



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 080**

51 Int. Cl.:
C25B 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08759575 .7**

96 Fecha de presentación : **14.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2147133**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54 Título: **Electrodo para celdas electrolíticas de membrana.**

30 Prioridad: **15.05.2007 IT MI07A0980**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.04.2011

73 Titular/es: **INDUSTRIE DE NORA S.p.A.**
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT

72 Inventor/es: **Ottaviani, Angelo;**
Carrettin, Leonello;
Di Franco, Dino Floriano;
Mojana, Corrado y
Perego, Michele

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 357 080 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo para celdas electrolíticas de membrana

ANTECEDENTES

5 La presente invención se refiere a un electrodo para aplicaciones electroquímicas, en particular a un electrodo para celdas electrolíticas de membrana formado sobre un soporte metálico.

10 Los procedimientos electrolíticos llevados a cabo en celdas separadas por membranas de intercambio iónico están entre las aplicaciones electroquímicas industriales más importantes. Algunos ejemplos de tales aplicaciones son la electrolisis de salmueras de cloruro alcalino (electrolisis cloroalcalina), con referencia particular a la electrolisis de salmuera de cloruro sódico para la producción de cloro y sosa cáustica, y la electrolisis de soluciones de ácido clorhídrico.

En la siguiente descripción, se hará referencia a la electrolisis de cloruro sódico como el ejemplo más representativo en términos de producción global, pero se entiende que la presente invención no está limitada a tal aplicación.

15 En la electrolisis cloroalcalina con membrana, el compartimento anódico de la celda electrolítica se separa del compartimento catódico por medio de una membrana de intercambio iónico. El compartimento anódico de la celda se alimenta con una salmuera de cloruro sódico, pongamos por caso a una concentración de aproximadamente 300 g/l; el desprendimiento de cloro tiene lugar sobre la superficie del ánodo, a una densidad de corriente no mayor de 4 kA/m², mientras la salmuera se agota por consiguiente hasta una concentración de descarga habitualmente comprendida entre 200 y 220 g/l. Los iones sodio son transportados por el campo eléctrico a través de la membrana hasta el compartimento catódico, donde se genera el producto cáustico a una concentración habitualmente no superior a 33% en peso. A continuación, el producto cáustico se extrae y se concentra mediante evaporación fuera de la celda. También tiene lugar desprendimiento de hidrógeno sobre la superficie del cátodo. La necesidad de disminuir la inversión de capital ha conducido al diseño de plantas que funcionan a una densidad de corriente superior: de hecho, mientras que las plantas más antiguas trabajan habitualmente a 3 kA/m², las de construcción más nueva funcionan a aproximadamente 5 kA/m². La tendencia actual en el diseño de plantas es incrementar adicionalmente tales valores hasta 6 kA/m² o más. El desprendimiento de gas en forma de burbujas, cuyo caudal se incrementa con densidades de corriente crecientes, puede provocar fluctuaciones de presión potencialmente peligrosas para la integridad mecánica de la membrana: por esta razón, el diferencial de presión a través de los dos compartimentos habitualmente está controlado de un modo preciso y se mantiene por debajo de 3000 Pa, lo que complica el funcionamiento de la celda. Por otra parte, el producto gaseoso tiene la tendencia a acumularse entre la membrana y las superficies del electrodo que están frente a la misma, incrementando la caída osmótica en la zona de contacto y agotando localmente la concentración de ion cloro debido a una escasa renovación del electrolito. La dilución de la salmuera favorece el desprendimiento local de oxígeno con acidificación consiguiente. La combinación de estos diferentes aspectos (acumulación de cloro, acumulación de oxígeno, agotamiento de la salmuera atrapada, acidificación) explica el deterioro temprano de las membranas, particularmente en forma de generación de ampollas especialmente en correspondencia con zonas intersticiales entre el ánodo y la membrana, conduciendo a un incremento del voltaje y una disminución de la eficacia electrolítica. Un deterioro similar también puede tener lugar en las zonas intersticiales entre la membrana y el cátodo: en este caso, el estancamiento del líquido conduce a un incremento en la concentración de producto cáustico, que puede alcanzar un valor de hasta 40-45%. Una alcalinidad tan alta puede dañar la estructura química de la membrana, con un incremento de voltaje consiguiente que acompaña al comienzo de la formación de ampollas localizada, como se describió para la cara del ánodo.

45 Se han propuesto una pocas medidas para mejorar la circulación de la salmuera cerca de la superficie de los electrodos a fin de mitigar los problemas asociados con el estancamiento de burbujas de gas: US 4.608.144 divulgaba una superficie anódica equipada con canales paralelos verticales dirigidos alternativamente a la alimentación y la extracción de salmuera, y también equipada con canales horizontales de menor sección que conectan recíprocamente los canales de alimentación y extracción. De esta manera se consigue una circulación de salmuera forzada, que evita de algún modo la adhesión de burbujas de cloro. US 5.114.547 divulga un ánodo destinado a promover la circulación de salmuera en la superficie de contacto membrana-ánodo a fin de obviar el incremento en la resistencia eléctrica asociado con el agotamiento de la salmuera estancada en la superficie de contacto por medio de una estructura que consiste en canales verticales conectados con canales secundarios inclinados dispuestos en un patrón de espiga. US 2006/0042935 trata el mismo problema proporcionando una superficie anódica irregular obtenida al chorrear con arena o mordentar al ácido a fin de mejorar el aporte de salmuera al ánodo. Aunque todas las medidas propuestas podrían contribuir en alguna extensión a evitar el deterioro las membranas de intercambio iónico en las condiciones de procesamiento habituales, no garantizan un funcionamiento óptimo en las condiciones de procesamiento extremas necesarias para cumplir los requerimientos actuales del mercado destinados a una productividad superior de las celdas.

Por lo tanto, sería deseable tener un electrodo para cubas electrolíticas de membrana que venciera las limitaciones de la técnica anterior, particularmente en cuanto a la posibilidad de hacer funcionar una celda electrolítica de

membrana con comportamientos superiores en términos de parámetros tales como vida útil de la membrana, densidad de corriente aplicable superior, voltaje operativo, concentración del producto cáustico obtenido en la celda, grado de utilización de salmuera o diferencial de presión aplicable máximo.

SUMARIO

5 La invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

Una realización proporciona un electrodo obtenido sobre un sustrato metálico que tiene una multiplicidad de ranuras localmente paralelas con una profundidad de 0,005 a 0,02 mm y un saliente - definido como la distancia entre ranuras adyacentes - de 0,01 a 0,5 mm.

10 Por ranuras localmente paralelas se pretende por la presente una multiplicidad de ranuras, de conformación abierta o cerrada, que van en paralelo al menos en parte de su longitud; la trayectoria de las ranuras localmente paralelas puede asumir una tendencia generalmente paralela a través de toda la estructura del electrodo, en líneas rectas o con curvaturas de cualquier tipo. En una realización, la superficie del electrodo presenta ranuras localmente paralelas que tienen una conformación cerrada y que se cortan entre sí recíprocamente.

15 El electrodo que se define anteriormente en la presente memoria puede ser ventajoso en cualquier aplicación electrolítica, especialmente para trabajar en contacto directo con una membrana de intercambio iónico; en el caso de la electrolisis cloroalcalina, el electrodo anterior puede estar montado con su superficie ranurada en contacto directo con la membrana, con resultados sorprendentemente ventajosos usado tanto a modo de ánodo como/o a modo de cátodo. El sustrato metálico puede estar hecho de diferentes materiales, incluyendo pero no limitados a, titanio y aleaciones de titanio para aplicación como ánodo y níquel, aleaciones de níquel y aceros inoxidable para aplicación
20 como cátodo. La geometría del sustrato puede ser de cualquier tipo: como un ejemplo no limitativo, la superficie ranurada puede proporcionarse sobre láminas troqueladas o expandidas, mallas y estructuras comprendidas por tiras paralelas opcionalmente giradas a lo largo del eje horizontal, también llamados electrodos de celosía.

25 El sustrato del electrodo puede estar provisto de un revestimiento catalítico conocido sobre su superficie ranurada: pongamos por caso, cuando se pretende el uso como ánodo para el desprendimiento de cloro en celdas cloroalcalinas, el sustrato del electrodo puede estar provisto de un revestimiento basado en metales nobles u óxidos de los mismos. Los electrodos obtenidos sobre el sustrato como se definió anteriormente en la presente memoria pueden ser particularmente útiles en celdas electrolíticas cloroalcalinas, tanto a modo de ánodos para el desprendimiento de cloro como a modo de cátodos para el desprendimiento de hidrógeno, especialmente cuando se montan con la superficie ranurada en contacto directo con la membrana. En el caso de ranuras rectas que van
30 paralelas a través de toda la estructura, orientar las ranuras en la dirección vertical puede proporcionar una circulación mejorada de electrolito y una liberación de burbujas de gas desde la superficie. En el caso de celdas montadas de acuerdo con la configuración conocida en la técnica como hueco cero, en la que ambos electrodos están en contacto directo con la membrana, los inventores observaron que fabricar tanto el ánodo como el cátodo sobre sustratos ranurados según se define hacía posible trabajar a densidades de corriente que superaban con creces 6 kA/m², hasta 10 kA/m², con voltajes de celda totalmente aceptables. También se llevaron a cabo ensayos de duración con excelentes resultados con concentraciones de anolito por debajo de 200 g/l (en particular hasta 150 g/l), con concentraciones de producto cáustico por encima de 33% (en particular hasta 37%) y manteniendo diferenciales de presión a través de los dos compartimentos por encima de 3000 Pa (en particular hasta 10000 Pa),
35 condiciones que normalmente conducían a un deterioro de las membranas cuando se empleaban electrodos de la técnica anterior.

40 Sin querer limitarse por ninguna teoría particular, podría suponerse que el electrodo obtenido sobre un sustrato ranurado según se define permite una liberación particularmente eficaz de las burbujas de gas, también en comparación con electrodos ranurados de la técnica anterior, posiblemente debido a que las ranuras densamente empaquetadas y poco profundas favorecen el fenómeno del transporte capilar en oposición a una circulación de electrolito.

45 El electrodo que se define puede obtenerse mediante métodos simples y económicos tales como erosión superficial, llevados a cabo por medio de papel o tela abrasivos - opcionalmente en un procedimiento de laminado continuo - muelas amoladoras lamelares o piedras amoladoras; otras técnicas incluyen el uso de estiradoras o laminadores, además de tecnologías mas sofisticadas tales como mordentado láser o técnicas litográficas, de acuerdo con la
50 geometría seleccionada. La erosión mediante piedra amoladora, pongamos por caso, puede ser adecuada para obtener ranuras paralelas de conformación cerrada y que se cruzan entre sí, mientras que una muela amoladora lamelar, una estiradora o un laminador pueden ser más adecuados para obtener ranuras generalmente paralelas a lo largo de toda la superficie.

Un electrodo obtenido con las técnicas mencionadas anteriormente puede permitir una sensible reducción del coste en comparación con otros electrodos ranurados conocidos en la técnica y caracterizados por una profundidad muy superior que no puede obtenerse mediante simple abrasión.

Ejemplos

5 EJEMPLO 1

10 Seis láminas de 1 mm de grosor y 600 mm x 800 mm de ancho de titanio clase 1 se desengrasaron y se sometieron a un tratamiento de erosión con una muela amoladora lamelar, obteniendo ranuras de 0,2 mm de saliente en todas las muestras a diversas profundidades; las láminas se expandieron de acuerdo con una técnica conocida, obteniendo un geometría de malla romboidal de diagonales de 10 mm x 5 mm y un paso de desplazamiento de 1,6 mm. Al terminar el procedimiento de expansión, las ranuras medidas con un perfilómetro presentaban profundidades medias como las indicadas en la tabla 1:

TABLA 1

ID de la Muestra	Profundidad de Ranuras (mm)
A1	0,003
A2	0,006
A3	0,01
A4	0,02
A5	0,05
A6	0,2

15 De forma similar, tres láminas de 1 mm de grosor y 600 mm x 800 mm de ancho de níquel se desengrasaron y se sometieron al tratamiento de erosión y la expansión subsiguiente, a fin de obtener una geometría idéntica. Al terminar el procedimiento de expansión, las ranuras medidas con un perfilómetro presentaban profundidades medias como las indicadas en la tabla 2:

TABLA 2

ID de Muestra	Profundidad de ranuras (mm)
C1	0,002
C2	0,01
C3	0,05

20 Una lámina de titanio y una de níquel, que tenían el mismo tamaño que las muestras previas, identificadas como A0 y C0, respectivamente, se sometieron al mismo tratamiento de expansión que las muestras anteriores, después de chorreado de arena con corindón y mordentado subsiguiente en HCl como se conoce en la técnica; no se efectuó un tratamiento abrasivo adicional sobre estas muestras.

25 Todas las muestras de titanio se revistieron subsiguientemente con un catalizador basado en óxido de rutenio y titanio para el desprendimiento anódico de cloro, con una carga global de catalizador de 12 g/m². Una nueva comprobación de la profundidad de las ranuras no mostraba ninguna variación significativa introducida por la etapa de revestimiento.

EJEMPLO 2

30 Todas las muestras preparadas en el ejemplo previo se cortaron en trozos de 150 mm x 200 mm de ancho y se caracterizaron, acopladas en diversas combinaciones, en un banco múltiple para pruebas de vida útil aceleradas con electrolisis cloroalcalina. Cada estación del banco múltiple estaba equipada con una celda electrolítica de membrana adecuada para alojar un ánodo y un cátodo de 1 mm de grosor en contacto directo con una membrana de referencia de doble capa sulfónica/carboxílica (Nafion® 982 producida por Du-Pont, EE. UU. de A.). Las muestras de electrodo

5 de las tablas 1 y 2 se montaron con ranuras orientadas verticalmente. La prueba de vida útil se llevó a cabo partiendo simultáneamente de todas las celdas con las diversas combinaciones de ánodos y cátodos en condiciones de procesamiento mucho más rigurosas que en la práctica industrial común, determinando el tiempo de degradación de la membrana de intercambio iónico, definido como el tiempo requerido para que el voltaje de la celda se incremente en 0,5 V con respecto al valor inicial a la densidad de corriente del procedimiento.

Las condiciones del procedimiento se indican como sigue:

- concentración de salmuera a la salida del compartimento anódico: 150 g/l
- concentración en peso de sosa cáustica obtenida como producto: 37%
- diferencial de presión a través de los dos compartimentos: 5000 Pa
- 10 - densidad de corriente: 12 kA/m²

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3:

TABLA 3

Número de prueba	Ánodo	Cátodo	Duración (h)
1	A0	C0	514
2	A0	C0	562
3	A0	C2	580
4	A0	C3	565
5	A1	C0	729
6	A2	C0	904
7	A3	C0	1213
8	A4	C0	1417
9	A5	C0	866
10	A6	C0	578
11	A2	C1	940
12	A3	C1	1283
13	A4	C1	1646
14	A5	C1	1108
15	A1	C2	887
16	A2	C2	959
17	A3	C2	1682
18	A4	C2	1704
19	A5	C2	1011
20	A6	C2	622
21	A3	C3	1088
22	A4	C3	1544
23	A3	C1	1305
24	A4	C1	1593

EJEMPLO 3

5 Una celda electrolítica como la del ejemplo 2, equipada con una muestra de ánodo A4 y una muestra de cátodo C2, y una segunda celda electrolítica análoga equipada con una muestra de ánodo no ranurada A0 y una muestra de cátodo no ranurada C0 se sometieron a una prueba de vida útil a unas condiciones de procesamiento sensiblemente más rigurosas que en la práctica industrial común.

Las condiciones de procesamiento se indican como sigue:

- concentración de salmuera a la salida del compartimento anódico: 180 g/l
- concentración en peso de sosa cáustica obtenida como producto: 35%
- diferencial de presión a través de los dos compartimentos: 4000 Pa
- 10 - densidad de corriente: 10 kA/m²

15 Después de aproximadamente 900 horas de prueba, la celda equipada con las muestras de electrodo A0 y C0 tenía que desconectarse debido a que el deterioro progresivo de la membrana había provocado un fuerte incremento en el voltaje de la celda, que alcanzaba valores altos que fluctuaban mucho en el tiempo. El desmontaje de la celda evidenciaba una formación general de ampollas sobre la superficie, con una población superior en correspondencia con la tobera de salida de escape de salmuera, donde también podía observarse una desestratificación local incipiente de las dos capas de la membrana.

La celda equipada con el ánodo A4 y el cátodo C2 se desmantelaba después de 2400 horas de prueba continua y voltaje prácticamente constante. Al desmontar la celda, no se observaba un fenómeno particular de deterioro de la membrana.

20 La descripción previa no estará destinada a limitar la invención, que puede ponerse en práctica de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión solo está definida por las reivindicaciones adjuntas.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprenden" y variaciones del mismo tales como "que comprende" y "comprende" no están destinados a excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

30 La explicación de los documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva solamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o se representa que cualquiera o la totalidad de estos materiales formen parte de la base de la técnica anterior ni fueran del conocimiento general común en el campo pertinente a la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Celda electrolítica que comprende una membrana de intercambio iónico y al menos un electrodo en contacto directo con dicha membrana de intercambio iónico, comprendiendo dicho electrodo un sustrato metálico que tiene al menos una superficie equipada con una multiplicidad de ranuras localmente paralelas, variando la profundidad de dichas ranuras de 0,001 a 0,1 mm y variando la distancia entre ranuras adyacentes de 0,1 a 0,5 mm.
2. La celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha profundidad de dichas ranuras varía de 0,005 a 0,02 mm.
3. La celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dichas ranuras son generalmente paralelas a lo largo de toda la superficie o en la que dichas ranuras localmente paralelas se cruzan entre sí.
- 10 4. La celda electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de dicho sustrato de electrodo se selecciona del grupo que consiste en titanio y aleaciones del mismo, níquel y aleaciones del mismo, y acero inoxidable.
- 15 5. La celda electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho sustrato de electrodo tiene una geometría seleccionada del grupo que consiste en láminas troqueladas o expandidas, mallas y estructuras de celosía.
6. La celda electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho electrodo comprende además un revestimiento catalítico aplicado a dicha superficie provista de ranuras, dicho revestimiento catalítico comprende preferiblemente metales nobles u óxidos de los mismos.
- 20 7. La celda electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho al menos un electrodo está montado con dichas ranuras generalmente paralelas a lo largo de toda la superficie orientadas en una dirección principalmente vertical.
8. Método para fabricar una celda electrolítica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la etapa de formar dicha multiplicidad de ranuras sobre dicho sustrato metálico de dicho electrodo mediante erosión continua.
- 25 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha erosión se lleva a cabo continuamente por medio de al menos un dispositivo seleccionado del grupo de rodillos de papel o tela abrasivos, piedras amoladoras y muelas amoladoras lamelares o en el que dicha erosión se lleva a cabo por medio de una estiradora o un laminador.
- 30 10. Procedimiento de electrolisis de una salmuera de cloruro alcalino llevado a cabo al aplicar corriente eléctrica continua en una celda electrolítica de membrana de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la etapa de desprender un producto gaseoso sobre la superficie de dicho al menos un electrodo.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho producto gaseoso es cloro desprendido anódicamente o hidrógeno desprendido catódicamente.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, en el que la densidad de dicha corriente eléctrica continua es al menos 5 kA/m^2 .
- 35 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el diferencial de presión a través de la membrana de la celda electrolítica es al menos 3000 Pa.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la concentración de dicha salmuera a la salida del compartimento anódico es como mucho 200 g/l.
- 40 15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que se produce en el compartimento catódico una solución cáustica en una concentración en peso de al menos 33%.