

**ELJÁRÁS TECHNIKAI MINŐSÉGŰ ORGANIKUS ANYAGOKKAL
SZENNYEZETT SÓSAV ELEKTROLÍZISÉRE OXIGÉNELNYELŐ
KATÓDOK FELHASZNÁLÁSÁVAL**

A2

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás sósav vizes oldatának elektrolízisére, melyben klórt fejlesztünk, olyan elektrokémiai cellában, amely anódtérrel és legalább egy gáz-diffúziós katódot tartalmazó katódtérrel van kiképezve. A találmány lényege, hogy a katódtérben legalább egy, legalább az egyik oldalán az oxigén elektroredukcióját segítő ródiium-szulfid tartalmú katalizátort és adott esetben legalább egy fluortartalmú kötőanyagot tartalmazó bevonattal ellátott, elektromosan vezető hálóval rendelkező gázdifúziós katódot rendezünk el, továbbá hogy az anódtérbe szennyezőanyagokat is tartalmazó vizes sósav oldatot, a katódtérbe oxigént vezetünk, miközben egyenáramot kapcsolunk a cellára.

3. ábra

2003.12.08.
j

A2

5

**ELJÁRÁS TECHNIKAI MINŐSÉGŰ ORGANIKUS ANYAGOKKAL
SZENNYEZETT SÓSAV ELEKTROLÍZISÉRE OXIGÉNELNYELŐ**

10

KATÓDOK FELHASZNÁLÁSÁVAL

A találmány tárgya eljárás sósav vizes oldatának elektrolízisére, melyben klórt fejlesztünk, olyan elektrokémiai cellában, amely anódtérrel és legalább egy gáz-diffúziós katódot tartalmazó katódtérrel van kiképezve.

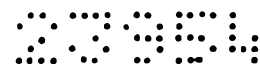
15 Pontosabban a találmány tárgya új ródium-szulfid katalizátor ipari elektrolízis során oxigén redukálására. A katalizátor nagymértékben ellenálló organikus eredetű mérgezéssel és korrózióval szemben, ezáltal kifejezetten alkalmas vizes sósav elektrolíziséhez, valamint organikus szennyeződést tartalmazó technikai minőségű sav használatakor.

20 A találmány továbbá szennyezett sósav elektrolíziséhez kapcsolódik.

Sósav számos kémiai folyamat melléktermékeként keletkezik. Ez különösen érvényes foszgent alkalmazó addíciós reakcióknál, például izocianát kémiában, ahol a használt klór kizárólag hidrogénklorid formában fordul elő. Sósav keletkezik szubsztitúciós reakcióknál is, mint például a klór-benzol és

25 klór-toluol előállításánál, amelynél a felhasznált klór fele hidrogénklorid formában fordul elő. A harmadik legfontosabb hidrogénklorid forrás a klórtartalmú vegyület hőbomlasztása. Ilyenkor a klór kizárólag hidrogénklorid formában fordul elő. Ha a gázállapotú hidrogénkloridnak nincs közvetlen felhasználása, mint például az oxi-klórozás folyamatban, sósav koncentrátumot hoznak létre

30 vízben vagy híg sósavban történő abszorpcióval. Ezek a kémiaiilag nem hasznosítható anyagok előnyösen újra feldolgozhatóak és klórrá alakíthatóak a



sósav elektrolízise révén, melynél előnyösen oxigén-depolarizált katódokat alkalmaznak.

A vizes sósavoldat elektrolízise ismert eljárás a nagy értékű klórgáz visszanyerésére. A vizes sósav egy bőséges kémiai melléktermék, különösen a klórt reagensként alkalmazó vegyi üzemekben: ez esetben az elektrolizálóberendezés anód terében fejlődő klór újrahasznosítható a vegyi üzemből, mint nyersanyag. Az elektrolízis különösen hatékonyvá válik, ha a szokásos hidrogén fejlesztő katódot egy oxigénelnyelő gázdiffúziós elektródával helyettesítik, mivel így jelentősen csökken az energiafelhasználás. A gázdiffúziós elektróda hatékony működése döntően függ a katalizátor anyagától és működésétől, de fontos a gázdiffúziós elektróda szerkezete is.

A platina az oxigén elektrolitikus redukciójának általánosan elfogadott, leghatékonyabb katalizátora: a technika állásából ismert a gázdiffúziós elektródák aktivációja platina alapú katalizátorral, és használatuk széles körben elterjedt üzemanyag cellákban és különböző elektrolizálóberendezésekben. A vizes sósav elektrolízisekor azonban komoly hátrányai vannak, ha platina alapú katalizátort használunk a katódban, mivel elkerülhetetlen, hogy a gázdiffúziós katód legalább részleges érintkezésbe kerüljön a klorid ionokat és oldott klórt tartalmazó folyékony elektrolittal. A platina egyrészt érzékeny a kloridion mérgezésre, ami csökkenti az oxigén redukciós aktivációját; a második mérgezési forrást pedig a szennyeződések, különösen az organikus szennyeződések jelentik, amelyek a legtöbb esetben megtalálhatók oldott formában az elektrolízisnek alávetett sósav melléktermékben. Ennél is fontosabb azonban, hogy a sósav és oldott klórgáz együttes hatására a platina fém oldható sóvá alakul és feloldódik, így ez esetben a platina használhatatlan a gázdiffúziós elektródákhoz.

Más platina csoportbeli fémek hasonlóan viselkednek. Pourbaix „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions” című írásából például kiderül, hogy a finom darabkákra osztott ródiум fém feloldódik a forró kénsav, királyvíz és oxidált sósav koncentrátumban. Hasonlóan a (hidratált) $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ könnyen oldódik sósavban és más savakban. Ezek a problémák részben mérsékelhetők az US 09/013,080 számú szabadalmi leírásban feltárt ródiум/ródiумoxid alapú katalizátorral. A ródiум/ródiумoxid rendszernek ugyan



a platinához képest enyhén alacsonyabb az oxigén redukciós aktivitása, azonban nem mérgeződik a klorid ionok által. A platinához képest továbbá a kis mennyiségű oldott klórt tartalmazó vizes sósavval szembeni kémiai ellenállása érzékelhetően jobb. Egy aktivációs lépés szükséges azonban, hogy a katalizátor kellően aktív és stabil legyen, és a katalizátor gázdiffúziós elektródában történő felhasználásának vannak bizonyos korlátai: például a katalizátor kémiai és elektronikai állapota megváltozik a gázdiffúziós elektróda előkészítésének szokásos lépésekor, a levegőn történő szintereléskor. Az US 5,598,197 számú szabadalmi leírásból megismerhetők olyan fáradtságos és/vagy drága eljárások, amellyel a fenti lépés helyettesíthető vagy utólagosan visszaállítható a katalizátor aktív és stabil formája. A szükséges kémiai stabilitás csak az elektrolízis műveletének tipikus potenciál tartományában áll fenn; rendkívül óvatosan kell eljárni az elektrolizálóberendezés periodikus kibekapcsolásánál, mert a katód potenciáljának hirtelen eltolódása és az erősen agresszív kémiai környezet együttes hatására jelentős mennyiségű katalizátor elbomlik, a maradék pedig részben deaktiválódik. Az elektrolizálóberendezés tervezett leállításához léteznek további költségekkel járó eljárások, azonban előre nem látható okból, például az elektromos hálózat áramhiányából adódó kontrolálatlan leállások esetén kevés vagy semmi sem tehető. Az sem bizonyított, hogy a ródium/ródiumoxid alapú katalizátorok a platina alapú katalizátorokhoz képest érzéketlenebbek a szennyeződésekre.

A fent említett folyamatok során kapott technikai minőségű sósav általában magától a folyamattól részben klórozott organikus anyagokkal, például monoklór-benzollal vagy ortodiklór-benzollal, valamint edény bevonatból, betét anyagokból vagy vezetékekből származó organikus anyagokkal szennyezett. Ilyen organikus anyagok például a felületaktív anyagok vagy akrilik-észterek. A TOC formában mért teljes koncentráció jóval meghaladhatja a 20 ppm-et. Sósav elektrolízise során az oxigéndepolarizált katódokhoz platinát használva katalizátorként a működési feszültség érzékeny a szennyezettség fokára: több hét alatt, bizonyos esetekben akár néhány nap alatt, a cella feszültségében 150-300 mV-os növekedés figyelhető meg. Ez a jelenség kísérleti körülmények között legalább részben visszafordítható vegyileg tiszta sósavat használva. Hasonló eredmények figyelhetőek meg a



berendezés lekapcsolása után, ugyan a feszültségcsökkenés néhány nap múlva ismét eltűnik. A találmány célja olyan eljárás kidolgozása, amellyel elkerülhető a megnövekedett működési feszültség szennyezett sósav jelenlétében.

5 A sósavat tipikusan újra felhasználják a termelési folyamatok során. Ilyenkor a sósav több tápcsatornából érkezik, és ennek megfelelően ingadozik az organikus és nem organikus szennyeződések tartalma. Az említett organikus szennyeződések mellett a tipikus nem organikus szennyeződések szulfátok, foszfátok és szulfidek. A probléma megoldására tett egyik kísérlet a technikai
10 minőségű sósav aktivált szénnel történő megtisztítása. A 20-50 ppm közt erősen ingadozó TOC csökkentése körülbelül 10 ppm-re, valamint a klórozott organikus anyagok csökkentése 1 ppm alá már önmagában is érzékelhető javulást eredményezett a cella működésében.

 A körülbelül 30 %-os sósav koncentrációjú adszorbens gyantával történő
15 utólagos tisztítása a detektálható 6 ppm érték alá csökkenti a klórozott organikus anyag tartalmát. A szennyeződések nagyobbik részét kitevő nem-klórozott organikus anyagok azonban magas szennyeződés tartalom esetén gyorsan kimerítik az adszorbens gyanta adszorpciós kapacitását, így ezek az organikus anyagok áttörnek az adszorpciós oszlopon, és rossz hatással vannak
20 az elektrolízis üzemi feszültségére, azaz emelkedik a cellafeszültség. Az adszorbens gyanta regenerálása metanollal történik a gyártó által meghatározott módon, de ez viszonylag munkás, és figyelembe véve a fenti szennyeződés tartalmát néhány naponként el kéne végezni. A robbanás veszély miatt a regenerálást külsőleg végzik az adszorbens gyanta tartályának
25 eltávolításával.

 Közvetlenül egy izocianát egységből származó sósav szennyeződés-tartalma lényegesen kisebb, főképp mono- és diklór-benzol alkotóelemekből áll, amelyek aktivált karbon, valamint adszorbens gyanta segítségével hatékonyan eltávolíthatók, mennyiségük egészen a detektálhatósági küszöbszint alá
30 csökkenthető. Az adszorbens gyanta betét regenerálási ciklusa több hónap, de akár egy félév is lehet a szennyezőanyag tartalomtól függően.

 Platina katalizátorral ellátott oxigén-depolarizált katódok vizsgálatából az organikus szennyeződésekkel szembeni hasonlóan magas érzékenység



derül ki. Ródiumoxid katalizátoros oxigén-depolarizált katódok esetén az organikus anyagokkal szembeni érzékenység valamivel alacsonyabb, de továbbra is jelentős. A ródiumoxid katalizátort a berendezés lekapcsolásakor bekövetkező polarizáció elviselésére fejlesztették ki. Erről a katalizátorról azonban vizsgálatok kimutatták, hogy nem megfelelő a szerkezeti stabilitása. Hozzávetőleg 30 %-kal csökken néhány héten belül azoknak az elektródáknak az aktivációja, amelyeknél ezt a katalizátort alkalmazzák.

5 A találmány célja oxigén redukcióhoz olyan új katalizátor biztosítása, amelynek erősen korrozív közeggel szemben kívánatos és nem várt kémiai
10 stabilitása van.

A találmány további célja oxigén redukcióhoz olyan új katalizátort kialakítani, amelynek organikus szennyeződések jelenlétében kívánatos és nem várt elektrokatalitikus aktivitása van.

A találmány célja továbbá olyan új katalizátorral ellátott újszerű
15 gázdifúziós elektródák kidolgozása, amelyeknek kívánatos és nem várt elektrokatalitikus tulajdonságaik vannak. A találmány további célja gázdifúziós elektródát tartalmazó újszerű elektrolitikus cella biztosítása, valamint egy továbbfejlesztett eljárás kidolgozása sósavból elektrolízis segítségével klór előállítására.

20 A találmánynak ezek és más céljai, valamint előnyei a következő részletes leírásból derülnek ki.

A találmány szerinti ródium-szulfid katalizátor hatékonyabb, ugyanakkor rendelkezik a ródium kémiai stabilitásával sósav jelenlétében. Teszt elektródákban, amelyekben RhS_x -et használtunk katalizátorként, kimutattuk az
25 elektrolízis polarizáció nélkül történő leállítás után a várt stabilitást, és a kimosódási katalizátor veszteségekkel szembeni szükséges ellenállást.

Meglepő módon azt találtuk, hogy azok az elektródák, amelyeknél RhS_x -et használtunk katalizátorként, szinte teljesen érzéketlenek az organikus és nem organikus szennyeződések széles skálájára. A platina katalizátoros
30 elektródák működési feszültsége 10 nap alatt 260 mV-tal emelkedett még tiszta sósav használata mellett is, és az RhO_x katalizátoros elektródák feszültsége hasonló körülmények között szintén megnőtt 100 mV-tal. RhS_x katalizátoros elektródákat vizsgálva tisztított sósav használata esetén csak kis mértékű,

körülbelül 20 mV-os emelkedést figyeltünk meg a vegyileg tiszta sósavval működő cellákhoz képest, és a tisztított sósav esetén kapott értékhez képest körülbelül 40 mV-tal magasabb értéket kaptunk, amikor egyáltalán nem tisztított sósavat használtunk. A feszültség növekedés visszafordíthatónak bizonyult
5 ismét tisztított sósavat használva. A cella működésében bekövetkező változásokról további vizsgálatokkal kimutattuk, hogy technikai minőségű sósavat használva, a vegyileg tiszta sósav helyett, tipikus elektrolízis-körülmények között (áramsűrűség: 5 kA/m², működési hőmérséklet: 70°C, 13-14% HCl) működő cella feszültségének növekedése a nem detektálható és a
10 maximum 30 mV-os emelkedés közé esett.

Annak érdekében, hogy elkerüljük a működési feszültség még kis mértékű emelkedését is, előnyös a technikai minőségű sósavat aktivált szénlánccal, és ezenfelül lehetőség szerint adszorbens gyanta ágyban előtisztítani. A tisztítás azért is ajánlatos, mivel így elkerülhető az anódnál a
15 mono- és diklór benzolok további reakciója, amelyben hexaklór-benzol keletkezik, mivel az utóbbi szilárd anyagként rakódik le az elektrolizáló egységben és a sósav gyűrűkben, ez pedig hosszú működési idő után a szelepekben és szivattyúkban problémákhoz vezethet.

A másik megjegyzésre méltó eredményünk: az olyan átfolyásos típusú
20 nyílt szerkezetű oxigén depolarizált katódok, amelyekben a szén anyagot közvetlenül katalizáljuk, folyamatosan működtethetők egészen 5 kA/m²-ig, nemcsak tiszta oxigénnel, hanem levegővel vagy szegényített oxigénnel, valamint organikus anyaggal szennyezett sósavval is. A másik használt típusnál a katalizátort a szén hálóra visszük fel, elektromosan vezető szénporba
25 ágyazott formában (egyoldalú katalizátor típus). Ez a típus már az oxigénben körülbelül 30 % nitrogén tartalom mellett elérte a korlátait. A működési feszültség 300-350 mV-al megemelkedett, és ezzel elérte a hatékony működés határát.

A találmány szerinti elektrokémiai katalizátor ródiumszulfidból áll,
30 amelyet egy vezető, közömbös hordozóval látunk el, vagy magában alkalmazzuk. Az ilyen katalizátort használat előtt nem kell aktiválni, és meglepő módon klorid ionok és szerves molekulák jelenlétében is megtartja az oxigén redukció iránti teljes elektrokatalitikus aktivitását. A katalizátor továbbá a vizes

sósav/klór keverékek együttes hatására sem bomlik el, így sósavas elektrolizálóberendezésekben alkalmazva sem igényel különösebb elővigyázatosságot a leállításokkor. A katalizátorral előnyösen bevonjuk egy háló legalább egyik oldalát, használhatjuk önmagában, kötőanyaggal, vagy egy

5 vezető hordozóval és egy kötőanyaggal keverve, vagy felvihetjük egy vezető hordozóra és kombinálhatjuk egy kötőanyaggal. A kötőanyag lehet hidrofób vagy hidrofil, és a keverékkel a háló egy vagy mindkét oldalát bevonhatjuk. A háló lehet szőtt vagy nem szőtt, vagy készülhet szénszövetből, szénpapírból, vagy bármilyen vezető fémhálóból.

- 10 Nagy felületű hordozókra példa a grafit, a szén különböző formái és más finom darabokból álló hordozók, de a legelőnyösebb a korom.

Ilyen katalizátor bevonatos hálókat alkalmazhatunk gázdiffúziós katódként. Ez normál működési feltételek mellett korábban elérhetetlen cellafeszültséggel, áramsűrűséggel és élettartalommal rendelkezik; ez

15 különösen igaz nagyon agresszív környezetben és alacsony tisztaságú reagenssel alkalmazva, például a melléktermékként keletkező sósav elektrolízisekor.

A katalizátor könnyen elkészíthető úgy, hogy hidrogénszulfid gázt permetezünk vízben oldható ródiumsó vizes oldatába. A hidrogénszulfid

20 számára nitrogén gázt használhatunk hordozóként, és előnyös a reakció befejeztével tiszta nitrogén áramot alkalmazni, hogy eltüntessük a felesleges hidrogénszulfidot. A kapott szilárd anyagok visszanyerése szűréssel, mosással és rögzített tömegre szárítással történik például 125°C-on. Az így kapott ródiumszulfid hordozó nélküli (hordozó nélküli katalizátor). Amennyiben a

25 vízben oldódó ródiumsó vizes oldata tartalmaz egy megfelelő vezető-hordozó szuszpenziót is, akkor a ródiumszulfid kitüntetett módon a vezető részecskék felületén rakódik le kis részecskék formájában (hordozóval ellátott katalizátor). A ródiumszulfid így kapott hidratált formáját semleges gázközegben, 550-650°C-ra melegítjük, előnyösen 600°C fölé, hogy víztartalom nélküli

30 ródiumszulfid katalizátort kapjunk. A melegítés az anyag méretétől függően órákig is tarthat, és a kellően stabil katalizátor létrehozásához döntő fontosságú a hőmérséklet megválasztása.

Ha a hőmérséklet túl alacsony, például 320°C, a létrejövő kristályok nem elég határozottak, és a katalizátor stabilitása nem elégséges. Ha a hőmérséklet túl magas, például 725°C, a hordozó nélküli katalizátor savval szembeni stabilitása kiváló, de az elektromos vezetése nem megfelelő.

5 A találmány további részleteit kiviteli példákon, rajz segítségével ismertetjük. A rajzon az

1. ábra egy sematikus reakció elrendezés hordozó vagy hordozó nélküli ródiumszulfid előállítására, a
- 10 2. ábra ródiumszulfid prekursor röntgen diffrakciós diagrammja a kemence hőmérsékletének függvényében. Első görbe: szénen 30 % RhS_x 125 °C-on szárítva. Második görbe: szénen 30 % RhS_x, 300 °C-on argonban. Harmadik görbe: szénen 30 % RhS_x, 650 °C-on argonban, a
- 15 3. ábra egy sematikus folyamatábra Cl₂ előállítására HCl-ből oxigén depolarizált gázdifúziós elektródákat használva, a
- 20 4. ábra egy tipikus platina katalizátor adatai egy szabványos ELATTM szerkezetben 30 % Pt/C, 1,1 mg/cm², 0,70 mg/cm² Nafion bevonattal, HCl/Cl₂ oldatban működtetve 3 kA/m² mellett. Az ELAT az E-Tek, Natick (MA), USA védjegye, amely fluortartalmú kötőanyag és katalizátor keverékével ellátott szénhálót tartalmazó gázdifúziós elektróda, az
- 25 5. ábra ródium-ródiumoxid esetén kapott adatokat mutat, egyoldalú ELATTM szerkezetben 30 % Rh/C, 1,01 mg/cm², 0,70 mg/cm² Nafion bevonattal, HCL/Cl₂ oldatban működtetve 3 kA/m² mellett, a
6. ábra a 30 % RhS_x/C esetén kapott adatokat mutatja, egyoldalú ELATTM szerkezetben 30 % Rh/C, 1,01 mg/cm², 0,70 mg/cm² Nafion bevonattal, HCL/Cl₂ oldatban működtetve 3 kA/m² mellett, a
- 30 7. ábrán potenciosztatikus áram-katódfeszültség görbe látható egyoldalú ELATTM minták esetén, 1 mg Pt/cm², 30 % Pt/C 0,5 M H₂SO₄-ben, 70 ± 2 °C-on, metanollal és anélkül. A hozzáadott metanol 1, 5 vagy 10 térfogatszázalék. A számláló elektróda egy 3 cm x 2 cm-es platina fólia. Referenciaként a szabványos kalomel



- elektroda szolgál. A kapott feszültség értékeket árammegszakításos módszerrel korrigáljuk a belső ellenállásra vonatkozóan, a
- 5 8. ábrán potenciosztatikus áram-katódfeszültség görbe látható egyoldalú, átfolyásos elektródák esetén, mint a 4. példában, 1,05 mg/cm² Rh-val, RhS_x-ként, 30 % RhS_x/C-vel, 0,5 M H₂SO₄-ben, 70 ±2 °C-on, metanollal és anélkül. A hozzáadott metanol 1, 5 vagy 10 térfogatszázalék. A számláló elektróda egy 3 cm x 2 cm-es platina fólia. Referenciaként a szabványos kalomel elektróda szolgál. A kapott feszültség értékeket árammegszakításos módszerrel
- 10 korrigáljuk a belső ellenállásra vonatkozóan. A
9. ábra kísérleti elrendezést mutat különböző oxigén depolarizált katód (ODK) típusok összehasonlító vizsgálatára nagy áramsűrűség és magas hőmérséklet esetén folyamatos hőmérséklet és koncentráció kontrollal. Az effektív cella felület 100 cm². A
- 15 10. ábra a cellafeszültség viselkedését mutatja platinával katalizált ODK-ban különböző eredetű, vegytiszta és technikai minőségű sósav elektrolízisének, a különböző sósav források egy izolált izocianát üzemből és egy vegyes üzemből származnak, ennek megfelelően tisztítottuk aktivált szénrel, majd azt követően OC 1066
- 20 típusú adszorpciós gyantával (Bayer AG, Németország). A
11. ábrán sósav elektrolízisének grafikonja látható ródiom/ródiumoxid katalizátoros ODK esetén. Aktivált szénrel, majd azt követően EP 63 típusú gyantával (Bayer AG) tisztított, technikai minőségű sósavat és vegytiszta sósavat elektrolizáltunk. A
- 25 12. ábra grafikonja különböző típusú sósavak elektrolízisének eredményeit mutatja a találmány szerinti ródiumszulfid alapú katalizátorral és összehasonlításképpen a platinával katalizált ELAT esetén. A
- 30 13. ábrán ródiumszulfiddal katalizált ODK grafikonja látható felváltva vegytiszta és aktivált szénrel tisztított technikai minőségű sósavval üzemeltetve. A



14. ábra a katalizátor hosszú távú viselkedését mutatja egy négy elemes ellenőrző elektrolizálóberendezéssel. 0,85 m²-es aktív felülettel, a
- 5 15. ábra az aktivált szénrel előtisztított technikai minőségű sósav összehasonlító elektrolízise egy laboratóriumi cellában tiszta oxigénnel és levegővel. A használt ODK átfolyásos típusú, és a
- 10 16. ábra különböző alakú ODK-ák érzékenységét mutatja szegényített oxigénnel működtetve szénporon hordozott katalizátor (egyoldalú típus) és közvetlenül katalizált, elektromosan vezető háló (átfolyásos típus) esetén.

A következő példákban a találmány számos előnyös kiviteli alakját mutatjuk be. A találmány azonban nem korlátozódik ezekre a konkrét kiviteli példákra.

15 1. Példa

100 g hordozóval ellátott ródiumszulfidot preparáltunk a következő módon: 57,3 g RhCl₃ x H₂O-t (amelyből 39,88 % ródiumfém) pH beállítás nélkül feloldottunk 2 l deionizált vízben. Hozzáadtunk 53,4 g Vulcan XC-72 aktív szenet, és az elegyből egy mágneses keverő segítségével zagyot hoztunk létre.

20 Ezután a zagyon keresztül szobahőmérsékleten hidrogénszulfid gázt permeteztünk nitrogént használva hordozógázként, mint az az 1. ábrán látható. Az elegyet ezután 7 órán keresztül a fent leírt módon hagytuk reagálni. A reakció befejeztével nitrogént fúvattunk át a rendszeren, hogy eltávolítsuk a visszamaradt H₂S-et. A fennmaradt oldatot vákuumszűrésnek vetettük alá, az

25 ily módon izolált szilárd anyagot deionizált vízzel mostuk, majd 125 °C-on szárítottuk adott tömegűre.

A kapott katalizátor lepényt finom porrá őröltük, majd két órán keresztül átfolyó argonban 650 °C-on tartottuk. A szénen katalizátor rakódott le, amelyből 30 % ródiumfém.

30 Ez a végső hőkezelés – mint azt már korábban megállapítottuk – a kívánt stabil és aktív fémszulfid preparációjának kritikus lépése. A 2. ábrán a fent bemutatott ródiumszulfid preparátum látható a kezelési hőmérséklet függvényében. A 2. ábrán egész pontosan a por minta röntgen diffrakciós



diagrammja látható a) a hordozóval ellátott katalizátor szűrése és szárítása után, b) az a) pontbeli hordozóval ellátott katalizátor argonban és 300 °C-on történő melegítése után és c) a b) pontbeli hordozóval ellátott katalizátor 650 °C-ra történő melegítése után. A diagrammon a megnövekedett számú és
5 nagyságú csúcsok a ródiom- és kéntartalmú határozott kristályok kialakulására utalnak. A hőkezelés hatására a röntgen diffrakciós spektrumban bekövetkező változások a katalizátor stabilitásában nyert lényegi változásokat is tükrözik.

2. Példa

10 8 g hordozó nélküli ródiomszulfidot preparáltunk a következő módon: 12,1 g $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -t (amelynek 39,88 %-a ródiumfém) pH beállítás nélkül feloldottunk 700 ml deionizált vízben. Ezután a zagyon keresztül szobahőmérsékleten hidrogénszulfid gázt permetezettünk nitrogént használva hordozógázként, mint az az 1. ábrán látható. Az elegyet ezután 4 órán keresztül
15 a fent leírt módon hagytuk reagálni. A reakció befejeztével nitrogént fúvattunk át a rendszeren, hogy eltávolítsuk a visszamaradt H_2S -et. A fennmaradt oldatot vákuumszűrésnek vetettük alá, az ily módon izolált szilárd anyagot deionizált vízzel mostuk, majd 125 °C-on szárítottuk adott tömegűre.

A kapott katalizátor lepényt finom porrá őröltük, majd két órán keresztül
20 átfolyó argonban 650 °C-on tartottuk.

1. Összehasonlítási példa

Ródiumoxid/ródiom katalizátort Vulcan XC-72-n preparáltunk az US 09/013,080 (98. február 26) számú szabadalmi leírásban bemutatott eljárás szerint, amely a következő: 9,43 g $\text{RhCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -t (amelynek 39,88 %-a
25 ródiumfém) szobahőmérsékleten feloldottunk 2 l deionizált vízben, és az így kapott oldatot 8,75 g Vulcan XC-72 diszperzióhoz adtuk 500 ml deionizált vízben. Az elegyet folyamatosan kevertük, hogy a szén zagy egyenletes maradjon, miközben lassan (2-3 ml/min) 0,5 M-os ammóniumhidroxid oldatot adtunk hozzá. A 220 ml ammónium hidroxidon kívül, ami elméletileg szükséges
30 az $\text{Rh}(\text{OH})_3$ létrehozásához, további 20 % ammóniumhidroxidot adtunk hozzá, hogy egy bázis környezetet hozzunk létre. A bázisos zagyot 60-70°C-on folyamatosan kevertük 30-60 percen keresztül, majd forrón átszűrtük. A



szűrőlepenyt körülbelül 200 ml deionizált vízzel 60-70 °C-on átmostuk, majd 125 °C-on 15 órán keresztül levegőn szárítottuk.

A kapott katalizátor lepenyt finom porrá őröltük, majd két órán keresztül átfolyó argonban 650 °C-on tartottuk. A szénen katalizátor rakódott le, amelyből 5 30 % ródiumpfém. A katalizátor port újabb aktivációs lépésnek tettük ki: 30 percen keresztül áramló hidrogéngáz mellett 500 °C-on tartottuk, hogy a ródiumoxid egy részét ródiumfémmé redukáljuk. Mint ahogy az az US 09/013,080 számú szabadalmi leírásban ki van hangsúlyozva, a ródium-ródiumoxid katalizátor aktivációja elengedhetetlen a katalizátor legaktívabb 10 formájának előállításához.

2. Összehasonlítási példa

Az 1. példában bemutatott eljárással 100 g hordozóval ellátott platinaszulfidot preparáltunk, azzal a különbséggel, hogy a ródiumklorid só helyett klór-platinasav oldatot használtunk.

3. Példa

A fent bemutatott példákban kapott katalizátorok, valamint a kereskedelmi forgalomban lévő platina Vulcan XC-72-ön (például az E-TEK cég által forgalmazott) számos különböző formában felhasználható. A találmány szerinti katalizátor alkalmazhatóságát nem korlátozza a gázdiffúziós elektróda 20 szerkezete. Jelen esetben a fenti példák és összehasonlítási példák katalizátorait négy különböző típusú elektróda szerkezetben alkalmaztuk, ezáltal tizenhat különböző mintát kaptunk a következő eljárásoknak megfelelően:

a) ELAT: A kereskedelmi forgalomban lévő termékek közül olyan szénszövetet 25 választottunk, amely körülbelül 10-20 fonalat tartalmaz centiméterenként, 97-99 % széntartalmú és a vastagsága 25-43 μcm . Egy 12,7-127 μcm vastagságú szénszövet szintén előnyösen felhasználható erre a célra. Fluor tartalmú polimer (politetra-fluoretilén, P.T.F.E., a Dupont cég Teflon^R védjegyű terméke) és Shawinigan Acetylene Black (SAB) szén (a Cabot Corp. által forgalmazott) keverékét hordtuk fel a szénszövet mindkét 30 oldalára, és mindkét bevonat felvitele után szobahőmérsékleten levegőszárítást alkalmaztunk, amíg a bevonat felületi sűrűsége 8-10 mg/cm^2 nem lett. Ezután a porított katalizátor és Teflon^R keverékét vittük fel több

rétegben a szénszövet egyik oldalára, úgy, hogy az eredő rétegben négyzetcentiméterenként 0,5-2 mg katalizátor legyen. A végső bevonat felvitele után a szénszövetet 20 percen keresztül 340 °C-on tartottuk.

- 5 b) Egyoldalú ELAT: Az ELAT elkészítésének fenti folyamatát megismételtük, azzal a különbséggel, hogy az SAB/Teflon^R keveréket csak a szénszövet egyik oldalára vittük fel 4-5 mg/cm² mennyiségben. A katalizátor bevonatot ugyanerre az oldalra, az SAB/Teflon^R réteg tetejére vittük fel.
- 10 c) Átfolyósos elektróda: az ELAT elektródánál ismertetett szénszövet egyik oldalára a katalizátor por és Teflon^R keverékéből álló 2-5 bevonatréteget vittünk fel. A bevonattal ellátott anyagot ezután körülbelül 20 percen keresztül 340 °C-on tartottuk, hogy 1,03 mg/cm² ródiummém-sűrűséget nyerjünk. A végső hőkezelési vagy zsugorítási lépés megolvasztja a Teflon^R-et és eloszlatja a szén katalizátoron. A zsugorítási lépés ennél az elektródánál akár el is hagyható.
- 15 d) Membrán elektróda összeállítás: víz és alacsony alifás alkoholok, úgy, mint metanol, propanol és/vagy butanol keverékében szuszpenzió formájában tintát állítottunk össze hozzávetőleg három rész katalizátor és egy rész (száraz tömeg) Nafion© ionomer (például a Solutions Technology, Mendenhall, Penn. által forgalmazott) felhasználásával. A tintát
- 20 permetezéssel vagy festéssel vittük fel a Dupont cég által forgalmazott Nafion© 324 ioncsere membránra vittük fel, amelyet egy fűtött vákuum asztalon rögzítettünk, de más ismert ioncsere membránt is használhattunk volna. Egymást követő tintarétegeket vittünk fel, hogy a felületen 0,05-1 mg
- 25 fém/cm² katalizátor-sűrűséget nyerjünk. Az oldószer eltávolításához az összeállítást tovább melegítettük, majd az összeállítást egy megfelelő elektróda hátsóval láttuk el, mint amilyenre az US 09/184,089 (98.10.30.) számú szabadalmi leírásban láthatunk példát. Másik lehetőségként a fenti katalizátor tintát felvihetjük egy elektróda alátétre, ezt követően melegíthetjük az oldószer eltávolításához, majd elhelyezhetjük egy ioncsere
- 30 membránon. Így a fentivel ekvivalens membrán elektróda összeállítást kapunk.

4. Példa

A találmány szerinti katalizátor korrozív anyaggal - úgymint forró HCl/Cl₂ oldattal szembeni ellenállását a gázdiffúziós elektródákba történő beépítés előtt egyszerűen meghatározhatjuk és összehasonlíthatjuk a technika állásából ismert katalizátorokkal, valamint a különböző hőmérsékleteken - előkészített ródiumszulfidokkal. Az 1. táblázat szerinti katalizátorok 1-5 g-ját 130 g/l klór-szaturált HCl-t tartalmazó 250 ml-es főzőpohárba helyeztük, majd forrásig melegítettük. A mély szín kialakulása utal a fém elbomlására a katalizátorból, ebből megállapíthatjuk, hogy a katalizátor felhasználható-e olyan rendszerben, amely vizes sósav oldatból szolgál klór visszanyerésére.

1. T Á B L Á Z A T

Minta	Szín
Pt on Vulcan XC-72 (kereskedelmi forgalomban)	Arany
PtS _x /C 2. Összehasonlító példa	Sárga
Rh ⁰ -Rh ₂ O ₃ /C 1. Összehasonlító példa	Rózsaszín
RhS _x /C 1. Példa (nincs hőkezelés)	Barna
RhS _x /C 1. Példa	Nyomokban rózsaszín, lényegében stabil

1. táblázat: stabilitási kísérletek összefoglalása hordozóval ellátott platina és ródiom vegyületeknél, forrásban lévő klór-szaturált sósavban

A táblázatból nyilvánvaló, hogy a stabil ródiumszulfid előállításához valamennyi hőkezelés feltétlenül szükséges. Megállapíthatjuk továbbá, hogy ilyen körülmények között nem minden nemesfém szulfidja stabil. A hordozóval ellátott platinaszulfid instabilitásának fényében meglepően tapasztalhatjuk, hogy a hordozóval ellátott ródiumszulfid viszonylag közömbös ilyen körülmények között.

5. Példa

A 3. példa elektródáin elektrolízises laboratóriumi vizsgálatot hajtottunk végre a 3. ábra vázlatának megfelelően. Ebben az elrendezésben 3 mm távolság volt a katód és az anód közt. Azonos eredményeket kaptunk a "0-távolság" elhelyezésben, amelynél a katódot és az anódot is nekiszorítottuk a membránnak. Az elektróda aktív felülete $6,45 \text{ cm}^2$ volt, és Nafion 324 membránt alkalmaztunk. Az anód ruténiumoxid katalizátorral aktivált titánháló volt. A katódot 4,5-5,0 kPa nyomáson oxigénnel tápláltuk a sztöchiometrikus mennyiség legfeljebb ötszörösének megfelelő ütemben, és az anódot 17 % vizes sósav elektrolittal ($184 \pm 10 \text{ g/l}$) tápláltuk. Az elektrolitot addig keringettük, amíg a hidrogénklorid 50 %-a ki ürült, ezután friss elektrolitot töltöttünk be. Az 50 %-os kiürítés a cellafeszültség átmeneti emelkedéséhez vezet, ami az idő-feszültség grafikonon csúcsok formájában figyelhető meg. Az elektrolit árama 4 ml/perc vagy $0,372 \text{ m}^3/\text{óra}/\text{m}^2$ volt 12 kPa ellennyomás mellett. Amennyiben mást nem mondunk, a cellákat $3 \text{ kA}/\text{m}^2$ -rel működtettük, és a feszültségeket nem korrigáltuk az áramgyűjtő ellenállására. A cella és az elektrolit hőmérsékletét $55 \pm 5 \text{ °C}$ -on tartottuk a cella fémvégű lapjára ragasztott fűtőszalag és egy légkondicionáló egység segítségével.

Az ipari elektrokémiai üzemekben két gyakori átmeneti üzemmóddal találkozhatunk, amelyek az elhasznált alkotóelemek ütemezett javítására vagy cserélésére szolgálnak, illetve az alkotóelemek ütemterven kívüli meghibásodásakor következnek be. A tervszerű leállításkor szabályozott folyamatok zajlanak, amelynek során az üzem egységeit szisztematikusan leállítják vagy alacsonyabb működési szintre helyezik. Például az anód oldalon a klórt gáztalanítják, a katód oldalon pedig az oxigént nitrogénnel helyettesítik. Fordított esetben, előre nem látott meghibásodáskor (szabályozatlan leálláskor) az egyes üzemegységek tipikusan a legzordabb működési feltételeknek vannak kitéve. Például a klór és az oxigén bennmarad a cellában, ami erősen korrozív körülményeket idéz elő. Mivel célunk olyan katalizátor és gázdiffúziós elektróda létrehozása, amely elektrokémiai üzemben használható, ezért a katalizátor-elektroda összeállításokat szimulált, szabályozott és szabályozatlan leállításokban teszteltük.

Ez a két beavatkozás az egyes egységek lekapcsolásának módjában különbözik egymástól. A szabályozott leállításnál a katódhoz egy közömbös gázt vezettünk, az egyenirányító áramát pedig lassan csökkentettük, majd az egyenirányítót lekapcsoltuk. Az egyenirányító leállításával a szivattyúk leálltak.

- 5 A szabályozatlan leállításnál a katód oxigénáramát megállítottuk, miközben az egyenirányítót és a szivattyú áramköreit hirtelen lekapcsoltuk anélkül, hogy az áramot vagy az időegységenkénti átfolyást fokozatosan csökkentettük volna.

- A találmány szerinti katalizátort megvizsgáltuk a szabályozatlan leállítás során, és összehasonlítottuk a technika állása szerinti katalizátorokkal. A 4. ábrán egy tipikus platina katalizátor grafikonja látható egy ELATTM elektródánál. Míg a működési feszültség 1,15 V volt, a szabályozatlan leállítás hatására a cellafeszültség több, mint 500 mV-tal emelkedett és a katalizátor az elektrolit teljes korrozív hatásának ki lett téve. Az 5. ábrán az első összehasonlítási példa ródium/ródiumoxid katalizátorát használtuk egyoldalú ELAT-ban (3. Példa b) pont). Ebben az esetben az állandósult kezdeti feszültség éppen 1,2 V feletti, és csak az aktiváció után csökken a feszültség 1,2 V alá körülbelül 1,18 V-ra. A 6. ábrán a ródiumsulfid katalizátoros (1. Példa) egyoldalú ELAT (3. Példa, b) pont) grafikonja látható. Az egyensúlyi 1,15 V-os feszültséget a katalizátor bármilyen aktivációja – akár az elektródán való elhelyezés előtt, akár a laboratóriumi teszt rendszer működése során – nélkül értük el. A 6. ábráról leolvasható, hogy ez az új katalizátor további aktivációs lépés nélkül is a kívánatos módon működik, és a katalizátor aktivitása a HCl/Cl₂ oldat teljes korrozív hatásának kitéve is megmarad.

6. Példa

- 25 A vizes sósav hulladék jelentős része szerves nyersanyag klórozásával keletkezik, ezért gyakran jelentős mennyiségű szerves szennyeződés van az újrahasznosított sav oldatban. Korábban említettük, hogy az oxigén redukciós katalizátorok tervezésénél célunk egy olyan katalizátor létrehozása, amely amellet, hogy magas klórion koncentráció jelenlétében is elfogadható aktivitást mutat, szerves szennyeződések jelenlétében is megfelelő aktivitású. Ilyen katalizátor más területeken is felhasználható, például Direkt Metanol Üzemanyag Cellák (DMFC) katódjában, amelynél az anódtól a katód felé haladó metanol mérgező az utóbbira nézve, amennyiben egy technika állása

szerinti platina alapú katalizátort használunk, mint például a 4. példában említett forgalomban lévő terméket. Köztudott, hogy a metanol a legaktívabb szerves molekulák közé tartozik az átmenetifémeken való adszorpció tekintetében, ezért egy átmenetifém alapú katalizátor viselkedése metanol jelenlétében jól tükrözi az ilyen katalizátorok általános viselkedését organikus szennyezés okozta mérgeződés szempontjából.

A ródiumsulfid katalizátor oxigén redukciós hatékonyságát szerves molekulák jelenlétében egy potenciosztatikus ellátott három-elektrodos cellában értékeltük. A háromelektrodos vagy ún. félcella eljárásnál egy 1 cm² gázdifúziós elektróda mintát illesztünk egy inaktív tartóba. A gázdifúziós elektróda gázzal táplált oldalát egy telített gáztérbe helyezzük, ezáltal többlet levegő vagy oxigén halad át rajta kis (nagyságrendileg 10 mm víznek vagy kevesebbnek megfelelő) nyomással. A katalizátoros felület (amely normálisan az elektrolizálóberendezés vagy DMFC membránja felé néz) 0,5 M H₂SO₄ oldatban tartjuk rögzített hőmérsékleten. A gyűjtő elektródát közvetlenül a gázdifúziós elektródával szemben helyeztük el, és egy referencia elektródát helyeztünk a kettő közé. A három-elektroda közti rögzített távolságot egy speciális kivitelezésű fedéllel tartjuk fenn. A feszültség szabályozására és az áram mérésére potenciosztátot használtunk. Egy árammegszakító berendezést kötöttünk sorba az elektródákkal, és a belső ellenállást kivontuk a mért értékekből. Szerves molekulákat, úgymint metanolt adva közvetlenül a kénsavas oldathoz, lehetővé válik a katalizátor teljesítményének egyből kiértékelése szennyeződések jelenlétében.

A 7. ábrán a 4. példában szereplő kereskedelmi forgalomban lévő PT és Vulcan XC-72 katalizátorral aktivált ELAT látható: a katód feszültségét szabályozzuk a félcellában 70 °C-on és 0,5 M H₂SO₄ mellett. Minden egyes metanol hozzáadáskor (egészen az elsőtől kezdve) azonnali, lényegi csökkenés figyelhető meg az oxigénredukciós áramban a metanol mérgezés következtében. A 8. ábrán az 1. példa ródiumsulfid katalizátorával aktivált 3. példa a) pontbeli ELATTM látható az előzővel egyező működési körülmények között. Ebben az esetben csak a legmagasabb metanol koncentráció mellett érzékelhető eltolódás a katód potenciáljában. Az utóbbi két ábráról látható a

ródiumsulfid katalizátor szelektív természete annyiban, hogy a katalizátor metanol jelenlétében is kiválóan alkalmas oxigénredukcióra.

3. Összehasonlító Példa

A 9. ábra szerinti elrendezésben technikai minőségű sósavat elektrolizáltunk 100 cm² aktív felületű elektrokémiai cellával, az anód és a Nafion 324 típusú membrán közti rést 2 mm-nek választottuk, és egy szénpor hordozón lévő platina katalizátorral aktivált egyoldalú ELAT katódot használtunk. Ehhez az anolit keringést 40 kPa-os hidrosztatikai nyomás alatt tartottuk, hogy a membránt nekiszorítsuk az ODK-nak, amely maga is nekiszorult a katódos áramelosztó hálónak, hogy elektromosan érintkezzenek. Az anolit ciklus koncentrációját a cellába való belépéskor 14 %-on, a kilépéskor 13 %-on tartottuk. Az anolitot egy szivattyúval keringettük, és az elektrolízis során bekövetkező koncentráció veszteséget a keringésbe folyamatosan adagolt koncentrált savval pótoltuk. A cellából kilépő anolit hőmérsékletét szabályozottan, körülbelül 70°C-on tartottuk a szivattyú és a cella közti hőcsere egységgel. A kísérlet alatt az áramsűrűség végig 5 kA/m² volt.

A 10. ábráról látható, hogy a vegyileg tiszta sósav elektrolízise során a cellafeszültség 1,06 – 1,08 V között volt. Ezután az izocianát üzemből érkező savval tápláltuk, amelyet aktivált szénnel, majd azt követően OC 1066 típusú adszorpciós gyantával (Bayer AG, Németország) tisztítottunk, így a cellafeszültség fokozatosan növekedett, összességében 50-60 mV-tal, majd beállt erre a szintre. Ugyanennél az elrendezésnél a következő lépésben egy vegyes üzemből érkező, azonos módon tisztított sósavat szolgáltatunk a kísérlethez. Ennek hatására a cellafeszültség drámai módon megnőtt, körülbelül 260 mV-tal, és ez csak kis mértékben állt helyre a leállítás után, amiből látható a platina katalizátor nagyfokú érzékenysége organikus szennyeződésekkel szemben, különösen az utóbbiakkal, amelyeket részben polimerizált etilén és propilén oxidokból származó tenzidekként és akriliksav észterekként azonosítottunk. Ez a hatás elég meglepő tekintve, hogy az ODK a Nafion membrán által hidraulikusan el van választva az anód tértől.

4. Összehasonlító példa

Egy másik kísérletben, de szintén a 9. ábra szerinti elrendezésben, szénpor hordozós ródium/ródiumoxid katalizátorral aktivált egyoldalú ELAT

esetén a cella viselkedését a következőnek találtuk: vegytiszta savnál a kezdő feszültség körülbelül 130 mV-al magasabb volt, mint a 3. összehasonlító példában, mint az a 11. ábráról látható. A kísérletet 4 kA/m² áramsűrűséggel végeztük 60 °C-on. A 7. példában említett vegyes üzemből érkező technikai minőségű sósavat előzőleg aktív szénnel, majd azt követően EP 63 típusú (Bayer Ag, Németország) gyantával tisztítva, majd az elektrolizáló berendezésbe táplálva a cellafeszültség 100 mV-al emelkedett, majd stabilizálódott. Ez a viselkedés kecsegtető a szerves szennyeződésekkel szembeni érzékenység csökkenését tekintve, ugyanitt még tisztítást alkalmazunk. A kísérlet során azonban a katalizátor veszteség közel 30 % volt, amit a katód folyadék kivezetésénél mértünk. Ebből láthattuk, hogy a katalizátor atmoszával szembeni stabilitása nem elégséges, valamint a cellafeszültség sem.

7. Példa

Ebben a kísérletben a 3. és 4. összehasonlító példa elrendezésében az újszerű, fémpor hordozóval ellátott, ródiumszulfid alapú katalizátort használtuk egyoldalú ELAT esetén, és összehasonlítottuk azt a platina katalizátoros azonos típusú ELAT-tal. 5 kA/m² áramsűrűség és 70 °C-os működési hőmérséklet mellett a kezdeti feszültség csupán 40 mV-tal volt magasabb a ródiumszulfid katalizátor esetén, mint a platina katalizátor esetén az első néhány nap során, mialatt vegytiszta sósavval működtettük a berendezést. Egy izocianát üzemből érkező és aktivált szénnel, majd adszorpciós gyantával (OC 1066 típus a Bayer Ag-tól) tisztított sav esetén a cellafeszültség csupán 20 mV-tal magasabb értékre állt be, mint az a 12. ábrán látható. A platina katalizátor esetén 40 mV-os feszültségemelkedést mértünk. Átállva az azonos módon tisztított vegyes üzemből érkező technikai minőségű sósavra, a ródiumszulfid katalizátor esetén a feszültségemelkedés további 10 mV, míg a platina katalizátornál hozzávetőleg 260 mV volt. Elhagyva az OC 1066 típusú gyantával történő második tisztítási lépést, a ródiumszulfid esetén a cellafeszültség 10 mV-tal nőtt. Mindennemű tisztítás nélküli elektrolízis ródiumszulfid katalizátor használatával csupán 20 mV-os cellafeszültség emelkedést eredményezett. Az utóbbi két lépést nem hajtottuk végre a platina katalizátor esetén. A cellafeszültség emelkedése megfordítható folyamat a

ródiumszulfidos katalizátor esetén, mint az a teljes tisztításra való visszatérésekből kiderült.

8. Példa

Azonos elrendezés mellett és ródiumszulfid katalizátort használva, akárcsak a 7. példában, hosszú távú, 90 napos kísérletet végeztünk: felváltva adagoltunk vegyes üzemből érkező, csak aktivált szénrel tisztított technikai minőségű sósavat és vegytiszta sósavat. Meglepő módon a technikai minőségű sósavnak szinte semmilyen hatása nem volt (13. ábra), ami bizonyítja, hogy az aktivált szénrel történő tisztítás is elégséges. Az aktivált szénrel az organikus szennyeződések, elsősorban mono- és diklórbenzolok mennyisége 1 ppm alá csökkenthető.

9. Példa

Egy félüzemi laboratóriumban ipari körülmények között hosszú távú kísérletet végeztünk négy egységes elektrolizáló berendezéssel, amelyben egy egység mérete $0,85 \text{ m}^2$. A 9. ábrához hasonló elrendezés mellett 40 kPa anolit nyomást alkalmaztunk, a működési hőmérsékletet 60°C -on illetve az alatt tartottuk, a bemenő sósav koncentráció 14 tömeg%-os volt. Az áramsűrűség a 3 kA/m^2 -es indítási periódustól eltekintve a teljes működési idő alatt 4 kA/m^2 volt. Több, mint 280 napon keresztül elsősorban vegyes üzem típusú technikai minőségű sósavat elektrolizáltunk. A savat csak aktivált szénrel tisztítottuk. A 14. ábráról látható, hogy az egyes egységek feszültsége meglepően stabil, ami ismételten az ELAT típusú elektródákba helyezett ródiumszulfid katalizátor magas tűrőképességét bizonyítja. A másik nagyon pozitív eredmény, hogy az elektródák közömbösek a leállítási körülményekre. A telepet tizenhatszor állítottuk le polarizáció nélkül, és a feszültségben nem érzékelünk változást. A katód folyadék elvezetésénél a ródium-tartalom alapján mért katalizátor veszteség összesen nagyjából 6,5 tömeg% volt a teljes katalizátor mennyiségre vonatkoztatva. A legnagyobb veszteség (körülbelül 3 %) az első elindításkor és az első leállításkor következett be. Normál működés során a katalizátor veszteséget csupán 1,57 tömeg%-osnak találtuk. Ez több éves elektróda élettartalmat jelenthet, még a leállításokkor fellépő veszteségekkel együtt is.

10. Példa

A 7. és 8. példa kísérleti elrendezésében egy laboratóriumi cella ródiumszulfid katalizátoros, átfolyós típusú oxigén depolarizált katódját vizsgáltuk vegyes üzemből származó technikai minőségű sósav használatakor, amelyet aktivált szénnel tisztítottunk, mint a 7-9. példákban. Az elektródákat szakaszosan tápláltuk tiszta oxigénnel és levegővel. Kimutattuk, hogy a katódot levegővel táplálva is egészen 5 kA/m^2 -ig működtethető a cella. Annak ellenére, hogy technikai minőségű savat használtunk, a cella meglepően jól szerepelt: 4 kA/m^2 -t alkalmazva, 3 nap kondicionálás után a feszültségemelkedést 160 mV -nak találtuk (lásd 15. ábra). Az áramsűrűséget 5 kA/m^2 -re emelve a feszültségnövekedés további 160 mV volt. A levegőáram megfelelően $1 \text{ m}^3/\text{h}$ és $1,7 \text{ m}^3/\text{h}$ volt. A katód gáztér mélységét 20 mm -ről 5 mm -re csökkentve 5 kA/m^2 mellett a levegő áramlási sebességét $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ -ra tudtuk csökkenteni, és így a feszültség még alacsonyabb lett. A működtetés ebből láthatóan tovább optimalizálható: az áramlási csatorna méretének csökkentésével növelhetjük a szenny-gáz (off-gas) kicserélődési rátát. A kísérlet fontos eredménye, hogy a ródiumszulfid katalizátoros, átfolyós típusú oxigén depolarizált katód levegővel és technikai minőségű sósavval is működtethető.

11. Példa

Összehasonlító kísérletet végeztünk a 10. példában bemutatottal azonos állapotú technikai minőségű sósavval táplált egyoldalú ODK és egy átfolyós típusú ODK között, mindkettőt RhS_x -el katalizáltuk. A tiszta oxigénbe egyre nagyobb mennyiségű nitrogént kevertünk, ami az egyoldalú ODK feszültségének emelkedését eredményezte. A feszültség csupán 30% nitrogén tartalom mellett is több, mint $1,6 \text{ V}$ volt, és ez magasabb nitrogén tartalmak irányába erőteljes exponenciális viselkedést mutatott. Ezzel szemben az átfolyós típusú ODK-nál sokkal kisebb hatást figyelhettünk meg (16. ábra). Kimutatható továbbá, hogy a gázáramot ötszörösére növelve ugyanabban a nem áramlásra optimalizált katód kamrában, a cellafeszültség emelkedése 70 mV -ról 30 mV -ra csökken az átfolyós típusú ODK-nál. A kísérletből látható, hogy csak az átfolyós típusú ODK képes elszegényített oxigénnel vagy akár levegővel működni. Ugyanakkor az RhS_x -el katalizált ODK a sósavban lévő szerves szennyeződésekkel szemben jó tűrőképességűnek bizonyult.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás sósav vizes oldatának elektrolízisére, melyben klórt fejlesztünk, olyan elektrokémiai cellában, amely anódtérrel és legalább egy gáz-
5 diffúziós katódot tartalmazó katódtérrel van kiképezve, **azzal jellemezve**, hogy a katódtérben legalább egy, legalább az egyik oldalán az oxigén elektroredukcióját segítő ródium-szulfid tartalmú katalizátort és adott esetben legalább egy fluortartalmú kötőanyagot tartalmazó bevonattal ellátott, elektromosan vezető hálóval rendelkező gázdifúziós katódot rendezünk el, továbbá hogy az
10 anódtérbe szennyezőanyagokat is tartalmazó vizes sósav oldatot, a katódtérbe oxigént vezetünk, miközben egyenáramot kapcsolunk a cellára.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy szerves nyersanyag klórozásának melléktermékeként keletkező szerves szennyeződések tartalmazó vizes sósav oldatot használunk.

15 3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy klórozott szerves vegyületek hőbomlásának melléktermékeként keletkező szerves szennyeződések tartalmazó vizes sósav oldatot használunk.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a vizes sósav és az üzem gumi vagy műanyag bélés rendszerének
20 kölcsönhatásából vagy a rendszer valamely részeit átmosó más szerves vegyületekből származó szennyeződések tartalmazó vizes sósav oldatot használunk.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szennyeződések tartalmazó sósavat aktivált szénnel előtisztítjuk.

25 6. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szennyeződések tartalmazó sósavat aktivált szénnel és legalább egy adszorpciós gyantával előtisztítjuk.

7. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy a szennyeződések tartalmazó sósavat legalább egy adszorpciós
30 gyantával előtisztítjuk.

8. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az elektrokémiai cella katód-terét levegővel vagy szegényített oxigénnel tápláljuk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy átfolyásos típusú gázdifúziós katódot használunk.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, **azzal jellemezve**, hogy az elektrokémiai cella anód- és katód-terét egy ion-csere membránnal választjuk el.

2003. 12. 08.
J

A meghatalmazott:



DANUBIA

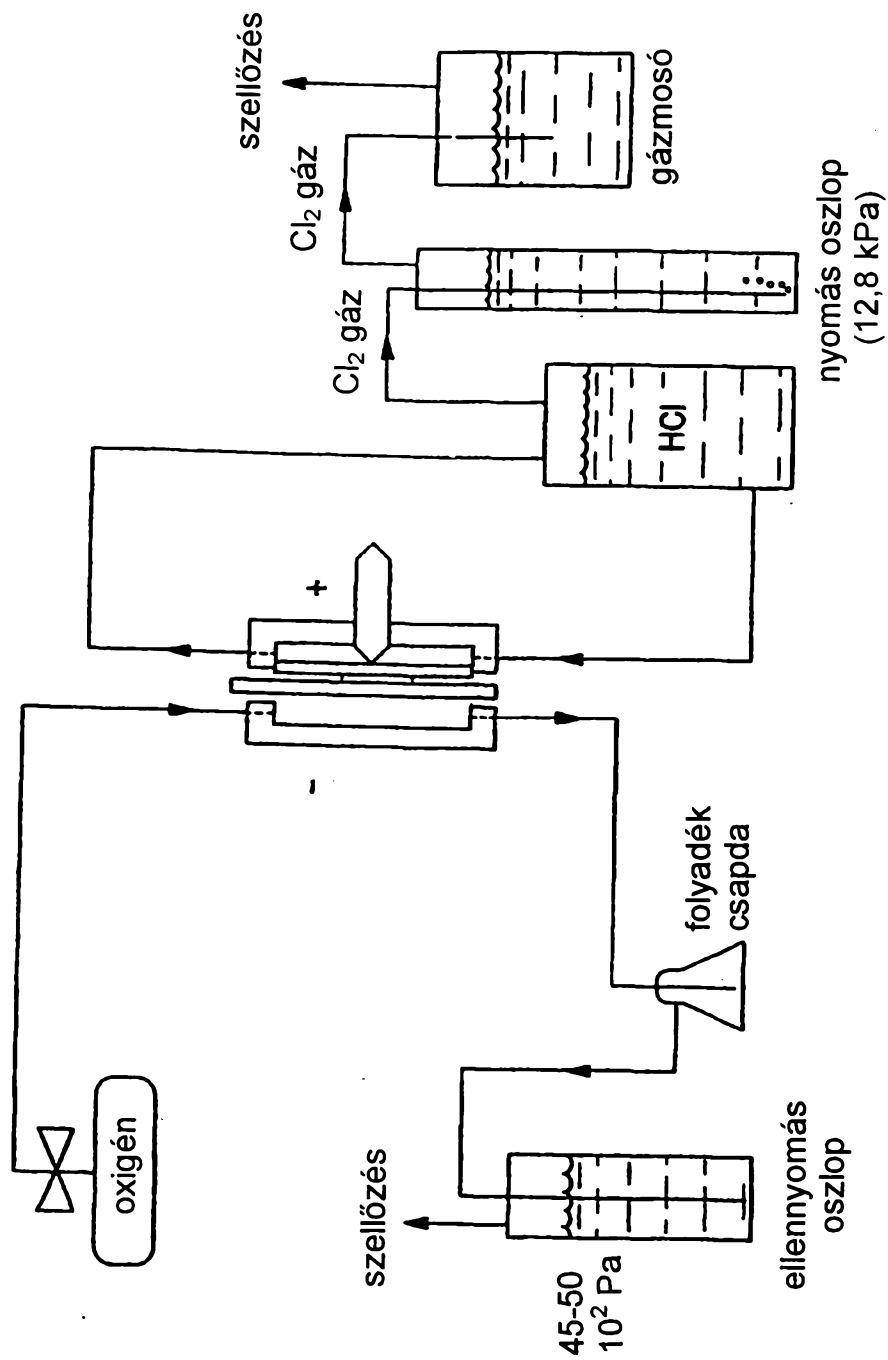
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

Kacsuk Zsófia

szabadalmi ügyvivőjelölt

KÖZZÉTETELI
PÉLDÁNY

A2



3. ábra

Jel. ad!