



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 604**

51 Int. Cl.:
C25B 9/08 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02787662 .2**
96 Fecha de presentación : **12.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1446515**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2004**

54 Título: **Cuba electroquímica con electrodos de difusión de gas.**

30 Prioridad: **12.11.2001 IT MI01A2379**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

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

72 Inventor/es: **Faita, Giuseppe y**
Federico, Fulvio

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

ES 2 365 604 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).

DESCRIPCION

Cuba electroquímica con electrodos de difusión de gas

Descripción de la invención

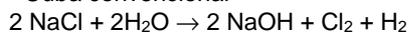
5 Diversos procedimientos industriales se llevan a cabo en cubas electroquímicas, tales como la electrólisis cloro-álcali para la producción de cloro gaseoso y sosa o potasa cáustica, la electrólisis de agua principalmente para la producción de hidrógeno, la electrólisis de sales para obtener los correspondientes ácidos y bases, por ejemplo sosa cáustica y ácido sulfúrico a partir de sulfato sódico, la deposición de metales, entre los cuales el cobre y el zinc son los principales. El problema fisiológico de todos estos procedimientos es el consumo de energía eléctrica que normalmente constituye una parte sustancial del coste de producción total. Dado que la energía eléctrica se caracteriza en todas las zonas geográficas por un coste con una tendencia constante a incrementar, es evidente la importancia de reducir su consumo en los procedimientos electroquímicos antes indicados.

10 El consumo de energía en un procedimiento electroquímico depende principalmente del voltaje de la cuba; por tanto, de manera inmediata resulta evidente el motivo de los esfuerzos dirigidos a la mejora del diseño de la cuba, con el uso de electrodos más catalíticos y con el descenso de las caídas óhmicas dentro de la estructura de la cuba y en los electrolitos, por ejemplo mediante la disminución del espacio de separación interelectródico.

15 En el caso del procedimiento cloro-álcali convencional, se suministra una solución de cloruro sódico, o menos frecuentemente cloruro potásico, a una cuba que contiene un ánodo, sobre el cual se desprende cloro gaseoso, mientras que en el cátodo se desprende hidrógeno con formación simultánea de hidróxido sódico (hidróxido potásico en el caso de alimentar cloruro potásico). En el tipo de cuba más desarrollado, la sosa cáustica que está presente cerca del cátodo se mantiene separada de la solución de cloruro sódico que se alimenta a la zona anódica por medio de una membrana catiónica consistente en un polímero perfluorado que contiene grupos negativamente cargados, por ejemplo grupos sulfónicos y/o carboxílicos. Dichas membranas son comercializadas por diversas compañías, entre las cuales se encuentran DuPont/USA, Asahi Glass y Asahi Chemical/Japón. El diseño de este tipo de cuba ha sido estudiado en profundidad y se puede afirmar que la tecnología se encuentra hoy día en un estado óptimo con respecto al consumo de energía. Un ejemplo de dicho tipo de diseño se ofrece en la solicitud de Patente Internacional WO 98/55670. Un análisis del coste de producción de cloro y sosa cáustica obtenidos con este tipo avanzado de cuba indica sin embargo que el impacto del consumo energético es todavía relevante. Esta consideración ha generado una serie de propuestas de mejoras adicionales, cuyo elemento común es el uso de un electrodo de gas, concretamente un cátodo alimentado con oxígeno (como tal o como aire enriquecido, o bien simplemente aire desprovisto de su contenido en dióxido de carbono) como un sustituto del cátodo desprendedor de hidrógeno empleado en la tecnología anteriormente expuesta.

20 Una cuba de electrólisis cloro-álcali que comprende un cátodo suministrado con un gas que contiene oxígeno presenta un consumo de energía eléctrica que fisiológicamente es mucho más bajo que el habitual de la tecnología convencional. El motivo de esto es sobre todo la naturaleza termodinámica puesto que dos cubas, una de ellas convencional y la otra comprendiendo un cátodo de oxígeno, se caracterizan por diferentes reacciones globales:

- Cuba convencional



- Cuba con cátodo de oxígeno



25 En la práctica se ha observado que el voltaje de una cuba de membrana convencional suministrada con una densidad de corriente de 4 kA/m^2 , es de aproximadamente 3 voltios, mientras que el de una cuba equipada con membrana y cátodo de oxígeno, que trabaja en las mismas condiciones operativas, es de aproximadamente 2-2,2 voltios. Como puede verse, se consigue un ahorro de energía eléctrica del 30% aproximadamente (la producción desperdiciada de hidrógeno, que normalmente se aprovecha como combustible, es de una importancia secundaria).

30 En la actualidad, no existe sin embargo ninguna aplicación industrial de cubas de electrólisis que incorporen cátodos de oxígeno. La razón de esta situación reside en la estructura del cátodo de oxígeno y en los requisitos impuestos en las condiciones operativas para asegurar una buena eficiencia global. De forma resumida, el cátodo de oxígeno está hecho de un soporte poroso, preferentemente conductor, sobre el cual se aplica una capa microporosa formada por un conjunto de partículas electrocatalíticas estabilizadas mecánicamente por medio de un aglutinante resistente a las condiciones operativas. La capa puede comprender una película adicional que también comprende preferentemente partículas conductoras pero no electrocatalíticas, y un aglutinante. El soporte poroso puede consistir en una malla, una lámina perforada de forma diversa, un género de carbón/grafito, un papel de carbón/grafito o materiales sinterizados. Un electrodo de dicho tipo, junto con el procedimiento de fabricación relevante, se describe en la Patente US 4.614.575.

35 Cuando un electrodo del tipo antes mencionado se utiliza como cátodo de alimentación de oxígeno en la electrólisis

cloro-álcali, en una posición paralela a la membrana catiónica, en contacto directo o con un espacio de separación moderado, de forma indicativa 2-3 mm, la sosa cáustica producida por la reacción de oxígeno sobre las partículas electrocatalíticas debe descargarse de algún modo para evitar que se llene progresivamente la microporosidad de la capa. De hecho, si tiene lugar este llenado, el oxígeno no podría difundirse más a través de los poros para alcanzar las partículas catalíticas que actúan como los sitios de reacción. La descarga de la sosa cáustica formada sobre las partículas electrocatalíticas del cátodo debe ocurrir esencialmente de dos maneras, bien hacia la membrana, en el caso de que el cátodo esté situado en paralelo a y con un cierto espacio de separación respecto de la membrana, o bien hacia atrás del oxígeno, desde el lado opuesto a aquel que está enfrentado a la membrana, en el caso de que el cátodo esté en contacto con la propia membrana.

En el primer caso, se forma una película de líquido de 2-3 mm de grosor por ejemplo, que normalmente se mantiene en circulación hacia arriba (las cubas tienen electrodos dispuestos verticalmente) para extraer la sosa cáustica producida por las cubas, para extraer el calor producido de forma natural por la reacción y finalmente para controlar la concentración de sosa cáustica dentro de límites predeterminados, permitiendo ello prolongar el tiempo de vida de la membrana de intercambio iónico. Esta situación establece un gradiente de presión entre la sosa cáustica y el oxígeno en los dos lados del cátodo que, de hecho, funciona como una pared de separación. Dicho gradiente puede ser positivo (presión de la sosa cáustica mayor que la de oxígeno) y en este caso incrementa desde la parte superior a la inferior bajo el efecto de la carga hidráulica. Por el contrario, el gradiente puede ser negativo (presión de oxígeno mayor que la de la sosa cáustica) y, en este caso, disminuye desde la parte superior a la inferior, de nuevo bajo el efecto de la carga hidráulica de la sosa cáustica. Con los materiales actualmente disponibles y con los procedimientos de fabricación conocidos, es posible obtener cátodos capaces de soportar diferencias de presión no mayores de aproximadamente 30 cm (expresado como columna de agua). Se desprende que para un funcionamiento óptimo de los cátodos de oxígeno, las cubas destinadas a alojar los mismos no pueden tener una altura que exceda de 30 cm. Con alturas mayores, puede presentarse una inundación completa del cátodo con un llenado total de la porosidad por la sosa cáustica en el caso de diferenciales positivos, y una fuerte pérdida de oxígeno en la sosa cáustica en el caso de un diferencial negativo. Este hecho es seriamente negativo en el caso de plantas de electrólisis de un determinado tamaño, ya que el número total de cubas, cada una de pequeñas dimensiones, deberá ser muy elevado con fuertes costes adicionales para la instalación auxiliar (conexiones eléctricas, conductos, bombas). Debe tenerse en cuenta que las cubas industriales de tipo convencional, es decir cubas equipadas con cátodos que desprenden hidrógeno, tienen alturas comprendidas normalmente en el intervalo de 1-1,5 m. Para solucionar el inconveniente antes descrito, se ha propuesto utilizar una estructura cuyos cátodos estén separados entre sí respecto de la membrana en 2-3 mm aproximadamente, siendo la altura global de nuevo de 1-1,5 m, pero en donde la cuba está subdividida en un número de sub-unidades, cada una de las cuales tiene una altura de 30 cm aproximadamente. Este diseño entraña una notable complejidad para los conductos de conexión entre las diversas sub-unidades y, finalmente, una complejidad operativa y un coste que no son compatibles con las aplicaciones industriales. Otra estructura es la descrita en la Patente US 5.693.202. El diseño establece que la cuba mantenga una estructura unitaria y esté equipada con cátodos de oxígeno situados en bandas. La presión de oxígeno suministrada a cada banda se regula automáticamente sacando provecho de la carga hidráulica de la sosa cáustica a través de un sistema de burbujeo. Este tipo de cuba soluciona la complejidad del diseño de repartición en sub-unidades antes descrito, incluso aunque parece ser intrínsecamente complicado en lo que se refiere a la necesidad de asegurar el sellado hidráulico y neumático de cada banda. Además, impone procedimientos particulares para las paradas y puestas en marcha para evitar la pérdida de compensación de la presión en estas fases transitorias como consecuencia de la falta de alimentación de oxígeno. Una solución alternativa que ilustra en la solicitud de Patente EP 0150018 A1, la cual está sin embargo dirigida a describir una cuba, disponiendo posiblemente de un diafragma interpuesto o de una membrana de intercambio iónico entre ánodos y cátodos, y con una película de líquido descendente que humecta los electrodos, sobre los cuales tienen lugar las reacciones que desprenden gas. De este modo, la solicitud de Patente EP 0150018 A1 no está realmente dirigida a solucionar los problemas antes indicados, sino más bien aquellos asociados con la liberación de las burbujas de gas producidas a partir del líquido de reacción en el cual se forman, como de hecho se establece claramente en la parte inicial del texto. Las dificultades asociadas con la eliminación de las burbujas de gas desde los líquidos pueden ser esencialmente representadas por las variaciones de presión anódica y catódica, vibraciones, perjuicios para las membranas de intercambio iónico, bloqueo parcial de los electrodos bajo la acción de las burbujas adherentes y por último una mayor caída óhmica, ya que la conductividad eléctrica del electrolito disminuye evidentemente por la presencia de gas. Por tanto, queda claro que para la solicitud de Patente EP 0150018 A1, el hecho de que los electrodos queden recubiertos por completo por una película de líquido, incluso de grosor variable, no es un problema de principal relevancia ya que el procedimiento en consideración es la formación de burbujas de gas y la liberación de las mismas desde la fase líquida y no la difusión del gas y su consumo sobre la superficie de los electrodos (un problema habitual, como se ha visto anteriormente, de cátodos alimentados con oxígeno). Otra propuesta se describe en las solicitudes de Patente EP 1033419 y WO 01/57290 en donde se describe una cuba adecuada para la electrólisis poro-álcali con membrana equipada con un cátodo de oxígeno en un espacio de separación fijo respecto de la membrana. La sosa cáustica se alimenta en la parte superior de la cuba y fluye hacia abajo por el espacio de separación delimitado por la membrana y el cátodo. La velocidad de flujo de la sosa cáustica es en este caso muy elevada y, con el fin de limitar la misma a un nivel de interés práctico, se introduce una capa porosa entre la membrana y el cátodo. El oxígeno también se alimenta con un cierto exceso en la parte superior de la cuba y se descarga por la parte inferior junto con la sosa cáustica. Este dispositivo permite cancelar dinámicamente la carga hidráulica de la sosa cáustica, de manera que el diferencial de presión entre la sosa

cáustica y el oxígeno se puede mantener en niveles muy bajos y constantes, consiguiendo las condiciones operativas ideales para el cátodo de oxígeno. De acuerdo con EP 1033419 A1 la capa porosa se caracteriza por su hidrofobicidad en la práctica, por lo que quedan excluidos por tanto particularmente los materiales plásticos en relación con los materiales plásticos perfluorados que, por un lado, son muy resistentes en el entorno de reacción que se hace agresivo por la presencia de trazas de peróxidos, pero que, por otro lado, son altamente hidrófobos. Por tanto, únicamente se pueden emplear los metales o sus óxidos, habitualmente hidrófilos, para producir las capas porosas de la invención. No obstante, dichos materiales, en contacto con sosa cáustica caliente concentrada, se caracterizan por una cierta liberación de iones metálicos que a su vez son absorbidos por las membranas de intercambio iónico con la consecuente disminución del rendimiento, en particular en términos de voltaje y eficiencia faradaica de la cuba. El único metal verdaderamente inmune de estos inconvenientes es la plata, cuya superficie resulta protegida en las condiciones operativas por un óxido impermeable y muy escasamente soluble. Sin embargo, es evidente que el uso extensivo de plata en la construcción de cubas de electrólisis entraña costes que difícilmente son sostenibles en aplicaciones industriales.

En este último caso, en la operación con el cátodo de oxígeno en contacto directo con la membrana, como se describe por ejemplo en la Patente US 6.117.286, la única posibilidad para la descarga de sosa cáustica es hacia el espacio de separación ocupado por el oxígeno, en el lado del cátodo opuesto a aquel encarado a la membrana. En este caso, surge una serie de problemas, como se indica a continuación:

- La sosa cáustica que es obligada a fluir de un lado a otro del cátodo tiende a llenar la porosidad, estorbando así la difusión de oxígeno. Para evitar este inconveniente se ha propuesto subdividir los cátodos en bandas e interponer entre la membrana y las bandas catódicas un elemento poroso, también hidrófilo como en la referida solicitud de Patente 1033419 A1, a lo largo del cual se puede liberar parte de la sosa cáustica formada.

- La sosa cáustica liberada en el lado de oxígeno tiene una tendencia distintiva a humectar la pared posterior del cátodo formando una película continua que dificulta de nuevo la difusión de oxígeno. Para prevenir este efecto perjudicial, es necesario que la pared posterior del cátodo sea fuertemente hidrófoba, lo cual puede disminuir la conductividad eléctrica superficial con las consecuentes complicaciones para el contacto eléctrico necesario para suministrar la corriente eléctrica.

- La concentración de la sosa cáustica producto es necesariamente aquella generada por la reacción y ningún control bajo límites predeterminados es posible, tal como sucede en su lugar en el primer caso de cátodo de oxígeno en donde existe una circulación forzada. El valor de la concentración de sosa cáustica producto es de alrededor de 37-45% dependiendo de la cantidad de agua transportada de un lado a otro de la membrana, una cantidad que depende del tipo de membrana y de las condiciones operativas de densidad de corriente, temperatura y concentración de la solución de cloruro alcalino.

Las membranas de intercambio iónico disponibles en el mercado se deterioran irreversiblemente cuando llegan a entrar en contacto incluso durante tiempos relativamente cortos con sosa cáustica de una concentración mayor del 35%. Por tanto, se ha sugerido operar la cuba con cátodo de oxígeno en contacto directo con la membrana con soluciones diluidas de cloruro alcalino, ya que como es conocido la cantidad de agua transportada incrementa a medida que disminuye la concentración de cloruro alcalino. No obstante, la flexibilidad de operación permitida por este factor es limitada, ya que concentraciones demasiado bajas de cloruro alcalino empeoran la eficiencia de la membrana, incrementan la proporción de oxígeno en el cloruro y puede disminuir la vida operativa de los ánodos. Por este motivo, se ha propuesto, como una medida adicional, saturar el oxígeno con vapor de agua a temperaturas próximas a la temperatura operativa de la cuba; la difusión de vapor de agua de un lado a otro de los poros del cátodo permite disminuir aún más la concentración de sosa cáustica hacia los valores aceptables para la membrana. Sin embargo, esta acción solo es parcialmente eficaz puesto que parte del vapor de agua es absorbido por la sosa cáustica liberada de la superficie posterior del cátodo.

El objeto de la presente invención consiste en proporcionar una estructura de cuba de electrólisis equipada con electrodo de difusión de gas libre de los inconvenientes de la tecnología ahora existente. En consideración de la relevancia industrial de la electrólisis cloro-álcali, de aquí en adelante se hará referencia a una cuba adecuada para este uso, quedando claro que la invención se puede aplicar convenientemente a otros procedimientos electroquímicos, tal como la electrólisis de sulfatos alcalinos (alimentando el compartimiento anódico con una solución que contiene sulfato y el ánodo de difusión de gas correspondiente con hidrógeno), la producción de peróxido de hidrógeno (alimentando el compartimiento catódico con una solución alcalina y el cátodo de difusión de gas correspondiente con oxígeno), la producción de energía eléctrica con pilas de combustible alcalinas (alimentando el electrolito alcalino en los dos compartimientos, proporcionados ambos con electrodos de difusión de gas, suministrados con hidrógeno y oxígeno).

La estructura de la cuba de la invención comprende un cátodo de oxígeno presionado contra la membrana de intercambio iónico, un elemento plano poroso interpuesto entre el cátodo y la membrana y cruzado por un flujo descendente de sosa cáustica como es conocido en la técnica, siendo seleccionado el material constitutivo del elemento plano poroso del grupo consistente en polietileno de alta densidad y preferentemente del grupo consistente en materiales plásticos perfluorados (tales como etileno-clorotrifluoretileno ECTFE, politetrafluoretileno PTFE, tetrafluoretileno-hexafluorpropileno FEP, polímeros de perfluoralcoxi PFA), que tienen una alta resistencia mecánica

también a elevada temperatura y una inercia química sustancial hacia sosa cáustica concentrada caliente también en presencia de trazas de peróxidos y de este modo no capaces de producir una contaminación perjudicial de las membranas. Todos estos materiales son altamente hidrófobos.

5 La presente invención se caracteriza por el gas que contiene oxígeno alimentado a la parte inferior de la cuba: de este modo, el flujo de gas ascendente desplaza de un modo efectivo el hidrógeno formado en pequeñas cantidades como un producto secundario de la reacción consumidora de oxígeno, evitando acumulaciones peligrosas en zonas estancadas. El hidrógeno aparece cuando la cuba de hidrólisis es operada a una elevada densidad de corriente, cuanto más y más larga sea la vida operativa del cátodo como consecuencia de la decadencia natural e inevitable de la actividad catalítica.

10 La forma de obtener tales resultados de gran relevancia industrial resultará clara a partir de la siguiente descripción detallada de la invención haciendo referencia a las figuras adjuntas.

La figura 1 es una vista lateral de la cuba de la invención.

La figura 2 es una vista frontal de la cuba de la invención de acuerdo con una modalidad preferida.

La figura 3 es una vista frontal de la cuba de la invención de acuerdo con otra modalidad preferida.

15 Los expertos en la materia saben que los electrolizadores industriales y las pilas de combustible se fabrican preferentemente con una multiplicidad de cubas elementales en conexión hidráulica y eléctrica, presionadas una contra la otra para formar una disposición modular; dicha conexión eléctrica puede ser de tipo monopolar o bipolar. Igualmente, la cuba de la invención es por tanto adecuada para constituir uno de los elementos recurrentes de un electrolizador modular o pila de combustible. Haciendo referencia a la figura 1, la cuba de la invención 1 está
20 formada por dos carcasas, anódica 2 y catódica 7, que en el caso de un electrolizador cloro-álcali están construidas preferentemente con titanio y níquel, respectivamente. Las dos carcasas están sujetas mutuamente con tirantes o gatos no representados en la figura, o bien con cualquier otro sistema del estado de la técnica, e incluyen la membrana catiónica 16 que actúa como el separador de los dos compartimientos, anódico y catódico.

25 La membrana catiónica empleada en la electrólisis cloro-álcali y concretamente en la electrólisis de cloruro sódico, consiste en un polímero perfluorado sobre cuya espina dorsal están insertados grupos sulfónicos (lado enfrentado al ánodo 3) y grupos carboxílicos (lado enfrentado al cátodo 10). Membranas de este tipo, caracterizadas por una baja resistencia óhmica interna y capaces de operar a elevadas densidades de corriente, generalmente 3-5 kA/m², son proporcionadas por las compañías DuPont/USA, Asahi Glass y Asahi Chemical/Japón respectivamente con los nombres comerciales Nafion®, Flemion® y Aciplex®. El sellado periférico necesario para evitar la liberación de cloro,
30 oxígeno, solución de cloruro sódico y sosa cáustica al entorno exterior está asegurado por las empaquetaduras perimétricas 8. La carcasa anódica 2 contiene el ánodo 3, consistente en una lámina de titanio con aberturas, por ejemplo una lámina expandida o perforada, provista de una capa electrocatalítica para el desprendimiento de cloro a partir del cloruro, basada en metales del grupo del platino u óxidos mixtos de los mismos y que también contiene óxidos de metales válvula, en particular titanio. El ánodo 3 está asegurado a la carcasa 2 por medio de soportes 4
35 que también permiten transmitir la corriente eléctrica desde la pared de la propia carcasa al ánodo. El distribuidor de corriente catódica 11, consistente en una hoja metálica con aberturas, por ejemplo una malla metálica, una lámina expandida o perforada, hecha preferentemente de plata o como alternativa de níquel, acero inoxidable o aleaciones de níquel, plata revestida para una conexión eléctrica óptima, está asegurado a la carcasa catódica 7 a través de los soportes 12, que permiten una fácil transmisión de corriente entre la propia carcasa y la superficie del distribuidor. El
40 distribuidor de corriente consiste preferentemente en una primera hoja conductora, de mayor grosor, provista de aberturas, en la cual se superpone una segunda hoja conductora delgada con aberturas de dimensiones más pequeñas, en donde dicha segunda hoja está en contacto con el cátodo de difusión de oxígeno. Entre el distribuidor 11 y la membrana 16, están insertados el cátodo alimentado con oxígeno 10 y el elemento plano hidrófobo 9 de la invención, respectivamente sobre el lado del distribuidor de corriente y sobre el lado de la membrana. El cátodo de
45 oxígeno consiste en un soporte conductor poroso al cual se aplican partículas electrocatalíticas estabilizadas por un aglutinante adecuado, como es conocido en la técnica. Los catalizadores de las partículas electrocatalíticas son metales del grupo del platino y principalmente platino, sus óxidos, sulfuros y más generalmente sus calcogenuros, pirocloros (en particular pirocloros de rutenio), plata y oro. Un análisis interesante del conocimiento científico sobre esta situación se ofrece en el libro Electrochemical Hydrogen Technologies, editado por H. Wendt, Elsevier, 1990,
50 Cap. 3 "Electrocatalysis of the Cathodic Oxygen Reduction", K. Wiesener, D. Ohms. Estos catalizadores se pueden emplear como polvos en masa, opcionalmente en mezcla, a los cuales se añaden opcionalmente polvos de grafito con la doble finalidad de incrementar la conductividad eléctrica transversal dentro de la capa y disminuir la cantidad de catalizador utilizado, de manera que se consigue un compromiso óptimo entre los rendimientos y el coste. Este último objetivo también se puede conseguir recurriendo a catalizadores soportados sobre un material conductor libre
55 de actividad catalítica, por ejemplo carbones opcionalmente grafitados en parte, similares a los comercializados por Cabot Corp. con la marca registrada Vulcan XC-72 o Shawinigan Acetylene Black (de aquí en adelante SAB) bien conocidos para los especialistas en este campo.

Cátodos adecuados para funcionar con oxígeno y que incorporan los materiales antes indicados se describen, junto con métodos de fabricación relevantes, en la bibliografía de patentes al respecto, por ejemplo en las Patentes US

4.614.575 y 5.584.976.

5 Una elección correcta del tipo de elemento plano hidrófobo (porcentaje en volumen de vacíos, tamaño medio del diámetro de poros, grosor) y de la velocidad de flujo de sosa cáustica permite lograr los siguientes resultados conocidos en la técnica, especialmente equilibrio de la presión de la sosa cáustica que fluye descendentemente por el interior del elemento plano por efecto de la fuerza de gravedad, con una reducción sustancial del diferencial de presión positivo o negativo que existe entre la sosa cáustica y el oxígeno (que hace que la estructura del cátodo de oxígeno sea escasamente crítica), y control de la concentración de sosa cáustica en contacto con la membrana dentro del intervalo óptimo de 30-35%, lo que permite mejores rendimientos y un tiempo de servicio de la membrana más prolongado, gracias a la capacidad de extracción de calor del flujo de sosa cáustica.

10 La configuración del elemento plano puede ser muy variable. Como un ejemplo no limitativo, pueden mencionarse espumas, preferentemente con células abiertas, colchones consistentes en arrollamientos de alambre entremezclados, mallas planas formadas por capas de alambres cruzados y recubiertos, mallas planas de alambres tejidos, mallas de alambres perfilados con el fin de crear superficies y regiones sobresalientes y regiones rebajadas. El elemento plano puede estar hecho de solo uno de estos componentes o también de un conjunto de componentes superpuestos.

15 La compresión necesaria para garantizar un contacto íntimo entre membrana-elemento plano-cátodo de oxígeno-distribuidor de corriente puede asegurarse mecánicamente si los soportes 12 del distribuidor de corriente se proporcionan con elasticidad y experimentan una deflexión cuando se aprietan las carcasa 2, 7 con los diversos elementos constitutivos. Alternativamente, la elasticidad necesaria se puede lograr también cuando los soportes 12 son rígidos, si un componente provisto de elasticidad, tal como un colchón conductor hecho de arrollamientos o capas onduladas, se incorpora en el conjunto de elemento plano-cátodo de difusión de oxígeno-distribuidor de corriente. La compresión necesaria puede obtenerse finalmente manteniendo la presión dentro de la carcasa anódica 2 en un valor mayor que la del interior de la carcasa catódica 7. Esta mayor presión empuja a la membrana contra el conjunto de elemento plano hidrófobo-cátodo de oxígeno-distribuidor de corriente, cuyos soportes 12 son en este caso rígidos, determinando un contacto efectivo de un lado a otro de toda la extensión de las diversas interfaces. Durante la operación, los polos positivo y negativo del generador de corriente se conectan respectivamente a la carcasa anódica 2 y a la carcasa catódica 7, se alimenta la solución nueva de cloruro sódico a la boquilla 5, se extraen, por la boquilla 6, la solución agotada de cloruro sódico y el cloro producto, se inyecta la solución de sosa cáustica nueva a través del distribuidor 13, por ejemplo, un tubo perforado, y que cruza longitudinalmente el elemento plano 9 hacia abajo, y la solución obtenida de sosa cáustica, consistente en una mezcla formada por la sosa cáustica inyectada y la sosa cáustica producida en el cátodo 10, bajo el efecto de la reacción de oxígeno, se descarga por la boquilla 15.

20 La invención establece que el elemento plano poroso insertado entre la membrana y el cátodo de oxígeno esté hecho de materiales plásticos altamente inertes, con preferencia del tipo perfluorado y que el oxígeno (o gas que contiene oxígeno) fluya ascendentemente, a medida que es alimentado con un exceso de 10-20% con respecto a la cantidad requerida por la corriente total suministrada al cátodo, a la boquilla inferior 17 (o a la misma boquilla 15 utilizada para descargar la sosa cáustica producto en el caso de que esté dimensionada adecuadamente) mientras que el exceso se descarga por la boquilla superior 14.

25 Algunos de los materiales tenidos en cuenta en el estado de la técnica para la producción de los elementos planos son del tipo hidrófilo: esta característica se introdujo probablemente puesto que la capacidad de humectación por la sosa cáustica se considera necesario para prevenir que las burbujas de oxígeno generadas por fuga a través de la porosidad del cátodo se adhieran de manera permanente a la superficie interior del elemento plano. Es evidente que en esta circunstancia el flujo de corriente eléctrica, obstaculizado por la fase gaseosa, se concentraría en las zonas ocupadas por líquido con el consecuente incremento del voltaje de la cuba. La hidrofiliidad limita la elección de materiales que pueden ser utilizados para la construcción del elemento plano esencialmente a metales y óxidos metálicos, puesto que los materiales plásticos son, en general, habitualmente hidrófobos. Por ejemplo, suponiendo una tensión superficial de 80 dinas/cm para la solución de sosa cáustica, el ángulo de contacto detectado es respectivamente de 130° para PTFE, 120° para parafina y 105° para polietileno. Por el contrario, se sabe que los materiales hidrófilos se caracterizan por ángulos de contacto menores de 90°: las superficies metálicas se consideran, en general, completamente humectables y, de hecho, presentan ángulos de contacto con sosa cáustica próximos a 0°. Si desde un punto de vista teórico la humectabilidad completa proporciona de un modo eficaz una buena garantía de disponer de un elemento plano totalmente ocupado por el líquido, también es cierto que los metales u óxidos metálicos que han de ser considerados con el fin de conseguir dicha humectabilidad, generalmente no son lo suficientemente estables en presencia de sosa cáustica caliente que contiene trazas de peróxidos. Por la expresión "estabilidad insuficiente" tal como aquí se emplea no se quiere decir que el elemento plano sea destruido estructuralmente en tiempos operativos relativamente cortos, sino que también tendría lugar una liberación de iones metálicos suficiente, aunque lenta, para contaminar el polímero de la membrana con la consecuente decadencia de los rendimientos en tiempos inaceptables desde un punto de vista práctico. El único metal que parece estar libre de este efecto es la plata cuyo óxido protector, suficientemente impermeable e insoluble, disminuye la liberación de iones metálicos a valores no capaces de dañar las membranas. Sin embargo, es evidente que la construcción del

elemento plano con plata entraña costes de producción insostenibles para una amplia producción industrial. Igualmente, el uso de otros metales, tal como acero inoxidable o níquel, revestidos con una capa de plata, no representa una solución; de hecho, puesto que el elemento plano está en contacto directo con la membrana, la liberación de iones debe mantenerse en niveles extremadamente bajos que únicamente pueden ser garantizados por capas de alto grosor obtenibles por medio de procedimientos costosos. La naturaleza crítica del elemento plano es de hecho claramente superior a la de los distribuidores de corriente (11 en la figura 1) que, al estar sustancialmente separado de la superficie de la membrana, puede estar hecho de un metal revestido con una capa de plata delgada y bastante económica: la porosidad inevitable de la capa permite una cierta liberación de iones a partir del metal base, lo cual es de cualquier manera tolerable considerando la posición del distribuidor de corriente con respecto a la membrana. Como conclusión, las enseñanzas del estado de la técnica, con su recomendación de utilizar materiales hidrófilos para la producción de elementos planos, hace particularmente sorprendente a la presente invención según la cual se obtienen resultados muy satisfactorios empleando materiales plásticos para el elemento plano, y en particular materiales plásticos perfluorados caracterizados, como se ha visto anteriormente, por ángulos de contacto elevados y de este modo altamente hidrófobos. Estos materiales plásticos pueden ser empleados como tales o también como un revestimiento no poroso, por ejemplo de 0,2-0,3 mm de grosor, aplicado a elementos planos metálicos producidos con acero al carbono, acero inoxidable, aleaciones de níquel. Con la hidrofobicidad caracterizante de los materiales antes indicados, el atrapado de burbujas de oxígeno dentro de la estructura del elemento plano será fisiológica y los voltajes de las cubas equipadas con los elementos planos de la invención serán con ello claramente superiores a aquellos típicos de cubas equivalentes realizadas de acuerdo con la descripción de EP 1033419 A1, es decir con elementos planos con características hidrófilas. Sin que ello suponga limitación alguna de la presente invención, es posible que el efecto negativo esperado debido a las burbujas atrapadas no surja como una consecuencia de la presencia del cátodo en una posición inmediatamente adyacente al elemento plano: el cátodo es de hecho un electrodo diseñado para absorber oxígeno y, gracias a esta función, es capaz de consumir las burbujas de oxígeno posiblemente presentes en el elemento plano, sino de manera completa, con seguridad de un modo sustancial. Por tanto, si esta hipótesis teórica corresponde en efecto a la realidad, puede entenderse como la combinación de cátodo de oxígeno-elemento plano hidrófobo de acuerdo con la invención puede emplearse con resultados al menos tan satisfactorios como aquellos que pueden obtenerse con el acoplamiento del cátodo de oxígeno-elemento plano hidrófobo descrito en el estado de la técnica. Esta conclusión está adecuadamente soportada por el experimento descrito en el ejemplo 1, en donde también queda demostrado que la estabilidad operativa de las cubas realizadas de acuerdo con la invención es excepcionalmente elevada. Este resultado de gran relevancia industrial se deriva muy probablemente de la inercia química de los materiales perfluorados empleados como una solución preferida para la fabricación del elemento plano. La inercia química previene la liberación de sustancias capaces de contaminar las membranas también después de tiempos operativos prolongados. El experimento descrito en el mismo ejemplo 1 también demuestra que las cubas construidas, de acuerdo con las enseñanzas del estado de la técnica, con elementos planos hidrófilos hechos de metales, se ven afectadas por un lento incremento de tiempo de los voltajes de la cuba, un problema que no es resuelto por la aplicación de una capa de plata, incluso de grosor consistente, al metal base: solo cuando el elemento plano está hecho de plata pura la estabilidad del voltaje de la cuba resulta comparable a la de las cubas de la presente invención. Según otra ventaja, los plásticos perfluorados se distinguen por buenas características mecánicas también en el intervalo de temperatura de 80-90° C típico, como es conocido, de la electrólisis cloro-álcali. En consecuencia, el elemento plano mantiene inalterada su forma y en particular en lo que concierne a la relación en volumen de vacíos ocupados y la porosidad, sin que resulte comprimido por los soportes elásticos o por el diferencial de presión utilizado para mantener en contacto íntimo el conjunto de membrana-elemento plano-cátodo de oxígeno-distribuidor de corriente como anteriormente se ha ilustrado.

La invención establece que el oxígeno (o gas que contiene oxígeno) se alimenta en la parte inferior de la cuba atravesando el espacio de separación situado en la parte posterior del cátodo de oxígeno ascendentemente. Este tipo de flujo asume una importancia fundamental para la seguridad operativa de la cuba. Para comprender este punto, que es de importancia fundamental para cualquier aplicación industrial, es conveniente recordar que la electrólisis cloro-álcali se caracteriza por dos valores de voltaje de la cuba diferentes que dependen de si la operación es del modo convencional con el cátodo que desprende hidrógeno o con el cátodo de oxígeno: en el primer caso, el voltaje de la cuba está comprendido entre 2,5 voltios aproximadamente (bajas densidades de corriente) y habitualmente 3-3,3 voltios (densidad de corriente de alrededor de 3-5 kA/m²), mientras que en el último caso el voltaje de la cuba oscila entre 1,6 y 2,2-2,6 voltios aproximadamente, con un ahorro sustancial en la energía consumida como inicialmente se ha expuesto. El funcionamiento a 2,2-2,6 voltios ocurre cuando la cuba es operada a las densidades de corriente más elevadas (como se requiere en las aplicaciones industriales para reducir al mínimo la inversión de capital) y en particular después de un cierto número de horas en funcionamiento cuando la actividad del catalizador incorporado en el cátodo de oxígeno ha experimentado una decadencia fisiológica inevitable. Como se ha indicado un poco más arriba, los valores de voltaje de la cuba iguales a o mayores de 2,5 voltios permiten también el desprendimiento de hidrógeno, particularmente en las zonas en donde, por motivos relacionados con la construcción (por ejemplo porosidad reducida) o con el funcionamiento (por ejemplo inundación localizada completa) la difusión de oxígeno se ve obstaculizada. En estas situaciones, el desprendimiento de hidrógeno y el consumo de oxígeno ocurren de manera simultánea y el hidrógeno se mezcla inevitablemente con el oxígeno que fluye a lo largo de la parte posterior del cátodo con formación de mezclas potencialmente explosivas. Para prevenir estos peligros, el porcentaje de hidrógeno en oxígeno debe ser controlado utilizando sensores adecuados colocados en la descarga de oxígeno agotado (o gas conteniendo oxígeno). Tal como se ha comprobado

en la experimentación en base a la presente invención (véase ejemplo 2), con el oxígeno alimentado en la parte superior de la cuba, este tipo de medición es totalmente poco fiable puesto que los contenidos en hidrógeno medidos por los sensores son muy variables en el tiempo, y no están relacionados con la producción efectiva de hidrógeno que es una función de las condiciones operativas, particularmente el voltaje y la densidad de corriente de la cuba. Esta falta de fiabilidad no es una característica intrínseca del sensor, sino que es bastante inherente a los mecanismos de acumulación de hidrógeno en el espacio de separación reservado para el flujo de oxígeno, que tiene un desarrollo vertical de 1-1,5 m. De hecho, cuando se suministra oxígeno en la parte superior de las cubas, tiene lugar un procedimiento de estratificación de hidrógeno debido a la densidad más baja de este gas con respecto a la del oxígeno: simplificando, puede decirse que se establece un flujo en contracorriente entre el movimiento de oxígeno hacia abajo desde la parte superior hasta el fondo de la cuba y el hidrógeno que tiene una tendencia natural a ascender a la parte superior. Esta situación conduce fácilmente, en particular en las zonas de baja circulación, a la formación de bolsas ricas en hidrógeno y, por tanto, peligrosas, que hacen que la operación sea totalmente nada fiable. La liberación periódica de estas bolsas produce las oscilaciones del porcentaje de hidrógeno en el oxígeno descargado, tal como se mide mediante los sensores.

Por el contrario, si el hidrógeno se suministra a la parte inferior de la cuba, su flujo ascendente resulta concurrente con la dirección de difusión de hidrógeno, el cual está ascendiendo de forma natural como se ha indicado anteriormente. De hecho, se induce un arrastre impulsado por oxígeno sobre el hidrógeno, lo cual es muy eficaz a la hora de prevenir la formación de bolsas con alto contenido en hidrógeno. Esta hipótesis de trabajo se ve de hecho confirmada por los datos proporcionados por los sensores, cuyas oscilaciones resultan extremadamente limitadas (véase ejemplo 2). Es evidente, como conclusión, que la alimentación de oxígeno en la parte inferior de una cuba equipada con un cátodo despolarizado incrementa sustancialmente la fiabilidad de la operación y no constituye una mera variación de la técnica anterior, la cual de manera invariable propone la alimentación desde la parte superior. La eficiencia de la alimentación desde la parte inferior puede incrementarse aún más adoptando distribuidores de entrada y colectores de salida para el oxígeno, por ejemplo consistentes en un tubo perforado de la misma longitud de la cuba y colocado en la parte inferior y parte superior de la misma. Este tipo de diseño se muestra en la figura 2 en donde se ofrece un esquema en vista frontal de la cuba de la figura 1. La salida 14 del oxígeno (suministrado en exceso en la parte inferior de la cuba) está conectada al colector interno 18 y la entrada del mismo 17 al distribuidor 19, consistentes ambos en tubos perforados, en donde los agujeros están situados preferentemente a lo largo de la generatriz inferior para permitir una fácil descarga de posibles fases condensadas. Otra mejora de la segunda característica de la invención consiste en la introducción de deflectores adecuados dirigidos para impartir un movimiento de zigzag con una mayor velocidad lineal con respecto al flujo de oxígeno, favoreciendo ello la mezcla homogénea con hidrogeno. Este dispositivo se muestra en la figura 3 en donde los deflectores, configurados como bandas horizontales, están identificados por 20. La dirección del flujo de gas se indica por las flechas. Las bandas 20 están provistas de algunos agujeros, no mostrados en la figura, para facilitar la descarga de condensados separados sobre su superficie. La sección global de los agujeros es de al menos un orden de magnitud inferior a la sección de flujo 21 existente entre la parte terminal de cada banda y la periferia de la cuba.

Por último, en la sección de flujo de oxígeno, y preferentemente en las secciones 22 de la modalidad de la figura 3, pueden insertarse convenientemente masas porosas 23, consistentes en material altamente poroso, caracterizadas por una baja resistencia al flujo de gas y provistas en su superficie de una película de catalizador capaz de promover la recombinación hidrógeno-oxígeno, tal como, por ejemplo, una cantidad modesta de metal del grupo del platino, tal como platino mismo y paladio. Con esta última modalidad no solo se consigue el objeto de una alta mezcla de gas, sino también se reduce simultáneamente el porcentaje de hidrógeno libre. De este modo, es posible operar las cubas equipadas con cátodo de oxígeno en condiciones totalmente seguras, igualmente cuando las cantidades de hidrógeno generadas son relevantes y capaz de formar mezclas inestables incluso en el caso de una mezcla óptima obtenida de acuerdo con las provisiones de la presente invención.

La presente invención ha sido descrita con referencia a la electrólisis cloro-álcali con cátodo de oxígeno, ya que esta es la aplicación de mayor relevancia industrial. Como se dijo inicialmente, la presente invención resulta de utilidad también para otros procedimientos, tal como por ejemplo la electrólisis de sulfatos alcalinos, en donde se utiliza un cátodo consumidor de hidrógeno en lugar del ánodo que desprende oxígeno convencional, como se describe en la Patente US 4.561.945. En este caso, el elemento plano con todas las características anteriormente observadas están interpuesto entre la membrana y el ánodo consumidor de hidrógeno y es cruzado por una solución de percolación de ácido sulfúrico conteniendo opcionalmente un sulfato alcalino. Además, se suministra hidrógeno a la parte inferior de la cuba para prevenir del enriquecimiento local en oxígeno, un subproducto anódico en zonas estancadas, de una manera totalmente similar a la expuesta para la electrólisis cloro-álcali. Otra aplicación puede ser aquella de las pilas de combustible alcalinas.

EJEMPLO 1

Los datos de este ejemplo han sido obtenidos en el laboratorio haciendo uso de algunas cubas construidas de acuerdo con el esquema de la figura 1. En particular, cada cuba tenía una altura de 100 cm y un ancho de 10 cm, con las dos carcasas, anódica 2 y catódica 7 respectivamente hechas de titanio y níquel. Además, el ánodo 3, sostenido sobre soportes rígidos 4, consistía en una malla expandida aplanada de titanio de 1 mm de grosor con

aberturas romboidales (diagonales = 4 mm x 8 mm) provista de una película electrocatalítica para el desprendimiento de cloro que comprende óxidos de titanio, iridio y rutenio. El distribuidor de corriente 11 estaba constituido por dos porciones, comprendiendo ambas una malla expandida de níquel de 1 mm de grosor con aberturas romboidales (diagonales = 4 mm x 8 mm), asegurada sobre soportes flexibles 12, soldada a una segunda malla expandida de níquel de 0,5 mm de grosor con pequeñas aberturas romboidales (diagonales = 2 x 4 mm), revestida galvánicamente con 10 micrómetros de plata para garantizar una multiplicidad adecuada de puntos de contacto con baja resistencia eléctrica con el cátodo de oxígeno. El cátodo de oxígeno comprendía una red de malla de alambre de plata 80 (diámetro 0,2 mm) con una capa de partículas de catalizador adecuado para la reducción de oxígeno aplicada sobre una cara de la misma (20% de plata sobre carbón Vulcan XC-72, para un total de 20 g/m² de plata) mezcladas con partículas de tetrafluoretileno 1:1 en peso, y una segunda capa de partículas de carbón SAB mezcladas con partículas de tetrafluoretileno 1:1 en peso sobre su otra cara, todas ellas sinterizadas a 330° C con un grosor final de 0,5 mm.

Los elementos planos estaban hechos de mallas formadas por alambre de 1 mm de diámetro, superpuestas y soldadas para formar aberturas romboidales (diagonales = 5 x 10 mm) caracterizadas por canales continuos sobre ambas caras, teniendo un grosor total de alrededor de 2 mm, producidas respectivamente con politetrafluoretileno, polietileno de alta densidad y polipropileno, de acuerdo con la invención, y como comparación con níquel revestido con 10 micrómetros de plata y con plata pura de acuerdo con el estado de la técnica.

Cuando las dos carcasas, anódica 2 y catódica 3, se unieron por medio de tirantes, el distribuidor de corriente catódica 11 ejerció una presión de alrededor de 300 g/cm² sobre el conjunto de ánodo-membrana (tipo Nafion N2010WX)-elemento plano-cátodo de oxígeno, empujada por los soportes flexibles 12.

El compartimiento anódico de la cuba se alimentó con una solución de cloruro sódico al 20% aproximadamente, mientras que una solución de sosa cáustica al 32% fue percolada a lo largo del elemento plano con una velocidad de flujo constante en el tiempo de alrededor de 25 l/h. Por último, la cuba fue suministrada con oxígeno puro en la parte superior con un exceso de 10% con respecto a lo requerido por la reacción. El oxígeno residual se descargó por la parte inferior de la cuba a través de una boquilla adecuada (17 en la figura 1). A una temperatura de 85° C y con la corriente regulada en 400 amperios (4.000 A/m²), el voltaje de la cuba detectado después de un periodo de ajuste de dos días resultó ser de 2,30 voltios, prácticamente independiente respecto del tipo de elemento plano. Sin embargo, después de 42 días de operación, mientras que el voltaje de las cubas equipadas con el elemento plano hecho de politetrafluoretileno, polietileno de alta densidad, polipropileno y plata pura resultó ser invariable, el de la cuba que comprende la red de níquel revestida con plata mostró una tendencia cada vez mayor del orden de 30-40 milivoltios por día. A 2,5 voltios, se interrumpió la operación y la cuba fue inspeccionada encontrándose que la membrana presentaba una coloración marrón. Un análisis posterior mostró que la membrana contenía una cantidad sustancial de níquel. Después de 50 días aproximadamente de operación, se detectó un incremento rápido en el voltaje de las cubas que contienen los elementos planos de polipropileno, acompañado por una reducción pronunciada de la velocidad de flujo de percolación de la sosa cáustica. Durante la inspección efectuada después de la parada y apertura de las cubas, se detectó una compresión sensible del elemento plano, atribuible a la rotura extensiva del elemento plano de polipropileno, causada probablemente por el ataque de trazas de peróxidos sobre los átomos de carbono terciarios de la cadena polimérica. El deterioro produjo una reducción sustancial de la sección disponible para la percolación de la sosa cáustica.

Una inspección realizada en el 72 día de operación en la cuba equipada con el elemento plano de polietileno de alta densidad ha demostrado una compresión parcial con todavía ningún efecto sobre la velocidad de flujo de la sosa cáustica en percolación.

La operación de las cubas equipadas con elementos planos de politetrafluoretileno y plata llegó hasta alcanzar 224 días con un incremento medio del voltaje de 20-30 milivoltios y sin variaciones apreciables en la velocidad de flujo de percolación de la sosa cáustica. En una inspección visual, las diversas partes no mostraron nada anormal. La membrana, de apariencia incolora, resultó contener, según un análisis posterior, pequeñas cantidades de calcio y magnesio procedentes de la solución de cloruro sódico y sólo trazas despreciables de níquel.

EJEMPLO 2

Los ensayos del presente ejemplo fueron realizados empleando la cuba del ejemplo 1 equipada con el elemento plano hecho de politetrafluoretileno de acuerdo con la presente invención, con la única excepción del contenido en plata empleada como electrocatalizador, el cual se limitó a 10 g/m². La finalidad fue reproducir, desde el inicio de la operación, las condiciones de escasa actividad que surgen en el tiempo como consecuencia del envenenamiento inevitable del catalizador debido a impurezas contenidas en la sosa cáustica en circulación y/o alteraciones del catalizador causadas por paradas y posteriores puestas en marcha (fenómenos de disolución/redeposición que cambian el tamaño de partícula del catalizador).

En la operación en las condiciones indicadas en el ejemplo y particularmente con densidades de corriente de 4.000

amperios/m² se detectó un voltaje estable de 2,6 voltios. En esta situación, se efectuó un análisis de hidrógeno contenido en el oxígeno descargado en los dos casos de oxígeno alimentado desde la sección inferior de la cuba, de acuerdo con la presente invención, y desde la sección superior, como se ha descrito en el estado de la técnica.

5 En el primer caso se detectó una concentración en volumen de 470 partes por millón (ppm), razonablemente estable en el tiempo (fluctuaciones máximas de alrededor de 50 ppm), mientras que en el último caso se detectaron concentraciones bastante modestas, por ejemplo del orden de 50 ppm aproximadamente, alternadas con picos de 4.000-5.000 ppm. Dicho comportamiento se puede explicar similarmente asumiendo que el hidrógeno se produce principalmente en zonas de extensión limitada caracterizadas por una difícil difusión de oxígeno, y por el flujo descendiente de oxígeno opuesto a la tendencia natural del hidrógeno a difundirse hacia la parte superior de la cuba. Esta situación puede conducir a la formación de bolsas ricas en hidrógeno, potencialmente muy peligrosas para la seguridad de la operación. La posibilidad de un enriquecimiento local de hidrógeno se elimina ciertamente operando de acuerdo con la presente invención con un flujo ascendente de oxígeno, sustancialmente concurrente con la dirección natural de la difusión de hidrógeno.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una cuba adecuada para un procedimiento electroquímico que comprende un compartimiento anódico que contiene un ánodo y un compartimiento catódico que contiene un cátodo separados por una membrana de intercambio iónico, conteniendo al menos uno de los dos compartimientos anódico y catódico un conjunto que consiste en un distribuidor de corriente conectado a la pared del compartimiento correspondiente por medio de soportes, un electrodo de difusión de gas en contacto con la superficie del distribuidor de corriente y un elemento plano poroso insertado entre la membrana y el electrodo de difusión de gas y medios para alimentar al menos un reactante líquido a la parte superior del compartimiento correspondiente para percolar dicho al menos reactante líquido en el interior del elemento plano poroso, en donde el elemento plano poroso comprende un material plástico seleccionado del grupo consistente en polietileno de alta densidad y plásticos fluorados, caracterizada porque el gas del electrodo de difusión de gas se alimenta a la parte inferior y porque el gas agotado se descarga por la parte superior de dicha cuba.
- 15 2. Una cuba según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho material plástico tiene comportamiento hidrófobo hacia dicho reactante en percolación con un ángulo de contacto mutuo no menor de 90°.
3. Una cuba según la reivindicación 2, caracterizada porque dichos plásticos fluorados son PTFE, ECTFE, PFA, FEP.
4. Una cuba según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho material plástico es un revestimiento aplicado a un material metálico.
- 20 5. Una cuba según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el elemento plano poroso comprende al menos un componente seleccionado del grupo consistente en espumas, mallas planas que consisten en entrecruzamientos y solapamientos de alambres, mallas planas de alambres inter-tejidos, mallas con perfil controlado, colchones de arrollamientos de alambre, mallas expandidas, capas sinterizadas.
- 25 6. Una cuba según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el distribuidor de corriente consiste en una primera hoja conductora provista de aberturas provista sobre una segunda hoja conductora provista de aberturas de dimensiones más pequeñas que aquellas de dicha primera hoja, y porque dicha segunda hoja está en contacto con dicho electrodo de difusión de gas.
- 30 7. Una cuba según la reivindicación 6, caracterizada porque dicha primera hoja conductora es rígida.
8. Una cuba según la reivindicación 6, caracterizada porque dicha primera hoja y dicha segunda hoja se eligen del grupo consistente en mallas expandidas, mallas de alambres, láminas perforadas.
9. Una cuba según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los soportes del distribuidor de corriente son elásticos y dicho distribuidor de corriente ejerce una compresión del electrodo de difusión de gas y del elemento plano poroso contra la membrana de intercambio iónico.
- 35 10. Una cuba según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el distribuidor de corriente está dividido en al menos dos partes.
11. Una cuba según la reivindicación 9, caracterizada porque dichos soportes elásticos comprenden un colchón conductor hecho de arrollamientos o láminas onduladas.
- 40 12. Una cuba según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque sólo uno de los dos compartimientos anódico y catódico comprende el conjunto constituido por distribuidor de corriente, electrodo de difusión de gas y elemento plano poroso, porque los soportes del distribuidor de corriente son rígidos, porque la presión interna de dicho compartimiento que comprende el conjunto constituido por distribuidor de corriente, electrodo de difusión de gas y elemento plano poroso es menor que la presión del otro compartimiento y porque la membrana comprime dicho conjunto.
- 45 13. Una cuba según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho gas alimentado a la parte inferior es obligada a asumir un movimiento en zigzag por deflectores.
14. Una cuba según la reivindicación 13, caracterizada porque están insertadas masas catalíticas porosas en la sección de flujo de dicho gas.
15. Un electrolizador consistente en una disposición modular de cubas elementales, caracterizado porque al menos una de las cubas es una cuba según las reivindicaciones anteriores.

16. Un electrolizador según la reivindicación 15, caracterizado porque las cubas elementales están en conexión eléctrica monopolar.
17. Un electrolizador según la reivindicación 15, caracterizado porque las cubas elementales están en conexión eléctrica bipolar.
- 5 18. Un procedimiento electroquímico que comprende la electrólisis de haluros alcalinos o la producción de peróxido de hidrógeno en una cuba según las reivindicaciones 1 a 14.
19. Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el compartimiento catódico de dicha cuba comprende un cátodo de difusión de gas alimentado por oxígeno y un elemento plano poroso alimentado con una solución de hidróxido alcalino que percola en su interior.
- 10 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque dicho oxígeno se alimenta en la parte inferior y se descarga por la parte superior.
21. Un procedimiento electroquímico que comprende la electrólisis de sulfatos alcalinos en una cuba según las reivindicaciones 1 a 14.
- 15 22. Un procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el compartimiento anódico comprende un ánodo de difusión de gas alimentado por hidrógeno y un elemento plano poroso alimentado con una solución de ácido sulfúrico que percola en su interior, comprendiendo opcionalmente dicha solución un sulfato alcalino.
23. Un procedimiento electroquímico que comprende la generación de corriente eléctrica en una cuba electroquímica según las reivindicaciones 1 a 14.
- 20 24. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque dicha cuba es una pila de combustible alcalina y porque ambos compartimientos, anódico y catódico, contienen el conjunto constituido por un distribuidor de corriente, un electrodo de difusión de gas y un elemento plano poroso.

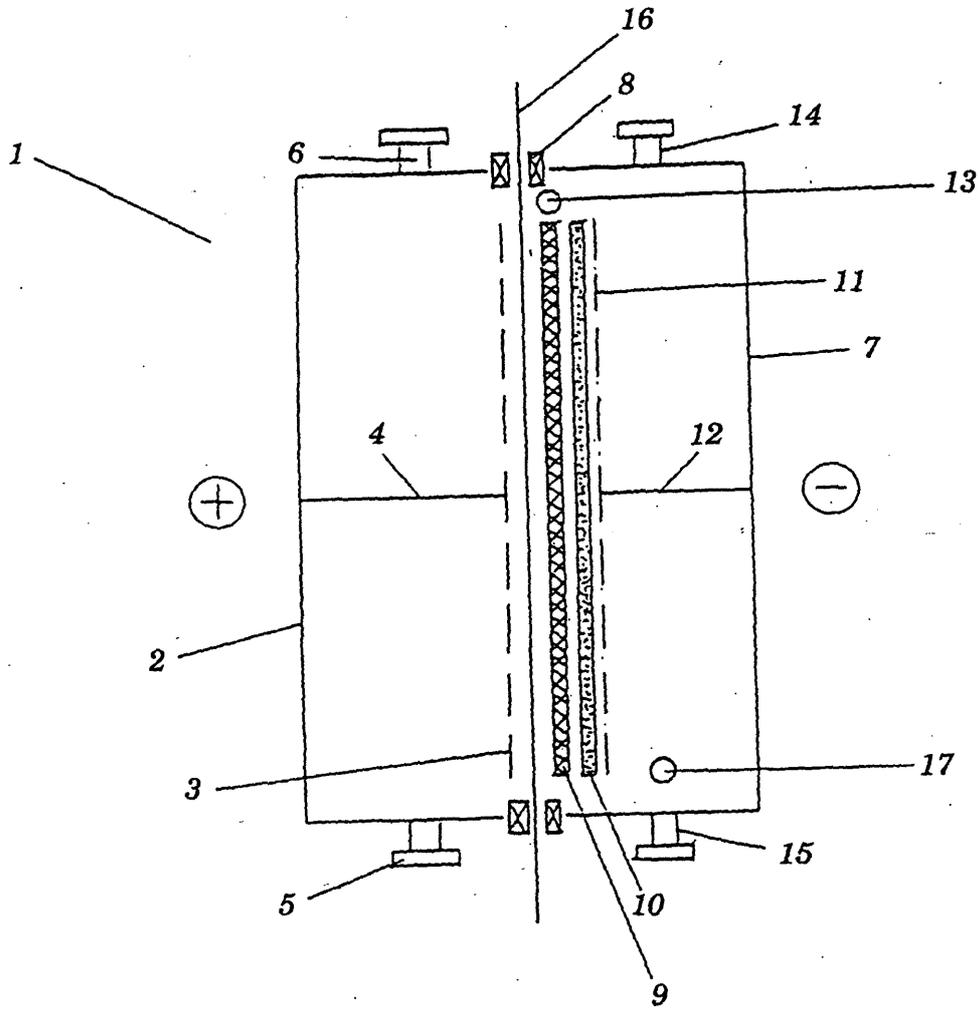


Fig. 1

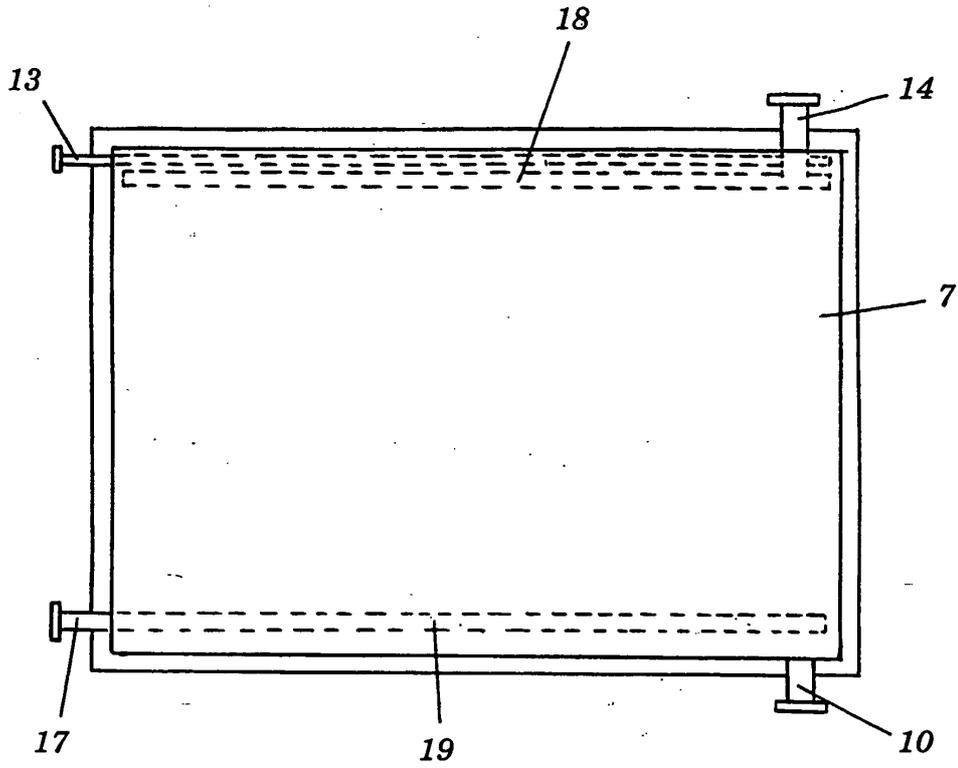


Fig. 2

