



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981232 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200980111057. 6

(22) 申请日 2009. 03. 25

(30) 优先权数据

102008015901. 8 2008. 03. 27 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/002163 2009. 03. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/118162 DE 2009. 10. 01

(73) 专利权人 拜尔技术服务有限责任公司

地址 德国莱沃库森

专利权人 拜尔材料科学股份公司

(72) 发明人 A·沃尔夫 L·姆莱齐科

V·米歇尔 J·阿斯曼

J·金特鲁普 R·维贝尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 李永波

(51) Int. Cl.

C25B 1/26 (2006. 01)

C25B 11/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/035841 A2, 2005. 04. 21, 摘要, 第 1 页第 5-8 行, 第 10 页第 4 行 - 第 11 页第 25 行.

CN 1172868 A, 1998. 02. 11, 说明书第页第 3-4 段, 图 1.

W0 2005/063393 A1, 2005. 07. 14, 摘要.

CN 1405357 A, 2003. 03. 26, 说明书第 2 页 4 段, 第 3 页第 4、10 段, 第 4 页第 1 段, 图 1.

Paul H. Matter et al.. Non-metal catalysts for dioxygen reduction in an acidic electrolyte. 《Catalysis Letters》. 2006, 第 109 卷 (第 3-4 期), 第 115-123 页.

Anastasia E. Shalagina et al.. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture. 《Carbon》. 2007, 第 45 卷第 1808-1820 页.

审查员 周荣振

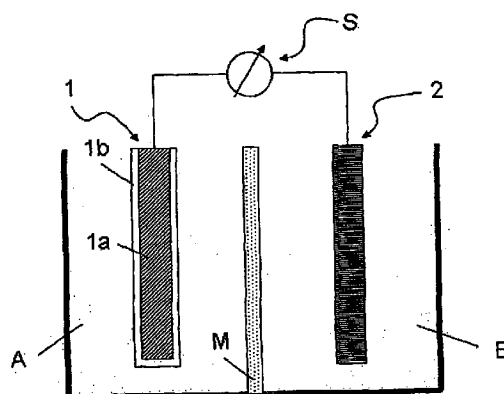
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于氯化氢电解的电解槽

(57) 摘要

本发明涉及一种用于氯化氢电解的设备, 包括一个基于氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 的、耗氧的气体扩散电极。



1. 用于电解具有在 10% 至 25% 重量百分比范围的 HCl 浓度的盐酸的设备, 所述设备具有一个带有阴极 (1) 的电极室 (A) 和另一个带有阳极 (2) 的电极室 (B), 其中带有阴极 (1) 的电极室 (A) 和带有阳极 (2) 的电极室 (B) 由一个离子传导膜 (M) 分开, 并且阴极 (1) 和阳极 (2) 与一个电源 (S) 导电地连接, 其特征在于, 阴极 (1) 具有一个导电的芯 (1a), 在该芯上施加有一个至少包括一定比例的氮掺杂的碳纳米管和基于含氟的聚合物的粘合剂的层 (1b) 和在芯 (1a) 和层 (1b) 之间的另一个层 (1c), 所述另一个层 (1c) 包括石墨和 PTFE, 其中所述氮掺杂的碳纳米管具有含有氮的功能组。

2. 按照权利要求 1 所述的设备, 其特征在于, 带有阴极 (1) 的电极室 (A) 配设有用于含水和含氧气体的电解液或用于含空气或氧的气体的输入管 (3)。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的设备, 其特征在于, 带有阳极 (2) 的电极室 (B) 配设有用于盐酸或含有氯化氢的气体的输入管 (4)。

4. 按照权利要求 1 所述的设备, 其特征在于, 用含有氮的功能组掺杂的碳纳米管按照以下工艺制造:

a. 在一个溶剂中沉淀来自至少一种金属的金属盐的溶液的至少一种金属, 获得一种含有金属的固体悬浮液,

b. 从悬浮液中分离固体, 获得一种金属催化剂,

c. 将金属催化剂引入到一个流化床中,

d. 在流化床中, 在金属催化剂上, 在至少 300°C 的温度下, 在氢气体或含氢的化合物参与下, 反应至少一个含氮的碳化合物作为起始物料, 或者反应至少两个起始物料, 其中至少一个起始物料包括碳化合物和至少一个起始物料包括氮化合物, 以形成氮掺杂的碳纳米管,

e. 从流化床排出氮掺杂的碳纳米管。

5. 按照权利要求 4 所述的设备, 其特征在于, 在关于步骤 b 中的从悬浮液中分离固体之后, 在将金属催化剂引入流化床中之前, 接着进行固体的再处理。

6. 按照权利要求 4 所述的设备, 其特征在于, 催化剂以锰, 钴, Al_2O_3 和 MgO 为基, 其中 Mn 以 2% 至 65% 的质量比例存在, 和 Co 以 2% 至 80% 的质量比例存在, Al_2O_3 以 5% 至 75% 的质量比例存在以及 MgO 以 5% 至 70% 的质量比例存在。

7. 按照权利要求 1 所述的设备, 其特征在于, 阴极 (1) 的芯 (1a) 以导电的网, 格栅, 无纺布或纺织物的形成存在。

8. 按照权利要求 1 所述的设备, 其特征在于, 阴极 (1) 与一个电流分配器导电连接, 电流分配器由一种或多种材料制成, 所述一种或多种材料选自铜, 石墨, 钛和含贵金属的钛合金组成的清单中。

9. 按照权利要求 1 所述的设备, 其特征在于, 阴极 (1) 与一个电流分配器导电连接, 电流分配器由一种或多种材料制成, 所述一种或多种材料选自 TiPd 和 Ni 合金 **Hastelloy®** 和 **Incolloy®** 组成的清单中。

10. 按照权利要求 1 所述的设备, 其特征在于, 所述层 (1b) 中的粘合剂包括 PTFE。

11. 按照权利要求 1 所述的设备, 其特征在于, 所述层 (1b) 包括至少 10% 重量百分比的比例的氮掺杂的碳纳米管。

12. 按照权利要求 11 所述的设备, 其特征在于, 比例为至少 20% 重量百分比。

13. 按照权利要求 11 所述的设备,其特征在于,比例为至少 40%重量百分比。
14. 按照权利要求 11 所述的设备,其特征在于,比例为至少 60%重量百分比。
15. 按照权利要求 1 所述的设备,其特征在于,所述氮掺杂的碳纳米管含有氮的比例为至少 1%重量百分比。
16. 按照权利要求 15 所述的设备,其特征在于,氮的比例为至少 3%重量百分比。
17. 按照权利要求 15 所述的设备,其特征在于,氮的比例为至少 5%重量百分比。
18. 按照权利要求 1 所述的设备,其特征在于,所述层 (1b) 的厚度最大为 200 μm 。
19. 按照权利要求 18 所述的设备,其特征在于,所述厚度为 1 μm 至 150 μm 。
20. 按照权利要求 18 所述的设备,其特征在于,所述厚度为 10 μm 至 100 μm 。
21. 按照权利要求 1 所述的设备,其特征在于,所述离子传导膜 (M) 是聚合物膜。
22. 按照权利要求 21 所述的设备,其特征在于,所述聚合物膜以聚合体的全氟磺酸为基。
23. 按照权利要求 1 所述的设备,其特征在于,所述离子传导膜 (M) 和阴极 (1) 的所述层 (1b) 是直接接触的。
24. 用于氯化氢电解的工艺,所述工艺在按照权利要求 1 所述的设备中实施。

用于氯化氢电解的电解槽

[0001] 本发明涉及一种用于氯化氢电解的装置,其包括一个基于氮掺杂的碳纳米管(NCNT)的、耗氧的气体扩散电极。

[0002] 在化学工业中产生大量的氯化氢水溶液。尤其是在生产芳香族和脂肪族的异氰酸盐中是这种情况。在工业上通常通过氯化氢电解从含有氯化氢的溶液中回收氯。为了降低能量成本,在阴极侧上例如使用耗氧的气体扩散电极。

[0003] 这种耗氧的气体扩散电极常常使用催化剂,以便降低所需要的电池电压。这些催化剂在许多情况下包括贵金属,贵金属盐或贵金属化合物,例如铂或铑,因此该催化剂一般都非常昂贵。

[0004] US6,149,782 公开了一种包括硫化铑(RhS_x)的催化剂,借助于它可以还原氧。该催化剂,必要时和一种粘合剂一起,被施加到一个可传导的网上,并且因此形成一个在施加电压情况下适合于氧还原的电极。铑是稀少的并且因此是昂贵的材料,因此使用所公开的电极与基于其它贵金属的电极一样具有相同的经济上的缺陷。基于硫化铑的电极的另一个缺陷是它们在阴极侧上的性能,在高的电流密度下氧还原的敏感性降低并且可以形成副产品的氢。这限制了在工业上可以实现的电流密度,在该电流密度下在电极上的氧的还原仍然可以可靠地运行。

[0005] 在US7,074,306中,通过使用铂铑硫化物克服了这个缺陷。按照该公开文献,由此即使在高的电流密度也阻止了在 O_2 气流中氢的积聚。但是,这种电极与前述电极至少在经济上是一样不利的,因为铑和铂的组合进一步提高了电极的价格。

[0006] US2006/0249380 公开了可以在氯化氢水溶液的电解中用作催化剂材料的另一些合适的物质。除了上述贵金属,铑和铂,以外,也公开了铱,铈,钌和钨,它们的硫化物和氧化物以及尤其是与钼和/或硒的混合相作为可能的催化活性材料。没有公开起催化作用是基于贵金属或过渡金属元素的材料组合。

[0007] 使用这种贵金属催化剂也具有缺陷,因为在氯化氢电解中在电极运行期间也不能够在阴极侧可靠地防止催化剂与氯和/或盐酸接触并且所述材料在与氯和/或盐酸接触时形成盐,其可以从电极材料中沥滤出去。由此电极的性能随着运行周期的增加而可能变差并且电极的寿命由于催化剂材料的消耗而受到限制。

[0008] W02005/035841 公开了一种用于在可导电的表面上制造氮掺杂的碳纳米管的工艺,其中从一个气相直接沉淀氮掺杂的碳纳米管。由此得到可以在蓄电池或燃料电池中用于氧的还原的电极。所公开的氮掺杂的碳纳米管避免了使用昂贵的贵金属或过渡金属作为催化剂的需要。

[0009] 在可传导的材料的表面上直接沉淀氮掺杂的碳纳米管只能够有限地实现沉淀材料的层厚的改变。由此要考虑到沉积的氮掺杂的碳纳米管具有小的层厚。在氯化氢电解中,对于本领域的技术人员来说通常已知的是,通常不可能防止氯通过膜从阳极侧到阴极侧的一定的泄露。该氯一般在阴极侧又被还原成氯化物。但是,过薄的电催化活性层,如按照W02005/035841的公开内容所获得的,在这个技术领域中使用是不利的,因为必须考虑到对催化剂层下面的材料的腐蚀作用。此外,在薄的催化剂层中不可能提供足够数量的

用于期望的反应的活性中心,因此不可能实现在高电流密度下的工业上可行的运行。此外, W02005/035841 没有公开任何具有可在氯化氢的电解中使用的反电极(阳极)的合适的布置(布线)。

[0010] 因此,本发明的目的是提供一种用于氯化氢电解的、包括一个耗氧的气体扩散电极设备,该设备在很大程度上或完全地放弃了使用昂贵的贵金属和/或过渡金属并且包括在运行期间不被消耗或去激活的催化材料以及在电极上的氧还原方面,与已知材料相比,也具有增大的选择性。

[0011] 令人惊奇地发现一种用于氯化氢电解的设备可以实现这个目的,该设备的特征在于,它包括一个带有电极(1)的电极室(A),该电极具有一个芯(1a),在该芯上施加有一个包括至少一定比例的氮掺杂的碳纳米管(NCNT)的层(1b)和另一个带有电极(2)的电极室(B),其中电极室(A)和电极室(B)由一个膜(M)分开并且电极(1和2)经一个电源(S)相互导电地连接。

[0012] 本发明的主题尤其是一种用于电解氯化氢气体或含有氯化氢的溶液的设备,尤其是用于电解具有范围在10%至25%重量百分比的HCl浓度的盐酸的设备,所述设备具有一个带有阴极(1)的电极室(A)和另一个带有阳极(2)的电极室(B),其中电极室(A)和电极室(B)由一个离子传导膜(M)分开并且电极与一个电源(S)导电地连接,其特征在于,阴极(1)具有一个导电的芯(1a),在该芯上施加有一个至少包括一定比例的氮掺杂的碳纳米管的层(1b)和必要时在芯(1a)和层(1b)之间的另一个层(1c),其中所述氮掺杂的碳纳米管具有含有氮的功能组。

[0013] 按照本发明使用的具有含氮的功能组的碳纳米管也简称为氮掺杂的碳纳米管。

[0014] 设备的一个优选实施例的特征在于,电极室(A)(阴极室)配设有用于含水和含氧气体的电解液或用于含空气或氧的气体的输入管(3)。

[0015] 电极室(B)优选配设有用于盐酸或含有氯化氢的气体的输入管(4)。

[0016] 设备的一个特别优选实施例的特征在于,用含氮的组掺杂的碳纳米管按照以下工艺制造:

[0017] a. 在一个溶剂(L)中沉淀来自至少一种金属(M)的金属盐(MS)的溶液的至少一种金属(M),获得一种含有金属(M)的固体悬浮液(S),

[0018] b. 从悬浮液(S)中分离固体(F)和必要时再处理固体(F),获得一种金属催化剂(K),

[0019] c. 将金属催化剂(K)引入到一个流化床中,

[0020] d. 在流化床中,在金属催化剂(K)上,在提升的温度下,尤其是至少300℃,在氢气或含氢的化合物参与下,反应至少一个含氮的碳化合物作为起始物料(E1),或者至少两个起始物料(E2,E2'),其中至少一个起始物料包括碳化合物和至少一个起始物料包括氮化合物,以形成氮掺杂的碳纳米管(NCNT),

[0021] e. 从流化床排出氮掺杂的碳纳米管(NCNT)。

[0022] 一种这样的工艺也在至今为此还未公布的德国专利申请号 DE 102007062421.4 中描述。

[0023] 用于制造氮掺杂的碳纳米管的催化剂以锰,钴,Al₂O₃和MgO为基,其中Mn以2%至65%的质量比例存在,和Co以2%至80%的质量比例存在,Al₂O₃以5%至75%的质量比例

存在以及 MgO 以 5% 至 70% 的质量比例存在。

[0024] 设备的一个优选实施例的特征在于, 阴极 (1) 与一个电流分配器导电连接, 电流分配器由一种或多种材料制成, 所述一种或多种材料选自铜, 石墨, 钛, 含贵金属的钛合金, 尤其是 TiPd, 和 Ni 合金 Hastelloy 和 Incolloy 组成的清单中。

[0025] 在设备的一个特别优选实施例中, 所述层 (1b) 包括粘合剂, 尤其是基于含氟的聚合物、优选 PTFE, 的粘合剂。

[0026] 更特别优选的是一个设备, 所述层 (1b) 包括至少 10% 重量百分比的比例的氮掺杂的碳纳米管, 优选至少 20% 重量百分比, 特别优选至少 40% 重量百分比, 更特别优选至少 60% 重量百分比。

[0027] 所述氮掺杂的碳纳米管优选含有氮的比例为至少 1% 重量百分比, 优选至少 3% 重量百分比, 特别优选至少 5% 重量百分比。

[0028] 所述层 (1b) 的厚度优选最大为 200 μm , 优选为 1 μm 至 150 μm , 特别优选为 10 μm 至 100 μm 。

[0029] 所述离子传导膜 (M) 优选是聚合物膜, 特别优选是聚合物膜以聚合体的全氟磺酸为基。

[0030] 在设备的一个特别的变型中, 离子传导膜 (M) 和电极 (1) 的层 (1b) 直接接触。

[0031] 在设备的另一个特别的变型中, 在芯 (1a) 和层 (1b) 之间具有一个气体扩散层 (1c) 作为另一个层, 所述另一个层 (1c) 特别优选包括至少一种能导电的材料, 尤其是石墨, 和一种疏水的材料, 尤其是 PTFE。

[0032] 本发明的主题还涉及一种在按照本发明的设备实施的用于氯化氢电解的工艺。

[0033] 电极室 (A) 可以充填一种包括溶解的氧的电解液或充填气体。电极室 (A) 优选充填含氧的气体。特别优选的是向电极室 (A) 中供给纯氧或氧 / 空气混合物。

[0034] 在电极室 (B) 中通常存在一种包括氯化氢的电解液或一种包括氯化氢的气体。

[0035] 在本发明的上下文中, 电解液是指它们的溶剂是水并且至少包括不同于 H^+ , H_3O^+ 和 OH^- 的其它离子的所有溶液。它们的特征在于比纯水具有更高的比传导率。作为非限制性的示例, 使用 NaCl , MgCl_2 的水溶液, 但也包括可以溶解在水中或者与水混合的酸, 例如 H_2SO_4 , HCl , 等等。

[0036] 阴极 (1) 的按照本发明的芯 (1a) 通常以棒, 板, 网, 格栅, 无纺布或纺织物的形式使用。

[0037] 如果阴极 (1) 的芯 (1a) 以棒或板的形式使用, 芯 (1a) 可以是多孔的或无孔的。

[0038] 阴极 (1) 的芯 (1a) 优选具有网, 格栅, 无纺布或纺织物的形式。

[0039] 按照本发明的阴极 (1) 的芯 (1a) 通常由导电的材料制成, 其相对于包括氯化氢的电解液优选是化学稳定的。

[0040] 在本发明的上下文中, 化学稳定的用语是指一种在设备运行的条件下不与包围它的包括氯化氢的电解液发生任何化学反应的材料。

[0041] 优选导电的、化学稳定的材料是碳黑, 石墨或覆层的金属。作为金属, 例如可以使用钛或钛合金或名称为 Hastelloy 和 Incolloy 的技术人员通常知道的特种金属合金。

[0042] 用于阴极 (1) 的芯 (1a) 的特别优选的材料是从石墨, 钛, 钛合金和特种金属合金 Hastelloy 和 Incolloy 的清单中选择材料。

[0043] 在本发明的一个优选的扩展方案中,阴极(1)的芯(1a)也可以是被涂层的芯(1a')。可能的涂层的芯(1a')包括上述芯(1a)和一个涂层,该涂层由可传导的过渡金属氧化物构成或由包括过渡金属元素的过渡金属混合氧化物构成,其中过渡金属元素具有 21 至 30 的原子序数和 / 或过渡金属元素具有 39 至 48 的原子序数和 / 或过渡金属元素具有 57 至 80 的原子序数。在过渡金属元素中优选的是铈和 / 或钨和 / 或钛。

[0044] 按照本发明的层(1b)通常具有范围为 10 μm 至 3mm 的厚度。层(1b)优选具有范围为 30 μm 至 1mm 的厚度。

[0045] 按照本发明的层(1b)可以不仅包括氮掺杂的碳纳米管(NCNT)部分而且包括一定比例的粘合剂并且必要时包括一定比例的至少一种金属。层(1b)优选附加地包括一定比例的粘合剂。

[0046] 粘合剂可以是亲水的或疏水的并且通常是化学稳定的。粘合剂通常是一种聚合物,例如全氟化合物的聚合物,如聚四氟乙烯。优选使用质子传导聚合物如聚合体的全氟磺酸,例如由 DuPont 公司销售的聚合物 Nafion。

[0047] 氮掺杂的碳纳米管(NCNT)可以这样地存在于所述层中或者在一个支架上。如果氮掺杂的碳纳米管(NCNT)被在支架上使用,该支架优选具有高的特殊表面,例如细分的石墨,活性炭,碳黑,等等。

[0048] 氮掺杂的碳纳米管(NCNT)在阴极(1)的层(1b)中的比例通常为至少 20% 重量百分比。优选该比例为至少 40% 重量百分比,特别优选至少 50% 重量百分比。

[0049] 按照本发明的氮掺杂的碳纳米管通常是包括比例为至少 1% 重量百分比的氮的碳纳米管。氮掺杂的碳纳米管优选包括至少 3% 重量百分比的氮,特别优选至少 5% 重量百分比的氮。

[0050] 低比例的氮导致电极电势变大,从而设备的运行需要更多的电能。更多的电能对经济性又是不利的。

[0051] 如果层(1b)包括一定比例的至少一种金属,那么该金属通常选自铑,铂,铱,钨和钼,它们的硫化物和氧化物和也包括尤其是具有钨和 / 或硒的混合相构成的清单中的金属之一。优选使用钨和硒的化合物,特别优选铑硫化物(Rh₁₇S₁₅)。

[0052] 按照本发明的阳极(2)可以包括钛或钛合金,例如钛-钼,并且可以被涂层。如果阳极(2)被涂层,那么优选采用包括金属钨,铱和钛中之一或多个的混合氧化物涂层。特别优选的是包括氧化钨和氧化钛的混合氧化物的涂层或者包括氧化钨,氧化铱和氧化钛的混合物的涂层。

[0053] 按照本发明的阳极(2)也可以包括石墨和其它碳材料如钻石。优选的是石墨电极,无氮的和氮掺杂的碳纳米管,硼掺杂的钻石和特别优选是上述材料在例如在硝酸中氧化之后,或者在高于 30°C 的温度下在碱性的溶液中活化之后。

[0054] 按照本发明的阳极(2)通常以棒,板或网或格栅的形式使用。如果阳极(2)以棒或板的形式使用,那么阳极(2)可以是多孔的或无孔的。优选阳极(2)是网或格栅的形式。特别优选是多孔的石墨电极。

[0055] 按照本发明的离子传导膜(M)通常包括一种聚合物膜。优选聚合物膜是技术人员在集合术语阳离子交换膜下公知的所有的聚合物膜。优选该膜包括聚合体的全氟磺酸。该膜(M)也可以包括其它化学稳定的材料的加强纺织物,优选氟化的聚合物和特别优选聚四

氟乙烯。

[0056] 离子传导膜 (M) 的厚度通常小于 1mm。膜 (M) 的厚度优选小于 500 μm , 特别优选小于 400 μm , 更特别优选小于 250 μm 。

[0057] 离子传导膜的小的厚度是特别有利的, 因为设备中的电池电压由此可以选择得更小, 因为电阻减小了。膜厚度的减小通常与通过离子传导膜的氯泄漏相关联, 结果是使得位于离子传导膜之后的阴极 (1) 暴露给氯。这会导致阴极的腐蚀。但是, 由于本发明的设备包括一个带有 NCNT 的层 (1b), 该 NCNT 相对于氯是化学稳定的, 因此可以容忍在较低的电池电压下的氯的泄漏。

[0058] 电源 (S) 通常这样地运行, 使得阴极 (1) 形成阴极和阳极 (2) 形成阳极。

[0059] 由此, 在电极室 (B) 中形成氯, 而在电极室 (A) 中氧被还原成水。

[0060] 在本发明的设备的一个优选扩展方案中, 离子传导膜 (M) 被直接地施加到阴极 (1) 的包括氮掺杂的碳纳米管 (1b) 的层上。

[0061] 该扩展方案是特别有利的, 因为由此可以形成一个显著减小质子输送行程的集成的阴极。因此在阴极上的转换特别有效率。

[0062] 在本发明的一个特别优选的扩展方案中, 在包括氮掺杂的碳纳米管 (1b) 的层和阴极 (1) 的芯 (1a) 之间引入另一个层 (1c) 并且离子传导膜 (M) 被直接地施加到包括氮掺杂的碳纳米管 (1b) 的层上。

[0063] 按照这个特别优选的扩展方案, 所述另一个层 (1c) 通常包括网或织物和 / 或填充材料。网或织物通常是由按照上述定义的化学稳定的材料制成。优选的是由碳, 特别优选石墨碳构成的织物。填充材料通常包括粘合剂, 如其也在按照本发明的层 (1b) 中使用的并且必要时也包括碳纳米管。填充材料优选包括一种如其也在按照本发明的层 (1b) 中使用的粘合剂和碳纳米管。特别优选地, 所述另一个层 (1c) 中的碳纳米管是氮掺杂的碳纳米管 (NCNT)。

[0064] 按照本发明的气体扩散电极 (也称为耗氧阴极) 的特征在于低的材料成本和高的选择性 (在高的电流密度下不形成氢)。此外不会出现由腐蚀介质 (氯化氢和 / 或氯) 溶解贵金属或贵金属化合物造成的可能的问题。

[0065] 按照本发明的包括氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 的电化学电池可以用于氯化氢电解。

[0066] 当在氯化氢电解中使用时, 设备通常使用具有浓度为 0.5mol/L 至 10mol/L, 优选为 3mol/L 至 6mol/L 的氯化氢水溶液运行。该运行在温度为 0-200 $^{\circ}\text{C}$, 优选 20-120 $^{\circ}\text{C}$ 和更优选 40-90 $^{\circ}\text{C}$ 下实施。但是, 氯化氢电解也可以在气相中实施, 也就是说, 氯化氢在有水或无水的气态下被供入。

[0067] 本发明的设备和在该设备中的工艺通过附图和示例在以下详细示出, 但是这些附图和示例不应该被理解为是对本发明的构思的限制。

附图说明：

[0068] 图 1 示出了一个按照本发明的电化学电池 (电解槽)。

[0069] 图 2 示出了本发明的电化学电池的一个优选扩展方案。

[0070] 图 3 示出了本发明的电化学电池的一个特别优选扩展方案。

[0071] 在图 4 中示出了在完全无贵金属层 1b 中使用不同载荷 (14.7 和 9.8gNCNT 每 m^2 阴极面积) 的氮掺杂的碳纳米管和在按照本发明的电池中 (参见图 3) 由氯化氢制备氯时, 作为电流密度 (A) 的函数的电池电压 (U)。

[0072] 图 5 示出了一个测量装置, 如在按照本发明的 HCl 电解的示例 4 中所使用的。这个测量装置包括一个按照本发明的电化学电池, 其具有一个阴极 (1), 一个阳极 (2) 和相关联的电极室 (A, B), 该电极室被一个离子传导膜 (M) 相互分开。阴极 (1) 和阳极 (2) 被导电地连接到一个电源 (S), 该电源包括一个电流源 (I) 和一个处于串联的具有指示器 (U) 的电压源。

[0073] 含有阴极 (1) 的电极室 (A) 经输入管 (3) 被供给氧 (O_2), 该氧可以用气体吸收设备 (G_0) 净化或者用水饱和。

[0074] 电极室 (A) 也同样设有排出管 (3'), 其用于在阴极 (1) 上的氧的电化学还原的产品和用于剩余的水, 该水是以包括水 (蒸汽) 和氧以及也可能有氢的气 / 液混合物的形式被输送给冷凝器 (K)。为了监控可能形成的氢, 在冷凝器 (K) 上方的用于这种氢 (H_2) 的安全排出管中安装一个氢测量装置 (C_H), 该氢测量装置 (C_H) 在试验期间被监测并且电源 (S) 的电流和 / 或电压可以作为指示出的测量值的函数进行调节。从冷凝器排出液体, 包括水 (H_2O)。

[0075] 含有阳极 (2) 的电极室 (B) 经输入管 (4) 通过加热设备 (H) 被供入盐酸, 该盐酸或者借助于一个计量泵 (P_2) 来自一个存储容器 (HCl) 和 / 或经一个循环流 (4a) 获得, 该循环流借助于循环泵 (P_1) 通过从电极室 (B) 的排出管 (4') 的部分流的分支产生。通过合适地调节一个调节阀 (V), 可以经一个旁通流 (4a') 附加地调节循环流 (4a)。在前述分支点上形成主要包括氯和可能时氯化氢的另一个部分流 (4b) 并且被输送给一个包含第一和第二气体吸收设备 (G_1, G_2) 的气体吸收单元 (G)。气态的氯 (Cl_2) 和在水中的低浓度的盐酸 (HCl') 从气体吸收单元 (G) 的第二气体吸收设备 (G_2) 中取出。

[0076] 示例:

[0077] 示例 1: 按照本发明的电化学电池

[0078] 图 1 示出了一个按照本发明的电化学电池。它包括经一个电流和电压供给源 (S) 相互导电连接的阴极 (1) 和阳极 (2)。电极室 (A 和 B) 用膜 (M)(Nafion®) 分开。含有 2% 重量百分比的 HCl 的盐酸水溶液, 其持久地用 O_2 饱和, 处于阴极室 A 中, 而含有 20% 重量百分比的 HCl 的氯化氢水溶液处于阳极室 (B) 中。

[0079] 围绕阴极 (1) 的铜芯 (1a) 有一个层 (1b), 该层由在 9.8g/ m^2 的 NCNT 总载荷下的每 4g 的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 含有 1g 的 Nafion® 的混合物组成。该层通过在异丙醇中喷洒和干燥 5% 浓度的 Nafion® 溶液制造, NCNT 被分散在该异丙醇中。最后, 在异丙醇中喷洒和干燥 Nafion® 的一种无 NCNT 的溶液。这产生 8.0g/ m^2 的 Nafion® 的载荷。氮掺杂的碳纳米管具有 4.28% 重量百分比的氮含量。氮掺杂的碳纳米管按照目前为止还未公开的德国专利申请号 DE102007062421.4 中的文字描述的示例 5 进行制造。

[0080] 阳极 (2) 由多孔石墨构成。

[0081] 示例 2: 电化学电池的扩展方案

[0082] 在图 2 中, 按照本发明的一个优选扩展方案, 膜 (M)(Nafion®) 被直接地施加到阴极的层 (1b) 上。层 (1b) 包括作为粘合剂的 Nafion® 和一定比例的氮掺杂的碳纳米管。

氮掺杂的碳纳米管具有 4.28% 重量百分比的氮含量。阴极室 (A) 向环境敞开并且因此被充满环境空气。在本示例中,按照图 2 的设备的所有其它的特性对应于上面图 1 所示的示例 1 的特性。

[0083] 示例 3:电化学电池的优选扩展方案

[0084] 图 3 示出了一个按照示例 2 构造的阴极,它被扩展了另一个层 (1c) (气体扩散层)。使用了分别具有 9.8g/m^2 和 14.7g/m^2 的不同 NCNT 载荷的两个阴极。该另一个层由石墨碳组成的一种织物 (来自 Ballard 公司) 制成,在其两侧面上借助于凹版印刷辊涂敷工艺多次地施加一种由乙炔黑 (Shawinigan 黑;来自 CPChem 公司) 和 PTFE 组成的油墨。每次施加油墨之后,涂层被干燥并且最后整个层 (1c) 在 340°C 下被煅烧。阳极 (2) 由一种形式为金属板网的、被涂敷了钌-钛混合金属氧化物的钛-钼合金 (TiPd0.2) 构成。此外,阴极室 (A) 被构造成使得气体可以被引入到阴极的后室中并且可以将该气体与可能的液态地产生的反应物一起在电池 (电槽) 底部排出。

[0085] 示例 4:在按照本发明的设备中的 HCl 电解

[0086] 图 4 示出了在按照本发明的电池中由氯化氢制备氯时作为电流密度的函数的电池电压 (参见图 3,示例 3)。

[0087] 在阳极 (2) 和膜 (M) 的表面之间的被液体充填的间隙是 2.5mm 。阳极和阴极的有效电极面积分别为 100cm^2 并且使用的膜是 **Flemion® 133** 类型的。氧 ($>99\%$) 在 3 倍的理想配比过剩下 (基于 5kA/m^2 的电流密度) 在高于环境压力 $0-10\text{mbar}$ 的压力下被引入阴极室并且在底部与在阴极上形成的作为所谓的冷凝液的水一起排出。被排出的气态的氧流的纯度借助于氢传感器 (自高于 5ppm 的氢浓度起敏感) 监控。14% 技术级的盐酸被输入阳极室 (B)。阳极室 (B) 中的电解液借助于循环泵被循环地泵送并且在电解中消耗的盐酸被引入的 30% 技术级的盐酸补充,从而阳极室中的盐酸浓度保持恒定在 $14\% (+/-1\%)$ 。电池和电解液的温度保持恒定在 60°C 。借助于液体柱将阳极室中形成的氯相对于阴极室调节到一个 200mbar 的表压力 (过压)。

[0088] 阴极的层 (1b) 和 (1c) 不含有任何贵金属。在阳极 (2) 上形成氯期间,在无贵金属的阴极上发生氧的还原。在直到电流密度为 9kA/m^2 的整个测量范围中没有在排出电池的氧流中检测到氢。在 5kA/m^2 的电流密度, 1.57V 的电池电压下运行四天的时间上实施氯的制备,没有发现所需电池电压的升高。

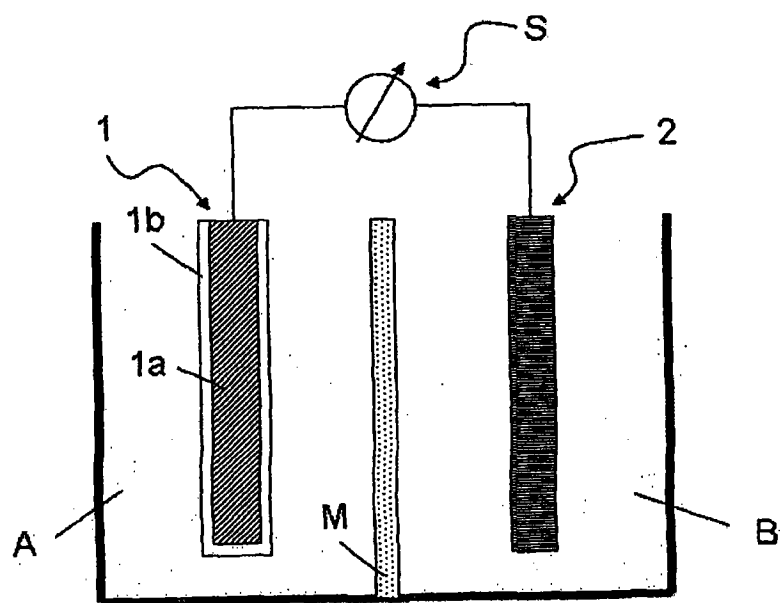


图 1

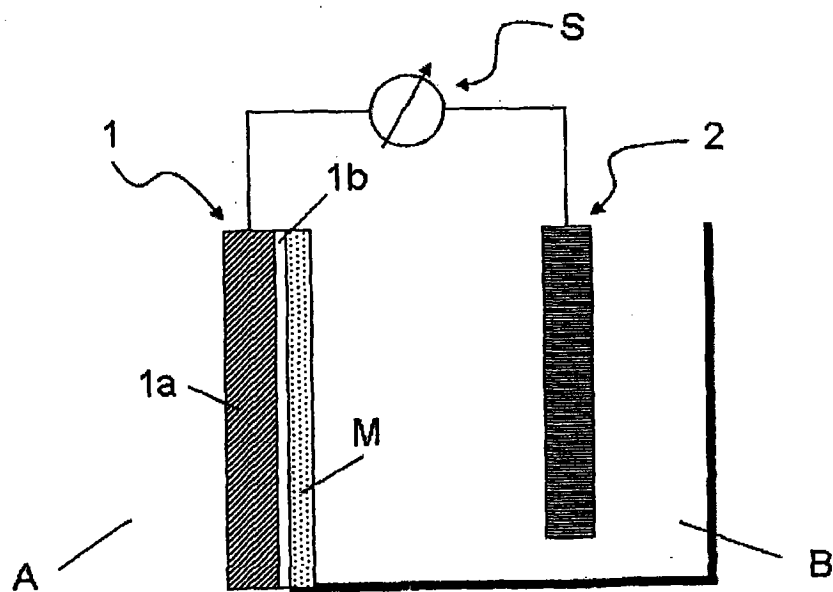


图 2

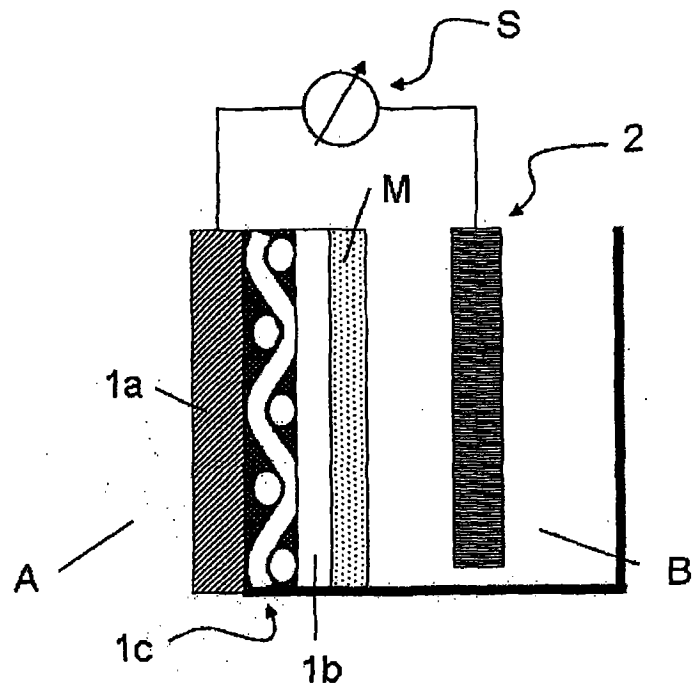


图 3

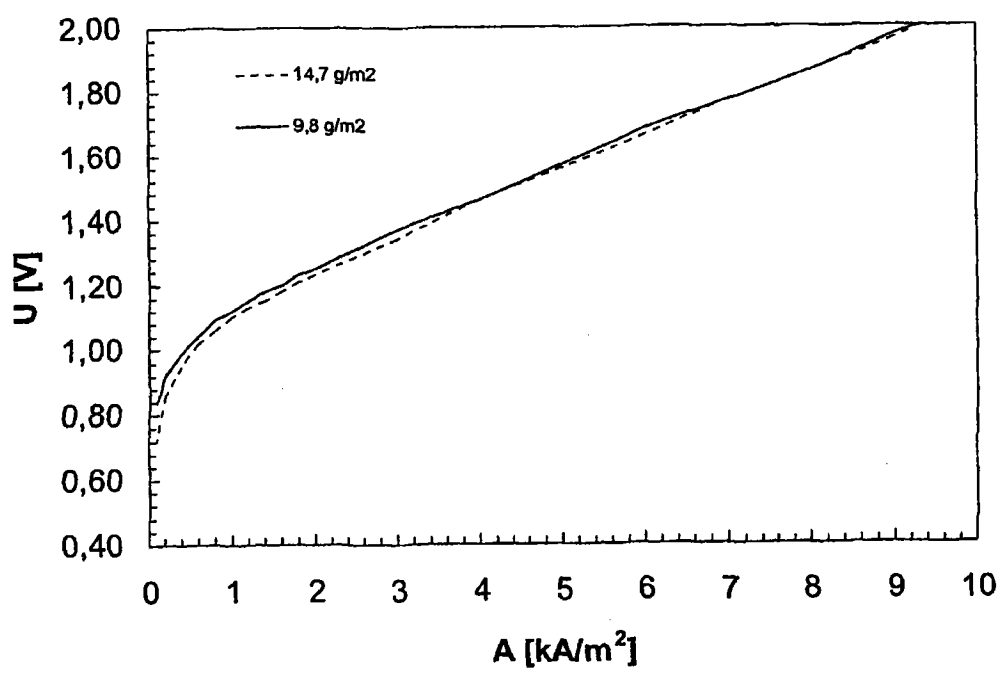


图 4

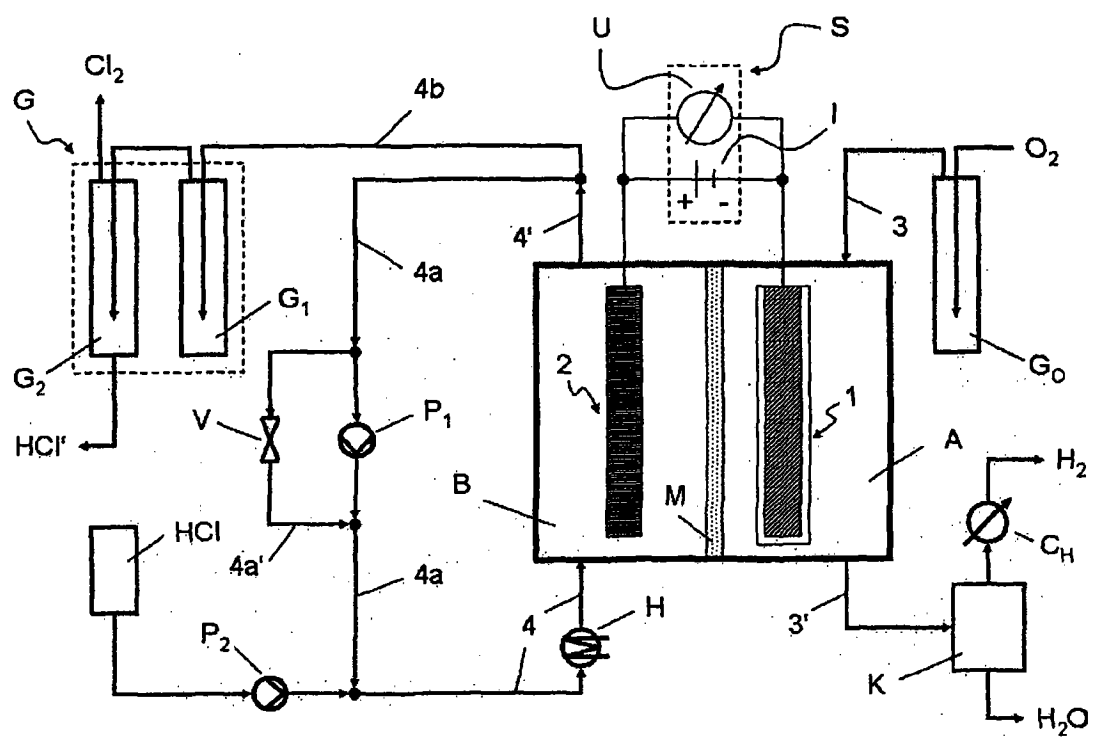


图 5