

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 652**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/26**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2010 PCT/EP2010/055409**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010 WO10130546**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010 E 10714328 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2430214**

54 Título: **Activación de cátodo**

30 Prioridad:

**15.05.2009 EP 09160401  
15.05.2009 US 178621 P**

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

**06.11.2018**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**ROSVALL, MAGNUS;  
HEDENSTEDT, KRISTOFFER;  
SELLIN, ANNICKA;  
GUSTAVSSON, JOHN y  
CORNELL, ANN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 688 652 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

Activación de cátodo

La presente invención se refiere a un proceso de producción de clorato de metal alcalino y a un proceso para la activación de un cátodo.

5 **Antecedentes de la invención**

Se conoce bien la producción electrolítica de clorato de metal alcalino, y especialmente de clorato de sodio. El clorato de metal alcalino es un producto químico importante, particularmente en la industria de la pasta papelera y del papel, como material de partida para la producción de dióxido de cloro que se usa ampliamente para el blanqueo. Convencionalmente, se produce por electrólisis de cloruros de metal alcalino en celdas electrolíticas no divididas. La reacción química global que tiene lugar en dichas celdas es



donde M es un metal alcalino. Los ejemplos de procesos de clorato se describen en, entre otros, la patente de EE.UU. 5.419.818 y la patente europea EP 1242654.

15 Durante la producción de clorato de sodio, se oxida cloruro sódico para formar cloro en el ánodo, que posteriormente se transforma en clorato de sodio en condiciones químicas controladas. En el cátodo, el agua se reduce formando hidrógeno gaseoso como un subproducto de la reacción electroquímica.

La patente de EE.UU. 3.535.216 describe un proceso de producción de clorato en una celda de clorato equipada con cátodos de acero.

20 Sin embargo, los cátodos de acero no son estables con el tiempo en el proceso del clorato. El acero también se puede corroer en el electrolizador. Los cátodos de acero también pueden conducir el hidrógeno atómico, por lo que la conexión entre los cátodos de acero y los ánodos basados en acero en las celdas bipolares puede necesitar una contra-placa para prevenir la formación de hidruro de titanio. Además, se ha encontrado que el uso de dicromato de sodio y ácido molibdico en las cantidades descritas en la patente de EE.UU. 3.535.216 da como resultado un desprendimiento considerable de oxígeno, que no se desea, así como un alto voltaje de la celda.

25 El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de producción de clorato de metal alcalino que reduzca el voltaje de la celda. Un objeto adicional es proporcionar un proceso de activación del cátodo en dicha celda de una manera conveniente y eficiente mientras que se usan bajas cantidades de cromo y metal(es) activador(es). Un objeto adicional de la invención es proporcionar un proceso con alta eficiencia de la corriente catódica. Un objeto adicional es proporcionar un proceso en el que reduzca la formación de oxígeno, por el cual también se reducen las pérdidas de energía y el riesgo de explosiones en la celda.

30 **La invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de clorato de metal alcalino que comprende electrolizar un electrolito que comprende cloruro de metal alcalino en una celda electrolítica según la reivindicación 1.

35 Los metales molibdeno, tungsteno (también conocido como wolframio), vanadio, manganeso y/o sus mezclas se denominan en la presente invención "metales activadores", que se pueden usar en cualquier forma, por ejemplo, elemental, iónica y/o en un compuesto. Según una realización, si han de usarse mezclas de metales activadores, la cantidad total debe estar dentro de los intervalos reivindicados.

40 La disolución electrolítica comprende cromo en cualquier forma, normalmente en forma iónica, tal como dicromatos y otras formas de cromo hexavalente, pero también en formas tales como cromo trivalente, adecuadamente añadidas como un compuesto de cromo hexavalente, tal como  $Na_2CrO_4$ ,  $Na_2CrO_7$ ,  $CrO_3$ , o sus mezclas.

La disolución de electrolito comprende cromo en cualquier forma en una cantidad desde  $0,01 \cdot 10^{-6}$  hasta  $100 \cdot 10^{-6}$ , por ejemplo, desde  $0,1 \cdot 10^{-6}$  hasta  $50 \cdot 10^{-6}$ , o desde  $5 \cdot 10^{-6}$  hasta  $30 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>.

45 Según una realización, el electrolito comprende molibdeno, wolframio, vanadio, manganeso y/o sus mezclas en cualquier forma, por ejemplo, de molibdeno, en una cantidad total que varía desde  $0,1 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> hasta  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, por ejemplo, en una cantidad desde  $0,001 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> hasta  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Según una realización, el electrolito puede comprender además un agente de tamponamiento, tal como bicarbonato (por ejemplo,  $NaHCO_3$ ).

50 Según una realización, el electrolito está sustancialmente libre de hierro en cualquier forma, elemental, iónica, o compuestos de hierro. "Sustancialmente libre" significa en la presente invención que la cantidad de hierro en el electrolito es inferior a  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> o inferior a  $0,01 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.

Según una realización, el ánodo y/o cátodo comprenden un sustrato que comprende, por ejemplo, al menos uno de titanio, molibdeno, wolframio, subóxido de titanio, nitruro de titanio ( $TiN_x$ ), fase MAX, carburo de silicio, carburo de titanio, grafito, carbono vítreo o sus mezclas. Según la invención, el cátodo está esencialmente libre de hierro o compuestos de hierro. Es decir, el cátodo carece de hierro o compuestos de hierro.

5 Según una realización, el sustrato está constituido por una fase MAX que comprende  $M_{(n+1)}AX_n$ , donde M es un metal del grupo IIIB, IVB, VB, VIB o VIII de la tabla periódica de los elementos o su combinación, A es un elemento del grupo IIIA, IVA, VA o VIA de la tabla periódica de los elementos o una de sus combinaciones, X es carbono, nitrógeno, o su combinación, donde n es 1, 2 o 3.

10 Según una realización, M es escandio, titanio, vanadio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, hafnio, tántalo o sus combinaciones, por ejemplo, titanio o tántalo. Según una realización, A es aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, plomo, azufre, o sus combinaciones, por ejemplo, silicio.

15 Según una realización, el sustrato del electrodo se selecciona de cualquiera de  $Ti_2AlC$ ,  $Nb_2AlC$ ,  $Ti_2GeC$ ,  $Zr_2SnC$ ,  $Hf_2SnC$ ,  $Ti_2SnC$ ,  $Nb_2SnC$ ,  $Zr_2PbC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $(Nb,Ti)_2AlC$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ta_2AlC$ ,  $V_2AlC$ ,  $V_2PC$ ,  $Nb_2PC$ ,  $Nb_2PC$ ,  $Ti_2PbC$ ,  $Hf_2PbC$ ,  $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$ ,  $Zr_2SC$ ,  $Ti_2SC$ ,  $Nb_2SC$ ,  $Hf_2Sc$ ,  $Ti_2GaC$ ,  $V_2GaC$ ,  $Cr_2GaC$ ,  $Nb_2GaC$ ,  $Mo_2GaC$ ,  $Ta_2GaC$ ,  $Ti_2GaN$ ,  $Cr_2GaN$ ,  $V_2GaN$ ,  $V_2GeC$ ,  $V_2AsC$ ,  $Nb_2AsC$ ,  $Ti_2CdC$ ,  $Sc_2InC$ ,  $Ti_2InC$ ,  $Zr_2InC$ ,  $Nb_2InC$ ,  $Hf_2InC$ ,  $Ti_2InN$ ,  $Zr_2InN$ ,  $Hf_2InN$ ,  $Hf_2SnN$ ,  $Ti_2TiC$ ,  $Zr_2TiC$ ,  $Hf_2TiC$ ,  $Zr_2TiN$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_4AlN_3$ , o sus combinaciones. Según una realización, el sustrato del electrodo es uno cualquiera de  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Cr_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ , o sus combinaciones. Los métodos de preparación de los materiales que se enumeran y que se pueden usar como sustrato de electrodo en la presente invención se conocen de *The Max Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials, American Scientist*, Volumen 89, p. 334-343, 2001.

20 Según una realización, el sustrato del ánodo y/o cátodo consiste en un material basado en titanio seleccionado de  $TiO_x$  (subóxido de titanio), en donde x es un número en el intervalo desde aproximadamente 1,55 hasta aproximadamente 1,99, tal como desde aproximadamente 1,55 hasta aproximadamente 1,95, tal como desde aproximadamente 1,55 hasta aproximadamente 1,9, tal como desde aproximadamente 1,6 hasta aproximadamente 1,85 o desde aproximadamente 1,7 hasta aproximadamente 1,8. El óxido de titanio puede ser predominantemente  $Ti_4O_7$  y/o  $Ti_5O_9$ .

Según una realización, el sustrato del ánodo y/o cátodo comprende titanio, nitruro de titanio ( $TiN_x$ ), en donde x varía desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1, carburo de titanio (TiC) o sus mezclas.

30 Según una realización, el material puede ser monolítico, en donde x puede ser superior a 1,67 para proporcionar buena resistencia. Los métodos de preparación de estos materiales se conocen por el texto "*Development of a New Material - Monolithic  $Ti_4O_7$  Ebonex® Ceramic*", de P. C. S. Hayfield, ISBN 0-85404-984-3, y también se describen en la patente de EE.UU. Nº 4.422.917.

35 Según una realización, el material del cátodo también puede estar compuesto de una transición gradual de material barrera a material electrocatalítico. Por ejemplo, el material interior puede ser, por ejemplo,  $TiO_x$ , mientras que el material superficial se basa en, por ejemplo,  $TiO_2/RuO_2$ .

40 Según una realización, el ánodo también puede estar constituido por tántalo, niobio y circonio. Normalmente, el ánodo incluye uno o más recubrimiento(s) anódico(s) sobre la superficie del sustrato anódico. Los recubrimientos anódicos útiles adicionales pueden incluir los que comprenden rutenio, titanio, tántalo, niobio, circonio, platino, paladio, iridio, estaño, rodio, antimonio, y sus aleaciones, combinaciones y/u óxidos apropiados. En algunas realizaciones, el recubrimiento anódico es un recubrimiento anódico de óxido de rutenio-antimonio o uno de sus derivados. En otras realizaciones, el recubrimiento anódico es un recubrimiento anódico de óxido de rutenio-titanio o uno de sus derivados. En otras realizaciones, el recubrimiento anódico es un recubrimiento anódico de óxido de rutenio-titanio-antimonio o uno de sus derivados. En algunas realizaciones, el ánodo es un ánodo dimensionalmente estable (ADE).

45 Según una realización, la densidad del ánodo y/o cátodo puede variar, independientemente entre sí, desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 20, por ejemplo, desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 9, o desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente  $5\text{ g/cm}^3$ .

50 Según una realización, el espesor del ánodo y cátodo varían, independientemente entre sí, desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 15, desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 10, tal como desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10, desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5, desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 2,5, o desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 2 mm.

55 Según una realización, el cátodo puede comprender un sustrato que comprende titanio que tiene una capa protectora entre el sustrato y un recubrimiento electrocatalítico como se describe en la presente invención. La capa protectora puede comprender  $TiO_x$ , en donde x es un número en la región desde aproximadamente 1,55 hasta aproximadamente 1,95. El óxido de titanio puede ser predominantemente  $Ti_4O_7$  y/o  $Ti_5O_9$ . Según una realización, la capa protectora puede ser monolítica, en donde x puede ser superior a 1,67 por motivos de resistencia. La capa protectora puede comprender  $TiN_x$ , en donde x varía desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1.

Según una realización, el ánodo y/o cátodo comprenden un sustrato que puede ser hecho rugoso por medio de mecanizado, arenado, granallado, ataque químico, y similares, o combinaciones como chorreado con partículas agresivas químicamente, seguido por ataque químico. Se conoce bien el uso de agentes de ataque químico, y dichos agentes de ataque químico incluyen la mayoría de los ácidos inorgánicos fuertes, tales como ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fosfórico, pero también ácidos orgánicos tales como ácido oxálico. Según una realización, un sustrato hecho rugoso, chorreado y decapado de electrodo se recubre con un recubrimiento electrocatalítico, por ejemplo, por medio de inmersión, pintado, laminación o pulverización.

Una "disolución para electrodeposición catódica" es parte de la disolución de electrolito que contiene metal(es) activador(es) que se deposita sobre un cátodo para formar un recubrimiento catódico. Si el ánodo incluye un recubrimiento, el electrolito no debe contener material que degrade el recubrimiento anódico. Según una realización, el recubrimiento catódico puede cubrir una parte o todo el sustrato catódico con el fin de reducir la sobretensión.

Según la invención, el electrolito contiene metales activadores adecuados para su deposición sobre el cátodo, tales como molibdeno, tungsteno, vanadio, manganeso, y sus mezclas, en cualquier forma añadida al electrolito en una forma adecuada, por ejemplo, forma elemental y/o como compuestos.

Según una realización, la configuración del electrodo, es decir, el ánodo y/o cátodo, puede, por ejemplo, tomar la forma de una hoja o placa plana, una superficie curva, una superficie convoluta, una placa punzonada, un tamiz de alambre tejido, una hoja de malla expandida, una varilla, un tubo o un cilindro. Según una realización, se prefiere la forma cilíndrica.

El término "activación *in situ*" significa la activación del cátodo (por ejemplo, recubrimiento, electrodeposición) realizada, por ejemplo, mientras transcurre el proceso de producción de clorato de metal alcalino en la celda electrolítica de clorato. La activación *in situ* no requiere desmontaje mecánico de la celda electrolítica para separar una o más placas anódicas de las placas catódicas, por ejemplo, entre la electrodeposición y la producción de clorato.

Según una realización, la "activación *in situ*", como se usa en la presente invención, también cubre, por ejemplo, la activación mientras que la planta funciona temporalmente en un "modo de activación", es decir, en condiciones específicamente diseñadas para la óptima activación. Esto podría incluir el funcionamiento con la cristalización fuera de servicio con el fin de no contaminar el producto con metal(es) activador(es) y/o mejorar la utilización del (de los) metal(es) activador(es). Esto podría implicar, por ejemplo, el funcionamiento temporal a una mayor densidad de corriente hasta acelerar la deposición del metal activador. Esto también podría implicar el funcionamiento de la celda mientras que se producen cristales de clorato de metal alcalino, pero en condiciones de proceso ligeramente diferentes, por ejemplo, pH modificado. Según una realización, la "activación *in situ*" también comprende cargas intermitentes e irregulares, por ejemplo, como etapa en el procedimiento de puesta en marcha. Según una realización, la activación *in situ* también comprende la activación de una celda o varias celdas en modo fuera de línea usando una composición especial de electrolito.

Según una realización, la celda electrolítica es una celda no dividida.

Una "celda electrolítica no dividida de clorato" es una celda electrolítica de clorato que no tiene barrera física (por ejemplo, una membrana o diafragma) entre el ánodo y el cátodo que funciona para separar el electrolito. Así, el cátodo y el ánodo están presentes en un único compartimento. Según una realización, la celda electrolítica puede ser una celda dividida.

Según una realización, el proceso de producción de clorato de metal alcalino comprende introducir una disolución electrolítica que contiene haluro de metal alcalino y clorato de metal alcalino en una celda electrolítica como se define en la presente invención, electrolizar la disolución electrolítica para producir una disolución electrolizada de clorato, transferir la disolución electrolizada de clorato a un reactor de clorato para que reaccione adicionalmente la disolución electrolizada de clorato para producir un electrolito más concentrado de clorato de metal alcalino. A medida que ocurre la electrólisis, el cloro formado en el ánodo se hidroliza inmediatamente y forma hipoclorito, mientras que en el cátodo se forma hidrógeno gaseoso.

Según una realización, la densidad de corriente en el ánodo puede variar desde 0,6 hasta 4, desde 0,8 hasta 4, desde 1 hasta 4, por ejemplo, desde 1 hasta 3,5, o desde 2 hasta 2,5 kA/m<sup>2</sup>.

Según una realización, la densidad de corriente en el cátodo varía desde 0,05 hasta 4, por ejemplo, desde 0,1 hasta 3, por ejemplo, desde 0,6 hasta 3 o desde 1 hasta 2,5 kA/m<sup>2</sup>.

Según una realización, el clorato formado se separa por cristalización, mientras que las aguas madres se recirculan y se enriquecen con cloruro para la electrólisis adicional para formar hipoclorito.

Según una realización, el electrolito que contiene clorato se transfiere a un reactor separado donde se convierte en dióxido de cloro, que se separa como una corriente gaseosa. Entonces, el electrolito agotado en clorato se transfiere de nuevo a la unidad de clorato y se enriquece con cloruro para la electrólisis adicional para formar hipoclorito.

5 Según una realización, el pH se ajusta en varias posiciones dentro del intervalo 5,5-12 para optimizar las condiciones de proceso para la operación unitaria respectiva. Así, se usa un pH débilmente ácido o neutro en el electrolizador y en los recipientes de reacción para promover la reacción de hipoclorito a clorato, mientras que el pH en el cristalizador es alcalino para prevenir que se formen y se liberen el hipoclorito y el cloro gaseosos y para reducir el riesgo de corrosión. Según una realización, el pH de la disolución alimentada a la celda varía desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 7, por ejemplo, desde aproximadamente 5,5 hasta aproximadamente 6,9, tal como desde aproximadamente 5,8 hasta aproximadamente 6,9.

10 Según una realización, la disolución electrolítica contiene haluro de metal alcalino, por ejemplo, cloruro sódico, en una concentración desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 180, por ejemplo, desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 140 o desde aproximadamente 106 hasta aproximadamente 125 g/L. Según una realización, la disolución electrolítica contiene clorato de metal alcalino en una concentración desde aproximadamente 450 hasta aproximadamente 700, por ejemplo, desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 650, o desde aproximadamente 550 hasta aproximadamente 610 g/L.

15 Según una realización, el proceso se usa para producir clorato de sodio o clorato de potasio, pero también se pueden producir otros cloratos de metal alcalino. La producción de clorato de potasio se puede efectuar añadiendo una disolución purificada de cloruro de potasio a un flujo parcial alcalinizado de clorato de sodio electrolíticamente producido, seguido por precipitación de cristales por enfriamiento y/o evaporación. El clorato se produce adecuadamente por un proceso continuo, pero también se puede usar un proceso discontinuo.

20 Según una realización, se suministran cloruro de metal alcalino en forma de una sal de calidad técnica y agua sin potabilizar para preparar la suspensión salina. Dicha preparación se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0498484. Según una realización, el flujo hacia las celdas de clorato normalmente es desde 75 hasta 200 m<sup>3</sup> de electrolito por tonelada métrica de clorato de metal alcalino producido.

25 Según una realización, cada celda de clorato funciona a una temperatura que varía desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 150, por ejemplo, desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 90 °C, dependiendo de la sobrepresión en la caja de celdas que puede ser hasta 10 bares. Según una realización, una parte del electrolito de clorato se recircula desde los recipientes de reacción a la suspensión salina, y algo para la alcalinización y filtración del electrolito y ajuste final del pH antes del cristalizador de clorato. El electrolito así alcalinizado se alimenta al menos parcialmente al cristalizador, en el que se evapora el agua, cristaliza el clorato de sodio y se retira sobre un filtro o por una centrifugadora mientras que condensa el agua expulsada.

30 Según una realización, las aguas madres, que están saturadas con respecto al clorato y contienen altos contenidos de cloruro sódico, se recirculan directamente a la preparación de suspensión salina y por lavadores de gas de la celda y lavadores de gas del reactor.

Según una realización, la presión en la celda es aproximadamente 20 a 30 mbares por encima de la presión atmosférica.

35 Según una realización, la conductividad (eléctrica) en el electrolito de la celda varía desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 700, por ejemplo, desde aproximadamente 300 hasta aproximadamente 600 mS/cm.

Siendo así descrita la invención, será obvio que la misma se puede variar de muchas formas dentro del alcance de las reivindicaciones. Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente cómo se puede realizar la invención descrita sin limitar su alcance.

40 Todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso, si no se establece de otro modo.

### Ejemplo 1

45 Se usó una pequeña planta piloto de producción de clorato que comprendía una celda de electrólisis y un recipiente de reacción (que también actuaba de separador de gases). El electrolito se hizo circular por medio de una bomba. En la parte superior del recipiente del reactor, se retiró gas; se absorbió una pequeña cantidad de especies de cloro en hidróxido sódico 5 molar; se eliminó completamente el agua por adsorción en desecante. Luego se midió continuamente en % en volumen el contenido de oxígeno en el gas restante. También se midió el caudal de oxígeno (litro/s) con el fin de calcular la eficiencia de la corriente catódica (ECC) en el cátodo. Se determinó el caudal de hidrógeno restando la parte de oxígeno del caudal de gas total. Entonces se calculó la ECC a partir del caudal de hidrógeno usando la siguiente expresión  $ECC = (\text{Litros normales de H}_2 \text{ por segundo}/22,4) \cdot (2F/I)$ , donde F es la constante de Faraday e I es la intensidad de la corriente a través de la celda en amperios.

55 El electrolito inicial usado fue una disolución acuosa que contenía 120 g/L de NaCl y 580 g/L de NaClO<sub>3</sub>. El ánodo en la celda de electrólisis fue PSC120 (DSA®, TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>) disponible de Permascand. Como material de cátodo se usó MAXTHAL® 312 (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) (4,1 g/cm<sup>3</sup>) disponible de Kanthal con una superficie mecanizada. La distancia entre el ánodo y el cátodo fue aproximadamente 4 mm. El área superficial geométrica expuesta para la electrólisis, para el ánodo y el cátodo, respectivamente, fue 30 cm<sup>2</sup>. Se usó una densidad de corriente en cada experimento de 3 kA/m<sup>2</sup> tanto en el ánodo como el cátodo. La temperatura en el electrolito durante los experimentos fue 80 ± 2 °C.

Se observa claramente la activación del cátodo mediante la adición de  $\text{MoO}_3$ , como se expone en la Tabla 1, con bajas cantidades de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 9 \mu\text{M}$ , correspondiente a  $18 \mu\text{M}$  como Cr) también presentes en el electrolito.

5 En la Tabla 1, se puede observar que los experimentos en los que se usaron pequeñas cantidades de  $\text{MoO}_3$  en el electrolito produjeron un desprendimiento de oxígeno de 3,5-3,8 %. Se puede observar en la Tabla 1 un significativo efecto de activación, aunque la cantidad de  $\text{MoO}_3$  en el electrolito es muy baja. Los valores en la Tabla 1 se toman después de que se hayan alcanzado condiciones estables, después de cada adición.

**Tabla 1**

Oxígeno (%)	ECC (%)	Voltaje de la celda (V)	Cantidad de $\text{MoO}_3$ en el electrolito
3,8	$\sim 100$	3,27	-
3,8	$\sim 100$	3,21	1 mg/L (0,007 mM)
3,7	$\sim 100$	3,17	2 mg/L (0,014 mM)
3,6	$\sim 100$	3,15	5 mg/L (0,035 mM)
3,5	$\sim 100$	3,15	10 mg/L (0,07 mM)

### Ejemplo 2

10 Se estudiaron los efectos a largo plazo a medida que se añadieron 1 mg/L (0,007 mM) y 100 mg/L (0,7 mM), respectivamente, de  $\text{MoO}_3$  al electrolito (Tabla 2). La puesta a punto fue como en el Ejemplo 1 (con un nuevo electrodo MAXTHAL® 312 como cátodo).

**Tabla 2**

Oxígeno (%)	ECC (%)	Voltaje de la celda (V)	$\text{MoO}_3$ en el electrolito*
> 4	$\sim 100$	3,31	-
3,5*	$\sim 100^{**}$	3,15**	1 mg/L (0,007 mM)
$\gg 4^{**}$	$\sim 100^{**}$	3,11**	100 mg/L (0,7 mM)

\* 5 h después de la adición de  $\text{MoO}_3$ .

\*\* 4 h después de la adición de  $\text{MoO}_3$ .

15 Es evidente que el experimento con 100 mg/L de  $\text{MoO}_3$  da como resultado niveles considerables de oxígeno. Sin embargo, se activa considerablemente el cátodo.

### Ejemplo 3

20 En un ensayo para estudiar cómo la densidad de corriente catódica afecta la activación del cátodo (un MAXTHAL® 312 nuevo), se usó la puesta a punto y el electrolito de partida del Ejemplo 1. Después de haber añadido 50 mg/L (0,35 mM) de  $\text{MoO}_3$  al electrolito, se estabilizó a  $2 \text{ kA/m}^2$  la activación del voltaje de la celda hasta 3,05 V. Entonces, la densidad de corriente en el cátodo aumentó hasta  $3 \text{ kA/m}^2$  durante aproximadamente 1,5 h y luego se redujo otra vez hasta  $2 \text{ kA/m}^2$ . El cátodo llegó a activarse adicionalmente por aproximadamente 20 mV solo por el aumento en la densidad de corriente durante un periodo de tres minutos.

### Ejemplo 4 (ejemplo de base)

25 Se realizaron varios experimentos a pequeña escala en los que se añadió molibdeno al electrolito. Se usó una disolución 5 M de NaCl (ac.) en todos los electrolitos. No estuvo presente cromato en los experimentos. Como electrodo de trabajo se usó un disco de titanio que giraba a 3000 rpm a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH 6,5. Se realizaron seis experimentos en los que el potencial en el electrodo de trabajo se mantuvo a  $-1,5 \text{ V}$  frente a Ag/AgCl durante cinco minutos. Después de esto se disminuyó el potencial. A una cierta densidad de corriente,  $0,5 \text{ kA/m}^2$  en el electrodo de trabajo, se muestrearon las lecturas del potencial frente a Ag/AgCl como se expone en las Tablas 3 (NaCl 5 M) y 4  
30 (NaCl 5M, NaClO 15 mM).

**Tabla 3**

Nº	C(Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ), mM	C(MoO <sub>3</sub> ), mM	E (V) frente a Ag/AgCl
1	0	0	-1,50
2	1	0	-1,25
3	0	1	-1,25

**Tabla 4**

Nº	C(Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ), mM	C(MoO <sub>3</sub> ), mM	E (V) frente a Ag/AgCl
1	0	0	-1,47
2	1	0	-1,19
3	0	1	-1,19

5 Es evidente que pequeñas cantidades de especies de molibdeno reducen el voltaje en el cátodo de titanio.

**Ejemplo 5 (ejemplo de base)**

10 Se realizaron tres experimentos como un ensayo para comprobar cómo se compara una especie de tungsteno con especies de molibdeno como activador, usando también en este caso un disco giratorio. En este caso, el material del electrodo fue fase MAX (Maxthal 312® de Kanthal). En este experimento, el disco giró a 3000 rpm, polarizado a 2 kA/m<sup>2</sup>. La disolución electrolítica contuvo NaCl (ac.) 5 M a una temperatura de 70 °C, y a pH de 6,5. Los experimentos se realizaron según la Tabla 5 y las lecturas se realizaron después de 15 minutos.

**Tabla 5**

Nº	Aditivo	E (V) frente a Ag/AgCl*
1	Ninguno	-1,53
2	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 10 mM	-1,39
3	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 10 mM	-1,43

\* El potencial se corrigió para la caída de IR

**Ejemplo 6 (ejemplo de base)**

15 Para estudiar el efecto del cromo, se realizaron cuatro experimentos con electrolitos como se expone en la Tabla 6. Se usó un disco de titanio como electrodo de trabajo, que giraba a 3000 rpm a 70 °C y pH 6,5. El potencial en el electrodo de trabajo se mantuvo a -1,5 V frente a Ag/AgCl durante cinco minutos. Después de esto, el potencial se disminuyó en una tasa de 50 mV/s y se monitorizó la densidad de corriente en el electrodo de trabajo. En los experimentos, la densidad de corriente se muestreó a alrededor de -0,8 V frente a Ag/AgCl y se usó como medición de cómo de significativa era la reducción de hipoclorito. Las corrientes catódicas más altas a este potencial señalarán más reducción de hipoclorito y, por tanto, una menor selectividad por el desprendimiento de hidrógeno, dando como resultado finalmente una menor eficiencia de la corriente catódica, como se mide en los Ejemplos 1 y 2.

**Tabla 6**

Nº	Composición del electrolito	Densidad de corriente a -0,8 V frente a Ag/AgCl
1	NaCl 5 M + NaClO 15 mM	-0,33 kA/m <sup>2</sup>
2	NaCl 5 M + NaClO 15 mM + Cr (VI) 20 µM	-0,01 kA/m <sup>2</sup>
3	110 g/dm <sup>3</sup> de NaCl + 550 g/dm <sup>3</sup> de NaClO <sub>3</sub> + NaClO 15 mM + Cr (VI) 18 µM	-0,02 kA/m <sup>2</sup>
4	110 g/dm <sup>3</sup> de NaCl + 550 g/dm <sup>3</sup> de NaClO <sub>3</sub> + NaClO 15 mM + Cr (VI) 2 µM	-0,14 kA/m <sup>2</sup>

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso para la producción de clorato de metal alcalino, que comprende electrolizar un electrolito que comprende cloruro de metal alcalino en una celda electrolítica en la que están dispuestos al menos un ánodo y al menos un cátodo, en donde
- 5 a) dicho electrolito comprende cromo en cualquier forma en una cantidad que varía desde  $0,01 \cdot 10^{-6}$  hasta  $100 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>
- b) dicho electrolito comprende molibdeno, tungsteno, vanadio, manganeso y/o sus mezclas en cualquier forma en una cantidad total que varía desde  $0,1 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup> hasta  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, y en donde
- 10 el cátodo comprende un sustrato, que comprende al menos uno de titanio, molibdeno, tungsteno, subóxido de titanio, nitruro de titanio (TiN<sub>x</sub>), fase MAX, carburo de silicio, carburo de titanio, grafito, carbono vítreo o sus mezclas, y en donde
- el cátodo carece de hierro o compuestos de hierro.
2. Proceso según la reivindicación 1, en donde se añade un compuesto de cromo al electrolito en forma de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CrO<sub>3</sub> y/o sus mezclas.
- 15 3. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la celda es no dividida.
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la forma del ánodo y/o cátodo es cilíndrica.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el cromo está presente en el electrolito en una cantidad que varía desde  $0,1 \cdot 10^{-6}$  hasta  $50 \cdot 10^{-6}$  mol/dm<sup>3</sup>.
- 20 6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde está presente molibdeno, tungsteno, vanadio, manganeso y/o sus mezclas en el electrolito en una cantidad desde  $0,001 \cdot 10^{-3}$  hasta  $0,1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el sustrato catódico se selecciona de titanio, fase MAX y/o sus mezclas.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la densidad de corriente en el ánodo varía desde 0,6 hasta 4 kA/m<sup>2</sup>.
- 25 9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la densidad de corriente en el cátodo varía desde 0,05 hasta 4 kA/m<sup>2</sup>.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la densidad de corriente en el ánodo varías desde 1 hasta 3,5 kA/m<sup>2</sup>.
- 30 11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la densidad de corriente en el cátodo varía desde 0,6 hasta 2,5 kA/m<sup>2</sup>.