

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 901**

51 Int. Cl.:

C25B 1/26 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/467 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2015 PCT/EP2015/074609**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16066544**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2015 E 15784392 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3212580**

54 Título: **Electrodo para procesos de electrocloración y método de fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

27.10.2014 IT MI20141838

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

29.01.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IACOPETTI, LUCIANO y
CALDERARA, ALICE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 697 901 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

Electrodo para procesos de electrocloración y método de fabricación de los mismos.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un electrodo adecuado para su uso en células de electrocloración, tales como células para el tratamiento biocida de aguas de lastre para aplicaciones navales.

10 Antecedentes de la invención

La electrólisis del agua de mar u otras soluciones acuosas diluidas de cloruro de sodio con la consiguiente generación de cloro activo, es decir, de una mezcla de hipoclorito y otras especies oxidantes, encuentra varias aplicaciones en la industria que aprovechan las propiedades biocidas y desinfectantes del producto. Una aplicación de particular interés es el tratamiento biocida del agua de lastre empleada en el campo náutico. Como se sabe, de hecho, los procedimientos de lastre y balanceo realizados en embarcaciones cuando son desplazadas o en el curso de operaciones de carga y descarga en puertos se llevan a cabo con una cantidad de agua de mar almacenada en compartimentos dedicados, que se vacían o llenan en consecuencia. Para evitar contaminar las áreas de descarga con especies biológicas provenientes de diferentes entornos, es obligatorio llevar a cabo un tratamiento biocida preventivo del agua para su descarga, eliminando en particular todo tipo de microorganismos. Se conocen formulaciones de ánodos basados en sustratos de titanio recubiertos con óxido de metal noble adecuados para la generación de cloro activo a partir de cloruro de sodio; sin embargo, las formulaciones conocidas generalmente se caracterizan por una baja selectividad y eficiencia cuando se opera con electrolitos a baja concentración de cloruro de sodio, en particular a bajas temperaturas como es el caso del agua de mar. La generación anódica de cloro activo en células electrolíticas no separadas, típica de los procesos de electrocloración, además, está contrarrestada por una generación catódica de hidrógeno asociada con un aumento local de la alcalinidad, que favorece la rápida escamación de las superficies del cátodo. En este sentido, comúnmente se realiza un lavado periódico de los cátodos con ácido clorhídrico; dicho proceso plantea algunos problemas de seguridad y medioambientales. Una solución alternativa consiste en llevar a cabo la electrólisis entre dos electrodos de formulación idéntica, operando alternativamente uno como el ánodo y el otro como el cátodo y viceversa, invirtiendo periódicamente la polaridad aplicada: de esta manera, se obtiene un efecto de autolimpieza de los cátodos con escamación bajo el efecto de la acidificación local inducida por el posterior funcionamiento anódico. Los ánodos de titanio recubiertos con óxido de metal noble de la técnica anterior, sin embargo, tienen una tendencia a desactivarse durante la operación catódica, lo que afecta negativamente a los costes generales de la tecnología. Una celda de electrocloración para la electrólisis del agua de mar usando electrodos en condiciones de polarización alterna se describe en la patente US 2013/087450 A1.

Por tanto, sería deseable proporcionar un electrodo adecuado para su uso en celdas de electrocloración que superen los inconvenientes de la técnica anterior.

En particular, sería deseable proporcionar un electrodo que tenga una buena selectividad en la generación de cloro activo a partir de soluciones diluidas de cloruro de sodio incluso a baja temperatura, con una duración adecuada para una aplicación industrial, incluso cuando se someta a una inversión periódica de su polaridad.

45 Sumario de la invención

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

En un aspecto, la invención se refiere a un electrodo adecuado para su uso en células de electrocloración, que comprende un sustrato de titanio, un primer recubrimiento catalítico interno aplicado al sustrato que contiene una mezcla de óxidos de tantalio, rutenio e iridio, un recubrimiento catalítico externo adicional que contiene una mezcla de óxidos de titanio, rutenio y al menos un elemento seleccionado entre níquel, hierro y cobalto. El sustrato de titanio puede comprender una lámina sólida o una estructura perforada (como una lámina perforada, una lámina expandida o una malla) de titanio metálico opcionalmente aleado. En una realización, el sustrato de titanio tiene un índice de rugosidad promedio R_a con un intervalo de 4 a 10 μm , para favorecer el anclaje óptimo de los recubrimientos catalíticos; este perfil de rugosidad se puede obtener a través de un ataque químico selectivo de los límites de grano de un sustrato de titanio en condiciones metalúrgicas controladas: esto puede favorecer el anclaje de las capas de recubrimiento, con referencia particular al recubrimiento catalítico interno en contacto directo con la superficie del sustrato, en una amplia gama de carga específica. El perfil de rugosidad obtenido se puede controlar mediante mediciones con un perfilómetro, como se conoce en la técnica. En una realización, la carga total de metal noble en el recubrimiento catalítico interior expresado como la suma de intervalos de rutenio e iridio es de 1 a 5 g/m^2 . Esto puede tener la ventaja de maximizar la explotación del metal noble a lo largo del ciclo de vida del electrodo, maximizando la duración específica del electrodo para una carga dada de metal noble aplicado, como se observa en el transcurso de una extensa campaña de pruebas. En una realización, la composición en peso del recubrimiento catalítico externo comprende el 30-60 % de Ru, el 35-70 % de Ti y el 1-8 % como la suma de Fe, Co y Ni. Las formulaciones dentro de este intervalo han demostrado ser óptimas para equilibrar la actividad catalítica del

electrodo, su selectividad y su vida útil operativa, particularmente al trabajar con electrolitos diluidos, por ejemplo con NaCl a una concentración inferior a 20 g/l, incluso a baja temperatura, por ejemplo por debajo de 20 °C. Con el fin de garantizar un funcionamiento óptimo en las células de electrocloración, puede ser preferible distribuir el metal noble en la formulación de los recubrimientos catalíticos de modo que esté predominantemente concentrado en la capa más externa. Esto puede tener la ventaja de proporcionar mejores rendimientos en términos de actividad catalítica y durabilidad para un coste de electrodo dado. En una realización, la relación en peso del contenido de rutenio en el recubrimiento catalítico externo al contenido de metal noble expresado como la suma de rutenio e iridio en el recubrimiento catalítico interno está comprendida, por tanto, entre 3 y 10.

Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un método para la fabricación de un electrodo como se describe anteriormente en este documento, que comprende las etapas secuenciales de ataque químico de un sustrato de titanio en una solución ácida para conferir un perfil de rugosidad controlada, verificable por detección con perfilómetro; aplicación de una solución de compuestos de tantalio, rutenio e iridio al sustrato atacado, con la posterior descomposición térmica a una temperatura superior a 400 °C y la formación de un recubrimiento catalítico interno; la aplicación de una solución de compuestos de titanio, rutenio y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, hierro y cobalto al recubrimiento catalítico interno; y la posterior descomposición térmica a una temperatura superior a 400 °C hasta formar un recubrimiento catalítico externo. En una realización, la etapa de ataque químico se lleva a cabo a 80-90 °C en el 20-30 % en peso de ácido sulfúrico durante un tiempo suficiente para conferir una pérdida de peso de 150-250 g/m² al sustrato. Esto puede tener la ventaja de localizar la disolución del sustrato de titanio en los límites del grano, favoreciendo el anclaje de los recubrimientos catalíticos en un intervalo más amplio de carga específica.

Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un proceso para el tratamiento biocida de una solución acuosa de cloruro de sodio, por ejemplo, un agua de lastre para aplicaciones marinas, que comprende la electrólisis de al menos parte de la solución en una celda electrolítica equipada con uno o más pares de electrodos como se ha descrito anteriormente con generación de cloro activo. En una realización, el proceso incluye la inversión periódica de la polaridad del electrodo.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones particulares de la invención, cuya factibilidad se ha verificado en gran medida en el intervalo de valores reivindicados. Los expertos en la técnica deberían apreciar que las composiciones y técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan composiciones y técnicas descubiertas por los inventores que funcionan bien en la práctica de la invención; sin embargo, los expertos en la técnica deberían apreciar, a la luz de la presente divulgación, que pueden realizarse muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y seguir obteniendo un resultado parecido o similar sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Una lámina sólida 1 mm de espesor de titanio grado 1, con una superficie total de 0,5 m², se atacó en el 27 % en peso H₂SO₄ a 87 °C en ciclos de 15 minutos para un total de cinco ciclos, hasta observar una pérdida de peso de 175,5 g/m². El perfil de rugosidad resultante se caracterizó por valles localizados en el límite del grano, como muestra una investigación SEM, y se encontró que el índice de rugosidad promedio R_a estaba comprendido entre 8,6 y 10 μm según lo determinado con un perfilómetro a través de mediciones en varios puntos de la superficie. El sustrato así obtenido se subdividió en muestras de 130 mm x 110 mm. Las diferentes muestras recibieron recubrimientos catalíticos de acuerdo con diversas formulaciones, la más significativa de las cuales se presenta en la Tabla 1. Para todas las muestras presentadas, el recubrimiento catalítico interno se depositó mediante la aplicación de una solución acuosa, acidificada con ácido clorhídrico, de RuCl₃, H₂IrCl₆ y TaCl₅ en 5 capas, con secado intermedio a 50 °C durante 5 minutos y descomposición térmica a 480 °C durante 15 minutos después de cada capa. El recubrimiento catalítico externo se depositó con el mismo procedimiento, en un número de capas de entre 25 y 40, seleccionando los precursores de la solución acuosa correspondiente acidificada con ácido clorhídrico entre RuCl₃, TiCl₃, Fe(NO₃)₃, NiCl₂ y CoCl₂.

Muestra n.º	Composición de la capa interna (% en peso)	Carga de metales preciosos (g _[Ru + Ir] /m ²)	Composición de la capa externa (% en peso)	Carga de metales preciosos (g _[Ru] /m ²)
A1	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,27	Ru 46,25, 50 Ti, Fe 2,5, Ni 1,25	12,1
A2	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,25	Ru 46,25, 50 Ti, Fe 2,5, Ni 1,25	16,1
A3	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,27	Ru 46,25, 50 Ti, Fe 2,5, Ni 1,25	31,4
A4	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,20	Ru 40, Ti 54,5, 3,5 Fe, Co 2	18,3
A5	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,18	Ru 38, 60,7 Ti, Fe 1,3	11,0
A6	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,20	Ru 58, Ti 35,5, Ni 6,5	10,7
C1	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,29	Ru 45, Ti 55	15,7
C2	Ru 32,5, 32,5 Ir, Ta 35	3,11	Ru 38, Ti 62	9,8

Ejemplo 2

5 Las muestras del Ejemplo 1 se sometieron a una prueba convencional de actividad electroquímica, como una medida del potencial corregido mediante el Análisis de Respuesta de Frecuencia (ARF) en 220 g/l de NaCl, a una temperatura de 85 °C y pH 2. Todas las muestras resultaron ser activas hacia el desprendimiento de cloro, con potenciales anódicos entre 1,35 y 1,36 V a 1000 A/m².

10 Las mismas muestras se sometieron a una prueba convencional de eficiencia farádica en NaCl a 17 g/l, a una temperatura de 15 °C y a una densidad de corriente de 1200 A/m².

Las muestras A1, A2, A3, A4, A5 y A6 mostraron una eficiencia entre el 86 y el 87 %, en comparación con los valores del 81,8 % para la muestra C1 y el 83,6 % para la muestra C2.

15 Las características de la duración de las mismas muestras también se midieron utilizando una prueba acelerada convencional, proporcionando su funcionamiento en 17 g/l de NaCl a una temperatura de 15 °C y una densidad de corriente de 2500 A/m², invirtiendo la polaridad cada 12 horas, comenzando con la operación anódica. El electrodo se considera desactivado cuando su potencial de ánodo es 1 V más alto que el potencial anódico inicial.

20 Las muestras numeradas de A1 a A6 mostraron duraciones entre 1200 horas (muestra A4) y 1500 horas (A3), mientras que las muestras C1 y C2 mostraron duraciones de 500 y 460 horas respectivamente.

La descripción anterior no pretende limitar la invención, que puede usarse de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de sus alcances, y cuya extensión está definida únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

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

30 La discusión de documentos, actos, 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 ni representa que alguno o todos estos objetos formaran parte de la base de la técnica anterior o fueran de conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para su uso en celdas de electrocloración, que comprende:
- 5 - un sustrato de titanio.
 - un recubrimiento catalítico interno aplicado sobre dicho sustrato que contiene una mezcla de óxidos de tantalio, rutenio e iridio
 - un recubrimiento catalítico externo aplicado encima de dicho recubrimiento catalítico interno, que contiene una
10 mezcla de óxidos de titanio, rutenio y de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, hierro y cobalto.
2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de titanio se **caracteriza por** un índice de rugosidad promedio R_a de 4 a 10 μm .
- 15 3. El electrodo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho recubrimiento catalítico interno tiene una carga total de metal noble expresada como la suma de rutenio e iridio de 1 a 5 g/m^2 .
4. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición en peso de dicho revestimiento catalítico externo comprende el 30-60 % de Ru, el 35-70 % de Ti y el 1-8 % como la suma de Fe, Co y Ni.
- 20 5. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso del contenido de rutenio en dicho recubrimiento catalítico externo al contenido de metal noble expresado como la suma de rutenio e iridio en dicho recubrimiento catalítico interno es de 3 a 10.
- 25 6. Método para la producción de un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las siguientes etapas secuenciales:
- 30 - ataque químico de un sustrato de titanio en una solución ácida hasta conferir un perfil de rugosidad controlado;
 - aplicación de una solución de compuestos de tántalo, rutenio e iridio al sustrato atacado, con la posterior descomposición térmica a una temperatura superior a 400 °C y la formación de un recubrimiento catalítico interno;
 - aplicación de una solución de compuestos de titanio, rutenio y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en níquel, hierro y cobalto al recubrimiento catalítico interno, con la posterior descomposición
35 térmica a una temperatura superior a 400 °C y la formación de un recubrimiento catalítico externo.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicha solución ácida comprende el 20-30 % en peso de ácido sulfúrico y dicha etapa de ataque químico se lleva a cabo a 80-90 °C hasta que se obtiene una pérdida de peso de dicho sustrato de entre 150 y 250 g/m^2 .
- 40 8. Proceso de tratamiento biocida en una solución acuosa de cloruro de sodio que comprende la electrólisis de la solución en una celda electrolítica equipada con un par de electrodos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con la formación de cloro activo.
- 45 9. El proceso según la reivindicación 8, que comprende además la inversión periódica de la polaridad de los electrodos de dicho par.
10. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que dicha solución acuosa de cloruro de sodio es un agua de lastre para aplicaciones marinas.
- 50