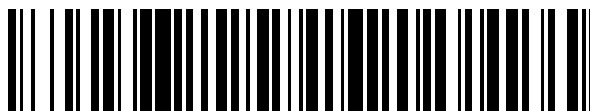


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 152**

51 Int. Cl.:

C25B 3/04	(2006.01)
C25B 1/10	(2006.01)
C25B 9/00	(2006.01)
C25B 9/10	(2006.01)
C25B 11/03	(2006.01)
C25B 11/04	(2006.01)
C25B 15/08	(2006.01)
C07C 5/10	(2006.01)
C07C 13/18	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2015 PCT/JP2015/058824**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15146944**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2015 E 15769674 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3124651**

54 Título: **Dispositivo para fabricar hidruro orgánico**

30 Prioridad:

28.03.2014 JP 2014069716

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

14.10.2019

73 Titular/es:

**YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY (50.0%)
79-1, Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama-shi
Kanagawa 240-8501, JP y
DE NORA PERMELEC LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MITSUSHIMA SHIGENORI;
TAKAKUWA YASUTOMO;
NISHIKI YOSHINORI;
KATO AKIHIRO;
MANABE AKIYOSHI;
SATO YASUSHI;
MIYOSHI KOTA;
NAKAGAWA KOJIRO y
OSHIMA SHINJI**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 727 152 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

Dispositivo para fabricar hidruro orgánico

5 **Descripción****Campo técnico**

10 **[0001]** La presente invención se refiere a un dispositivo para producir un hidruro orgánico en el cual se lleva a cabo electroquímicamente una hidrogenación del hidruro orgánico.

Antecedentes de la técnica

15 **[0002]** Mientras el problema de la energía ha sido importante, se ha estado prestando atención a la energía renovable. No obstante, puesto que la energía renovable, tal como la luz solar y la energía eólica, es fluctuante y está distribuida de manera desigual, su transporte y almacenamiento en forma de energía eléctrica resultan dificultosos. Por este motivo, el hidrógeno es un fuerte candidato para el transporte y el almacenamiento de la energía renovable. No obstante, el hidrógeno es un gas a temperatura y presión normales y no es adecuado para el transporte y almacenamiento.

20 **[0003]** Se está prestando atención a los hidruros orgánicos que hacen uso de hidrocarburos, tales como ciclohexano, metilciclohexano y decalina, los cuales se utilizan para el transporte y almacenamiento de hidrógeno. Los hidruros orgánicos son un líquido a temperatura y presión normales, y se manipulan fácilmente. Cuando los hidruros orgánicos se hidrogenan o deshidrogenan electroquímicamente, los hidruros orgánicos actúan como portador de energía en lugar de hidrógeno para permitir su almacenamiento y transporte.

25 **[0004]** En la producción convencional de hidruros orgánicos, tales como metilciclohexano, se produce hidrógeno mediante electrolisis de agua usando energía renovable, y se hidrogena tolueno utilizando un reactor de hidrogenación para producir metilciclohexano. En un método de electro-síntesis, el proceso se puede simplificar por hidrogenación directa.

30

Lista de citas**Bibliografía de patentes**

35 **[0005]** Bibliografía de patentes 1: la solicitud de patente japonesa publicada n.º 2012-72477 WO 2013/111585 A1, JP S58 91178 A, JP S49 56952 A, JP 2012 107331 A, WO 2016/047629 A1, WO 2016/076277 A1, WO 2016/080505 A1 y US 2013/313127 A1, describen dispositivos de reducción electroquímica. Zhang Zhaoxian et al., *Introduction to Titanium Electrode, Metallurgical Industry Press*, páginas 437 a 442, 30 de septiembre de 2008, describen óxido binario de IrO₂-Ta₂O₅.

40

Sumario de la invención**Problema técnico**

45 **[0006]** En la bibliografía de patentes 1 que describe un dispositivo convencional para producir un hidruro orgánico, una membrana electrolítica de polímero sólido se une, no solamente a un catalizador catódico, sino también a un catalizador anódico. Por lo tanto, la bibliografía de patentes 1 presenta un problema en el cual el gas oxígeno generado en el catalizador anódico tiende a permanecer.

50 **[0007]** La presente invención se ha realizado considerando dicho problema, y es un objetivo de la presente invención proporcionar una tecnología capaz de suprimir la retención de gas oxígeno en un catalizador anódico de un dispositivo para producir un hidruro orgánico.

Solución al problema

55

[0008] Un aspecto de la presente invención es un dispositivo para producir un hidruro orgánico de acuerdo con la reivindicación 1.

60 **[0009]** En la presente, "dirección corta" y "dirección larga" son términos para discriminar direcciones, y no especifican la discriminación de direcciones sobre la base de una diferencia en longitud. La solución electrolítica puede ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, que tenga una conductancia iónica, medida a 20 °C, de 0,01 S/cm o superior.

[0010] Combinaciones adecuadas de los componentes respectivos antes descritos también se pueden incluir en el alcance de la presente invención que busca protección conferida por la presente solicitud de patente.

Efectos ventajosos de la invención

[0011] De acuerdo con la presente invención, se evita que, en un catalizador anódico del dispositivo para producir un hidruro orgánico, quede gas oxígeno.

Breve descripción de los dibujos

[0012]

La FIG. 1 es un diagrama que ilustra una configuración esquemática de un dispositivo para producir un hidruro orgánico de acuerdo con una realización.

La Fig. 2 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una estructura de un ánodo.

La FIG. 3 es una gráfica que muestra un cambio, con el tiempo, de una densidad de corriente en un dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo 1 en el cual se aplican 1,7 V entre un ánodo y un cátodo, y un cambio, con el tiempo, de una densidad de corriente en un dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo Comparativo 1 en el cual se aplican 1,75 V entre un ánodo y un cátodo.

Descripción de realizaciones

[0013] En lo sucesivo en la presente se describirá una realización de la presente invención en referencia a los dibujos.

[0014] La FIG. 1 ilustra un diagrama de una configuración esquemática de un dispositivo para producir un hidruro orgánico 10 de acuerdo con una realización. El dispositivo para producir un hidruro orgánico 10 tiene una celda electroquímica provista de un ánodo 12 en una superficie de una membrana electrolítica 11 y un cátodo que incluye una capa 13 de catalizador catódico y una capa 14 de difusión catódica en otra superficie de la membrana electrolítica 11. En lo sucesivo en la presente, se describirá detalladamente cada parte del dispositivo para producir un hidruro orgánico 10.

[0015] La membrana electrolítica 11 se forma con un material (ionómero) que presenta conductividad protónica. Mientras que los protones se hacen conducir selectivamente, se evita la mezcla o difusión de sustancias entre el cátodo y el ánodo 12. El grosor de la membrana electrolítica 11 es, preferentemente, de 5 a 300 μm , más preferentemente de 10 a 150 μm , y, con la mayor preferencia, de 20 a 100 μm . Cuando el grosor de la membrana electrolítica 11 es inferior a 5 μm , disminuye la propiedad de barrera de la membrana electrolítica 11, y es probable que se produzcan fugas cruzadas. Cuando el grosor de la membrana electrolítica 11 es superior a 500 μm , la resistencia de transferencia iónica se hace demasiado grande. Por lo tanto, esta no es la opción preferida.

[0016] La Fig. 2 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una estructura del ánodo 12. Tal como se muestra en la FIG. 2, el ánodo 12 tiene un material 200 de soporte y alimentación eléctrica y un catalizador electrolítico 220. Es deseable que el material 200 de soporte y alimentación eléctrica sea un material con forma de placa que tenga conductividad eléctrica suficiente para suministrar una corriente necesaria para la electrolisis, y un grosor de un material de base de 0,1 mm a 2 mm y una estructura en red debido a la necesidad de resistencia mecánica de la celda electrolítica. La relación de apertura correspondiente a una apertura con respecto a la superficie completa del material 200 de soporte y alimentación eléctrica se sitúa dentro de un intervalo del 30 al 70%. Cuando la relación de apertura es inferior al 30%, el gas oxígeno (burbujas) generado en el ánodo 12 no se elimina de manera rápida. Por lo tanto, se incrementa la resistencia de la celda debido al efecto denominado de burbujeo. Por contraposición, cuando la relación de apertura es del 70% o superior, las burbujas se eliminan rápidamente, pero el área eficaz del electrodo se reduce, y también se reduce la conductividad eléctrica aparente del material de base. De este modo, se incrementa la resistencia de la celda completa para reducir el rendimiento de electrolisis. El material 200 de soporte y alimentación eléctrica tiene una forma rómbica de la apertura con una distancia S entre centros, en la dirección corta, de 0,1 a 4 mm, y una distancia L entre centros, en la dirección larga, de 0,1 a 6 mm. Cuando la distancia S entre centros en la dirección corta es mayor de 4 mm ó la distancia L entre centros en la dirección larga es mayor de 6 mm, puede resultar que la distribución de corriente en la celda electrolítica, particularmente en la membrana electrolítica 11, sea no uniforme. Por lo tanto, la resistencia de la celda completa puede incrementarse para reducir el rendimiento de electrolisis. Por contraposición, cuando la distancia S entre centros, en la dirección corta, es menor de 0,1 mm ó la distancia L entre centros, en la dirección larga, es menor de 0,1 mm, puede mejorarse el rendimiento de la electrolisis, pero el grosor del material de base se reduce por ciertos motivos en términos de procesado y su manipulación resulta incómoda. Como contramedida, puede incrementarse el grosor del material 200 de soporte y alimentación eléctrica. No obstante aumenta el coste de producción del material 200 de soporte y alimentación eléctrica y, como consecuencia, se incrementa el coste de producción del ánodo 12, y resulta difícil su utilización en un dispositivo real.

- 5 **[0017]** Para evitar un aumento de la resistencia debido a las burbujas y fomentar el suministro de un líquido a electrolizar, es preferible que el ánodo 12, como electrodo generador de gas, sea un cuerpo poroso y presente una resistencia excelente a la corrosión contra un electrolito ácido. Como material 200 de soporte y alimentación eléctrica, se usa preferentemente una malla expandida realizada con titanio. Es deseable que la malla expandida se uniformice adecuadamente de manera que la malla tenga una estructura tridimensional después del procesado en malla. Cuando la malla expandida se usa como material 200 de soporte y alimentación eléctrica, la dirección larga es la dirección de los cortes durante la producción de la malla expandida, y la dirección corta es la dirección ortogonal a los cortes.
- 10 **[0018]** El catalizador electródico 220 está sustentado en una superficie del material 200 de soporte y alimentación eléctrica. Como catalizador electródico 220 en el cual se genera oxígeno con el catalizador electródico sumergido en una solución electrolítica ácida, un material de catalizador electródico basado en óxido de iridio presenta bajas pérdidas de voltaje y una excelente durabilidad. El catalizador electródico 220 es un catalizador electródico basado en óxido de iridio, formado con óxido de tantalio en una solución sólida ya que el aumento de las pérdidas de voltaje en un sistema en el cual se mezcla una sustancia orgánica es pequeño.
- 15 **[0019]** Cuando la solución electrolítica ácida entra en contacto con el ánodo 12, el metal usado como material 200 de soporte y alimentación eléctrica del ánodo 12, tal como titanio, se oxida para formar una película aislante. Por lo tanto, es preferible que, sobre al menos una superficie del material 200 de soporte y alimentación eléctrica en contacto con el catalizador electródico 220, se forme un recubrimiento 210 de un metal válvula conductor, tal como tantalio o una capa de aleación del mismo, un metal noble, o un óxido de metal noble. Por consiguiente, puede mantenerse de manera favorable la conductividad entre el material 200 de soporte y alimentación eléctrica y el catalizador electródico 220.
- 20 **[0020]** Volviendo de nuevo a la descripción de la FIG. 1, una placa divisoria 16a que presenta conductividad electrónica se dispone sobre la porción más externa de la celda electroquímica en un lado del ánodo 12. La placa divisoria 16a se forma, por ejemplo, con un metal, tal como titanio.
- 25 **[0021]** Un separador 17a se fija entre una porción periférica de superficie de la placa divisoria 16a en el lado del ánodo 12 y la membrana electrolítica 11. La cámara anódica 26 es un espacio rodeado por la placa divisoria 16a, el separador 17a de borde lateral de la cámara anódica, y la membrana electrolítica 11. El separador 17a funciona también como material de sellado para evitar que la solución electrolítica ácida se fugue fuera de la cámara anódica 26, y, de manera deseable, tiene propiedades de aislante eléctrico. Los ejemplos de un material para el separador 17a pueden incluir una resina de tetrafluoruro de etileno.
- 30 **[0022]** En una porción inferior del separador 17a se proporciona una entrada 19 de solución electrolítica ácida, y la solución electrolítica ácida se suministra desde la entrada 19 de solución electrolítica ácida hacia la cámara anódica 26. Los ejemplos de la solución electrolítica ácida pueden incluir ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, y ácido clorhídrico, los cuales tienen una conductancia iónica, medida a 20°C, de 0,01 S/cm o superior. Cuando la conductancia iónica es inferior a 0,01 S/cm, es improbable que se logre una reacción electroquímica que sea suficiente desde el punto de vista industrial. En una porción superior del separador 17a se proporciona una salida 20 de solución electrolítica ácida, y la solución electrolítica ácida almacenada en la cámara anódica 26 se descarga fuera del sistema a través de la salida 20 de solución electrolítica ácida.
- 35 **[0023]** Entre el ánodo 12 y la placa divisoria 16a está dispuesto un cuerpo elástico 23 de soporte de ánodo, y el ánodo 12 es empujado sobre la membrana electrolítica 11 por el cuerpo elástico 23 de soporte de ánodo. El cuerpo elástico 23 de soporte de ánodo está formado, por ejemplo, con un conductor electrónico que tiene una estructura de muelle o resorte laminar. Cuando la estructura que contiene el ánodo 12 se forma proporcionando el cuerpo elástico 23 de soporte de ánodo entre la placa divisoria 16a y el ánodo 12 que constituyen la cámara anódica 26, según se ha descrito anteriormente, pueden facilitarse las operaciones de mantenimiento, tales como la sustitución del ánodo 12. Entre el ánodo 12 y la membrana electrolítica 11 se proporciona un separador 25 de ánodo. El separador 25 de ánodo está configurado para mantener un intersticio predeterminado entre el ánodo 12 y la membrana electrolítica 11. El intersticio entre el ánodo 12 y la membrana electrolítica 11 es de 0,02 a 0,2 mm, y, preferentemente, de 0,05 a 0,2 mm.
- 40 **[0024]** Es preferible que el cuerpo elástico 23 de soporte de ánodo se forme con un material que tenga resistencia contra los ácidos ante la solución electrolítica ácida suministrada desde la entrada 19 de solución electrolítica ácida y que, como material de base, se use titanio o aleación de titanio. Como estructura del cuerpo elástico que constituye el cuerpo elástico 23 de soporte de ánodo, se consideran varios tipos de estructuras, tales como los tipos correspondientes a resortes en forma de V, resortes en cruz-X y muelles acolchados (*cushion coil*), y un agregado de fibras producido por el método de corte por retemblado (*chatter vibration cutting*). Teniendo en cuenta la resistencia de contacto de cada miembro, se seleccionan adecuadamente el grosor del material, y similares, para obtener una presión de contacto necesaria.
- 45 **[0025]** La capa 13 de catalizador catódico está formada con un catalizador sustentado sobre metal noble y un ionómero que presenta conductividad protónica. Cuando el cátodo y la membrana electrolítica 11 se unen, se forma un cuerpo
- 50
- 55
- 60

unido 15 de cátodo-membrana. En esta realización, cuando el cátodo y la membrana electrolítica 11 se deterioran, la sustitución de solamente el cuerpo unido 15 de cátodo-membrana puede reducir los costes necesarios para el mantenimiento al coste requerido mínimo.

5 **[0026]** La capa 14 de difusión catódica se forma, por ejemplo, con papel carbón o tela de carbón. La capa 14 de difusión catódica está en contacto con la capa 13 de catalizador catódico que tiene una estructura de matriz en la cual carbón sustentado sobre platino o aleación de platino se mezcla con un catalizador y un electrolito sólido protónicamente conductor.

10 **[0027]** En la porción más externa del cátodo de la celda electroquímica se dispone una placa divisoria 16b que presenta conductividad electrónica. La placa divisoria 16b se forma, por ejemplo, con un metal, tal como un acero inoxidable.

15 **[0028]** Un separador 17b está fijado entre una porción periférica del cátodo de la placa divisoria 16b y la membrana electrolítica 11. La cámara catódica 27 es un espacio rodeado por la placa divisoria 16b, el separador 17b, y la membrana electrolítica 11. El separador 17b funciona, también, como material de sellado para evitar que la sustancia que va a hidrogenarse y la sustancia orgánica que contiene hidruro se fuguen de la cámara catódica 27, y, de manera deseable, presenta propiedades de aislamiento eléctrico. Los ejemplos de un material para el separador 17b pueden incluir una resina de tetrafluoruro de etileno.

20 **[0029]** En una porción inferior del separador 17b se proporciona una entrada 21 de sustancia-a-hidrogenar, y la sustancia a hidrogenar, tal como tolueno, se suministra desde la entrada 21 de sustancia-a-hidrogenar hacia la cámara catódica 27. En una porción superior del separador 17b se proporciona una salida 22 de hidruro, y, hacia fuera del sistema, a través de la salida 22 de hidruro, se descarga una sustancia orgánica que contiene un hidruro, tal como metilciclohexano, que es un hidruro de tolueno.

25 **[0030]** Entre la placa divisoria 16b y la capa 14 de difusión catódica está dispuesto un soporte 24 de cátodo. El soporte 24 de cátodo recibe una fuerza de empuje por parte del cuerpo elástico 23 de soporte de ánodo, y garantiza la conductividad electrónica entre la placa divisoria 16b y la capa 14 de difusión catódica. El soporte 24 de cátodo forma, también, un canal de flujo para controlar los flujos de la sustancia a hidrogenar y el hidruro.

30 **[0031]** De acuerdo con el dispositivo para producir un hidruro orgánico descrito anteriormente, puesto que se usa el ánodo en el cual está contenido el catalizador electrolítico en el material de soporte y alimentación eléctrica que tiene una estructura en red diseñada dentro de unos márgenes tales que la dimensión de la apertura es adecuada, se evita que el gas oxígeno generado en el catalizador electrolítico del ánodo 12 por electrolisis del agua permanezca. Por consiguiente, la reacción de electrolisis puede desarrollarse de manera más uniforme sobre un periodo de tiempo prolongado.

35 **[0032]** Puesto que el separador 25 de ánodo se proporciona entre el ánodo 12 y la membrana electrolítica 11, y se configura para mantener un intersticio predeterminado entre el ánodo 12 y la membrana electrolítica 11, el gas oxígeno generado en el ánodo 12 es sencillo de desplazar en sentido ascendente. Por lo tanto, puede suprimirse adicionalmente la retención del gas oxígeno en el catalizador electrolítico del ánodo 12.

Ejemplos

45 **[0033]** En lo sucesivo en este documento se describirán ejemplos de la presente invención. No obstante, los ejemplos son meramente ejemplos para ilustrar adecuadamente la presente invención, y no pretenden limitar la misma.

Ejemplo 1

50 **[0034]** El Ejemplo 1 es una estructura de acuerdo con el dispositivo para producir un hidruro orgánico (celda electrolítica) ilustrado en la FIG. 1. En lo sucesivo en la presente se describirá de forma detallada el dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo 1.

55 **[0035]** Como membrana electrolítica, se usó NRE212CS (disponible en DuPont, grosor: 50 μm). En una superficie de la membrana, se formó una capa de catalizador catódico mediante un método de recubrimiento por pulverización, para formar un compuesto de cátodo-membrana electrolítica. En la formación de la capa de catalizador catódico, en primer lugar se adicionó, a un polvo de catalizador de PtRu/C TEC61E54E (disponible en Tanaka Kikinokogyo, Pt: 23% en peso, Ru: 27% en peso), solución de dispersión DE2020 (disponible en DuPont) de ionómero Nation (marca comercial registrada), de manera que la relación del peso en seco con respecto al peso de carbono en el catalizador fue 1:1, con lo cual se preparó adecuadamente una tinta para recubrimiento usando un disolvente. Esta tinta se aplicó a la membrana electrolítica mediante recubrimiento por pulverización de manera que el peso total de Pt y Ru en el catalizador por unidad de área del electrodo fue 0,5 mg/cm^2 . Posteriormente, el componente de disolvente en la tinta se secó a 80°C para obtener la capa de catalizador catódico.

[0036] A una superficie de la capa de catalizador catódico se le fijó una capa de difusión catódica SGL35BC (disponible en SGL Carbon AG) que se cortó de acuerdo con la superficie del electrodo, y la misma se unió térmicamente a 120°C y 1 MPa durante 2 minutos, para formar un compuesto de cátodo-electrolito.

5 [0037] Como estructura en la cual se unieron una placa divisoria de cátodo y un soporte de cátodo, se usó una estructura basada en carbono obtenida por moldeo de carbono/resina epoxi. La porción de soporte de cátodo de la estructura tenía una pluralidad de canales de flujo para líquido que fluye sobre una superficie en contacto con la capa de difusión catódica. Cada uno de los canales de flujo tenía una porción de separación que presentaba una anchura de 1 mm y una altura de canal de flujo de 0,5 mm, y una forma recta que tenía una distancia entre los canales de flujo de 1 mm. Cada uno de los canales de flujo se proporcionó paralelo a una dirección vertical del dispositivo para producir un hidruro orgánico durante la configuración. Los dos terminales de los canales de flujo de la estructura tenían un colector de líquido que integra la pluralidad de canales de flujo para el suministro y la descarga de líquido, y se conectaron a trayectos para suministro y descarga de una sustancia orgánica a través del colector de fluido.

15 [0038] Como sustrato de ánodo se usó una malla expandida que tenía una distancia entre centros, en una dirección corta, de 3,5 mm, una distancia entre centros, en una dirección larga, de 0,6 mm, un grosor laminar de 1,0 mm, una anchura de paso de 1,1 mm, y una relación de apertura del 42% (véase la Tabla 1). Una superficie del sustrato de ánodo se sometió a un tratamiento de chorro seco, seguido por un tratamiento de lavado en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 20%. Después de eso, la superficie lavada del sustrato de ánodo se recubrió para presentar un grosor de recubrimiento de 2 µm usando un dispositivo de recubrimiento iónico con arco y una placa circular de diana de titanio JIS clase 1, de titanio puro, a una temperatura del sustrato 150°C y un nivel de vacío de $1,0 \times 10^{-2}$ Torr. Se repitió una pluralidad de veces una operación en la cual una solución acuosa mixta de tetracloruro de iridio/pentacloruro de tantalio se aplicó al sustrato de ánodo así obtenido seguido por un tratamiento térmico a 550°C en un horno eléctrico. De este modo, en calidad de ánodo se formó una capa de catalizador electrodo formada con una solución sólida de óxido de iridio y óxido de tantalio, de manera que el peso por unidad de área de electrodo en términos de cantidad de metal de Ir fue de 12 g/m².

[0039] Como cuerpo elástico de soporte de ánodo, se usó un cuerpo elástico en el cual se dispusieron resortes planos con un paso de 10 mm obtenidos mediante el procesado de una placa de Ti con un grosor de 0,3 mm. Sobre una superficie de contacto de los resortes planos con el ánodo, se formó una cantidad ligera de capa de platino.

[0040] Estos miembros de la celda, es decir, el soporte de cátodo, el compuesto de cátodo-membrana electrolítica, un separador de ánodo, el ánodo, y el cuerpo elástico de soporte de ánodo se estratificaron en este orden, y el cuerpo elástico de soporte de ánodo se insertó entre una placa divisoria en el lado del ánodo y el ánodo. De este modo, las capas respectivas fueron empujadas por una fuerza de empuje desde el lado del ánodo de manera que las capas se pegaron íntimamente dentro de una anchura de celda fija. El grosor del separador de ánodo, es decir, el intersticio entre la membrana electrolítica y el ánodo fue de 0,05 mm.

[0041] A través de una cámara catódica del dispositivo para producir un hidruro orgánico así obtenido, se hizo pasar tolueno por un elevador (en sentido ascendente a lo largo de una dirección vertical). A través de una porción de separación (cámara anódica) entre el ánodo y la placa divisoria en el lado del ánodo, se hizo pasar una solución acuosa de ácido sulfúrico a 5% por un elevador, de manera similar. Un electrodo negativo de una fuente de alimentación de voltaje constante se conectó al cátodo y un electrodo positivo se conectó al ánodo. Se llevó a cabo la siguiente reacción de electrolisis. El caudal de circulación de cada fluido se fijó de manera que la velocidad lineal en el lado del cátodo fue 1 m/min y la velocidad lineal en el lado del ánodo fue 3 m/min.

Tabla 1

	Malla extendida					Conductancia iónica	Intersticio	Densidad de corriente después de 60 minutos (voltaje aplicado 1,7 V)
	Distancia entre centros en la dirección corta	Distancia entre centros en la dirección larga	Grosor	Anchura de paso	Relación de apertura			
Ejemplo 1	3,5 mm	6,0 mm	1,0 mm	1,1 mm	42%	0,25 S/cm	0,05 mm	130 mA
Ejemplo 2	2,0 mm	4,0 mm	0,6 mm	0,6 mm	45%	0,25 S/cm	0,05 mm	120 mA
Ejemplo 3	2,0 mm	4,0 mm	0,6 mm	0,6 mm	45%	0,25 S/cm	0,2 mm	110 mA
Ejemplo 4	6,0 mm	10 mm	0,6 mm	1,0 mm	60%	0,25 S/cm	0,02 mm	90 mA

	Malla extendida					Conductancia iónica	Intersticio	Densidad de corriente después de 60 minutos (voltaje aplicado 1,7 V)
	Distancia entre centros en la dirección corta	Distancia entre centros en la dirección larga	Grosor	Anchura de paso	Relación de apertura			
Ejemplo Comparativo 1	-	-	-	-	65% (Porosidad)	0,25 S/cm	-	80 mA (Voltaje aplicado 1,75 V)
Ejemplo Comparativo 2	3,5 mm	6,0 mm	1,0 mm	1,1 mm	42%	0,25 S/cm	Ninguno	50 mA
Ejemplo Comparativo 3	3,0 mm	3,5 mm	1,0 mm	1,1 mm	20%	0,25 S/cm	0,05 mm	50 mA
Ejemplo Comparativo 4	8,0 mm	12 mm	1,0 mm	1,1 mm	71%	0,25 S/cm	0,05 mm	70 mA
Ejemplo Comparativo 5	2,0 mm	4,0 mm	0,6 mm	0,6 mm	45%	0,25 S/cm	1,0 mm	70 mA

Ejemplo 2

5 [0042] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo 2 tenía la misma configuración que en el Ejemplo 1, excepto que como sustrato del ánodo, se usó una malla expandida que tenía una distancia entre centros, en una dirección corta, de 2,0 mm, una distancia entre centros, en una dirección larga, de 4,0 mm, un grosor laminar de 0,6 mm, una anchura de paso de 0,6 mm y una relación de apertura del 45% (véase la Tabla 1).

Ejemplo 3

10 [0043] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo 3 tenía la misma configuración que en el Ejemplo 2 excepto que el intersticio entre la membrana electrolítica y el ánodo fue de 0,2 mm (véase la Tabla 1).

Ejemplo 4

15 [0044] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo 4 tenía la misma configuración que en el Ejemplo 1, excepto que, como sustrato del ánodo, se usó una malla expandida que tenía una distancia entre centros, en una dirección corta, de 6,0 mm, una distancia entre centros, en una dirección larga, de 10 mm, un grosor laminar de 0,6 mm, una anchura de paso de 1,0 mm, y una relación de apertura del 60%, y el intersticio entre la membrana electrolítica y el ánodo fue de 0,02 mm (véase Tabla 1).

Ejemplo comparativo 1

25 [0045] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo Comparativo 1 tenía la misma configuración que la correspondiente del dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo 1 excepto que, como ánodo, se usó un electrodo en el cual una lámina sinterizada con fibras de Ti, disponible en Bekaert Japan, se recubrió con IrO₂. La porosidad de la lámina sinterizada con fibras de Ti era del 65%, y el diámetro de poro medio era de aproximadamente 30 nm.

Ejemplo comparativo 2

30 [0046] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo Comparativo 2 tenía la misma configuración que en el Ejemplo 1 excepto que no se proporcionó el separador de ánodo, y la membrana electrolítica y el ánodo se pegaron íntimamente (véase Tabla 1).

Ejemplo comparativo 3

35 [0047] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo Comparativo 3 tenía la misma configuración que en el Ejemplo 1, excepto que, como sustrato de ánodo, se usó una malla expandida que tenía una distancia entre centros,

en una dirección corta, de 3,0 mm, una distancia entre centros, en una dirección larga, de 3,5 mm, un grosor laminar de 1,0 mm, una anchura de paso de 1,1 mm y una relación de apertura de 20% (véase Tabla 1).

Ejemplo comparativo 4

[0048] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo Comparativo 4 tenía la misma configuración que en el Ejemplo 1, excepto que, como sustrato de ánodo, se usó una malla expandida que tenía una distancia entre centros, en una dirección corta, de 8,0 mm, una distancia entre centros, en una dirección larga, de 12 mm, un grosor laminar de 1,0 mm, una anchura de paso de 1,1 mm, y una relación de apertura del 71% (véase Tabla 1).

Ejemplo comparativo 5

[0049] El dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo Comparativo 5 tenía la misma configuración que en el Ejemplo 2, excepto que el intersticio entre la membrana electrolítica y el ánodo era de 1,0 mm (véase Tabla 1).

Evaluación del rendimiento

[0050] La FIG. 3 muestra un cambio, con el tiempo, de la densidad de corriente en el dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo 1, en el cual se aplicaron 1,7 V entre el ánodo y el cátodo por medio de una fuente de alimentación de voltaje constante, y un cambio, con el tiempo, de la densidad de corriente en el dispositivo para producir un hidruro orgánico del Ejemplo Comparativo 1, en el cual se aplicaron 1,75 V entre el ánodo y el cátodo por medio de la fuente de alimentación de voltaje constante. Aunque el voltaje entre el ánodo y el cátodo en el Ejemplo 1 era inferior al correspondiente del Ejemplo Comparativo 1, se obtuvo una densidad de corriente mayor que en el Ejemplo Comparativo 1. En el Ejemplo Comparativo 1 se confirmó una gran reducción de voltaje en la primera fase, y a partir de la observación después del complemento de la prueba, se confirmó la permanencia de burbujas en la lámina sinterizada con fibras de Ti. Sobre la base de este hallazgo, se considera que, en el Ejemplo 1, el gas oxígeno generado en el lado del ánodo no permaneció en las proximidades del electrodo y fue entregado a la porción superior, en comparación con el Ejemplo Comparativo 1, y, por lo tanto, se obtuvo una alta densidad de corriente incluso con un voltaje interpolar bajo sin un incremento del sobrevoltaje principalmente provocado por el bloqueo de gas en el lado del ánodo. En el Ejemplo 1, no se confirmó una generación instantánea de hidrógeno debido a un potencial eléctrico inestable en el lado del cátodo (una disminución del efecto Faraday contra la reducción de la sustancia orgánica), y se confirmó que la reacción del cátodo prosiguió de manera favorable debido a un estado favorable del ánodo en la reacción de electrolisis.

[0051] En cada uno de los dispositivos para producir un hidruro orgánico de los Ejemplos 2 a 5 y los Ejemplos Comparativos 2 a 4, se aplicaron 1,7 V entre el ánodo y el cátodo por medio de la fuente de alimentación de voltaje constante, y, después de 60 minutos, se midió la densidad de corriente. En la Tabla 1 se muestra la densidad de corriente obtenida en cada uno de los dispositivos para producir un hidruro orgánico.

[0052] En cada uno de los dispositivos para producir un hidruro orgánico de los Ejemplos 1 a 4, se confirmó un aumento significativo de la densidad de corriente después de 60 minutos en comparación con el Ejemplo Comparativo 1.

[0053] Cuando no se proporcionó el intersticio entre la membrana electrolítica y el ánodo, como el Ejemplo Comparativo 2, se confirmó una reducción de la densidad de corriente en comparación con el Ejemplo 1.

[0054] Cuando la relación de apertura de la malla expandida estaba fuera de un intervalo del 30 al 70%, como los Ejemplos Comparativos 3 y 4, se confirmó que no se obtuvo una densidad de corriente suficiente.

[0055] Cuando el intersticio entre la membrana electrolítica y el ánodo era de 1,0 mm, como en el Ejemplo Comparativo 5, el intersticio era demasiado grande, y se confirmó que no se obtuvo una densidad de corriente suficiente.

Lista de símbolos de referencia

[0056]

10	dispositivo para producir hidruro orgánico
11	membrana electrolítica
12	ánodo
13	capa de catalizador catódico
14	capa de difusión catódica
15	cuerpo unido de cátodo-membrana
16a	placa divisoria
16b	placa divisoria
17a	separador
17b	separador

- 19 entrada de solución electrolítica acídica
- 20 salida de solución electrolítica acídica
- 21 entrada de sustancia-a-hidrogenar
- 22 salida de hidruro
- 5 23 cuerpo elástico de soporte de ánodo
- 24 soporte de cátodo
- 25 separador de ánodo
- 26 cámara anódica
- 27 cámara catódica

10

Aplicabilidad industrial

[0057] La presente invención se puede aplicar a un dispositivo para producir un hidruro orgánico en el cual se lleva a cabo electroquímicamente una hidrogenación del hidruro orgánico.

15

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para producir un hidruro orgánico (10), que comprende:
- 5 una membrana electrolítica (11) de polímero sólido, que presenta conductividad protónica;
- un cátodo que se dispone en una superficie de la membrana electrolítica (11) de polímero sólido y contiene un catalizador de hidrogenación electrolítica para reducir una sustancia que debe ser hidrogenada, con el fin de producir un hidruro;
- 10 una cámara catódica (27) que alberga el cátodo y a la cual se suministra la sustancia que debe ser hidrogenada;
- un ánodo (12) que se dispone por encima de otra superficie de la membrana electrolítica (11) de polímero sólido y contiene un catalizador electrolítico para oxidar agua con el fin de producir protones; y
- 15 una cámara anódica (26) que alberga el ánodo (12) y a la cual se suministra una solución electrolítica,
- en donde
- 20 un intersticio está formado entre el ánodo (12) y la membrana electrolítica (11),
- en donde el ánodo (12) tiene una estructura en red con una relación de apertura del 30 al 70%, y tiene un material de soporte y alimentación eléctrica formado con un conductor electrónico y el catalizador electrolítico sustentado por el material de soporte y alimentación eléctrica,
- 25 en donde el ánodo tiene una forma de apertura rómbica con una distancia entre centros, en una dirección corta, de 0,1 a 4 mm, y una distancia entre centros, en una dirección larga, de 0,1 a 6 mm,
- 30 en donde el intersticio es de 0,02 a 0,2 mm, y
- en donde el catalizador electrolítico es una solución sólida de óxido de iridio y óxido de tantalio.
2. Dispositivo para producir un hidruro orgánico según la reivindicación 1, en el que la solución electrolítica es cualquiera de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, y ácido clorhídrico, que tiene una conductancia iónica, medida a 20°C, de 0,01 S/cm o superior.
- 35

FIG. 1

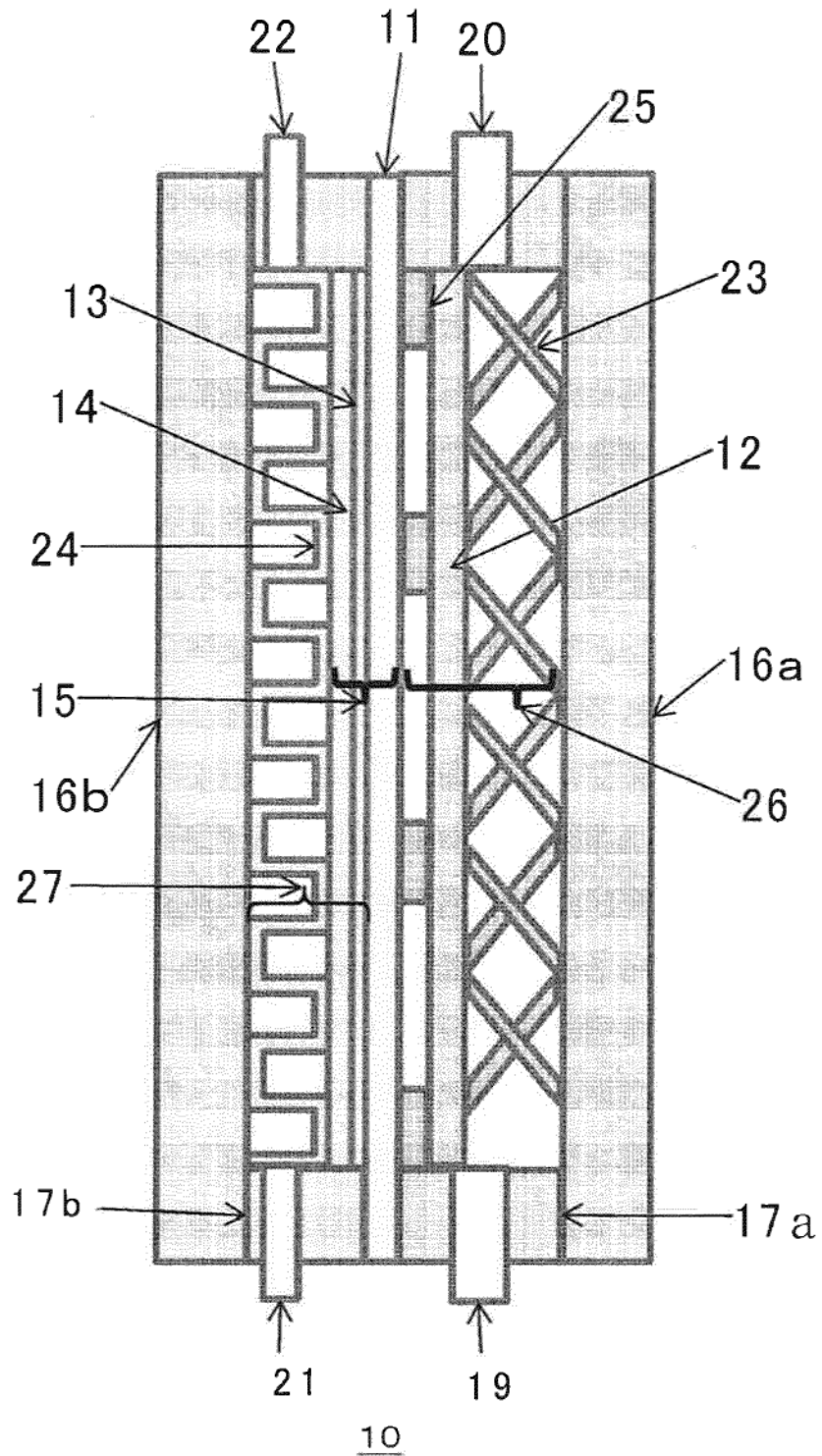


FIG. 2

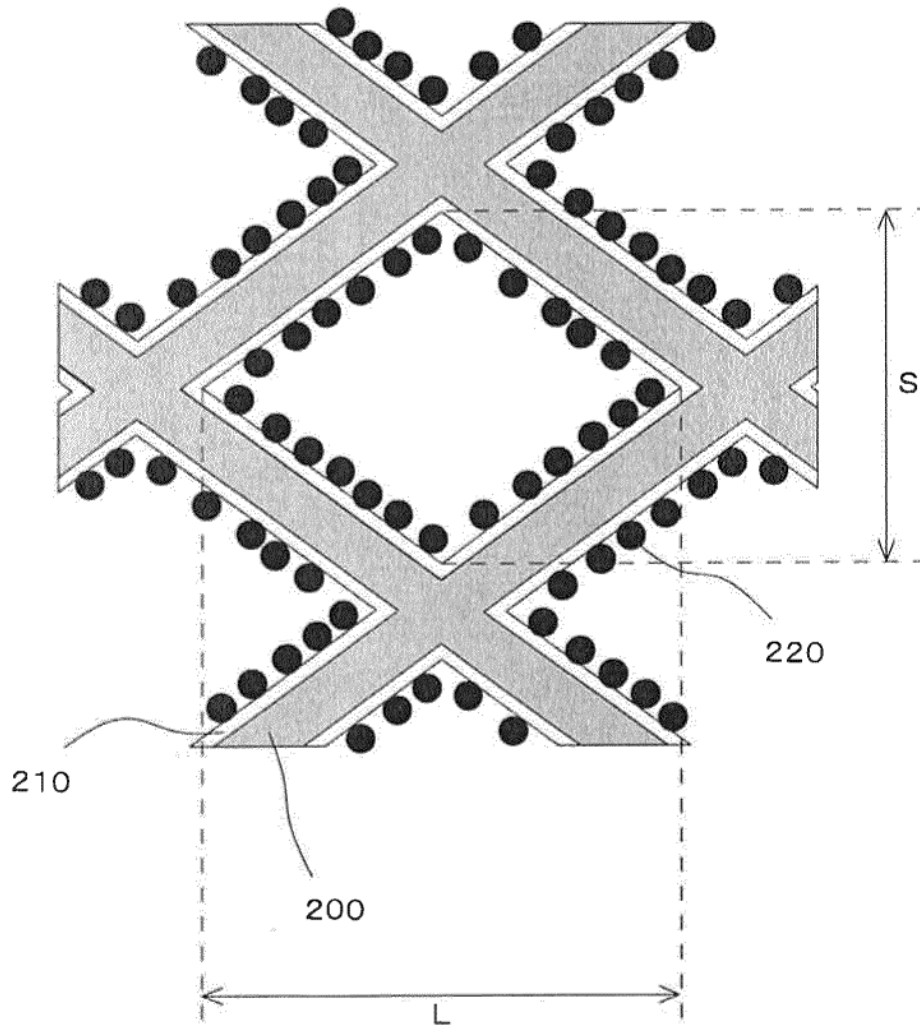


FIG. 3

