

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 806**

51 Int. Cl.:

C25B 1/46 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

C25B 11/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2007 PCT/EP2007/053564**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2007 WO07116095**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2007 E 07728031 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2004879**

54 Título: **Celdas de percolación de electrolitos con electrodo de difusión de gases**

30 Prioridad:

12.04.2006 IT MI20060726

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

29.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

URGEGHE, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 634 806 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).

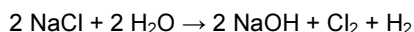
DESCRIPCIÓN

Celdas de percolación de electrolitos con electrodo de difusión de gases

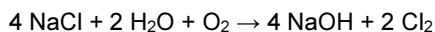
5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere al campo de celdas electrolíticas, con particular referencia a celdas de electrólisis de percolación de electrolitos. A continuación, se hará referencia al caso particular de celdas para la electrólisis despolarizada de cloro-álcali haciendo uso de cátodos de difusión de gases alimentados con oxígeno, ya que representan en gran medida la aplicación industrial más relevante para tal clase de dispositivos; sin embargo, los expertos en la materia apreciarán la aplicabilidad de la misma invención a otras celdas del tipo de percolación, en las que los electrodos de difusión de gases pueden aplicarse como ánodos o como cátodos o, de manera opcional, para ambos usos (tal como sucede, por ejemplo, en el caso conocido de celdas de combustible alcalinas con electrolitos de percolación).

La electrólisis de cloro-álcali avanzada se lleva a cabo con celdas separadas en un compartimento catódico y un compartimento anódico por medio de una membrana de intercambio iónico; el proceso despolarizado con cátodo de oxígeno proporciona la supresión de la reacción catódica de evolución del hidrógeno, típica del proceso de cloro-álcali de la generación anterior, por medio de la reducción de un flujo de oxígeno que tiene lugar sobre la superficie de un cátodo de difusión de gases, con el consiguiente descenso de la tensión de la celda de aproximadamente el 30 % en las condiciones operativas comunes. Haciendo referencia al caso más típico de una electrólisis de salmuera de cloruro sódico, como sustitución de la reacción típica del proceso tradicional:



se consigue la siguiente reacción global:



El cátodo de difusión de gases en el que se lleva a cabo la reducción de oxígeno es una estructura porosa que consiste generalmente en un material metálico reticulado (normalmente plata o níquel opcionalmente recubiertos con una película fina de plata, con el fin de soportar las condiciones altamente corrosivas) que actúa como colector de corriente y como soporte mecánico para un material poroso que presenta propiedades difusivas que, a su vez, comprende generalmente un catalizador metálico para promover la reacción de reducción de oxígeno, un aglutinante polimérico y, opcionalmente, un material de relleno basado en carbono u otro inerte preferentemente conductor.

Además de la reducción de oxígeno, la producción de una solución cáustica en la fase líquida tiene lugar en el cátodo de este tipo de celdas; por lo tanto, el cátodo, por un lado, se suministra con un flujo de gas de oxígeno y, por otro lado, se pone en contacto con una solución que consiste en un producto cáustico que tiene que extraerse de manera eficaz a partir de la porosidad del electrodo. En las celdas de tamaño industrial, el cabezal hidráulico establecido entre el gas y el lado de la solución debe compensarse adecuadamente para hacer que la estructura del electrodo sea capaz de soportar el mismo sin que sea inundada por el producto cáustico (o, por el contrario, en el caso de que haya un diferencial de presión negativa con respecto a la solución, de evitar pérdidas razonables de oxígeno). En el pasado se propusieron varias soluciones para superar este problema, de las que la más eficaz consiste en permitir que el producto cáustico se percole a través de un elemento poroso adecuado interpuesto entre la superficie del cátodo opuesta al lado del gas y la membrana de intercambio iónico, tal como se divulga, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 01/57290. De esta manera, la presión del cabezal hidráulico cáustico se libera de manera eficaz a lo largo de toda la altura del electrodo.

Como ventaja adicional, la presencia de un percolador poroso permite la transmisión de una presión mecánica desde la superficie anódica hasta la catódica a través de la membrana, el propio percolador y el cátodo de difusión de gases. De tal manera, la corriente eléctrica puede transferirse desde el colector de corriente catódica (proporcionado adecuadamente con una estructura elástica) hasta el cátodo de difusión de gases poniendo en contacto su superficie posterior de una manera distribuida (y no localizada, por ejemplo, mediante soldaduras, tal como es el caso de otras configuraciones de celdas). Se deduce que, con esta disposición, el cátodo de difusión de gases puede renunciar a la presencia de una estructura colectora de corriente interna.

En el documento mencionado en el presente documento, se divulga, en particular, el uso de percoladores metálicos, tales como espumas de níquel; sin embargo, para evitar que los fenómenos de corrosión que tienen lugar en un entorno tan agresivo provoquen la liberación peligrosa de iones metálicos en la solución cáustica, es preferible emplear un material plástico resistente a la corrosión, por ejemplo, un material perfluorado, como percolador, tal como se divulga en la solicitud de patente internacional WO 03/042430. Sin embargo, la solución propuesta en este último documento no resuelve completamente los problemas de contaminación por corrosión e iones metálicos, ya que el mismo cátodo de difusión de gases, tal como se ha mencionado anteriormente, consiste normalmente en una estructura metálica, generalmente una estructura de plata o de níquel revestida en plata: de hecho, la única alternativa constructiva a la malla metálica de la técnica anterior consiste en el uso de sustratos carbonosos (por

ejemplo, telas de carbono), que también son propensos a la acción corrosiva de la solución cáustica que, en combinación con el nivel de potencial eléctrico establecido por el flujo de oxígeno, deteriora sus propiedades mecánicas después de un tiempo determinado. Además de someterse, hasta cierto punto, a los fenómenos de disolución, las mallas metálicas de la técnica anterior implican grandes problemas de coste que limitan el éxito comercial de estas tecnologías: a modo indicativo, las mallas empleadas en las aplicaciones cloroalcalinas más difundidas consisten en plata pura a una carga global de aproximadamente 500 g/m², mientras que, en el caso del níquel revestido en plata, los costes más altos de producción limitan fuertemente los ahorros proyectados, además de proporcionar un producto de menor calidad global en términos de resistencia a la corrosión.

10 Alcance de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una celda de percolación de electrolitos electroquímica que supere las limitaciones de la técnica anterior. En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar una celda de percolación de electrolitos electroquímica adecuada para su uso con electrolitos agresivos, especialmente los alcalinos. Un objetivo de la presente invención también es proporcionar un diseño de celda de percolación de electrolitos equipada con un electrodo de difusión de gases caracterizado por una simplicidad estructural peculiar y por un coste reducido.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método novedoso para la fabricación de una celda de percolación de electrolitos electroquímica. Los objetivos de la invención se logran por medio de la celda de percolación de electrolitos electroquímica, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de la invención

La invención consiste en una celda de percolación de electrolitos electroquímica que comprende un electrodo de difusión de gases obtenido mediante aplicación de una composición catalítica sobre una cara de un sustrato poroso hidrófobo adecuado para soportar la percolación de un flujo de electrolitos; la aplicación de la composición catalítica se efectúa para obtener solo una penetración parcial del sustrato, que puede actuar de este modo como percolador en la fracción de volumen no ocupada. De este modo se obtiene la integración del electrodo dentro de la estructura del propio percolador, combinando las dos funciones en una sola pieza, disminuyendo sustancialmente los costes y potenciando la facilidad de ensamblaje de las celdas relativas. El electrodo obtenido de este modo, en particular, no requiere ninguna malla metálica u otro material reticulado interpuesto entre la activación catalítica y el percolador. En una realización preferida de la invención, la composición catalítica es una mezcla de catalizadores metálicos con un aglutinante polimérico adecuado, y está preferentemente libre de materiales carbonosos, que es esencialmente importante cuando el oxígeno está presente en combinación con un electrolito fuertemente básico. En el caso de cátodos de difusión de gases para la electrólisis de cloro-álcali, el catalizador metálico se selecciona preferentemente entre plata, níquel y óxidos relevantes, opcionalmente en una mezcla; el aglutinante polimérico es preferentemente un polímero perfluorado, por ejemplo, PTFE o similares. Según una realización preferida, el catalizador metálico y el aglutinante se mezclan en una solución, dispersión o suspensión opcionalmente acuosas, hasta obtener una pasta que puede prensarse, por ejemplo, mediante calandrado, directamente en sentido opuesto al sustrato poroso adecuado para actuar como percolador: para obtener una estabilización mecánica suficiente, se lleva a cabo después un tratamiento térmico que comprende opcionalmente una etapa de secado preliminar a baja temperatura seguida de una etapa posterior a una temperatura más alta.

Según una realización alternativa, la composición catalítica se aplica mediante transferencia de calcomanía y posterior fusión a presión de una lámina catalítica sobre el sustrato poroso, también en este caso seguido de un tratamiento térmico final.

En cuanto al tratamiento térmico, los mejores resultados se obtienen con una temperatura máxima final comprendida entre 200 y 380 °C, dependiendo del tipo de aglutinante seleccionado y de sus características reológicas en función de la temperatura, tal como puede determinar fácilmente un experto en la materia.

La elección de la estructura porosa hidrófoba debe tener en cuenta la necesidad de tener un volumen suficiente disponible para la percolación de líquido después de aplicar la composición catalítica sobre la cara activa: en una realización preferida, la estructura porosa es una malla o tela de material polimérico, por ejemplo, PTFE, con un espesor suficiente, preferentemente no menor que 0,7 mm. Un experto en la materia puede identificar fácilmente los espesores y las geometrías preferidos de la malla o tela dependiendo de la densidad electrolítica, la altura del cabezal hidráulico a descargar y las condiciones dinámicas de fluido requeridas.

Por lo tanto, una celda según la invención estará provista de un elemento integrado que actúa tanto como electrodo de difusión de gases como percolador, con la posterior simplificación de ensamblaje y reducción de costes. En algunos casos (por ejemplo, en el caso de celdas de combustible alcalinas), se puede construir una celda que comprende dos de los dichos electrodos, por ejemplo, un ánodo alimentado con hidrógeno y un cátodo alimentado con oxígeno, normalmente atravesados por un flujo descendente de potasa cáustica.

La invención se entenderá mejor mediante la ayuda de los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el alcance

de la misma, únicamente definido por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

- 5 Se añadieron lentamente y en agitación 20 g de una suspensión acuosa de PTFE comercial (TF 5033 de Hostafion, 40 % en peso) y 136 ml de una solución de formaldehído (Fluka) al 35 % a 800 ml de agua desionizada, manteniendo la mezcla refrigerada a una temperatura entre 0 y 10 °C. Después de una hora en agitación continua, se añadieron gota a gota una solución que contenía 80 g de AgNO₃ (Aldrich, 63,6 % de Ag en peso expresado como metal) y 800 ml de una solución al 10 % en peso de potasa cáustica, manteniendo siempre el pH entre 7,5 y 10 y la temperatura por debajo de 15 °C. La operación requirió un poco menos de 2 horas y la solución se mantuvo en agitación vigorosa durante dos horas adicionales. Tras finalizar la reacción, el precipitado obtenido se decantó eliminando el líquido sobrenadante. El sólido, filtrado al vacío, se enjuagó con 2 litros de agua desionizada y 600 ml de éter de petróleo. El producto se secó al aire a 120 °C durante una noche. Se obtuvo así un material catalítico con aproximadamente el 87 % de Ag en peso, más que suficiente para la preparación de 200 cm² de electrodo de difusión de gases.

Ejemplo comparativo 1

- 20 Se suspendieron 30 g del material catalítico preparado en el Ejemplo 1 en 90 ml de 2-propanol. La suspensión se vertió sobre una membrana filtrante de porosidad media, retirando el exceso de alcohol al vacío. La torta resultante se prensa después con una calandria en varios pasos en una red de plata de malla 40 (0,3 mm de espesor), hasta finalizar la cobertura de la superficie. Después de una etapa de secado a 100 °C, el electrodo se sometió a tratamiento al aire a 250 °C durante 15 minutos en una mufla.
- 25 El cátodo se ensambló en un electrolizador de laboratorio de una sola celda de 0,1 m² de área activa, tal como se divulga en el documento WO 03/042430, acoplado a un percolador de PTFE de 1 mm de espesor. Se empleó una membrana de intercambio iónico Nafion® comercializada por DuPont/EE.UU. como separador entre los compartimentos de la celda.
- 30 El compartimento anódico se alimentó con salmuera de cloruro sódico, mientras que el percolador, introducido en el compartimento catódico, se alimentó con un flujo descendente de soda cáustica de 25 l/h. El cátodo de difusión de gases se alimentó con un exceso de oxígeno. A una temperatura de 85 °C y a una densidad de corriente de 4 kA/m², se midió una tensión de celda de 2,10 V después de tres días de estabilización desde la puesta en marcha, que permaneció estable durante más de 30 días.

Ejemplo 2

- 40 Se suspendieron 30 g del material catalítico preparado en el Ejemplo 1 en 90 ml de 2-propanol. La suspensión se vertió sobre una membrana filtrante de porosidad media, retirando el exceso de alcohol al vacío. La torta resultante se prensa después con una calandria en varios pasos en percolador de PTFE (1,5 mm de espesor), hasta finalizar la cobertura de la superficie, pero penetrando su volumen solo parcialmente, dejando una porción no ocupada de al menos 1 mm de espesor. Después de una etapa de secado a 100 °C, el electrodo se sometió a tratamiento al aire a 250 °C durante 15 minutos en una mufla.
- 45 El cátodo con el percolador integrado así obtenido se ensambló en un electrolizador de laboratorio de una sola celda de 0,1 m² de área activa, tal como se divulga en el documento WO 03/042430, en contacto directo con una membrana de intercambio iónico Nafion® comercializada por DuPont/EE.UU. que actuó como separador entre los compartimentos de la celda.
- 50 El compartimento anódico se alimentó con salmuera de cloruro sódico, mientras que la cara no activada del cátodo empleado como percolador se alimentó con un flujo descendente de soda cáustica de 25 l/h. El cátodo de difusión de gases se alimentó con un exceso de oxígeno.
- 55 A una temperatura de 85 °C y a una densidad de corriente de 4 kA/m², se registró una tensión de celda de 2,07 V después de tres días de estabilización desde la puesta en marcha, que permaneció estable durante más de 30 días.

60 Por tanto, se demostró que el electrodo con percolador, más fácil de ensamblar, menos costoso y menos propenso a los fenómenos de deterioro que los electrodos de difusión de gases de la técnica anterior, tiene un rendimiento equivalente o incluso superior en términos de eficacia de corriente en una aplicación industrial en gran parte representativa.

La descripción anterior no pretende limitar la invención, que puede usarse según las diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuyo alcance está definido unívocamente por las reivindicaciones adjuntas.

- 65 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término «comprenden» y variaciones del mismo tales como «que comprende» y «comprende» no pretenden excluir la presencia de otros elementos o

aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Celda de percolación de electrolitos electroquímica equipada con al menos un electrodo de difusión de gases que comprende un sustrato poroso hidrófobo preparado a partir de una sola pieza y una composición catalítica aplicada a una cara del mismo, siendo una fracción de volumen de dicho sustrato poroso penetrada por dicha composición catalítica, en donde un flujo descendente de electrolitos se establece en la correspondiente fracción de volumen no ocupada de dicho sustrato poroso.
2. La celda de la reivindicación 1, en la que dicha composición catalítica comprende al menos un polvo de metal y al menos un aglutinante polimérico.
3. La celda de la reivindicación 2, en la que dicho al menos un polvo de metal comprende plata, níquel u óxidos de los mismos.
4. La celda de las reivindicaciones 2 o 3, en la que dicho y al menos un aglutinante polimérico comprende un polímero perfluorado, opcionalmente PTFE.
5. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho sustrato poroso tiene un espesor no menor de 0,7 mm.
6. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que dicho sustrato poroso hidrófobo es una malla o una tela de material polimérico.
7. La celda de la reivindicación 6, en la que dicho material polimérico es un polímero perfluorado, opcionalmente PTFE.
8. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición catalítica se aplica directamente sobre una cara de dicho sustrato hidrófobo, sin ningún material metálico reticulado interpuesto.
9. La celda de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que dicho electrolito es una solución cáustica.
10. Proceso de fabricación de una celda de percolación de electrolitos electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la etapa de disponer al menos un electrodo de difusión de gases en dicha celda, preparándose dicho electrodo de difusión de gases mediante un método que comprende las etapas de:
- preparación de una pasta que contiene los componentes de dicha composición catalítica partiendo de una solución, una dispersión o una suspensión opcionalmente acuosas,
 - prensado de dicha pasta sobre una cara de dicho sustrato poroso hidrófobo hasta obtener una penetración parcial de dicha pasta en dicho sustrato poroso hidrófobo,
 - ejecución de un tratamiento térmico hasta una temperatura máxima de 200 a 380 °C.
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que dicha etapa de prensado se lleva a cabo mediante calandrado.
12. Proceso de fabricación de una celda de percolación de electrolitos electroquímica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la etapa de disponer al menos un electrodo de difusión de gases en dicha celda, preparándose dicho electrodo de difusión de gases mediante un método que comprende las etapas de:
- aplicación de dicha composición catalítica a un soporte de calcomanía, hasta obtener una lámina catalítica,
 - fusión a presión de dicha lámina catalítica sobre una cara de dicho sustrato poroso hidrófobo,
 - ejecución de un tratamiento térmico hasta una temperatura máxima de 200 a 380 °C.
13. Uso de la celda de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en un proceso de cloro-álcali en el que el electrodo de difusión de gases es un cátodo de difusión de gases alimentado con oxígeno.
14. Uso de la celda de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en una celda de combustible alcalina del tipo de percolación de electrolitos en el que el electrodo de difusión de gases es un cátodo de difusión de gases alimentado con oxígeno o un ánodo de difusión de gases alimentado con hidrógeno.