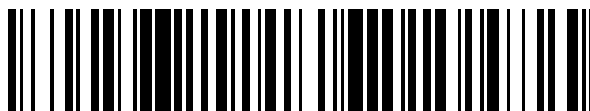


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 749**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 1/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2009 E 09751904 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2344682**

54 Título: **Electrodo para celda de electrólisis**

30 Prioridad:

12.11.2008 IT MI20082005

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

26.07.2013

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**URGEGHE, CHRISTIAN;
MOROZOV, ALEXANDER;
CALDERARA, ALICE;
DI FRANCO, DINO FLORIANO y
ANTOZZI, ANTONIO LORENZO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 415 749 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo para celda de electrólisis

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un electrodo adecuado para funcionar como ánodo en celdas de electrólisis, por ejemplo como ánodo para desprendimiento de cloro en celdas de cloro - álcali.

Antecedentes de la invención

10 La electrólisis de salmueras de cloruros de álcali, por ejemplo de salmuera de cloruro de sodio para la producción de cloro y soda cáustica, es normalmente efectuada con ánodos a base de metal de titanio u otro metal de válvula activado con una capa superficial de dióxido de rutenio (RuO_2), que tiene la propiedad de reducir el sobrevoltaje de la reacción de desprendimiento de cloro anódico. Una formulación típica de catalizador para desprendimiento de cloro consiste por ejemplo en una mezcla de RuO_2 y TiO_2 , que tiene un sobrevoltaje de desprendimiento anódico de cloro suficientemente reducido. Además de la necesidad de recurrir a cargas muy altas de rutenio para obtener una duración satisfactoria con las condiciones usuales de funcionamiento, tal formulación tiene la desventaja de un sobrevoltaje similarmente reducido de la reacción anódica de desprendimiento de oxígeno; esto causa que la reacción simultánea de desprendimiento anódico de oxígeno no sea efectivamente inhibida, de manera tal que el cloro producido presenta un contenido de oxígeno que es demasiado elevado para ciertos usos.

15 Las mismas consideraciones se aplican a las formulaciones con base en RuO_2 mezclado con SnO_2 o para las mezclas ternarias de óxidos de rutenio, titanio y estaño; en general, los catalizadores capaces de reducir suficientemente el sobrevoltaje de la reacción de desprendimiento de cloro, para garantizar una eficiencia energética aceptable, tienden a tener el mismo efecto sobre la reacción simultánea de desprendimiento de oxígeno, dando lugar a un producto de pureza inadecuada. Un ejemplo conocido en este sentido es dado por las formulaciones catalíticas que contienen paladio, que son capaces de realizar el desprendimiento de cloro con potenciales sensiblemente reducidos, pero con un contenido mucho mayor de oxígeno en el cloro, además de una duración limitada.

25 Una mejoría parcial en términos de duración y de inhibición de desprendimiento de oxígeno pueden ser obtenidos añadiendo a una formulación de RuO_2 mezclada con SnO_2 una cierta cantidad de un segundo metal noble seleccionado entre iridio y platino, por ejemplo como se describe en el documento EP O 153 586. La actividad de este electrodo - en términos de voltaje de celda y por consiguiente de consumo de energía - sin embargo no es aún ideal en términos económicos para una producción industrial a gran escala.

30 Se hace necesario por lo tanto identificar una formulación catalítica para un electrodo adecuado para funcionar como ánodo para desprendimiento de cloro en celdas electrolíticas industriales que presente unas características de mejor potencial de desprendimiento anódico de cloro junto con una adecuada pureza del cloro producido.

Resumen de la invención

Varios aspectos de la presente invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

35 En una realización, la presente invención se refiere a un electrodo que comprende un substrato de titanio, una aleación de titanio u otro metal de válvula provisto de un revestimiento catalítico externo aplicado superficialmente que contiene una mezcla de óxidos de estaño, rutenio, iridio, paladio y niobio en una relación molar, con relación a los elementos, de 50 - 70% de Sn, 5 - 20% de Ru, 5 - 20% de Ir, 1 - 10% de Pd, 0,5 - 5% de Nb. La adición simultánea de paladio y niobio en las concentraciones anteriormente indicadas a una capa de catalizador a base de una formulación de óxidos de estaño, rutenio e iridio presenta la característica de reducir sensiblemente el potencial de la reacción de desprendimiento anódica de cloro manteniendo elevada la reacción de desprendimiento anódica de oxígeno, lo que resulta en la doble ventaja de permitir una reducción en el consumo de energía por producto unitario y al mismo tiempo aumentar la pureza del cloro obtenido. Como se dijo anteriormente, la acción catalítica del paladio hacia la reacción de desprendimiento anódica de cloro no ha encontrado una aplicación práctica en los electrolizadores industriales debido a una resistencia química más débil y especialmente a la elevada cantidad de oxígeno producido por la reacción anódica relevante concomitante; los inventores han encontrado sorprendentemente que una pequeña adición de óxido de niobio en la capa catalítica tiene un papel efectivo en la inhibición de la reacción de descarga de oxígeno incluso en presencia de paladio, permitiendo operar con voltajes de celda algunas decenas de mV inferiores que en los procesos del estado del arte, sin perder nada en términos de pureza del cloro producido. Una adición de Nb del 0,5% molar es suficiente para obtener un notable efecto de inhibición de la reacción de desprendimiento anódica de oxígeno; en una realización, el contenido molar de Nb en relación con los elementos está comprendido entre 1 y 2%.

5 El potencial anódico tiene una tendencia a disminuir con el aumento de la cantidad de óxido de paladio en el revestimiento catalítico; una cantidad de 1% es suficiente para impartir un sensible efecto catalítico, mientras que se fija el límite superior de 10% más por razones de estabilidad en un ambiente rico en cloruros que por un incremento de la producción de oxígeno. Una adición de Pd que no exceda el 10% molar, junto con la presencia de óxido de Nb en los niveles especificados, permite de todas maneras obtener electrodos que tengan una duración totalmente compatible con los requerimientos de una aplicación industrial, probablemente debido a la formación de fases cristalinas mixtas que tienen un efecto estabilizador.

10 Los inventores también han observado que la deposición de la capa catalítica, que se sabe que se efectúa por medio de una aplicación en múltiples ciclos y descomposición térmica de soluciones de compuestos solubles de los diferentes elementos, puede ser llevada a cabo, en el caso de formulaciones que contienen pequeñas cantidades de niobio, a una temperatura menor que en el caso de las formulaciones conocidas a base de estaño, rutenio e iridio, por ejemplo a 440 - 480°C en vez de 500°C. Sin querer restringir la invención a ninguna teoría particular, los inventores suponen que parte del efecto benéfico sobre el potencial de electrodo, y por lo tanto sobre el voltaje de celda, que puede obtenerse con la composición indicada es debido a la menor temperatura requerida para el tratamiento térmico después de la aplicación del recubrimiento: se sabe de hecho que en el caso de formulaciones genéricas, temperaturas de descomposición más bajas están generalmente asociadas a un potencial anódico inferior.

20 En una realización, el electrodo está provisto de una capa intermedia que contiene TiO₂ interpuesta entre el sustrato y la capa catalítica externa descrita anteriormente. Esto puede tener la ventaja de impartir alguna protección contra la agresividad del ambiente químico al que está expuesto el electrodo durante el funcionamiento, por ejemplo reduciendo la velocidad de pasivación del sustrato del metal de válvula o inhibiendo su corrosión. En una realización, se mezcla TiO₂ con una pequeña cantidad, por ejemplo de 0,5 a 3%, de otros óxidos tales como óxido de tantalio, niobio o bismuto. La adición de tales óxidos al TiO₂, además de aumentar su conductividad eléctrica por efecto de dopaje, puede tener la ventaja de impartir una mejor adhesión de la capa catalítica externa a la capa de protección intermedia, lo cual resulta en un incremento adicional de la duración del electrodo en las condiciones normales de funcionamiento.

25 En una realización, el electrodo de acuerdo con la descripción anterior es fabricado por pirólisis oxidativa de una solución precursora que contiene estaño, iridio y rutenio como complejos hidroxiacetocloruro, tales como Sn(OH)₂Ac_(2-x)Cl_x, Ir(OH)₂Ac_(2-x)Cl_x, Ru(OH)₂Ac_(2-x)Cl_x. Esto puede tener la ventaja de estabilizar la composición de los diferentes elementos y especialmente del estaño a través el espesor completo del recubrimiento con respecto a lo que sucede con precursores de uso más común tales como el SnCl₄, cuya volatilidad resulta en variaciones difícilmente controlables de la concentración. Un control cuidadoso de la composición de los diferentes componentes facilita su inclusión como cristales monofásicos, que pueden desempeñar un papel positivo en la estabilización del paladio.

35 En una realización, una solución opcionalmente hidroalcohólica de complejos hidroxiacetocloruro de Sn, Ru e Ir que contienen una especie soluble de Pd y una especie soluble de Nb se aplica en múltiples capas a un sustrato de metal de válvula con la realización, después de cada capa, de un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 400 a 480°C durante un tiempo de 15 a 30 minutos. La temperatura máxima indicada anteriormente corresponde en general a la temperatura a la cual se completa la descomposición térmica del precursor con formación de los óxidos correspondientes; esta etapa puede ser precedida por una etapa de secado a una temperatura inferior por ejemplo 100 - 120°C. El uso de una solución hidroalcohólica puede presentar ventajas en términos de la facilidad de aplicación y efectividad de la remoción del solvente durante la etapa desecado.

40 En una realización, la especie soluble de Pd en la solución precursora consiste de Pd(NO₃)₂ en solución acuosa de ácido nítrico.

45 En una realización, la especie soluble de Pd en la solución precursora consiste de PdCl₂ en etanol.

En una realización, la especie soluble de Nb en la solución precursora consiste de NbCl₅ en butanol.

50 En una realización, un electrodo que comprende una capa de protección intermedia y una capa catalítica externa es fabricado por pirólisis oxidativa de una primera solución hidroalcohólica que contiene titanio, por ejemplo como un complejo hidroxiacetocloruro, y al menos uno entre tantalio, niobio y bismuto, por ejemplo como sal soluble, hasta obtener la capa de protección intermedia; posteriormente, la capa catalítica se obtiene por pirólisis oxidativa de una solución precursora aplicada a la capa de protección intermedia, de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito.

55 En una realización, una solución hidroalcohólica de un complejo hidroxiacetocloruro de Ti que contiene una especie soluble, por ejemplo una sal soluble, de al menos un elemento seleccionado entre Ta, Nb y Bi se aplica en múltiples capas a un sustrato de metal de válvula con la realización, después de cada capa, de un tratamiento térmico a una

temperatura máxima entre 400 y 480°C durante un tiempo de 15 a 30 minutos; posteriormente, una solución opcionalmente hidroalcohólica de complejos hidroxiacetocloruro de Sn, Ru e Ir que contiene una especie soluble de Pd y una especie soluble de Nb se aplica en múltiples capas a un substrato de metal de válvula con la realización, después de cada capa, de un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 400 a 480°C durante un tiempo de 15 a 30 minutos. También en este caso, la temperatura máxima indicada anteriormente corresponde en general a la temperatura a la cual se completa la descomposición térmica del precursor con formación de los óxidos adecuados; esta etapa puede ser precedida por una etapa de secado a temperatura inferior, por ejemplo 100 - 120°C.

En una realización, la especie BiCl_3 se disuelve en una solución acética de un complejo hidroxiacetocloruro de Ti que posteriormente se añade con NbCl_5 disuelto en butanol.

10 En una realización, se añade una solución acética de un complejo hidroxiacetocloruro de Ti con TaCl_5 disuelto en butanol.

Ejemplo 1

Una pieza de malla de titanio de 10 cm x 10 cm de tamaño fue limpiada con chorro de arena con corindón, limpiando los residuos del tratamiento por medio de un chorro de aire comprimido. La pieza fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonido por aproximadamente 10 minutos. Después de una etapa de secado, la pieza fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO_3 aproximadamente a 100°C por 1 hora. Después del tratamiento alcalino, la pieza fue enjuagada tres veces con agua desionizada a 60°C, cambiando el líquido cada vez. La última etapa de enjuagado se realizó añadiendo una pequeña cantidad de HCl (aproximadamente 1 ml por litro de solución). Se efectuó un secado con aire, observando la formación de una coloración marrón debida al crecimiento de una película delgada de TiO_x .

Se prepararon entonces 100 ml de una solución hidroalcohólica 1,3 M del precursor a base de Ti, adecuada para la deposición de una capa protectora con una composición molar 98% de Ti, 1% de Bi, 1% de Nb, utilizando los siguientes componentes:

65 ml de solución 2 M del complejo hidroxiacetocloruro de Ti;

25 32,5 ml de etanol, grado reactivo;

0,41 g de BiCl_3 ;

1,3 ml de solución butanólica de NbCl_5 1 M.

La solución del complejo hidroxiacetocloruro de Ti 2 M se obtuvo por disolución de 220 ml de TiCl_4 en 600 ml de ácido acético acuoso al 10% en volumen controlando la temperatura por debajo de 60°C por medio de un baño de hielo y llevando a volumen la solución obtenida con el mismo ácido acético al 10% hasta alcanzar la concentración anteriormente indicada. Se disolvió el BiCl_3 en la solución del complejo hidroxiacetocloruro de Ti con agitación, agregando luego la solución de NbCl_5 y el etanol. La solución obtenida fue luego llevada a volumen con ácido acético acuoso al 10% en volumen. Una dilución de aproximadamente 1:1 en volumen llevó a una concentración final de Ti de 62 g/l.

35 La solución obtenida fue aplicada luego a la pieza de titanio preparada anteriormente por medio de múltiples capas depositadas con una brocha, hasta alcanzar una carga de TiO_2 de aproximadamente 3 g/m². Después de cada capa, se realizó una etapa de secado a 100 - 110°C aproximadamente por 10 minutos, seguida por un tratamiento térmico a 420°C por 15 - 20 minutos. Se enfrió la pieza al aire cada vez antes de aplicar la capa siguiente. La carga requerida fue alcanzada aplicando dos capas de la solución hidroalcohólica indicada anteriormente. Después de 40 completar la aplicación, se obtuvo un electrodo de color gris mate.

Se prepararon también 100 ml de una solución precursora adecuada para la deposición de una capa catalítica de composición molar 20% de Ru, 10% de Ir, 10% de Pd, 59% de Sn, 1% de Nb, utilizando los siguientes componentes:

42,15 ml de solución del complejo hidroxiacetocloruro de Sn 1,65 M;

12,85 ml de solución del complejo hidroxiacetocloruro de Ir 0,9 M;

45 25,7 ml de solución del complejo hidroxiacetocloruro de Ru 0,9 M;

12,85 ml de solución de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,9 M, acidificada con ácido nítrico;

1,3 ml de solución butanólica de NbCl_5 1 M;

5 ml de etanol, grado reactivo.

5 La solución del complejo hidroxiacetocloruro de Sn se preparó de acuerdo con el procedimiento divulgado en el documento WO 2005/014885; las soluciones de los complejos hidroxiacetocloruro de Ir y de Ru se obtuvieron disolviendo los cloruros adecuados en ácido acético acuoso al 10% en volumen, evaporando el solvente, lavando con ácido acético acuoso al 10% en volumen con posterior evaporación del solvente dos veces más, disolviendo finalmente el producto nuevamente en ácido acético acuoso al 10% para obtener la concentración especificada.

Se mezclaron previamente las soluciones de los complejos hidroxiacetocloruro, luego se añadieron la solución de NbCl_5 y el etanol con agitación.

10 La solución obtenida se aplicó a la pieza de titanio preparada anteriormente por medio de múltiples capas depositadas con una brocha, hasta alcanzar una carga total de metales nobles de aproximadamente 9 g/m^2 , expresada como la suma de Ir, Ru y Pt con referencia a los elementos. Después de cada capa, se efectuó una etapa de secado a $100 - 110^\circ\text{C}$ por aproximadamente 10 minutos, seguida por un tratamiento térmico de 15 minutos a 420°C para las primeras dos capas, a 440°C para la tercera y la cuarta capa, a $460 - 470^\circ\text{C}$ para las capas posteriores. La pieza fue enfriada al aire cada vez antes de aplicar la capa siguiente. La carga requerida se alcanzó mediante la aplicación de seis capas de la solución precursora.

El electrodo se identificó como la muestra A01.

Ejemplo 2

20 Una pieza de malla de titanio de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ de tamaño fue limpiada con chorro de arena con corindón, limpiando los residuos del tratamiento por medio de un chorro de aire comprimido. La pieza fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonido por aproximadamente 10 minutos. Después de una etapa de secado, la pieza fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO_3 aproximadamente a 100°C por 1 hora. Después del tratamiento alcalino, la pieza fue enjuagada tres veces con agua desionizada a 60°C , cambiando el líquido cada vez. La última etapa de enjuagado se realizó añadiendo una pequeña cantidad de HCl (aproximadamente 1 ml por litro de solución). Se efectuó un secado con aire, observando la formación de una coloración marrón debida al crecimiento de una película delgada de TiO_x .

25 Se prepararon entonces 100 ml de una solución hidroalcohólica $1,3 \text{ M}$ del precursor a base de Ti, adecuada para la deposición de una capa protectora con una composición molar 98% de Ti, 2% de Ta, utilizando los siguientes componentes:

30 65 ml de solución 2 M del complejo hidroxiacetocloruro de Ti;

$32,5 \text{ ml}$ de etanol, grado reactivo;

$2,6 \text{ ml}$ de solución butanólica de TaCl_5 1 M .

La solución hidroalcohólica del complejo hidroxiacetocloruro de Ti era la misma del ejemplo anterior.

35 Se añadió la solución de TaCl_5 al complejo hidroxiacetocloruro de Ti con agitación, luego se añadió etanol. La solución obtenida fue llevada entonces a volumen con ácido acético acuoso al 10% en volumen. Una dilución de aproximadamente 1:1 en volumen condujo a una concentración final de Ti de 62 g/l .

40 Se aplicó la solución obtenida a la pieza de titanio anteriormente preparada por medio de múltiples capas depositadas con brocha, hasta alcanzar una carga de TiO_2 de aproximadamente 3 g/m^2 . Después de cada capa, se realizó una etapa de secado a $100 - 110^\circ\text{C}$ aproximadamente por 10 minutos, seguida por un tratamiento térmico a 420°C por 15 - 20 minutos. Se enfrió la pieza al aire cada vez antes de aplicar la capa siguiente. La carga requerida fue alcanzada aplicando dos capas de la solución hidroalcohólica indicada anteriormente. Después de completar la aplicación, se obtuvo un electrodo de color gris mate.

45 Se activó el electrodo con una capa catalítica de composición molar 20% de Ru, 10% de Ir, 10% de Pd, 59% de Sn, 1% de Nb como en el Ejemplo 1, con la única diferencia que se añadió el Pd como PdCl_2 previamente disuelto en etanol en vez de como nitrato en solución acética.

El electrodo se identificó como la muestra B01.

Contraejemplo

5 Una pieza de malla de titanio de 10 cm x 10 cm de tamaño fue limpiada con chorro de arena con corindón, limpiando los residuos del tratamiento por medio de un chorro de aire comprimido. La pieza fue luego desengrasada utilizando acetona en un baño de ultrasonido por aproximadamente 10 minutos. Después de una etapa de secado, la pieza fue sumergida en una solución acuosa que contenía 250 g/l de NaOH y 50 g/l de KNO₃ aproximadamente a 100°C por 1 hora. Después del tratamiento alcalino, la pieza fue enjuagada tres veces con agua desionizada a 60°C, cambiando el líquido cada vez. La última etapa de enjuagado se realizó añadiendo una pequeña cantidad de HCl (aproximadamente 1 ml por litro de solución). Se efectuó un secado con aire, observando la formación de una coloración marrón debida al crecimiento de una película delgada de TiO_x.

10 Se depositó luego una capa protectora de composición molar 98% de Ti, 2% de Ta sobre el electrodo como en el Ejemplo 2.

Se activó el electrodo con una capa catalítica de composición molar 25% de Ru, 15% de Ir, 60% de Sn a partir de la solución adecuada del complejo hidroxiacetocloruro, en forma similar a los ejemplos anteriores. También en este caso se aplicó una carga total de metal noble de aproximadamente 9 g/m², utilizando la misma técnica.

15 El electrodo se identificó como la muestra B00.

Ejemplo 3

20 Se prepararon una serie de muestras identificadas como A02-A11 con los reactivos y la metodología del Ejemplo 1 a partir de piezas de malla de titanio de 10 cm x 10 cm de tamaño tratadas previamente como se indicó anteriormente y provistas con una capa protectora de composición molar 98% de Ti, 1% de Bi, 1% de Nb, y luego con una capa catalítica que tiene la composición y la carga específica de metales nobles reportadas en la Tabla 1.

Ejemplo 4

25 Se prepararon una serie de muestras identificadas como B02-B11 con los reactivos y la metodología del Ejemplo 2 a partir de piezas de malla de titanio de 10 cm x 10 cm de tamaño tratadas previamente como se indicó anteriormente y provistas con una capa protectora de composición molar 98% de Ti, 2% de Ta, y luego con una capa catalítica que tiene la composición y la carga específica de metales nobles reportadas en la Tabla 1.

Ejemplo 5

30 Las muestras de los Ejemplos anteriores se caracterizaron como ánodos para desprendimiento de cloro en una celda de laboratorio alimentada con una salmuera de cloruro de sodio a una concentración de 220 g/l, controlando estrictamente el pH a un valor de 2. La Tabla 1 reporta el sobrevoltaje de cloro detectado a una densidad de corriente de 2 kA/m² y el porcentaje de oxígeno en volumen en el cloro producido.

TABLA 1

Identificación de la muestra	Composición (% molar con relación a los elementos)					Metal noble (g/m ²)	η Cl ₂ (mV)	O ₂ (%)
	Ru	Ir	Pd	Sn	Nb			
A01	20	10	10	59	1	9	44	0,5
A02	15	10	5,5	68,5	1	9	49	0,4
A03	5	20	10	64	1	9	46	0,5
A04	19,8	5	8	65,2	2	9	46	0,5
A05	20	10	1	67,3	1,7	9	52	0,4

(continuación)

Identificación de la muestra	Composición (% molar con relación a los elementos)					Metal noble (g/m ²)	η Cl ₂ (mV)	O ₂ (%)
	Ru	Ir	Pd	Sn	Nb			
A06	20	19,5	10	50	0,5	9	45	0,5
A07	19,5	19,5	5	51	5	9	48	0,4
A08	10	10,8	7,7	70	1,5	9	48	0,5
A09	19,8	9,9	9,9	59,4	1	5	47	0,5
A10	5	20	10	64	1	5	49	0,5
A11	19,8	5	8	65,2	2	5	48	0,5
B01	20	10	10	59	1	9	45	0,5
B02	15	10	5,5	68,5	1	9	49	0,4
B03	5	20	10	64	1	9	47	0,5
B04	19,8	5	8	65,2	2	9	45	0,5
B05	20	10	1	67,3	1,7	9	54	0,4
B06	20	19,5	10	50	0,5	9	44	0,5
B07	19,5	19,5	5	51	5	9	48	0,5
B08	10	10,8	7,7	70	1,5	9	46	0,6
B09	19,8	9,9	9,9	59,4	1	5	45	0,5
B10	5	20	10	64	1	5	51	0,5
B11	19,8	5	8	65,2	2	5	48	0,5
B00	25	15	---	60	---	9	60	0,7

5 La descripción anterior no debe ser interpretada como limitante de la invención, que puede ser usada de acuerdo con diferentes formas de realización sin apartarse del ámbito de la misma, y cuyo alcance está definido únicamente por las reivindicaciones anexas.

A través de la descripción y de las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y sus variaciones tales como "que comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

10 La discusión de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares está incluida en la presente memoria descriptiva con el único propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o expresa que alguna o todas estas materias formaba parte de la técnica anterior o fuera de conocimiento general en el campo relativo a la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada una de las reivindicaciones de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo adecuado para operar como ánodo en celdas de electrólisis que comprende un sustrato de metal de válvula y una capa catalítica externa que contiene óxidos de estaño, rutenio, iridio, paladio y niobio en una relación molar de elementos de 50 - 70% de Sn, 5 - 20% de Ru, 5 - 20% de Ir, 1 - 10% de Pd, 0,5 - 5% de Nb.
- 5 2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una capa protectora que contiene TiO_2 interpuesta entre dicho sustrato de metal de válvula y dicha capa catalítica externa.
3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 2 en donde dicha capa protectora que contiene TiO_2 se añade con óxidos de tantalio, niobio o bismuto en una relación molar total de elementos de 0,5 a 3%.
- 10 4. Método para fabricar un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una aplicación de múltiples capas a un sustrato de metal de válvula de una solución precursora que contiene complejos hidroxiacetocloruro de Sn, Ir y Ru, al menos una especie soluble de Pd y al menos una especie soluble de Nb con la realización, después de cada capa, de un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 400 a 480°C durante un tiempo de 15 a 30 minutos.
- 15 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4 en donde dicha al menos una especie soluble de Pd se selecciona entre $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ previamente disuelto en una solución acuosa de ácido nítrico y PdCl_2 previamente disuelto en etanol, y dicha al menos una especie soluble de Nb es NbCl_5 previamente disuelto en butanol.
- 20 6. Método para fabricar un electrodo de acuerdo con la reivindicación 2 o 3 que comprende la aplicación de múltiples capas a un sustrato de metal de válvula de una primera solución hidroalcohólica que contiene un complejo hidroxiacetocloruro de titanio y al menos una sal de titanio, niobio o bismuto con la realización, después de cada capa de un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 400 a 480°C durante un tiempo de 15 a 30 minutos, seguida por la aplicación de múltiples capas de una segunda solución hidroalcohólica que contiene complejos hidroxiacetocloruro de Sn, Ir y Ru, al menos una especie soluble de Pd y al menos una especie soluble de Nb con la realización, después de cada capa, de un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 400 a 480°C durante un tiempo de 15 a 30 minutos.
- 25 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6 en donde dicha primera solución hidroalcohólica se prepara por disolución de BiCl_3 en una solución acética de un complejo hidroxiacetocloruro de titanio y posterior adición de NbCl_5 disuelto en butanol.
- 30 8. El método de acuerdo con la reivindicación 6 en donde dicha primera solución hidroalcohólica se prepara por medio de la adición de TaCl_5 disuelto en butanol a una solución acética de un complejo hidroxiacetocloruro de titanio.
9. Celda de electrólisis que comprende un compartimento catódico que contiene un cátodo y un compartimento anódico que contiene un ánodo separados por una membrana o diafragma, siendo dicho compartimento anódico alimentado con una salmuera de cloruro de álcali, en donde dicho ánodo de dicho compartimento anódico es un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3.
- 35 10. Proceso de producción de cloro y álcali que comprende la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de la celda de acuerdo con la reivindicación 9 y el desprendimiento de cloro sobre la superficie de dicho ánodo de dicho compartimento anódico.