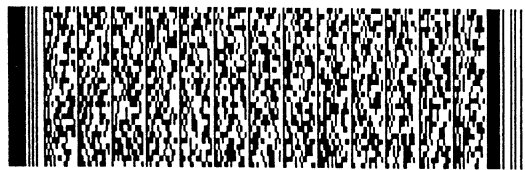


申請日期: 8/10/8 案號: P1123142
 類別: C25B 4/00, 11/00, 15/00
 (以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	電化學方法中循環程序氣體之方法
	英文	Method of recycling process gas in electrochemical processes
二、發明人	姓名 (中文)	1. 法萊茲 2. 洛斯頓 3. 奧弗德
	姓名 (英文)	1. Fritz GESTERMANN 2. Thorsten LEIDIG 3. Alfred SOPPE
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國雷弗庫森市貝里諾街83號(Berliner Str. 83, 51377 Leverkusen, Germany) 2. 德國杜斯柏市寇克維路158a號(Kalkweg 158a, 47279 Duisburg, Germany) 3. 德國伊森市海爾維路26號(Heyerweg 26, 47661 Issum, Germany)
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Bayer Aktiengesellschaft
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany)
	代表人姓名 (中文)	1. 白羅夫/羅勞斯
代表人姓名 (英文)	1. Dr. Rolf Braun / Dr. Klaus Reuter	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

2001/10/09 10149779.2

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明有關一種於電化學方法中循環程序氣體之方法，其包括氣體擴散電極。

各種化學方法皆需要使用理想配比過量之氣體進料。在例如使用以氣體擴散電極為主之電學化電池時，需要理想配比過量之進料氣體。

氣體擴散電極之使用容許在避免不期望或不經濟之副產物的情況下，於各種電化學方法中使用另一反應路徑。

氣體擴散電極之一實例係為耗氧性陰極。此電極係為開孔式隔膜，配置於電解質與氣體空間之間，且包括含有觸媒之導電層。此種配置確認在介於電解質、觸媒與氧之間的三相界面上發生之氧還原係儘可能地接近電解質。如例如 US-A-4 657 651 所述，於例如鹼金屬鹵化物電解中使用耗氧性陰極。

若為耗氧性陰極，則特別添加氧以作為進料氣體。使用已知方法，產生廢氣，其仍含有氧，自該程序取出，且送入排出氣體內，而不再使用。先前方法之缺點一方面包括高耗氧性，另一方面，在廢氣排入環境內之前需要耗費勞力之清洗操作，例如使用洗滌塔。工業化之實行及所致之原料高額成本亦對於用以清洗排出氣體之特定方法及設備具有高度需求。或該廢氣亦可經處理以循環使用，唯此情況亦需要洗滌塔或過濾器及用循環至該程序中所使用之壓縮機。因為廢氣中之鹽酸(HCl)及可能之氯含量，故藉由壓縮機循環至該程序內時，壓縮機需使用高品質材

五、發明說明 (2)

料，或經循環之氣流需連續地使用苛性蘇打溶液洗滌，包括苛性蘇打之高消耗量。

另一已知研究中，各種方法中之過量程序氣體係藉壓縮機或鼓風機主動循環至電解過程中。如此控制該程序
5 之缺點係為投資、操作(例如電能)及維修之高額支出。而且，主要壓縮機需經偵測以進行正確操作，包括複雜之程序控制工程。

最後，已知採用噴氣泵以產生真空、混合氣體及回收熱(熱壓縮機/蒸汽壓縮機)。噴氣泵係為產生負壓之操作流體泵，其尤其適於作為真空泵。除了氣體操作流體之
10 選擇之外，噴氣泵對應於液體噴射泵。可能之操作流體的一實例係為蒸汽。

本發明之目的係提供一種不具有前述缺點而於電解方法中再處理廢氣之方法，其涉及氣體擴散電極。尤其，
15 降低進料氣體之消耗量，將必要之排出氣體洗滌器縮小，以降低洗滌介質之消耗量。此外，應停止使用增加成本之壓縮機(投資、操作及維修成本)。同時，需避免對隔膜及對靈敏之氣體擴散電極造成損壞。

已發現於電化學方法--尤其是於電解方法中--中循環
20 程序氣體而涉及至少一個氣體擴散電極之方法係包括至少以下步驟：

- 經由噴氣泵於超過程序壓力之壓力下將進料氣體送入電化學方法中，
- 於噴氣泵中使進料氣體膨脹至程序壓力，產生低於

五、發明說明(3)

程序壓力之吸引壓力，及

- 藉該噴氣泵中所產生之吸引壓力吸取含有進料氣體之程序氣體(廢氣)，使廢氣循環至該電化學程序內。

- 5 意外地發現使用噴氣泵可使富含進料氣體之廢氣直接循環至該程序中，而不需任何乾燥或清洗。結果，可省略先前已知方法中所需要之進料氣體增濕。噴氣泵之簡單設計使得可於成本有效之情況下使用高品質材料。所使用之操作流體可為該方法所需要之進料氣體。進料氣體之消耗可大幅降低，如同經由循環廢氣達到該方法所需之過量
- 10 一般。亦情況亦導致必要之排出氣體洗滌器縮小尺寸，結果亦降低供排出氣體使用之洗滌介質的消耗。藉著控制循環氣流之流動速率及所致之被移除廢氣的自由流出，可另外於電解之電極隔間中避免可能導致隔膜及電極損傷之過
- 15 大之壓力或壓力波動。

- 本發明之一重要層面係為涉及氣體擴散電極之電解方法所製而目前以排出氣體形式卸出之過量廢氣係直接循環至該程序中。此情況導致進料氣體之消耗量降低，而不損及靈敏之氣體擴散電極操作。較佳情況並非將整體廢氣
- 20 流卸入排出空氣中，而是僅卸出廢氣之分流，以於電解之電極隔間中--尤其是陰極隔間中--避免雜質累積及可能損傷隔膜及電極之過大壓力或壓力波動。

噴氣泵之使用使得富含進料氣體之廢氣可直接循環至該程序中，而不需要任何乾燥或清洗步驟。

五、發明說明（4）

本發明較佳具體實例因此係包括使用進料氣體與程序氣體之間的壓力差作為驅動力，經由噴氣泵使廢氣循環進入該程序內，控制所循環之氣體流速，廢氣分流流出以移除雜質且避免過大壓力。

5 根據本發明另一較佳具體實例，該廢氣係經由噴氣泵與進料氣體一起進料至該程序中。

本發明方法之優點在考慮下列各點時特別明顯：

HCl 隔膜電解中所製得之廢氣主要含有氧及附加之水蒸汽、HCl 且--在隔膜損傷之情況下--亦含有氯。包括耗
10 氧性陰極之 NaCl 電解中，該廢氣可含有微量之氫氧化鈉 (NaOH)。以排出空氣形式卸除廢氣需要大型排出空氣洗滌器，且供洗滌用之高耗量苛性蘇打溶液。同時，以排出空氣形式卸出 50 百分比之過量氧。因為廢氣中之 HCl 及
15 可能之氯含量，藉壓縮機循環至該程序需要供壓縮機使用之昂貴材料或連續地洗滌循環量之氣體，極度耗費苛性蘇打溶液。

本發明使用噴氣泵使得可直接將含有進料氣體之廢氣循環至該程序中，而不需要任何乾燥或清洗步驟。結果，可省略先前需要之進料氣體增濕步驟。氧耗量可減少
20 約 33 百分比，因為該方法所需要之過量氧係藉由循環之廢氣達成，其體積流速以高於廢氣流之 90 百分比為佳，若需要，可經由控制艙調整，可再次使用於該程序中。該廢氣流之非循環部分係於較佳低於約 10 百分比之體積流速下進料至排出氣體內，尤其是低於進料氣體中純氧濃度

五、發明說明 (5)

之約 1 百分比。藉著循環氣流之流速控制且藉著卸出廢氣之流出，避免該電解之陰極隔間中可能傷害隔膜及電極的過大壓力或壓力波動。廢氣流之非循環部分的流出亦可避免程序中之雜質累積，尤其是惰性氣體。

5 本發明方法可使用於任何需要使用理想配比過量之氣體進料的電化學方法。

此外，本發明方法可使用任何類型之氣體擴散電極，例如耗氧性陰極。

10 本發明方法較佳係使用於利用耗氧性陰極進行之電化學方法中，尤其是電解方法中。該方法亦可優勢地使用於主要導入氧以作為進料氣體之電解方法中。

可依本發明方法進行之電解方法實例係包括--尤其是--NaCl 及 HCl 電解，及例如循環硫酸銨或硝酸銨之方法，使用耗氧性陰極。

15 特佳之電解方法有涉及耗氧性陰極之 NaCl 電解及 HCl 電解，其中導入以純氧計約 50 百分比理想配比過量之氧。

20 電化學方法操作之程序壓力係視電化學方法之性質及所選擇之氣體擴散電極而定，且通常較大氣壓高出介於 0.001 至 10 巴範圍內，以由 10 至 250 毫巴為佳，尤其是 10 至 200 毫巴，在大氣壓下特佳。

施加於噴氣泵之進料氣體壓力通常較程序壓力高出 0.1 至 40 巴。進料氣體壓力較程序壓力高出 0.5 至 25 巴為佳，尤其是由 0.5 至 10 巴。

五、發明說明(6)

本發明方法之備擇具體實例中，施加於噴氣泵之程序壓力係較大氣壓低由 1 至 500 毫巴，以由 50 至 200 毫巴為佳。

5 當程序壓力低於大氣壓時，流出氣體借助壓縮機或鼓風機加壓，以於大氣壓下噴射。

該進料氣體以於對應於電化學方法之理想配比消耗的 1.01 至 10 倍過量—以純進料氣體計—為佳，尤其是 1.5 至 2 倍。若所使用之進料氣體含有雜質諸如惰性氣體，則該方法需於對應高之超立體化學下進行。

10 噴氣泵中，進料氣體膨脹至程序壓力，導入反應艙中，其中進行電化學程序(例如進入該電解裝置之陰極隔間內)。該程序壓力較佳係對應於氣體擴散電極之操作壓力加管線中之任何壓力損失。程序壓力約對應於大氣壓。進料氣體之超理想配比分率係以廢氣形式自該程序排出。

15 進料氣體膨脹時所生成之吸引壓力使得該廢氣之至少一部分經由噴氣泵之吸引側被吸出，而循環至該程序內。該噴氣泵之吸氣速率可經由進料氣體壓力與程序壓力之間的梯度而控制。

20 根據本發明較佳具體實例，循環至電解程序內之廢氣流係經由位於廢氣流、排出氣體流及/或循環氣體流中之控制元件調整。借助該控制元件，廢氣循環至該程序中之量以廢氣計可自 0.01 調整至 100 百分比。欲循環至該程序內之廢氣的量之值係自 80 調整至 99.5 百分比。

未循環於該程序氣體流內之比例的廢氣流進料至該

五、發明說明 (7)

排出氣體內。因此限制該程序中雜質之累積。而且，因為此氣流之外流，避免不期望之過大壓力的累積。尤其是停止電解時，因為程序中不再消耗氧。為了控制進料至排出氣體中之廢氣，可於排出氣體流中提供控制元件。

5 本發明方法較佳係於基本大氣程序壓力下進行，使流出氣體自由流出。

若本發明方法係於 NaCl 電解中使用耗氧性陰極進行，則該耗氧性陰極之結構以如同 EP-A-1061158 所述為佳。尤其，該耗氧性陰極較佳係包括銀線或鍍銀鎳線或部分
10 分其他抗鹼性合金例如 Iconel 之織物，以作為分配電子之金屬載體。為了避免較低導電性之氧化物或氫氧化物層，所研究之合金亦應鍍銀或依部分其他方式經表面處理。特別之優點係使用深層圖型化之載體，諸如例如由前述纖維材料之細纖維所製得之毛氈。該觸媒基質較佳係包
15 含鐵弗龍(Teflon)(用以調整疏水性及供氣體擴散使用之孔隙度)、導電性載體例如 Vulcan 黑或乙炔黑、及觸媒材料本身，其細密分佈於其中，且於催化活性之銀粒的形式下混合。該觸媒基質較佳係燒結或壓合於該載體上。或若觸媒密度及/或已調成導電性之疏水性載體係經調整，使得
20 大部分觸媒粒子亦為電接觸，則可省略碳提份(碳黑)。

如 EP-A-1 061 158 所述，尤其是在 NaCl 電解中，該耗氧性電極中可不含碳黑，使得電極基質僅由鐵弗龍及銀所組成，銀呈現電子傳導及觸媒之功能。是故，需要足以粒子接觸且使之彼此形成導電性橋鍵之銀覆層。所使用之

五、發明說明（8）

載體可為金屬線織物、多孔性金屬箔—如同電池技藝界所知，或由銀、鍍銀之鎳或鍍銀之耐鹼性材料例如 Inconel 鋼製得之毛氈。

根據本發明另一較佳具體實例，本發明方法係使用
5 於具有耗氧性陰極之 HCl 隔膜電解。

藉耗氧性陰極進行 HCl 隔膜電解一般係為熟習此技藝者已知，描述於例如 EP-A-0 785 294、US-A-5 958 197 及 US-A-6 149 782 中，以提及方式併入本文中。本發明方法可藉此等刊物中所描述之耗氧性陰極進行。

10 本發明方法特別適於使用形穩性氣體擴散電極進行，尤其是使用下文所述之形穩性氣體擴散電極：

有利於本發明方法使用之形穩性氣體擴散電極係包括至少一種導電性觸媒載體材料，以調整含有觸媒材料之塗覆組成物，尤其是細粉狀銀粉或細粉狀氧化銀粉之特定
15 混合物或銀粉與氧化銀粉及鐵弗龍粉之混合物或細粉狀銀粉或氧化銀粉之混合物或銀粉與氧化銀粉、碳粉及鐵弗龍粉之混合物，及一電聯，該觸媒載體係為織物、黏合纖維網、燒結金屬、導電性材料之發泡物或毛氈、多孔性金屬板或具有許多孔洞之金屬板。含有觸媒材料之塗覆組成物
20 係施加於該觸媒載體材料頂部，其具有充分撓曲強度，以使用欲省略之附加基板進行附加之增硬，或其係機械性及導電性地連接於氣體滲透性硬挺織物或多孔性金屬，尤其是由鎳或其合金或耐鹼性金屬合金製得者。

作為觸媒載體材料之開放結構尤其是包含金屬線織

五、發明說明 (9)

物或對應之多孔性金屬箔、過濾篩、毛氈、發泡物或燒結材料，其於軋壓時與含有觸媒材料之塗覆組成物咬合。於一具體實例中，該開放結構在該含有觸媒材料之塗覆組成物經壓製或軋壓時係經金屬黏合，例如藉由燒結黏合，本
5 身成為相當開放但更緊密且硬挺之結構。

該次結構之功能係於含有觸媒材料之塗覆組成物的壓製操作期間進行搭接，其於該程序中相當容易在兩層之間展佈成與結構有關之細隙，結果更有效地咬合。

供基板使用之金屬較佳係選自由鎳或耐鹼性鎳合金
10 或塗覆有銀之鎳所組成之群，或選自耐鹼性金屬合金。

或者在特定情況下，所使用之基板可為堅硬發泡物或堅硬燒結結構或多孔板或有槽板，由選自由鎳、耐鹼性鎳合金或耐鹼性金屬合金或鍍銀之鎳所組成之群的材料所製得。此情況下，含有觸媒材料之塗覆組成物—其於先前
15 程序步驟中被輥壓成粗糙板片—直接輥壓至基本結構內，該結構同時作為觸媒載體材料。因此不使用附加之觸媒載體材料。

該觸媒載體材料較佳係包含碳、金屬，尤其是鎳或鎳合金或耐鹼性金屬合金。

20 故該反應氣體更有效地通經該基板，後者係具有許多孔隙，尤其是槽縫或圓柱形孔洞。

該隙孔較佳係具有最大 2 毫米之寬度，尤其是最大 1.5 毫米。該槽縫可具有最多 30 毫米之長度。

若使用發泡物或多孔性燒結結構，則該孔係具有較

五、發明說明 (10)

佳最多 2 毫米之平均直徑。該結構之特徵為高硬挺度及可撓強度。

所使用之氣體擴散電極觸媒載體材料較佳係為發泡物或燒結金屬體，用以將電極連接於電化學反應裝置之輪
5 緣，其經壓縮以達到所需之氣體/液體緊密性。

可使用於本發明方法中之氣體擴散電極的較佳變化形式之特徵為該基板具有至少 5 毫米之非開孔性環繞輪緣，其係用以將該電極--尤其是藉熔接或焊接或藉螺栓或
10 鉗接或鉗夾或使用導電性黏著劑--固定於欲連接於該電極的氣體袋之輪緣上。

可使用於本發明方法中之氣體擴散電極的另一較佳形式之特徵為該觸媒載體分子量及含有觸媒材料之塗覆組成物係藉乾式壓延而黏合。

可使用於本發明方法中之氣體擴散電極的較佳變化
15 形式係設計為藉著傾倒或濕式輥壓含有水及可能之有機溶劑(例如乙醇)之塗覆組成物，而將觸媒載體材料及含有觸媒材料之塗覆組成物施加於觸媒載體材料上，藉著後續乾燥、燒結且可能藉致密化而黏合。

為於氣體擴散電極中達到改良之均勻氣體分佈，於
20 特定設計中，在基板與觸媒載體材料之間提供附加導電性氣體分佈織物，尤其是由碳或金屬製得者，特別是鎳、或耐鹼性鎳合金或塗覆有銀之鎳、或耐鹼性金屬合金。

可使用於本發明方法中之氣體擴散電極的特定具體實例中，該基板係具有用以調整氣體分配器織物的區域凹

五、發明說明（II）

穴。

已發現特別適用於本發明方法者係為其中觸媒載體材料層及含有觸媒材料之塗覆組成物形成位於電極之輪緣區中連接於基板輪緣之周圍氣密性接頭。

5 該氣密性接頭可例如藉由密封或若需要則藉由超音波輔助平面輓壓而達成。

若使用發泡物或多孔性結構作為觸媒載體材料或基板，則使用含有觸媒材料之塗覆組成物塗覆該結構之後係將周圍輪緣區緊密地壓合，以得到氣密性輪緣區。

10 該氣體擴散電極較佳係具有無孔隙之輪緣或藉加壓黏合多孔性基本結構而密封之輪緣，且該非多孔性輪緣氣密性且導電性地接著電化學反應裝置，例如，藉由熔接、焊接、螺栓、鉚接、鉗夾或使用耐鹼性導電性黏著劑。

若氣體擴散電極係藉熔接或焊接而接合於該電化學
15 反應裝置，則非多孔性輪緣以不含銀為佳。

另一方面，若該氣體擴散電極係藉由螺栓、鉚接、鉗夾或使用耐鹼性導電性黏著劑連接於電化學反應裝置，則該非多孔性輪緣以含有銀為佳。

當該氣體擴散電極係藉螺栓、鉚接、鉗夾而整合於
20 該電化學反應裝置時，該基板之輪緣區域較佳係藉由彈性內襯而密封於該電化學裝置之配置平面上。

下文係參照參考附圖 1 之說明具體實例而更詳細地描述本發明，其中圖 1 係顯示本發明方法之特例的流程圖。

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

電化學方法中循環程序氣體之方法

本發明有關一種於電化學方法中循環含有進料之程序氣體(廢氣)的方法，其包括至少一個氣體擴散電極，使用噴氣泵，以使該廢氣直接再使用於該電化學方法中。

英文發明摘要(發明之名稱：)

Method of recycling process gas in electrochemical processes

The invention relates to a method of recycling feed-containing process gas (tail gas) in electrochemical processes comprising at least one gas diffusion electrode, making use of a gas jet pump, for direct re-use of the tail gas in the electrochemical process.

I250228

- 1/1 -

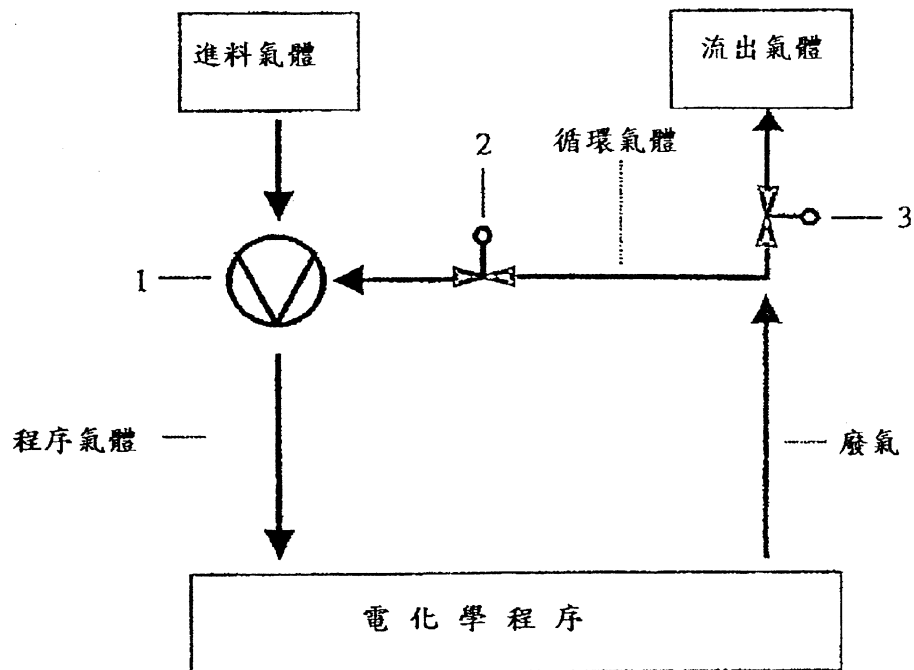


圖 1

五、發明說明 (12)

實施例：

HCl 隔膜電解係使用 76 個各 2.5 米²之電池元件，使用圖 1 所繪之結構，使用耗氧性陰極及得自 Korting Hanover 之噴氣泵，於 4 kA/m²之比電流密度下進行，電解器之陰極隔間中進料 255 米³N/h 純氧，即約過量 50 百分比。流出之廢氣主要含有氧及附加之水蒸汽及微量之 HCl。

氧係經由噴氣泵於 4.8 巴壓力(進料氣體壓力)下進料至電解程序中，於其中膨脹至約大氣壓(程序壓力)，形成之壓力差係作為吸取及混合含有未消耗之氧的過量廢氣之驅動力。未消耗之氧結果可作為在隔膜電解期間提供至耗氧性陰極之程序氣體。含有進料氣體之廢氣藉由噴氣泵 1 經由控制閥 2 再次進料至該程序內。無法吸入該噴氣泵內之循環廢氣的分流係經由控制閥 3 進料至流出氣體流內，其係經設計使其不會中斷，以防止累積過量壓力且移除雜質。

於本發明方法中使用噴氣泵之結果，富含氧之廢氣循環至該程序內，而不需任何乾燥或清洗。結果，可省略目前 NaCl 電解所需之進料氣體增濕。氧消耗量可自 255 m³N/h 降低至約 170 m³N/h，因為藉由循環廢氣達到該程序所需之過量。意指與未循環程序比較之下，節省約 75 m³N/h。藉著使所移除之廢氣流出，避免會導致隔膜及電極損壞之過量壓力累積及/或壓力波動。

25 圖式簡單說明：

圖 1 顯示根據本發明方法之一特定具體實施之概示圖。

元件符號說明：

30 1 噴氣泵 2 控制閥 3 控制閥

六、申請專利範圍

- 1、一種使程序氣體循環進入電化學程序中之方法，該程序包括至少一氣體擴散電極，其特徵為具有至少一個以下列步驟：
- 5 - 經由噴氣泵(1)於較程序壓力高出 0.1 至 40 巴範圍之壓力下將進料氣體送入電化學程序中，
- 於噴氣泵(1)中使進料氣體膨脹至程序壓力，產生低於程序壓力之吸引壓力，及
- 藉該噴氣泵中所產生之吸引壓力吸取含有進料氣體
- 10 之程序氣體(廢氣)，使廢氣循環至該電化學程序內，
- 其中該程序係於大氣壓下進行。
- 2、如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵為該廢氣循環進入該電化學程序中之步驟係經由至少一控制元件(2)
- 15 進行。
- 3、如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵為該廢氣一部分以流出氣體流形式自該程序卸出。
- 4、如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵為該程序壓力係經由位於流出氣體流中之另一控制元件(3)控制。
- 20 5、如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵為該廢氣係經由噴氣泵與進料氣體一起進料至該程序中。
- 6、如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵為該進料氣體及廢氣係經由噴氣泵進料，使得該程序氣體在以

六、申請專利範圍

電化學程序中進料氣體的消耗量計係於 1.01 至 10 倍理想配比過量下供料。

7、如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵為該程序壓力係較大氣壓高出 0.001 至 10 巴。

5 8、如申請專利範圍第第 1 或 2 項之方法，其特徵為該程序壓力係較大氣壓低 1 至 500 毫巴。

裝
訂
線