N) beschreven in het rapport correct is. Onderzoek heeft echter tevens aangetoond dat bij hogere loogconcentraties (0H) de anolytconcentratie (NaCl) sterk het loogrendement beïnvloedt. Boven ongeveer 10 - 12% loog leiden hogere anolytconcentraties tot een hoger loogrendement. Bij een gebruikelijk membraanproces wordt pekkel (dat gewoonlijk verzadigd is) voortdurend toegevoegd aan het anolytcompartiment van de cel en anolyt wordt uit het anolytcompartiment verwijderd met een snelheid die afhangt van de pekkeltoevoegsnelheid. De toevoegsnelheid van de pekkel bepaalt aldus de anolytconcentratie. Des te hoger de concentratie des te meer anolyt moet worden verwijderd. Verwijderd anolyt wordt normaal ontgast, opnieuw verzadigd met natriumchloride, behandeld om ophoping van ongewenste materialen te voorkomen en teruggevoerd naar de cel. Bij een hogere anolytconcentratie is aldus vereist dat meer anolyt als bovenbeschreven wordt behandeld. In het algemeen zal een compromis worden bereikt, wanneer men werkt met meer dan 10 - 12% loog, tussen het rendement verworven door de verhoogde anolytconcentratie en de hoeveelheid te behandelen verbruikte anolyt.

In een gebruikelijke werkwijze wordt aan elke cel individueel een ingestelde hoeveelheid pekkel en een ingestelde hoeveelheid water toegevoegd. Aldus werkt elke cel met dezelfde anolytconcentratie en dezelfde katholytconcentratie. Alle compromissen bereikt tussen loogrendement en spanning en loogrendement en anolytconcentratie zijn voor elke cel geldig. In een dergelijke methode wordt verbruikte anolyt uit elk aantal cellen samengevoegd ter behande-

7905501

ling van de samenstelling. Het loogprodukt uit elke cel wordt tevens samengevoegd zodat er ten slotte slechts één loogstroom en één anolytstroom is.

De uitvinding heeft betrekking op een andere methode voor het voeden van de cel zowel voor wat betreft het water voor de katholyt als de pekels voor de anolyt. Er is ontdekt dat een verandering van de voedingsmethode tot een verrassend gunstige verschuiving van de compromissen leidt betrokken bij de gebruikelijke methode. De nieuwe voedingsmethode omvat het verdelen van de cellen in blokken of groepen die uit twee of meer cellen bestaan. Aan elk blok, eerder dan aan elke cel, wordt dan een stroom water en een stroom pekels toegevoegd. Deze techniek kan de "seriecelvoeding" worden genoemd. Deze nieuwe werkwijze van celvoeding is gebaseerd op een combinatie van twee principes. Een daarvan is dat het rendement van een cel afhankelijk is van de loogconcentratie van de katholyt. Het principe van de serievoeding van de katholytvlloeistoffen werd het eerst beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 1.284.618. In dit octrooischrift wordt voorgeschreven dat door serievoeding van de katholyt overloop van de ene cel naar de andere cel en zo verder de gemiddelde loogconcentratie van de cellen, als groep, lager is dan cellen die individueel in bedrijf zijn. Vandaar dat het totale rendement hoger is. In het octrooischrift wordt vermeld dat de methode in geen geval afhangt van het aftakken van de katholytvlloeistof uit het anodecompartiment van de cellen. Er wordt verder vermeld dat het grootste rendement van de voedingstechniek wordt bereikt in het geval dat diafragma percolatie geheel werd geëlimineerd. Aan deze voorwaarden wordt voldaan wanneer membranen percolatiediafragma's in chloorcellen vervangen. Het tweede principe betrokken in de uitvinding, zoals blijkt uit de resultaten, is dat het loogrendement afhankelijk is van de anolytconcentratie, in het bijzonder wanneer de concentratie van de katholyt groter is dan 10 - 12% loog. In het octrooischrift wordt tevens vermeld dat het onbelangrijk is hoe de anolytkamers van de cellen worden gehandhaafd. Vermeld wordt dat deze afzonderlijk, parallel of in serie kunnen worden gevoed en dat wanneer zij in serie worden gevoed de richting van de stroom, evenwijdig of tegengesteld aan de katholyt-

7905501

stroom, van geen belang is.

De resultaten van de uitvinding tonen aan dat bij hogere loogsterkten, een hogere anolytconcentratie het rendement verbetert. De uitvinding demonstreert tevens dat de richting van de stroom in de serievoeding belangrijk is. Er is nu gevonden dat wanneer een serievoeding (tevens genaamd "cascade") van katholyt wordt toegepast, een serievoeding van de anolyt in een richting tegengesteld aan de katholytstroming verrassende voordelen oplevert. Bij toepassing van deze voedingsrichting zijn de cellen die werken bij hogere loogconcentraties in de katholyt de cellen die de hogere anolytconcentratie bezitten. Er is tevens gevonden dat zelfs wanneer een katholytcascade niet wordt toegepast, maar eerder elke cel individueel wordt gevoed, cascade van de anolyt nog steeds verrassend gunstig is. De voorkeursuitvoeringsvorm is zowel anolyt als katholyt in tegenstroom in cascade te schakelen. Een meer gedetailleerde beschrijving van de uitvoeringswerkwijze volgt nu.

Aan het katholytcompartiment van de eerste cel in het blok of de serie wordt water met voldoende snelheid toegevoegd om slechts zeer verdund loog in deze cel te laten ontstaan. De verdunde looгеffluent uit deze eerste cel wordt daarna, door een juiste leiding (stroomorgaan), toegevoerd aan het katholytcompartiment van de tweede cel, waarin de concentratie enigszins wordt verhoogd. De looгеffluent uit deze tweede cel wordt daarna de toevoer voor een derde cel waar de loogconcentratie opnieuw enigszins wordt verhoogd. Deze seriestroming wordt door het gehele celblok voortgezet tot tenslotte het blok bij de laatste cel wordt verlaten. De concentratie van de eindloogoplossing en van elke cel is afhankelijk van de mate waarmee water aan de eerste cel wordt toegevoerd. Onder toepassing van deze toevoermethode werkt elke cel met een andere loogconcentratie van de katholyt. Het aantal cellen in dit blok wordt slechts beperkt door de afmeting van de leiding (stroomorgaan) noodzakelijk voor het opnemen van de toenemende stroomsnelheid verbonden met een toenemend aantal cellen in het blok. De afmeting van het stroomorgaan is beperkt tot die welke afdoende in de ruimte toegelaten door de celafmeting kan worden bevestigd. Wanneer men met dit blok werkt, werkt slechts

7905501

één cel in het blok (de laatste cel) bij een even hoge loogsterkte als de produktstroom. Alle andere cellen werken bij progressief lagere loogsterkten. Aangezien als eerder vermeld de loog- en chloorrendementen toenemen bij afnemende loogsterkte, werkt het blok cellen, dat met deze voedingsmethode werkt, met hogere chloor- en loogrendementen dan een gelijk aantal cellen dat werkt met dezelfde netto loogsterkte, maar onder toepassing van de gebruikelijke enkele celvoedingsmethode. De totale theoretische hoeveelheid produkt (chloor en loog) uit hetzelfde aantal cellen dat volgens beide toevoertechneken in werking is is hetzelfde aangezien dit alleen afhangt van het amperage van de celwerking. De totale spanning van de behandeling is in wezen niet veranderd ten opzichte van die van de gebruikelijke werkwijze wanneer hetzelfde membraan in beide werkwijzen wordt toegepast. Wanneer aldus hetzelfde membraan wordt toegepast wordt de winst aan rendement van de serievoedingsmethode gerealiseerd als een verhoogd loog- en chloorrendement. Het is mogelijk door toepassing van de serievoedingsmethode de rendementswinst als spanningsbesparing te realiseren door toepassing van een ander membraan dan toegepast bij de vergelijkbare gebruikelijke werkwijze. Indien een membraan wordt toegepast dat een hoger watergehalte heeft (zoals door over te gaan van 1500 eq. gew. Nafion op 1200 eq. gew. Nafion) kan het met dit type membraan verbonden lagere loog- en chloorrendement volgens de uitvinding worden verhoogd terwijl de lagere spanning verbonden met dit type membraan worden gehandhaafd.

Naast de serievoeding aan de katholytcompartimenten van de cellen in het blok is tevens een serievoeding van de anolyt wenselijk. Dit is het gunstigst wanneer dit in tegenstroom met de katholytstroom wordt uitgevoerd. In het serievoedingsconcept wordt verzadigde pekkel aan de laatste cel van het blok met zodanige snelheid toegevoegd dat slechts een geringe uitputting van het natriumchloride in die cel mogelijk is. De licht uitgeputte anolyt van de laatste cel wordt door juiste stoommiddelen toegevoerd aan het anolytcompartiment van de op één na laatste cel, waar deze weer enigszins wordt uitgeput. Deze seriestroming wordt van cel tot cel voortgezet tot een gewenste uitputting is bereikt. Op dit punt wordt verbruikte ano-

7905501

lyt verwijderd en op dezelfde wijze toegepast in de gebruikelijke methode behandeld. Het aantal cellen verbonden door de serievoeding van de anolyt kan hetzelfde aantal zijn als toegepast in het blok voor de katholytserievoeding, maar dit is niet noodzakelijk. Het is 5 mogelijk verbruikte anolyt toe en af te voeren uit meer dan één cel in het blok. Aangezien de stroom anolyt in vele gevallen groter kan zijn dan de stroom katholyt kan het wenselijk zijn verzadigde pekels aan meer dan één cel van het blok toe te voeren. Opnieuw is het aantal cellen betrokken in de anolyt-serievoeding slechts beperkt door 10 de noodzakelijke stroomorgaanafmeting begrensd door de celafmeting.

Toepassing van de anolytserievoeding leidt tot een hogere loog- en chloorrendement wanneer men werkt met een eindkatholyt loogconcentratie in het gebied waar een verhoogde anolytsterkte leidt tot een verhoogd loog- en chloorrendement. Door de serievoedingen in tegenstroom te laten werken zijn de cellen met hogere loogsterkte in de katholyt dezelfde cellen die de hogere anolytsterkten hebben. Wanneer eenmaal het punt van ongeveer 10% loog, bij toepassing van Nafion voor het membraanmateriaal in de celblokken, wordt bereikt, waarbij het loog- en chloorrendement niet langer aanzienlijk 20 worden beïnvloed door de anolytconcentratie, is een verdere pekels-uitputting mogelijk zonder dat dit ten koste gaat van het rendement. Aldus is bij een serie-anolytvoeding een verhoging in de totale looguitputting, die bijna niet ten koste van het rendement gaat, mogelijk. Aldus kunnen chloorcellen die gebruik maken van ionenuitwisselmembranen of elk type membraan waarin de flux door het membraan in hoofdzaak wordt veroorzaakt door elektro-osmotische krachten, bij een hogere totaal rendement in bedrijf worden gesteld door toepassing van een tegenstroom serievoeding van anolyt en katholyt. Een hogere pekelsomzetting kan volgens deze werkwijze worden bereikt zonder daarmee gepaard gaand verlies aan rendement. Indien het gewenst is de pH van 30 de anolyt te verlagen en bij gevolg het chloorrendement te verhogen door toevoeging van zuur aan binnenkomend pekels, zijn de cellen door de tegenstroomserievoeding in staat bij lager chloorrendement preferentieel dit zuur te ontvangen. Indien de katholytserievoeding wordt 35 toegepast zonder anolytserievoeding maar juist met een enkele pekels-

celvoeding, moeten hetzij afzonderlijke doseer-systemen voor het binnenkomend zuur voor elke cel worden gebruikt of cellen die weinig of geen zuur nodig hebben zouden dezelfde hoeveelheid zuur ontvangen als die welke grotere hoeveelheden zuur nodig hebben. Te veel zuur kan
 5 leiden tot een verlaagd loogrendement door transport van protonen door het membraan uit het anolytcompartiment naar het katholytcompartiment.

Naast de combinatie van anolyt- en katholytserievoeding, zou serievoeding van anolyt alleen in combinatie met enkele
 10 celvoeding van katholyt het loog- en chloorrendement bij een gegeven pekelomzetting verhogen. Hierdoor zouden alle cellen behalve de laatste cel in de serie kunnen werken bij een hoger anolytconcentratie dan bij werking met een enkele cel bij dezelfde pekelomzetting.

Experimentele figuur 2 illustreert een enkele cel-
 15 stroom-uitvoering, een katholyt-cascade stroomuitvoering en een tegenstroom-cascadestroom-uitvoering (anolyt en katholyt) vergeleken voor wat betreft het effect van de loogconcentratie op het loogrendement bij een gegeven NaCl concentratie in de anolyt.

Figuur 2 geeft gegevens die aantonen dat de tegen-
 20 stroomcascade-uitvoering (kromme A) tot een hoger loogrendement bij een gegeven loogconcentratie leidt dan een katholyt-cascadestroomuitvoering (kromme B) of een enkele cel-stroomuitvoering (kromme C). In alle drie de gevallen is de pekelvoeding 25 gew.% NaCl, wordt de katholytconcentratie gevarieerd door variatie van de watervoedings-
 25 snelheid, is de pekelomzetting ongeveer 45 gew.% en de anolytverloop ongeveer 18 gew.% NaCl.

In de enkele cel-stroomuitvoering (kromme C) wordt
 25 gew.% NaCl pekkel toegevoerd, terwijl anolyt dat 18 gew.% NaCl bevat wordt afgevoerd uit het anolytgedeelte van een enkele chloor-
 30 alkalisel-cel uitgerust met een geweven draad maasstaalkathode, een maatstabiele metaalanode en een Nafion membraan. Onder "enkele cel-stroomuitvoering" wordt bedoeld dat de anolyt slechts door één anolytgedeelte stroomt en de katholyt slechts door één katholytgedeelte stroomt; dit is representatief voor membraancellen waarin anolyt uit
 35 een gemeenschappelijke bron gelijktijdig wordt toegevoerd aan elk van

verschillende anolytgedeelten en waarbij water gelijktijdig aan elk van verschillende katholytgedeelten wordt toegevoerd.

In de katholytcascadestroomuitvoering (kromme B) wordt 25 gew.% NaCl pekkel gelijktijdig toegevoerd aan, en anolyt, dat
5 18 gew.% NaCl bevat, afgevoerd uit elk van vijf anolytgedeelten en wordt water aan de eerste cel van de vijf overeenkomstige katholytgedeelten toegevoerd, vanwaaruit het achtereenvolgens stroomt door elk van vier achterblijvende katholytgedeelten waarbij de loogsterkte daarvan toeneemt wanneer het van cel tot cel stroomt.

10 In de tegenstroomuitvoering (kromme A) wordt 25 gew.% NaCl pekkel toegevoerd aan het anolytgedeelte van de laatste cel van de 5-cel-serie van waaruit het achtereenvolgens door de vier andere cellen stroomt tot het de eerste cel als "verbruikte" anolyt die
15 18 gew.% NaCl bevat, verlaat; gelijktijdig wordt water aan het eerste katholytgedeelte toegevoerd van waaruit het in tegenstroom naar de anolyt stroomt, via de vier andere cellen tot het de laatste cel verrijkt met loog verlaat.

In alle drie uitvoeringen (A, B en C) is de spleet tussen de elektroden ongeveer 0,3 cm en zijn de membranen opgesteld
20 tussen anoden en kathoden en hebben een dikte van ongeveer 0,02 cm. De basiscelcomponenten zijn in al deze gevallen identiek. De cellen worden in bedrijf gesteld bij een stroomdichtheid van ongeveer 150 mA/cm², de temperatuur is ongeveer 80°C en de celspanning is gemiddeld ongeveer 3,1 volt. De pekkel wordt in zodanige mate geregeeld dat onge-
25 veer 18 gew.% NaCl in de anolytverloop wordt verkregen en de katholytstroom wordt zodanig geregeld dat de verschillende loogconcentraties in de katholyteffluent worden bereikt. Het loogrendement wordt bepaald door de in feite gevormde loog te wegen en die te vergelijken met de theoretisch mogelijke hoeveelheid.

30 Op soortgelijke wijze als krommen A en B in figuur 2, illustreren krommen A' en B' in experimentele figuur 3 een vergelijking tussen katholyt-cascade-stroom (kromme B') en tegenstroom-cascade (kromme A'), maar bij toepassing van een anolyt-overloop van 13 gew.% NaCl, of ongeveer 75 gew.% pekkel-omzetting. De katholyt-stroomsnel-
35 heid wordt zodanig geregeld dat verschillende loogconcentraties in de

katholyteffluent worden bereikt.

Bij vergelijking van krommen A en B van figuur 2 met krommen A' en B' van figuur 3 kan men waarnemen dat het loogrendement bij een gegeven loogconcentratie aanmerkelijk groter is bij de hogere NaCl anolyt-concentratie in de methode met alleen een katholyt-cascade-stroming, maar slechts weinig wordt beïnvloed door de NaCl-anolyt-concentratie in de tegenstroomcascade-methode.

Het loogrendement is tevens groter bij de tegenstroomcascademethode dan bij de katholyt-cascadestroommethode alleen. Aldus is het mogelijk in een serie cellen hogere omzettingen van pekels te bereiken door een tegenstroomcascade-methode toe te passen en nog steeds relatief hoge loogrendementen bij hoge loogbelastingen te bereiken.

Experimentele figuur 4 illustreert de enkele-cel-stroomuitvoering (geen cascade) bij twee niveau's van NaCl-concentratie in de anolyt-overloop. Kromme D illustreert de resultaten bereikt onder toepassing van een anolyt-overloopconcentratie van 24 gew.% NaCl en kromme E illustreert een anolyt-overloopconcentratie van 14 gew.% NaCl. Bij een loogconcentratie van ongeveer 10 - 12 gew.% zijn de krommen in wezen gelijk maar bij hogere loogconcentraties blijkt het effect van de hogere NaCl concentratie te leiden tot een hoger loogrendement.

De voornoemde voorbeelden dienen voor illustratieve doeleinden en de uitvinding is niet beperkt tot de bepaalde weergegeven tegenstroomcascade-uitvoeringsvormen. Anolytconcentraties kunnen variëren van 8 tot 26 gew.% NaCl en zelfs hoger indien NaCl-suspensies worden toegepast; gewoonlijk wordt een voorkeursgebied van 10 - 23 gew.% NaCl toegepast en een pekelpeding met 25 - 26 gew.% NaCl gebruikt. De katholytconcentraties van de cellen kunnen ongeveer 5 - 50 gew.% NaOH zijn, bij voorkeur 10 - 30 gew.%. Men zal begrijpen dat wanneer de katholyt van cel tot cel stroomt, deze niet alleen loogwaarden verzamelt, maar tevens extra water vanwege de elektro-osmotische flux (transport) van water door het membraan, zelfs hoewel het membraan vrijwel ondoordringbaar is ten opzichte van het hydraulische transport van water. Een dergelijke waterflux uit de anolyt naar de

7905501

katholyt blijkt de katholyt te verdunnen naar mate deze loog verzamelt, en blijkt de anolyt naarmate het NaCl wordt verbruikt te concentreren. Niettemin is het rendement van de werkwijze voldoende groot dat de intrinsieke winst in loogsterkte en de intrinsieke uitputting van anolytsterkte niet in ernstige mate ongedaan wordt gemaakt door de elektro-osmotische flux van water door het membraan.

7905501

C O N C L U S I E S

1. Elektrolytische chlooralkalicel of groep van cellen, met een veelvoud van elektrolytcompartimenten, waarbij elk elektrolytcompartiment tenminste één paar elektroden omvattende een anode en een kathode bevat, en elk van de genoemde elektrodeparen een hydraulisch-impermeabel kation-geleidend membraan opgesteld tussen anode en kathode bevat, waardoor elk elektrolytcompartiment in een anolytgedeelte en een katholytgedeelte wordt verdeeld, waarbij organen aanwezig zijn voor het doen stromen van anolytvloeistof door de anolytgedeelten, alsmede organen voor het doen stromen van katholytvloeistof door de katholytsecties, met het kenmerk, dat organen aanwezig zijn voor het achtereenvolgens doen stromen van anolytvloeistof van anolytgedeelte naar anolytgedeelte alsmede organen voor het achtereenvolgens doen stromen van katholytvloeistof van katholytgedeelte naar katholytgedeelte in tegenstroomrichting met de anolytvloeistofstroom.
2. Cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de anoden maatstabiele metaalanoden zijn omvattende een elektrogeleidend metaalsubstraat met op tenminste een deel van het oppervlak daarvan een laag van tenminste één elektrogeleidende metaal-oxyde gekozen uit oxyden van metalen van kobalt, rhodium, palladium, ruthenium, osmium, iridium en platina.
3. Cel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het metaalsubstraat titaan is en de metaaloxxydebekleding rutheniumoxyde omvat.
4. Cel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het metaalsubstraat titaan is en de metaaloxxydebekleding een spineloxxyde van kobalt omvat.
5. Cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kathoden geperforeerde ijzer- of staalsamenstellingen omvatten.
6. Cel volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het geperforeerde ijzer of staal is bekleed met poreus nikkel.
7. Cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het

7905501

membraan een fluorpolymeer met kationuitwisselende groepen omvat.

8. Cel volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het fluorpolymeer een gehydrolyseerd copolymeer van tetrafluoretheen en een gesulfoneerde perfluorvinylether omvat.

5 9. Cel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het stroomorgaan voor de celvloeistofstroming een orgaan omvat voor het introduceren van celvloeistof in het onderste deel van elk elektrolytgedeelte, een orgaan voor het verwijderen van celvloeistof uit het bovenste deel van elk elektrolytgedeelte, waarbij verbindingsmidde-
10 len aanwezig zijn voor het achtereenvolgens doen stromen van anolyt-
vloeistof van anolytgedeelte naar anolytgedeelte, en verbindingsmidde-
len voor het achtereenvolgens doen stromen van katholytvloeistof van
katholytgedeelte naar katholytgedeelte.

10. Werkwijze voor het vormen van waterstof, waterig al-
15 kalihydroxyde en chloorgas door elektrolyse van een waterige alkali-
metaalchloride-oplossing in een groep van een veelvoud van membraan-
cellen, waarbij waterstof en alkalihydroxyde worden geproduceerd bij
de kathoden in de katholytgedeelten en chloor wordt geproduceerd bij
de anoden in de anolytgedeelten, welk membraan een vrijwel hydraulisch-
20 ondoordringbare verdeling tussen de katholyt- en de anolytgedeelten
levert, met het kenmerk, dat een waterig alkalichloride als anolyt
voor de anolytgedeelten wordt doorgestroomd, welke stroming achter-
eenvolgens van anolytgedeelte naar anolytgedeelte wordt uitgevoerd,
waarbij verbruikte anolyt uit het laatste anolytgedeelte van de volg-
25 orde wordt verwijderd en een waterige katholyt achtereenvolgens van
katholytgedeelte naar katholytgedeelte wordt gestroomd, in tegenstroom
met de anolytstroming, waarbij met loog verrijkt katholyt uit het
laatste katholytgedeelte van de volgorde wordt verwijderd.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat
30 de stroming van de celvloeistof in elk elektrolytgedeelte in het al-
gemeen in opwaartse richting is.

12. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat
de anoden maatstabiele metaalanoden zijn die een elektrogeleidend
metaalsubstraat omvatten, waarbij op tenminste een deel van het opper-
35 vlak daarvan een laag van tenminste één elektrogeleidend metaaloxxyde

7905501

aanwezig is gekozen uit oxyden van kobalt, rhodium, palladium, ruthenium, osmium, iridium en platina.

13. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de anoden maatstabiele metaalanoden zijn die een titaansubstraat omvatten, waarbij op tenminste een deel van het oppervlak daarvan een laag aanwezig is van ten minste één elektrogeleidend metaaloxysde gekozen uit rutheniumoxyde en spinellen van kobalt.
14. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de kathoden een ferrometaal omvatten.
- 10 15. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat se kathoden een ferrometaal omvatten dat op ten minste een deel daarvan is bekleed, met poreus nikkel.
16. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de concentratie van de katholyt verwijderd uit het laatste katholyt-
15 gedeelte ongeveer 5 - 50% is.
17. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de concentratie van de katholyt verwijderd uit het laatste katholyt-
gedeelte ongeveer 10 - 30% is.
18. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat
20 de verbruikte anolyt tenminste ongeveer 8 gew.% alkalichloride bevat.
19. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de verbruikte anolyt ten minste ongeveer 8 gew.% NaCl bevat.
20. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de verbruikte anolyt ongeveer 10 - 23 gew.% alkalichloride bevat.
- 25 21. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de verbruikte anolyt ongeveer 10 - 23 gew.% NaCl bevat.
22. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het membraan het gehydrolyseerd copolymeer van tetrafluoretheen en gesulfoneerde perfluorvinylether bevat.

7905501

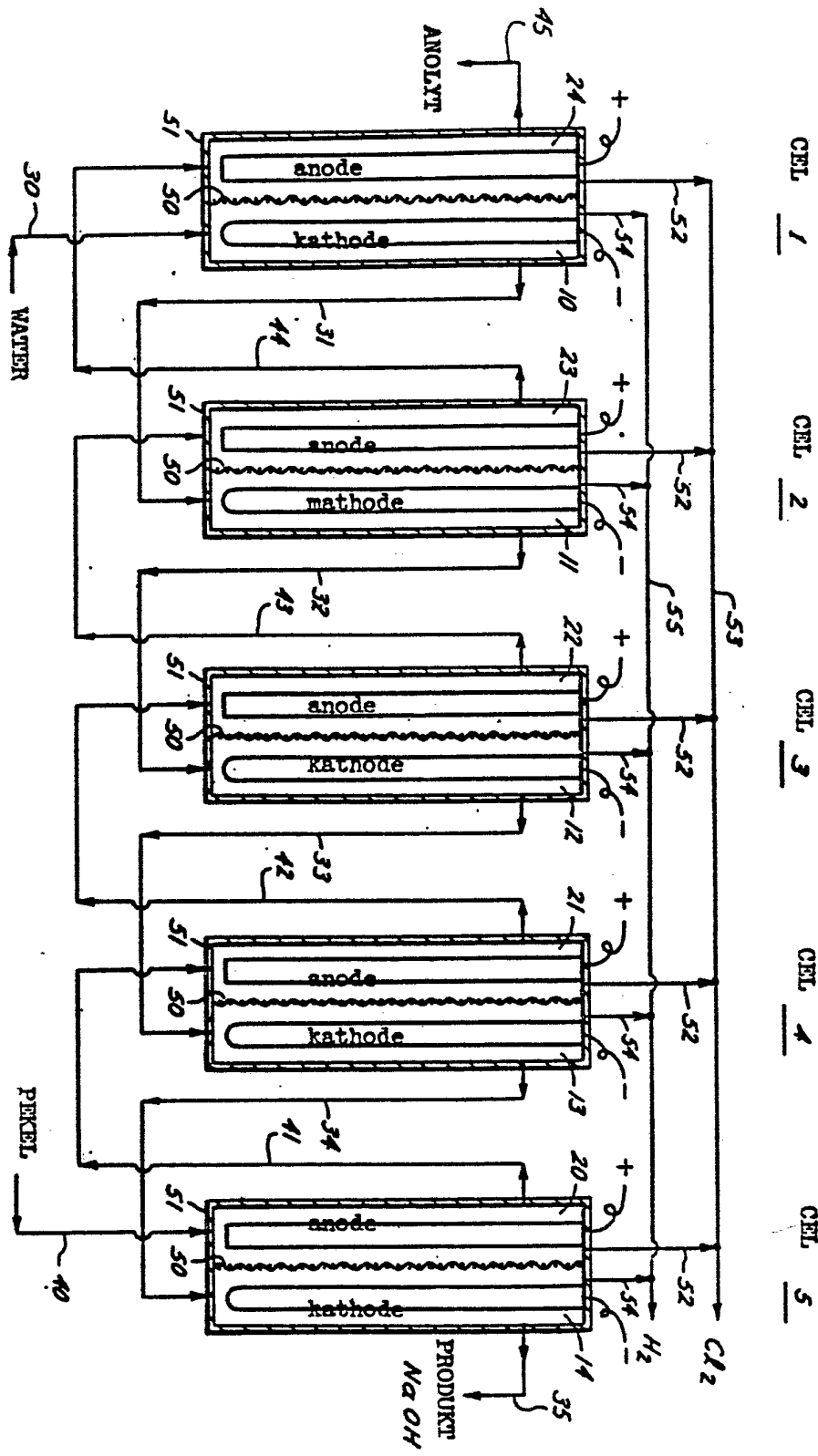


Fig. 1

The Dow Chemical Company

7905501

