

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 082**

51 Int. Cl.:

C25B 9/10 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2001** **E 01980313 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013** **EP 1313893**

54 Título: **Proceso para la electrolisis de ácido clorhídrico de calidad técnica contaminado con sustancias orgánicas usando cátodos consumidores de oxígeno.**

30 Prioridad:

01.09.2000 US 654553

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.07.2013

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (50.0%)

Via Bistolfi 35

20134 MILANO, IT y

BAYER AG (50.0%)

72 Inventor/es:

ALLEN, ROBERT, J.;

GIALLOMBARDO, JAMES, R.;

CZERWIEC, DANIEL;

DE CASTRO, EMORY, S.;

SHAIKH, KHALEDA;

GESTERMANN, FRITZ;

PINTER, HANS-DIETER y

SPEER, GERD

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 414 082 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

Proceso para la electrolisis de ácido clorhídrico de calidad técnica contaminado con sustancias orgánicas usando cátodos consumidores de oxígeno.

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un nuevo catalizador de sulfuro de rodio para la reducción de oxígeno en electrolizadores industriales. El catalizador es altamente resistente frente a corrosión y envenenamiento por especies orgánicas, siendo por tanto particularmente adecuado para su uso en electrolisis de ácido clorhídrico acuoso, también cuando se emplean contaminantes orgánicos que contienen ácido de calidad técnica.

La invención se refiere también a un proceso par la electrolisis de ácido clorhídrico contaminado.

- 10 El ácido clorhídrico se obtiene como un producto residual en numerosos procesos químicos. Esto se aplica en particular a las reacciones de adición usando fosgeno, tales como en la química del isocianato, donde el cloro usado se emite completamente en forma de HCl. Sin embargo, el ácido clorhídrico formado también en reacciones de sustitución, tal como por ejemplo en la producción de clorobencenos y clorotoluenos, en el que la mitad del cloro usado se emite en forma de HCl. La tercera fuente principal de HCl es la descomposición térmica de los compuestos
- 15 que contienen cloro, en la que el cloro se emite completamente en forma de HCl. Si no existe un uso directo para el HCl gaseoso, tal como por ejemplo en procesos de oxiclорación, se forma ácido clorhídrico concentrado por absorción en agua o ácido clorhídrico diluido. Las cantidades no utilizables químicamente pueden reciclarse muy ventajosamente para formar cloro mediante electrolisis de ácido clorhídrico y, en particular, mediante electrolisis de ácido clorhídrico usando cátodos despolarizados con oxígeno.

- 20 Estado de la técnica

- La electrolisis de soluciones acuosas de HCl es un método bien conocido para la recuperación de cloro gaseoso de alto valor. El ácido clorhídrico acuoso es un subproducto químico abundante, especialmente en plantas químicas que hacen uso de cloro como reactivo en este caso, el cloro desprendido en el compartimento anódico del electrolizado puede reciclarse como materia prima a la planta química. La electrolisis resulta extremadamente atractiva cuando el
- 25 cátodo que desprende hidrógeno convencional se sustituye por un electrodo de difusión de gas consumidor de oxígeno debido a la reducción significativa en el consumo energético. La capacidad del electrodo de difusión de gas de funcionar con éxito en este contexto depende crucialmente de la naturaleza y rendimiento del catalizador, pero también de la estructura del electrodo de difusión de gas.

- El platino se reconoce en general como el catalizador más eficaz para la electrorreducción de oxígeno en un amplio intervalo de condiciones; la activación de los electrodos de difusión de gas con catalizadores basados en platino se conoce bien en la técnica y encuentra una amplia aplicación en celdas de combustible y electrolizadores de muchas clases. Sin embargo, el caso de la electrolisis de HCl acuoso plantea graves inconvenientes para el uso de platino como catalizador catódico, puesto que es inevitable que la difusión de gas del cátodo entre en contacto al menos
- 30 parcialmente con el electrolito líquido, que contiene el ión cloruro y cloro disuelto. En primer lugar, el platino es susceptible de envenenamiento por ión cloruro, lo que afecta negativamente a su actividad hacia la reducción del oxígeno; una segunda fuente de envenenamiento está constituida por especies contaminantes, especialmente especies orgánicas que en la mayoría de los casos están disueltos en el subproducto de ácido clorhídrico que está experimentando la electrolisis. Aún más importante, la acción de complejación combinada del ácido clorhídrico y el cloro gaseoso disuelto cambia el platino metálico por una sal soluble que se disuelve y desaparece, haciendo que
- 40 este material sea inapropiado para su uso en electrodos de difusión de gas.

- Otros metales del grupo del platino parecen correr una suerte similar. Por ejemplo, de acuerdo con Pourbaix Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, el rodio metálico finamente dividido se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, aguafuerte y ácido clorhídrico oxigenado. Análogamente, el $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ (hidratado) se disuelve fácilmente en HCl y otros ácidos. Estos problemas se han mitigado parcialmente con la divulgación del catalizador
- 45 basado en rodio/óxido de rodio descrito en la Solicitud de Patente de Estados Unidos concurrente 09/013.080 (ahora documento US-A-5 958 197). En particular, el sistema de rodio/óxido de rodio, aunque ligeramente menos activo que el platino hacia la reducción de oxígeno, no está envenenado por iones cloruro. También la resistencia química al ácido clorhídrico acuoso con pequeñas cantidades de cloro disuelto se ve potenciada sensiblemente con respecto al platino. Sin embargo, es necesario una etapa de activación para obtener una forma suficientemente activa y estable del catalizador, y surgen algunas limitaciones cuando tal catalizador tiene que incluirse en un electrodo de difusión de gas; por ejemplo, el estado químico y electrónico del catalizador cambia tras la sinterización en aire, una etapa muy común en las preparaciones de un electrodo de difusión de gas conocidas en la técnica. Se han realizado operaciones engorrosas y/o costosas para reemplazar esta etapa o restaurar la forma activa y estable del catalizador
- 50 posteriormente, como se desvela en la Patente de Estados Unidos N° 5.598.197. Adicionalmente, la estabilidad química requerida se muestra únicamente en el intervalo de potencial típico de la operación de electrolisis; deben
- 55

tenerse precauciones extremadamente cuidadosas durante las paradas periódicas de los electrolizadores, de lo contrario un cambio repentino en el potencial catódico, combinado con el entorno químico altamente agresivo, provoca la disolución de una cantidad significativa de catalizador, y la desactivación parcial de la porción restante. Aunque pueden establecerse procedimientos personalizados para paradas planeadas de los electrolizadores, que dan como resultado costes adicionales, no puede hacerse nada o muy poco en un caso de una parada repentina descontrolada debido a causas impredecibles (por ejemplo, cortes de suministro en la red eléctrica) que pudieran ocurrir. Tampoco hay evidencia de que los catalizadores basados en rodio/óxido de rodio sean más insensibles a los contaminantes con respecto a los catalizadores basados en platino.

El ácido clorhídrico de calidad técnica de la clase obtenida, por ejemplo, en los procesos mencionados anteriormente, normalmente está contaminado con sustancias orgánicas parcialmente cloradas tales como por ejemplo monoclorobenceno u ortodichlorobenceno a partir de los propios procedimientos, así como posiblemente con sustancias orgánicas de revestimientos de recipientes, materiales de envasado o tuberías. Tales sustancias orgánicas se obtienen, por ejemplo, en forma de tensioactivos o ésteres acrílicos. La concentración total medida en forma de TOC puede de hecho superar en gran medida las 20 ppm. En la electrolisis del ácido clorhídrico usando cátodos despolarizados con oxígeno en los ensayos iniciales en los que se usa platino como catalizador, se encontró que las tensiones operativas eran sensibles al grado de contaminación: durante un periodo de varias semanas y, en algunos casos, de solo unos pocos días, se observó un aumento en la tensión de celda de 150 a 300 mV, un fenómeno que se invirtió al menos parcialmente durante el funcionamiento experimental usando ácido clorhídrico químicamente puro. Se obtuvieron resultados similares después de desconectar el aparato aunque, sin embargo, la reducción en la tensión no desapareció de nuevo después de unos pocos días. El objeto era encontrar un proceso que evite las desventajas de un aumento de la tensión operativa en presencia de ácido clorhídrico contaminado.

El ácido clorhídrico típicamente reciclado en los procesos de producción normalmente surge de varias corrientes de alimentación con las correspondientes fluctuaciones en el contenido de impurezas orgánicas o inorgánicas. Aparte de las impurezas orgánicas mencionadas, los contaminantes inorgánicos típicos son en particular sulfatos, fosfatos y sulfuros. Un intento por resolver este problema fue la purificación del ácido clorhídrico de calidad técnica usando carbono activado. El efecto de la reducción en la TOC altamente fluctuante entre 20 y 50 ppm a aproximadamente 10 ppm acompañado de la reducción en el contenido de las sustancias orgánicas cloradas a < 1 ppm, ya producía una mejora considerable en el funcionamiento de la celda.

La purificación posterior del ácido clorhídrico concentrado aproximadamente al 30% con ayuda de resinas adsorbedoras permitió una reducción en el contenido de sustancias orgánicas cloradas por debajo del límite de detección de 6 ppb. Sin embargo, se encontró también que las sustancias orgánicas no cloradas, que después de todo constituían la proporción principal de las impurezas, agotaron rápidamente la capacidad de adsorción de la resina adsorbente a los altos contenidos de impurezas, de manera que estas sustancias orgánicas se degradaban a través de la columna de adsorción y tenían un efecto negativo sobre la tensión operativa de la electrolisis. La tensión de la celda aumentaba en consecuencia. La regeneración de la resina adsorbente con metanol de acuerdo con las especificaciones del fabricante era relativamente laboriosa y, dados los contenidos anteriores de impureza, tendría que realizarse cada pocos días. Debido al riesgo de explosión, que debe tenerse en cuenta, el recipiente de resina adsorbente tendría que retirarse y regenerarse externamente.

Sin embargo, si el ácido clorhídrico no surge de una conexión directa con una unidad de isocianato, el contenido de impurezas es considerablemente menor y consiste básicamente en constituyentes mono- y dichlorobenceno, que pueden retirarse muy satisfactoriamente mediante carbono activado así como resinas adsorbedoras a niveles por debajo del límite de detección, y los ciclos de regeneración del relleno de las resinas adsorbedoras se amplían de varios meses hasta aproximadamente medio año, dependiendo del contenido de impurezas.

Los ensayos con cátodos despolarizados con oxígeno catalizados con platino mostraron todos una alta sensibilidad hacia las impurezas orgánicas. En los ensayos que usaban cátodos despolarizados con oxígeno catalizados con óxido de rodio se encontró que la sensibilidad hacia las sustancias orgánicas era ligeramente menor aunque aún era bastante considerable. El catalizador de óxido de rodio se había desarrollado para poder prescindir de la polarización tras desconectar el aparato. Sin embargo, este catalizador puso de manifiesto en los ensayos que su estabilidad estructural no era suficiente. Por lo tanto, la activación de un electrodo en el que se usaba este catalizador disminuye en aproximadamente un 30% en solo unas pocas semanas.

Objetos de la invención

Un objeto de la invención es proporcionar un nuevo catalizador para reducción de oxígeno que tenga una estabilidad química deseable e inesperada hacia medios altamente corrosivos.

Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo catalizador para reducción de oxígeno que tenga una actividad electrocatalítica deseable e inesperada en presencia de contaminantes orgánicos.

Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos electrodos de difusión de gas con un nuevo catalizador en su interior que tengan propiedades electrocatalíticas deseables e inesperadas.

Otro objeto de la invención es proporcionar una nueva celda electrolítica que contenga un electrodo de difusión de gas de la invención y proporcionar un procedimiento mejorado para electrolizar ácido clorhídrico a cloro.

- 5 Estos y otros objetos y ventajas de la invención resultarán obvios a partir de la presente descripción detallada.

La invención

10 Un catalizador más eficaz que tiene las ventajas de estabilidad química del rodio en presencia de ácido clorhídrico es el sulfuro de rodio. Los electrodos de ensayo en los que se usa RhS_x como catalizador presentaron la estabilidad esperada después de desconectar la electrolisis, sin polarización, y la resistencia requerida a las pérdidas de catalizador debidas a lixiviación.

15 Sin embargo, fue sorprendente descubrir en el documento US-A-6149 782, publicado después del estado de prioridad de la presente solicitud, que los electrodos en los que se usa RhS_x como el catalizador son casi completamente insensibles al amplio espectro de impurezas orgánicas e inorgánicas. Mientras que los electrodos catalizados por Pt experimentaron un aumento en la tensión operativa de hasta 260 mV en 10 días, incluso cuando se usaba ácido clorhídrico purificado y los electrodos catalizados con RhO_x experimentaron un aumento de 100 mV en condiciones similares, los ensayos usando electrodos catalizados con RhS_x y ácido clorhídrico purificado pusieron de manifiesto solo un ligero aumento de aproximadamente 20 mV en comparación con las celdas que funcionaban con ácido clorhídrico químicamente puro y solo un aumento de aproximadamente 40 mV en comparación con el valor obtenido usando ácido clorhídrico purificado incluso cuando se usaba ácido clorhídrico completamente no purificado. Este aumento resultó ser reversible cuando se usó ácido purificado una vez más posteriormente. La diferencia en el funcionamiento de la celda cuando se usaba ácido clorhídrico de calidad técnica purificado en contraposición a ácido clorhídrico químicamente puro también se ha demostrado en ensayos adicionales que está entre un aumento no detectable en la tensión y un aumento máximo de 30 mV en la tensión de funcionamiento de una celda que funciona en condiciones típicas de electrolisis (densidad de corriente: 5 kA/m^2 , temperatura operativa: 25 70°C , HCl al 13-14%).

30 De acuerdo con la presente invención, el ácido clorhídrico de calidad técnica se purifica previamente mediante una línea de carbono activado y posiblemente además mediante un lecho de resina adsorbente, para evitar incluso pequeños aumentos en la tensión operativa. La purificación es recomendable en cualquier caso, para evitar la reacción adicional de mono- y diclorobenceno en el ánodo para formar hexaclorobenceno, puesto que este último se deposita como un sólido en la unidad de electrolisis y en los bucles de ácido clorhídrico, y puede conducir a problemas especialmente en válvulas y bombas después de largos periodos de funcionamiento.

35 Un hallazgo adicional es destacable: los cátodos despolarizados con oxígeno del tipo de flujo continuo en los que el tejido de carbono estaba catalizado directamente y que tenían una estructura abierta, eran capaces de funcionar continuamente hasta 5 kA/m^2 no solo con oxígeno puro sino también con aire u oxígeno agotado y usando ácido clorhídrico contaminado orgánicamente. El otro tipo usado, en el que el catalizador se aplica al tejido de carbono en una forma embebida en polvo de carbono eléctricamente conductor (el tipo de un solo lado) ya alcanzaba su límite a un contenido de nitrógeno en el oxígeno de aproximadamente el 30%: la tensión operativa era de 300 a 350 mV mayor y, de esta manera, estaba en el límite del funcionamiento eficaz.

40 El nuevo catalizador electroquímico de la invención está comprendido de sulfuro de rodio, que puede estar soportado sobre un soporte inerte conductor o no soportado. Este catalizador no requiere ninguna etapa de activación antes de su uso y, sorprendentemente, retiene toda su actividad electrocatalítica hacia la reducción de oxígeno en presencia de iones cloruro y moléculas orgánicas. Además, el catalizador sorprendentemente no se disuelve por la acción complejante de las mezclas de ácido clorhídrico acuoso/cloro, no requiriendo de esta manera precauciones particulares durante las paradas cuando se usa en electrolizadores de ácido clorhídrico. El catalizador 45 está revestido preferentemente sobre al menos un lado de una banda y puede usarse en solitario, con un aglutinante, combinado con un soporte conductor y un aglutinante o soportado sobre un soporte conductor y combinado con un aglutinante. El aglutinante puede ser hidrófobo o hidrófilo, y la mezcla puede estar revestida en uno o ambos lados de la banda. La banda puede ser tejida o no tejida o estar fabricada de tela de carbono, papel de carbono o cualquier malla metálica conductora.

50 Los ejemplos de soportes de elevada área superficial incluyen grafito, diversas formas de carbono y otros soportes finamente divididos, aunque el preferido es el negro de humo.

Tales bandas revestidas de catalizador pueden emplearse como cátodos de difusión de gas que presentan tensiones de celda, densidades de corriente y vida útil que no podían obtenerse previamente en condiciones

operativas normales, especialmente cuando se usaban en entornos altamente agresivos y con reactivos de baja pureza, tal como en el caso de la electrolisis de subproductos de ácido clorhídrico.

El catalizador puede prepararse fácilmente tras rociar gas sulfuro de hidrógeno en una solución acuosa de una sal de rodio soluble en agua. Puede usarse nitrógeno como vehículo para el sulfuro de hidrógeno, y puede usarse un flujo de nitrógeno puro ventajosamente para purgar el exceso de sulfuro de hidrógeno tras completarse la reacción. Los sólidos resultantes se recuperan por filtración, lavado y secado hasta un peso constante a 125°C, por ejemplo. El sulfuro de rodio obtenido de esta manera no está soportado (catalizador no soportado). Sin embargo, cuando la solución acuosa de la sal de rodio soluble en agua contiene adicionalmente una suspensión de un soporte conductor adecuado, entonces el sulfuro de rodio se deposita preferentemente como partículas finas sobre la superficie de las partículas conductoras (catalizador soportado). La forma hidratada resultante de sulfuro de rodio debe calentarse en una atmósfera inerte a 550 a 600°C y, preferentemente, por encima de 600°C para formar una forma anhidra del catalizador de sulfuro de rodio. El calentamiento puede realizarse durante varias horas, dependiendo del tamaño del lote y la elección de la temperatura es crucial para la formación de un catalizador suficientemente estable.

Si la temperatura es demasiado baja, tal como 300°C, las cristalitas resultantes no están bien definidas y la estabilidad del catalizador no es suficiente. Si la temperatura es demasiado alta, es decir, 725°C, el catalizador no soportado tiene una estabilidad al ácido excelente pero no es suficientemente eléctricamente conductor.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un escenario de reacción para la generación de sulfuro de rodio soportado o no soportado.

Las Figuras 2 muestran patrones de difracción de rayos X para precursores de sulfuro de rodio como una función de la temperatura del horno. Línea 1: RhS_x al 30% sobre carbono secado a 125°C. Línea 2: RhS_x al 30% sobre carbono, 300°C en argón. Línea 3: RhS_x al 30% sobre carbono, 650°C en argón.

La Figura 3 es un esquema de un sistema de flujo para la generación de Cl₂ a partir de HCl usando un electrodo de difusión de gas despolarizado con oxígeno.

La Figura 4 muestra datos de catalizador de platino típico, incorporado en una estructura ELAT™ convencional con Pt al 30%/C, 1,1 mg/cm² revestido con 0,70 mg/cm² de Nafion, que funciona en una solución de HCl/Cl₂ a 3 kA/m². ELAT es una marca comercial de E-Tek, Natick (MA), EE.UU., que identifica electrodos de difusión de gas que comprenden una banda de carbono y una mezcla de catalizador y aglutinante fluorado incorporado en su interior.

La Figura 5 muestra datos obtenidos con rodio-óxido de rodio incorporado en una estructura de ELAT™ de un solo lado con Rh al 30%/C, 1,01 mg/cm², revestido con 0,70 mg/cm² de Nafion, que funciona en una solución de HCl/Cl₂ a 3 kA/m².

La Figura 6 muestra datos obtenidos con RhS_x al 30%/C incorporado en una estructura de ELAT™ de un solo lado con Rh al 30%/C, 1 mg/cm², revestido con 0,70 mg/cm² de Nafion, que funciona en una solución de HCl/Cl₂ a 3 kA/m².

La Figura 7 muestra curvas de corriente potencioestática-potencial de cátodo para muestras de ELAT™ de un solo lado con 1 mg Pt/cm², Pt al 30%/C en H₂SO₄ 0,5 M, a 70 +/- 2°C, con y sin metanol. El metanol se añade como el 1, 5 o 10% en volumen. La lámina de platino de 3 cm x 2 cm sirve como el contraelectrodo. Un electrodo de calomelano convencional sirve como la referencia. Los potenciales informados están corregidos para IR usando el método de interrupción de corriente.

La Figura 8 muestra curvas de corriente potencioestática-potencial de cátodo para un electrodo de flujo continuo de un solo lado como en el Ejemplo 4 con 1,05 mg/cm² de Rh como RhS_x, RhS_x al 30%/C en H₂SO₄ 0,5 M, a 70 +/- 2°C, con y sin metanol. El metanol se añade como el 1, 5 o 10% en volumen. Una lámina de platino de 3 cm x 2 cm sirve como el contraelectrodo. Un electrodo de calomelano convencional sirve como la referencia. Los potenciales informados se corrigen para IR usando el método de interrupción de corriente.

La Figura 9 muestra el despliegue experimental para el ensayo comparativo de alta densidad de corriente y alteración de temperatura de los diversos tipos de cátodo despolarizado con oxígeno (ODC) con control continuo de temperatura y concentración. El área de celda eficaz era de 100 cm².

La Figura 10 muestra el comportamiento de la tensión de la celda de un ODC catalizado con platino durante una electrolisis de ácido clorhídrico químicamente puro y de calidad técnica de diferente origen, de una planta de isocianato aislada y un sistema en el sitio de entrada de múltiples plantas con diferentes fuentes de ácido clorhídrico, que se purificó respectivamente con carbono activado y posteriormente con una resina de adsorción de tipo OC 1066 fabricada por Bayer AG, Alemania.

La Figura 11 muestra los resultados de la electrolisis de ácido clorhídrico con un ODC con catalizador de rodio/óxido de rodio. El ácido clorhídrico químicamente puro y de calidad técnica, purificado con carbono activado y posteriormente con una resina de tipo EP63 fabricado por Bayer AG, se electrolizó.

La Figura 12 muestra los resultados de la electrolisis de diferentes clases de ácido clorhídrico con el nuevo catalizador en base a sulfuro de rodio en comparación con ELAT catalizado con platino.

La Figura 13 muestra los resultados de ODC catalizado con sulfuro de rodio en una operación alternativa con ácido clorhídrico químicamente puro y de calidad técnica, purificado con carbono activado.

La Figura 14 muestra el comportamiento a largo plazo del catalizador en un electrolizador piloto de cuatro elementos con un área activa de 0,85 m².

La Figura 15 muestra la electrolisis comparativa del ácido clorhídrico de calidad técnica, purificado previamente con carbono activado, en una celda de laboratorio con oxígeno puro y con aire. El ODC era uno de tipo flujo continuo.

La Figura 16 muestra la sensibilidad de los diferentes tipos de morfología de ODC frente al funcionamiento con oxígeno agotado: un catalizador soportado en polvo de carbono (tipo de un solo lado) y una banda eléctricamente conductora catalizada directamente (tipo flujo continuo).

En los siguientes ejemplos, se describen diversas realizaciones preferidas para ilustrar la invención. Sin embargo, debe entenderse que la invención no pretende estar limitada a las realizaciones específicas.

Ejemplo 1

Se prepararon 100 gramos de sulfuro de rodio soportado mediante el siguiente procedimiento: se disolvieron 57,3 gramos de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39,88% dado como rodio metálico) en 2 litros de agua desionizada (DI), con cualquier ajuste de pH, se añadieron 53,4 gramos de carbono activo Vulcan XC-72 y la mezcla se suspendió con un agitador magnético.

Se roció posteriormente gas sulfuro de hidrógeno a través de la suspensión a temperatura ambiente usando nitrógeno como gas portador, de acuerdo con el esquema de la Figura 1. Se permitió que la mezcla reaccionara como se ha descrito durante 7 horas. Tras completarse la reacción, el nitrógeno se purgó a través del sistema para retirar el H_2S residual. La solución resultante se filtró al vacío para aislar los sólidos, que después se lavaron con agua desionizada y se secaron a 125 °C hasta un peso constante.

La torta de catalizador resultante se molió finalmente a un polvo fino y se sometió a 650 °C bajo un flujo de argón durante dos horas. Se obtuvo una carga de catalizador sobre carbono del 30%, dado como rodio metálico.

Como se ha indicado anteriormente, este tratamiento térmico final es una etapa crucial en la preparación del sulfuro de metal estable y activo deseado. La Figura 2 muestra el desarrollo de una preparación de sulfuro de rodio como se ha indicado anteriormente como una función de la temperatura de tratamiento. En particular, la Figura 2 muestra los resultados de una exploración XRD de una muestra en polvo sobre a.) el catalizador soportado después de la filtración y secado, b.) el catalizador soportado de a.) después de calentarlo a 300 °C en argón, y c.) el catalizador soportado de b.) después de calentarlo a 650 °C. El aumento en el número y claridad de los picos en estas exploraciones indica la formación de cristalitas bien definidas que contenían rodio y azufre. Estos cambios inducidos en el espectrógrafo de XRD por el tratamiento de temperatura también reflejaban ganancias sustanciales correspondientes en la estabilidad del catalizador.

Ejemplo 2

Se prepararon 8 gramos de sulfuro de rodio no soportado mediante el siguiente procedimiento: se disolvieron 12,1 gramos de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39,88% dado como rodio metálico) en 700 ml de agua desionizada, con cualquier ajuste del pH. Se roció después el gas sulfuro de hidrógeno a través de la suspensión a temperatura ambiente usando nitrógeno como el gas portador, de acuerdo con el esquema de la Figura 1. Se permitió que la mezcla reaccionara después como se ha descrito durante 4 horas. Tras completarse la reacción se purgó nitrógeno a través del sistema para retirar el H_2S residual. La solución restante se filtró al vacío para aislar los sólidos, que después se lavaron con agua desionizada y se secaron a 125 °C hasta un peso constante. La torta de catalizador resultante se molió finalmente hasta un polvo fino y se sometió a 650 °C con flujo de argón durante dos horas.

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó un catalizador de óxido de rodio/rodio sobre Vulcan XC-72 siguiendo el método desvelado en la Patente de Estados Unidos en trámite junto con la presente con N° de Serie 09/013.080 (28 de febrero del 98, ahora documento US-A-5 958 197) y que se repite posteriormente en este documento. Se disolvieron 9,43 g de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39,88% dado como rodio metálico) en 2 litros de agua desionizada a temperatura ambiente, y la solución resultante se añadió a una dispersión de 8,75 g de Vulcan XC-72 en 500 ml de agua D.I. La mezcla se agitó para mantener una suspensión de carbono uniforme mientras se añadía lentamente (2-3 ml/min) una solución 0,5 molar de hidróxido de amonio. Aparte de los 220 ml de hidróxido de amonio requeridos teóricamente para formar $\text{Rh}(\text{OH})_3$, se añadió un exceso del 20% de hidróxido de amonio para establecer un entorno básico. La suspensión básica se agitó después a 60-70 °C durante 30-60 minutos y se filtró caliente. La torta de filtrado se lavó con aproximadamente 200 ml de agua D.I. a 60-70 °C y se secó al aire a 125 °C durante 15 horas.

La torta resultante después se molió hasta un polvo fino y se calentó a 650 °C bajo un flujo de gas argón para deshidratar y estabilizar el catalizador. La carga de catalizador sobre carbono era del 30%, dando como rodio metálico. El catalizador en polvo se sometió adicionalmente a una etapa de activación por calentamiento a 500 °C durante 30 minutos bajo un flujo de gas hidrógeno para reducir adicionalmente parte del óxido de rodio a rodio

metálico. Como se pone de manifiesto en el documento US-A-5958197, la activación del catalizador de rodio-óxido de rodio es esencial para obtener la forma más activa de este catalizador.

Ejemplo Comparativo 2

Se prepararon 100 gramos de sulfuro de platino soportado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 anterior, empleándose una solución de ácido cloroplatínico en lugar de la sal de cloruro de rodio.

Ejemplo 3

Los catalizadores de todos los ejemplos presentados anteriormente, junto con platino disponible en el mercado sobre Vulcan XC-72 (por ejemplo de E-TEK, Inc.), pueden utilizarse en varias configuraciones diferentes. El catalizador de esta invención no está limitado por la estructura del electrodo de difusión de gas: por ejemplo, en el presente caso, cada catalizador de los ejemplos anteriores y ejemplos comparativos se incorporó en cuatro tipos diferentes de estructura de electrodo, obteniendo de esta manera dieciséis muestras diferentes, de acuerdo con los siguientes procedimientos:

a) ELAT: Una banda de tela de carbono con una proporción de urdimbre a hilo unitario y alrededores (9,8 a 23,6 hilos por cm) (25 a 50 hilos por pulgada) y un contenido del 97-99% de carbono se selecciona a partir de un producto disponible en el mercado con un espesor de (0,254 a ,381 mm) (10 a 15 mils). Podría haberse usado ventajosamente una tela de carbono con un espesor de (0,127 a 1,27 mm) (5 a 50 mils) para este fin. Una mezcla de polímero fluorado (politetrafluoroetileno, P.T.F.E., comercializado por DuPont con la marca Teflón®) y carbono tipo negro de acetileno Shawinigan (SAB) comercializado por Cabot Corp., se revistió en cada lado de la tela de carbono, secando al aire a temperatura ambiente después de cada revestimiento hasta alcanzar una carga total de 8 a 10 mg/cm². Se aplicó después una mezcla de catalizador en polvo y Teflón® sobre un lado de la banda de carbono en múltiples láminas hasta que se obtuvo una capa de 0,5 a 2 mg de catalizador por centímetro cuadrado. Después del revestimiento final, la tela de carbono se calentó a 340 °C durante 20 minutos.

b). ELAT de un solo lado: se repitió el procedimiento anterior para la preparación del ELAT excepto que se aplicó una mezcla SAB/Teflón® solo en un lado de la tela de carbono, con una carga de 4 a 5 mg/cm². El revestimiento de catalizador se aplicó en el mismo lado encima de la capa de SAB/Teflón®.

c). Electrodo de flujo continuo: se seleccionó una tela de carbono con las mismas especificaciones que para el electrodo ELAT y se aplicaron de 2 a 5 revestimientos de una mezcla de catalizador en polvo y Teflón® en un lado del mismo. El tejido revestido se calentó después a 340 °C durante aproximadamente 20 minutos para obtener 1,03 mg/cm² de rodio metálico. Se cree que la etapa de calentamiento final o etapa de sinterización funde el Teflón® y lo distribuye a través del catalizador de carbono. Sin embargo, la etapa de sinterización puede omitirse satisfactoriamente para este electrodo.

d). Ensamblaje del electrodo de membranas: se formuló una tinta que consistía en aproximadamente 3 partes de catalizador y 1 parte (en peso seco) del ionómero Nafion®, tal como la comercializada por Solutions Technology, (Mendenhall, Penn.) como una suspensión en una mezcla de agua y alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, propanol y/o butanol. La tinta se aplicó a una membrana de intercambio de iones Nafion® 324, comercializada por DuPont, mantenida en su sitio con una mesa de vacío calentada, por pulverización o pintado. Pueden utilizarse alternativamente otras membranas de intercambio de iones conocidas en la técnica. Se aplicaron capas posteriores de tinta hasta que se depositaron de 0,05 a 1 mg de metal/cm² de catalizador. El conjunto se calentó adicionalmente para retirar los disolventes, y se montó con un refuerzo de electrodo apropiado tal como los desvelados en el documento US-A-6444602. La tinta de catalizador como se ha descrito podría haberse aplicado alternativamente a un refuerzo de electrodo, calentándose posteriormente para retirar los disolventes y ensamblándose con una membrana de intercambio de iones para formar un conjunto de electrodo de membrana equivalente.

Ejemplo 4

Antes de la incorporación en los electrodos de difusión de gas, la resistencia de este catalizador de la invención a medios corrosivos tales como soluciones en ebullición de HCl/Cl₂ puede determinarse fácilmente y compararse con los catalizadores de la técnica anterior así como sulfuro de rodio preparado a diversas temperaturas. Se pusieron de uno a cinco gramos del catalizador de la Tabla 1 en un vaso de precipitados de 250 ml que contenía 130 g/l de HCl saturado en cloro y se calentó hasta ebullición. La formación de un color oscuro indica la disolución del metal desde el catalizador, mejorando de esta manera la evidencia de si el catalizador sería apropiado para su uso en sistemas para la recuperación de cloro a partir de soluciones acuosas de HCl.

Tabla 1 Resumen de experimentos de estabilidad para compuestos de platino y rodio soportados, en HCl saturado en cloro en ebullición

Muestra	Color
Pt sobre Vulcan XC-72 (Comercial)	Dorado
Ejemplo Comparativo 2 PtS _x /C	Amarillo
Ejemplo Comparativo 1 Rh ⁰ -Rh ₂ O ₃ /C	Rosa
Ejemplo 1 (sin tratamiento térmico) RhS _x /C	Pardo
Ejemplo 1 RhS _x /C	Vetas rosas, básicamente estable

A partir de esta tabla es evidente que para producir una forma estable de sulfuro de rodio, es obligatoria alguna etapa de tratamiento térmico. También es posible concluir que no todos los sulfuros de metales preciosos son estables en estas condiciones y adicionalmente en vista de la inestabilidad del sulfuro de platino soportado, es sorprendente encontrar un sulfuro de rodio soportado relativamente inerte en estas condiciones.

Ejemplo 5

Los electrodos del Ejemplo 3 se sometieron a un ensayo de laboratorio de electrolisis de acuerdo con el esquema de la Figura. 3. Esta configuración tenía un hueco de 3 mm entre el cátodo y el ánodo. Sin embargo, se obtuvieron resultados equivalentes con un ajuste para "cero huecos" donde el cátodo y el ánodo estaban ambos presionados contra la membrana. El área superficial del electrodo expuesta era de 6,45 cm² y la membrana era Nafion 324. El ánodo era una malla de titanio activado con catalizador de óxido de rutenio. El oxígeno se alimentó al cátodo a una velocidad de hasta cinco veces un exceso estequiométrico a 45-50 mbar de presión y se alimentó un electrolito de cloruro de hidrógeno acuoso al 17% (184 ± 10 g/l) al ánodo. Dicho electrolito se recirculó hasta que el 50% del cloruro de hidrógeno se había agotado y después se añadió electrolito nuevo. Un agotamiento del 50% conduce a un aumento temporal en la tensión de la celda y se presenta como "picos" en un gráfico de tensión frente a tiempo. El caudal del electrolito era de 4 ml por minuto o 0,372 m³/hora/m² a una contrapresión de 120 mbar. A menos que se indique de otra manera, las celdas se hicieron funcionar a 3 kA/m² y todas las tensiones estaban sin corregir para una resistencia del colector de corriente. La temperatura de la celda y el electrolito se mantuvo a 55 °C ± 5 °C con una cinta calefactora aplicada a las placas terminales metálicas de la celda y una unidad de acondicionamiento de aire.

En las plantas electroquímicas comerciales, se encuentran dos modos de operación temporales comunes que reflejan las situaciones de cualquier reparación o sustitución programada de componentes desgastados o un fallo no programado de estos componentes. Para las paradas programadas, puede inducirse un procedimiento "controlado", en el que los elementos de la planta se desconectan sistemáticamente o se atenúan hasta un nivel operativo menor. En particular, el cloro puede desgasificarse en el lado del ánodo y el oxígeno puede sustituirse por nitrógeno en el lado del cátodo. A la inversa, durante los fallos no programados (paradas "descontroladas"), los componentes de la planta se someten típicamente a las condiciones operativas más rigurosas. En particular, el cloro y el oxígeno se dejan en la celda y, como consecuencia, surgen condiciones de corrosión graves. Puesto que un objeto de la invención es proporcionar un catalizador y electrodo de difusión de gas capaz de funcionar en una planta electroquímica, los conjuntos de catalizador-electrodo se ensayaron en paradas controladas y descontroladas simuladas.

Estas dos intervenciones difieren en la manera de desconectar los diversos componentes. Para la parada controlada, se alimentó un gas inerte al cátodo, y la corriente del rectificador disminuyó lentamente, seguido de la desconexión del rectificador. Una vez que el rectificador se ha desconectado, las bombas se detuvieron. Para una parada descontrolada, se impidió que el flujo de oxígeno llegara al cátodo mientras los circuitos del rectificador y la bomba se cerraban repentinamente, sin disminución gradual en la corriente o caudal.

El catalizador de esta invención se sometió a un ensayo de cierre descontrolado y se comparó con los catalizadores actuales del estado de la técnica. La Figura 4 muestra el catalizador de platino típico en un electrodo ELATTM. Aunque la tensión operativa es de 1,15 voltios, la parada descontrolada provoca que el catalizador experimente una fuerza corrosiva completa del electrolito, y el potencial de la celda aumenta por encima de 500 mV. La Figura 5 muestra el caso de rodio/óxido de rodio del Ejemplo Comparativo 1, incorporado en un ELAT de un solo lado, como se describe en el Ejemplo 3, párrafo b). Aquí, la tensión en el estado estacionario inicial está justo por encima de 1,2 V, y solo después de la desactivación la tensión disminuye por debajo de 1,2 V a aproximadamente 1,18 V. La Figura 6 es del caso de un ELAT de un solo lado fabricado con el catalizador de sulfuro de rodio del Ejemplo 1, como se describe en el Ejemplo 3, párrafo b). Se obtuvo una tensión en estado estacionario de 1,15 V sin ninguna forma

de activación del catalizador, antes del ensamblaje en el electrodo o durante el funcionamiento en el sistema de ensayo de laboratorio. La Figura 6 demuestra que este nuevo catalizador obtiene un rendimiento deseable sin una etapa de activación adicional y que la actividad del catalizador se mantiene después de exponerla a una fuerza corrosiva completa de las soluciones de HCl/Cl₂.

5 Ejemplo 6

Puesto que la mayor parte del residuo de HCl acuoso se genera después de clorar una materia prima orgánica, a menudo hay un nivel significativo de contaminantes orgánicos en la solución de ácido reciclada. Aunque un objeto en el diseño de los catalizadores de reducción de oxígeno es proporcionar un catalizador que produzca una actividad apreciable en presencia de altas concentraciones de ión cloruro, otro objetivo es proporcionar un catalizador de reducción de oxígeno que produzca una actividad apreciable en presencia de contaminantes orgánicos como ya se ha mencionado. Tal catalizador puede encontrar utilidad en otras aplicaciones tales como un cátodo en Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC), con lo que el metanol que cruza por encima del ánodo al cátodo actúa como veneno hacia este último cuando se usa un catalizador del estado de la técnica basado en platino, tal como el producto comercial citado en el Ejemplo 4. En cualquier caso, se sabe bien que el metanol está entre las moléculas orgánicas con la mayor actividad hacia la adsorción sobre metales de transición, por lo tanto el comportamiento en presencia de metanol de un catalizador basado en metal de transición es bastante representativo de la actitud general de tal catalizador para envenenamiento por contaminantes orgánicos.

La eficacia del catalizador de sulfuro de rodio para reducir el oxígeno en presencia de moléculas orgánicas se ha evaluado en un sistema de potenciostato de tres electrodos. El método de tres electrodos o de "semi-celda" ajusta una muestra de 1 cm² de electrodo de difusión de gas en un soporte inerte. El lado alimentado con gas del electrodo de difusión de gas se coloca en una cámara impelente, con lo que se hace pasar un exceso de aire u oxígeno a bajas presiones (del orden de 10 mm de agua o menor). La cara que contiene el catalizador (que normalmente estaría contra la membrana del electrolizador o DMFC) se mantiene en una solución de H₂SO₄ 0,5 M a una temperatura fija. El contraelectrodo se coloca directamente contra el electrodo de difusión de gas y se mantiene un electrodo de referencia entre los dos. Se mantiene una geometría fija entre los tres electrodos a lo largo de una cápsula construida especialmente. Se emplea un potenciostato para controlar el potencial y medir la corriente. Se coloca un dispositivo de interrupción de corriente en serie con los electrodos y la resistencia interna (IR) se resta de las lecturas. La adición directa de las moléculas orgánicas tales como metanol a la solución de ácido sulfúrico permite una evaluación fácil del rendimiento del catalizador en presencia de contaminantes.

La Figura 7 muestra el caso de un ELAT activado con el Pt comercial sobre el catalizador de Vulcan XC-72 del Ejemplo 4 que funciona como el cátodo bajo un control de potencial en la semi-celda a 70 °C y H₂SO₄ 0,5 M. Para cada adición de metanol, ya desde el principio, pudo observarse una reducción instantánea y sustancial en la corriente de reducción de oxígeno debida al envenenamiento con metanol. La Figura 8 muestra el ELATTM del Ejemplo 3 párrafo a) activado con un catalizador de sulfuro de rodio del Ejemplo 1, que funciona en el mismo régimen. En este caso, se observó un desplazamiento en el potencial catódico solo a los niveles de mayor concentración de metanol. Estas dos últimas figuras ilustran la naturaleza altamente selectiva del catalizador de sulfuro de rodio en tanto que el catalizador es capaz de reducir el oxígeno fácilmente en presencia de metanol.

Ejemplo Comparativo 3

En una disposición como se muestra en la Figura 9 con una celda electroquímica con un área activa de 100 cm², un hueco de 2 mm entre el ánodo y la membrana de tipo Nafion 324 y un cátodo de ELAT de tipo de un solo lado catalizado con platino soportado sobre polvo de carbono, se electrolizó ácido clorhídrico de calidad técnica. Para este fin el ciclo del anolito estaba a una presión hidrostática de 400 mbar para presionar la membrana contra el ODC, que a su vez presionaba contra la malla distribuidora de corriente catódica para que estuvieran en contacto eléctrico. La concentración del ciclo del anolito se mantuvo a aprox. 14% según se alimentaba a la celda y a aprox. 13% al salir de la celda. Para este fin, el anolito se hizo circular con una bomba y la concentración perdida en la electrolisis se compensó alimentando continuamente un ácido concentrado reciente al circuito. La temperatura del anolito que salía de la celda se controlaba a aproximadamente 70°C mediante un cambiador de calor entre la bomba y la celda. La densidad de corriente a lo largo del experimento era de 5 kA/m².

Como puede verse en la Figura 10, durante la electrolisis con ácido clorhídrico químicamente puro la tensión de la celda era entre 1,06 y 1,08 V. Al alimentar el ácido procedente de la planta de isocianato que se purificó con carbono activado y posteriormente con resina de adsorción de tipo OC 1066 de Bayer AG (Alemania) la tensión de la celda aumentó gradualmente de 50 a 60 mV y se estabilizó a este nivel. En la misma disposición en la siguiente etapa se suministró al experimento el mismo ácido clorhídrico purificado de un sitio de múltiples plantas. El efecto fue un aumento drástico de la tensión de la celda a aproximadamente 260 mV, que solo era una parte minoritaria recuperada después de una parada, lo que mostraba la alta sensibilidad del catalizador de platino respecto a los contaminantes orgánicos, especialmente del segundo tipo, parcialmente identificados como tensioactivos de óxidos de etileno y propileno polimerizados y ésteres de ácido acrílico. Este efecto es bastante sorprendente en vista del hecho de que el ODC está separado hidráulicamente del compartimiento anódico por la membrana de Nafion.

Ejemplo Comparativo 4

En otro experimento con la misma disposición de la Figura 9 pero con un ELAT de un solo lado catalizado con polvo de carbono soportado sobre rodio/óxido de rodio se encontró que el comportamiento de la celda era el siguiente: la tensión inicial bajo ácido químicamente puro resultó ser aproximadamente 130 mV mayor que la del Ejemplo Comparativo 3, como puede verse en la Figura 11. Debe observarse que este ensayo se realizó con una densidad de corriente de 4 kA/m^2 y una temperatura de 60°C . Después de alimentar ácido clorhídrico de calidad técnica del sitio de múltiples plantas mencionado en el Ejemplo 7 y purificarlo con carbono activado y posteriormente con otra resina de tipo EP63 de Bayer AG (Alemania) la tensión de la celda aumentó y se estabilizó a aproximadamente 100 mV mayor. Este comportamiento era prometedor con respecto a la sensibilidad reducida contra los contaminantes orgánicos que aún pasaban la línea de purificación. Sin embargo, durante este experimento la pérdida de catalizador fue de casi el 30%, según se mide en el drenaje del catolito. Esto dio un indicio de que la estabilidad de este catalizador frente al lixiviado no era suficiente, así como la tensión de la celda.

Ejemplo 7

En este experimento con la misma disposición que para los Ejemplos Comparativos 3 y 4 se ensayó el nuevo catalizador soportado en polvo de carbono sobre una base de sulfuro de rodio en un ELAT de un solo lado en comparación con un catalizador de platino del mismo tipo de ELAT. Con una densidad de corriente de 5 kA/m^2 y una temperatura operativa de 70°C la tensión de partida resultó ser simplemente 40 mV mayor para el catalizador de sulfuro de rodio que para el catalizador de platino durante los primeros días de funcionamiento con ácido clorhídrico químicamente puro. Con un ácido procedente de una planta de isocianato que se había purificado con carbono activado y posteriormente con una resina de adsorción de tipo OC 1066 de Bayer la tensión de la celda se estabilizó solo 20 mV por encima, como puede verse en la Figura 12. El aumento de tensión para el catalizador de platino fue de 40 mV. El cambio al ácido clorhídrico de calidad técnica del sitio de múltiples plantas, purificado de la misma manera, la tensión aumentó adicionalmente 10 mV solo para el catalizador de sulfuro de rodio, pero aproximadamente 260 mV para el catalizador de platino. Omitiendo la segunda etapa de purificación con resina de tipo OC 1066 el aumento en la tensión de la celda fue de 10 mV solo para el sulfuro de rodio. La electrolisis sin ninguna purificación dio como resultado un aumento de la tensión de la celda para 20 mV para el catalizador de sulfuro de rodio únicamente. Estas dos últimas etapas no se realizaron con el catalizador de platino. Volviendo a la purificación completa demostró que el efecto de aumentar la tensión de la celda era reversible para el catalizador de sulfuro de rodio.

Ejemplo 8

En un ensayo de larga duración realizado durante 90 días con la misma disposición y usando un catalizador de sulfuro de rodio como en el Ejemplo 7 se suministró alternativamente un ácido clorhídrico de calidad técnica de un sitio de múltiples plantas solo purificado con carbono activado o ácido clorhídrico químicamente puro. El resultado sorprendente era que casi no se encontró un efecto debido al ácido de calidad técnica, lo que demostró que la purificación con carbono activado era suficiente, como puede verse en la Figura 13. Las impurezas orgánicas, predominantemente mono y di-clorobenzenos, pueden reducirse a un nivel $< 1 \text{ ppm}$ con carbono activado.

Ejemplo 9

En una planta piloto con un electrolizador de cuatro elementos con un tamaño de elemento de $0,85 \text{ m}^2$ se realizó un ensayo de larga duración en condiciones industriales. En una disposición análoga a la de la Figura 9 con una presión de anolito de 400 mbar, la temperatura operativa se controló a $\leq 60^\circ\text{C}$ y la concentración de entrada de ácido clorhídrico a aprox. 14% en peso. Excepto para el periodo inicial con 3 kA/m^2 a lo largo de toda la operación se mantuvo una densidad de corriente de 4 kA/m^2 . Durante un periodo de más de 280 días, se electrolizó ácido clorhídrico predominantemente de calidad técnica del tipo de un sitio de múltiples plantas. El ácido se purificó con carbono activado únicamente. Como puede verse a partir de la Figura 14, la tensión de los elementos era sorprendentemente estable, mostrando de nuevo la alta tolerancia del catalizador de sulfuro de rodio insertado en electrodos de tipo ELAT. El otro resultado muy positivo fue la indiferencia de los electrodos en condiciones de parada. La planta se paró sin polarización 16 veces y no pudo observarse influencia sobre la tensión. La cantidad de catalizador perdida según se mide por el contenido de rodio en el drenaje del catolito era en total aproximadamente un 6,5% en peso con respecto a la cantidad total de catalizador. La pérdida principal ocurrió durante el primer arranque y la primera parada (aproximadamente un 3%). Durante el funcionamiento normal se encontró que la pérdida del catalizador era del 1,57% en peso únicamente, lo que prometía, junto con la disminución en las pérdidas durante las paradas, una vida útil del electrodo de varios años.

Ejemplo 10

En una celda de laboratorio en la disposición experimental de los Ejemplos 7 y 8, un cátodo despolarizado con oxígeno de tipo flujo continuo catalizado con sulfuro de rodio se ensayó con ácido clorhídrico de calidad técnica de

un sitio de múltiples plantas purificado con carbono activado únicamente como en los Ejemplos 7 a 9. El electrodo se suministró intermitentemente con oxígeno puro y aire. Pudo demostrarse que incluso con aire como el gas de alimentación catódico éste podría funcionar hasta a 5 kA/m^2 . A pesar del hecho de que se utilizó ácido de calidad técnica, fue sorprendente el resultado de un buen rendimiento de la celda: aplicando 4 kA/m^2 se encontró que el aumento de tensión era de 160 mV después de tres días de acondicionamiento, véase la Figura 15. Subiendo la densidad de corriente a 5 kA/m^2 la tensión aumentó otros 160 mV. El flujo de aire era de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ y $1,7 \text{ m}^3/\text{h}$, respectivamente. Después de la reducción de la profundidad de la zona de gas catódico de 20 mm a 5 mm, el caudal de aire pudo reducirse a $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ para 5 kA/m^2 y la tensión fue incluso menor con un caudal de aire reducido, que mostraba la posibilidad de una optimización adicional para este modo de operación al aumentar la velocidad de intercambio del gas de salida con una reducción de la dimensión del canal de flujo. El resultado importante es que usando el cátodo despolarizado con oxígeno de tipo flujo continuo catalizado con sulfuro de rodio es posible una operación con aire y con ácido clorhídrico de calidad técnica.

Ejemplo 11

Se realizó un ensayo comparativo con ácido clorhídrico de calidad técnica en las mismas condiciones que en el Ejemplo 10 con un ODC de un solo lado frente a un ODC de tipo flujo continuo, ambos catalizados con RhS_x . Una cantidad en aumento de nitrógeno mezclado con oxígeno puro da como resultado un aumento de tensión aplicando el ODC de un solo lado. Con solo un 30% de nitrógeno la tensión alcanzó un nivel de $> 1,6 \text{ V}$ con un fuerte comportamiento exponencial hacia mayores porcentajes de nitrógeno. El comportamiento del ODC de tipo flujo continuo, al contrario, mostraba un efecto mucho menor que el que puede verse en la Figura 16. Además, puede demostrarse que un aumento del flujo de gas en un factor de 5 a través de la misma cámara de cátodo que no tiene flujo optimizado reduce el aumento de la tensión de la celda con el ODC de tipo flujo continuo de 70 mV a 30 mV únicamente. Esto indica que solo el ODC de tipo flujo continuo era capaz de funcionar con oxígeno agotado o incluso con aire. Al mismo tiempo, se encontró que el ODC catalizado con RhS_x era tolerante contra impurezas orgánicas en el ácido clorhídrico.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para electrolizar una solución acuosa de ácido clorhídrico que contiene especies contaminantes a cloro en una celda electroquímica provista de un compartimiento para ánodo y un compartimiento para cátodo que incluye al menos un cátodo de difusión de gas que comprende una banda eléctricamente conductora provista sobre al menos un lado de la misma con un revestimiento de un catalizador para la electrorreducción de oxígeno que comprende sulfuro de rodio y que opcionalmente contiene al menos un aglutinante fluorado incorporado en su interior, que comprende
- 5 pre-purificar dicha solución acuosa de ácido clorhídrico que contiene especies contaminantes mediante carbono activado o mediante al menos una resina de adsorción,
- 10 introducir dicha solución acuosa de especies contaminantes que contienen ácido clorhídrico en el compartimiento del ánodo y oxígeno en el compartimiento del cátodo mientras se imprime una corriente eléctrica directa sobre la celda.
2. El proceso de la reivindicación 1 en el que dichas especies son contaminantes orgánicos resultantes de la producción de la solución acuosa de ácido clorhídrico como subproducto de la cloración de una materia prima orgánica.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1 en el que dichas especies son contaminantes orgánicos resultantes de la producción de la solución acuosa de ácido clorhídrico como el subproducto de la descomposición térmica de compuestos orgánicos clorados.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dichas especies son contaminantes resultantes de la interacción de la solución acuosa de ácido clorhídrico con sistemas de revestimiento de caucho o plástico de la planta u otros compuestos orgánicos que lixivian de partes del sistema.
- 20 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que dicha solución acuosa de ácido clorhídrico que contiene especies contaminantes se purifica previamente mediante carbono activado y al menos una resina de adsorción.
- 25 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el compartimiento para cátodo de la celda electroquímica se alimenta con aire u oxígeno agotado.
7. El proceso de la reivindicación 6 en el que el cátodo de difusión de gas es un cátodo de tipo de flujo continuo.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los compartimientos para ánodo y cátodo de la celda electroquímica están separados por una membrana de intercambio de iones.

30

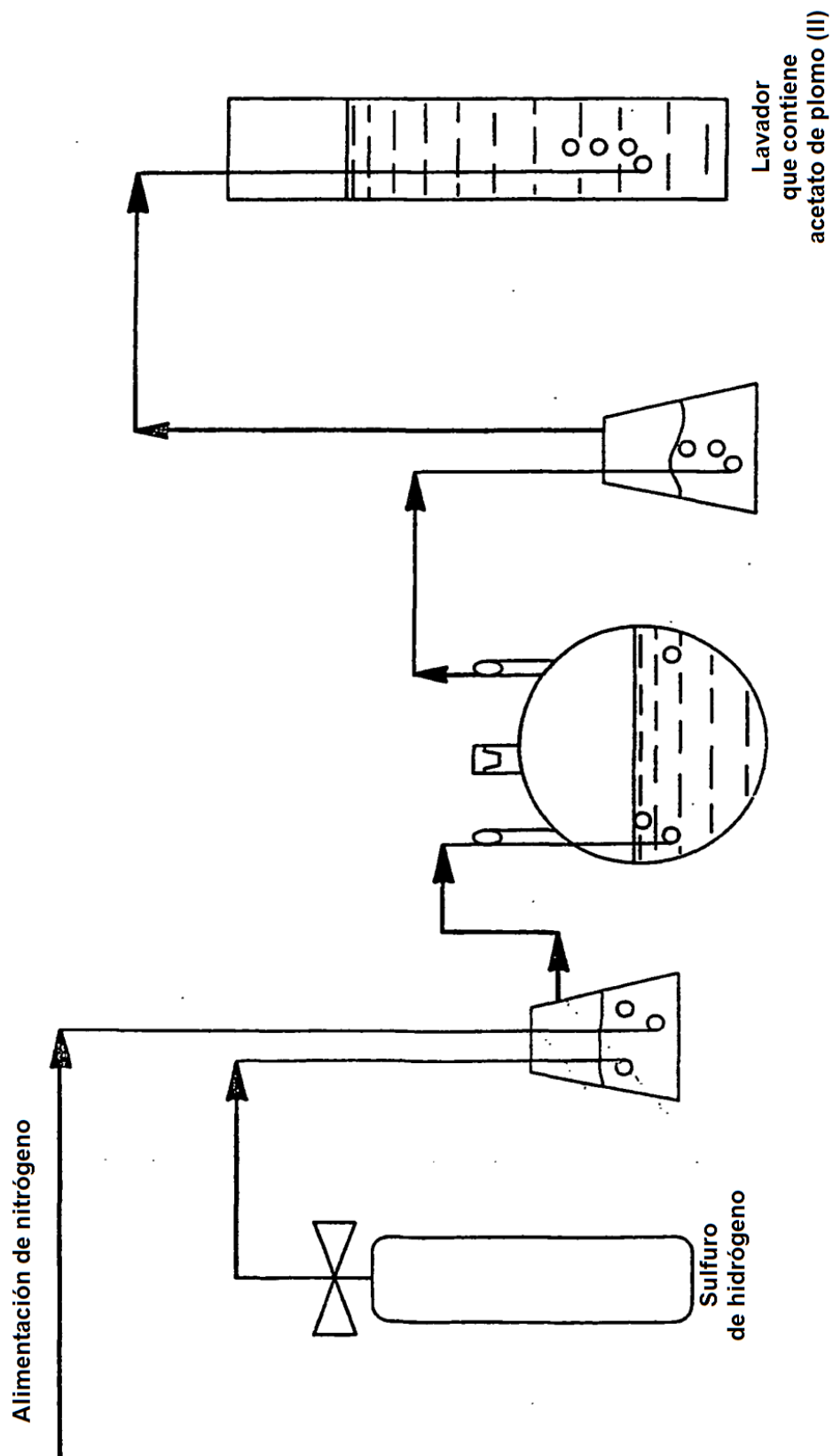


FIG. 1

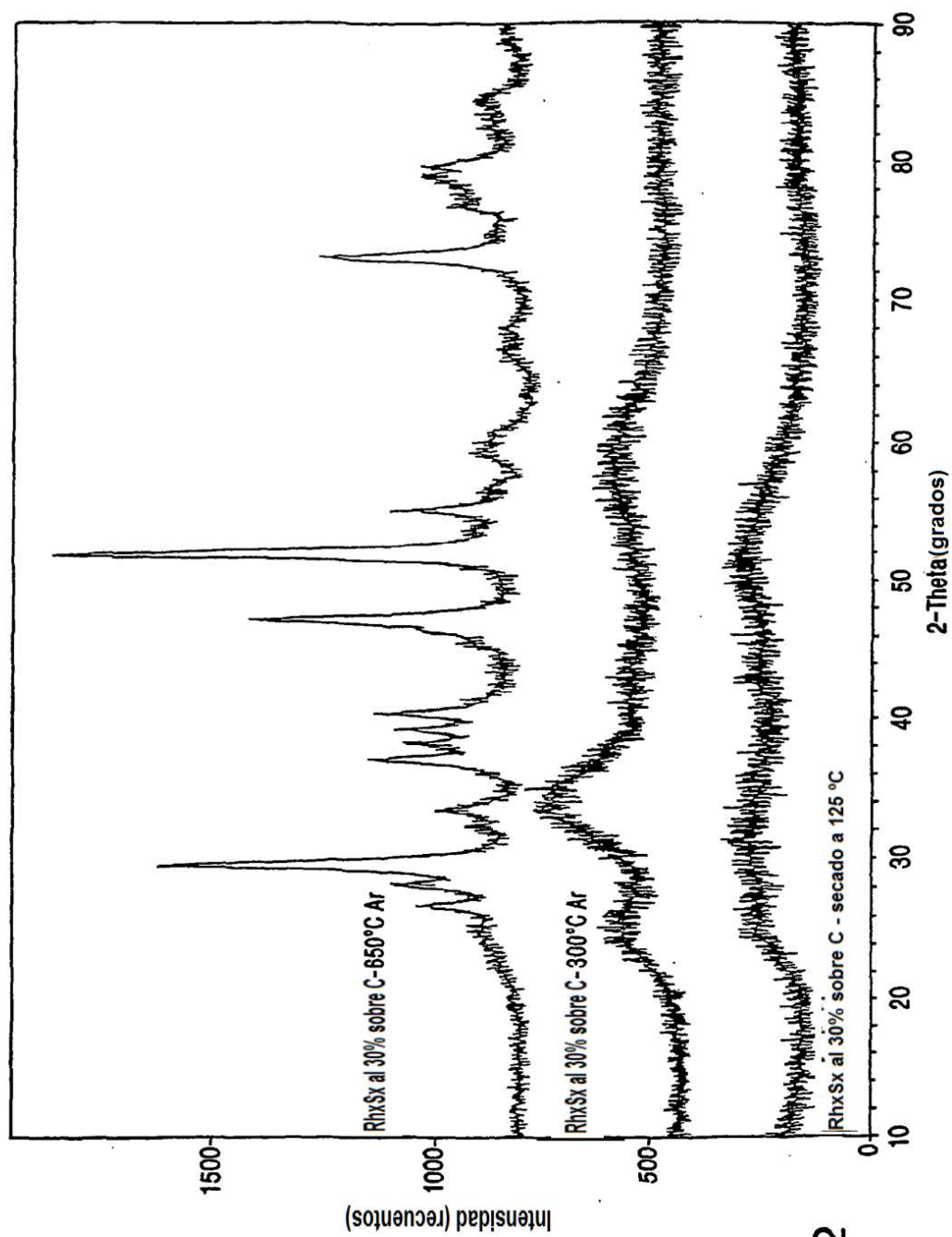


FIG. 2

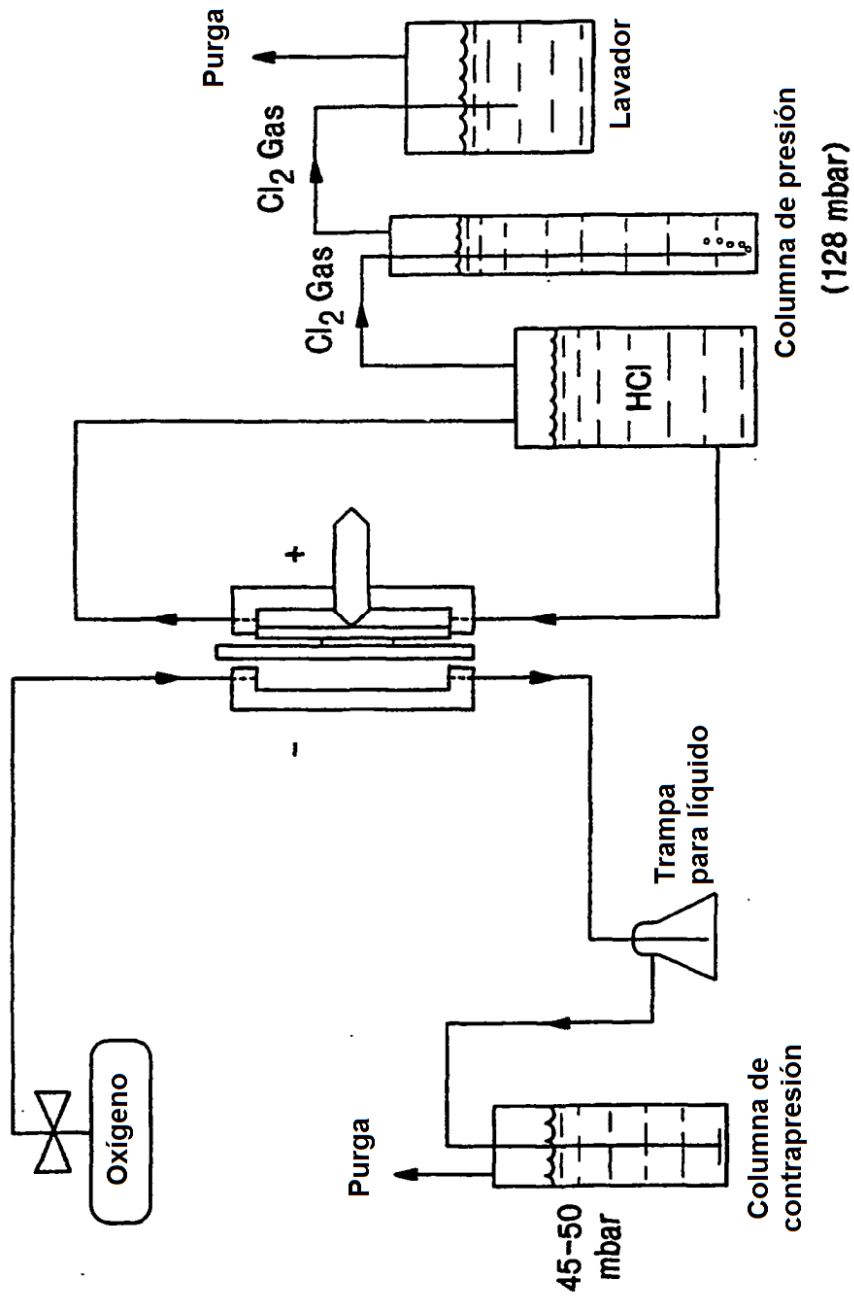


FIG. 3

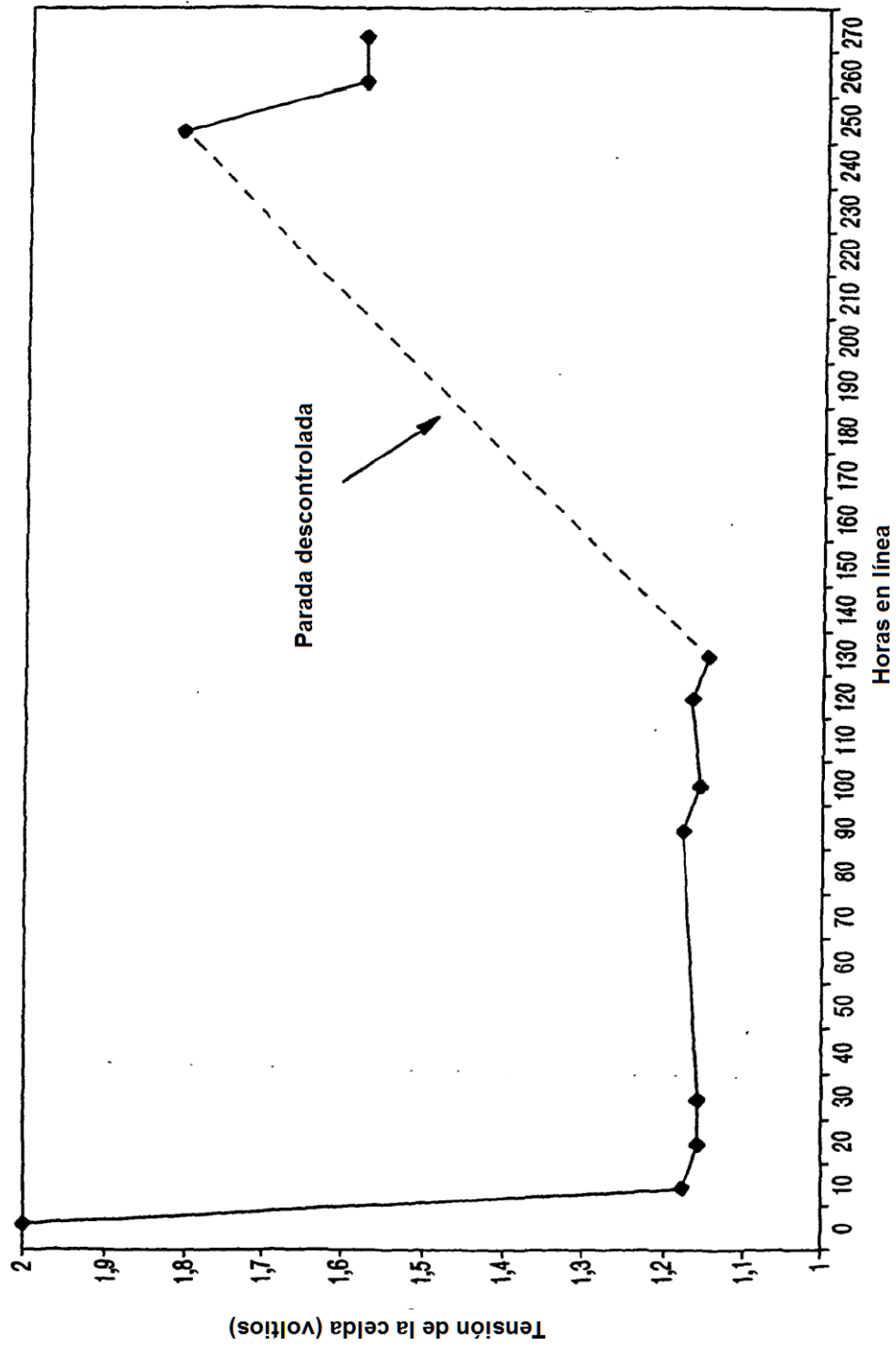


FIG. 4

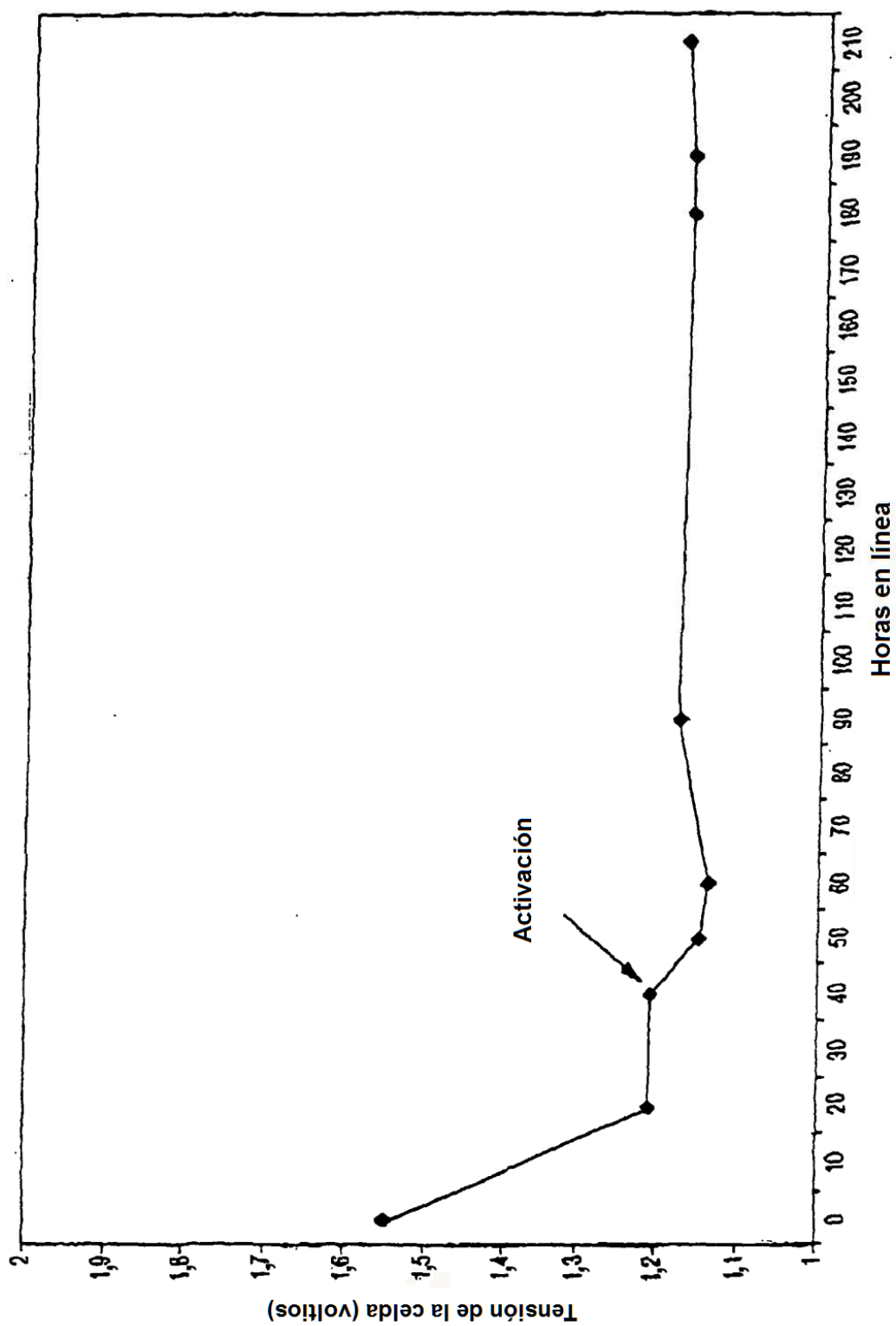


FIG. 5

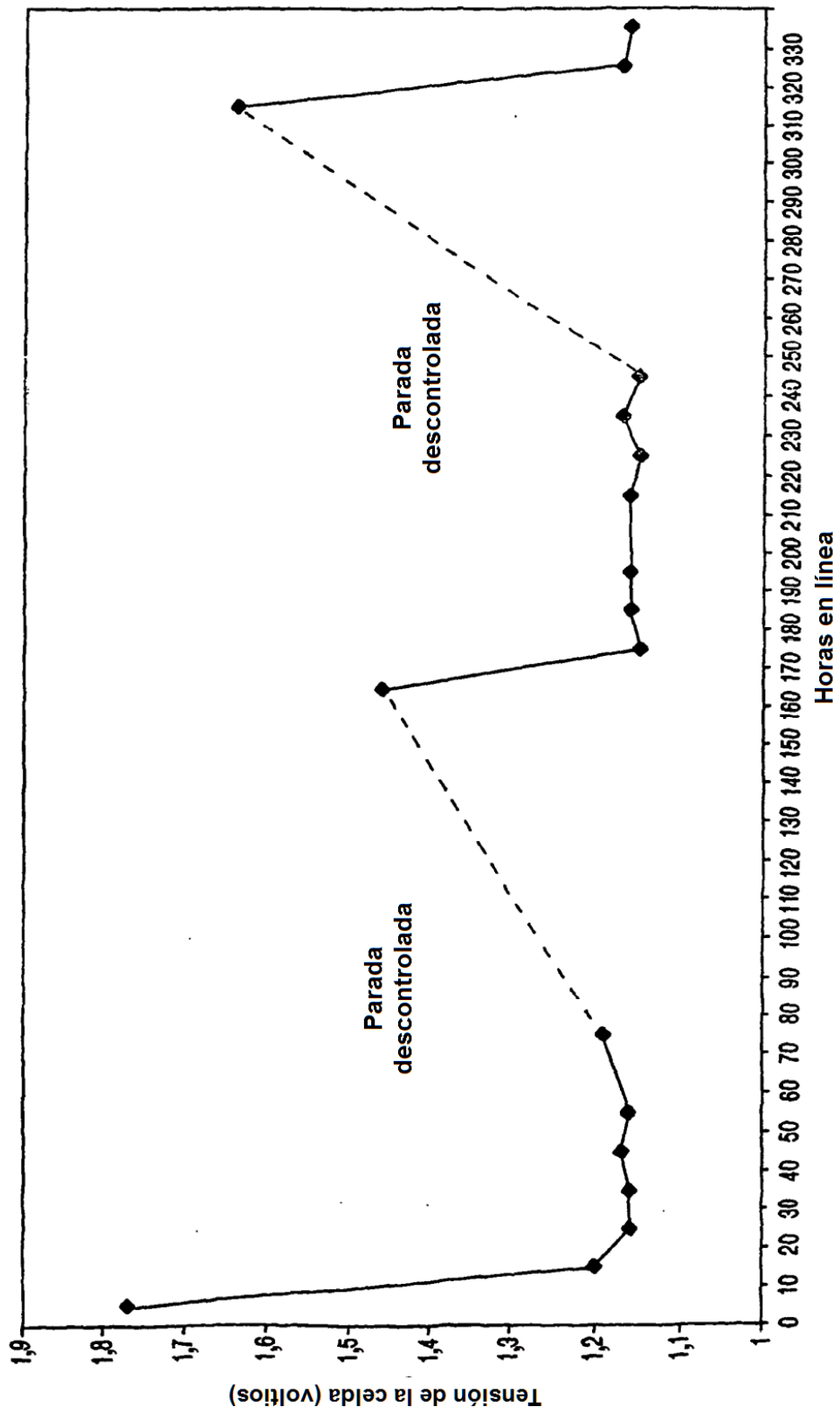


FIG. 6

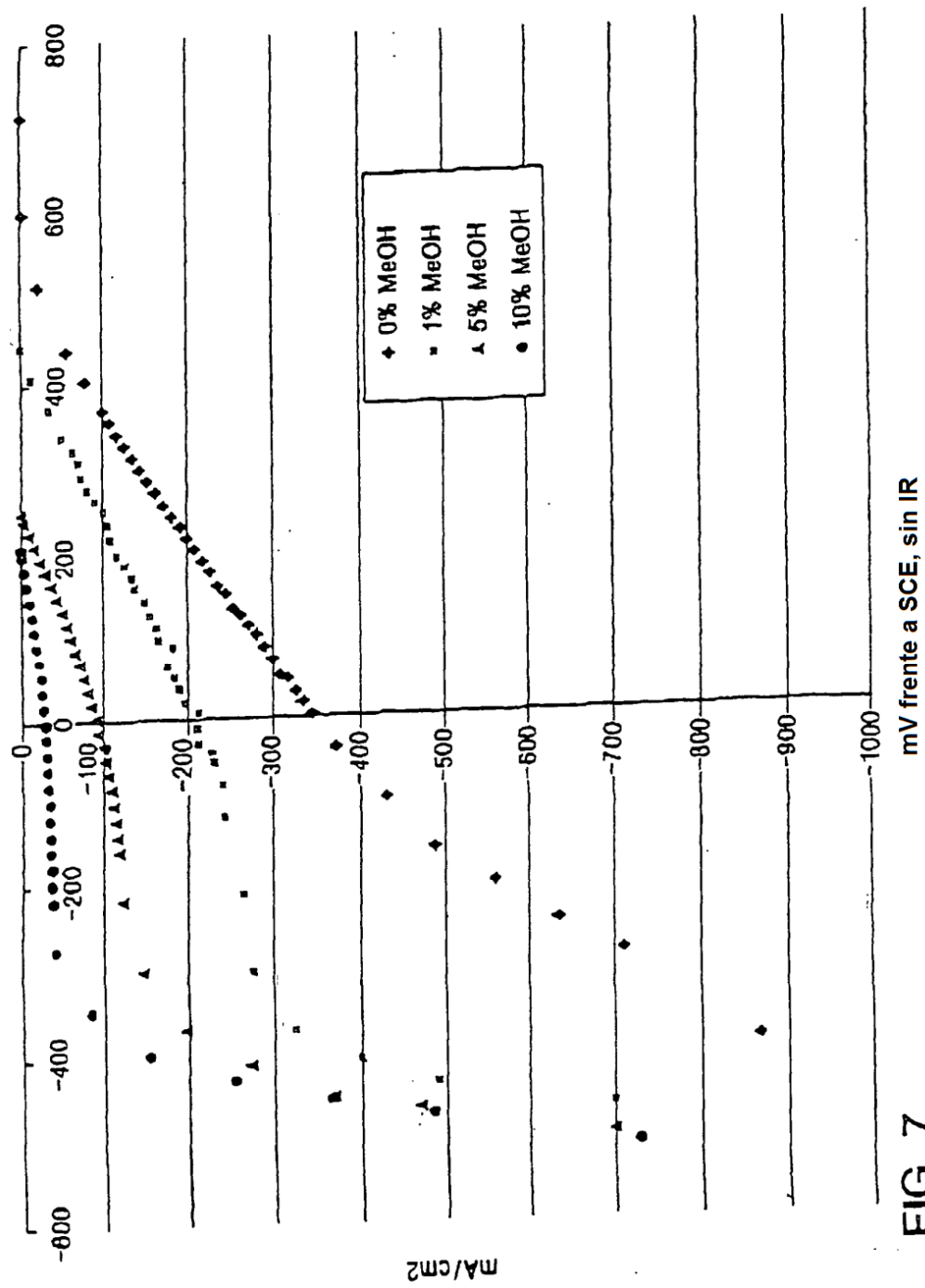


FIG. 7

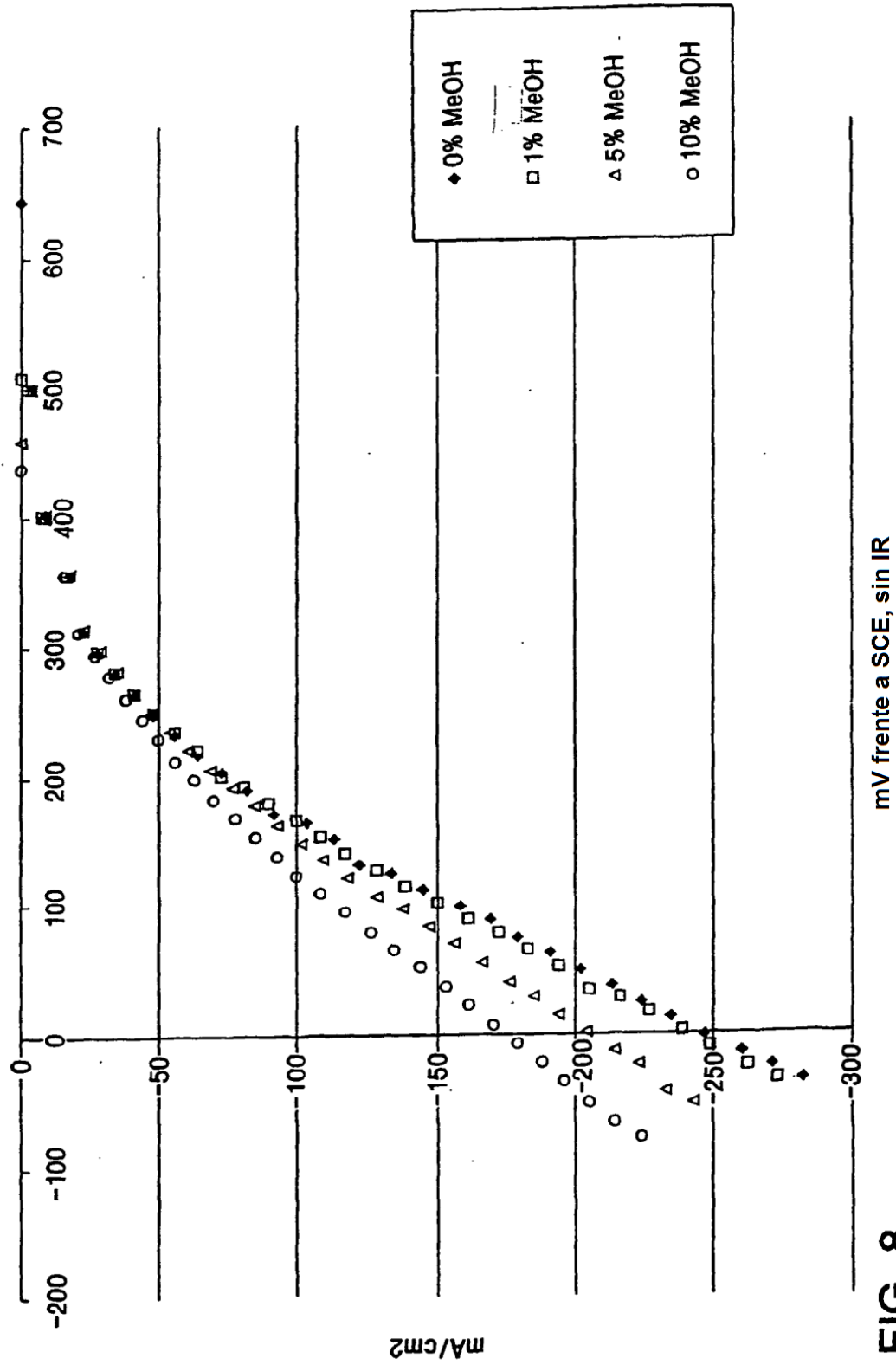


FIG. 8

Fig. 9

Electrolisis de HCl con ODC

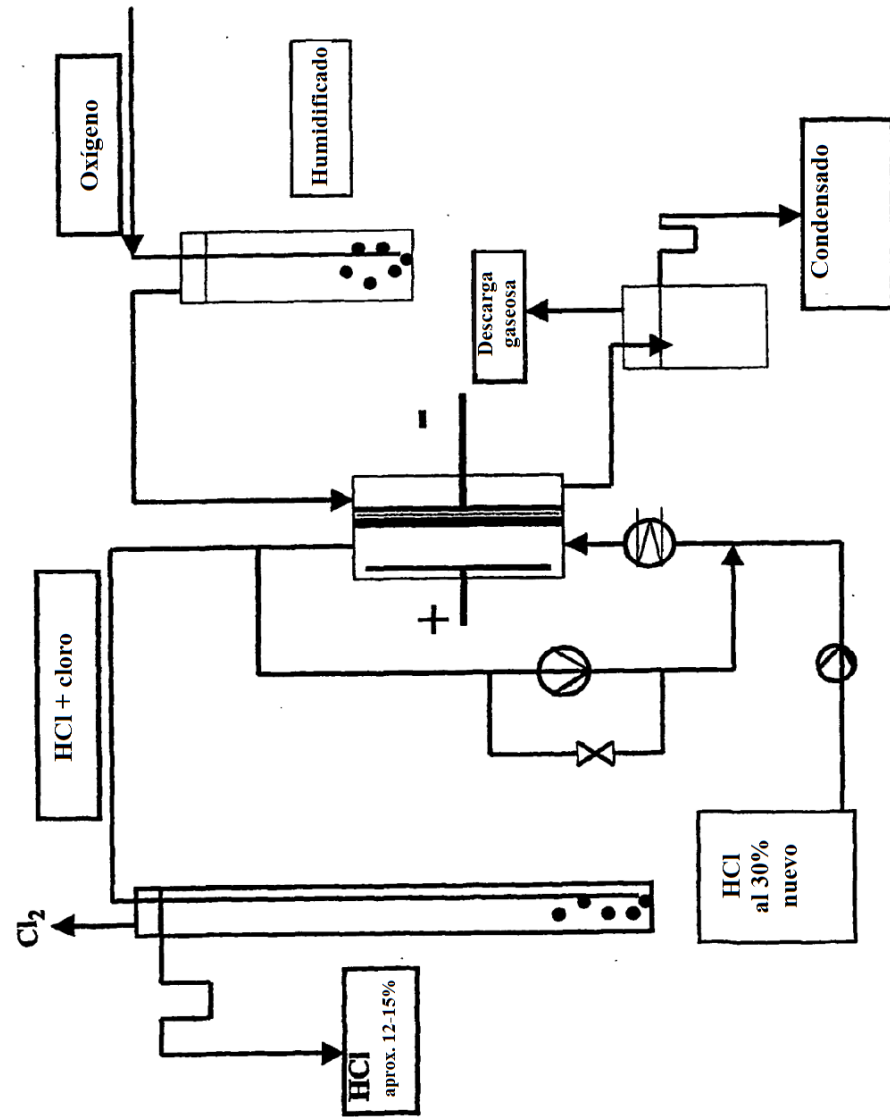


Fig. 10
Electrolisis de HCl con ODC catalizado con Pt

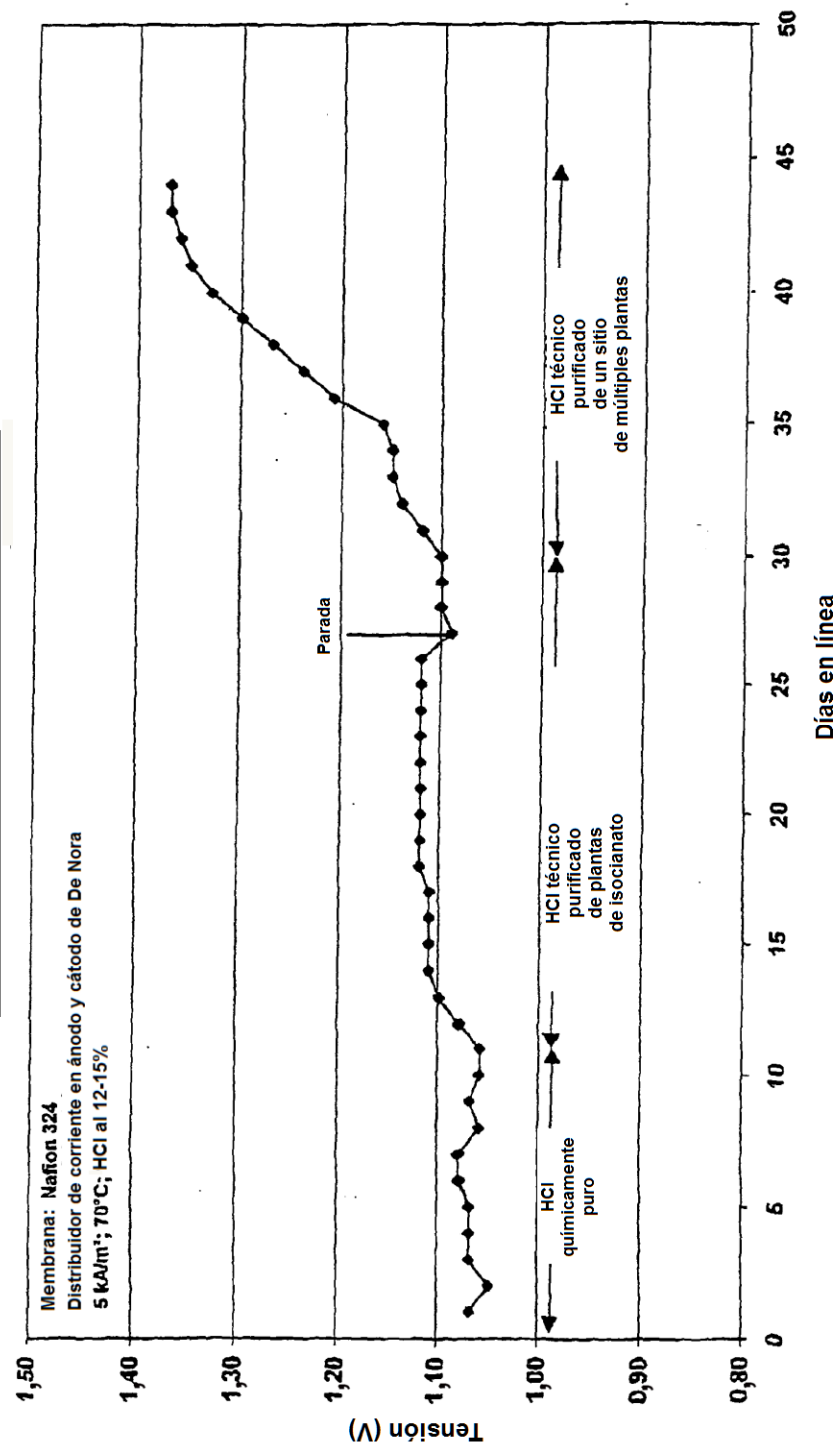


Fig. 11
Electrolisis de HCl con ODC catalizado con Rh/RhOx

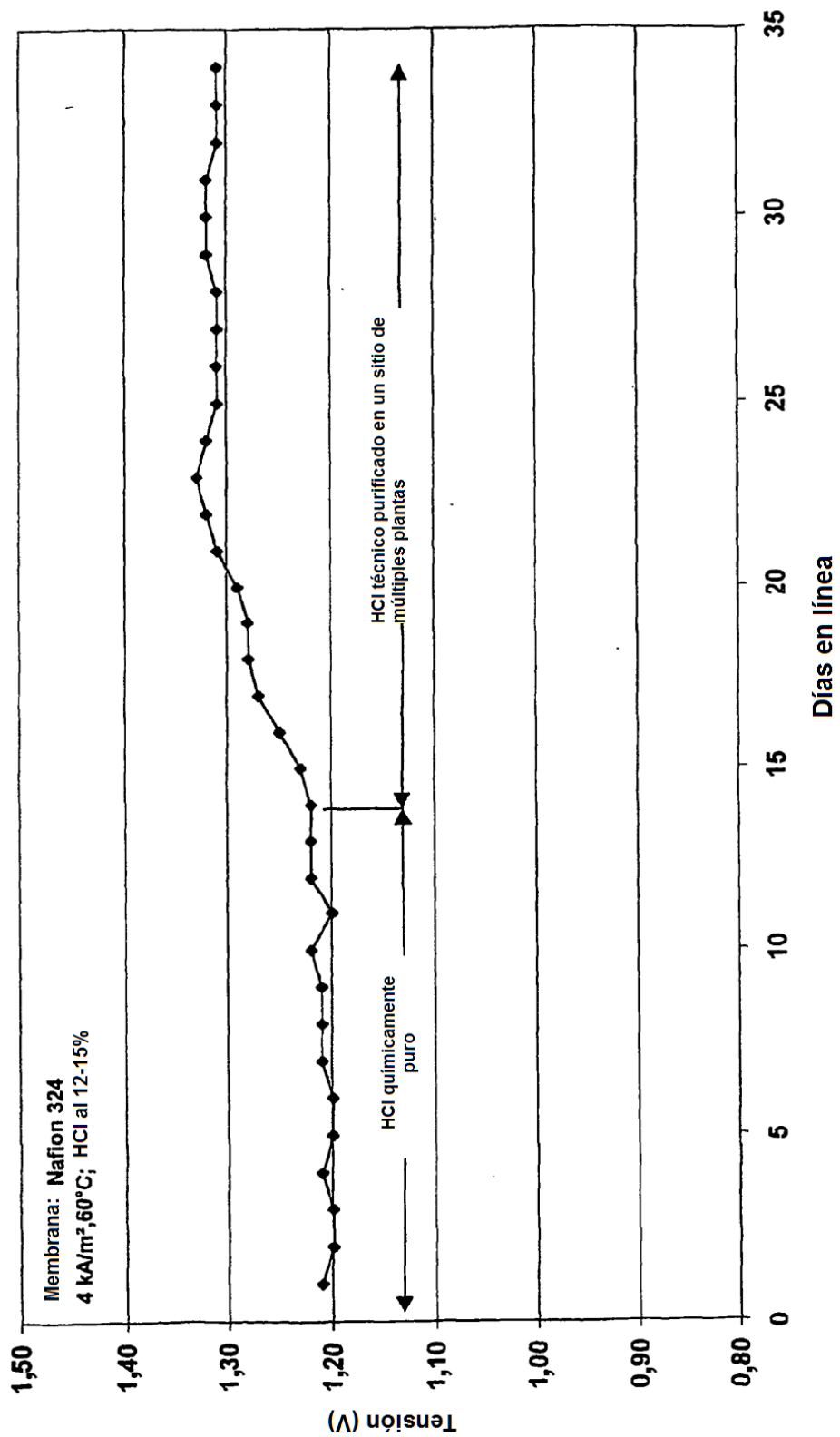


Fig. 12

Comparación de electrolisis de HCl con ODC de Pt y RhSx

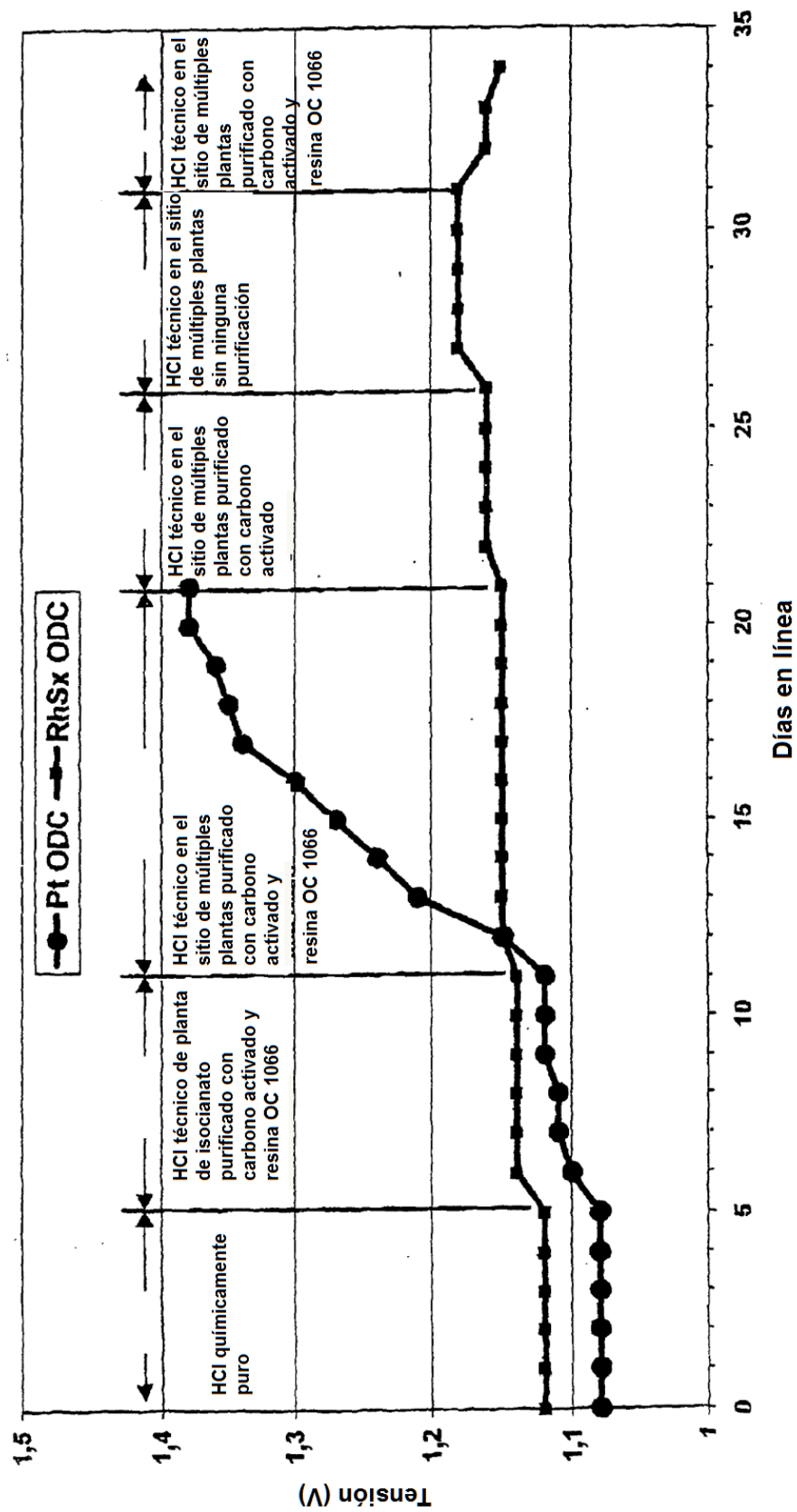


Fig. 13
Electrolisis de HCl con ODC catalizado con RhSx

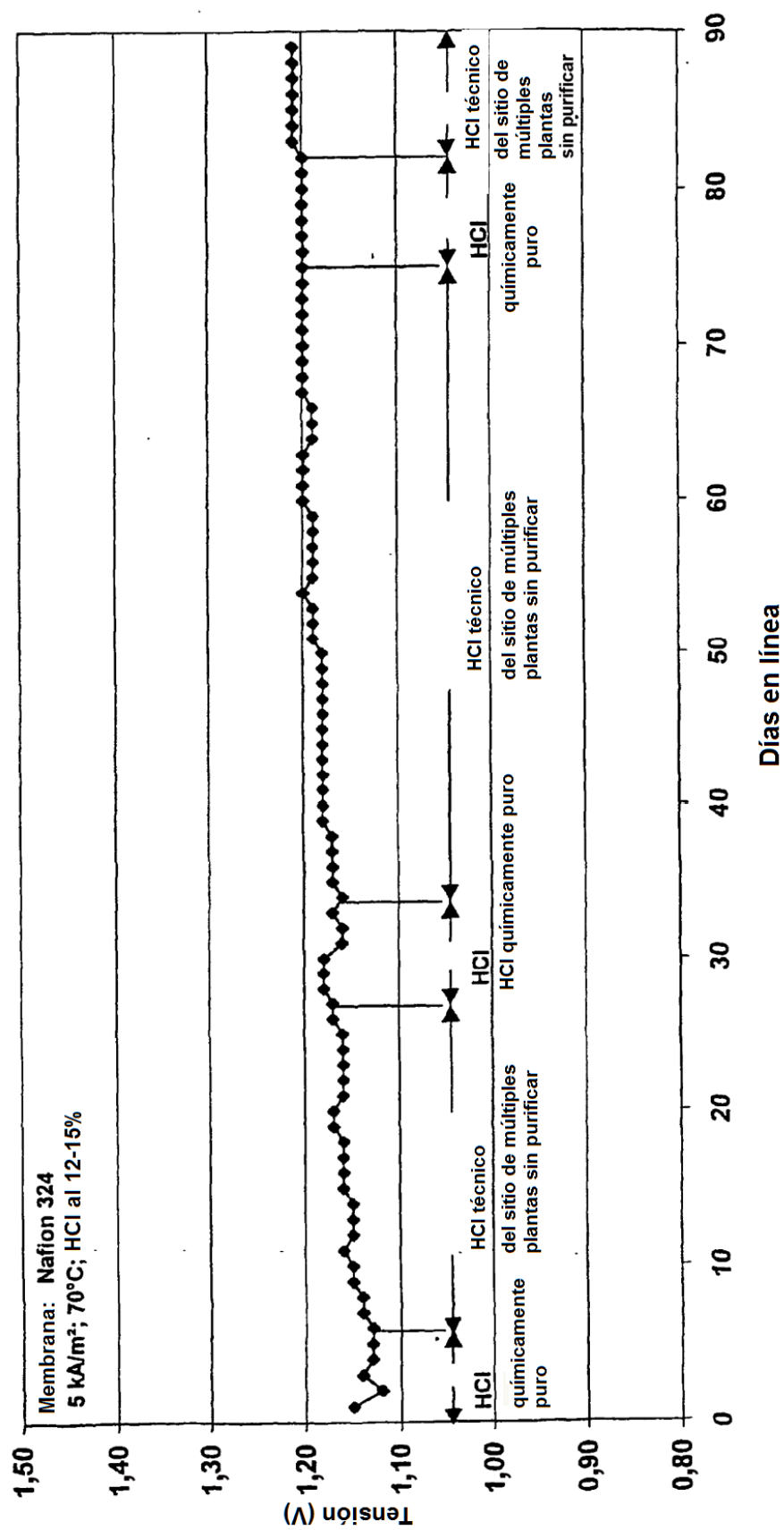


Fig. 14
Electrolizador piloto de HCl con ODC con RhS_x

(con ácido clorhídrico técnico de un sitio de múltiples plantas; purificación con carbono activado únicamente)

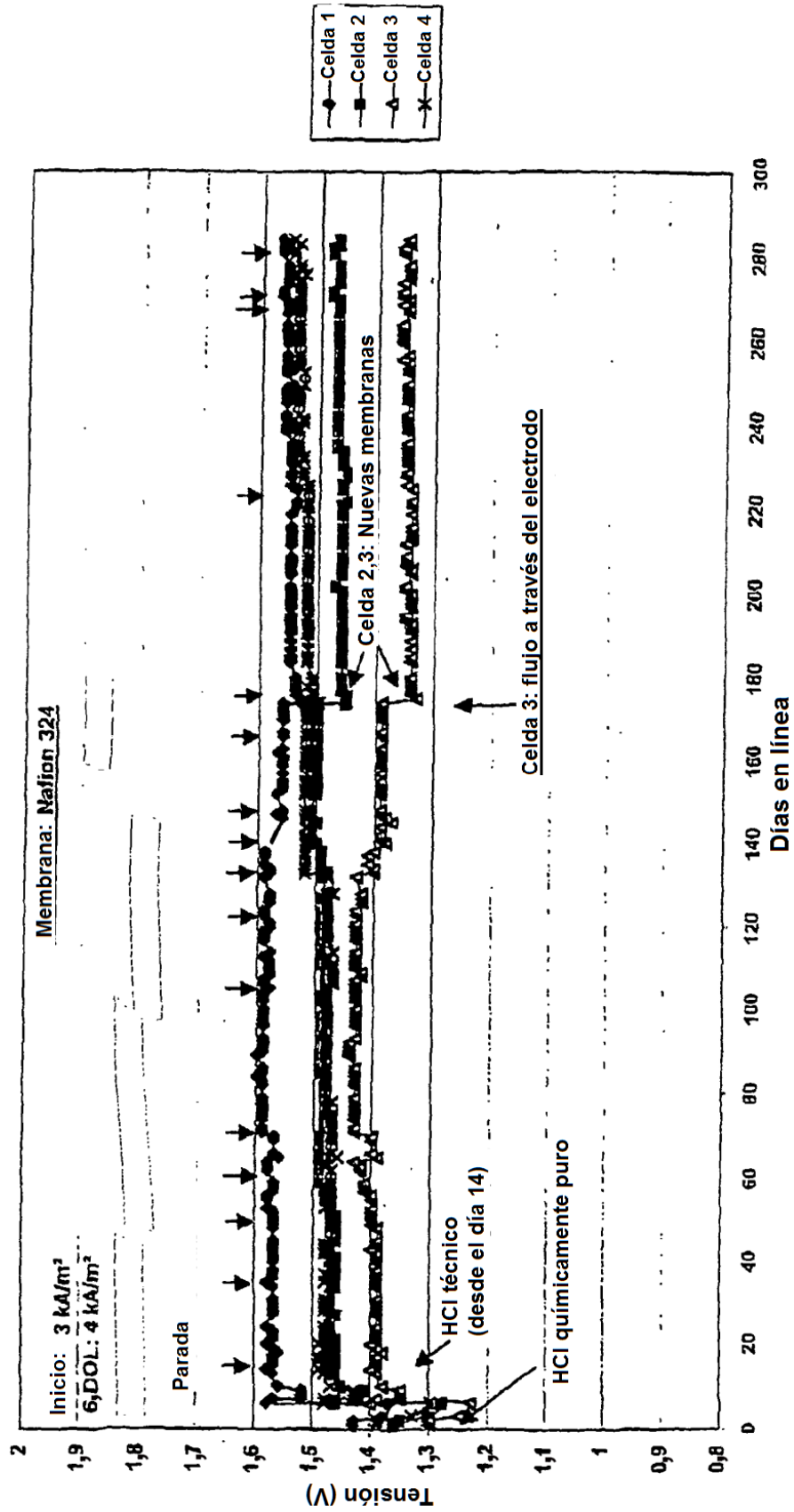


Fig. 15
Electrolisis de HCl con ODC catalizado con RhSx

[flujo continuo]

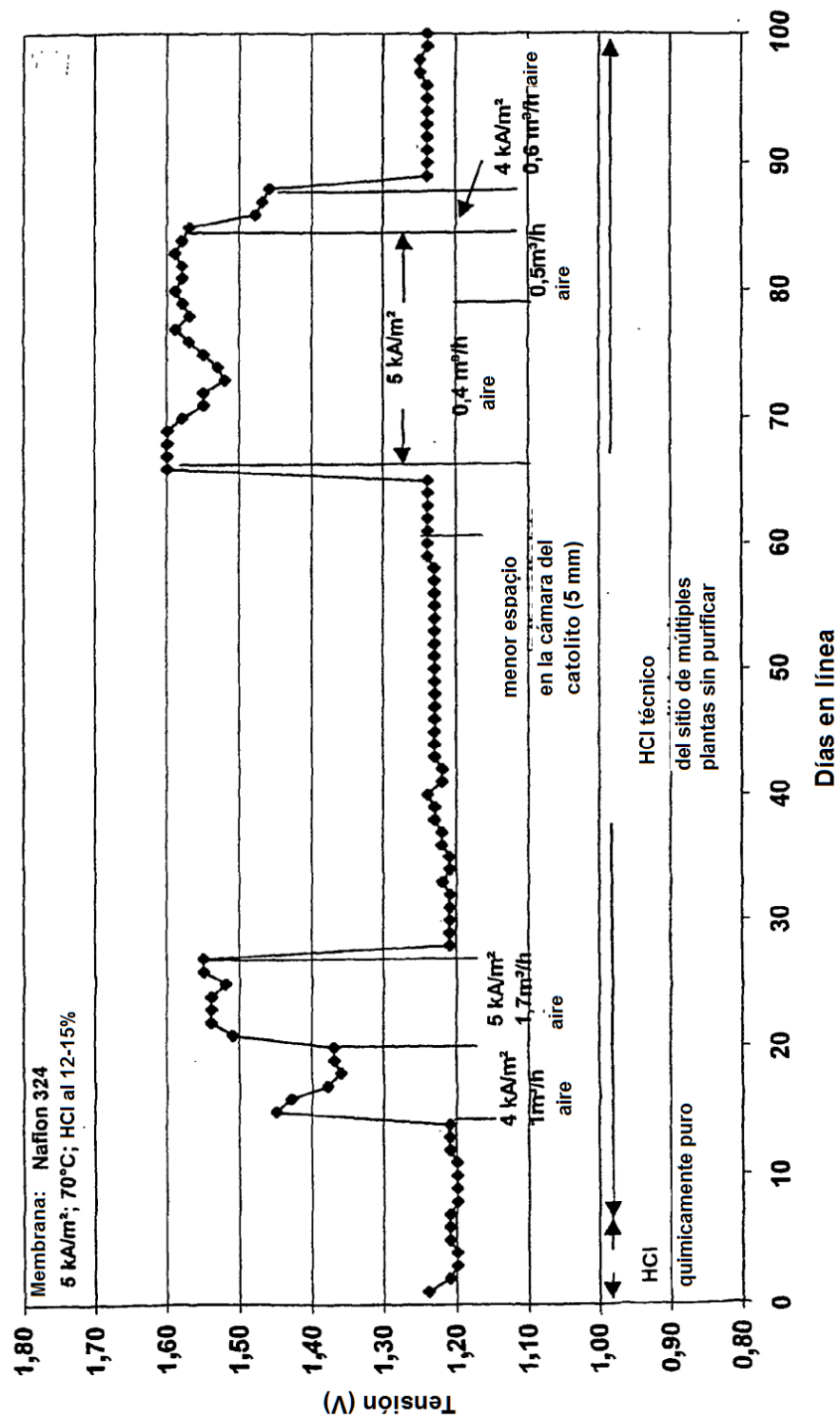


Fig. 16
Electrolisis de HCl con ODC catalizado con RhSx

