

(19)



(11)

EP 1 499 756 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
05.03.2008 Patentblatt 2008/10

(51) Int Cl.:
C25B 9/00 (2006.01) **C25B 11/00** (2006.01)
C25B 15/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **02800578.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2002/010841

(22) Anmeldetag: **27.09.2002**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/031691 (17.04.2003 Gazette 2003/16)

(54) **VERFAHREN ZUR RÜCKFÜHRUNG VON PROZESSGAS IN ELEKTROCHEMISCHEN
PROZESSEN**

METHOD FOR RECYCLING PROCESS GAS IN ELECTROCHEMICAL PROCESSES

PROCEDE DE RECYCLAGE DU GAZ UTILISE DANS DES PROCESSUS ELECTROCHIMIQUES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

(30) Priorität: **09.10.2001 DE 10149779**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.01.2005 Patentblatt 2005/04

(73) Patentinhaber: **Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **GESTERMANN, Fritz
51377 Leverkusen (DE)**
• **LEIDIG, Thorsten
47279 Duisburg (DE)**
• **SOPPE, Alfred
47661 Issum (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 711 729 WO-A-03/064728
US-A- 4 632 649 US-A- 5 843 297
US-A- 5 961 813

EP 1 499 756 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückführung von Prozessgas in elektrochemischen Prozessen mit Gasdiffusionselektroden.

[0002] Verschiedene chemische Prozesse erfordern den Einsatz von gasförmigen Edukten im stöchiometrischen Überschuss. Ein stöchiometrischer Edukt-Gas-Überschuss ist beispielsweise bei der Verwendung von elektrochemischen Zellen auf Basis von Gasdiffusionselektroden erforderlich.

[0003] Durch den Einsatz von Gasdiffusionselektroden werden alternative Reaktionswege bei unterschiedlichen elektrochemischen Prozessen ermöglicht und die Bildung von unerwünschten oder unwirtschaftlichen Nebenprodukten vermieden.

[0004] Ein Beispiel für eine Gasdiffusionselektrode ist die Sauerstoff-Verzehr-Kathode. Bei dieser Elektrode handelt es sich um eine zwischen Elektrolyt und Gasraum angeordnete offenporige Membran, die eine elektrisch leitende Schicht mit Katalysator aufweist. Durch diese Anordnung wird erreicht, dass die Sauerstoffreduktion an der Dreiphasengrenze zwischen Elektrolyt, Katalysator und Sauerstoff möglichst nahe zum Elektrolyt hin erfolgt. Wie beispielsweise in der US-A-4 657 651 beschrieben, finden Sauerstoff Verzehr-Kathoden zum Beispiel Anwendung in der Alkalihalogenid-Elektrolyse.

[0005] Bei der Sauerstoff-Verzehr-Kathode wird unter anderem Sauerstoff als Eduktgas zugegeben. In bekannten Verfahren wird das anfallende, noch sauerstoffhaltige Restgas aus dem Prozess ausgeschleust und ohne weitere Verwendung dem Abgas zugeführt. Nachteilig an der bisherigen Verfahrensweise ist einerseits der hohe Sauerstoffverbrauch und andererseits die vor Abgabe des Restgases an die Umwelt erforderliche aufwendige Reinigung, z.B. mittels Waschkolonnen. Für die Realisierung im technischen Maßstab treten somit neben erheblichen Rohstoffkosten auch Anforderungen an spezielle Verfahren und Vorrichtungen zur Reinigung der Abgase auf. Alternativ kann das Restgas auch für einen erneuten Einsatz aufgearbeitet werden, hierfür sind allerdings ebenfalls Waschkolonnen oder Filter sowie Verdichter für die Rückführung in den Prozess erforderlich. Die Rückführung in den Prozess mittels Verdichter erfordert dabei durch den Chlorwasserstoff (HCl)- und möglichen Chlor-Gehalt des Restgases hochwertige Werkstoffe für den Verdichter, bzw. alternativ eine ständige Natronlaugewäsche der rezyklierten Gasmenge mit großem Natronlaugeverbrauch.

[0006] Es ist ferner bekannt, Prozessgas-Überschüsse in diversen Prozessen aktiv mittels Kompressoren oder Gebläsen in den Elektrolyse-Prozess zurückzuführen. Nachteilig an dieser Verfahrensführung ist der hohe Kostenaufwand für Investition, Betrieb (z.B. elektrische Energie) und Instandhaltung. Weiterhin sind aktive Verdichter durch hohen prozessleittechnischen Aufwand auf ihre Funktion hin zu überwachen.

[0007] Schließlich ist es bekannt, Gasstrahlpumpen

zur Vakuumerzeugung, Gasmischung und Wärmerückgewinnung (Thermokompressor/Brückenverdichter) einzusetzen. Gasstrahlpumpen sind Treibmittelpumpen, die einen Unterdruck erzeugen und vor allem zum Einsatz als Vakuumpumpe geeignet sind. Bis auf die Wahl eines gasförmigen Treibmittels stimmen Gasstrahlpumpen mit den Flüssigkeitsstrahlpumpen überein. Als Treibmittel kann beispielsweise Wasserdampf eingesetzt werden.

[0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Wiederaufbereitungsverfahren für Restgase bei Elektrolyse-Prozessen mit Gasdiffusionselektroden bereitzustellen, das die vorhergenannten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere soll der Verbrauch an Eduktgasen verringert und eine kleinere Dimensionierung von erforderlichen Wäschern und damit auch eine Verringerung des Waschmedienverbrauchs erreicht werden. Des Weiteren sollte der Einsatz von kostenintensiven Verdichtern (Investitions-, Betriebs- und Instandhaltungskosten) entfallen. Gleichzeitig soll eine Beschädigung der Membran und der empfindlichen Gasdiffusionselektrode vermieden werden.

[0009] Es wurde ein Verfahren zur Rückführung von Prozessgas in elektrochemischen Prozessen, insbesondere in Elektrolyseprozessen, mit mindestens einer Gasdiffusionselektrode gefunden, das mindestens folgende Schritte umfasst:

- Zufuhr von Eduktgas in den elektrochemischen Prozess unter einem Druck, der größer ist als der Prozessdruck, über eine Gasstrahlpumpe,
- Entspannung des Eduktgases auf Prozessdruck in der Gasstrahlpumpe unter Erzeugung eines Saugdruckes, der niedriger ist, als der Prozessdruck,
- Ansaugen von eduktgasartigem Prozessgas (Restgas) über den in der Gasstrahlpumpe erzeugten Saugdruck und Rückführung von Restgas in den elektrochemischen Prozess.

[0010] Überraschend wurde festgestellt, dass der Einsatz einer Gasstrahlpumpe eine direkte Rückführung des eduktgasreichen Restgases in den Prozess ermöglicht, ohne dass eine Trocknung oder Reinigung notwendig ist. Hierdurch kann selbst das in bisher bekannten Prozessen erforderliche Anfeuchten des Eduktgases entfallen. Durch den einfachen Aufbau der Gasstrahlpumpe lassen sich hochwertige Werkstoffe kostengünstig einsetzen. Als Treibmittel lässt sich das im Prozess benötigte Eduktgas einsetzen. Der Eduktgasverbrauch lässt sich erheblich senken, da der für den Prozess notwendige Überschuss durch das rezyklierte Restgas erreicht wird. Dies führt auch zu einer kleineren Dimensionierung von erforderlichen Wäschern und damit auch zu einer Verringerung des Waschmedienverbrauchs für die Abgase. Durch eine Mengenregelung des rezyklierten Gasstroms und das freie Abströmen des ausgeschleusten Restgases können ferner Überdruck bzw. Druckschwankungen in den Elektrodenräumen der Elektrolyse vermieden werden.

den werden, die zu Membran- und Elektrodenschäden führen können.

[0011] Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung liegt darin, den Restgas-Überschuss in Elektrolyse-Prozessen mit Gasdiffusionselektroden, der bisher als Abgas abgegeben wurde, direkt in den Prozess zurückzuführen. Dies führt zu einer Verringerung des Verbrauchs an Eduktgas, ohne dass die Funktion der empfindlichen Gasdiffusionselektrode beeinträchtigt wird. Vorzugsweise wird nicht der gesamte Restgasstrom, sondern lediglich ein Teilstrom des Restgases zur Abluft abgegeben, um Anreicherungen von Verunreinigungen und um Überdruck oder Druckschwankungen im Elektrodenraum, insbesondere im Kathodenraum, der Elektrolyse, welche zu Membran- und Elektrodenschäden führen können, zu vermeiden. Der Einsatz einer Gasstrahlpumpe ermöglicht die direkte Rückführung des eduktgasreichen Restgases in den Prozess, ohne dass eine Trocknung oder Reinigung notwendig ist.

[0012] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung umfasst somit die Rückführung von Restgas in den Prozess über eine Gasstrahlpumpe unter Nutzung der Druckdifferenz von Eduktgas und Prozessgas als treibende Kraft, die Regelung der rezyklierten Gasmenge und das Abströmen eines Restgas-Teilstromes zur Ausschleusung von Verunreinigungen und zur Vermeidung von Überdruck.

[0013] Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Restgas über die Gasstrahlpumpe gemeinsam mit dem Eduktgas in den Prozess rückgeführt.

[0014] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden besonders deutlich, wenn man sich den folgenden Sachverhalt vor Augen hält:

[0015] Das bei der HCl- oder NaCl-Membranelektrolyse anfallende Restgas enthält hauptsächlich Sauerstoff sowie weiterhin Wasserdampf, HCl und bei eventuellen Membranschäden auch Chlor. Bei der NaCl-Elektrolyse mit einer Sauerstoff-Verzehr-Kathode kann das Restgas Spuren von Natronlauge (NaOH) enthalten. Die Abgabe des Restgases als Abluft würde einen groß dimensionierten Abluftwäscher sowie einen hohen Verbrauch an Natronlauge zur Wäsche erfordern. Dabei würde der mit einem 50 %igen Überschuss eingesetzte Sauerstoff als Abluft abgegeben werden. Die Rückführung in den Prozess mittels Verdichter würde durch den HCl- und möglichen Chlor-Gehalt des Restgases teure Werkstoffe für den Verdichter oder eine ständige Wäsche der rezyklierten Gasmenge unter hohem Natronlauge-Verbrauch erfordern.

[0016] Der erfindungsgemäße Einsatz einer Gasstrahlpumpe ermöglicht nun die direkte Rückführung von eduktgashaltigem Restgas in den Prozess, ohne dass eine Trocknung oder Reinigung notwendig ist. Hierdurch kann das bisher notwendige Anfeuchten des Eduktgases entfallen. Der Sauerstoffverbrauch lässt sich um etwa 33 % senken, da der für den Prozess notwendige Überschuss durch das rezyklierte Restgas erreicht wird, das

mit einem Volumenstrom, der vorzugsweise größer als 90 % des Restgasstromes ist und gegebenenfalls über ein Regelorgan eingestellt werden kann, dem Prozess erneut zur Verfügung steht. Der nicht rezyklierte Anteil des Restgasstroms wird dem Abgas mit einem Volumenstrom, der vorzugsweise kleiner als etwa 10 %, besonders bevorzugt kleiner als etwa 1 % des Gehalts an reinem Sauerstoff des Eduktgases ist, zugeführt. Die Mengenregelung im rezyklierten Gasstrom und das Abströmen des abgeführten Restgases vermeiden Überdruck bzw. Druckschwankungen im Kathodenraum der Elektrolyse, die zu Membran- und Elektrodenschäden führen können. Durch den Abstrom des nicht rezyklierten Anteils des Restgasstromes wird weiterhin die Anreicherung von Verunreinigungen, insbesondere von Inertgasen, im Prozess vermieden.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in beliebigen elektrochemischen Prozessen eingesetzt werden, die den Einsatz von gasförmigen Edukten im stöchiometrischen Überschuss erfordern.

[0018] Im erfindungsgemäßen Verfahren können ferner beliebige Gasdiffusionselektroden eingesetzt werden, z.B. eine Sauerstoff-Verzehr-Kathode.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in elektrochemischen Prozessen, insbesondere in Elektrolyseprozessen, eingesetzt, die unter Einsatz einer Sauerstoff-Verzehr-Kathode ablaufen. Das Verfahren wird ferner vorzugsweise in Elektrolyse-Prozessen eingesetzt, bei denen im Wesentlichen Sauerstoff als Eduktgas zugegeben wird.

[0020] Beispiele für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ausführbare Elektrolyseprozesse sind insbesondere die NaCl- und HCl-Elektrolyse, aber auch z.B. Verfahren zur Ammonsulfat- bzw. Ammonnitrat-Rezyklisierung unter Einsatz von Sauerstoff Verzehr-Kathoden.

[0021] Besonders bevorzugte Elektrolyseprozesse sind die NaCl-Elektrolyse und die HCl-Elektrolyse mit Sauerstoff-Verzehr-Kathoden, bei denen Sauerstoff mit etwa 50 %igem stöchiometrischem Überschuss, bezogen auf reinen Sauerstoff, zugegeben wird.

[0022] Der Prozessdruck, bei dem der elektrochemische Prozess betrieben wird, hängt ab von der Art des elektrochemischen Prozesses und der gewählten Gasdiffusionselektrode und liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 10 bar, bevorzugt 10 bis 250 mbar, insbesondere 10 bis 200 mbar, über atmosphärischem Druck, besonders bevorzugt bei atmosphärischem Druck.

[0023] Der an die Gasstrahlpumpe angelegte Eduktgasdruck ist im Allgemeinen 0,1 bis 40 bar größer als der Prozessdruck. Vorzugsweise liegt der Eduktgasdruck 0,5 bis 25 bar, insbesondere 0,5 bis 10 bar, über dem Prozessdruck.

[0024] In einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der an die Gasstrahlpumpe angelegte Prozessdruck 1 bis 500 mbar, bevorzugt 50 bis 200 mbar, kleiner als der atmosphärische Druck.

[0025] In dem Fall, dass der Prozessdruck kleiner als

der atmosphärische Druck ist, wird das Abgas mit Hilfe eines Verdichters oder eines Gebläses zur Ausschleusung bei atmosphärischem Druck hochgepumpt.

[0026] Vorzugsweise wird das Eduktgas mit einem Mengenstrom der Gasstrahlpumpe zugeführt, der einem 1,01 bis 10-fachen, insbesondere einem 1,5 bis 2-fachen Überschuss, bezogen auf reines Eduktgas, gegenüber dem stöchiometrischen Verbrauch des elektrochemischen Prozesses entspricht. Enthält das eingesetzte Eduktgas Verunreinigungen wie z.B. Inertgase, so muss der Prozess mit entsprechend höherer Überstöchiometrie gefahren werden.

[0027] In der Gasstrahlpumpe wird das Eduktgas auf den Prozessdruck entspannt und in den Reaktionsraum, in dem der elektrochemische Prozess stattfindet (z.B. in den Kathodenraum des Elektrolyse-Apparates), eingeleitet. Der Prozessdruck entspricht vorzugsweise dem Betriebsdruck der Gasdiffusionselektrode zzgl. einem eventuellem Druckverlust in den Leitungen. Vorzugsweise entspricht der Prozessdruck etwa atmosphärischem Druck. Der überstöchiometrische Anteil des Eduktgases wird als Restgas aus dem Prozess herausgeführt.

[0028] Durch den beim Entspannen des Eduktgases erzeugten Saugdruck wird zumindest ein Teil des Restgases über die Saugseite der Gasstrahlpumpe angesaugt und in den Prozess zurückgeführt. Die Saugleistung der Gasstrahlpumpe ist über das Gefälle zwischen Eduktgasdruck und Prozessdruck regelbar.

[0029] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der in den Elektrolyseprozess zurückgeführte Restgasstrom über ein im Restgas-, Abgas- und/oder Recyclinggasstrom vorgesehenes Regelorgan eingestellt. Mit Hilfe des Regelorgans lässt sich die Menge des in den Prozess zurückzuführenden Restgases auf 0,01 % bis 100 %, bezogen auf das Restgas, einstellen. Vorzugsweise wird die Menge des in den Prozess zurückzuführenden Restgases auf Werte von 80 bis 99,5 % eingestellt.

[0030] Der nicht in den Prozessgasstrom zurückgeführte Anteil des Restgasstromes wird dem Abgas zugeführt. Hierdurch wird die Anreicherung von Verunreinigungen im Prozess begrenzt. Weiterhin wird durch das Abströmen dieses Gasstromes die Entstehung eines unerwünscht großen Überdrucks im Prozess vermieden. Dies gilt insbesondere für den Fall einer Abschaltung der Elektrolyse, da in diesem Fall im Prozess kein Sauerstoff mehr verbraucht wird. Zur Regelung des dem Abgas zugeführten Restgases kann ein Regelorgan im Abgasstrom vorgesehen sein.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter im wesentlichen atmosphärischem Prozessdruck bei freiem Abströmen des Abgases durchgeführt.

[0032] Wird das erfindungsgemäße Verfahren bei der NaCl-Elektrolyse unter Einsatz einer Sauerstoff-Verzehr-Kathode eingesetzt, so hat die Sauerstoff-Verzehr-Kathode vorzugsweise den in der EP-A-1 061 158 beschriebenen Aufbau. Insbesondere weist die Sauerstoff

Verzehr-Kathode vorzugsweise als metallischen Träger zur Verteilung der Elektronen ein Gewebe aus Silberdraht oder versilberten Nickeldraht oder einer anderen laugefesten Legierung, z.B. Inconel, auf. Zur Vermeidung von schlecht leitenden Oxid- oder Hydroxidschichten sollte die jeweilige Legierung ebenfalls versilbert oder anders veredelt sein. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung eines tiefstrukturierten Trägers wie z.B. Filz aus feinen Fasern des oben genannten Gewebematerials. Die Katalysatormatrix besteht vorzugsweise aus einem Gemisch aus Teflon (zur Einstellung der Hydrophobie und der Porosität für die Gasdiffusion), einem elektrisch leitfähigen Träger, z.B. Vulkanruß oder Acetylenruß, und dem darin fein verteilten Katalysatormaterial selbst, das in Form von katalytisch aktiven Silberpartikeln untergemischt ist. Die Katalysatormatrix ist vorzugsweise mit dem Träger versintert oder verpresst. Alternativ kann auch auf die Kohlenstoffanteile (Ruß) verzichtet werden, wenn die Katalysatordichte und/oder der leitfähig gemachte hydrophobe Träger so eingestellt sind, dass die überwiegende Menge der Katalysatorpartikel auch elektrisch kontaktiert werden.

[0033] Wie in der EP-A-1 061 158 beschrieben, kann insbesondere bei der NaCl-Elektrolyse auf das Vorhandensein von Kohlenstoffruß in der Sauerstoff-Verzehr-Elektrode verzichtet werden, so dass die Elektrodenmatrix nur aus Teflon und Silber besteht. Dabei übernimmt das Silber neben der Katalysatorfunktion auch die der Elektronenleitung. Entsprechend ist eine so hohe Silberbeladung notwendig, dass die Teilchen sich berühren und leitfähige Brücken untereinander bilden. Als Träger kann sowohl das Drahtgewebe, ein feines Streckmetall, wie aus der Batterietechnik bekannt, als auch ein Filz aus Silber, versilbertem Nickel oder versilbertem laugefestem Material, z.B. Inconel-Stahl, dienen.

[0034] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren bei der HCl-Membranelektrolyse mit einer Sauerstoff-Verzehr-Kathode eingesetzt.

[0035] Die Durchführung der HCl-Membranelektrolyse mittels Sauerstoff Verzehr-Kathoden ist dem Fachmann allgemein bekannt und beispielsweise in den EP-A-0 785 294, US-A-5 958 197 und US-A-6 149 782 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist mit den in diesen Druckschriften beschriebenen Sauerstoff Verzehr-Kathoden durchführbar.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Durchführung in Verbindung mit dimensionsstabilen Gasdiffusionselektroden, insbesondere mit der im folgenden beschriebenen dimensionsstabilen Gasdiffusionselektrode:

[0037] Eine im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einsetzbare dimensionsstabile Gasdiffusionselektrode besteht aus wenigstens einem elektrisch leitenden Katalysatorträgermaterial zur Aufnahme einer Katalysatormaterial enthaltenden Beschichtungsmasse, insbesondere Gemischen aus fein verteiltem Silber- oder fein-

verteiltem Silberoxid- oder Mischungen aus Silber- und Silberoxid- und Teflon-Pulver oder aus Gemischen aus fein verteiltem Silber- oder Silberoxid oder Mischungen aus Silber- und Silberoxid-, Kohlenstoff- und Teflon-Pulver, und einem elektrischen Anschluss, wobei das Katalysatorträgermaterial ein Gewebe, Vlies, Sintermetall, Schaum oder Filz aus elektrisch leitendem Material, eine Streckmetallplatte oder eine mit einer Vielzahl von Öffnungen versehene Metallplatte ist, auf das die Katalysatormaterial enthaltende Beschichtungsmasse aufgebracht ist, und das eine ausreichende Biegefestigkeit aufweist, so dass auf eine zusätzliche Versteifung durch Verwendung einer zusätzlichen Grundplatte verzichtet werden kann, oder das mit einer gasdurchlässigen steifen metallischen Grundplatte oder einem steifen Gewebe oder Streckmetall insbesondere aus Nickel oder seinen Legierungen oder laugebeständigen Metall-Legierungen, mechanisch und elektrisch leitend fest verbunden ist.

[0038] Die als Katalysatorträgermaterial dienende offene Struktur besteht insbesondere aus einem feinen Drahtgewebe oder einem entsprechenden feinen Streckmetall, Filtersieb, Filz, Schaum oder Sintermaterial, in das sich die Katalysatormaterial enthaltende Beschichtungsmasse beim Einwalzen verklammert. Diese offene Struktur ist in einer Ausführungsform vor dem Einpressen oder Einwalzen der Katalysatormaterial enthaltenden Beschichtungsmasse bereits mit der durchaus offenen, aber kompakteren und steifen Unterstruktur metallisch, z.B. durch Versintern, verbunden.

[0039] Die Funktion dieser Unterstruktur ist die eines Widerlagers beim Einpressen der Katalysatormaterial enthaltenden Beschichtungsmasse, die sich hierbei durchaus auch in strukturbedingte Zwischenräume zwischen den beiden Schichten ausbreiten und damit noch besser verklammern kann.

[0040] Das Metall für die Grundplatte ist vorzugsweise aus der Reihe Nickel oder einer laugenfesten Nickel-Legierung oder Nickel, welches mit Silber beschichtet ist, oder aus einer laugenfesten Metall-Legierung, ausgewählt.

[0041] Alternativ kann in besonderen Fällen als Grundplatte ein steifer Schaum oder eine steife Sinterstruktur oder ein Loch- oder ein Schlitzblech aus einem Material der Reihe Nickel, laugefeste Nickel-Legierung oder laugefeste Metall-Legierung oder Nickel, welches mit Silber beschichtet ist, eingesetzt werden. Die in einem vorherigen Arbeitsschritt zu einem Fell ausgewalzte, Katalysatormaterial enthaltende Beschichtungsmasse, wird in diesem Fall direkt in die Grundstruktur, welche gleichzeitig die Funktion eines Katalysatorträgermaterials besitzt, eingewalzt. Ein zusätzliches Katalysatorträgermaterial wird somit nicht eingesetzt.

[0042] Das Katalysatorträgermaterial besteht bevorzugt aus Kohlenstoff, Metall, insbesondere aus Nickel oder Nickel-Legierungen oder einer laugefesten Metall-Legierung.

[0043] Die Grundplatte weist zur verbesserten Durch-

leitung von Reaktionsgas bevorzugt eine Vielzahl von Öffnungen, insbesondere Schlitze oder Bohrungen auf.

[0044] Die Öffnungen sind bevorzugt maximal 2 mm, insbesondere maximal 1,5 mm breit. Die Schlitze können eine Länge von bis zu 30 mm aufweisen.

[0045] Bei Verwendung eines Schaumes oder einer porösen Sinterstruktur weisen die Poren einen mittleren Durchmesser von bevorzugt maximal 2 mm auf. Die Struktur zeichnet sich durch eine hohe Steifigkeit und Biegefestigkeit aus.

[0046] Vorzugsweise wird als Katalysatorträgermaterial der Gasdiffusionselektrode ein Schaum oder Sintermetallkörper verwendet, wobei ein zur Verbindung der Elektrode mit einem elektrochemischen Reaktionsapparat vorgesehene Rand zur Erzielung der benötigten Gas-/Flüssigkeitsdichtheit zusammengepresst wird.

[0047] Eine bevorzugte Variante der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Gasdiffusionselektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass die Grundplatte einen öffnungsfreien umlaufenden Rand von mindestens 5 mm aufweist, der zur Befestigung der Elektrode, insbesondere durch Schweißen oder Löten, oder mit Schrauben oder Nieten oder Klemmen oder durch Verwendung elektrisch leitfähigen Klebers an den Rand der mit der Elektrode zu verbindenden Gastasche dient.

[0048] Eine weitere bevorzugte Form der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Gasdiffusionselektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass das Katalysatorträgermaterial und die Katalysatormaterial enthaltende Beschichtungsmasse durch Trockenkalandrieren miteinander verbunden sind.

[0049] Eine bevorzugte Variante der im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Gasdiffusionselektrode ist so gestaltet, dass das Katalysatorträgermaterial und die Katalysatormaterial enthaltende Beschichtungsmasse durch Begießen oder Nasswalzen der Wasser und eventuell organisches Lösungsmittel (z.B. Alkohol) enthaltenden Beschichtungsmasse auf das Katalysatorträgermaterial aufgebracht wird und durch anschließendes Trocknen, Sintern und eventuelles Verdichten verbunden ist.

[0050] Zur verbesserten gleichmäßigen Begasung der Gasdiffusionselektrode ist in einer besonderen Bauform zwischen der Grundplatte und dem Katalysatorträgermaterial ein zusätzliches elektrisch leitendes Gasverteilergewebe, insbesondere aus Kohlenstoff oder Metall, insbesondere Nickel, oder einer laugenfesten Nickellegierung oder aus Nickel, das mit Silber beschichtet ist, oder einer laugenfesten Metall-Legierung vorgesehen.

[0051] In einer besonderen Ausführungsform dieser im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Gasdiffusionselektrode weist die Grundplatte eine flächige Ausnehmung zur Aufnahme des Gasverteilergewebes auf.

[0052] Als besonders geeignet zur Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren hat sich eine Ausgestaltung der Gasdiffusionselektrode erwiesen, bei der die Schicht aus Katalysatorträgermaterial und Katalysatormaterial enthaltender Beschichtungsmasse im Randbe-

reich der Elektrode umlaufend gasdicht mit dem Rand der Grundplatte verbunden ist.

[0053] Die gasdichte Verbindung kann beispielsweise durch Abdichtung oder, gegebenenfalls Ultraschall-unterstütztes, Niederwalzen erfolgen.

[0054] Bei Verwendung eines Schaumes oder einer porösen Sinterstruktur als Katalysatorträgermaterial oder Grundplatte wird nach Beschichtung der Struktur mit Katalysatormaterial enthaltender Beschichtungsmasse eine umlaufende Randzone stark verpresst, um einen gasdichten Randbereich zu erhalten.

[0055] Die Gasdiffusionselektrode weist bevorzugt einen Rand ohne Öffnungen bzw. einen durch Verpressen einer porösen Grundstruktur abgedichteten Rand auf und ist an diesem öffnungsfreien Rand gasdicht und elektrisch leitend mit einem elektrochemischen Reaktionsapparat beispielsweise mittels Schweißen, Löten, Schrauben, Nieten, Klemmen oder Verwendung von laugefestem, elektrisch leitfähigen Kleber verbunden.

[0056] Erfolgt die Verbindung der Gasdiffusionselektrode mit dem elektrochemischen Reaktionsapparat mittels Schweißen oder Löten, so ist der öffnungsfreie Rand vorzugsweise silberfrei.

[0057] Erfolgt die Verbindung der Gasdiffusionselektrode mit dem elektrochemischen Reaktionsapparat hingegen mittels Schrauben, Nieten, Klemmen oder Verwendung von elektrisch leitfähigen Kleber, ist der öffnungsfreie Rand vorzugsweise silberhaltig.

[0058] Es ist vorteilhaft bei Integration der Gasdiffusionselektrode in den elektrochemischen Reaktionsapparat durch Schrauben, Nieten, Klemmen die Randzone der Grundplatte gegen die Einbaufäche des elektrochemischen Apparates mittels einer elastischen Einlage abzudichten.

[0059] Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die beigefügte Figur 1 näher beschrieben. Dabei zeigt Figur 1 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel:

[0060] Es wurde eine HCl-Membranelektrolyse mit 76 Zellelementen à 2,5 m² mit dem in Figur 1 skizzierten Aufbau unter Einsatz einer Sauerstoff-Verzehr-Kathode und einer Gasstrahlpumpe 1 der Firma Körting, Hannover bei einer spezifischen Stromdichte von 4 kA/m² durchgeführt. Hierbei wurde dem Kathodenraum des Elektrolyseurs 255 m³_N/h reiner Sauerstoff, d.h. ca. 50 % Überschuss, zugeführt. Das abströmende Restgas enthielt hauptsächlich Sauerstoff sowie weiterhin Wasserdampf und Spuren von HCl.

[0061] Der Sauerstoff wurde dem Elektrolyseprozess unter einem Druck von 4,8 bar (Eduktgasdruck) über eine Gasstrahlpumpe 1 zugeführt und in dieser auf etwa atmosphärischen Druck (Prozessdruck) entspannt. Die entstehende Druckdifferenz dient dabei als treibende Kraft für das Ansaugen und Zumischen des überschüs-

sigen, nicht verbrauchten Sauerstoff enthaltenden Restgases. Der unverbrauchte Sauerstoff steht der Sauerstoff-Verzehr-Kathode bei der Membranelektrolyse als Prozessgas zu Verfügung. Das eduktgashaltige Restgas wurde über ein Regelventil 2 durch die Gasstrahlpumpe 1 erneut dem Prozess zugeführt. Ein Teilstrom des Restgases wurde über ein Stellventil 3 dem Abgasstrom zugeführt, wobei der Abgasstrom unabsperrbar gestaltet ist, um die Entstehung eines Überdrucks zu vermeiden und um Verunreinigungen auszuschleusen.

[0062] Durch den Einsatz der Gasstrahlpumpe im erfindungsgemäßen Verfahren wurde das sauerstoffreiche Restgas in den Prozess zurückgeführt, ohne dass eine Trocknung oder Reinigung erforderlich war. Hierdurch konnte sogar das bislang insbesondere bei NaCl-Elektrolysen erforderliche Anfeuchten des Eduktgases entfallen. Der Sauerstoff-Verbrauch ließ sich von 255 m³_N/h auf ca. 170 m³_N/h senken, da der für den Prozess notwendige Überschuss durch das zurückgeführte Restgas erreicht wird. Dies bedeutet eine Einsparung von etwa 75 m³_N/h gegenüber einem nicht-rezyklierten Prozess. Durch das freie Abströmen des ausgeschleusten Restgases wurde die Bildung von Überdruck und/oder Druckschwankungen im Kathodenraum der Elektrolyse, die zu Membran- und Elektrodenschäden führen können, vermieden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückführung von Prozessgas in einen elektrochemischen Prozess mit mindestens einer Gasdiffusionselektrode, **gekennzeichnet durch** mindestens folgende Schritte:

- Zufuhr von Eduktgas in den elektrochemischen Prozess über eine Gasstrahlpumpe (1) unter einem Druck, der größer ist als der Prozessdruck,
- Entspannung des Eduktgases auf Prozessdruck in einer Gasstrahlpumpe (1) unter Erzeugung eines Saugdruckes, der niedriger ist als der Prozessdruck, und
- Ansaugen von eduktgashaltigem Prozessgas (Restgas) über den in einer Gasstrahlpumpe erzeugten Saugdruck und Rückführung des Restgases in den elektrochemischen Prozess.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rückführung des Restgases in den elektrochemischen Prozess über mindestens ein Regelorgan (2) erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil des Restgases als Abgasstrom aus dem Prozess abgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Pro-

zessdruck über ein weiteres Regelorgan (3) im Abgasstrom geregelt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Restgas über die Gasstrahlpumpe gemeinsam mit Eduktgas dem Prozess zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eduktgas- und Restgaszufuhr über die Gasstrahlpumpe derart erfolgt, dass das Prozessgas im 1,01 bis 10 fachen stöchiometrischen Überschuss, bezogen auf den Eduktgasverbrauch des elektrochemischen Prozesses, angeboten wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Prozessdruck 0,001 bis 10 bar über atmosphärischem Druck liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Prozess unter atmosphärischem Druck durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Prozessdruck 1 bis 500 mbar unter dem atmosphärischen Druck liegt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Eduktgasdruck 0,1 bis 40 bar über dem Prozessdruck liegt.

Claims

1. Method for recycling process gas to an electrochemical process employing at least one gas diffusion electrode, **characterised by** at least the following steps:
 - feeding educt gas to the electrochemical process via a gas jet pump (1) under a pressure that is larger than the process pressure,
 - flashing the educt gas to the process pressure in a gas jet pump (1), with the generation of a suction pressure that is lower than the process pressure, and
 - aspirating process gas containing educt gas (residual gas) via the suction pressure generated in a gas jet pump and recycling the residual gas to the electrochemical process.
2. Method according to claim 1, **characterised in that** the recycling of the residual gas to the electrochemical process takes place via at least one regulating device (2).

3. Method according to claim 1 or 2, **characterised in that** part of the residual gas is removed as waste gas stream from the process.

4. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the process pressure is regulated via a further regulating device (3) in the waste gas stream.

5. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the residual gas is fed via the gas jet pump jointly with educt gas to the process.

6. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the educt gas and residual gas feed is effected via the gas jet pump in such a way that the process gas is available in a 1.01 to 10 times stoichiometric excess, referred to the educt gas consumption of the electrochemical process.

7. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the process pressure is 0.001 to 10 bar above atmospheric pressure.

8. Method according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the process is carried out under atmospheric pressure.

9. Method according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the process pressure is 1 to 500 mbar below atmospheric pressure.

10. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the educt gas pressure is 0.1 to 40 bar above the process pressure.

Revendications

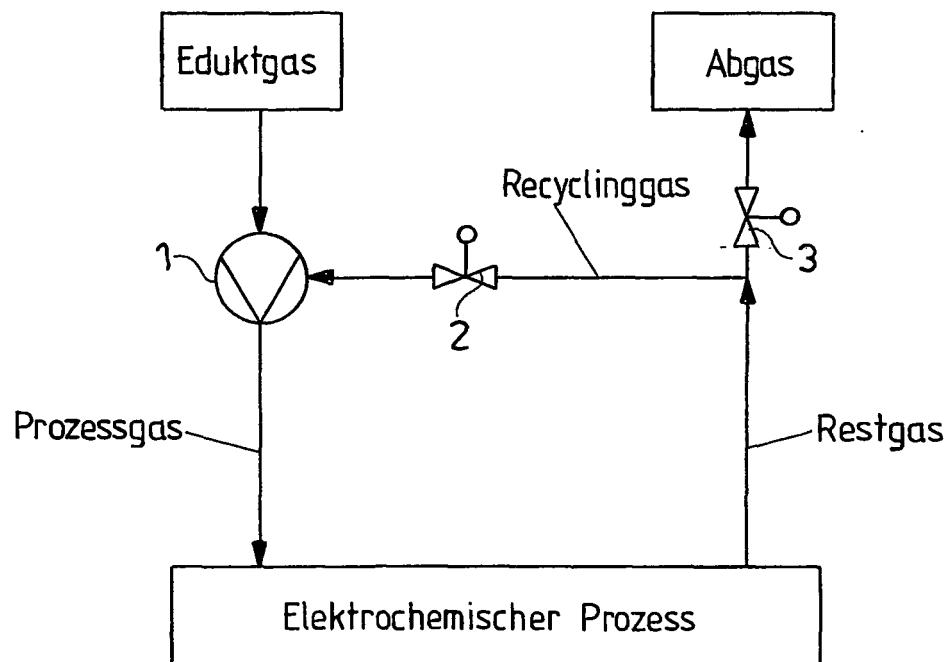
1. Procédé de recyclage de gaz de processus dans un processus électrochimique avec au moins une électrode à diffusion de gaz, **caractérisé par** au moins les étapes suivantes:
 - apport de gaz éduité dans le processus électrochimique via une pompe à jet de gaz (1) sous une pression qui est supérieure à la pression de processus,
 - détente du gaz éduité à la pression de processus dans une pompe à jet de gaz (1) avec génération d'une pression d'aspiration qui est inférieure à la pression de processus, et
 - aspiration de gaz de processus contenant du gaz éduité (gaz restant) via la pression d'aspiration générée dans une pompe à jet de gaz et recyclage du gaz restant dans le processus électrochimique.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** le recyclage du gaz restant dans le processus électrochimique se fait via au moins un organe de réglage (2).
5
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'**une partie du gaz restant est évacuée du processus sous la forme d'un flux de gaz d'échappement.
10
4. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pression de processus est réglée via un organe de réglage (3) supplémentaire dans le flux de gaz d'échappement.
15
5. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le gaz restant est amené dans le processus en même temps que le gaz éduit via la pompe à jet de gaz.
20
6. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'amenée de gaz éduit et de gaz restant via la pompe à jet de gaz se fait de telle manière que le gaz de processus est proposé avec un excédent stoechiométrique de 1,01 à 10 fois, rapporté à la consommation de gaz éduit du processus électrochimique.
25
7. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pression de processus se situe à 0,001 à 10 bars au-dessus de la pression atmosphérique.
30
8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le processus se déroule sous pression atmosphérique.
35
9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la pression de processus se situe à 1 à 500 mbar en dessous de la pression atmosphérique.
40
10. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la pression de gaz éduit se situe à 0,1 à 40 bars au-dessus de la pression de processus.
45

50

55

Fig. 1



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4657651 A [0004]
- EP 1061158 A [0032] [0033]
- EP 0785294 A [0035]
- US 5958197 A [0035]
- US 6149782 A [0035]