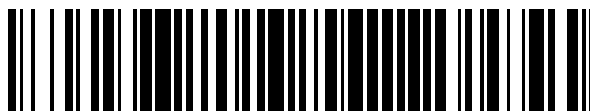


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 207**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/26** (2006.01)

**C25B 9/06** (2006.01)

**C02F 1/467** (2006.01)

**C02F 1/461** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2013 PCT/EP2013/060179**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13189670**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2013 E 13723769 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2861784**

54 Título: **Célula electrolítica equipada con pares de electrodos concéntricos**

30 Prioridad:

**18.06.2012 IT MI20121048**

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

**18.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BENEDETTO, MARIACHIARA**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 590 207 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

Célula electrolítica equipada con pares de electrodos concéntricos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una célula electroquímica de tipo monopolar y a un método para llevar a cabo los procesos electrolíticos en la misma.

10 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a una célula electrolítica monopolar apropiada para los procesos electroquímicos llevados a cabo con una inversión periódica de la polaridad. La inversión periódica de la polaridad de las células electroquímicas, por medio de la cual cada uno de los electrodos funciona alternativamente como ánodo y como cátodo durante intervalos de tiempo preestablecidos, es una medida conocida en la técnica especialmente para evitar la formación de incrustaciones de diverso tipo sobre la superficie de uno de los electrodos, normalmente el cátodo. Por ejemplo, lo anterior es el caso típico de células usadas para la electrolisis de salmuera alcalina diluida para producir cloro activo (es decir, una mezcla de hipoclorito y ácido hipocloroso con posibles trazas de cloro libre disuelto y otras especies en equilibrio) en el ánodo; especialmente en el caso de salmuera se obtiene a partir de agua corriente, que contiene carbonatos y otros aniones de comportamiento similar, el cátodo se vuelve un sitio de deposición preferente de carbonatos y otras sales insolubles, lo cual se ve favorecido por una alcalinización inducida por el proceso. Dichos depósitos afectan negativamente a la transmisión real por el electrodo, cuya eficiencia eléctrica se puede degradar de forma irreversible en el tiempo. La inversión periódica de la dirección de la corriente y de este modo la polaridad del electrodo hace que la superficie que funciona como cátodo para un medio ciclo comience a funcionar como ánodo tras la inversión, estando sometida a una acidificación local que favorece la disolución del precipitado que se ha formado con carácter previo. Otros procesos electrolíticos, en ocasiones, objeto de inversión de corriente periódica son, por ejemplo, el tratamiento de aguas residuales que contienen sustancias orgánicas, que se degradan en el ánodo al tiempo que tienden a formarse diversos tipos de depósito en el cátodo, o la deposición catódica de metales a partir de baños electrolíticos con degradación anódica simultánea de las sustancias orgánicas, usada para el tratamiento de aguas en el que diversos tipos de especies están presentes como impurezas. En tales casos, también el ánodo con frecuencia está sometido a deposición de película contaminante, consistiendo en este caso en residuos orgánicos que tienden a oligomerizar sobre la superficie del electrodo, y que, en ocasiones, se pueden retirar por medio de la acción mecánica y química del hidrógeno nativo en el posterior ciclo catódico. Con idea de conservar la regularidad de operación y mantener los parámetros operativos de la constante de proceso deseada, los electrodos instalados en las células, destinados a funcionar alternativamente como ánodo y cátodo, además de estar separados a una distancia constante deben preferentemente ser del mismo tamaño, de manera que sea posible mantener ambos con una corriente suministrada y con una tensión de operación constantes (excepto para el cambio de signo). Esto implica que el diseño de la célula para este tipo de procesos se limite principalmente a geometrías de tipo plano, en otras palabras contemplando el uso de pares de electrodos con caras planas. No obstante, en muchos casos esto puede constituir una limitación no deseada, que implica ciertas consecuencias negativas. En muchos casos, de hecho, este tipo de procesos se lleva a cabo en unidades de tamaño pequeñas, tales como el caso de la producción de cloro activo para desinfección de aguas para usar en el campo hospitalario, hotelero o doméstico, o en la recuperación de metales preciosos en residuos de joyería. Para dicho tipo de aplicaciones puede resultar importante limitar los volúmenes tanto como resulte posible, seleccionando diseños de células de tipo concéntrico coaxial, por ejemplo células cilíndricas con una pared de cátodo externa y un ánodo central. Esto puede tener la ventaja, además de un mejor aprovechamiento del volumen disponible, de mejorar la transmisión de corriente minimizando los efectos secundarios, que se sabe que son más marcados en geometrías planas y muy relevantes en el caso de áreas totales de electrodo de pequeño tamaño. Las células de tipo concéntrico coaxial, tanto cilíndricas como prismáticas, se caracterizan, no obstante, por tener un electrodo externo de tamaño más grande que el interno, haciendo que la operación con corriente inversa periódica resulte más difícil. De hecho, manteniendo constante la intensidad de corriente entre un ciclo y el siguiente y, de este modo, la producción de especies deseadas, la variación del área de electrodo correspondiente englobaría una variación correspondiente de densidad de corriente y además de tensión de proceso; por otra parte, se debería decidir operar a tensión constante, intensidad de corriente y además la tasa de producción oscilaría entre dos valores correspondientes a las dos áreas diferentes de electrodo, apenas de acuerdo con los requisitos normales de un proceso industrial.

El documento US 2009/205971 A1 describe un método y una célula electrolítica para producir hidrógeno y oxígeno por medio de electrolisis de una solución acuosa en el que la célula electrolítica incluye un electrodo externo y un electrodo interno separado por medio de una pluralidad de electrodos intermedios.

Por tanto, se identifica la necesidad de proporcionar células electrolíticas de geometría de electrodo concéntrica, con una separación entre electrodos constante y con un área de cátodo idéntica al área de ánodo.

65

**Sumario de la invención**

Se establecen diversos aspectos de la invención en las reivindicaciones adjuntas.

- 5 En un aspecto, la invención se refiere a una célula electrolítica monopolar delimitada por un alojamiento de cuerpo externo en su interior:
- un par de electrodos externos subdividido en dos electrodos, separados en los bordes por medio de elementos aislantes, destinado a operar de manera alternativa uno como cátodo y el otro como ánodo, y vice versa;
  - 10 - un par de electrodos internos concéntricos con el mismo, para delimitar el espacio entre los mismos, generalmente de anchura constante, también subdividido en dos electrodos, separados en los bordes por medio de elementos aislantes, destinados a operar alternativamente uno como cátodo y el otro como ánodo, y vice versa, estando dirigidos cada uno de los dos electrodos del par a uno de los dos electrodos del par externo;
  - 15 - medio de conexión eléctrica de los electrodos del par externo y el correspondiente electrodo no orientado del par interno con uno de los polos de la célula;
  - medio de conexión eléctrica de los electrodos restantes de los dos pares con el otro polo de la célula.

En una realización, el cuerpo celular externo tiene una forma alargada y el par de electrodos tiene forma prismática o cilíndrica.

En otra realización, el cuerpo celular externo y los pares de electrodos tienen forma esferoidal.

En una célula construida de dicha manera, tanto el área anódica como el área catódica corresponden a la suma de las áreas de la mitad del par de electrodos externo y la mitad del par de electrodos interno; invirtiendo la polaridad de los electrodos, los valores del área catódica y anódica permanecen sin modificación alguna.

En una realización, tanto el cuerpo celular como los pares de electrodos tienen una forma cilíndrica o prismática. Puede resultar ventajoso por ejemplo acoplar un cuerpo celular cilíndrico con los pares de electrodos también cilíndricos, con el fin de minimizar el volumen celular no implicado en la reacción de electrolisis. En una realización, los pares de electrodos concéntricos son coaxiales con respecto al cuerpo celular. Esto también puede tener la ventaja de minimizar la tensión de célula no implicada en la reacción de hidrólisis. En una realización, todos los electrodos de la célula están formados por titanio u otro metal de válvula revestido con una composición electrolítica que contiene uno o más componentes seleccionados entre el grupo de platino tal como metal de platino u óxidos de platino, rutenio e iridio. En una realización, la composición catalítica anterior, también contiene óxidos capaces de favorecer el desarrollo de películas compactas y protectoras, por ejemplo óxidos de titanio, tántalo, niobio o estaño. En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término electrodo formado por titanio u otros metales de válvula se usa para designar un electrodo que se obtiene partiendo de un sustrato de titanio u otro metal de válvula (tal como por ejemplo niobio, tántalo o circonio) ya sea en forma pura o en diferentes aleaciones.

En una realización alternativa, todos los electrodos de la célula están formados por diamante conductor, por ejemplo diamante impurificado con boro, ya sea en forma masiva o sobre un soporte de sustrato conductor apropiado, por ejemplo de niobio u otro metal de válvula.

Los materiales especificados tienen la ventaja de funcionar de manera óptima para la gran mayoría de aplicaciones anódicas conocidas, implicando el desprendimiento de productos anódicos tales como cloro, oxígeno, ozono o peróxidos, garantizando al mismo tiempo un funcionamiento correcto como cátodos.

En una realización, la separación entre los dos pares de electrodos tiene generalmente una anchura constante que varía entre 1 y 20 mm, dependiendo de las necesidades de cada proceso, como resultará evidente para un experto en la técnica.

Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un método de ejecución de un proceso electrolítico que comprende alimentar un electrolito de proceso en el interior de la separación de una célula electrolítica como se ha descrito anteriormente y proporcionar una corriente eléctrica continua a los polos de la célula, variando la dirección de la corriente aplicada en intervalos de tiempo presentes, por ejemplo, cada 1-120 minutos. En una realización, el proceso electrolítico de acuerdo con la invención consiste en la electrolisis de una solución salina con la producción de cloro activo. En una realización alternativa, el proceso electrolítico de acuerdo con la invención consiste en un tratamiento de aguas residuales con degradación de sustancias orgánicas. En una realización adicional, el proceso electrolítico de acuerdo con la invención consiste en una recuperación de metal por medio de electrodeposición catódica, con degradación simultánea óptima de especies orgánicas.

Algunas implementaciones que ejemplifican la invención se describen ahora con referencia a los dibujos adjuntos, que tienen la única finalidad de ilustrar la configuración recíproca de los diferentes elementos de forma relativa, con respecto a dichas implementaciones particulares de la invención; en particular, los dibujos no necesariamente están a escala.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra una vista desde arriba de una sección de una célula de acuerdo con una realización de la invención que comprende un cuerpo cilíndrico y pares de electrodos con forma de prisma.

La Figura 2 muestra una vista desde arriba de una sección de una célula de acuerdo con una realización de la invención que comprende un cuerpo cilíndrico y pares de electrodos con forma de cilindro.

**Descripción detallada de los dibujos**

La Figura 1 muestra una vista desde arriba de una sección de una realización de la invención que consiste en una célula delimitada por un cuerpo cilíndrico **100** en cuyo interior se alojan dos pares de electrodos con forma de paralelepípedo, concretamente un par interno que consiste en electrodos **301** y **401** separados en los bordes por medio de elementos aislantes **101** y un par externo coaxial con el par interno que consiste en electrodos **302** y **402**, también separados en los bordes por medio de elementos aislantes equivalentes **101**. Los elementos aislantes **101** mantienen a los electrodos en posición fija, evitando su corto-circuito; además llevando a cabo estas funciones, los elementos **101** evitan que la corriente se concentre en los bordes de cara de cada par de electrodos. Por este motivo, los elementos **101** debe dimensionarse de manera apropiada; los inventores han descubierto que para la mayoría de las aplicaciones sometidas a ensayo, puede resultar ventajoso dimensionar los elementos **101** de manera que la distancia entre los bordes de cara de cada par de electrodos sea al menos igual a la anchura de la separación **102**. Los electrodos **301** y **402** miran el uno al otro, tal como los electrodos **302** y **401**, para definir la separación **102**, generalmente de anchura constante excepto para las regiones de esquina. El electrodo del par interno **301** y el electrodo que no mira al mismo del par externo **302** están conectados a un polo **300** de un suministro **200** de corriente continua proporcionado por el medio **201** para invertir la dirección de la corriente en intervalos de tiempo preestablecidos; similarmente, el otro electrodo del par interno **401** y el electrodo que no mira al mismo del par externo **402** están conectados al otro polo **400** de suministro **200** de corriente continua. Las regiones **103** y **104** de la separación **102** exterior del cuerpo celular están rellenas con material aislante, de manera que confinan la separación **102** interior del electrolito del proceso que constituye la zona de reacción. La célula se puede alimentar a partir de una parte terminal del cuerpo cilíndrico **100** con la salida sobre el punto opuesto y se puede operar opcionalmente en modo continuo, con un paso individual de electrolito, o en modo discontinuo.

La Figura 2 muestra una vista desde arriba de una sección de una realización similar de la invención, que difiere de la anterior en la forma cilíndrica de los pares de electrodos. Esto tiene la ventaja de mantener la anchura de la separación **102** en un valor constante, eliminando las regiones de esquina además de maximizar la relación de superficie de electrodo activo con respecto al volumen total de célula.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se ilustran en el siguiente ejemplo, que no se pretende que limite el alcance de la invención.

**Ejemplo**

Se alimentó una salmuera preparada a partir de agua corriente que contenía 9 g/l de NaCl a la separación **102** de una célula que corresponde a la realización de la Figura 1, equipada con un par de electrodos externo de 15 cm<sup>2</sup> y un parte de electrodo interno de 7 cm<sup>2</sup> de superficie total. La altura total de ambos pares de electrodos fue de 5 cm. Los electrodos de los dos pares consistieron en una lámina de titanio activada sobre el lado que orientado hacia la separación con una mezcla de óxidos de rutenio, paladio y titanio como se sabe en la técnica. El volumen total de la reacción, que corresponde al volumen de la separación, fue de 55 ml. Aplicando una corriente total de 2 A, que corresponde a densidades de corriente de 1,5 kA/m<sup>2</sup> sobre el par de electrodos interno y 0,7 kA/m<sup>2</sup> sobre el externo, e invirtiendo la dirección de la corriente cada 180 segundos, fue posible producir 3300 ppm de cloro activo con un rendimiento constante de un 48 % durante el transcurso de una serie de ciclos discontinuos de 15 minutos cada uno, observándose un aumento de pH desde la neutralidad inicial hasta un valor de 11,3.

La descripción anterior no debe pretenderse como limitante de la invención, que se puede usar de acuerdo con las realizaciones diferentes sin apartarse de su alcance, y cuyo alcance únicamente viene definido por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, no se pretende que el término "comprender" y sus variaciones tales como "comprendiendo" y "comprende" excluyan la presencia de otros elementos, componentes o etapas de proceso adicionales.

La discusión de los documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en la presente memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o se representa que parte o la totalidad de estas materias formen parte de la base de la técnica anterior o fueran el conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de la presente solicitud.

**REIVINDICACIONES**

1. Una célula electrolítica monopolar delimitada por un cuerpo externo (100) de forma esferoidal o alargada con un par electrodico externo (302, 402) y un par electrodico interno (301, 401) dispuestos en su interior, estando dicho par electrodico externo subdividido en un primer electrodo externo (302) y un segundo electrodo externo (402) de iguales dimensiones, separados en los bordes por medio de primeros elementos aislantes (101), estando dicho par electrodico interno subdividido en un primer electrodo interno (401) y un segundo electrodo interno (301) de iguales dimensiones, separados en los bordes por medio de segundos elementos aislantes (101), estando dichos pares electrodicos interno y externo dispuestos concéntricamente con las superficies de dicho primer electrodo externo (302) y dicho primer electrodo interno (401) y las superficies de dicho segundo electrodo externo (402) y dicho segundo electrodo interno (301) orientadas una hacia la otra para delimitar una separación (102), estando dicho primer electrodo externo (302) y dicho segundo electrodo interno (301) conectados a un polo (300) de la célula, estando dicho segundo electrodo externo (402) y dicho primer electrodo interno (401) conectados al polo opuesto (400) de la célula.
2. La célula de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichos pares electrodicos interno y externo son pares electrodicos de forma cilíndrica o prismática alojados en el interior de un cuerpo de forma alargada o pares electrodicos de forma esferoidal alojados en el interior de un cuerpo esferoidal.
3. La célula de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho par electrodico externo y dicho par electrodico interno son coaxiales con respecto al cuerpo externo de la célula.
4. La célula de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichos primer y segundo electrodos externos y dichos primer y segundo electrodos internos están formados por diamante conductor en forma masiva o sobre soporte o de titanio revestido con una composición catalítica que contiene uno o más elementos del grupo del platino.
5. La célula de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicha composición catalítica contiene al menos un componente seleccionado entre platino metálico, óxido de platino, óxido de rutenio y óxido de iridio y al menos un óxido de un elemento seleccionado entre titanio, tántalo, niobio y estaño.
6. La célula de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que dicha separación tiene una anchura constante que varía de 1 a 20 mm.
7. La célula de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichos primero y segundo elementos aislantes están dimensionados para que la distancia entre los bordes orientados de dicho primer electrodo externo y dicho segundo electrodo externo, y la distancia entre los bordes orientados de dicho primer electrodo interno y dicho segundo electrodo interno sean al menos iguales a la anchura de dicha separación.
8. Un método de ejecución de un proceso electrolítico en una célula de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende alimentar un electrolito de proceso al interior de dicha separación y proporcionar corriente eléctrica continua a los polos de la célula, variando la dirección de dicha corriente continua en intervalos de tiempo prefijados.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho proceso electrolítico está seleccionado entre el grupo que consiste en electrólisis de soluciones salinas con producción de cloro activo, degradación de sustancias orgánicas por medio de electrólisis de aguas residuales y recuperación de metales por medio de electrodeposición catódica, con degradación simultánea opcional de especies orgánicas.
10. El método de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que dichos intervalos de tiempo prefijados tienen una duración de 1 a 120 minutos.

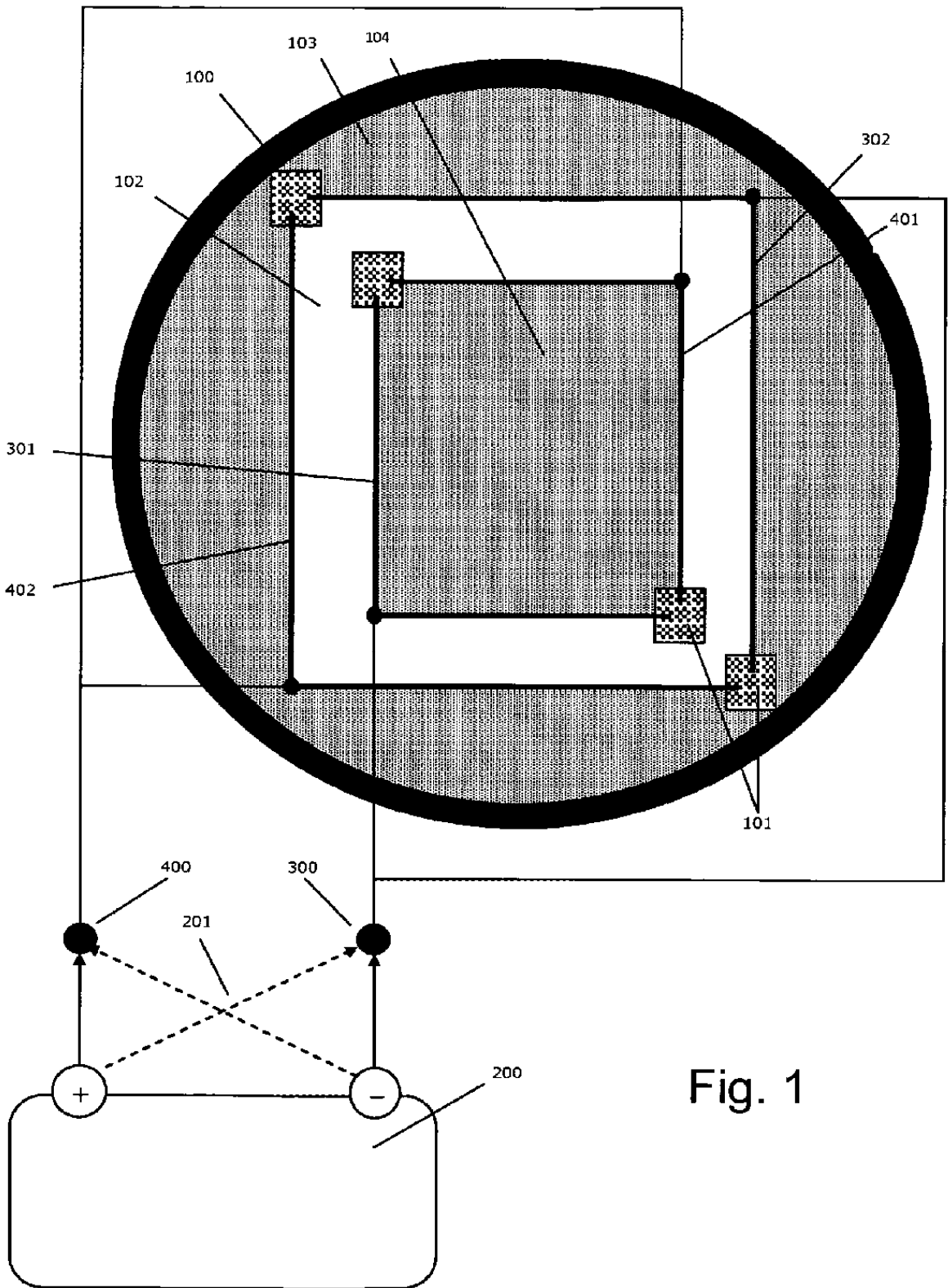


Fig. 1

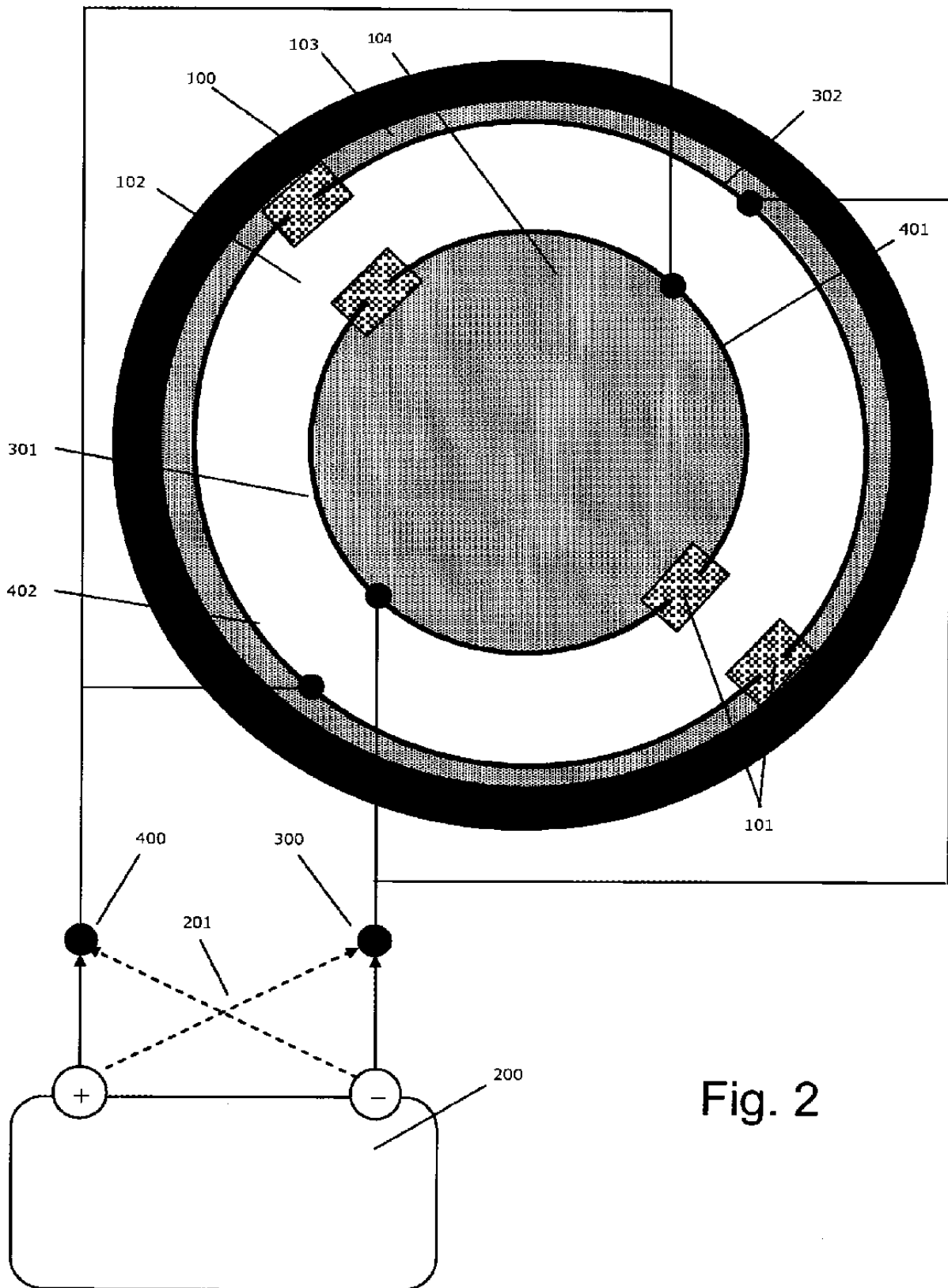


Fig. 2