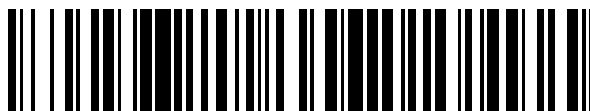


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 499**

51 Int. Cl.:

C25B 1/26	(2006.01)	C02F 1/467	(2006.01)
C02F 101/30	(2006.01)	C25C 7/00	(2006.01)
C25B 11/02	(2006.01)	C25B 1/46	(2006.01)
C25B 11/04	(2006.01)	C25B 9/20	(2006.01)
C25B 11/12	(2006.01)	C02F 1/461	(2006.01)
C25B 9/04	(2006.01)		
C25B 9/06	(2006.01)		
C25C 1/00	(2006.01)		
C25C 7/02	(2006.01)		
C25C 7/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2014 PCT/EP2014/076369**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082527**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2014 E 14806272 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 3077577**

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

30 Prioridad:

03.12.2013 IT MI20132015

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

13.04.2018

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 2 663 499 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

Celda electrolítica equipada con pares de electrodos concéntricos

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a una celda electroquímica de tipo bipolar y a un método para llevar a cabo procesos electrolíticos en la misma.

10 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a una celda electrolítica bipolar adecuada para procesos electroquímicos llevados a cabo con inversión periódica de la polaridad. La inversión periódica de la polaridad de las celdas electroquímicas, por la que 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 prevenir la formación de escamas de diversos tipos en la superficie de uno de los electrodos, generalmente el cátodo. Lo anterior, por ejemplo, es el caso típico de las celdas usadas para electrolizar salmueras alcalinas diluidas para producir cloro activo (es decir, una mezcla de hipoclorito y ácido hipocloroso con posibles trazas de cloro libre disuelto y otros elementos en equilibrio) en el ánodo: especialmente en el caso de que la salmuera se obtenga del agua del grifo, que contiene carbonatos y otros aniones de comportamiento similar, el cátodo se convierte en un lugar preferencial para la deposición de carbonatos y otras sales insolubles, lo cual se ve favorecido por la alcalinización cercana inducida por el proceso. Dichos depósitos afectan negativamente a la transmisión de corriente por el electrodo, cuya eficiencia eléctrica puede degradarse irreversiblemente con el tiempo. La inversión periódica del sentido de la corriente y, por lo tanto, de la polaridad del electrodo hace que la superficie trabaje catódicamente durante medio ciclo y comience a funcionar como ánodo tras la inversión, siendo sometida a una acidificación local que favorece la disolución del precipitado formado previamente. Otros procesos electrolíticos a veces sometidos a una inversión periódica de corriente son, por ejemplo, el tratamiento de aguas residuales que contengan sustancias orgánicas, que se degradan en el ánodo, mientras que en el cátodo tienden a formarse diversos tipos de depósitos. o la deposición catódica de metales en baños electrolíticos con degradación anódica simultánea de compuestos orgánicos, usados para tratar aguas en las que ambos tipos de elementos estén presentes como impurezas. En tales casos, también el ánodo está sometido frecuentemente a la deposición de películas contaminantes, en este caso consistentes en residuos orgánicos que tienden a oligomerizarse sobre la superficie del electrodo, y que a veces pueden ser eliminados por la acción mecánica y química del hidrógeno naciente en el siguiente ciclo catódico. Para preservar la regularidad del funcionamiento y mantener constantes los parámetros operativos deseados del proceso, los electrodos instalados en las celdas, destinados a trabajar alternativamente como ánodos y como cátodos, además de estar separados por un intersticio constante, deben ser preferiblemente del mismo tamaño, de modo que sea posible mantener constantes tanto la corriente suministrada como la tensión de operación (a excepción del cambio de signo). Esto implica que el diseño de la celda para este tipo de procesos está limitado principalmente a geometrías de tipo plano, en otras palabras, contemplando el uso de pares de electrodos planos encarados. Sin embargo, en muchos casos esto puede constituir una limitación indeseada, que implica algunas consecuencias negativas. En muchos casos, de hecho, este tipo de procesos se lleva a cabo en unidades de pequeño tamaño, como el caso de la producción activa de cloro para la desinfección de aguas para uso hospitalario, hotelero o doméstico, o en la recuperación de metales preciosos en desechos de joyería. Para este tipo de aplicaciones puede ser importante limitar los volúmenes, en la medida de lo posible, seleccionando diseños de celdas de tipo concéntrico coaxial, por ejemplo celdas cilíndricas con pared exterior de cátodo y ánodo central. Esto puede tener la ventaja, además de una mejor explotación del volumen disponible, de mejorar la transmisión de corriente minimizando los efectos de borde, conocidos por ser más pesados en geometrías planas y muy relevantes en el caso de áreas totales de electrodos de pequeño tamaño. En el documento WO 2011/163656 A1 se describe una celda coaxial concéntrica que está equipada adicionalmente con un electrodo intermedio neutro. Las celdas de tipo concéntrico coaxial, cilíndricas o prismáticas, se caracterizan sin embargo por tener un electrodo externo de mayor tamaño que el interno, dificultando el funcionamiento con inversión periódica de la corriente. Manteniendo constante, de hecho, la intensidad de corriente entre un ciclo y el siguiente y, por lo tanto, la producción de los elementos deseados, la variación del área correspondiente del electrodo implicaría una variación correspondiente de la densidad de corriente y, por lo tanto, de la tensión del proceso; por otro lado, si se decidiera operar a una tensión constante, la intensidad de la corriente y, por lo tanto, la tasa de producción, oscilarían entre dos valores correspondientes a las dos áreas diferentes de los electrodos, apenas de acuerdo con los requisitos normales de un proceso industrial.

Por lo tanto, se identificó la necesidad de proporcionar celdas electrolíticas de geometría de electrodos concéntrica, con un intersticio constante entre electrodos y con un área de cátodo idéntica al área de ánodo.

Sumario de la invención

En las reivindicaciones adjuntas se exponen diversos aspectos de la invención.

En un aspecto, la invención se refiere a una celda de electrólisis bipolar delimitada por un cuerpo externo que aloja

en su interior:

- un par externo de electrodos 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 viceversa;
- 5 - al menos un par intermedio de electrodos, concéntrico con el anterior de modo que se delimite un primer intersticio entre ellos con una anchura generalmente constante, también subdividido en dos electrodos, separados en los bordes por medio de elementos aislantes, no alimentados directamente con corriente eléctrica y destinados a funcionar como elementos bipolares;
- 10 - un par interno de electrodos, concéntrico con los dos primeros de modo que se delimite un segundo intersticio de anchura generalmente constante con el par de electrodos intermedios; estando el par interno de electrodos subdividido también 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 viceversa, estando cada uno de los dos electrodos del par encarado con uno de los dos electrodos del par intermedio;
- 15 - medios de conexión eléctrica entre uno de los electrodos del par externo y el correspondiente electrodo del par interno que no esté encarado con el electrodo del par intermedio encarado a su vez con uno de los polos de la celda;
- medios de conexión eléctrica entre los electrodos restantes de los dos pares interno y externo y el otro polo de la celda.

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

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

25 En una realización, hay más pares de electrodos intermedios adaptados para operar como elementos bipolares, con el fin de aumentar la productividad de la celda.

30 En una celda construida de tal manera, tanto el área anódica como el área catódica corresponden a la suma de las áreas de la mitad del par externo de electrodos y la mitad del par interno de electrodos: al invertir la polaridad de los electrodos, los valores de las áreas anódica y catódica no cambian.

35 En una realización, tanto el cuerpo de la celda como los pares de electrodos tienen una forma prismática o cilíndrica. Puede ser ventajoso, por ejemplo, acoplar un cuerpo de celda cilíndrico con pares de electrodos también cilíndricos, con el fin de minimizar el volumen de la celda no implicado en la reacción de electrólisis. En una realización, los dos pares de electrodos concéntricos son coaxiales con el cuerpo de la celda. Esto también puede tener la ventaja de minimizar el volumen de la celda no implicado en la reacción de electrólisis. En una realización, todos los electrodos de la celda están fabricados con titanio, u otro metal de válvulas, revestido con una composición catalítica que contenga uno o más componentes seleccionados del grupo de platino, tal como metal platino u óxidos de platino, rutenio o iridio. En una realización, la composición catalítica anterior también contiene óxidos capaces de favorecer el crecimiento 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 fabricado con titanio u otros metales de válvulas se usa para designar un electrodo obtenido a partir de un sustrato de titanio u otro metal de válvulas (tal como por ejemplo niobio, tantalio o circonio) ya sea puro o en diferentes aleaciones.

45 En una realización alternativa, todos los electrodos de la celda están fabricados con diamante conductor, por ejemplo diamante dopado con boro, ya sea en forma maciza o apoyado sobre un sustrato conductor adecuado, por ejemplo de niobio u otro metal de válvulas.

50 Los materiales especificados tienen la ventaja de trabajar de forma óptima en la gran mayoría de las aplicaciones anódicas conocidas, que implican la evolución de productos anódicos tales como cloro, oxígeno, ozono o peróxidos, garantizando a la vez un funcionamiento correcto también como cátodos.

55 En una realización, el primer y segundo intersticios tienen una anchura generalmente constante que varía independientemente entre 1 y 20 mm, dependiendo de las necesidades de cada proceso, como quedará claro para una persona experta en la técnica.

60 Bajo otro aspecto, la invención se refiere al método de ejecución de un proceso electrolítico que comprende introducir un electrolito de proceso dentro de los intersticios de una celda de electrólisis según se ha descrito anteriormente y suministrar corriente eléctrica continua a los polos de la celda, variando el sentido de la corriente aplicada a intervalos de tiempo preestablecidos, por ejemplo, cada 1-120 minutos. En una realización, el proceso electrolítico de acuerdo con la invención consiste en la electrólisis de una solución de sal con 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 electrodeposición catódica, con degradación simultánea opcional de elementos orgánicos.

A continuación, con referencia a los dibujos adjuntos, se describirán algunas implementaciones que ejemplifican la invención, con el único propósito de ilustrar la disposición recíproca de los diferentes elementos con relación a dichas implementaciones particulares de la invención; en particular, los dibujos no están necesariamente dibujados a escala.

- 5 **Breve descripción de los dibujos**
- La Fig. 1 muestra una vista superior de una sección de una celda de acuerdo con una realización de la invención que comprende un cuerpo cilíndrico y unos pares de electrodos en forma de prisma.
- 10 La Fig. 2 muestra una vista superior de una sección de una celda de acuerdo con una realización de la invención que comprende un cuerpo cilíndrico y unos pares de electrodos en forma de cilindro.

Descripción detallada de las figuras

- 15 La Fig. 1 muestra una vista superior de una sección de una realización de la invención que consiste en una celda delimitada por un cuerpo cilíndrico 100 en cuyo interior se alojan tres pares de electrodos en forma de paralelepípedo, concretamente: un par interno que consiste en unos electrodos 301 y 401 separados en los bordes por medio de unos elementos aislantes 101, un par intermedio que consiste en unos electrodos 501 y 502 y un par externo, coaxial con el par interno, que consiste en unos electrodos 302 y 402; los electrodos de los pares intermedio y externo también están separados en los bordes por medio de unos elementos aislantes 101 equivalentes. Los elementos aislantes 101 mantienen los electrodos en una posición fija, evitando el cortocircuito de los mismos: además de realizar estas funciones, los elementos 101 evitan que la corriente se concentre en los bordes encarados de cada par de electrodos. Por esta razón, los elementos 101 deben ser dimensionados adecuadamente: los inventores descubrieron que, para la mayoría de las aplicaciones probadas, puede ser ventajoso dimensionar los elementos 101 de modo que la distancia entre los bordes encarados de cada par de electrodos sea al menos igual a la anchura de los respectivos intersticios 102 y 112. Los electrodos 402 y 501 están encarados entre sí, al igual que los electrodos 302 y 502, definiendo un primer intersticio 102 de anchura generalmente constante excepto en las regiones de esquina.

- 30 Similarmente, los electrodos 302 y 501 están encarados entre sí, al igual que los electrodos 401 y 502, definiendo un segundo intersticio 112 de anchura generalmente constante excepto en las regiones de esquina.

- El electrodo 301 del par interno y el electrodo 302 del par externo, que no está encarado con el electrodo bipolar 501 a su vez encarado con el mismo electrodo 301, están conectados a un polo 300 de una fuente de alimentación 200 de corriente continua provista de medios para invertir el sentido de la corriente a intervalos de tiempo preestablecidos; similarmente, el otro electrodo 401 del par interno y el otro electrodo 402 del par externo están conectados al otro polo 400 de la fuente de alimentación 200 de corriente continua. Las regiones 103 y 104 del cuerpo de la celda fuera de los dos intersticios 102 y 112 adyacentes se rellenan con material aislante, para confinar el electrolito de proceso dentro de dichos intersticios que constituyen la zona de reacción. La celda puede ser alimentada desde una parte terminal del cuerpo cilíndrico 100 con la salida en el sitio opuesto y opcionalmente puede operar en modo continuo, con un solo paso de electrolito, o en modo por lotes.

- 45 La Fig. 2 muestra una vista superior 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 constante la anchura de los intersticios 102 y 112, eliminando las regiones de esquina además de maximizar la proporción de la superficie activa del electrodo con respecto al volumen total de la celda.

- Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores están ilustrados en el siguiente ejemplo,

50 Ejemplo

- Una celda correspondiente a la realización de la Fig. 2, excepto por estar equipada con dos pares intermedios de electrodos bipolares, fue alimentada desde los intersticios relativos con una solución de salmuera preparada a partir de agua del grifo que contenía 19 g/l de NaCl. La celda estaba equipada con un par externo de electrodos de 60 mm de diámetro, un par interno de electrodos de 30 mm de diámetro y unos pares intermedios de electrodos bipolares de 50 mm y 40 mm de diámetro, respectivamente, definiendo unos intersticios de aproximadamente 4 mm de ancho. Todos los pares de electrodos tenían una altura de 50 mm. Todos los electrodos de los diversos pares consistían en una lámina de titanio activada en el lado encarado hacia el intersticio con una mezcla de óxidos de rutenio, paladio y titanio de acuerdo con la técnica anterior. El volumen de reacción total, correspondiente al volumen de los dos intersticios, era de 32,5 ml. Al aplicar una corriente total de 5 A, correspondiente a una densidad de corriente de 1 kA/m² sobre el par interno de electrodos y de 0.5 kA/m² sobre el externo, y al invertir el sentido del flujo de corriente cada 180 segundos, fue posible producir 2700 ppm de cloro activo con una eficiencia constante del 66 % en el curso de una serie de ciclos por lotes, cada uno con una duración de 60 minutos.

- 65 La prueba se repitió aplicando una corriente total de 10 A, siempre operando en ciclos por lotes de 60 minutos con

inversión de corriente cada 180 segundos, resultando en la producción de 5530 ppm de cloro activo con una eficiencia constante del 68 %. Durante esta segunda prueba, se observó un aumento del pH desde la neutralidad inicial hasta un valor de 9,6.

- 5 La descripción anterior no debe ser considerada como limitativa de la invención, que puede usarse de acuerdo con diferentes formas de realización sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está únicamente definida por las reivindicaciones adjuntas.

- 10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y variaciones del mismo tales como "que comprende" y "comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas de proceso adicionales.

- 15 La discusión de 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 representa que alguno o todos estos asuntos formaran parte de la base de la técnica anterior o fueran conocimientos generales comunes en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de la presente solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Celda de electrólisis bipolar que comprende dos polos y está delimitada por un cuerpo externo de forma alargada o esferoidal que aloja en su interior:
- 5
- un par externo de electrodos;
 - un par interno de electrodos;
 - al menos un par intermedio de electrodos,
- 10 estando dicho par externo de electrodos subdividido en un primer electrodo externo y un segundo electrodo externo, de iguales dimensiones, separados en los bordes por medio de unos primeros elementos aislantes, estando dicho par interno de electrodos subdividido en un primer electrodo interno y un segundo electrodo interno, de iguales dimensiones, separados en los bordes por medio de unos segundos elementos aislantes, estando dicho al menos un par intermedio de electrodos subdividido en un primer electrodo intermedio y un segundo electrodo intermedio, de iguales dimensiones, separados en los bordes por medio de unos terceros elementos aislantes, estando dichos pares de electrodos interno, externo e intermedio dispuestos concéntricamente con las superficies de dicho primer electrodo externo y dicho primer electrodo intermedio y las superficies de dicho segundo electrodo externo y dicho segundo electrodo intermedio encaradas entre sí para delimitar un primer intersticio, estando las superficies de dicho primer electrodo intermedio y dicho primer electrodo interno y las superficies de dicho segundo electrodo intermedio y dicho segundo electrodo interno encaradas entre sí para delimitar al menos un segundo intersticio, estando dicho primer electrodo externo y dicho segundo electrodo interno conectados a un polo de la celda, estando dicho segundo electrodo externo y dicho primer electrodo interno conectados al polo opuesto de la celda.
- 15
2. La celda de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichos pares de electrodos externo, intermedio e interno son pares de electrodos de forma cilíndrica o prismática alojados en el interior de un cuerpo de forma alargada o pares de electrodos de forma esferoidal alojados en el interior de un cuerpo esferoidal.
- 25
3. La celda de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho par externo de electrodos, dicho al menos un par intermedio de electrodos y dicho par interno de electrodos son coaxiales con el cuerpo de la celda.
- 30
4. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichos primer y segundo electrodos externos, dichos primer y segundo electrodos intermedios y dichos primer y segundo electrodos internos están fabricados con diamante conductor de forma maciza o soportada o de titanio recubierto con una composición catalítica que contiene uno o más elementos del grupo del platino.
- 35
5. La celda 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.
- 40
6. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho primer intersticio y dicho segundo intersticio tienen una anchura constante que varía independientemente de 1 a 20 mm.
- 45
7. Método de ejecución de un proceso electrolítico en una celda de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende introducir un electrolito de proceso dentro de dicho primer y dicho al menos un segundo intersticios y suministrar corriente eléctrica continua a los polos de la celda, variando el sentido de dicha corriente continua a intervalos de tiempo preestablecidos.
- 50
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho proceso electrolítico se selecciona del grupo que consiste en la electrólisis de soluciones salinas con producción de cloro activo, degradación de sustancias orgánicas por electrólisis de aguas residuales y recuperación de metales por electrodeposición catódica, con degradación simultánea opcional de elementos orgánicos.
- 55
9. El método de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que dichos intervalos de tiempo preestablecidos tienen una duración de 1 a 120 minutos.

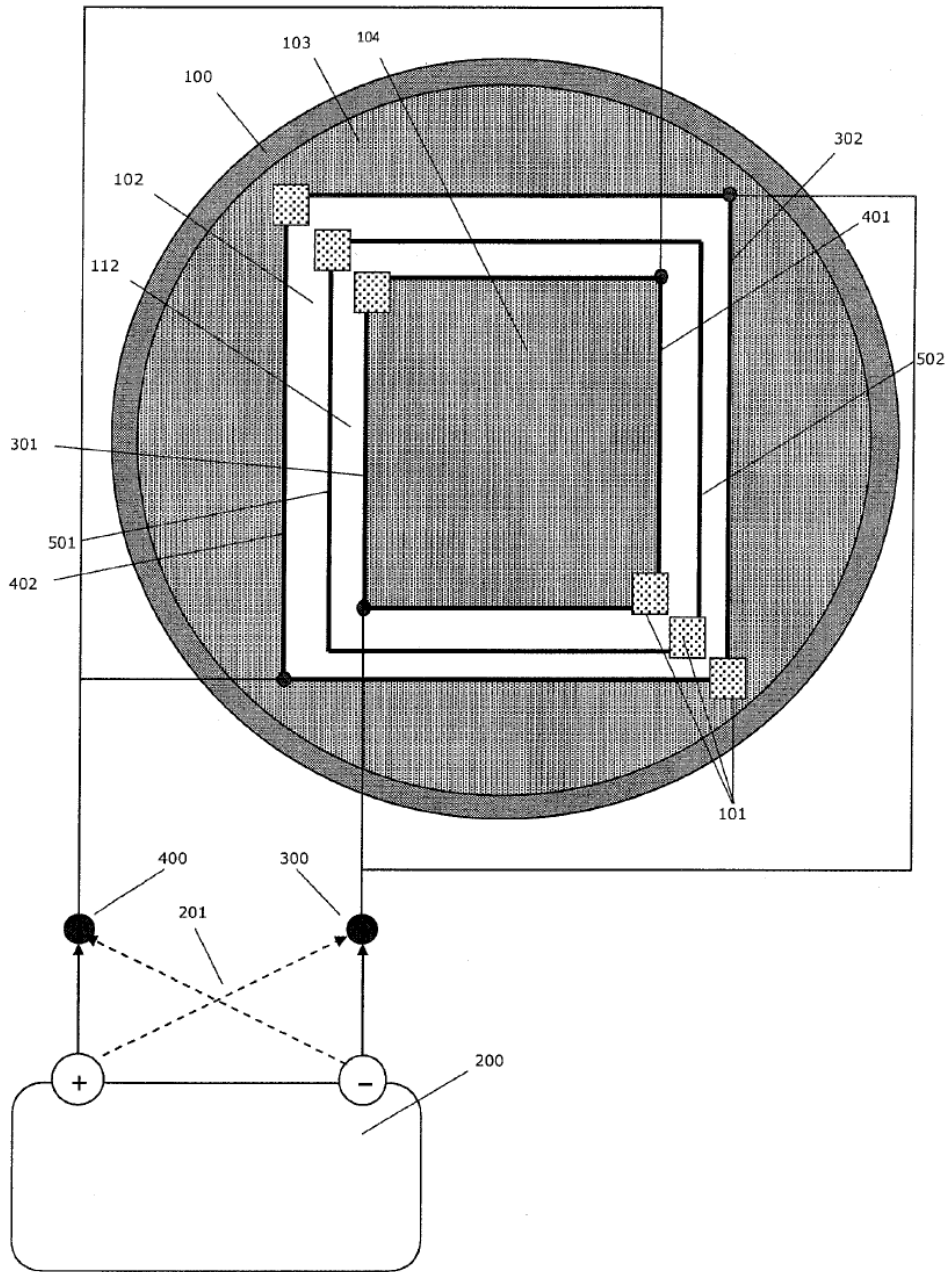


Fig. 1

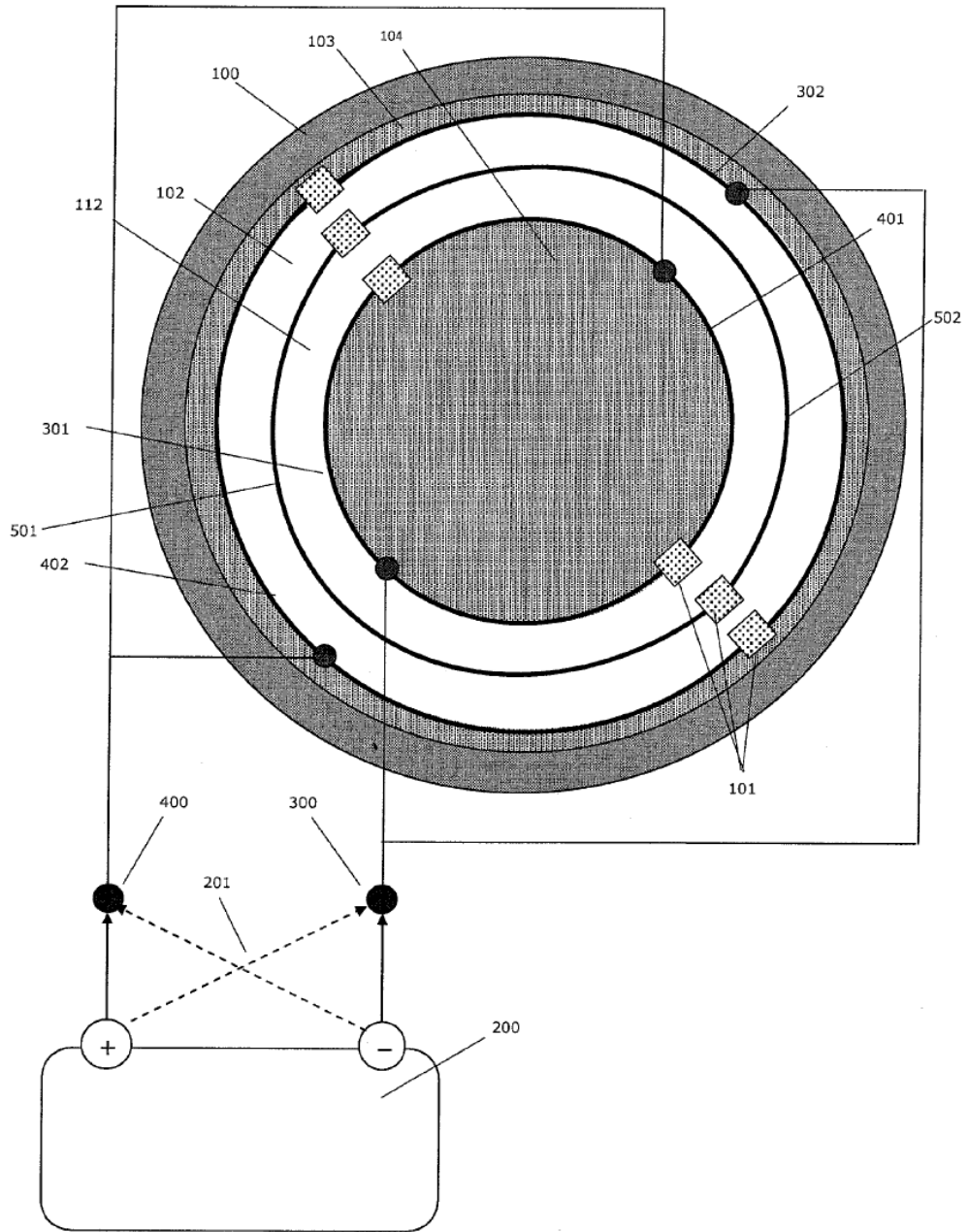


Fig. 2