

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 306**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2013 PCT/EP2013/073490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14082843**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2013 E 13795193 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2925909**

54 Título: **Cátodo para liberación electrolítica de hidrógeno**

30 Prioridad:

29.11.2012 IT MI20122030

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

23.03.2017

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)

Via Bistolfi 35

20134 Milano, IT

72 Inventor/es:

BRICHESE, MARIANNA;

CALDERARA, ALICE y

DEL CURTO, CECILIA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 606 306 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

Cátodo para liberación electrolítica de hidrógeno

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un electrodo, en concreto a un electrodo de metal para su uso como cátodo para liberación de hidrógeno en procesos electrolíticos industriales y a un procedimiento para su producción.

Antecedentes de la invención

10 La electrólisis de salmueras de álcali para la producción simultánea de cloro y álcali, y los procesos de hipoclorito y generación de clorato son los ejemplos más típicos de aplicaciones electrolíticas industriales con liberación catódica de hidrógeno, aunque el electrodo no se limita a ningún uso particular. En la industria de los procesos electrolíticos, la competitividad se relaciona con varios factores, siendo el principal de estos la reducción del consumo de energía, directamente relacionado con la tensión del proceso; esto justifica los numerosos esfuerzos que se han invertido para reducir los distintos componentes de este último, entre los que debería incluirse la sobretensión. Las sobretensiones catódicas que se obtienen de forma natural por medio de electrodos compuestos de material resistente a los químicos (por ejemplo, acero al carbono) sin actividad catalítica se han considerado adecuadas durante mucho tiempo. En el
15 presente caso, el mercado, no obstante, requiere concentraciones crecientes de productos cáusticos, lo que hace inviable el uso de cátodos de acero al carbono debido a los problemas de corrosión; además, el aumento del coste de energía ha hecho que se aconseje el uso de catalizadores para facilitar la liberación catódica de hidrógeno. Una posible solución es usar sustratos de níquel, que son más resistentes químicamente que el acero al carbono, y recubrimientos catalíticos de platino. Los cátodos de este tipo se caracterizan generalmente por una sobretensión catódica correcta, aunque presenta una vida útil limitada, probablemente debido a una adhesión insuficiente de la capa al sustrato. Una mejora parcial en la adherencia del recubrimiento catalítico al sustrato de níquel puede obtenerse mediante la incorporación de tierras raras a la formulación de la capa catalítica, opcionalmente como capa externa porosa que desempeña una función protectora frente a la capa catalítica subyacente a base de platino; este tipo de cátodo tiene una duración suficiente en condiciones de funcionamiento normales, estando expuesto, sin embargo, a
20 sufrir daños graves que se derivan de las inversiones de corriente ocasionales que se producen inevitablemente en caso de mal funcionamiento de las plantas industriales.

Una mejora parcial en la resistencia a inversiones de corriente se puede obtener mediante la activación del sustrato de cátodo de níquel con un recubrimiento que consiste en dos fases diferentes, una primera fase catalítica a base de platino y rodio, y una segunda fase que comprende paladio con una función protectora. Dicho cátodo de dos fases
30 diferentes se describe en el documento WO 2008/043766 A2 de los presentes solicitantes. Sin embargo, este tipo de formulación necesita cargas grandes de platino y rodio en la fase catalítica, como para determinar un elevado coste de producción.

Un recubrimiento catalítico menos caro, que presente una actividad elevada combinada con cierta resistencia a inversiones de corriente, se obtiene a partir de mezclas de rutenio y tierras raras, por ejemplo, el praseodimio; la resistencia de los electrodos obtenidos según dicha formulación puede aumentar al interponer una capa fina a base de platino entre el sustrato de cátodo y el recubrimiento catalítico. Dicho electrodo se describe en el documento WO
35 2012/150307 de los presentes solicitantes.

Las formulaciones anteriormente mencionadas hacen posible la obtención de electrodos capaces de funcionar durante intervalos de tiempo suficientes en electrolizadores industriales accionados correctamente, según una práctica común en la industria, con dispositivos de polarización que actúan en caso de cierres programados o repentinos de planta al imponer una tensión residual pequeña que sirve para proteger los componentes de la celda de la corrosión. Gracias a estos dispositivos, las inversiones de corriente solo pueden darse durante un período de tiempo corto que transcurre entre el cierre de la carga eléctrica y el comienzo de la tensión residual, durante el cual los cátodos no deberían sufrir ningún cambio importante. Sin embargo, los avances más recientes en el diseño de electrolizadores industriales, en concreto de electrolizadores para la producción de cloro y álcali a partir de salmueras de álcali que consisten en celdas electrolíticas con compartimentos anódicos y catódicos separados por membranas de intercambio iónico, ofrecen el uso de materiales y técnicas de construcción que hacen posible la dispersión con dispositivos de polarización, cuya instalación y gestión suponen un gasto adicional importante. El cierre de la planta en un electrolizador exento de dispositivo de polarización conlleva, al menos en la fase inicial, fenómenos de inversión de tensión de celdas causados por la presencia de residuos de productos de reacción en dos compartimentos: en estas condiciones, la celda de electrólisis puede funcionar durante un período corto como batería, con los cátodos correspondientes estando sujetos al pase de tensión anódica. Esto conlleva la necesidad de proporcionar cátodos de una tolerancia cada vez mayor a inversiones de corriente, comparado con las mejores formulaciones del estado de la técnica.

Sumario de la invención

Algunos aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

5 Según un aspecto, la invención se refiere a un electrodo adecuado para su uso como cátodo en procesos electrolíticos que comprenden un sustrato fabricado de metal, por ejemplo, el níquel, que se presenta con un recubrimiento catalítico formado por al menos tres capas diferentes: una capa interna, en contacto directo con el sustrato, que contiene platino, al menos una capa intermedia que consiste en una mezcla de óxidos que contienen un 40-60 % en peso de rodio con relación a los elementos y, por último, una capa externa a base de óxido de rutenio.

10 Un platino en la capa interna se presenta principalmente en forma metálica, sobre todo en condiciones de funcionamiento conforme a la liberación catódica de hidrógeno, sin embargo, no se descarta, especialmente antes del primer uso, que un platino o una fracción del mismo pueda presentarse en forma de óxido.

En una realización, la capa interna consiste en una capa de platino solo.

15 En una realización, la capa externa consiste en una capa de óxido de rutenio solo. En el presente contexto, el término óxido de rutenio indica que dicho elemento está presente, después de la preparación del electrodo, principalmente en forma de óxido; no se descarta, especialmente en condiciones de funcionamiento con liberación catódica de hidrógeno, que dicho óxido pueda reducirse parcialmente a metal de rutenio.

20 En una realización, la mezcla de óxidos de la capa intermedia contiene, además de rodio, un 10-30 % en peso de paladio y un 20-40 % en peso de tierras raras; en una realización, el contenido de tierras raras consiste íntegramente en praseodimio. En el presente contexto, el término mezcla de óxidos indica que los elementos de la formulación relativa están presentes, después de la preparación del electrodo, principalmente en forma de óxidos; no se descarta especialmente en condiciones de funcionamiento con liberación catódica de hidrógeno, que la fracción de dichos óxidos pueda reducirse a metales o incluso formar hidruros, como en el caso del paladio.

Los inventores han observado sorprendentemente que formulaciones de este tipo transmiten una resistencia a las inversiones de corriente algunas veces superior a las formulaciones más minuciosas del estado de la técnica en la carga sustancialmente reducida de metal noble.

25 En una realización, la carga específica de platino en la capa interna oscila entre 0,3 y 1,5 g/m², la suma de la carga específica de rodio, paladio y tierras raras en la capa intermedia oscila entre 1 y 3 g/m² y, por último, la carga específica de rutenio en la capa externa oscila entre 2 y 5 g/m². De hecho, los inventores han descubierto que, en el caso de las formulaciones anteriormente mencionadas, tantas cargas reducidas de metal noble son más que suficientes para transmitir una actividad catalítica elevada combinada con una resistencia a inversiones de corriente sin precedentes en el estado de la técnica.

35 Según otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un electrodo que comprende la aplicación en uno o más recubrimientos de solución acética de Pt (NH₃)₂(NO₃)₂ (dinitrato de diamino de platino) a un sustrato metálico, con posterior secado a 80-100 °C, descomposición térmica a 450 - 600 °C y repetición opcional del ciclo hasta que se consiga la carga deseada (por ejemplo, 0,3-1,5 g/m² de Pt como metal); la aplicación en uno o más recubrimientos de una solución acética que contiene nitrato de rodio y opcionalmente nitratos de paladio y tierras raras a la capa interna catalítica obtenida de este modo, con posterior secado a 80 - 100 °C, descomposición térmica a 450 - 600 °C y repetición opcional del ciclo hasta que se consiga la carga deseada (por ejemplo, 1-3 g/m² como suma de Rh, Pd y tierras raras); la aplicación en uno o más recubrimientos de una solución acética de nitrato de nitrosilo de Ru a la capa intermedia catalítica obtenida de este modo, con posterior secado a 80 - 100 °C, descomposición térmica a 450 - 600 °C y repetición opcional del ciclo hasta que se consiga la carga deseada (por ejemplo, 2-5 g/m² de Pt como metal);

Como bien se conoce, el nitrato de nitrosilo de rutenio representa un compuesto disponible en el mercado que se expresa con la fórmula Ru(NO)(NO₃)₃, algunas veces se encuentra escrito como Ru(NO)(NO₃)_x para indicar que el estado medio de oxidación de rutenio puede diferir un poco del valor de 3.

45 La aplicación anterior de las soluciones puede realizarse por cepillado, pulverización, inmersión u otra técnica conocida.

Los inventores han observado que el uso de los precursores específicos en las condiciones de preparación adoptadas favorece la formación de catalizadores con una red cristalina especialmente ordenada, con un impacto positivo en cuanto a actividad, durabilidad y resistencia a inversiones de corriente.

50 Los mejores resultados se obtuvieron ajustando la temperatura de descomposición térmica de las diversas soluciones en el intervalo entre 480 y 520 °C.

Los siguientes ejemplos se incluyen para mostrar realizaciones particulares de la presente invención, cuya viabilidad se ha comprobado en gran medida en el intervalo reivindicado de valores. Los expertos en la materia deberían apreciar que las composiciones y técnicas descritas en los ejemplos siguientes representan composiciones y técnicas que han descubierto los inventores para su correcto funcionamiento en la práctica de la invención; sin embargo, los expertos en la materia deberían apreciar que, a la luz de la presente divulgación, algunos cambios se pueden llevar a cabo en las realizaciones que se han descrito y aun así obtener un resultado igual o parecido sin alejarse del alcance de la presente invención.

Ejemplo

Una cantidad de dinitrato de diamino de Pt, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ correspondiente a 40 g de Pt se disolvió en 60 ml de ácido acético glacial. La solución se agitó durante 3 horas mientras se mantenía la temperatura a 50 °C y después se llevó al volumen de un litro con ácido acético al 10 % en peso (solución de platino).

Una cantidad de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ correspondiente a 200 g de Ru se disolvió en 600 ml de ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas mientras se mantenía la temperatura a 50 °C. Después la solución se llevó a un volumen de 1 l con ácido acético al 10 % en peso (solución de rutenio).

Por separado, se mezclaron cantidades de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ correspondientes a 4,25 g de Rh, 1,7 g de Pd y 25,5 g de Pr expresados como metales en agitación (solución de rodio).

Una malla de níquel 200 de un tamaño de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm se sometió a un proceso de decapado con corindón, ataque químico en HCl al 20 % de a 85 °C durante 2 minutos y recocido térmico a 500 °C durante una hora.

La solución de platino se aplicó mediante cepillado en un único ciclo, realizando un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80 - 90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C, obteniendo una carga específica de 0,8 g/m² de Pt.

Después, la solución de rodio se aplicó mediante cepillado en tres recubrimientos realizando un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80 - 90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C después de cada recubrimiento, obteniendo una carga específica de 1,4 g/m² de Pt, 0,6 g/m² de Pd y 0,84 g/m² de Pr.

Después, la solución de rutenio se aplicó mediante cepillado en cuatro recubrimientos realizando un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80 - 90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C después de cada recubrimiento, obteniendo así una carga específica de 3 g/m² de Pt.

La muestra se sometió a una prueba de rendimiento, mostrando un potencial catódico inicial de corrección de caída óhmica de -930 mV/NHE a 3 kA/m² con liberación de hidrógeno en NaOH al 33%, a una temperatura de 90 °C.

Después, la misma muestra se sometió a voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de exploración de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico era de -935 mV/NHE, lo que indica una inversión de corriente en la resistencia adecuada para operar en electrolizadores industriales exentos de dispositivos de polarización.

Contraejemplo

Una cantidad de dinitrato de diamino de Pt, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ correspondiente a 40 g de Pt se disolvió en 160 ml de ácido acético glacial. La solución se agitó durante 3 horas mientras se mantenía la temperatura a 50 °C y después se llevó al volumen de un litro con ácido acético al 10 % en peso (solución de platino).

Una cantidad de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ correspondiente a 200 g de Ru se disolvió en 600 ml de ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas mientras se mantenía la temperatura a 50 °C. Después, la solución se llevó a un volumen de 1 l con ácido acético al 10 % en peso (solución de rutenio).

Por separado, una cantidad de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_2$ correspondiente a 200 g de Pr se disolvió en 600 ml de ácido acético glacial con la adición de unos pocos ml de ácido nítrico concentrado. La solución se agitó durante tres horas mientras se mantenía la temperatura a 50 °C. Después la solución se llevó a un volumen de 1 l con ácido acético al 10 % en peso (solución de tierra rara). Se mezclaron 480 ml de solución de rutenio con 120 ml de solución de tierra rara y se dejaron en agitación durante cinco minutos. La solución así obtenida se llevó a 1 litro con ácido acético al 10 % en peso (solución de rutenio y praseodimio).

ES 2 606 306 T3

Una malla de níquel 200 de un tamaño de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm se sometió a un proceso de decapado con corindón, ataque químico en de HCl al 20 % a 85 °C durante 2 minutos y recocido térmico a 500 °C durante una hora.

5 La solución de platino se aplicó mediante cepillado en un único ciclo, realizando un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80 - 90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C, obteniendo así una carga específica de 1 g/m² de Pt.

La solución de rutenio y praseodimio se aplicó mediante cepillado en 4 recubrimientos sucesivos, realizando un tratamiento de secado durante 10 minutos a 80 - 90 °C y una descomposición térmica durante 10 minutos a 500 °C después de cada recubrimiento, hasta obtener la deposición de 4 g/m² de Ru y 1 g/m² Pr

10 La muestra se sometió a una prueba de rendimiento, mostrando un potencial catódico inicial de corrección de caída óhmica de -930 mV/NHE a 3 kA/m² con liberación de hidrógeno en NaOH al 33 %, a una temperatura de 90 °C.

Después, la misma muestra se sometió a voltametría cíclica en el intervalo de -1 a +0,5 V/NHE a una velocidad de exploración de 10 mV/s; después de 25 ciclos, el potencial catódico era de -975 mV/NHE, lo que indica una inversión de corriente de la resistencia adecuada para operar en electrolizadores industriales exentos de dispositivos de polarización.

15 La descripción anterior no está destinada a limitar la presente invención, que puede utilizarse de acuerdo con diferentes realizaciones sin alejarse de los alcances de la misma, y cuyo alcance se define únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

20 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y variaciones del mismo, por ejemplo, "que comprende" y "comprende" no están destinados a excluir la presencia de otros elementos, componentes o pasos adicionales del proceso.

25 La discusión de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o se representa que cualquiera o todas estas materias formen parte de la base del estado de la técnica o sean de 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

- 5 1. Un electrodo adecuado para su uso como cátodo en procesos electrolíticos que comprende un sustrato de metal equipado con un recubrimiento catalítico, comprendiendo dicho recubrimiento catalítico, una capa interna que contiene platino directamente en contacto con el sustrato, consistiendo al menos una capa intermedia en una mezcla de óxidos que contiene el 40 - 60 % en peso de rodio con relación a los elementos, y una capa externa de óxido de rutenio.
2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de metal está fabricado de níquel.
3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicha al menos una capa intermedia contiene un 10-30 % en peso de paladio y un 20-40 % en peso de tierras raras con relación a los elementos.
- 10 4. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dichas tierras raras consisten en praseodimio.
5. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el que la carga específica de platino en dicha capa interna es de 0,3 a 1,5 g/m², la suma de las cargas específicas de rodio, paladio y tierras raras en dicha capa intermedia es de 1 y 3 g/m² y la carga específica de rutenio en dicha capa externa es de 2 y 5 g/m².
- 15 6. Un método para la fabricación de un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores que comprende los siguientes pasos:
- a) aplicación de una solución acética de Pt(NH₃)₂(NO₃)₂ a un sustrato de metal, con posterior secado a 80 - 100 °C y descomposición térmica a 450 - 600 °C;
- b) repetición opcional del paso a) hasta obtener una capa interna catalítica con una carga específica de 0,3-1,5 g/m² de Pt;
- 20 c) aplicación de una solución acética que contiene un nitrato de rodio con adición opcional de nitratos de paladio y de tierras raras en dicha capa interna catalítica, con posterior secado a 80 - 100 °C y descomposición térmica a 450 - 600 °C;
- d) repetición opcional del paso c) hasta obtener una capa intermedia catalítica con una carga específica de 1-3 g/m² como suma de Rh, Pd y tierras raras;
- 25 e) aplicación de una solución acética que contiene nitrato de nitrosilo de Ru en dicha capa intermedia catalítica, con posterior secado a 80 - 100 °C y descomposición térmica a 450 - 600 °C;
- f) repetición opcional del paso e) hasta obtener una capa interna catalítica con una carga específica de 2-5 g/m² de Ru.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la temperatura de dicha descomposición térmica de los pasos a), c) y e) varía de 480 a 520 °C.
- 30 8. Una celda de electrólisis que comprenden un compartimento anódico y un compartimento catódico separados por una membrana de intercambio iónico, en la que el compartimento catódico está equipado con un electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
9. Un electrolizador para la producción de cloro y álcali a partir de salmuera de álcali exenta de dispositivos de polarización de protección que comprende una disposición modular de celdas de acuerdo con la reivindicación 8.