

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2003-2301

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C25B 11/04

C25B 1/26

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.02.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.02.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001MI/000402**
(33) Země priority: **IT**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu:
(Věstník č: 3/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/002205**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/068722**

(71) Přihlašovatel:

DE NORA ELETTRODI S. P. A., Milan, IT

(72) Původce:

Martelli Gian Nicola, Vimodrone, IT
Fulvio Federico, Piacenza, IT

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název přihlášky vynálezu:

Kyslíkem depolarizovaná katoda

(57) Anotace:

Kyslíkem depolarizovaná katoda pro membránové články k elektrolýze vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, přičemž katoda je v kontaktu s membránou a je schopná zabránit uvolňování vodíku do kyslíku. Kyselina chlorovodíková může být technického stupně čistoty s koncentrací omezenou do 15 %, provozní teplota nesmí přesáhnout 60 °C. Katoda obsahuje směs rhodiumsulfidu a kovu ze skupiny platiny nanesených v jedné vrstvě nebo případně nanesených odděleně ve dvou vrstvách.

CZ 2003 - 2301 A3

29.10.03

7Y 2003 - 2301

~~NOVÉ ELEKTROKATALYTICKÉ SLOŽENÍ PRO KYSLÍKEM DEPOLARIZOVANOU~~^A
~~KATODU~~

Oblast techniky

Vynález se týká nového elektrokatalytického složení pro kyslíkem depolarizovanou katodu.

Dosavadní stav techniky

Mnoho důležitých průmyslových procesů vytváří jako vedlejší produkt kyselinu chlorovodíkovou: nejvýznamnější z nich jsou syntéza vinylchloridu, který se polymeruje na polyvinylchlorid (PVC), a syntéza izokyanátů, které reakcí s různými typy glykolů vytvářejí polyuretany, které se široce používají pro buněčné pěny a pro vysoce kvalitní barvy. Jelikož u PVC i polyuretanů se v nadcházejících letech předpokládá konstantní nárůst produkce, snadno si lze představit, že trh nebude schopen pohltit vzrůstající množství kyseliny chlorovodíkové vzniklé tímto způsobem (z nejdůležitějších použití kyseliny chlorovodíkové stojí za to zmínit její využití v oblasti metalurgie k moření plátů a rour a v oblasti vrtání ropných vrtů). K překlenutí těchto problémů, které se zhoršují také rostoucími obtížemi při přepravě, přenechávají některé výroby izokyanátu podružnou kyselinu přílehlým výrobnám vinylchloridu, jež jsou vybaveny oxychloračními jednotkami schopnými přeměnit směs kyseliny, ethylenu a kyslíku na dichlorethan, který se dále transformuje na vinylchlorid. Toto řešení však zdaleka není

29.10.03

uspokojivé, protože vlastně způsobuje, že výroba izokyanátu je závislá na výrobě vinylchloridu (stejně zastavení provozu kvůli plánované a neplánované údržbě, rychlosti výroby vynucené trhem PVC, jehož cykly nejsou zcela shodné s cykly polyuretanů). V tomto pohledu je mnohem zajímavější než v minulosti elektrolýza kyseliny chlorovodíkové s následnou recyklací chloru: tato technologie je nějaký čas známa jako Hoechst-Bayer-Uhdeho proces aplikovaný na určitý počet továren. Spotřeba energie, rovnající se 1500 kWh/tunu chloru s proudovou hustotou 4 kA/m², se stejně považuje za příliš velkou, než aby byla ekonomicky zajímavá, a to i z pohledu kapitálových investic. Tyto jsou ve skutečnosti značně velké, protože stavebním materiálem pro elektrolyzéry je grafit nebo grafit-polymerický vazebný kompozit v podobě plátů.

S cílem snížit spotřebu energie byl podán návrh (General Electric Co.) k nahrazení katody pro vývin vodíku používané v Hoechst-Bayer-Uhdeho technologii katodou spotřebovávající kyslík, zde definovanou jako depolarizovaná kyslíková katoda. Výhoda dosažená tímto nahrazením spočívá v nižším napětí elektrolyzéry, které odpovídá poklesu spotřeby energie na 1000 - 1100 kWh/tunu chloru, což je hodnota umožňující široké průmyslové uplatnění. Další překážku, představovanou vysokými investicemi, jež vyžadují grafitové materiály, lze považovat za překonanou návrhem elektrolytického článku obsahujícího depolarizovanou katodu, který lze kompletně vyrobit z titanu či titanové slitiny, jak je navrženo v US 5 770 035.

Kyslíkem depolarizovaná katoda v nejefektivnějším provedení je tvořena porézním substrátem z uhlíku nebo uhlíkového vlákna, např. TGH Toray nebo PWB - 3 Zoltek,

29.10.03

potaženým na jednom povrchu směsí hydrofobního uhlíkového prášku, např. acetylenové saze, a inertním polymerickým pojivem, jako je např. polytetrafluorethylen (PTFE). Na tuto vrstvu se poté nanese další vrstva tvořená směsí katalytického prášku a inertního pojiva, jako je např. PTFE či ionomerický polymer, např. Nafion[®] obchodně využívaný firmou DuPont De Nemours Co. Katalytický prášek je zase tvořen částicemi katalyzátoru nebo lépe katalyzátorem rozprostřeným a neseným na uhlíkových částicích, jako např. Vulcan XC-72. Nejznámějšími a nejaktivnějšími katalyzátory pro kyslíkovou redukci jsou kovy ze skupiny platiny, a zejména platina sama o sobě, která se vlastně rozsáhle využívá k výrobě kyslíkových katod pro palivové články.

Když se však depolarizované katody obsahující známé katalyzátory instalují do elektrolytických článků kyseliny chlorovodíkové technického stupně čistoty, totiž obsahující neodstranitelné nečistoty, které se rozpouštějí během výrobního procesu, je nutné čelit dvěma závažným problémům, a to korozi platiny či ekvivalentního kovu během zastavení provozu a vzrůstající ztrátě aktivity, způsobené vstřebáváním nečistot na povrchu částic katalyzátoru.

První problém, koroze, lze vyřešit nahrazením kyslíku dusíkem během zastavení provozu a udržováním článků pod ochranným proudem: je zřejmé, že daná opatření komplikují provoz továrny a provozovatelé je nepřijímají příznivě. Navíc je též zřejmé, že v případě nouzového zastavení, nelze výše uvedené postupy uplatnit, což má za následek opotřebení katalyzátoru.

Oba problémy jsou do kořene vyřešeny novým typem katalyzátoru popsáním v US 6 149 782. Tento katalyzátor,

29.10.03

sestavající pravděpodobně z nestochiometrické sloučeniny rhodia a síry (RhS_x), zde definované pro jednoduchost jako rhodiumsulfid, se získá podle popisu v Příkladu 1 patentu US 6 149 782 vysrážením z roztoku obsahujícího rozpustnou sloučeninu rhodia s hydrogensulfidem na uhlíkovém prášku, jako např. Vulcan XC-72, a následnou tepelnou reakcí. Takto získaný rhodiumsulfid je intrinsicky rezistentní vůči korozi během plánovaných nebo nouzových zastavení provozu, a tudíž nevyžaduje aplikaci výše uvedených postupů (nahrazení kyslíku dusíkem, použití ochranných proudů). Kromě toho rhodiumsulfid udržuje svou katalytickou aktivitu beze změny i v přítomnosti nečistot běžně obsažených v kyselině s technickým stupněm čistoty: toto příznivé chování je pravděpodobně způsobeno specifickou elektronovou strukturou katalyzátoru a výslednou sníženou energií adsorpce nečistot, která umožňuje důkladně udržovat katalytická místa k dispozici pro kyslíkovou redukční reakci.

Když se však elektrolytické články kyseliny chlorovodíkové provozují při proudových hustotách překračujících 3 kA/m^2 , např. v rozsahu $4-6 \text{ kA/m}^2$, jak vyžaduje snížení kapitálových investic, je patrný vznik vodíku, který se mísí s kyslíkovým plněním. Zejména bylo zaznamenáno, že množství vodíku vzrůstá se zvýšením proudové hustoty: tato skutečnost nutí omezit provoz elektrolytických výroben na poměrně mírné proudové hustoty, aby se zabránilo tomu, že vodík obsažený v kyslíku by mohl dosáhnout mezí výbušnosti.

Z výše uvedeného lze usoudit, že zatímco problémy koroze a ztráty katalytické aktivity v důsledku nečistot lze podstatně vyřešit použitím rhodiumsulfidu jakožto katalyzátoru pro depolarizované katody, je zapotřebí dalších

zdokonalení k vyřešení problému tvorby vodíku, aby elektrolytické výroby mohly pracovat při vysokých proudových hustotách se snížením kapitálových investic.

Podstata vynálezu

Tento vynález má za cíl zlepšení elektrolýzy technické kyseliny chlorovodíkové a zejména umožňuje řešit problém tvorby vodíku, který nepříznivě ovlivňuje kyslíkem depolarizované katody známé v existující technologii: tohoto výsledku je dosaženo použitím kyslíkem depolarizovaných katod obsahujících rhodiumsulfid a kov ze skupiny platiny, přednostně platinu samotnou, jakožto katalyzátoru. Platina může být v katalytické vrstvě smíchána s rhodiumsulfidem homogenním způsobem nebo případně může být nanesena jako dodatečná vrstva vložená mezi hydrofobní vrstvu a katalytickou vrstvu nebo obecněji jako dodatečná vrstva umístěná na povrchu depolarizované katody, na opačném povrchu než je přítomen rhodiumsulfid.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude blíže vysvětlen prostřednictvím konkrétních příkladů provedení znázorněných na výkresech, na kterých představuje

obr. 1 vztah potenciál/proudová hustota pro kyslíkem depolarizovanou katodu v kontaktu s 0,5molární kyselinou sírovou, resp. s 1molární kyselinou chlorovodíkovou, při 50 °C

obr. 2 srovnání mezi polarizačními křivkami získanými za srovnatelných podmínek ze dvou článků vybavených kyslíkem depolarizovanou katodou na základě rhodiamsulfidu jako takového a s přidáním 5 % platiny

Příklady provedení vynálezu

Konkrétně na obr. 1 vztahová značka (1) označuje polarizační křivku pro Pt-katodu v 0,5molární kyselině sírové za intenciodynamických podmínek a (2) označuje polarizační křivku stejné katody v 1molární kyselině chlorovodíkové, stále za intenciodynamických podmínek.

Obr. 2 zobrazuje vztahy napětí článku elektrolyzéru/proudová hustota pro dva podobné články vybavené depolarizovanými katodami obsahujícími (3) rhodium sulfid, resp. (4) rhodium sulfid + 5 % platiny, a plněnými kyselinou chlorovodíkovou při řízené koncentraci pod 15 % (12-14 %) při 50 °C a čistým kyslíkem při 1 atm.

Experimentální údaje uvedené níže se získají pomocí článku (vybaveného iontoměničovou membránou, konkrétně membránou Nafion® 324) typu popsaného v již zmíněném US 5 770 035.

Když se takový elektrolytický článek kyseliny chlorovodíkové technického stupně čistoty vybavený kyslíkem depolarizovanou katodou obsahující rhodiamsulfid a plněnou čistým kyslíkem při 1 atm provozuje při vysokých proudových hustotách, přesahujících 3 kA/m², je pozorována tvorba vodíku, který se mísí s kyslíkem. Vodík se objevuje při

napětích článku nad 1,45 voltů a jeho množství roste s tím, jak se zvyšuje proudová hustota, jak jasně dokazují údaje shromážděné v tabulce 1.

TABULKA 1

HCl technického stupně čistoty, 12-14%, 60 °C

Proudová hustota (kA/m ²)	Napětí článku (V)	Obsah H ₂ (ppm)
3	1,22	0
4	1,35	0
5	1,48	100
5,5	1,56	400
6	1,62	1000

Údaje uvedené v tabulce 1 byly získány pomocí článku, v němž je kyslíkem depolarizovaná katoda, obsahující 30% rhodiamsulfid na Vulcan XC-72 aktivním uhlíku, připraveném podle popisu v Příkladu 1 patentu US 6 149 782, pro celkové množství 1 mg/cm² rhodia poskytnutého jakožto kov, v kontaktu s iontoměničovou membránou Nafion[®] 324, zatímco anoda se skládá z titanem obohaceného otvoru potaženého elektrokatalytickým filmem z oxidu rutheničitého a udržuje se ve vzdálenosti 2 mm od vlastní membrány. Článek je plněn kyselinou chlorovodíkovou, jejíž koncentrace se udržuje pod 15 % (12-14 %) při 60 °C.

Důvod pro toto chování pravděpodobně spočívá v záporném účinku chloridů na kinetiku kyslíkové redukce, jak ukazuje obr. 1. Tento obrázek uvádí vztah potenciál/proudová hustota pro katodu s platinovou vrstvou ponořenou v prvním případě do roztoku 0,5molární kyseliny sírové a ve druhém případě do roztoku 1molární kyseliny chlorovodíkové, při 55 °C a za probublávání čistým kyslíkem 1 atm. Hodnoty proudu na

obrázku mají záporné znaménko podle obvyklé konvence, která přiřazuje toto znaménko katodovým proudům. Jak lze snadno pozorovat, za stejných provozních podmínek (celková kyselost, teplota, tlak) nahrazení síranových iontů chloridovými ionty značně potlačí kinetiku kyslíkové redukce: ve skutečnosti je při stejných proudových hustotách přepětí podstatně vyšší, a zejména potenciály se zdají být citelně posunuty v katodovém směru. Konkrétněji při vysokých proudových hustotách padají potenciály pro kyslíkovou redukci do rozsahu vývinu vodíku (přibližně ≤ 0 Voltů NHE). Při stejných proudových hustotách v kyselině sírové je kinetika kyslíkové redukce mnohem účinnější a odpovídající potenciály zůstávají v rozsahu jasně nad oblastí vývinu vodíku. Údaje na obr. 1 byly získány v laboratorním článku s třemi elektrodami, pracovní elektrodou (v tomto případě platinový potah), referenční elektrodou a protielektrodou: jak je odborníkům známo, tento typ článku umožňuje zjišťovat přímo elektrochemický potenciál činné elektrody jako funkci proudové hustoty a ne jen globální napětí článku, což je jediná měřitelná hodnota v elektrolytickém článku typu popsaného v US 5 770 035.

Chování na obr. 1 se v podstatě opakuje, když se platinový potah nahradí grafitovým plátem potaženým směsí rhodiamsulfidu a PTFE slinutým při 350 °C podle postupu popsaného v Příkladu 3 patentu US 6 149 782. Rhodiamsulfid se připraví podle popisu v Příkladu 1 ve stejné referenci, konkrétně s konečnou tepelnou reakcí při 630 °C v inertní atmosféře.

Vynálezci nyní přišli na to, že kyslíkem depolarizovaná katoda, v níž katalyzátor obsažený v elektrokatalytické vrstvě obsahuje současně rhodiamsulfid podle reference

US 6 149 782 a kov ze skupiny platiny, je překvapivě schopna pracovat s minimalizováním uvolňování vodíku do kyslíku i při vysokých proudových hustotách, např. v rozsahu 4-6 kA/m², když se instaluje do elektrolytického článku plněného kyselinou chlorovodíkovou technického stupně čistoty. Kov ze skupiny platiny je konkrétně samotná platina. Rhodiumsulfid je přednostně přítomen ve formě nanočástic s průměrnou velikostí 10-100 nanometrů podložených ve 30 % podle hmotnosti na aktivním uhlíku, např. Vulcan XC-72; platina je též přednostně podložena na aktivním uhlíku a její částice mají stejnou průměrnou velikost, jako se udává pro rhodiumsulfid, nebo přednostně větší velikost (200-500 nm), což představuje nejlepší kompromis mezi katalytickou aktivitou a chemickou stabilitou. Celkový obsah rhodia, vyjádřený jako kov a platina, lze přibližně určit kolem 1 mg/cm². Obsah však může být mnohem menší, ale hodnoty pod 0,5 mg/cm² nejsou obzvláště upřednostňovány, uvažujeme-li nižší katalytickou aktivitu, která vyústí ve vyšší napětí článku (vyšší spotřeba elektrického výkonu), a hodnoty přesahující 1 mg/cm² se nezdají být reálně průmyslově zajímavé, protože nízké zisky v napětí článku nemohou vyvážit vyšší náklady drahých kovů.

V prvním provedení se rhodiumsulfid a platina podložené na aktivním uhlíku připravují odděleně, a poté se mechanicky mísí. Takto získaná směs se použije spolu s vhodným inertním polymerickým pojivem, jako je např. PTFE nebo Nafion®, k aplikaci katalytické vrstvy kyslíkem depolarizované katody.

Tabulka 2 uvádí údaje týkající se obsahu vodíku v kyslíku získané pomocí elektrolytického článku plněného 12-14% kyselinou chlorovodíkovou technického stupně čistoty

podle hmotnosti, vybaveného kyslíkem depolarizovanou katodou obsahující rhodiumsulfid v katalytické vrstvě podložený ve 30 % na Vulcan XC-72 aktivním uhlíku pro celkový obsah 1 mg/cm² rhodia vypočtený jako kov a platina podložené ve 30 % stále na Vulcan XC-72 v poměru 1-5-10-20 % podle hmotnosti vůči obsahu rhodia. Článek pracuje při 55 °C a je plněn čistým kyslíkem při 1 atm regulovaným tak, aby se zajistil 20% přebytek oproti stochiometrickému množství vyžadovanému každou proudovou hustotou.

TABULKA 2

HCl technického stupně čistoty, 12-14%, 60 °C
Depolarizovaná katoda obsahuje RhS_x a Pt ve směsi jako katalyzátory

	1 % Pt		5 % Pt		10 % Pt		20 % Pt	
Proudová hustota (kA/m ²)	Napětí článku (V)	Konc. H ₂ ppm	Napětí článku (V)	Konc. H ₂ ppm	Napětí článku (V)	Konc. H ₂ ppm	Napětí článku (V)	Konc. H ₂ ppm
5	1,46	100	1,47	80	1,46	50	1,45	50
5,5	1,55	380- 400	1,56	200	1,56	100	1,55	100
6	1,60	1000- 1200	1,60	600	1,60	200- 400	1,59	200- 400

Vynálezci také zjistili, že depolarizované katody obsahující rhodiumsulfid a platinu jako katalyzátory si uchovávají vlastnost prevence uvolňování vodíku do kyslíku nezávisle na kvalitě kyseliny, kterou se elektrolytický článek plní, ať jde o čistou kyselinu (stupně RP) nebo o kyselinu technického stupně čistoty obsahující nečistoty anorganického typu, jako např. ionty kovů, či organického typu, jako např. chlorované sloučeniny s různou molekulovou hmotností, podle typu výroby, která se jí zbavuje. Také se

usoudilo, že přítomnost platiny v katalytické vrstvě významně neovlivňuje výkon depolarizovaných katod, a tudíž článků, v nichž jsou tyto instalovány, alespoň v rozsahu zkoumaných podílů platiny (1-20 % vůči obsahu rhodia), jak dokazují údaje graficky znázorněné na obr. 2.

Také se zjistilo, že ve stejné míře je efektivní druhé alternativní zhotovení katody podle tohoto vynálezu: podle této druhé alternativy se platina podložená na aktivním uhlíku nemísí s rhodiem, podloženým také na aktivním uhlíku, jak bylo popsáno výše, ale použije se spolu s inertním polymerickým pojivem k vytvoření mezilehlé vrstvy, která se včlení mezi hydrofobní vrstvu a katalytickou vrstvu. Vrstvu založenou na samotné platině lze též nanést na povrch katody protilehlý k povrchu, na němž je nanesena katalytická vrstva obsahující rhodium sulfid („vnější vrstva“).

Kyslíkem depolarizovaná katoda opatřená rhodiumsulfidem a platinou rozdělenými do dvou různých vrstev, jak je popsáno výše, vykazuje stejnou schopnost prevence uvolňování vodíku do kyslíku, typickou pro depolarizovanou katodu obsahující směs rhodiumsulfidu a platiny v jediné vrstvě (viz tabulka 2), a stejné elektrochemické vlastnosti (viz obr. 2). Obzvláště upřednostňované složení, avšak neomezující tento vynález, je takové, které předpokládá obsah rhodiumsulfidu v katalytické vrstvě v kontaktu s iontoměničovou membránou ekvivalentní 1 mg/cm^2 , počítáno jako kovové rhodium, a obsah platiny v mezilehlé vrstvě nebo vnější vrstvě ekvivalentní $0,2 \text{ mg/cm}^2$.

Vynálezci také zjistili, že kyslíkem depolarizovaná katoda obsahující rhodiumsulfid a platinu nezávisle na struktuře provedení - struktura o jedné vrstvě se směsí

29.10.03

rhodiumsulfidu a platiny nebo struktura o dvou vrstvách obsahující rhodiumsulfid a platinu v oddělených vrstvách - je prakticky nepostižena zastaveními provozu, i když proběhnou bez speciálních ochranných opatření, jako např. nahrazením kyslíku dusíkem a aplikací ochranných proudů.

Tento znak je poměrně překvapující, obzvláště uvážíme-li rapidní ztrátu katalytické aktivity kyslíkem depolarizovaných katod založených na samotné platině v důsledku zastavení provozu elektrolytických článků, jak je známo z výše uvedené technické literatury. Tato ztráta katalytické aktivity je spojována s rozpouštěním částic platiny, které jsou v bezprostředním kontaktu s iontoměničovou membránou a které tvoří nezbytné plochy, na nichž probíhá hlavní část reakce kyslíkové redukce.

Konkrétněji se určilo, že depolarizované katody podle vynálezu mají sklon k uvolňování platiny během prvních 3-5 zastavení provozu článků, v nichž jsou instalovány, když jsou tyto katody jednovrstevného typu obsahujícího směs rhodiumsulfidu a platiny.

Tato uvolňování prakticky vymizí v následujících zastaveních. V každém případě schopnost prevence uvolňování vodíku do kyslíku zůstává zcela beze změny, jak již bylo uvedeno. Naopak katody podle tohoto vynálezu provedené podle alternativy o dvou vrstvách obsahující oddělený rhodiumsulfid a platinu (platinu v mezilehlé nebo vnější vrstvě, rhodiumsulfid v katalytické vrstvě) sklon k uvolňování nemají. V tabulce 3 jsou uvedeny údaje týkající se uvolňování platiny pro tři kyslíkem depolarizované katody: jednu konvenčního typu obsahující samotnou platinu a dvě představující první provedení vynálezu s jednou vrstvou

29.10.03

obsahující směs rhodiumsulfidu a platiny, resp. druhé provedení vynálezu se dvěma vrstvami obsahující rhodiumsulfid a platinu v oddělených vrstvách, konkrétně platinu v mezilehlé vrstvě. Tyto tři katody byly instalovány v elektrolytickém článku typu popsaneho v referenci US 5 770 035, plněném čistým kyslíkem při 1 atm a podle hmotnosti 12-14% kyselinou chlorovodíkovou technického stupně čistoty při 60 °C.

TABULKA 3

HCl tech. stupně čistoty, 12-14% podle hmotnosti, 60 °C
Kyslíkem depolarizovaná katoda obsahující RhS_x a Pt jako katalyzátory ve směsi nebo v oddělených vrstvách
Uvolňování Pt (procento ztráty pro každé zastavení provozu vůči počátečnímu množství)

Pořadí zastavení provozu	Konvenční Pt	Rh/Pt ve směsi (Rh a Pt s částicemi o stejném průměru: 10 - 100 nm)	Rh/Pt ve směsi (Pt s částicemi o větším průměru: 200 - 500 nm)	Rh a Pt ve dvou různých vrstvách (Pt s částicemi o větším průměru: 200 - 500 nm)
1	30	25	15	1-5
2	10-20	10	5-10	< 1
3	10-20	10	5-10	< 1

Lze předpokládat, aniž by byl omezen rozsah vynálezu, že během zastavení provozu provedených bez speciálních opatření v kyslíkem depolarizované katodě provedené podle první alternativy, totiž obsahující směs rhodiumsulfidu a platiny v jedné vrstvě, difúze chloru a kyseliny chlorovodíkové z anodové komory skrz iontoměničovou membránu určuje korozi částic platiny, které jsou v kontaktu

29.10.03

s membránou a umístěny v bezprostřední blízkosti, ale nezahrnuje platinu obsaženou v jádru vrstvy.

Katalytická aktivita není ovlivněna, jelikož ji v podstatě zajišťují částice rhodiamsulfidu v bezprostředním kontaktu s membránou, které nepodléhají korozi. Naopak v případě konvenčních katod obsahujících samotnou platinu koroze částic, které jsou v kontaktu s membránou, eliminuje katalytické plochy, na nichž probíhá kyslíková redukce, což má za následek náhlý pokles katalytické aktivity (zvýšení napětí článku). V každém případě má vynález ještě větší účinek, když mají částice platiny smíchané s rhodiamsulfidem průměrnou velikost větší (v řádu stovek nanometrů namísto desítek). Takto se účinek platiny redukuje zanedbatelně, ale její odolnost vůči rozpouštění se značně zvýší.

Pokud jsou katody podle vynálezu vyrobeny podle druhého provedení, tj. s rhodiamsulfidem a platinou oddělenými ve dvou různých vrstvách, a zejména s platinou obsaženou v mezilehlé nebo vnější vrstvě, je situace podobná jako u katod vyrobených podle prvního provedení poté, co byly podrobeny určitému počtu zastavení provozu (zbývající platina přítomná pouze v určité vzdálenosti od membrány). U tohoto typu rozložení platiny (je přítomna pouze v mezilehlé vrstvě nebo ve vnější vrstvě) se chlor a kyselina chlorovodíková, které difundují skrz membránu, zředí v katalytické hmotě a nejsou již schopny vyvinout závažný korozivní účinek.

Bez záměru vztahovat tento vynález k jakékoli konkrétní teorii lze předpokládat, že specifické chování platiny při prevenci uvolňování vodíku do kyslíku lze přisuzovat jednoduchosti, s níž vodík, přítomný spolu s kyslíkem

29.10.03

v pórech struktury katody, kde se nevyhnutelně generuje při vyšších proudových hustotách (viz obr. 1), adsorbuje kov a disociuje se na adsorbovaný atomický vodík, který je narozdíl od molekulárního vodíku vysoce reaktivní s kyslíkem.

Jinými slovy, platina působící jako katalyzátor pro vodíko-kyslíkovou rekombinaci za vzniku vody ve skutečnosti blokuje difundující vodík v pórech, a tím předchází jeho uvolňování do kyslíku. Tento mechanismus je zjevně potvrzen účinností, kterou vykazují jiné kovy ze skupiny platiny, zejména iridium a palladium (též známé jako aktivní katalyzátory vodíko-kyslíkové reakce), po přidání do rhodiamsulfidu podle znázorněných dvou alternativ.

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík v.r.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kyslíkem depolarizovaná katoda pro membránové články k elektrolýze kyseliny chlorovodíkové, obsahující inertní vodivý substrát a sadu katalyzátorů, přičemž tato sada obsahuje rhodiumsulfid a alespoň jeden kov ze skupiny platiny.

2. Katoda podle nároku 1, obsahující alespoň jednu hydrofobní vrstvu vloženou mezi substrát a sadu katalyzátorů.

3. Katoda podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že rhodiumsulfid a alespoň jeden kov ze skupiny platiny jsou podloženy na aktivním uhlíku.

4. Katoda podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že rhodiumsulfid a alespoň jeden kov ze skupiny platiny jsou podloženy na aktivním uhlíku.

5. Katoda podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že rhodiumsulfid a alespoň jeden kov ze skupiny platiny jsou smíchány v katalytické vrstvě.

6. Katoda podle nároku 1 nebo 3, **vyznačující se tím**, že rhodiumsulfid a alespoň jeden kov ze skupiny platiny jsou obsaženy v různých katalytických vrstvách a katalytická vrstva obsahující platinu je vložena mezi katalytickou vrstvu obsahující rhodiumsulfid a substrát.

7. Katoda podle nároku 1 nebo 3, **vyznačující se**

29.10.03

tím, že rhodiumsulfid a alespoň jeden kov ze skupiny platiny jsou obsaženy v různých katalytických vrstvách, nanesených na opačných povrchích substrátu.

8. Katoda podle nároku 2 nebo 4, **vyznačující se tím**, že rhodiumsulfid a alespoň jeden kov ze skupiny platiny jsou obsaženy v různých katalytických vrstvách a katalytická vrstva obsahující platinu je vložena mezi katalytickou vrstvou obsahující rhodiumsulfid a hydrofobní vrstvou.

9. Katoda podle nároku 7, obsahující alespoň jednu hydrofobní vrstvou vloženou mezi substrát a katalytickou vrstvou obsahující rhodiumsulfid.

10. Katoda podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna z katalytických vrstev obsahuje inertní polymerické pojivo.

11. Katoda podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden kov ze skupiny platiny je zvolen ze skupiny obsahující platinu, iridium a palladium.

12. Katoda podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že částice rhodiumsulfidu mají průměrnou velikost 10 až 100 nanometrů.

13. Katoda podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že částice alespoň jednoho kovu ze skupiny platiny mají průměrnou velikost 200 až 500 nanometrů.

14. Katoda podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že obsah rhodiumsulfidu je 0,5 až 1 mg/cm², udáno pro kov.

15. Katoda podle předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden kov ze skupiny platiny je obsažen v množství 1 až 20 % dle hmotnosti obsahu rhodiumsulfidu.

16. Elektrolytický článek pro kyselinu chlorovodíkovou rozdělený alespoň jednou iontoměničovou membránou na alespoň jednu katodovou komoru a alespoň jednu anodovou komoru, kde alespoň jedna anodová komora obsahuje propojení pro plnění vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové a pro odčerpávání zbytkové kyseliny a produkovaného chloru a alespoň jedna katodová komora obsahuje propojení pro plnění kyslíkem nebo plynem obsahujícím kyslík a pro odčerpávání zbytkového kyslíku a reakční vody, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna katodová komora obsahuje alespoň jednu katodu podle předcházejících nároků.

17. Způsob elektrolýzy vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, **vyznačující se tím**, že článek podle nároku 16 je plněn vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové v anodové komoře a kyslíkem či plynem obsahujícím kyslík v katodové komoře, přičemž se zavádí elektrický proud a odčerpává se zbytková kyselina a chlor z anodové komory a zbytkový kyslík a voda z katodové komory.

18. Způsob podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že hustota elektrického proudu je 3 až 6 kA/m².

19. Způsob podle nároků 17 a 18, **vyznačující se**

29.10.03

tím, že kyselina chlorovodíková je kyselina chlorovodíková technického stupně čistoty obsahující nečistoty.

20. Způsob podle nároků 17 až 19, **vyznačující se tím**, že kyselina chlorovodíková má koncentraci nepřevyšující 15 %.

21. Způsob podle nároků 17 až 20, **vyznačující se tím**, že provozní teplota nepřesahuje 60 °C.

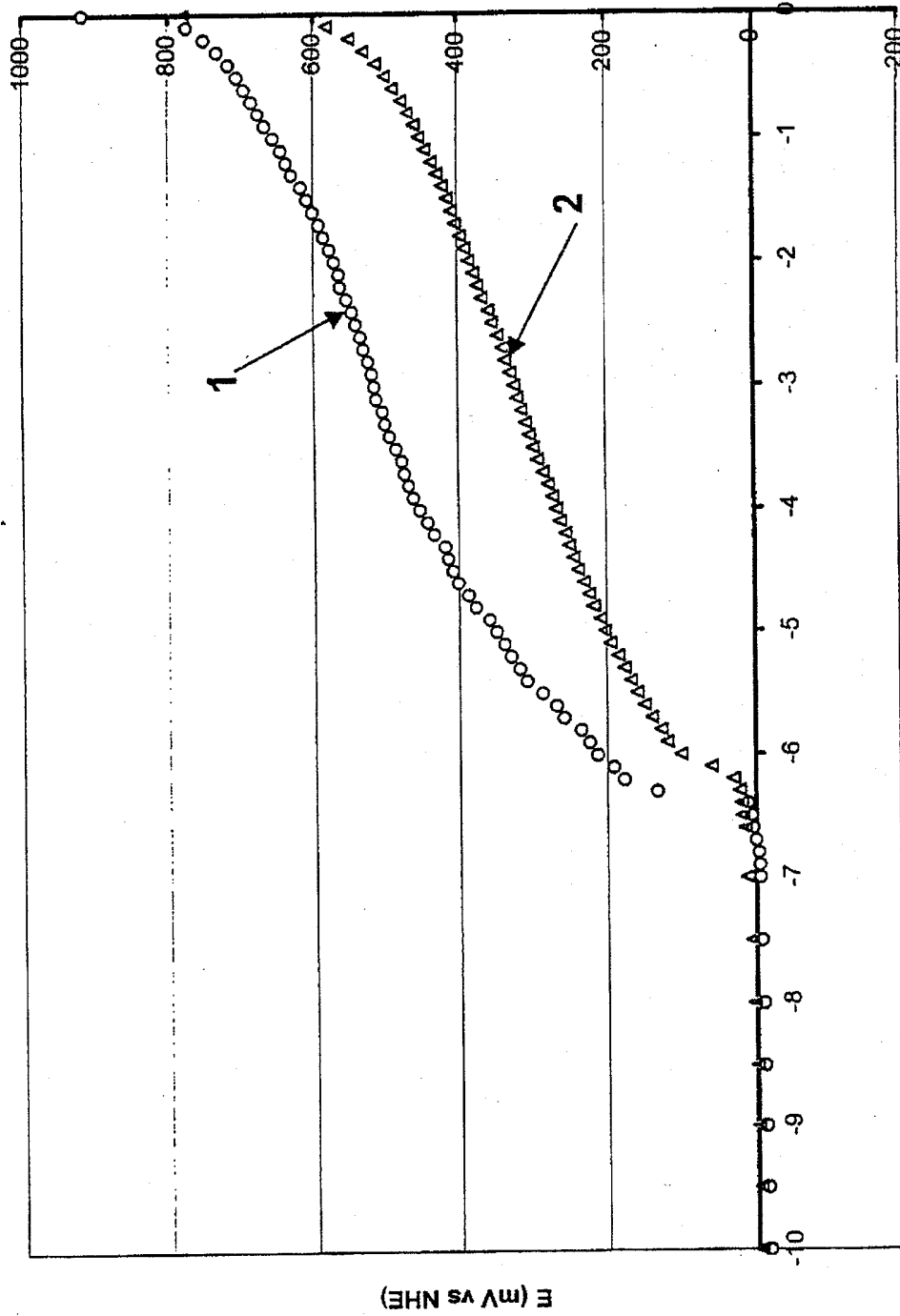
22. Způsob podle nároků 17 až 21, **vyznačující se tím**, že zbytkový kyslík vytažený z katodové komory se důkladně zbaví vodíku.

Zastupuje:

Dr. Otakar Švorčík v.r.

29.10.03

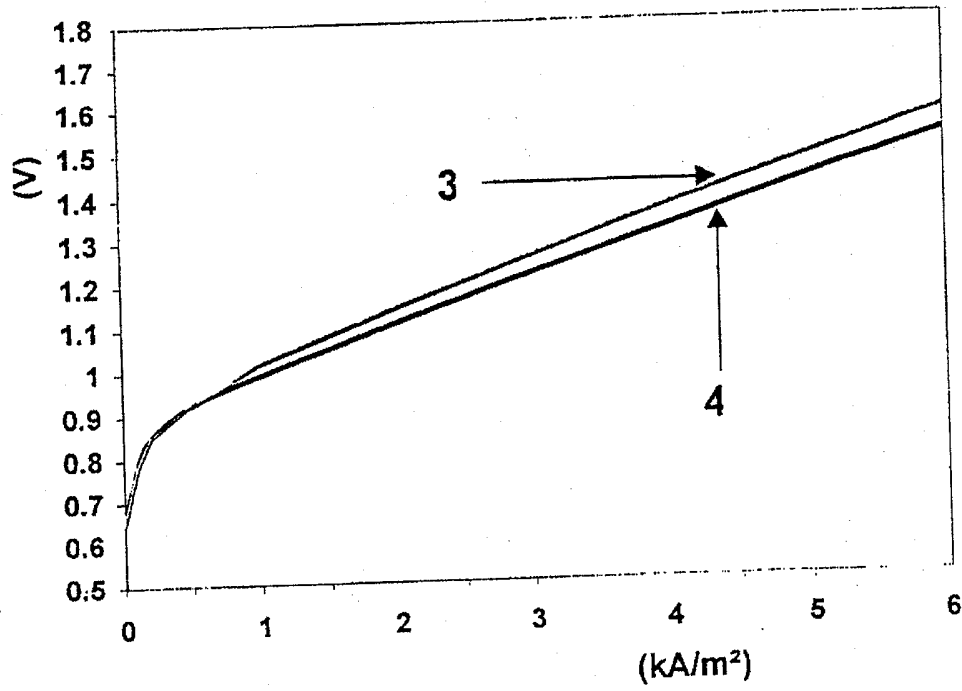
PV 2003 - 2301



OBR. 1

29.10.03

PV 2003-2301



OBR. 2