

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 462**

51 Int. Cl.:

C25B 11/14 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2008 E 08015441 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2037005**

54 Título: **Procedimiento para la producción de electrodos de grafito para procesos electrolíticos**

30 Prioridad:

15.09.2007 DE 102007044171

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

31.01.2020

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**WEBER, RAINER, DR.;
KINTRUP, JÜRGEN, DR.;
WEIS, MATTHIAS;
MUDEMANN, ODO;
MOORMANN, GERHARD y
RAUSCHER, FRANK, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 739 462 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

Procedimiento para la producción de electrodos de grafito para procesos electrolíticos

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de electrodos de grafito con un revestimiento de iridio finamente dividido para procesos electrolíticos, en particular para la electrólisis de ácido clorhídrico.

5 Un procedimiento para la electrólisis de ácido clorhídrico se describe en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorine 10.1 Electrolysis of Hydrochloric Acid, 2006, Wiley-VCH Verlag. Los electrolizadores usados normalmente en la electrólisis de ácido clorhídrico se componen de placas de electrodo de grafito conectadas de manera bipolar, que están colocadas una junto a otra según el principio de filtro-prensa. El espacio del ánodo y del cátodo están separados por regla general por un diafragma o una membrana de intercambio catiónico. En el lado del ánodo se genera habitualmente cloro y en el lado del cátodo hidrógeno. En los espacios del cátodo de los electrolizadores se añaden de manera continua o discontinua sales de metales nobles, tales como, por ejemplo, sales de platino, paladio y rodio para reducir el potencial de deposición de hidrógeno y, con ello, el potencial de celda. A este respecto, se deposita metal noble metálico sobre los electrodos de grafito. Una desventaja esencial de este modo de proceder es que la deposición de metal noble solo conduce a corto plazo al efecto deseado de reducción del potencial y, por lo tanto, tiene que renovarse constantemente, lo que, entre otras cosas, conduce a un alto consumo de metales nobles. Una desventaja adicional, de acuerdo con el documento EP 683 247 A1, consiste en que los metales nobles pueden depositarse en todo el sistema de aparatos conectado aguas abajo de las celdas.

El documento DE 2138625 A1 describe un electrodo para la electrólisis de cloro-álcali, que se compone de grafito recubierto con rutenio. El revestimiento se aplica mediante metalizado por electrolisis o metalizado por reducción con posterior tratamiento térmico en presencia de nitrógeno o argón.

El documento EP 683 247 A1 describe un procedimiento para la producción de electrodos de grafito, en los que en los poros de la superficie de grafito se generan revestimientos de metales nobles, Por ejemplo, se generan depósitos de iridio y/o rodio. La producción de los electrodos de grafito de acuerdo con el documento EP 683 247 A1 tiene lugar mediante la introducción de soluciones de sales de iridio o sales de rodio o de mezclas de sales de iridio o sales de rodio con sales de los metales restantes del grupo del platino en alcoholes mono- o polihidroxilados con 2 a 4 átomos de carbono o en mezclas de alcohol en el grafito. A continuación, el cuerpo de grafito impregnado se calienta con llamas de gas abiertas sobre la superficie impregnada con la solución hasta una profundidad de hasta aproximadamente 1 mm hasta una temperatura entre 200 y 450 °C en un plazo de 2 a 10 minutos, actuando llamas de gas solo desde arriba verticalmente hacia abajo sobre el cuerpo de grafito impregnado, cuando todo el cuerpo de grafito impregnado se encuentra por debajo de las llamas de gas.

En este proceso se obtiene un revestimiento de metal noble que es resistente en las condiciones de funcionamiento de la electrólisis de ácido clorhídrico durante un cierto tiempo y no necesita ser renovado.

Las desventajas del procedimiento según el documento EP 683 247 A1 son la reducción aún no óptima del sobrepotencial en los electrodos modificados según este procedimiento en la electrólisis, el empleo de disolventes alcohólicos, que pueden formar mezclas explosivas en el aire y, por lo tanto, requieren medidas de seguridad especiales en este procedimiento que trabaja con llamas abiertas, así como un control de temperatura impreciso debido a grandes diferencias de temperatura entre la llama de gas empleada, la superficie impregnada de grafito y el volumen de grafito durante el calentamiento.

Es objetivo de la invención proporcionar un procedimiento mejorado para producir electrodos de grafito para procesos electrolíticos, en el que el electrodo de grafito se conecta como cátodo para generar hidrógeno, que no presenta las desventajas mencionadas anteriormente.

Es objeto del procedimiento de acuerdo con la invención un procedimiento para la producción de electrodos de grafito con un revestimiento predominantemente de metal noble para la electrólisis de ácido clorhídrico, en el que el electrodo de grafito se conecta como cátodo para generar hidrógeno, que se caracteriza porque la superficie del electrodo de grafito está recubierta con una solución acuosa de un compuesto de metal noble, el disolvente se retira y el electrodo de grafito se atempera a continuación en presencia de gases reductores y/o en gran parte libres de oxígeno a de 250 a 350 °C.

El revestimiento acabado sobre el electrodo presenta en particular al menos un 95% en peso, preferentemente al menos un 99% en peso de metal noble.

50 Como compuesto de metal noble se emplea en particular al menos un compuesto de la serie: compuestos de iridio, rutenio, rodio, platino y paladio, en particular sales de ácidos inorgánicos u orgánicos o compuestos complejos solos o en una mezcla discrecional. Preferentemente se usan haluros, acetatos, oxalatos, nitratos o pentanodionatos de iridio, rutenio, rodio, platino o paladio, en particular preferentemente haluros de los metales nobles mencionados, de manera especialmente preferente cloruros de los metales nobles. De manera especialmente preferente se emplea un cloruro de iridio. El cloruro de iridio puede ser, por ejemplo, IrCl₃ o IrCl₄ o una mezcla de ambos. Dado que el agua se emplea como disolvente, los compuestos mencionados pueden contener también agua de hidratación. En cambio, puede emplearse también, por ejemplo, una solución ácida de haluro de iridio, por ejemplo, ácido de

hexacloro-iridio (IV).

La solución acuosa de los compuestos de metal noble puede contener adicionalmente sustancias tensioactivas, en particular tensioactivos, otras sales o, en particular, ácidos minerales y asimismo disolventes orgánicos miscibles con agua, en particular alcoholes o cetonas.

- 5 La cantidad de compuesto de metal noble se dimensiona preferentemente de modo que el revestimiento generado contenga de 5 a 40 g/m², preferentemente de 7,5 a 20 g/m² de metal noble con respecto a la superficie base del electrodo de grafito, es decir, la superficie geométrica dada por las dimensiones exteriores (longitudes de canto).

10 El tratamiento tiene lugar en particular en un horno o armario térmico, inundando los gases la superficie recubierta del electrodo. Para ello, el horno o armario térmico tiene, por ejemplo, una abertura para la entrada de gas y una salida de gas y está sellado contra la entrada de aire desde el exterior. Por ejemplo, si el horno no es completamente estanco al gas, el espacio interior del horno puede funcionar a una presión ligeramente más alta que el aire atmosférico circundante, para evitar una entrada de aire. Se trabaja en particular a una concentración de aire residual de como máximo el 25% en volumen, preferentemente como máximo del 5% en volumen y de manera especialmente preferente como máximo del 2% en volumen de aire. El porcentaje de oxígeno en el gas de atemperado asciende, en particular, como máximo al 5% en volumen, preferentemente como máximo al 3% en volumen, de manera especialmente preferente como máximo al 1% en volumen.

20 Preferentemente, la atmósfera de gas empleada se compone de un gas inerte, en particular nitrógeno o un gas noble, preferentemente helio, argón, neón, criptón, radón o xenón o dióxido de carbono o una mezcla de gases de un gas inerte mencionado con hidrógeno o hidrógeno puro. Por lo tanto, el porcentaje de hidrógeno puede encontrarse en el intervalo del 0% en volumen (gas inerte puro) al 100% en volumen (hidrógeno puro), pero preferentemente se emplea una concentración de hidrógeno en el intervalo del 1 al 5,5% en volumen. Como gas inerte se emplea de manera especialmente preferente nitrógeno. Mezclas de hidrógeno-nitrógeno en principio adecuadas se encuentran disponibles en el mercado ya mezcladas con el nombre de formigas.

25 La duración de tratamiento en la atmósfera de gas reductora y/o sustancialmente libre de oxígeno asciende preferentemente a de 1 a 5 horas, de manera especialmente preferente de 2 a 3 horas.

30 En una realización preferida de la invención, después de equipar el horno con uno o varios electrodos de grafito, el horno se cierra y primero se enjuaga a temperatura ambiente con la atmósfera de gas descrita anteriormente a temperatura ambiente, hasta una concentración de aire residual del 25% en volumen, preferentemente del 5% en volumen y de manera especialmente preferente queda por debajo del 1% en volumen. A continuación, el horno se calienta hasta la temperatura deseada con una purga de gas adicional y se deja a esta temperatura durante la duración de tratamiento seleccionada con una purga de gas adicional. A continuación, se deja enfriar el espacio del horno con una purga de gas adicional y se extrae el contenido del horno, después de quedar por debajo de una temperatura de 100 °C, preferentemente de 50 °C.

35 Los electrodos de grafito recubiertos según el procedimiento de acuerdo con la invención son extraordinariamente adecuados para la producción de cloro e hidrógeno mediante electrólisis de ácido clorhídrico.

La concentración de HCl en la electrólisis de ácido clorhídrico con los electrodos de grafito recubiertos de acuerdo con la invención puede ascender a del 5 al 36% en peso. Por regla general, se usa un ácido clorhídrico con una concentración de HCl entre el 10 y el 30% en peso. Se prefiere una concentración de HCl en el intervalo del 15 al 25% en peso.

40 La electrólisis del ácido clorhídrico con los electrodos de grafito recubiertos de acuerdo con la invención se hace funcionar habitualmente a una temperatura de 30 a 100 °C, preferentemente de 50 a 100 °C, de manera especialmente preferente a de 70 a 90 °C.

45 Para la producción de los electrodos de grafito recubiertos de acuerdo con la invención, se usa preferentemente grafito para electrodos (grafito para procesos técnicos electrolíticos), por ejemplo, un tipo de grafito como el grafito comercializado por la empresa Graphite COVA GmbH, Röthenbach de calidad AX o de la empresa SGL Carbon GmbH, Meitingen, de calidad HL, ML o AL. Las clases de grafito de este tipo especialmente adecuadas presentan habitualmente una porosidad específica del tipo (volumen de poros acumulado) del 12 al 23%, la resistencia específica es de 5,0 a 12,5 μΩm, la densidad aparente (bulk density) asciende a de 1,60 a 1,80 g/cm³, y el contenido de cenizas se encuentra por debajo del 0,1%.

50 Para mejorar la descarga de gas de los gases generados en la electrólisis (ánodo: cloro, cátodo: hidrógeno) puede llevarse a cabo una estructuración superficial de los electrodos de grafito, por ejemplo, introduciendo ranuras de 1 mm a 3 mm de ancho en la superficie de los electrodos de grafito, que están dispuestas a una distancia de 3 a 7 mm con una profundidad de 10 a 30 mm. En el caso de electrodos de grafito con superficie estructurada, el nuevo proceso de revestimiento demuestra ser particularmente ventajoso debido a la mayor uniformidad del revestimiento.

55 Los diafragmas empleados preferentemente para separar los ánodos y el espacio del cátodo en la electrólisis de diafragma se componen preferentemente de tejido de PVC, tejido mixto de PVC y PVDF o de tejido de PVDF.

Como alternativa, para ello pueden emplearse membranas de poli(ácidos fluorosulfónicos) (por ejemplo, membranas de la empresa DuPont, Tipo Nafion® 430).

El ácido clorhídrico que va a usarse preferentemente en la electrólisis con los electrodos de grafito revestidos de acuerdo con la invención se produce, por ejemplo, en la síntesis de compuestos orgánicos, tales como poliisocianatos. Se ha demostrado que es ventajoso liberar al ácido clorhídrico, antes de entrar en las celdas electrolíticas, de impurezas, en particular libre de impurezas orgánicas. Para ello, el ácido clorhídrico se trata por medio de mediante carbón activado. Como alternativa, para ello es posible también un tratamiento con ozono o agentes de extracción. Las impurezas inorgánicas pueden eliminarse con procedimientos de intercambio iónico.

La invención se explica con más detalle a continuación por medio de los siguientes ejemplos.

10 Ejemplos

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

En una celda electrolítica con un diafragma de PVC con dos electrodos de grafito revestir (COVA tipo AX-20), en cada caso con la superficie base de 100 mm x 100 mm, un espesor de 60 mm y catorce nervios de 5 mm de anchura, que estaban estructurados por 13 ranuras de una anchura de aproximadamente 2 mm y una profundidad de 19 mm, se electrolizó ácido clorhídrico. La circulación de ácido clorhídrico en un circuito de bombeo interno ascendió a 6 l/h en ambos espacios del electrodo. La distancia entre las superficies del cátodo vertical respectivo y el ánodo ascendió a 5 mm, estando dispuestas verticalmente las ranuras. La carcasa de celda se componía de plástico estable al ácido y al cloro. El cátodo y el ánodo estaban sellados con pernos de alimentación de corriente en la carcasa de celda. Ambas mitades de celda estaban separadas por un diafragma de PVC. El electrolito podía bombearse en ambas mitades de celda con una variación del rendimiento en el intervalo entre 2 l/h y 10 l/h. A estos circuitos se suministró ácido clorhídrico reciente al 30% por medio de bombas dosificadoras, de manera que posteriormente se ajustó una concentración de aproximadamente el 20% en peso de ácido clorhídrico en las cámaras de electrolito durante la electrólisis. A través de separadores de gas/líquido, los gases producto y los electrolitos agotados abandonan la celda. Con un aparato de alimentación, se ajustó una corriente de 50 A y por lo tanto una densidad de corriente de 5 kA/m². El potencial de celda que se ajusta se midió con dos puntas de grafito, en la alimentación, en cada caso aislado en los cantos delanteros de los electrodos.

Después de un periodo de rodaje de 5 días, el voltaje de celda ascendió a 1,97 voltios a una temperatura de 75 °C.

A continuación, el diafragma de PVC se reemplazó por una membrana de intercambio catiónico del tipo Nafion® 430 de la empresa DuPont. El potencial de celda después de un periodo de rodaje de 7 días ascendió a 1,99 voltios a una temperatura de 81 °C.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se disolvieron 0,286 g de hidrato de cloruro de iridio (IV) (IrCl₄·H₂O, contenido de Ir (52,23% en peso) en 1,245 ml de 1,2-etanodiol. Con el pincel, esta solución se aplicó uniformemente por completo sobre 14 superficies de nervio (respectivamente 5 mm x 100 mm) de un electrodo de grafito con la misma estructura y tamaño que en el Ejemplo 1. La cantidad de iridio aplicada ascendió a 15,0 g/m² con respecto a la superficie base de electrodo de grafito geométrica (100 mm x 100 mm). Después de aproximadamente 15 minutos, el lado tratado con la solución (lado del cátodo posterior en la electrólisis) se calentó con una llama de un quemador de gas butano/propano durante 5 minutos, habiéndose alcanzado una temperatura de 450 °C después de 5 minutos y habiéndose dispuesto la placa debajo del quemador ya antes de que se encendiera la llama. Después de enfriar a menos de 90 °C, las superficies de nervio del electrodo de grafito se recubrieron uniformemente con 1,245 ml de 1,2-etanodiol (sin adición de sal metálica) y el calentamiento se repitió inmediatamente a continuación (sin tiempo de espera). La placa de grafito se instaló como cátodo en la celda electrolítica descrita en el Ejemplo 1. Con rendimientos electrolíticos de 6 l/h, se ajustó un potencial de celda constante de 1,77 voltios durante 8 días a una densidad de corriente de 5 kA/m² y una temperatura de 75 °C con el uso de un diafragma de PVC.

45 Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

Se disolvieron 0,289 g de hidrato de cloruro de iridio (IV) (IrCl₄·H₂O, contenido de Ir 52,23% en peso) en 1,512 g de agua desionizada. La solución se aplicó completamente por medio de un pincel sobre las 14 superficies de nervio (respectivamente 5 mm x 100 mm) de un electrodo de grafito con la misma estructura y tamaño que en el Ejemplo 1, de modo que resultó una carga de iridio de 15,0 g/m² con respecto a la superficie base de electrodo de grafito (100 mm x 100 mm). A continuación, el bloque de electrodo así revestido se trató inmediatamente en un horno tubular vertical con un diámetro interno de 15 cm y un volumen interno de aproximadamente 5 l, en el que el bloque del electrodo se enjuagó en primer lugar en una mezcla de gases que se componía de un 5% en volumen de hidrógeno y un 95% en volumen de nitrógeno a una corriente volumétrica de gas de 50 l/h durante una duración de 30 minutos a temperatura ambiente. El horno se calentó a continuación con una tasa de calentamiento de aproximadamente 10 °C/minuto hasta 250 °C y el bloque de electrodo se atemperó bajo una corriente de gas continuada durante una duración de 3 h. A continuación se interrumpió el calentamiento del horno y se enfrió el bloque de electrodo bajo flujo de gas continuado. En el plazo de aproximadamente 3 horas, la temperatura del horno se enfrió a menos de 100 °C

y el flujo de gas se apagó, enfriándose el horno cerrado adicionalmente durante la noche hasta una temperatura inferior a 50 °C y solo entonces se abrió para retirar el electrodo.

5 El electrodo de grafito así fabricado se incorporó como un cátodo en la celda electrolítica descrita en el Ejemplo 1. Con un rendimiento electrolítico de 6 l/h, se ajustó en el quinto día de funcionamiento un potencial de celda de 1,59 voltios a una densidad de corriente de 5 kA/m² y una temperatura de 75 °C con el uso de un diafragma de PVC. El ensayo se continuó con paradas y variaciones en la densidad de corriente y temperatura hasta una duración de ensayo de 150 días, sin que pudiera establecerse una pérdida de calidad.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

10 Se disolvieron 0,289 g de hidrato de cloruro de iridio (IV) (IrCl₄.H₂O, contenido de Ir 52,23% en peso) en 1,525 g de agua desionizada y se aplicó como en el Ejemplo 3 sobre las superficies de nervio de un electrodo de grafito. El tratamiento posterior en el horno tuvo lugar asimismo como en el Ejemplo 3, con la única diferencia de que el horno se calentó hasta una temperatura de 450 °C y la duración de tratamiento a esta temperatura ascendió a 2 horas.

15 El electrodo de grafito así fabricado se incorporó como un cátodo en la celda electrolítica descrita en el Ejemplo 1. Con un rendimiento electrolítico de 6 l/h, se ajustó en el octavo día de funcionamiento un potencial de celda de 1,73 voltios a una densidad de corriente de 5 kA/m² y una temperatura de 74 °C con el uso de un diafragma de PVC. El ensayo se continuó con paradas y variaciones en temperatura hasta una duración de ensayo de 45 días, sin que pudiera establecerse una pérdida de calidad.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

20 Se disolvieron 0,190 g de hidrato de cloruro de rutenio (III) (RuCl₃* H₂O, contenido de Ru 40,07% en peso) y 0,143 g de hidrato de cloruro de iridio (IV) (IrCl₄.H₂O, contenido de Ir 52,23% en peso) en 1,504 g de agua desionizada. La solución se aplicó completamente por medio de un pincel sobre las 14 superficies de nervio (respectivamente 5 mm x 100 mm) de un electrodo de grafito con la misma estructura y tamaño que en el Ejemplo 1, de modo que resultó una carga de rutenio de 7,6 g/m² y una carga de iridio de 7,5 g/m² con respecto a la superficie base del electrodo de grafito (100 mm x 100 mm).

25 El tratamiento en horno se llevó a cabo de manera análoga al Ejemplo 3.

El electrodo de grafito así fabricado se incorporó como un cátodo en la celda electrolítica descrita en el Ejemplo 1. Con un rendimiento electrolítico de 6 l/h, se ajustó en el quinto día de funcionamiento un potencial de celda de 1,66 voltios a una densidad de corriente de 5 kA/m² y una temperatura de 67 °C con el uso de una membrana de intercambio catiónico Nafion® 430.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de electrodos de grafito con un revestimiento predominantemente de metal noble para la electrólisis de ácido clorhídrico, en el que el electrodo de grafito se conecta como cátodo para generar hidrógeno, que se **caracteriza porque** la superficie del electrodo de grafito se recubre con una solución acuosa de un compuesto de metal noble, se retira el disolvente y se atempera a continuación el electrodo de grafito en presencia de gases reductores y/o en gran parte libres de oxígeno a de 250 a 350 °C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** como compuesto de metal noble se usa al menos un compuesto de la serie: compuestos de iridio, de rutenio, de rodio, de platino y de paladio, en particular, una sal de un ácido inorgánico u orgánico o un compuesto complejo solo o en mezcla discrecional.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como compuesto de metal noble se usa un haluro, un acetato, un oxalato, un nitrato o un pentanodionato de iridio, de rutenio, de rodio, de platino o de paladio, preferentemente un haluro de estos metales nobles.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** como compuesto de metal noble se emplea un cloruro de iridio, de rutenio, de rodio, de platino o de paladio, preferentemente cloruro de iridio, de manera especialmente preferente IrCl_3 o IrCl_4 o una mezcla de IrCl_3 e IrCl_4 .
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el revestimiento de metal noble generado contiene de 5 a 40 g/m^2 , preferentemente de 7,5 a 20 g/m^2 de metal noble con respecto a la superficie de base de electrodo de grafito.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los gases se componen de una mezcla gaseosa de nitrógeno o un gas noble con hidrógeno.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el porcentaje de hidrógeno en la mezcla de gases se encuentra en el intervalo del 1 al 5,5% en volumen.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la duración de tratamiento del atemperado de electrodo en la atmósfera de gas reductora y/o en gran parte libre de oxígeno asciende a de 1 a 5 horas, preferentemente de 2 a 3 horas.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el porcentaje de oxígeno en el gas de atemperado asciende como máximo al 5% en volumen, preferentemente como máximo al 3% en volumen, de manera especialmente preferente como máximo al 1% en volumen.