

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 882**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)
C25B 9/16 (2006.01)
C25C 7/00 (2006.01)
D06P 5/20 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01)
D06P 1/22 (2006.01)
D06P 1/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2007 E 07720209 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2032740**

54 Título: **Reactor electroquímico**

30 Prioridad:

23.06.2006 EP 06012925

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

02.06.2016

73 Titular/es:

REDELEC TECHNOLOGIE SA (100.0%)
Route des Artisans 14
1908 Riddes, CH

72 Inventor/es:

CRETENAND, DAVID

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 572 882 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

Reactor electroquímico

Campo técnico

5 La divulgación se refiere al campo de los reactores electroquímicos, en particular, pero no exclusivamente, para el entinado de un colorante de azufre o un colorante de tina así como a procedimientos de uso de tal reactor y a los usos de tal reactor.

Antecedentes de la invención

10 El uso de colorantes de tina y azufre para la impresión y colorado de fibras textiles ha estado asociado hasta la fecha a la aplicación de cantidades de agente de reducción superiores a la estequiométrica (con respecto a la cantidad de colorante que se reduce). La reducción de los colorantes de tina tiene lugar convencionalmente en soluciones acuosas alcalinas (pH > 9) con ditionito (hidrosulfito) sódico o agentes de reducción derivados del mismo (por ejemplo, RONGALIT C, BASF) junto con agentes humectantes y agentes de complejación.

15 Los agentes de reducción adecuados para la reducción de colorantes de tina tienen un potencial redox, en las condiciones necesarias para el entinado de los colorantes, de -400 mV a -1000 mV. Tanto la aplicación de hidrosulfito como de dióxido de tiourea conduce a una alta carga de sulfito o sulfato en el efluente. Estas cargas de sal son por una parte tóxicas, y por otra parte son corrosivas y conducen a la destrucción de conductos de hormigón, etc. Un problema adicional de la carga de sulfatos en el efluente que surge del sulfito es la formación de hidrogenosulfuro en las tuberías del sistema de alcantarillado, causado por organismos anaerobios.

20 Del mismo modo, los procedimientos más recientes solo podrían solucionar parcialmente los problemas mencionados. Aquí, merece la pena mencionar la reducción usando reactores de ultrasonidos junto con agentes de reducción convencionales. Este procedimiento ofrece la ventaja de que se disminuye el consumo de agente de reducción a proporciones estequiométricas y que el hidrosulfito se puede reemplazar con enodoles. Un procedimiento electroquímico conocido usa hidrosulfito, del que surgen productos de reacción adicionales de reducción del colorante, lo que conduce a la disminución de la cantidad de hidrosulfito necesaria para el entinado del colorante.

25 Además, se conoce del documento WO 90/15182 un procedimiento en el que se realiza el entinado electroquímico con la ayuda de un mediador. Los mediadores son sistemas redox reversibles tales como complejos de hierro (II/III) que reducen el colorante y se regeneran constantemente en el cátodo. En base a las altas cantidades de uso y a la seriedad ecológica de tales mediadores, existe igual que antes un problema medioambiental grave que solo se puede solucionar a través de inversiones adicionales en una tecnología de desecho de residuos adecuada o a través de un procedimiento de reciclado. Una desventaja adicional de este procedimiento es la alimentación perpetua de mediador adicional necesaria para el mantenimiento del ciclo redox en la tecnología de colorado continua. La dosificación adicional del sistema mediador resulta de la descarga de licor proporcional al flujo del tejido o hilo.

35 Los problemas mencionados conducen a un nuevo enfoque de solución que en esencia permitió un agente de reducción exento de entinado de colorante. En el documento WO 00/31334, por ejemplo, se propone una reducción electroquímica que, transcurriendo desde mecanismos de partida diferentes, no requiere ningún agente de reducción adicional durante el modo operacional continuo del reactor.

40 Los procedimientos electroquímicos mencionados (documentos WO 90/15182 y WO 00/31334) tienen una desventaja común en la energía específica limitada del reactor, para el aumento de la cual se deben proporcionar superficies de electrodo muy grandes.

45 Un enfoque actual se describe en el documento WO 94/23114, en el que se usa un índigo leuco producido a través de hidrogenación catalítica para teñir materiales textiles que contienen celulosa y la parte del índigo leuco en el licor de colorante oxidada a través del contacto con el aire durante la tinción se reduce electroquímicamente con la aplicación de un sistema mediador. La tinción, después de la absorción del índigo leuco en el material textil, tiene lugar de una forma convencional. De ese modo, este procedimiento se ve afectado asimismo por las desventajas mencionadas anteriormente de la técnica del mediador.

50 El uso, como en la técnica anterior, de agentes de solubilización necesarios para un entinado rápido con altos factores de conversión y, en particular, la aplicación de ultrasonidos para la generación de una distribución básicamente homogénea y de grano fino de los pigmentos conduciría de hecho a pérdidas de presión muy grandes y a la obstrucción del electrodo formado como un filtro.

55 La hidrogenación electrocatalítica de níquel o materiales conductores de gran superficie catalíticamente activos similares con baja sobretensión de hidrógeno representa un procedimiento conocido desde hace tiempo y se usa con éxito en el caso de numerosos compuestos orgánicos. Se usan platino, níquel, paladio, y rodio para la hidrogenación de acetofenona, paladio en el caso de alquenos y paladio así como níquel para la hidrogenación de nitrobenzeno. Las superficies de níquel se usan muy a menudo por razones de bajo coste y la posibilidad

relativamente sencilla de formar superficies extremadamente grandes (níquel Raney). Este tipo de electrodo se aplica con éxito a la hidrogenación electrocatalítica de hidrocarburos insaturados tales como compuestos policíclicos, fenoles, cetonas, nitrocompuestos, nitritos, iminas, etc.

5 En esto, el cátodo se usan diferentes configuraciones. El metal conductor (forma de placa o red) tal como, por ejemplo, níquel o acero V2A se puede cubrir con una película porosa asimismo metálica, por ejemplo negro de níquel, en la que se pueden embeber las partículas de la aleación de níquel Raney-aluminio o la aleación de cobre Raney-aluminio. En el caso de aplicación de catalizador de Raney todavía no activo, la activación se debería realizar a través de un pretratamiento apropiado. Además, es posible usar politetrafluoroetileno (PTFE) como aglutinante para las partículas de catalizador (por ejemplo, metal noble) en un sustrato metálico.

10 La reducción electroquímica directa de índigo a través del radical índigo se ha propuesto como alternativa a la reducción electroquímica mediada, y se ha descrito que para colorantes de tina y azufre no requiere la presencia permanente de un mediador redox. Se basa en un mecanismo de reacción en el que se forma un anión radical mediante una reacción de comproporciónación entre el colorante y el colorante leuco, seguido de la reducción electroquímica de este radical. El colorante leuco que actúa como transportador de electrones entre el electrodo y la
15 superficie del pigmento colorante, se tiene que generar en primer lugar en pequeñas cantidades para iniciar la reducción. Para aplicación industrial futura de la reducción electroquímica directa de colorantes de tina, se tiene que aumentar considerablemente la velocidad de reducción. Todos los datos experimentales están de acuerdo con que la reducción controlada por difusión del anión radical intermedio es la etapa limitante de la velocidad de este procedimiento electroquímico. A causa de que esta velocidad limitante depende de forma crítica del grosor de la
20 capa de difusión en la superficie del electrodo, un aumento del flujo de catolito podría mejorar considerablemente la velocidad de reducción. Sin embargo, hasta la fecha el rendimiento del reactor incluso para estabilización de baño es aún demasiado bajo.

La hidrogenación electrocatalítica es un procedimiento de reducción introducido recientemente para colorantes de tina y azufre y demuestra ser una alternativa prometedora y atractiva en términos de aspectos económicos y ecológicos (véase, por ejemplo, el documento WO 01/46497). El procedimiento consiste en una secuencia de etapas de reducción que difieren principalmente de las de los procedimientos de entinado electroquímico indirecto y directo descritos anteriormente a través del radical de colorante. Estos implican la transferencia de electrones desde el
25 cátodo a un mediador o al anión radical leuco del colorante de tina. A diferencia de este mecanismo, la hidrogenación electroquímica es un procedimiento en el que el hidrógeno adsorbido, producido *in situ* por electrólisis del agua, reacciona con sustratos orgánicos adsorbidos (es decir, colorante de tina) en la superficie del electrodo. La etapa de hidrogenación compite con la reacción de desprendimiento de hidrógeno y la eficacia de la hidrogenación electrocatalítica está determinada por esta competición. La viabilidad industrial de esta nueva ruta se ha estudiado recientemente en una celda de flujo dividido usando electrodos de níquel Raney. Se podrían reducir varios colorantes de tina con este procedimiento. En el caso del índigo, se probó establecer condiciones optimizadas en el
30 sistema, y se consiguió un escalado superior en la concentración de índigo a 10 g/l. Desafortunadamente, con el uso de las condiciones optimizadas, solo se pudo alcanzar una baja eficacia de corriente de un 12,7 % con un 95 % de conversión. De ese modo, sería necesaria una superficie de electrodo enorme de más de varios cientos de metros cuadrados para conseguir una velocidad de reducción industrialmente viable para soluciones de reserva. Probablemente, el procedimiento solo será lo suficientemente potente para la estabilización del baño de colorante.
40 No obstante, se eligió níquel Raney como material de electrodo, debido a que es interesante desde el punto de vista de disponibilidad, coste y estabilidad en medio alcalino. La estabilidad de electrodos de negro de platino - que se encuentran entre los más activos - mostró ser mala, de modo que su aplicación industrial es imposible. Sin embargo, en base a estos resultados, sería posible mejorar la eficacia del procedimiento usando un diseño de reactor diferente basado en la intensificación del contacto entre las partículas de colorante y el electrodo. Para este fin, se ha desarrollado la denominada celda de capa revestida previamente. El reactor se basa en el principio de filtración, es decir, poner en contacto el índigo con un cátodo, donde el cátodo se forma mediante un soporte de un material eléctricamente conductor (es decir, tejidos de filtro) y una capa catódicamente polarizada (es decir, níquel Raney) formada sobre el filtro *in situ* mediante filtración de revestimiento previo. La gran desventaja de esta técnica parece ser la gran caída de presión acumulada durante el procedimiento de filtración y el peligro persistente de bloqueo del
45 reactor. Además, el rendimiento del reactor es bajo.

De acuerdo con los problemas mencionados anteriormente, también se han investigado partículas de metales nobles soportadas sobre gránulos de grafito como material de electrodo en un reactor de lecho fijo y fluido. La caída de presión sobre el material granular fue mucho menor que en el caso del polvo fino de níquel Raney y aún fue posible
50 terminar con eficacias de electrogenolisis razonables y buenas. Sin embargo, los metales nobles son muy caros y el comportamiento a largo plazo de los catalizadores es malo.

Los carbones y el grafito son materiales de alta área superficial y por lo tanto se usan ampliamente en electroquímica. Estos materiales se han aplicado incluso para la reducción del índigo usando un cátodo preparado especialmente de índigo finamente dividido y polvo de grafito en una solución de carbonato sódico. Recientemente, se ha mostrado que los gránulos de grafito pueden actuar como material de electrodo para la reducción electroquímica directa de índigo en suspensión acuosa. Se buscaron condiciones optimizadas y se consiguió un
60 escalado superior en la concentración de índigo a 10 g/l (Roessler A, Crettenand D, Dossenbach O, Rys P. J Appl Electrochem, 33:901-908, 2003). Debido a la alta sobretensión de hidrógeno sobre el grafito en las condiciones

aplicadas, no es posible la quimisorción o solo es posible una quimisorción muy débil del hidrógeno. Por lo tanto, la transferencia de electrones normal parece ser el procedimiento relevante para la reducción del índigo. Desafortunadamente, la velocidad de reducción es bastante baja. Por lo tanto, se ha concentrado una gran cantidad de trabajo en la aceleración del procedimiento. Hasta la fecha, es posible reducir un amplio intervalo de colorante de tina (por ejemplo, colorantes de indantreno) y suspensiones de índigo hasta 100 g/l sin el bloqueo del reactor. Por ejemplo, en el caso del índigo, las investigaciones terminaron con valores razonables y buenos de aproximadamente un 60 % de eficacia de corriente, un consumo de energía de 1 kWh/kg y una velocidad de reducción de 10 mg/min kg de grafito (a 50 °C). De ese modo, este procedimiento puede competir con la técnica de mediador desde un punto de vista económico. Probablemente, los costes de instalación para el reactor también son menores. Además, no se requiere el reciclado del mediador mediante ultra y nanofiltración.

El documento GB 1239983 desvela un procedimiento electroquímico en el que se hace fluir un fluido de electrolito a través de un lecho de partículas. Estas partículas discretas son conductoras eléctricamente y el flujo de la solución o fluido de electrolito se realiza de un modo tal que siempre imparte movimiento a las partículas. Las partículas se limitan en su movimiento superior mediante una barrera impermeable a partículas ubicada sobre el lecho de partículas. El movimiento de las partículas es importante dado que el objetivo es que el volumen ocupado por las partículas en movimiento sea menor que el volumen natural que ocuparían las partículas en forma de lecho fluido en ausencia de la barrera impermeable. Esto significa que el flujo del fluido se mantiene básicamente justo por encima del mínimo que se determina mediante la ecuación de Stokes para llevar a las partículas frente a esta barrera. Un problema de este enfoque es el hecho de que la conductividad del lecho fluido es baja, haciéndola inadecuada, por ejemplo, para el entinado de colorantes de azufre o colorantes de tina (por ejemplo, índigo).

Se elige un enfoque diferente en el documento US 3966571, que desvela un sistema y un procedimiento para reacciones electroquímicas a alta velocidad que implican un electrodo de partículas conductoras laxas empaquetadas conjuntamente por el rápido flujo de electrolito. En esta divulgación, se empaqueta dinámicamente un lecho con partículas conductoras frente a la pantalla y se mantiene en contacto con un colector de corriente de tipo pantalla mediante un flujo rápido del electrolito a través de la cámara. Con el fin de tener un lecho tan compacto como sea posible, se realiza una secuencia complicada de ciclos de empaquetado y desempaquetado y solo después de esta se inicia el procedimiento electrolítico. Aunque este lecho altamente compacto conduce a una gran conductividad del electrodo, se deben usar partículas bastante grandes (diámetro medio de partícula de 1 mm) con el fin de tener suficiente flujo, lo que sin embargo no puede evitar una pérdida de presión considerablemente alta a través del lecho fijo compacto. Esto conduce a una baja superficie de reacción y a un procedimiento electrolítico bastante ineficaz y hace el procedimiento propuesto básicamente inadecuado para el entinado de índigo.

Sumario de la invención

Es por lo tanto uno de los objetos de la presente invención no solo proporcionar una mejora de los procedimientos discutidos anteriormente para la tinción de materiales textiles, sino más generalmente proporcionar un reactor electroquímico mejorado que tiene una alta eficacia, un alto rendimiento, es fácil de mantener y que se puede incorporar fácilmente a instalaciones existentes para procedimientos oxidativos o reductores.

De ese modo, se propone un reactor electroquímico de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende al menos un compartimento de líquido en el que se encierra una multitud de gránulos conductores suspendidos libremente. Al menos una de las paredes laterales del compartimento es un electrodo y una pared lateral opuesta se forma mediante un elemento separador (es decir, por ejemplo, una membrana y/o una red). Se proporciona un puerto de entrada en el fondo y un puerto de salida en la parte superior del compartimento para un catolito líquido o un anolito líquido, de modo que el líquido fluya básicamente desde el fondo a la parte superior en un movimiento de corriente hacia arriba. La región del puerto de entrada así como la región del puerto de salida del compartimento se proporcionan con una red superior y una red inferior, cuyo ancho de malla y ubicación se seleccionan de modo que permitan que el catolito líquido o el anolito líquido pasen a través desde el fondo a la parte superior pero eviten que los gránulos pasen a través de las redes para abandonar el compartimento. Se ha de observar que la definición anterior de los gránulos que están suspendidos libremente significa que los gránulos no se restringen en su movimiento a las dos redes siempre que no exista flujo en el líquido. De ese modo, la estructura propuesta no es un lecho denominado fijo, en el que las partículas conductoras están fijas en un espacio, sino más bien un lecho arrastrado. Esto significa que el flujo de corriente hacia arriba del catolito líquido o del anolito líquido se puede ajustar de modo que en la operación la multitud de gránulos se transporten en contra de la gravedad que actúa sobre los gránulos en contra de la red superior mientras que la red inferior en esta situación (cuando el flujo es lo suficientemente fuerte para arrastrar las partículas o gránulos completamente sobre la red superior) no está básicamente en contacto con los gránulos, en la que los gránulos (14) tienen una esfericidad en el intervalo de 0,6-0,8.

De ese modo, a diferencia de un reactor de lecho fijo, en el que las partículas están empaquetadas de forma firme y compacta entre dos redes, en la instalación propuesta las partículas se sitúan libremente de forma intencionada entre dos redes de un modo tal que en la operación se arrastran o presionan contra la red superior, mientras que sin flujo de líquido se mueven hacia abajo sobre la red inferior por gravedad. El reactor propuesto también es diferente de un reactor de lecho denominado fluido, en el que existe un lecho de partículas a través del que fluye un líquido desde el fondo a la parte superior, pero en el que no existe ninguna red superior, y en el que el flujo de líquido

siempre se ajusta de modo que el efecto de arrastre del líquido sea básicamente menor que el efecto gravitacional sobre las partículas, de un modo tal que las partículas siempre están básicamente descansando sobre la red inferior.

Una característica clave de la invención es por lo tanto el hecho de que dado que las partículas o gránulos se arrastran contra la red superior se pueden empaquetar de forma óptima contra la red superior eléctricamente neutra para proporcionar una alta porosidad del lecho y de ese modo presentar una combinación ideal de baja caída de presión cuando el líquido fluye a través de ellas y un área superficial óptimamente alta para una reacción electroquímica eficaz, y un contacto óptimamente alto entre las partículas individuales debido al contacto y la fricción entre las partículas. Óptimamente empaquetado en el sentido de la presente invención no significa que las partículas se reorganicen para encontrar la disposición más compacta, sino que significa que las partículas se empaquetan en una disposición relativa estable y en contacto próximo de un modo tal que por una parte se obtiene la alta conductividad, la alta superficie de reacción y al mismo tiempo la alta porosidad deseadas para permitir un alto rendimiento de electrolito y una alta velocidad de reacción. La alta porosidad también es particularmente importante si el electrolito tiene una viscosidad bastante alta, que por ejemplo en el caso del entinado de colorantes tales como, por ejemplo, índigo, puede ser un factor crítico.

En una primera realización de la presente invención, los gránulos tienen un diámetro de tamaño medio de partícula en el intervalo de 1-1000 micrómetros, preferentemente de más de 50 micrómetros y menor o igual que 0,5 mm, preferentemente entre 0,2-0,5 mm, incluso más preferentemente un diámetro de tamaño medio de partícula en el intervalo de 300-400 micrómetros, pero preferentemente todas las partículas tienen diámetros mayores de 5 micrómetros. De hecho, si se eligen unos gránulos demasiado pequeños, las partículas arrastradas contra la red superior tienen generalmente tendencia a bloquear completamente la producción de líquido a través del reactor, y si se eligen unos gránulos demasiado grandes, no serán arrastrados contra la red superior o la eficacia electroquímica será demasiado baja, y no tendrán lugar efectos ventajosos.

De acuerdo con una realización preferente adicional de la presente invención, los gránulos tienen una distribución de tamaño de un modo tal que el ancho total en la altura media (fwh) está en el intervalo de 50-100 micrómetros, en la que preferentemente no existe ningún gránulo menor o igual de 5 micrómetros. Los gránulos son básicamente no esféricos para una alta porosidad del lecho arrastrado. Con el fin de poder retener los gránulos de esos tamaños, es ventajoso permitir que al menos una, preferentemente ambas redes tengan un ancho de malla menor o igual de 200 micrómetros, preferentemente un ancho de malla en el intervalo de 50-150 micrómetros. Las redes pueden ser tejidos de malla abierta de poliéster u otros materiales plásticos.

Con el fin de permitir una reacción electroquímica eficaz, los gránulos son preferentemente gránulos de carbón activado, coque y/o grafito, que se proporcionan opcionalmente con un tratamiento superficial (por ejemplo, para aumentar la conductividad eléctrica o la reactividad química de la superficie). También es posible usar diferentes materiales de electrodo habituales, tales como partículas de metal y granulados de polímeros conductores.

Con el fin de asegurar que los gránulos están de hecho libremente suspendidos, es preferente que el volumen entre las dos redes sea al menos un 10 % mayor que el volumen del total de la multitud de gránulos encerrados entre las dos redes en empaquetamiento básicamente denso, preferentemente al menos un 25 % mayor, incluso más preferentemente al menos un 40 % mayor.

Se pueden establecer condiciones óptimas si la distancia entre la pared del electrodo y el elemento separador, de modo que por lo general la pared de la membrana del compartimento está en el intervalo de 0,5-5 cm, preferentemente en el intervalo de 0,5-1,5 cm y/o si el compartimento tiene una altura en el intervalo de 10-60 cm.

Como ya se ha mencionado, en la instalación normalmente las dos redes son eléctricamente neutras de modo que no forman parte del electrodo.

Se da una realización preferente específica si el compartimento es un compartimento catódico, en el que una de las paredes laterales es una placa de cátodo y la pared lateral opuesta es un elemento separador (es decir, membrana, red) a un compartimento anódico adyacente. Preferentemente, el reactor electroquímico se da con un apilamiento horizontal de los reactores anteriores. De ese modo, el reactor electroquímico comprende preferentemente al menos dos, preferentemente más de dos unidades de celda como se han definido anteriormente que se ubican adyacentes entre sí preferentemente con polaridad alternante de un modo tal que las paredes laterales adyacentes de unidades adyacentes que comprenden un compartimento catódico y un compartimento anódico forman placas de electrodo comunes para unidades adyacentes.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 que usa tal reactor para la oxidación o la reducción de componentes químicos, posicionándose tal procedimiento en el campo de la química pura pero también en los campos biotecnológicos. El procedimiento para la reducción o la oxidación de un componente en un reactor en un procedimiento continuo o casi continuo se caracteriza porque la velocidad de corriente hacia arriba del catolito líquido o el anolito líquido que porta el componente se elige para que sea mayor que una velocidad de fluido mínima (u_m) determinada mediante la siguiente ecuación:

$$v_m = [(\rho_s - \rho_f)gd_p^2]/\mu,$$

5 en la que v_m = velocidad de flujo mínima, ρ_s = densidad del granulado, ρ_f = densidad del fluido, g = aceleración debida a la gravedad, d_p = diámetro medio de partícula, μ = viscosidad del fluido. Si se mantienen estas condiciones durante la operación, se puede asegurar que de hecho las partículas o los granulados se arrastran firmemente contra la red superior.

Se da una aplicación preferente de este procedimiento si el componente es un colorante de tina y/o un colorante de azufre en solución acuosa, un componente de blanqueado o un mediador para reducción.

10 Como se ha indicado anteriormente, de acuerdo con la presente invención se desea un lecho arrastrado, que está firmemente empaquetado contra la red superior, que sin embargo no obstante no es completamente compacto. Con el fin de evitar una compactación del lecho arrastrado durante o antes de la operación, de acuerdo con una realización adicional de la invención la velocidad del fluido v_m se ajusta de modo que tenga flujo laminar al menos en la región del canal anterior a la entrada del fluido en el lecho arrastrado, en la que esto se consigue preferentemente seleccionando la velocidad del fluido para que sea

$$v_m < 500\mu P/S*(\rho_f) [10(1-\epsilon)/\epsilon^3],$$

15 porque la velocidad de fluido laminar deseada v_{mc} en el canal exterior del lecho está dada por:

$$v_{mc} < 500\mu P/S*(\rho_f)$$

y v_m y v_{mc} se relacionan como sigue continuación:

$$v_m = v_{mc} [10(1-\epsilon)/\epsilon^3].$$

20 La presente invención se refiere además a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 para la preparación de un lecho arrastrado después de operarse de acuerdo con un procedimiento que se ha dado anteriormente. Este procedimiento asegura básicamente que las partículas se arrastran contra la red superior de un modo tal que se evita básicamente la compactación del lecho. De acuerdo con este procedimiento, en una primera etapa la velocidad del fluido del electrolito se aumenta hasta o por encima del flujo mínimo de acuerdo con la ecuación de Stokes pero preferentemente no más de dos veces el mínimo de la ecuación de Stokes, esto al menos hasta que los gránulos
25 conductores suspendidos libremente se arrastren contra la red superior. En una segunda etapa la velocidad de flujo se aumenta a continuación hasta un valor mínimo en el intervalo de

$$v_m = [(\rho_s - \rho_f)gd_p^2]/\mu,$$

preferentemente hasta, pero no incluyendo un valor de

$$v_m < 500\mu P/S*(\rho_f) [10(1-\epsilon)/\epsilon^3].$$

30 Preferentemente para este fin el flujo de corriente hacia arriba en el canal del lecho arrastrado, es decir v_{mc} , se aumenta en 0,001-0,05 cm/s por segundo, preferentemente 0,005-0,02 cm/s por segundo. En una tercera etapa se inicia el procedimiento electrolítico real (antes de lo cual preferentemente no se debería permitir que fluya ninguna corriente eléctrica), en la que a continuación la variación en la velocidad de flujo se mantiene preferentemente baja, de modo que se evite una reorganización del lecho arrastrado que conduzca a una compactación del lecho
35 arrastrado.

Además, la presente invención se refiere al uso de acuerdo con la reivindicación 17 de un reactor como se ha dado anteriormente, preferentemente en combinación con un procedimiento como se ha dado anteriormente para la tinción de colorante de tina y/o azufre de fibras, hilos y/o materiales textiles en el que el reactor se usa para la preparación de un agente de blanqueado y/o para la reducción del colorante y/o para la estabilización del baño de colorante frente a la oxidación con la ayuda de un sistema mediador y/o para la oxidación del colorante después de su aplicación a las fibras, hilos y/o materiales textiles, en el que se usan preferentemente dos reactores distintos, uno para la preparación del agente de blanqueado y para la oxidación del colorante después de su aplicación a las fibras,
40 y un segundo para la reducción del colorante.

Se indican realizaciones adicionales de la presente invención en las reivindicaciones dependientes.

De modo que, en resumen, la invención se refiere a una nueva configuración de electrodo para un reactor electroquímico: un electrodo de lecho arrastrado, que está compuesto por un material granular conductor y una placa conductora. El material granular crea un lecho de alta porosidad arrastrado por la corriente de electrolito en un flujo en contra de la gravedad. El lecho se mantiene en el reactor mediante una red no conductora y está en contacto con una placa conductora que conduce la corriente eléctrica al material granulado. Este electrodo tiene una área superficial específica elevada además de una alta velocidad de reducción y tiene una alta porosidad que permite evitar el bloqueo del reactor. Está particularmente adaptado para reducir la suspensión de compuestos orgánicos (por ejemplo colorantes de tina y colorante de azufre) o gases (por ejemplo oxígeno) porque su morfología permite conducir los compuestos para que se reduzcan en contacto próximo con el electrodo y al mismo tiempo minimizar la caída de presión a través del reactor. Además, en la invención se propone posteriormente un equipo de tinción que permite el blanqueado de fibras de celulosa, su coloración con colorante de tina o colorante de azufre y la reoxidación del material en solo una máquina de tinción usando el reactor electroquímico equipado con un lecho arrastrado de partículas de carbón. El reactor crea peróxido de hidrógeno en un medio alcalino usado para el blanqueado de los sustratos en colorante, la reducción de los colorantes de tina o el colorante de azufre, y la estabilización del baño de colorante por reducción de un mediador presente en baja concentración en él y la formación de peróxido de hidrógeno esencial para la oxidación y fijación del colorante sobre el sustrato después del agotamiento del baño.

El uso de un electrodo que está compuesto por material granular se conoce como tal. Los reactores electroquímicos con lecho fijo o fluido se pueden encontrar en la literatura. Sin embargo, el lecho arrastrado propuesto es una invención nueva e inesperadamente eficaz. La invención permite trabajar con un electrodo compuesto por granulado de pequeño diámetro ($< 0,5$ mm). Eso no es posible en un lecho fijo porque la caída de presión a través del reactor sería demasiado alta para tal tamaño de los gránulos y limita el área superficial específica del electrodo y sus rendimientos. Un lecho fluido induce una pérdida en la conductividad del lecho, que también limitará sus rendimientos y además, la pérdida en la caída de presión en un lecho fluido es mucho mayor que en un lecho arrastrado.

Breve descripción de las figuras

En las figuras acompañantes se muestran realizaciones preferentes de la invención, en las que:

- Figura 1 a) es un corte detallado a través de una unidad básica de un reactor electroquímico; b) es una pila de cinco de tales unidades básicas;
- Figura 2 muestra una comparación de la caída de presión que ocurre en los diferentes sistemas;
- Figura 3 muestra una posible ruta para aplicaciones biotecnológicas;
- Figura 4 muestra un procedimiento de coloración convencional en una lista esquemática de acuerdo con el estado de la técnica;
- Figura 5 muestra una vista esquemática de una instalación de coloración con dos reactores de acuerdo con la presente invención, y
- Figuras 6, 7 medidas comparativas para comparación con procedimientos del estado de la técnica.

Descripción detallada de las realizaciones preferentes

Por referencia a las figuras, que son con fines de ilustración de las presentes realizaciones preferentes de la invención y no con fines de limitación de la misma, se ilustra con mayor detalle la celda electroquímica con electrodo de lecho arrastrado.

La invención se refiere a un reactor electroquímico, que contiene al menos un electrodo poroso en forma de un material granular conductor. El principio principal que explica el uso de un electrodo compuesto por un material granular con el fin de obtener un área superficial específica elevada se menciona en la literatura. Los reactores que usan este principio se pueden dividir en dos categorías distintas. Los electrodos de lecho fijo y los electrodos de lecho fluido.

No obstante, hasta la fecha, ninguno de estos reactores puede trabajar con partículas que tienen un diámetro por debajo de 0,5 mm sin causar una caída de presión intolerablemente grande durante el paso del electrolito o sin causar una disminución en la conductividad en el lecho y una eficacia oxidante o reductora correspondientemente baja. Esto limita los rendimientos del reactor debido a que su eficacia depende del área superficial específica del electrodo, que aumenta con la disminución del tamaño de las partículas que forman el electrodo.

La invención propone una nueva estructura del lecho que constituye el electrodo debido a que este está arrastrado por una corriente de electrolito de forma opuesta a la gravedad y queda "fijado" en el reactor por una red no conductora, cuya abertura de malla es inferior al tamaño de las partículas en el lecho. Esta estructura permite

obtener una mayor porosidad del lecho y de ese modo una menor caída de presión que para un lecho fijo o fluido hecho de partículas de los mismos tamaños. Se pueden imaginar numerosas formas geométricas del reactor con el fin de obtener un electrodo de lecho arrastrado.

5 La estructura celular de la prensa de filtro de placa y marco es la más sencilla para esta aplicación. La flexibilidad de este tipo de reactores es interesante debido a que es muy fácil construir un reactor con numerosos electrodos en una grapa o pila y además elegir el espesor deseado del compartimento del electrodo. La dirección general del flujo de electrolito es perpendicular a la corriente eléctrica. Esta configuración permite una reorganización de las celdas para un uso óptimo del volumen. Además, la sencilla geometría del reactor limita los problemas cuando el tamaño del reactor aumenta para fabricar un reactor preindustrial o industrial (escalado). Por último, pero no por ello menos importante, es muy fácil cambiar el material del electrodo de acuerdo con la aplicación.

10 La Figura 1a) muestra una posible estructura de un reactor de prensa de filtro. El reactor electroquímico 1 comprende un compartimento anódico 2 y un compartimento catódico 3 adyacente. Entre los dos compartimentos se proporciona una membrana 6, por lo general una membrana de Nafión. La pared opuesta a la membrana 6 del compartimento anódico 2 se da con la placa 4 de ánodo, y la pared opuesta a la membrana del compartimento catódico se da con la placa 5 de cátodo. De forma correspondiente, la corriente eléctrica fluye como se indica mediante la flecha 12.

15 El compartimento anódico 2 comprende en su fondo un puerto de entrada 7 para el anolito y en su parte superior comprende un puerto de salida 8 para el anolito. De forma análoga, el compartimento catódico 3 comprende en su fondo un puerto de entrada 9 para catolito y en su extremo superior un puerto de salida 10 para catolito. Cerca del puerto de salida así como en el puerto de entrada el compartimento 3 se proporciona con redes, en concreto con una red superior 11' y una red inferior 11". Dado que el flujo del líquido es básicamente vertical, estas redes se ubican preferentemente de forma básicamente horizontal. Sin embargo, no necesitan ser planas, también pueden tener una estructura tridimensional tal como, por ejemplo, una forma de zigzag u ondulada. El lecho de gránulos 14 se mantiene en el reactor mediante tales redes no conductoras dispuestas en la parte superior y en el fondo de la celda y está en contacto con una placa conductora 5 que conduce la corriente eléctrica al material granular 14. En el compartimento catódico 3 se proporciona un lecho en forma de una multitud de gránulos, aunque sin embargo estos gránulos no rellenan el espacio entre las dos redes 11', 11" completamente. La situación indicada en la figura 1a) presenta las condiciones si el flujo del líquido se ajusta de un modo tal que los gránulos se arrastren contra la red superior 11', y de un modo tal que exista espacio libre sin gránulos entre la red inferior 11" y los gránulos más inferiores.

20 Si un reactor se usa para la reducción de un colorante de tina, el colorante entrará a través del puerto de entrada 9, y abandonará el reactor en estado reducido y listo para la aplicación a un material textil a través del puerto de salida 10. En el procedimiento correspondiente en el compartimento anódico 2 se producirá oxígeno.

25 Como se indica en la figura 1b) las unidades que se dan en la figura 1a) se pueden apilar horizontalmente de forma eficaz si se disponen adyacentes entre sí pero con polaridad alternante. A continuación se pueden conectar de forma eficaz según se indica mediante las rutas del puerto de entrada y el puerto de salida en la figura 1b).

30 El gráfico de la figura 2 muestra la caída de presión cuando un lecho de partículas de carbón tiene 10 cm de altura y cuando pasa a su través un electrolito de NaOH 1 M a 50 °C. Es obvio que para el mismo tamaño de partícula, la caída de presión es claramente menor en un lecho arrastrado (17, 18, para un tamaño de partícula de 0,32-1,16 mm y 0,50-0,40 mm, respectivamente) que en un lecho fijo (16, para un tamaño de partícula de 1,41-1,00 mm) o un lecho fluido (15, para un tamaño de partícula de 0,32-0,16 mm). La caída de presión es considerablemente menor debido a la alta porosidad del lecho arrastrado. En este sistema, el lecho no se puede reorganizar por sí mismo con el fin de compactar sus partículas de una forma ideal. El lecho arrastrado tiene una baja compacidad, debido a que este tipo de formación de los lechos aumenta la aparición de bóvedas y bolsillos vacíos.

35 Los defectos en la compacidad se mantienen en posición mediante cierto tipo de bóvedas que son el resultado del equilibrio colectivo en el que están implicadas un gran número de partículas. El frotamiento entre las partículas es importante, a causa de la rugosidad de la superficie y la forma de las partículas. El frotamiento se opone al movimiento de rotación que permitirá que las partículas alcancen una posición superior. Estas bóvedas formadas durante la formación del lecho son difíciles de destruir. La presión aplicada sobre ellas por el líquido que pasa a través del lecho tiene como resultado mejorar la estabilidad de las bóvedas mediante la presión más alrededor de las partículas que las constituyen. Esta presión es ineficaz para aumentar la compacidad, pero permite aumentar la conductividad del lecho. De hecho, la mala calidad del contacto entre las partículas, con respecto a la rugosidad de la superficie y la posible presencia de una capa aislante alrededor de las partículas, mejora con la presión aplicada sobre el lecho por el líquido que pasa a su través. Ambos efectos favorecen el procedimiento electroquímico.

40

45 Además, si una capa de partículas sólidas aglomeradas a reducir o de impurezas insolubles permanecen en la entrada del lecho o finalmente en la parte media del lecho, el sistema con el lecho arrastrado es mejor. De hecho, la disminución del flujo permite el colapso de este y la liberación de partículas sólidas.

En ciertas condiciones, también es posible obtener un lecho con suficientes defectos de compacidad con el líquido fluyendo desde la parte superior al fondo. Sin embargo, en este caso, es imposible permitir que el colapso del lecho

libere las partículas sólidas.

El reactor es ideal para la reducción de suspensiones. La gran área superficial específica dada por el electrodo poroso es muy atractiva para un procedimiento que permite un intercambio de corriente pequeño por unidad de superficie. Además, esta morfología permite aumentar el coeficiente de transferencia de masa, debido a que actúa como promotor de turbulencia para el electrolito que se mueve a través del lecho. El contacto entre las partículas en suspensión y el material granular es óptimo, y la caída de presión a través del reactor permanece moderada. El uso del electrodo como un material granular carbonatado permite obtener una buena productividad por unidad de volumen del reactor para la reducción de colorantes de tina y colorantes de azufre. De ese modo el procedimiento se puede usar para la operación de entinado en el procedimiento de coloración.

5 La configuración del electrodo de lecho arrastrado presenta una configuración interesante que pone en contacto una fase gaseosa, una fase líquida (el electrolito) y una fase sólida (el electrodo) con el fin de permitir una transformación electroquímica. Por ejemplo, se ha demostrado que el oxígeno se podría transformar electroquímicamente en H_2O_2 en el mismo material que el que se usa para la reducción de la coloración de colorantes de tina y colorantes de azufre.

15 El modo de transformar una mezcla electroquímicamente heterogénea con altos rendimientos es particularmente interesante a causa de la posibilidad de evitar algunos procedimientos de separación. La invención permite transformaciones electroquímicas en electrolitos homogéneos, suspensiones, emulsiones, espumas, etc. La invención puede encontrar una gran cantidad de aplicaciones en la industria química (reducción u oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos), y también en la industria biotecnológica, por ejemplo, para la regeneración de los cofactores de acuerdo con el esquema que se da en la figura 3.

20 La invención permite proponer un nuevo sistema de coloración útil para los procedimientos de coloración con colorantes de tina (incluyendo índigo) y colorantes de azufre. El presente uso de estas categorías de colorantes se basa en la reducción para obtener la forma soluble en agua del colorante. En su forma reducida, el colorante tiene sustantividad hacia fibras celulósicas y, después de la absorción en la fibra, se oxida nuevamente a la forma insoluble en agua original *in situ* en la fibra.

25 Se representa un procedimiento de coloración convencional en el diagrama de la figura 4. El material para teñir se prepara por retirada por ebullición en presencia de un álcali y un tratamiento oxidativo con peróxido (3.2.1).

30 Antes de la operación de tinción el colorante insoluble en agua se debe convertir en la forma sustantiva soluble en agua. Esto se consigue mediante entinado con un agente de reducción (3.2.3-3.2.2). En los procedimientos de tinción de materias textiles modernos, la reducción de los colorantes de tina se realiza usando agentes de reducción potentes. El más usado es ditionito sódico ($Na_2S_2O_4$). Desafortunadamente, la eliminación de los baños de colorante y del agua de aclarado causar problemas, como ya se ha indicado anteriormente. Además, como resultado del considerable exceso de agente de reducción requerido para estabilizar los baños de colorante sensibles a la oxidación, el agua de desecho puede contener un exceso de ditionito. De hecho, el colorante siempre tiene que estar en la forma reductora para evitar defectos en la coloración.

35 A continuación, el material textil celulósico se hace entrar en el baño de colorante y el colorante se agota del mismo a la fibra (3.2.4). Cuando el procedimiento de agotamiento se completa, el material teñido se aclara para retirar el colorante suelto y el agente de reducción residual (3.2.5). La forma soluble en agua del colorante se reconvierte en su forma original por oxidación. En la actualidad esto se realiza generalmente con peróxido de hidrógeno (3.2.6).

40 Después de la oxidación los materiales teñidos se tratan a ebullición en solución acuosa de un tensioactivo (jabón), se aclaran y se secan.

45 El sistema propuesto permite producir el peróxido de hidrógeno necesario para el pretratamiento (3.2.1) del material a teñir y para la reoxidación (3.2.6) del colorante después del agotamiento, para preparar el baño de coloración sin medios reductores (3.2.2 más 3.2.3) y para estabilizar este baño. Se pueden adaptar a diferentes máquinas de tinción existentes en el mercado.

El esquema indicado en la figura 5 presenta el concepto para una máquina de tinción de queso. Una máquina de tinción convencional de la industria se equipa habitualmente con un tanque para la preparación del baño de colorante y con un tanque más pequeño que permite la aportación de productos químicos durante la coloración.

50 A este equipo convencional se pueden añadir dos reactores electroquímicos de prensa de filtro 25 y 26 con un cátodo de lecho arrastrado con partículas de carbón (o partículas de grafito). La actividad de este material de electrodo se conecta con la presencia de funcionalidades oxigenadas en su superficie. Particularmente con grupos quinona e hidroquinona, tanto si están unidos directamente a la superficie del carbón como a parte de estructuras más complejas. En este electrodo, es posible producir H_2O_2 a partir del oxígeno, para reducir el colorante de tina o de azufre, y para reducir otros compuestos orgánicos que tengan grupos quinona. Los presentes inventores usamos esta particularidad para realizar diferentes operaciones de los procedimientos de tinción con la ayuda del reactor electroquímico equipado con un cátodo de lecho arrastrado de partículas de carbón.

5 Se colocan las bobinas de hilo en una máquina de tinción 20 y a continuación se inserta una solución de álcali preparada en la tina 23 en la máquina 20. Esta solución se mueve a través del reactor 25 y constituye el catolito. El anolito se proporciona a través del tanque 27, y se da mediante NaOH, 1 M. Se inserta oxígeno o aire en el fondo del reactor 25 permitiendo la formación *in situ* del peróxido de oxígeno necesario para blanquear las fibras. Cuando se finaliza el pretratamiento, la solución de blanqueadora se evacua y se introduce en la máquina de tinción una nueva solución de álcali que contiene un mediador en pequeñas cantidades.

10 Este compuesto, que puede ser una antraquinona soluble, se usa para eliminar el oxígeno presente en el baño de tinción y para estabilizarlo durante el procedimiento de tinción. La solución de álcali se mueve a través del reactor electroquímico 25 y se reduce el mediador. El mediador elegido tiene que tener un potencial redox más negativo que el potencial de reducción del colorante. De ese modo, en presencia del mediador reducido, el colorante estará por completo en su forma reducida. El mediador también permite eliminar el oxígeno disuelto en la solución. El baño de tinción se puede mantener en un gas inerte (por ejemplo nitrógeno proporcionado por el tanque 21) con el fin de purgar el oxígeno y reducir el consumo eléctrico.

15 Una suspensión de colorante que se proporciona en el tanque 28 (por ejemplo, en forma de una suspensión de 100 g/l en NaOH 1 M) se reduce en un segundo reactor electroquímico 26 y se produce una solución concentrada de colorante reducido. A continuación se introduce esta solución en la máquina de tinción. En este caso, el anolito se proporciona de nuevo a través del tanque 29 y se da mediante NaOH 1 M. La posibilidad de dosificar el colorante en su estado reducido en el baño de coloración permite una mejor calidad de la coloración. El baño de tinción se agota, y a continuación se evacua de la máquina. Las bobinas de hilo se aclaran, y a continuación se produce peróxido de oxígeno de nuevo mediante reducción de oxígeno en el primer reactor electroquímico 25 para permitir la oxidación y la fijación del colorante en las fibras.

20 El procedimiento propuesto permite una importante reducción del consumo de materia prima y limita el coste de tratamiento de agua residual.

25 Para obtener un lecho arrastrado se debería elegir una velocidad de fluido mínima determinada por la siguiente ecuación:

$$v_m = [(\rho_s - \rho_f)gd_p^2] / \mu,$$

30 donde v_m = velocidad de flujo mínima, ρ_s = densidad del granulado, ρ_f = densidad del fluido, g = aceleración debida a la gravedad, d_p = diámetro medio de partícula, μ = viscosidad del fluido. La selección de una velocidad de flujo mayor o igual que el valor que se ha determinado anteriormente asegura que el efecto gravitacional sobre las partículas sea menor que la fuerza de arrastre ejercida por el fluido que fluye desde el fondo hasta la parte superior en el reactor.

Se ha de observar que el valor anterior de la velocidad de fluido mínima v_m es por supuesto la velocidad de flujo en el lecho arrastrado, y su valor mínimo es en realidad 10 veces la velocidad mínima que se calcula cuando se usa la ecuación de Stokes. La velocidad mínima permite una estabilización perfecta de la estructura del lecho arrastrado.

35 Esta velocidad de flujo mínima se puede relacionar con la velocidad v_{mc} del líquido en el canal vacío (o antes de la introducción del lecho arrastrado) que se puede medir/controlar con mayor facilidad. Se puede expresar en función de la velocidad de flujo mínima v_m en el lecho arrastrado como:

$$v_{mc} = [\epsilon^3 / \{10(1-\epsilon)\}] * v_m$$

donde ϵ es la porosidad del lecho arrastrado, estando este valor ϵ en el intervalo de 0-1, por ejemplo un valor de 0,6 significa que un 60 % del volumen del lecho está ocupado por el líquido y un 40 % por las partículas.

40 Ventajosamente se evita que las partículas en el lecho arrastrado no se reordenen básicamente durante la operación. Para asegurar que no existe básicamente ninguna reorganización durante la operación del lecho arrastrado la velocidad máxima del líquido en el canal vacío se debería ajustar de un modo tal que exista flujo laminar en el canal. Para hacer eso, la velocidad v_{mc} debería ser inferior al valor de la velocidad cuando el flujo empieza a volverse no laminar, de modo que

45
$$v_{mc} < 500\mu P/S*(\rho_f)$$

En la que P es la circunferencia del canal en metros, S es la sección transversal del canal en metros cuadrados y en la que, como anteriormente, μ es la viscosidad del fluido.

Consecuentemente, por lo tanto la velocidad v_{mc} del flujo del líquido en el canal vacío (o antes del lecho arrastrado) debería estar preferentemente dentro de los siguientes límites:

$$[\varepsilon^3 / \{10(1-\varepsilon)\}] * [(\rho_s - \rho_f)gd_p^2] / \mu \leq v_{mc} < 500 \mu P/S * (\rho_f)$$

Que a su vez significa que la velocidad de flujo en el lecho arrastrado debería estar dentro de los siguientes límites:

$$[(\rho_s - \rho_f)gd_p^2] / \mu \leq v_m < 500 \mu P/S * (\rho_f) [10(1-\varepsilon) / \varepsilon^3]$$

5 Para dar un valor numérico para un lecho arrastrado de partículas de carbón con una sección transversal de canal de 0,10 x 0,01 m, teniendo las partículas de carbón una densidad ρ_s de 2,30 g/cm³, siendo el diámetro medio d_p de las partículas $0,450 * 10^{-3}$ m, teniendo el fluido (NaOH 1 M a 50 °C) una densidad ρ_f de 1,03 g/m³ y una viscosidad μ de $1,24 * 10^{-3}$ Pa.s, se obtiene un valor mínimo de la velocidad de flujo de 4 cm/s, y no se alcanza un nivel superior para evitar un flujo no laminar de 14 cm/s.

10 Se debería observar que siguiendo la ecuación de Stokes ya se forma un lecho arrastrado contra la red superior a una velocidad de flujo v_m de 0,4 cm/s (ya se establece un lecho fluido a un flujo incluso inferior de, por ejemplo, 0,2 cm/s, que sin embargo no es suficiente para arrastrar completamente todas las partículas contra la red superior), aunque sin embargo con este flujo la conductividad, la estabilidad y la eficacia de reacción del lecho son demasiado bajas para la operación de acuerdo con la invención.

15 Para la generación real del lecho arrastrado de acuerdo con la presente invención se puede seguir el siguiente procedimiento:

20 en primer lugar se establece una velocidad de flujo del electrolito entre 0,4 y 1 cm/s, preferentemente entre 0,4 y 0,6 cm/s. Esto conduce al establecimiento de un lecho que no es compacto pero que se arrastra contra la red. De hecho, cuando se comienza así el lecho se transporta inmediatamente hacia arriba contra la red por el líquido electrolito y esto incluso antes se hace fluir completamente el líquido a través del lecho. A continuación el lecho queda retenido por la red he inmovilizado. A continuación el líquido fluirá completamente a través del lecho.

Posteriormente, la velocidad de flujo se aumenta lentamente a los valores de acuerdo con la presente invención. Lentamente significa que por lo general el flujo se aumenta en 0,001 - 0,05 cm/s por segundo, preferentemente 0,005-0,02 cm/s por segundo. Esto hasta que se alcance un valor v_{mc} en el intervalo anterior, es decir de al menos 4 cm/s y por debajo de 14 cm/s, preferentemente entre 4 cm/s y 8 cm/s.

25 Posteriormente, se inicia el procedimiento electrolítico real, y se ha de tener cuidado de que la variación en la velocidad del flujo se mantenga baja, de un modo tal que se evite una reorganización del lecho arrastrado que conduzca a una compactación indeseada del lecho arrastrado.

30 En lo que se refiere a las partículas, estas deberían tener tamaños en el intervalo de 1-1000 micrómetros, preferentemente entre 50-500 micrómetros. Además, con el fin de tener un lecho arrastrado de alta porosidad, es ventajoso que las partículas no sean completamente esféricas. Por lo general, la esfericidad de las partículas debería estar en el intervalo de 0,6-0,8. De hecho, si las partículas son casi esféricas en ocasiones pueden reordenarse "automáticamente" hasta un empaquetado denso que conduce a una baja porosidad por lo general en el intervalo de 0,36-0,42. Usando partículas de la esfericidad anterior se puede alcanzar una porosidad de hasta e incluso por encima de 0,6 (lo que significa que un 60 % del volumen está ocupado por el líquido y un 40 % del volumen por las partículas dentro del lecho arrastrado). Por lo tanto, las partículas con una superficie irregular y de una forma general bastante no esférica son preferentes debido a que conducen a un lecho arrastrado con mayor porosidad en las condiciones anteriores. Este tipo de partículas promueve la formación de cavidades, en ocasiones de tamaño bastante grande, que se deben a una disposición relativa estable y colectiva de las partículas en las que puede estar implicada la disposición de varias docenas de partículas. Tales disposiciones no se crean tan fácilmente si hay partículas esféricas.

Ejemplos

El ejemplo 1 describe la construcción de un reactor electroquímico, así como la reducción de índigo en este reactor.

35 El reactor (Electro MP-cell, Electrocell AB, Suecia) consiste en una combinación de espaciadores y juntas comprimidas entre dos placas extremas. Se usa como electrodo de trabajo una placa plana de níquel (10 x 10 cm) y un lecho arrastrado de granulos de grafito (50 g). El tamaño de partícula de las partículas de grafito está entre 0,7 y 0,05 mm, preferentemente entre 0,5 y 0,2 mm. El ánodo es una placa de níquel (10 x 10 cm). Se usa una membrana de Nafión disponible en el mercado (Nafión 324, DuPont) para separar los dos compartimentos.

40 En un tanque de 3 litros, se dispersan 20 g de índigo en 2 litros de agua, que también contienen 80 g de granulos de sosa cáustica de un 100 % de pureza. Esta solución de catolito se mantiene en una atmósfera de nitrógeno y se bombea a través del compartimento del cátodo. En otro tanque de 3 litros se colocan 2 litros de agua que contienen 80 g de sosa cáustica. Esta solución de anolito se bombea a través del compartimento del ánodo. Las soluciones de catolito y anolito fluyen a través del compartimento del cátodo y el ánodo, verticalmente desde el fondo a la parte

superior, con una velocidad de flujo de 1 l/min.

La suspensión de colorante se reduce por aplicación de un potencial de cátodo de -1000 mV frente a Ag/AgCl en una solución 3 M de KCl. Las soluciones de catolito y anolito se mantienen a 50 °C. Estas condiciones de reducción se aplican durante 7 h y el índigo se reduce completamente al colorante leuco con una eficacia de corriente de aproximadamente un 95 %.

El ejemplo 2 describe una producción electroquímica de colorante leuco a escala industrial y la construcción de reactor usada.

El reactor consiste en 12 celdas de reacción conectadas conjuntamente en forma de prensa de filtro (Electro Prod-Cell, Electro-cell AB, Suecia). Cada celda de reacción es como en el ejemplo 1 una combinación de espaciadores y juntas. Los cátodos consisten en una placa de níquel (con una superficie de 3600 cm² y un lecho arrastrado de granúlos de grafito (4000 g). El ánodo es una placa de níquel (60 x 60 cm). Se usa una membrana de Nafión disponible en el mercado (Nafión 324, DuPont) para separar los dos componentes.

En un tanque de 200 litros, se dispersan 20 kg de colorante de tina o colorante de azufre en 160 litros de agua, que también contienen 80 kg de microgranúlos de sosa cáustica de un 100 % de pureza, y en otro tanque de 60 litros hay 50 litros de agua que contienen 2 kg de sosa cáustica. Esta solución de anolito se mantiene a pH 14 por adición de sosa cáustica. Las soluciones de catolito y anolito fluyen a través de los compartimentos del cátodo y el ánodo, verticalmente desde el fondo a la parte superior, con una velocidad de flujo de 150 l/min.

La suspensión de colorante se reduce por aplicación de un potencial de cátodo de -1000 mV frente a Ag/AgCl en una solución 3 M de KCl. Las soluciones de catolito y anolito se mantienen a 50 °C. Estas condiciones de reducción se mantienen hasta la reducción completa del colorante en el colorante leuco.

El colorante leuco se puede introducir en recipientes especiales en una atmósfera de nitrógeno y enviarse a alojamientos de colorante. A continuación el licor concentrado se puede introducir con una bomba de dosificación en el baño de colorante. El sistema sería adecuado para un aparato de tinción discontinuo o continuo.

El ejemplo 3 describe una producción continua de índigo leuco para una máquina de tinción industrial de cuerda.

El reactor electroquímico es análogo al reactor del ejemplo 2. La primera etapa es una reducción discontinua de índigo de forma análoga al ejemplo 3. A continuación, cuando se obtiene una solución de índigo leuco de 100 g/l en el tanque de catolito, se introduce una suspensión de índigo de 100 g/l en este tanque por medio de una bomba de dosificación con un volumen de flujo de 2 l/min. La suspensión de índigo introducida contiene 40 g/l de sosa cáustica y tiene entonces la misma composición que en la etapa discontinua de la reducción. De forma paralela, se dosifica con una velocidad de flujo de 2 l/min la solución de índigo leuco de 100 g/l desde el tanque de catolito en un tanque de almacenamiento. El tanque de almacenamiento se usa para suministrar a una máquina de tinción de cuerda continua.

El ejemplo 4 describe el uso del reactor electroquímico para la electrólisis indirecta de colorantes de azufre y la estabilización del baño de colorante frente a la reoxidación.

El reactor electroquímico descrito en el ejemplo 1 se acopla a un baño de colorante de laboratorio.

La composición del baño de colorante para la reducción es 4 g/l de NaOH, 0,5 g/l de sal sódica del ácido 9,10-antraquinona-2-sulfónico y 1 g/l de C.I. negro de azufre 1. Al principio el baño de colorante se reduce por aplicación de un potencial del cátodo de -1000 mV frente a Ag/AgCl en una solución 3 M de KCl y a una temperatura de 50 °C. El potencial redox del baño se aumenta a -500 mV y el colorante se reduce completamente. Durante el agotamiento del colorante reducido, el potencial del baño de colorante se mantiene en un valor fijo mediante el control de la corriente de celda.

El ejemplo 5 describe la producción de peróxido de hidrógeno mediante electrorreducción de oxígeno en un electrolito alcalino.

El reactor electroquímico es análogo al reactor del ejemplo 1. Se usan como catolito 2 litros de NaOH 1 M con rociado continuo de O₂ a presión atmosférica. Se colocan en el tanque de anolito 2 litros de NaOH 1 M. El catolito y el anolito fluyen a través del compartimento del cátodo y el ánodo, verticalmente desde el fondo a la parte superior, con una velocidad de flujo de 1 l/min.

Se aplica una corriente de trabajo de 5 A y después de 12 h se obtiene una solución al 2 % de H₂O₂. Esta solución se puede usar para blanquear el papel en una industria de pulpa. Por lo tanto, en la industria textil las soluciones de peróxido fabricadas con el reactor presentado en el ejemplo 1 o 2 se pueden usar para blanquear las fibras celulósicas o para la reoxidación de colorantes leuco.

El ejemplo 6 describe una aplicación de la invención para la industria biotecnológica: la regeneración del cofactor de enzima NADH mediante la reducción electroquímica del NAD⁺. El objetivo es producir enzimáticamente D-manitol a partir de D-fructosa. La manitol deshidrogenasa, que es la enzima usada para la producción de D-manitol, es

dependiente de NADH.

5 Se usa el mismo reactor que en 1. Se colocan en el tanque de catolito NAD⁺ 0,5 mM, D-fructosa 100 mM, 1000 U/l de manitol deshidrogenasa y formiato sódico 100 mM en tampón fosfato (pH 7,0). Se coloca en el tanque del ánodo tampón fosfato 0,5 M (pH 7,0). La reducción electroquímica de la suspensión de colorante se obtiene a 25 °C por aplicación de un potencial de cátodo de -1200 mV frente a Ag/AgCl en una solución 3 M de KCl. Estas condiciones se mantienen durante 50 h, con el fin de convertir completamente la D-fructosa en el D-manitol.

COMPARACIÓN CUANTITATIVA Y CUALITATIVA CON PROCEDIMIENTOS DE ACUERDO CON EL ESTADO DE LA TÉCNICA:

10 A continuación se demostrará que el reactor/procedimiento de acuerdo con la presente invención es básicamente diferente de los dos procedimientos que se desvelan en el documento GB 123983 (en lo sucesivo denominado D1) así como el documento US 3966571 (en lo sucesivo denominado D2).

Para este fin se comparan las condiciones de acuerdo con D1 y con D2 con las condiciones de acuerdo con la presente invención.

15 La figura 6 muestra en una vista comparativa la pérdida de presión en mbar/cm (eje y) en función del flujo de fluido en cm/s (eje x, u_{mc}). Las condiciones se dan para partículas con un tamaño medio de 0,4-0,5 mm (también en la Figura 7). Como se puede observar, en el caso del lecho fluido de acuerdo con D1 el flujo no se puede aumentar por encima de un valor de aproximadamente 0,7 cm/s, porque por encima de eso el reactor ya no estaría entonces de acuerdo con D1, las partículas entonces no se moverían más. Como se puede observar además, en el caso del lecho fijo de acuerdo con D2, debido a la estructura compacta de las partículas en este lecho la pérdida de presión
20 aumenta muy rápido hasta valores de 350 mbar/cm ya con un flujo tan bajo como 1 cm/s.

Esto indica que para los flujos altos necesarios para una reacción electroquímica eficaz, ninguna de estas dos divulgaciones es adecuada.

25 Además, como se puede observar el lecho arrastrado de acuerdo con la presente invención debido a la alta porosidad permite aumentar el flujo a valores de hasta 6 cm/s mientras que todavía tiene una baja pérdida de presión a través del lecho arrastrado (siempre por debajo de 100 mbar/cm). Este alto flujo de fluido de electrolito que fluye a través del lecho permite las velocidades de reacción inesperadamente altas de acuerdo con la presente invención.

30 En un ensayo adicional se comparan las conductividades de los diferentes lechos en la figura 7. En este caso se da la conductividad en 1/(ohm.cm) (eje y) en función del flujo en cm/s (eje x). Como se puede observar, el lecho fluido de acuerdo con D1 tiene inherentemente una conductividad extremadamente baja por debajo de 25. En principio el lecho fijo de acuerdo con D2 tendría una alta conductividad, por ejemplo, para velocidades de flujo en el intervalo de 0,8-1,2 cm/s. Sin embargo, para estas velocidades de flujo bajas las velocidades de reacción son simplemente demasiado bajas para la mayoría de las aplicaciones.

35 A diferencia de lo que se puede observar en la figura 7 el lecho arrastrado de acuerdo con la presente invención permite tener una alta conductividad por encima de 200 para el intervalo completo de velocidades de flujo de hasta 6 cm/s.

Lista de números de referencia

1	celda electroquímica, reactor electroquímico
2	compartimento anódico
40 3	compartimento catódico
4	placa del ánodo
5	placa de cátodo
6	membrana
7	puerto de entrada de anolito
45 8	puerto de salida de anolito
9	puerto de entrada de catolito
10	puerto de salida de catolito
11	red
12	dirección de corriente
50 13	pila de reactores con los electrodos apilados juntos
14	granulado
15	lecho fluido, 0,32-0,16 mm
16	lecho fijo, 1,41-1,00 mm
17	lecho arrastrado, 0,32-0,16 mm
55 18	lecho arrastrado, 0,50-0,40 mm
19	lecho fijo, 4,00-2,00 mm
20	tanque de tinción

	21	recipiente para la atmósfera protectora
	22	tanque para aditivos
	23	tanque para solución de álcali/mediador
	24	recipiente para oxígeno
5	25	primer reactor electroquímico
	26	segundo reactor electroquímico
	27	tanque para anolito del primer reactor
	28	tanque para catolito del segundo reactor, suspensión de colorante
	29	tanque para anolito del segundo reactor
10	P	válvula

REIVINDICACIONES

1. Reactor electroquímico (1, 13) que comprende al menos un compartimento (3) de líquido en el que se encierra una multitud de gránulos conductores suspendidos libremente (14), en el que al menos una de las paredes laterales (5) del compartimento es un electrodo y una pared lateral opuesta está formada por un elemento separador (6), en el que se proporciona un puerto de entrada (7, 9) en el fondo y un puerto de salida (8, 10) en la parte superior del compartimento para un catolito líquido (9) o un anolito líquido (7), en el que la región del puerto de entrada así como la región del puerto de salida del compartimento (3) se proporcionan con una rejilla superior (11') y una rejilla inferior (11''), cuyos ancho de malla de la rejilla y ubicación se seleccionan de un modo tal que permitan que el catolito líquido (9) o el anolito líquido (7) pasen a través desde el fondo del compartimento a la parte superior del compartimento pero eviten que los gránulos (14) pasen a través de las rejillas (11', 11'') para abandonar el compartimento (3), y en el que el flujo de corriente hacia arriba del catolito líquido (9) o del anolito líquido (7) se puede ajustar de modo que en operación la multitud de gránulos (14) sean arrastrados contra la rejilla superior (11') mientras que la rejilla inferior (11'') no esté sustancialmente en contacto con los gránulos (14), en el que los gránulos (14) tienen una esfericidad en el intervalo de 0,6-0,8.
2. Reactor (1, 13) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los gránulos (14) tienen un diámetro de tamaño medio de partícula en el intervalo de 1 - 1000 micrómetros, preferentemente de más de 50 micrómetros y menor o igual de 0,5 mm, más preferentemente entre 0,2-0,5 mm, incluso más preferentemente los diámetros de tamaño de partícula, no en promedio sino en general, están en el intervalo de 200-500 micrómetros.
3. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los gránulos (14) tienen una anchura total de distribución de tamaño a media altura que está en el intervalo de 50-100 micrómetros, en el que preferentemente no existe ningún gránulo (14) menor o igual de 5 o 50 micrómetros.
4. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una, preferentemente las dos rejillas (11', 11'') tienen un ancho de malla menor o igual de 200 micrómetros, preferentemente un ancho de malla en el intervalo de 50 - 150 micrómetros.
5. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los gránulos (14) son carbón activado, coque, partículas de metal, partículas de un polímero conductor y/o gránulos de grafito, que se proporcionan opcionalmente con un tratamiento superficial.
6. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el volumen entre las dos rejillas (11', 11'') es al menos un 10 % mayor que el volumen del total de la multitud de gránulos (14) encerrada por las dos rejillas (11', 11'') en empaquetamiento denso, preferentemente al menos un 25 % mayor, incluso más preferentemente al menos un 40 % mayor.
7. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el elemento separador (6) es membrana (6) o una rejilla, y en el que la distancia entre la pared (5) del electrodo y la pared (6) de la membrana del compartimento (3) está en el intervalo de 0,5-5 centímetros, preferentemente en el intervalo de 0,5 - 1,5 centímetros.
8. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compartimento tiene una altura en el intervalo de 10-100 cm.
9. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las dos rejillas (11', 11'') son eléctricamente neutras.
10. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compartimento (3) es un compartimento catódico, y en el que una de las paredes laterales es una placa (5) de cátodo y la pared lateral opuesta es un elemento separador (6), preferentemente una membrana, a un compartimento anódico (2) adyacente.
11. Reactor electroquímico (1, 13) que comprende al menos dos, preferentemente más de dos reactores de acuerdo con la reivindicación 10 que se ubican adyacentes entre sí con polaridad alternante de un modo tal que las paredes laterales adyacentes de las unidades adyacentes que comprenden un compartimento catódico (3) y un compartimento anódico (2) formen placas de electrodo comunes para unidades adyacentes.
12. Reactor (1, 13) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el lecho arrastrado tiene una porosidad en el intervalo de 0,45-0,6, preferentemente de 0,50-0,55.
13. Procedimiento de reducción u oxidación de un componente en un reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en un proceso continuo o casi continuo, en el que la velocidad de corriente hacia arriba del catolito líquido (9) o del anolito líquido (7) que porta el componente se elige para que sea mayor que una velocidad de fluido mínima (u_m) determinada por la siguiente ecuación:

$$u_m = [(\rho_s - \rho_f)gd_p^2]/\mu,$$

en la que v_m = velocidad de flujo mínima, ρ_s = densidad del granulado, ρ_f = densidad del fluido, g = aceleración debida a la gravedad, d_p = diámetro medio de partícula, μ = viscosidad del fluido.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 en el que el componente es un colorante de tina y/o un colorante de azufre en solución acuosa, un componente de blanqueado o un mediador para oxidación.

- 5 15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14 en el que la velocidad del fluido (v_m) se ajusta de un modo tal que tiene flujo laminar al menos en la región del lecho arrastrado, en el que preferentemente esto se consigue seleccionando la velocidad del fluido para que sea

$$v_m < 500\mu P/S*(\rho_f) [10(1-\epsilon)/\epsilon^3].$$

- 10 16. Procedimiento de producción de un lecho arrastrado en un reactor electroquímico (1, 13) que comprende al menos un compartimento (3) de líquido en el que se encierra una multitud de gránulos conductores suspendidos libremente (14), en el que al menos una de las paredes laterales (5) del compartimento es un electrodo y una pared lateral opuesta se forma mediante un elemento separador (6), en el que se proporciona un puerto de entrada (7, 9) en el fondo y un puerto de salida (8, 10) en la parte superior del compartimento para un catolito líquido (9) o un anolito líquido (7), en el que la región del puerto de entrada así como la región del puerto de salida del
15 compartimento (3) se proporcionan con una rejilla superior (11') y una rejilla inferior (11''), cuyos ancho de malla y ubicación se seleccionan de un modo tal que permitan que el catolito líquido (9) o el anolito líquido (7) pasen a través desde el fondo a la parte superior pero eviten que los gránulos (14) pasen a través de las rejillas (11', 11'') para abandonar el compartimento (3), y en el que el flujo de corriente hacia arriba del catolito líquido (9) o del anolito líquido (7) se pueden ajustar de un modo tal que en operación la multitud de gránulos (14) sea arrastrada contra la
20 rejilla superior (11') mientras que la rejilla inferior (11'') no esté sustancialmente en contacto con los gránulos (14) para que sean operados posteriormente de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13-15 en el que en una primera etapa la velocidad de fluido del electrolito (es decir catolito o anolito) se aumenta hasta por encima del flujo mínimo de acuerdo con la ecuación de Stokes pero no más de dos veces el mínimo de la ecuación de Stokes al menos hasta que los gránulos conductores suspendidos libremente (14) sean
25 arrastrados contra la rejilla superior (11'); en una segunda etapa la velocidad de flujo se aumenta hasta un valor mínimo en el intervalo de

$$v_m = [(\rho_s - \rho_f)gd_p^2]/\mu,$$

preferentemente no hasta un valor de

$$v_m < 500\mu P/S*(\rho_f) [10(1-\epsilon)/\epsilon^3]$$

- 30 en el que, para este propósito, la v_{mc} del flujo, dada como

$$v_{mc} = [\epsilon^3 / \{10(1-\epsilon)\}] * v_m$$

se aumenta en 0,001 - 0,05 cm/s por segundo, preferentemente 0,005-0,02 cm/s por segundo; en una tercera etapa se inicia un proceso electrolítico, en el que la variación en la velocidad de flujo se mantiene baja, de un modo tal que evite una reorganización del lecho arrastrado que conduzca a una compactación del lecho arrastrado.

- 35 17. Uso de un reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, de colorante de tina y/o azufre, para la tinción de fibras, hilos y/o materiales textiles en el que el reactor se usa para la reducción de colorante y/o para la preparación de un agente de blanqueado y/o para la oxidación del colorante después de su aplicación a las fibras, hilos y/o materiales textiles, en el que se usan preferentemente dos reactores distintos (25, 26), uno (25) para la preparación de un agente de blanqueado y para la oxidación del colorante después de su aplicación a las fibras, y un
40 segundo (26) para la reducción del colorante.

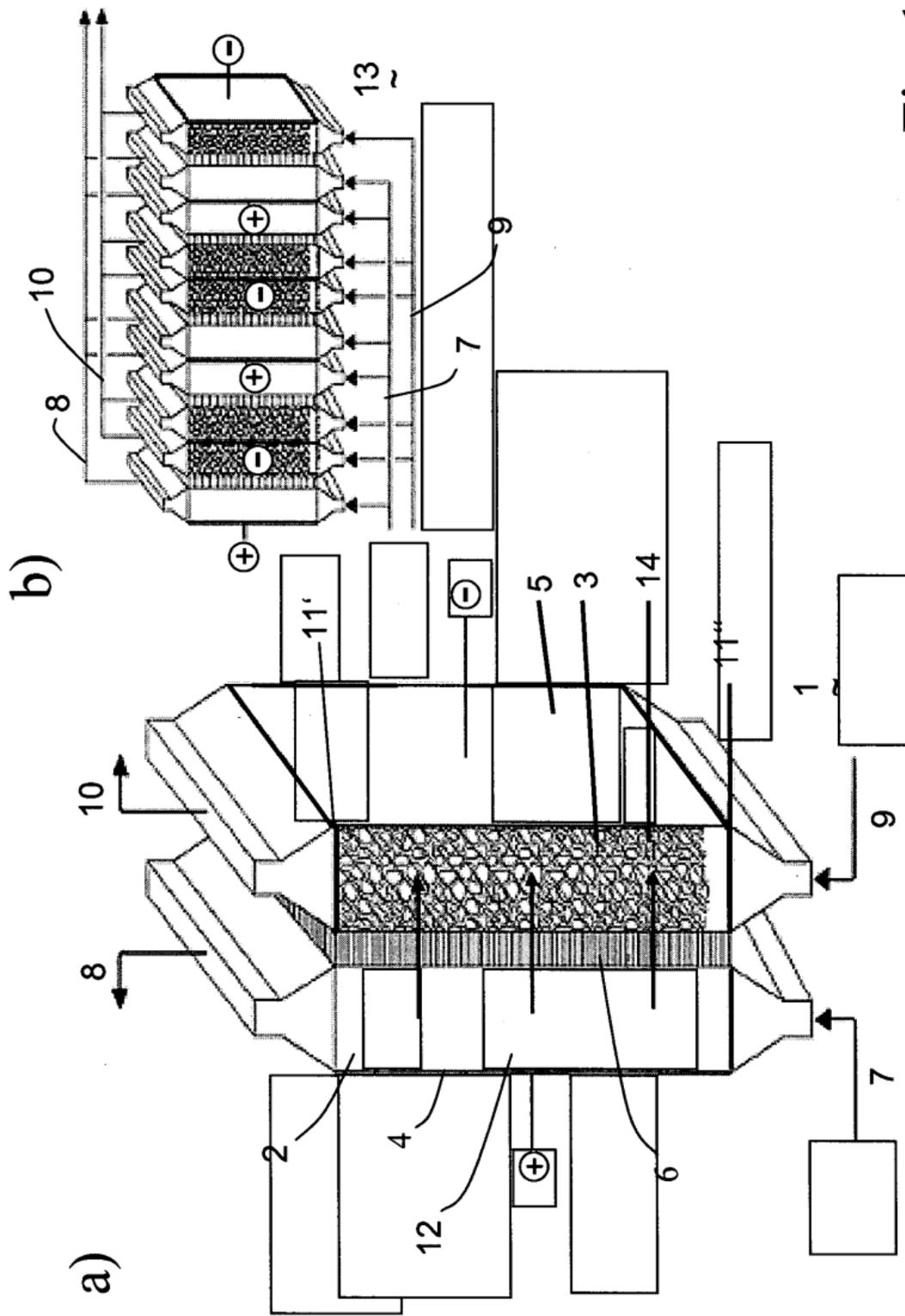


Fig. 1

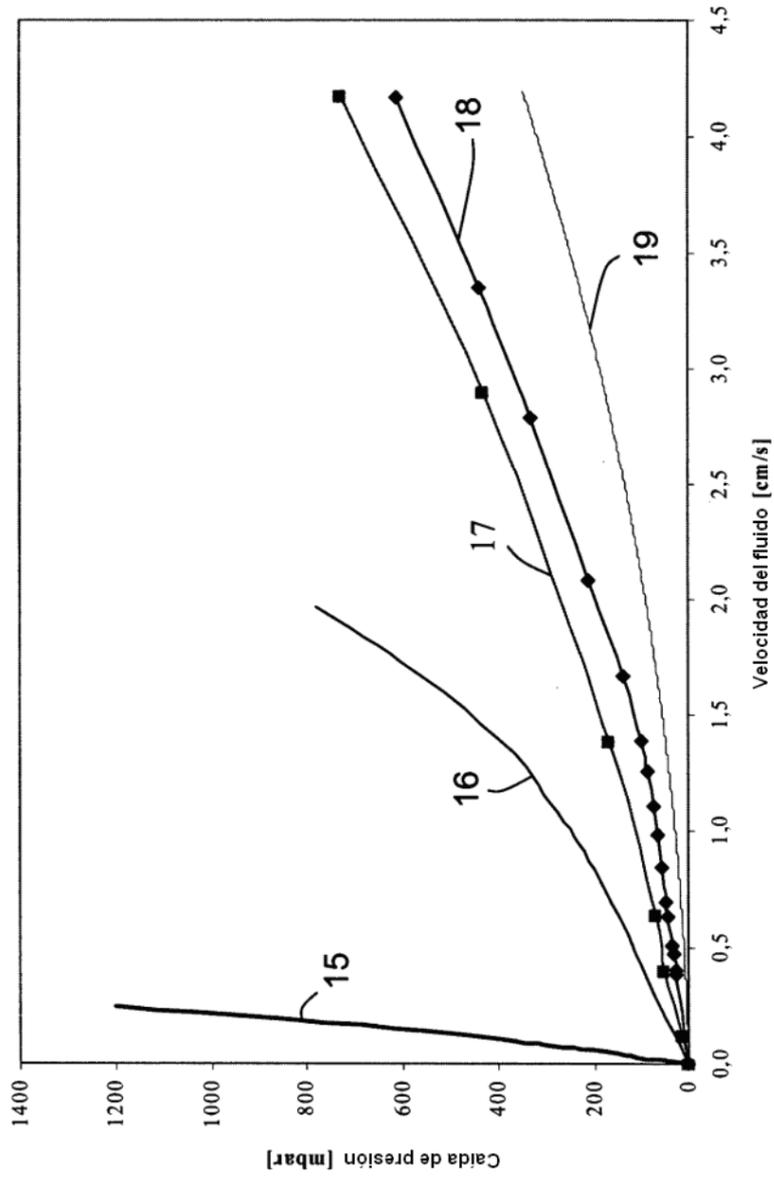


Fig. 2

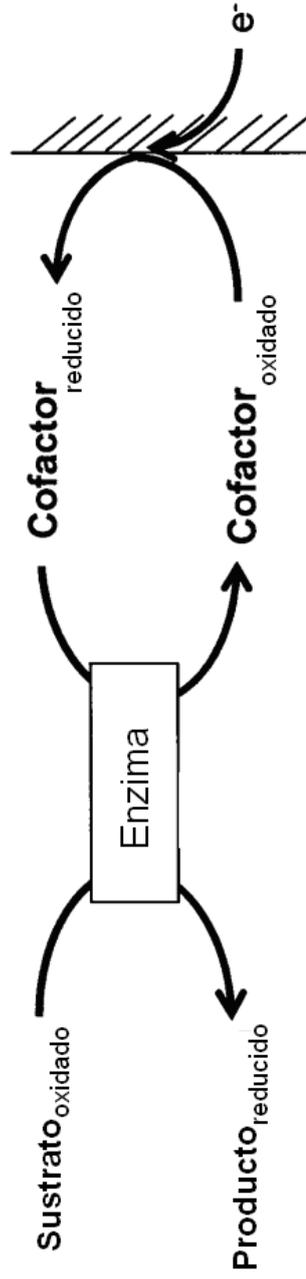


Fig. 3

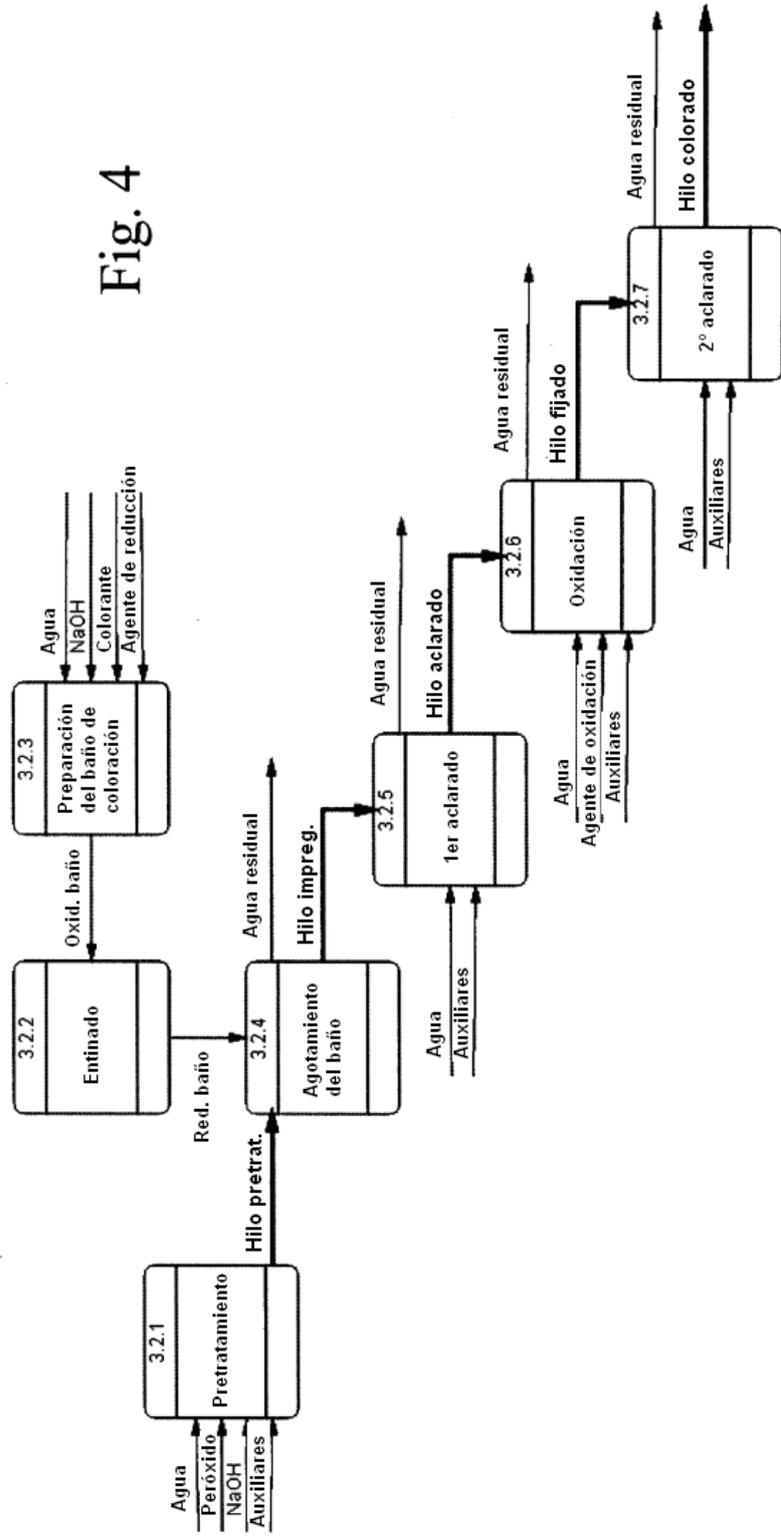


Fig. 4

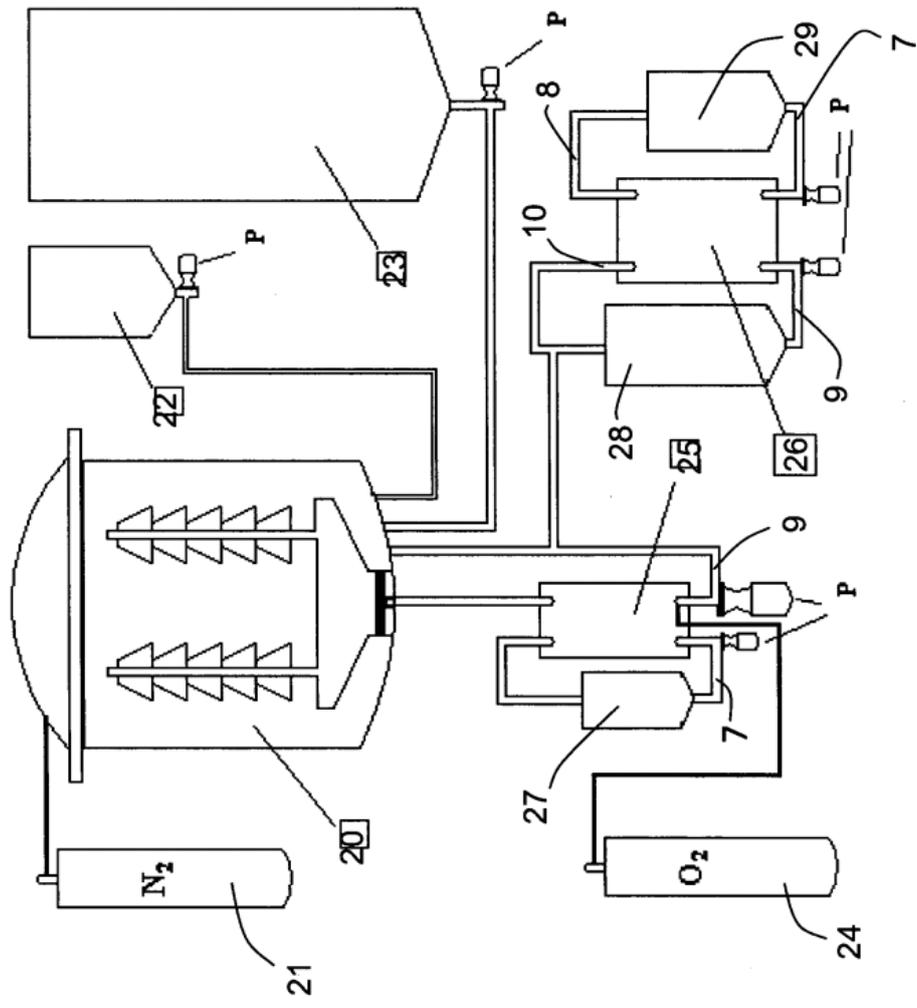


Fig. 5

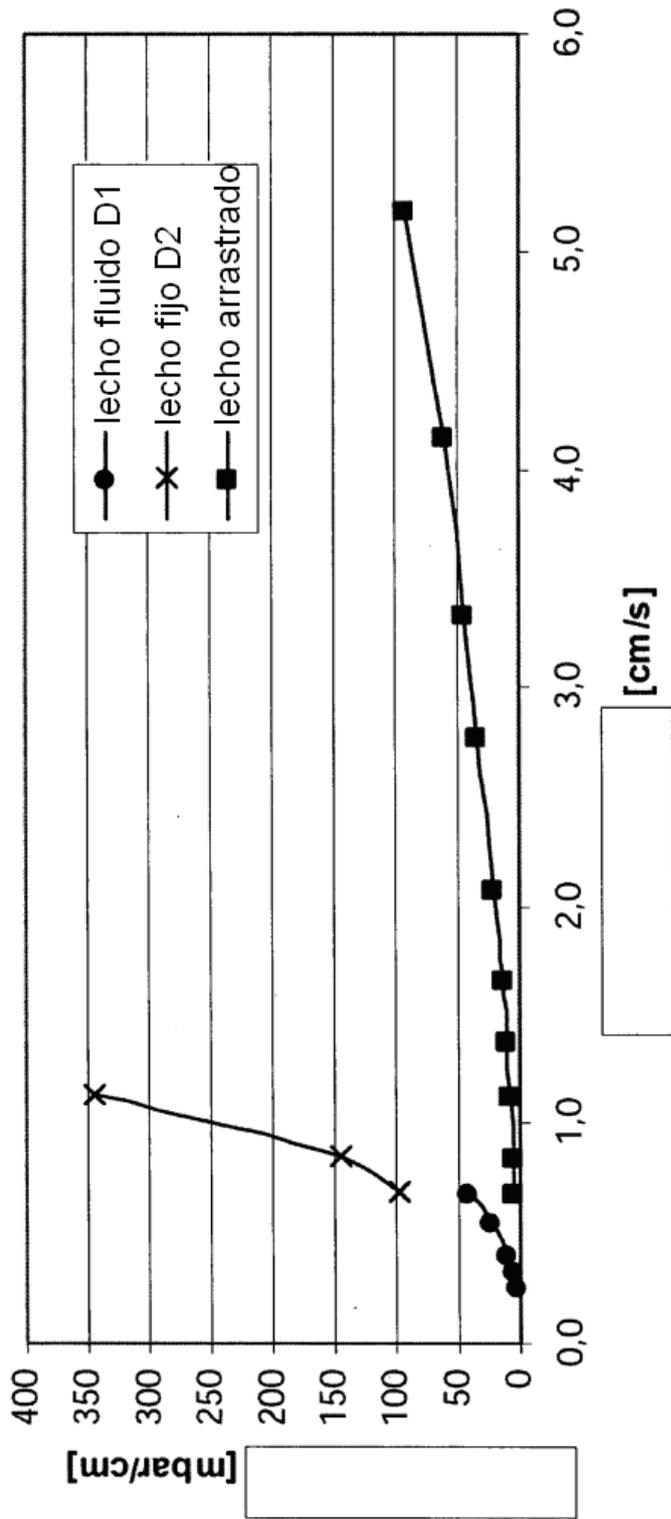


Fig. 6

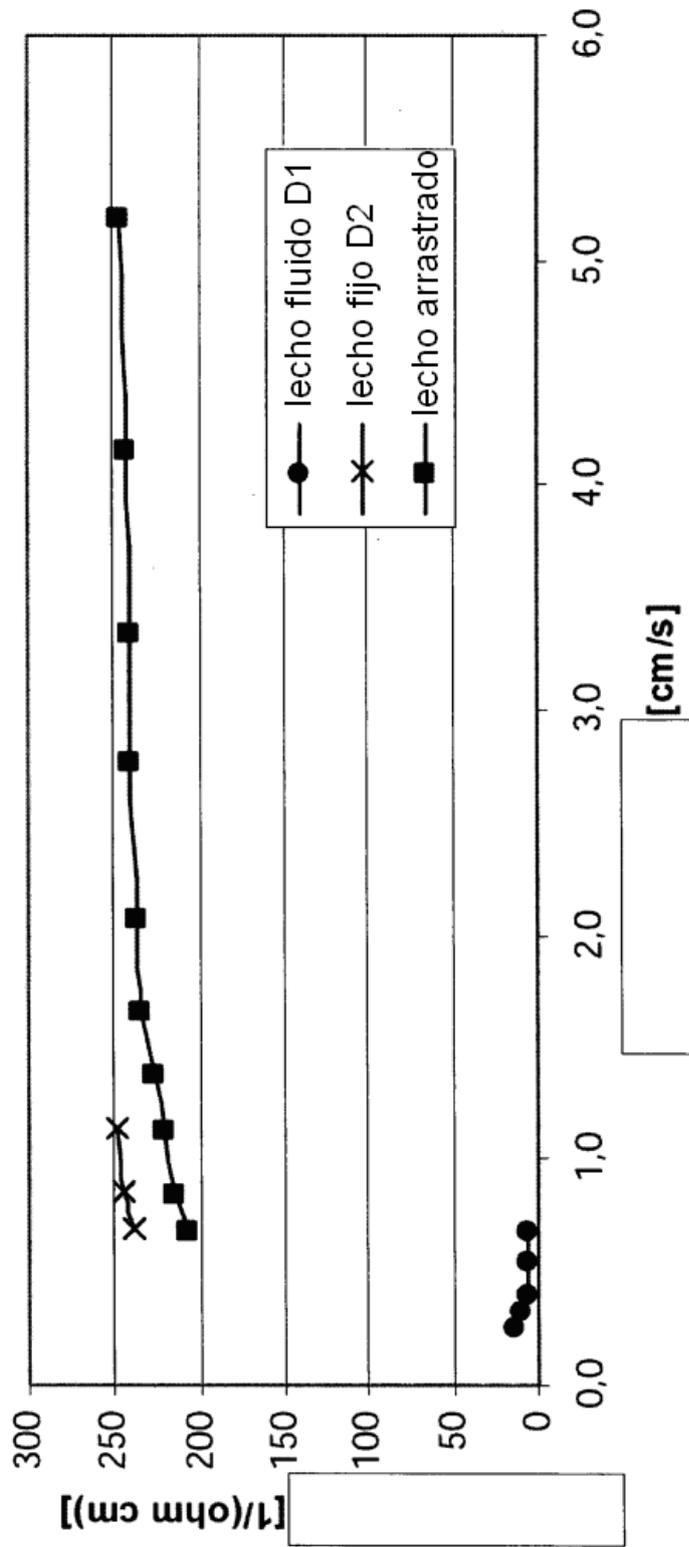


Fig. 7