

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 910**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 3/04 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2015 PCT/JP2015/081518**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.05.2016 WO16076277**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2015 E 15859255 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3228731**

54 Título: **Ánodo generador de oxígeno**

30 Prioridad:

10.11.2014 JP 2014228096

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

12.11.2020

73 Titular/es:

**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION
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;
ZAENAL, AWALUDIN y
KATO, AKIHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 792 910 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

Ánodo generador de oxígeno

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un ánodo para la evolución de oxígeno (en lo sucesivo, también denominado simplemente como "el ánodo"), y se refiere más específicamente a un ánodo para la evolución de oxígeno que opera a un pequeño sobrepotencial y de manera estable, y se puede utilizar favorablemente en un aparato de síntesis electrolítica de hidruro químico orgánico.

Técnica anterior

10 El consumo de energía eléctrica en Japón es de aproximadamente 1.000 TWh por año, y debido a que la generación de energía térmica también se utiliza actualmente para reemplazar la energía generada previamente por la generación de energía nuclear, la proporción de energía generada por la generación de energía térmica ha alcanzado 90%. Por otro lado, aunque es deseable que las fuentes de energía renovable como la energía solar, la energía eólica, hidroeléctrica y la generación de energía geotérmica se utilicen más ampliamente como nuevas fuentes de energía
15 actualmente representa solo aproximadamente 1% de la generación total de energía. Aunque Japón es afortunado por tener recursos hídricos, no se puede afirmar que sea un lugar ideal para la energía solar o energía eólica, y por lo tanto, actualmente se ve obligado a depender del transporte y almacenamiento de fuentes de energía del extranjero. Adicionalmente, aunque se está considerando el uso de la generación de energía eólica y la generación de energía solar a gran escala para aliviar las fluctuaciones de la producción a corto plazo, la aplicación de estas fuentes para el alivio de las fluctuaciones de la producción a medio plazo o el transporte de energía a gran escala es problemática.
20 En consecuencia, se cree que la conversión de la energía eléctrica de estas fuentes en energía renovables a energía química puede ser eficaz. Los procedimientos para convertir la energía eléctrica directamente en energía química son sistemas electroquímicos, y las celdas secundarias o los denominados acumuladores son dispositivos para convertir la energía eléctrica en energía química y a continuación almacenar esa energía, y son ampliamente utilizados.

25 Un ejemplo de un sistema prometedor basado en energía renovable es un sistema en el que se establecen sistemas de generación de energía solar a gran escala o de energía eólica en ubicaciones apropiadas en todo el mundo, y la energía generada se convierte en un portador de energía, que a continuación puede ser transportado para permitir que la energía se consuma en el país. Los ejemplos de posibles portadores de energía incluyen hidrógeno líquido y amoníaco. El hidrógeno también es un portador de energía potencial, pero debido a que el hidrógeno es un gas a temperatura normal y presión normal, sufre el inconveniente de requerir tanques especiales para su transporte y almacenamiento. En vista de estas circunstancias, los métodos de transporte y almacenamiento de hidrógeno que emplean un hidruro químico orgánico que utiliza un hidrocarburo tal como ciclohexano, metilciclohexano o decalina
30 están atrayendo una gran atención como alternativas al transporte y almacenamiento de hidrógeno. Estos hidruros químicos orgánicos son líquidos a temperatura normal y presión normal, y son fáciles de manejar. En esta descripción, un hidruro químico orgánico se refiere a un compuesto aromático hidrogenado tal como metilciclohexano que se ha formado a partir de un compuesto aromático tal como tolueno mediante una reacción de hidrogenación con hidrógeno. Al añadir hidrógeno electroquímicamente a un compuesto orgánico como materia prima y a continuación deshidrogenar el hidruro químico orgánico resultante, el compuesto orgánico puede almacenarse y transportarse como un portador de energía en lugar de hidrógeno.

40 Convencionalmente, la producción de hidruros químicos orgánicos tales como metilciclohexano se ha realizado mediante un método de producción de hidruros químicos orgánicos en el que se utiliza energía renovable para producir hidrógeno por electrólisis del agua, y a continuación el tolueno se somete a adición de hidrógeno en un reactor de hidrogenación y se convierte en metilciclohexano. Sin embargo, los métodos de síntesis electrolítica permiten la adición directa de hidrógeno, lo que permite simplificar el procedimiento, sufren una pérdida de eficiencia mínima
45 independientemente de la escala y muestran una excelente adaptabilidad al funcionamiento de arranque-parada. Por otra parte, en ubicaciones de energía renovable a escala comparativamente pequeña, donde los sistemas que incluyen procedimientos de alta temperatura tienden a ser más propensos a sufrir una reducción de la eficiencia, se puede lograr una conversión de energía superior, particularmente desde una perspectiva de la eficiencia, y la energía se puede cargar a continuación en la red de almacenamiento y transporte de energía de hidruro químico orgánico.

50 Hasta ahora se ha llevado a cabo mucha investigación sobre la tecnología que utiliza estos tipos de hidruros químicos orgánicos. Por ejemplo, el Documento relacionado con Patentes 1 propone una celda electrolítica que reduce un compuesto orgánico que tiene un enlace insaturado. Adicionalmente, los Documentos relacionados con Patentes 2 y 3 proponen dispositivos para producir hidrógeno a partir de un compuesto orgánico utilizando un aparato de separación de membrana. Por lo tanto, el Documento relacionado con Patentes 4 propone un dispositivo para producir hidrógeno
55 a partir de un compuesto orgánico y suministrar el hidrógeno a una celda de combustible. Además, los documentos relacionados con Patentes 5 y 6 proponen métodos para la oxidación electrolítica y la reducción de compuestos orgánicos.

- Adicionalmente, el Documento relacionado con Patentes 7 describe un ánodo para la evolución de oxígeno que tiene una capa de catalizador de ánodo formada a partir de iridio (Ir) y tantalio (Ta). Además, el Documento relacionado con Patentes 8 describe un ánodo en el que al proporcionar a estos tipos de componentes, un gradiente de concentración en la dirección de la sección transversal, se puede mejorar la durabilidad. Por otra parte, el Documento relacionado con Patentes 9 describe una técnica en la que se forma una capa de óxido de metal válvula sobre una capa de catalizador compuesta de Ir y Ta, y la evolución de oxígeno procede preferentemente en una solución acuosa que contiene contaminantes tales como sustancias orgánicas. Además, los Documentos relacionados con Patentes 10 y 11 describen ánodos de alto rendimiento obtenidos sometiendo un catalizador que tiene componentes similares a dos tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.
- 10 Los documentos JP H03 240987 A, JP 2009 263771 A, WO 2016/047629 A1, JP 3 561108 B2, WO 2013/100165 describen adicionalmente electrodos.

Lista de citas

Documentos relacionados con patentes

- Documento relacionado con Patentes 1: Solicitud de Patente Internacional Núm. 2012/091128
- 15 Documento relacionado con Patentes 2: Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2008/234527
- Documento relacionado con Patentes 3: Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2009/025291
- Documento relacionado con Patentes 4: Patente de Estados Unidos Núm. 6.802.875
- Documento relacionado con Patentes 5: Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2014/110268
- Documento relacionado con Patentes 6: Solicitud de Patente Internacional Núm. 2013/134220
- 20 Documento relacionado con Patentes 7: Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2012/118754
- Documento relacionado con Patentes 8: Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2012/085571
- Documento relacionado con Patentes 9: Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2013/306489
- Documento relacionado con Patentes 10: Solicitud de Patente Internacional Núm. 2013/100165
- Documento relacionado con Patentes 11: Solicitud de Patente Internacional Núm. 2013/100162

25 **Compendio de la invención**

Problema técnico

- Sin embargo, los Documentos relacionados con Patentes mencionados anteriormente se refieren a ánodos para la evolución de oxígeno que se utilizan en procedimientos electrolíticos tales como chapado y depósito electrolítico, en donde estos ánodos son eficaces para suprimir la degradación del ánodo causada por sustancias orgánicas que se añaden intencionalmente para mejorar la calidad del producto, o sustancias orgánicas inevitables que existen en las materias primas. Sin embargo, en las celdas electrolíticas utilizadas en el aparato de síntesis electrolítica de hidruro químico orgánico, se proporcionan una cámara de cátodo en la que fluye una sustancia orgánica tal como tolueno y una cámara de ánodo en la que el agua se oxida para producir protones, con una membrana dispuesta entre ellas y, por lo tanto, el flujo de una gran cantidad de sustancias orgánicas a la cámara anódica es inevitable. Todavía no se ha investigado satisfactoriamente qué tipo de ánodo para la evolución de oxígeno es el más adecuado para este tipo de procedimiento electrolítico.
- 30
- 35

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un ánodo para la evolución de oxígeno que opera a un pequeño sobrepotencial y de manera estable, y se puede utilizar favorablemente en un aparato de síntesis electrolítica de hidruro químico orgánico.

40 **Solución al problema**

Como resultado de una investigación intensiva dirigida a abordar los problemas descritos anteriormente, los autores de la presente invención descubrieron que al proporcionar una capa de catalizador de ánodo que tenía una composición prescrita sobre la superficie de un ánodo para la evolución de oxígeno, se pudo lograr el objeto anterior, permitiéndoles completar la presente invención.

- 45 En otras palabras, un ánodo para la evolución de oxígeno de acuerdo con la presente invención es un ánodo que desprende oxígeno en una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene una sustancia que va a ser hidrogenada disuelta a una concentración superior a 1 mg/L, en donde

el sustrato de ánodo está compuesto por un metal válvula y se forma una capa de catalizador de ánodo que contiene al menos un óxido, nitruro o carburo de iridio, y al menos un óxido, nitruro o carburo de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica sobre la superficie del sustrato de ánodo.

5 En el ánodo para la evolución de oxígeno de la presente invención, el al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica es el tantalio. Adicionalmente, en el ánodo para la evolución de oxígeno de la presente invención, el al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica también contiene circonio. Por otra parte, en el ánodo para la evolución de oxígeno de la presente invención, el contenido de iridio en el catalizador anódico es preferiblemente de 33 a 90% en masa con respecto a la masa total de todos los óxidos, nitruros y carburos de iridio, y todos los óxidos, nitruros y carburos del al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica. Además, en el ánodo para la evolución de oxígeno de la presente invención, se forma preferiblemente una capa intermedia compuesta de titanio y tantalio entre la superficie del sustrato del ánodo y la capa de catalizador anódico. El ánodo para la evolución de oxígeno de la presente invención se puede utilizar favorablemente en un aparato de síntesis electrolítica de hidruro químico orgánico en el que la sustancia que se va a hidrogenar es tolueno y el producto principal es metilciclohexano.

Efectos de la invención

La presente invención es capaz de proporcionar un ánodo para la evolución de oxígeno que opera a un pequeño sobrepotencial y de manera estable, y puede ser utilizado favorablemente en un aparato de síntesis electrolítica de hidruro químico orgánico.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra ejemplos de vistas en sección transversal de ánodos para la evolución de oxígeno de acuerdo con la presente invención, en donde (a) ilustra un ánodo en el que la capa de catalizador anódico se proporciona directamente sobre el sustrato del ánodo, y (b) ilustra un ánodo en el que se forma una capa intermedia entre el sustrato del ánodo y la capa de catalizador anódico.

La FIG. 2 es una vista estructural esquemática de una celda electrolítica para producir un hidruro químico orgánico que utiliza un ánodo para la evolución de oxígeno de acuerdo con una realización preferida de la presente invención.

La FIG. 3 es un gráfico que ilustra la relación entre el potencial y la dependencia de la densidad de corriente cuando la electrólisis se realiza utilizando el ánodo del Ejemplo 10.

La FIG. 4 es un gráfico que ilustra el cambio en el voltaje de la celda tras una electrólisis continua durante 200 horas utilizando el ánodo del Ejemplo 10 y el ánodo del Ejemplo 1.

Descripción de realizaciones

Las realizaciones de la presente invención se describen a continuación con más detalle utilizando los dibujos.

En el ánodo para la evolución de oxígeno de acuerdo con la presente invención, el sustrato del ánodo está compuesto por un metal válvula, y se forma una capa de catalizador anódico que contiene al menos un óxido, nitruro o carburo de iridio, y al menos un óxido, nitruro o carburo de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica, en la superficie de este sustrato del ánodo.

El al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica es el tantalio, y también contiene circonio. En esta descripción, el término "metal válvula" se refiere, por ejemplo, a aluminio (Al), cromo (Cr) o titanio (Ti) o similares, así como aleaciones de estos metales, y representa un metal que forma fácilmente un estado pasivo. Al proporcionar la capa de catalizador anódico anterior sobre la superficie del sustrato del ánodo compuesto por un metal válvula, la evolución del oxígeno se puede llevar a cabo de manera eficaz incluso en una solución acuosa de ácido sulfúrico en la que la sustancia que se va a hidrogenar se disuelve en una concentración superior a 1 mg/L. El ánodo para la evolución de oxígeno de la presente invención se puede utilizar particularmente de manera favorable en una celda electrolítica para producir un hidruro químico orgánico que utiliza tolueno como sustancia que se va a hidrogenar, y en la que el producto principal es metilciclohexano.

En el ánodo de la presente invención, el contenido de Ir en el catalizador anódico es preferiblemente de 33 a 90% en masa con respecto a la masa total de todos los óxidos, nitruros y carburos de iridio, y todos los óxidos, nitruros y carburos de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica. Al garantizar que el contenido de Ir satisface este intervalo, la evolución del oxígeno se puede realizar de manera particularmente eficaz.

Adicionalmente, en el ánodo de la presente invención, se forma preferiblemente una capa intermedia compuesta de Ti y Ta entre la superficie del sustrato del ánodo y la capa de catalizador anódico. La FIG. 1 ilustra los ejemplos de vistas en sección transversal de ánodos para la evolución de oxígeno de acuerdo con la presente invención, en donde

la FIG. 1 (a) ilustra un ánodo en el que la capa de catalizador anódico se proporciona directamente sobre el sustrato del ánodo, y la FIG. 1 (b) ilustra un ánodo en el que se forma una capa intermedia entre el sustrato del ánodo y la capa de catalizador anódico. En el ánodo 10 de la presente invención, la capa de catalizador anódico 10b se puede formar directamente sobre la superficie del sustrato del ánodo 10a, como se ilustra en la FIG. 1 (a), pero es preferible que se forme una capa intermedia 10c compuesta de Ti y Ta sobre la superficie del sustrato del ánodo 10a, y la capa de catalizador anódico 10b se forme a continuación sobre la superficie de esta capa intermedia, como se ilustra en FIG. 1 (b).

Esto se debe a que la formación de una capa compuesta de Ti-Ta como capa intermedia 10c puede suprimir la corrosión del sustrato del ánodo 10a, que tiende a producirse durante la electrólisis. En el ánodo 10 de la presente invención, el espesor de la capa intermedia 10c es preferiblemente de 0,1 a 10 μm , y un ánodo en el que se forma la capa de catalizador anódico 10b que contiene un óxido, nitruro o carburo de Ir y un óxido, nitruro o carburo de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica en una cantidad equivalente a un contenido de Ir por unidad de área del electrodo de 1 a 40 g/m^2 se puede utilizar particularmente de manera favorable como el ánodo 10.

Para evitar cualquier aumento en la resistencia causada por las burbujas de gas generadas durante la electrólisis, y promover el suministro del electrolito, el ánodo 10 de la presente invención es preferiblemente un cuerpo poroso que tiene una excelente resistencia a la corrosión con respecto a los electrolitos ácidos. Por consiguiente, se puede utilizar una malla expandida de titanio muy favorablemente como el sustrato del ánodo 10a. Debido a que la malla expandida adopta una estructura tridimensional después del procesamiento de la malla, la malla se somete preferiblemente a un tratamiento de aplanamiento apropiado. El intervalo de espesor ideal para la malla expandida es de 0,1 a 2 mm, y es preferible que la distancia entre los centros en la dirección corta sea de 0,1 a 4 mm, la distancia entre los centros en la dirección larga sea de 0,1 a 6 mm, y la razón de apertura sea de aproximadamente 30 a 70%.

El ánodo 10 de la presente invención se puede producir sometiendo la superficie del metal válvula, tal como Ti, que forma el sustrato del ánodo 10a a un tratamiento de granallado en seco, realizando posteriormente un tratamiento de lavado en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 20% o similar, y a continuación realizando una pluralidad de repeticiones de un procedimiento en el que una solución acuosa mixta preparada disolviendo Ir y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica se aplica al sustrato y a continuación se realiza un tratamiento térmico en un horno eléctrico a una temperatura de 370 a 550°C. Durante la producción del ánodo 10, en aquellos casos en los que se debe proporcionar una capa intermedia 10c entre la superficie del sustrato del ánodo 10a y la capa de catalizador anódico 10b, se puede utilizar un dispositivo de chapado de iones de arco para formar la capa intermedia 10c tal como una capa de Ti-Ta sobre la superficie del sustrato del ánodo 10a después del tratamiento de lavado en la solución acuosa de ácido sulfúrico al 20% o similar. A continuación se puede realizar una pluralidad de repeticiones del procedimiento en el que se aplica una solución acuosa mixta preparada disolviendo Ir y al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica y a continuación se realiza un tratamiento térmico en un horno eléctrico a una temperatura de 370 a 550°C para completar la producción del ánodo 10.

[Celda Electrolítica para Producir Hidruro Químico Orgánico]

A continuación se describe una celda electrolítica para producir un hidruro químico orgánico que utiliza el ánodo para la evolución de oxígeno de acuerdo con la presente invención. La FIG. 2 es una vista estructural esquemática de una celda electrolítica para producir un hidruro químico orgánico que utiliza un ánodo para la evolución de oxígeno de acuerdo con una realización preferida de la presente invención. La celda electrolítica productora de hidruro químico orgánico 100 de acuerdo con la presente invención (la celda electrolítica 100) contiene el ánodo 10 para la evolución de oxígeno de la presente invención, y también incluye una membrana electrolítica de polímero sólido (en lo sucesivo también abreviado como "la membrana electrolítica") 11 que tiene conductividad de protones, un cátodo 12 que se proporciona sobre una superficie de la membrana electrolítica 11 y reduce la sustancia que se va a hidrogenar para producir un hidruro, una cámara catódica 13 que aloja el cátodo 12 y se suministra con la sustancia que se va a hidrogenar, el ánodo 10 de la presente invención que se proporciona sobre la otra superficie de la membrana electrolítica 11 y oxida el agua para producir protones, y una cámara anódica 14 que aloja el ánodo 10 y se suministra con una solución electrolítica. En el ejemplo ilustrado en el dibujo, el cátodo 12 está compuesto por un sustrato del cátodo 12a y una capa de catalizador catódico 12b formada sobre la superficie del sustrato del cátodo.

Adicionalmente, en el ejemplo ilustrado, la cámara catódica 13 se forma a partir de una placa de separación más externa 13a y un separador 13b colocado entre el borde periférico de esta placa de separación 13a y la membrana electrolítica 11, y un soporte del cátodo 12c se interpone entre la placa de separación 13a y el cátodo 12. Adicionalmente, la cámara anódica 14 está formada a partir de una placa de separación más externa 14a y un separador 14b colocado entre el borde periférico de esta placa de separación 14a y la membrana electrolítica 11. Por otra parte, un cuerpo elástico 10d que soporta el ánodo está dispuesto entre la placa de separación 14a y el ánodo 10, y un separador de ánodo 15 está dispuesto entre el ánodo 10 y la membrana electrolítica 11. Además, en el ejemplo ilustrado, se proporciona una entrada 16 para la sustancia que se va a hidrogenar en la parte inferior de la cámara catódica 13, y se proporciona una salida de hidruro 17 en la parte superior de la cámara catódica 13, mientras que se proporciona una entrada de solución electrolítica ácida 18 en la parte inferior de la cámara anódica 14, y se

proporciona una salida de solución electrolítica ácida 19 en la parte superior de la cámara anódica 14. La estructura de la celda electrolítica de la presente invención se describe a continuación con más detalle.

[Membrana Electrolítica de Polímero Sólido]

5 La membrana electrolítica 11 se forma a partir de un material (ionómero) que tiene conductividad de protones, y permite la transmisión selectiva de protones mientras inhibe la mezcla o difusión de sustancias entre el cátodo 12 y el ánodo 10. El espesor de la membrana electrolítica 11 es preferiblemente de 5 a 300 μm , más preferiblemente de 10 a 200 μm , y lo más preferiblemente de 20 a 100 μm . Si el espesor de la membrana electrolítica 11 es inferior a 5 μm , en ese caso las propiedades de barrera de la membrana electrolítica 11 se deterioran y es más probable que ocurra una fuga cruzada. Adicionalmente, si el espesor de la membrana electrolítica 11 supera los 300 μm , en ese caso la resistencia al transporte de iones se vuelve excesivamente grande, lo que tampoco es deseable.

[Cátodo]

15 En la celda electrolítica 100 de la presente invención, como se ilustra en el dibujo, el cátodo 12 puede estar formado por el sustrato del cátodo 12a y la capa de catalizador catódico 12b. Los ejemplos de materiales que se pueden utilizar como el sustrato del cátodo 12a, que constituye parte del cátodo 12 de la celda electrolítica 100 de acuerdo con la presente invención, incluyen cuerpos fibrosos sinterizados tales como tela y papel formados a partir de un sustrato conductor de carbono poroso. La razón para utilizar un sustrato conductor poroso es porque es preferible tener un grado apropiado de porosidad para permitir el suministro y la eliminación de gases y líquidos, mientras se garantiza un nivel satisfactorio de conductividad. Son particularmente preferidos los sustratos que tienen un espesor de 0,01 a 5 mm, una porosidad de 30 a 95% y un tamaño de poro representativo de 0,001 a 1 mm. También se prefiere incorporar un componente metálico sobre la superficie de este sustrato del cátodo 12a, ya que mejora la conductividad de la capa conductora global y permite que se logre una corriente más uniforme.

25 La tela de carbono es una tela tejida a partir de haces que contienen varios cientos de fibras finas de carbono que tienen un diámetro de varios μm , y es ideal como sustrato del cátodo 12a debido a su excelente permeabilidad gas-líquido. Adicionalmente, el papel de carbono se prepara utilizando un método de fabricación de papel para formar un precursor de película delgada a partir de fibra de carbono en bruto y a continuación se sinteriza el precursor, y este tipo de papel de carbono también se puede utilizar favorablemente. Si se suministra energía directamente a este tipo de sustrato conductor con una base de carbono, en ese caso debido a la conductividad insuficiente, se puede producir una concentración de corriente localizada, y esta corriente concentrada localmente se puede suministrar a continuación a la capa de difusión de gas o capa de reacción, causando un deterioro en la eficacia de la electrólisis, pero al incorporar también un componente metálico, la corriente se puede suministrar de manera más uniforme al sustrato conductor.

[Catalizador catódico]

35 Los ejemplos de los tipos de catalizadores catódicos que se pueden utilizar incluyen partículas de metales seleccionados entre platino (Pt), rutenio (Ru), paladio (Pd), Ir y aleaciones de estos metales. Se pueden utilizar partículas comercialmente disponibles de estos metales, o se pueden utilizar partículas que se han sintetizado de acuerdo con métodos convencionales. Por ejemplo, la síntesis puede emplear un método en húmedo en el que se mezcla un agente reductor con una solución acuosa que contiene iones metálicos catalizadores disueltos para sintetizar partículas metálicas, o emplear un método en seco que utiliza el depósito o pulverización catódica. El tamaño de partícula de las partículas de catalizador catódico es preferiblemente de 0,001 a 1 μm .

40 Aunque las partículas de catalizador catódico no necesitan estar necesariamente apoyadas sobre el sustrato del cátodo 12a, al utilizar partículas de carbono como partículas portadoras y expandirse sobre estas partículas, el área de superficie del catalizador se puede aumentar eficazmente. Las micropartículas de carbono se utilizan generalmente como partículas portadoras, y se puede utilizar negro de horno o negro de acetileno o similar. El tamaño de partícula de las micropartículas de carbono es preferiblemente de 0,01 a 1 μm . El polvo conductor en la capa de reacción tiene la función de suprimir la adición de las partículas de catalizador hidrófilo.

[Producción de cátodos]

50 No existen limitaciones particulares en el método utilizado para producir el cátodo 12. Por ejemplo, al mezclar un componente de catalizador en polvo, una resina hidrófoba, agua, un disolvente tal como la nafta y una dispersión DE521 (fabricada por DuPont Corporation) del ionómero Nafion (una marca registrada), de modo que la razón de la masa después del secado con respecto a la masa de carbono en el catalizador está dentro de un intervalo de 1:10 a 10:1, y utilizando a continuación, un disolvente apropiado, se puede preparar una tinta de catalizador aplicable como recubrimiento. Posteriormente, esta tinta de catalizador se aplica al sustrato del cátodo 12a, y a continuación se seca y se cuece para fijar las partículas del catalizador catódico al sustrato del cátodo 12a. El ionómero de la dispersión Nafion es eficaz para mantener la reacción de transferencia de electrones en el compuesto de hidruro orgánico no conductor dentro de la estructura porosa. La resina hidrófoba (componente de flúor) es un material permeable a los gases, y el tamaño de partícula del polvo de resina hidrófoba es preferiblemente de 0,005 a 10 μm . La aplicación, el secado y la cocción se repiten preferiblemente varias veces, ya que esto produce una capa de catalizador catódico

más uniforme 12b. De esta manera, se puede producir el cátodo 12 que tiene la capa de catalizador catódico 12b.

En la celda electrolítica 100 de acuerdo con la presente invención, también se puede utilizar un componente de tinta de catalizador para formar una capa de catalizador catódico sobre la membrana electrolítica 11. Se puede utilizar un método de aplicación de recubridor de barra para formar una capa de catalizador catódico sobre una superficie de membrana electrolítica 11, formando así un material compuesto de membrana catódica-electrolítica. Esta tinta de catalizador se aplica por pulverización sobre la membrana electrolítica 11 de modo que la masa combinada de Pt y Ru en el catalizador por unidad de área del electrodo alcance 0,5 mg/cm², y el componente disolvente en la tinta se puede secar a continuación para obtener un conjunto de membrana electrolítica-catalizador.

El sustrato del cátodo 12a se utiliza con una presión aplicada en la dirección del espesor, y no es deseable si la conductividad en la dirección del espesor cambia como resultado de esta presión. Con el fin de obtener un cátodo que tenga un mejor rendimiento y una razón de empaquetamiento de 20 a 50%, se realiza preferiblemente el trabajo de prensado. El trabajo de prensado se realiza para mejorar la conductividad al comprimir el material de carbono y para estabilizar cualquier cambio en la razón de empaquetado y la conductividad cuando se aplica presión durante el uso. Una mejora en el grado de unión entre la capa de catalizador catódico 12b y el sustrato del cátodo 12a también contribuye a una mejora en la conductividad. Adicionalmente, como resultado de la compresión del sustrato del cátodo 12a y la capa de reacción, y de mejora en el grado de unión entre la capa de catalizador catódico 12b y el sustrato del cátodo 12a, también se ha mejorado la capacidad para suministrar la sustancia materia prima y eliminar la sustancia producto. Se pueden utilizar aparatos convencionales tales como prensas calientes o rodillos calientes como aparato de trabajo de prensado. Las condiciones de trabajo de prensado incluyen preferiblemente una temperatura desde temperatura ambiente hasta 360°C y una presión de 0,1 a 5 MPa. El procedimiento anterior permite la producción de un cátodo 12 que tiene altos niveles de conductividad y reactividad.

[Estructura de la Celda]

En la celda electrolítica 100 de la presente invención ilustrada en la FIG. 2, la placa de separación 13a que tiene conductividad de electrones está dispuesta en la porción más externa de la cámara catódica 13. La placa de separación 13a está, por ejemplo, formada por un metal tal como acero inoxidable. El separador 13b se ajusta entre el borde periférico de esta placa de separación 13a y la membrana electrolítica 11, y el espacio encerrado por la placa de separación 13a, el separador 13b y la membrana electrolítica 11 funciona como la cámara catódica 13. El separador 13b también funciona como material de sellado que evita que la sustancia se hidrogene y la sustancia orgánica que contiene el hidruro se escape de la cámara catódica 13, y preferiblemente tiene propiedades de aislamiento electrónico. Los ejemplos del material utilizado para el separador 13b incluyen resinas de tetrafluoruro de etileno.

En el ejemplo ilustrado en el dibujo, la entrada 16 para la sustancia que se va a hidrogenar se proporciona en una porción inferior del separador 13b, y la sustancia que va a ser hidrogenada tal como tolueno se suministra a la cámara catódica 13 a través de esta entrada 16. Adicionalmente, la salida de hidruro 17 se proporciona en una porción superior del separador 13b, y la sustancia orgánica que contiene hidruros tales como metilciclohexano, que es un hidruro de tolueno, se descarga al exterior del sistema a través de esta salida de hidruro 17.

Adicionalmente, en el ejemplo ilustrado, el soporte del cátodo 12c está dispuesto entre la placa de separación 13a y el cátodo 12. Como se describe a continuación, el soporte del cátodo 12c se expone a una fuerza de presión por el cuerpo elástico que soporta el ánodo 10d, y asegura una conductividad de electrones favorable entre la placa de separación 13a y el cátodo 12. Además, el soporte del cátodo 12c también forma canales de flujo que controlan los flujos de la sustancia que se va a hidrogenar y al hidruro.

La placa de separación 14a que tiene conductividad de electrones está dispuesta sobre la porción exterior de la cámara anódica 14 de la celda electrolítica 100 de la presente invención. La placa de separación 14a está, por ejemplo, formada por un metal tal como titanio. El separador 14b se ajusta entre el borde periférico sobre el lado del ánodo 10 de esta placa de separación 14a y la membrana electrolítica 11, y el espacio encerrado por la placa de separación 14a, el separador 14b en las porciones extremas sobre el lado de la cámara anódica 14, y la membrana electrolítica 11 funciona como la cámara anódica 14. El separador 14b también funciona como un material de sellado que evita que la solución electrolítica ácida se filtre fuera de la cámara anódica 14, y preferiblemente tiene propiedades de aislamiento electrónico. Los ejemplos del material utilizado para el separador 14b incluyen resinas de tetrafluoruro de etileno.

En el ejemplo ilustrado, la entrada de solución electrolítica ácida 18 se proporciona en una porción inferior del separador 14b, y la solución electrolítica ácida se suministra a la cámara anódica 14 a través de esta entrada de solución electrolítica ácida 18. Los ejemplos de la solución electrolítica ácida incluyen soluciones de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico o ácido clorhídrico que tiene una conductancia iónica medida a 20°C de al menos 0,01 S/cm. Si la conductancia iónica de la solución electrolítica ácida es inferior a 0,01 S/cm, en ese caso es difícil lograr una reacción electroquímica industrialmente adecuada. Adicionalmente, se proporciona una salida de solución electrolítica ácida 19 en una porción superior del separador 14b, y la solución electrolítica ácida almacenada en la cámara anódica 14 se descarga del sistema a través de esta salida de solución electrolítica ácida 19.

Además, en el ejemplo ilustrado, el cuerpo elástico que soporta el ánodo 10d está dispuesto entre el ánodo 10 y la placa de separación 14a, y el ánodo 10 es presionado contra la membrana electrolítica 11 por el cuerpo elástico que soporta el ánodo 10d. El cuerpo elástico que soporta el ánodo 10d está, por ejemplo, formado a partir de un conductor electrónico que tiene un muelle de placa o estructura de bobina. En el ejemplo ilustrado, el separador de ánodo 15 está interpuesto entre el ánodo 10 y la membrana electrolítica 11, y este separador de ánodo 15 está estructurado para mantener un espacio prescrito entre el ánodo 10 y la membrana electrolítica 11. De esta manera, empleando un estructura en la que el cuerpo elástico que soporta el ánodo 10d se proporciona entre la placa de separación 14a y el ánodo 10 que constituyen la cámara anódica 14 para sostener el ánodo 10, las operaciones de mantenimiento tales como la sustitución del ánodo 10 se pueden realizar más fácilmente.

El cuerpo elástico que soporta el ánodo 10d se forma preferiblemente a partir de un material que tiene resistencia al ácido para la solución electrolítica ácida que se introduce a través de la entrada de la solución electrolítica ácida 18, y el titanio o una aleación de titanio se pueden utilizar favorablemente como material base. Se pueden considerar varios tipos de estructuras para la estructura del cuerpo elástico que constituye el cuerpo elástico que soporta el ánodo 10d, incluidos muelles en forma de V, muelles cruzados en X, bobinas de amortiguación y un agregado de fibras producidas mediante el corte por vibración con retemblado. El espesor y similares del material se pueden seleccionar según sea apropiado, con la debida consideración de la resistencia de contacto de cada miembro, para lograr la presión de contacto requerida.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con más detalle utilizando una serie de ejemplos, pero estos ejemplos son meramente ilustraciones diseñadas para describir mejor la presente invención, y de ninguna manera limitan la presente invención. Los ejemplos 1 a 9 y 11 son ejemplos de referencia (no de acuerdo con la invención).

<Ejemplo 1>

[Pretratamiento del Sustrato del Ánodo]

Se utilizó una placa de Ti con un espesor de 3 mm como sustrato del ánodo. La superficie de este sustrato se sometió a un tratamiento de granallado en seco utilizando una rejilla de hierro (tamaño núm. 120), y el sustrato del ánodo se sometió a continuación a un tratamiento de lavado con ácido durante 10 minutos en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 20% (105°C). El sustrato del ánodo lavado se colocó en un dispositivo de chapado de iones de arco y se formó un recubrimiento de chapado de iones de arco de un material de titanio puro. Las condiciones de recubrimiento fueron las siguientes.

Objetivo: placa circular de titanio JIS clase 1 (parte trasera enfriada con agua)
 Grado de vacío: 1,3 Pa (con introducción y sustitución de gas Ar)
 Entrada de energía: 500 W (3,0 kV)
 Temperatura del sustrato: 150°C (durante el chapado de iones de arco)
 Tiempo: 35 minutos
 Espesor de recubrimiento: 2 µm (calculado como aumento de masa)

Cuando se realizó una medición de difracción de rayos X después del recubrimiento por chapado de iones de arco, se observó un pico cristalino agudo atribuible al volumen del sustrato y un patrón amplio atribuible al recubrimiento por pulverización catódica, confirmando que el recubrimiento era amorfo.

[Preparación de Catalizador con Ir-85% en masa/Ta-15% en masa]

A continuación, el tetracloruro de iridio y el pentacloruro de tantalio se disolvieron en ácido clorhídrico al 35% para lograr una razón de 85% en masa de Ir y 15% en masa de Ta. Esta solución de recubrimiento se aplicó con una brocha al sustrato del ánodo para el que se había completado el tratamiento de recubrimiento por chapado de iones de arco, y después del secado, el sustrato recubierto se sometió a un procedimiento de recubrimiento por descomposición térmica en un horno eléctrico de circulación de aire (550°C, 20 minutos) para formar una capa de catalizador anódico compuesta de una solución sólida de óxido de iridio y óxido de tantalio. El espesor del recubrimiento por una única aplicación con brocha, se ajustó de manera que el volumen de la solución de recubrimiento fuera equivalente a una cantidad de iridio de aproximadamente 1,0 g/m². Esta serie de operaciones desde la aplicación hasta la cocción se repitió 12 veces.

[Método para Someter a Prueba el Efecto del Tolueno]

Se preparó una solución electrolítica que contenía 50 g/L de ácido sulfúrico, y utilizando circonio (Zr) como cátodo, se realizó la electrólisis a una temperatura de 50°C y una densidad de corriente de 0,4 A/cm², y se midió el potencial en el ánodo frente a un electrodo de referencia de sulfato mercurioso. A continuación, la solución electrolítica anterior se saturó con tolueno (TL) (500 mg/L) para preparar una solución electrolítica, el potencial se midió en estas condiciones y se midió la diferencia de potencial debido a la ausencia o presencia de TL.

[Resultados de la Prueba para el Sistema Ir-Ta]

La presencia de tolueno causó un aumento en el potencial de solo 6 mV.

<Ejemplo 2>

Con la excepción de alterar la temperatura de cocción del ánodo a 460°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de solo 8 mV.

5 <Ejemplo 3>

Con la excepción de alterar la temperatura de cocción del ánodo a 370°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de solo 8 mV.

<Ejemplo 4>

10 Con la excepción de alterar la razón de composición Ir:Ta dentro del ánodo a 65:35 (% en masa) y alterar la temperatura de cocción a 550°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de solo 4 mV.

<Ejemplo 5>

15 Con la excepción de alterar la razón de composición Ir:Ta dentro del ánodo a 65:35 (% en masa) y alterar la temperatura de cocción a 370°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de solo 1 mV.

<Ejemplo 6>

Con la excepción de alterar la razón de composición Ir:Ta dentro del ánodo a 50:50 (% en masa) y alterar la temperatura de cocción a 550°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de solo 5 mV.

20 <Ejemplo 7>

Con la excepción de alterar la razón de composición Ir:Ta dentro del ánodo a 50:50 (% en masa) y alterar la temperatura de cocción a 370°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de solo 1 mV.

<Ejemplo 8>

25 Con la excepción de alterar la razón de composición Ir:Ta dentro del ánodo a 33:67 (% en masa) y alterar la temperatura de cocción a 550°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron ningún aumento en el potencial.

<Ejemplo 9>

30 Con la excepción de alterar la razón de composición Ir:Ta dentro del ánodo a 33:67 (% en masa) y alterar la temperatura de cocción a 370°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de solo 2 mV.

<Ejemplo comparativo 1>

[Preparación de Catalizador Anódico con Ir-100% en masa]

35 Se preparó una solución de recubrimiento disolviendo tetracloruro de iridio en ácido clorhídrico al 35%, esta solución de recubrimiento se aplicó con una brocha al sustrato del ánodo para el que se había completado el tratamiento de recubrimiento por chapado de iones de arco, y después del secado, el sustrato recubierto se sometió a un procedimiento de recubrimiento por descomposición térmica en un horno eléctrico con circulación de aire (550°C, 20 minutos) para formar una capa de catalizador anódico de óxido de iridio. El espesor del recubrimiento por una única aplicación con brocha se ajustó de manera que el volumen de la solución de recubrimiento fuera equivalente a una
40 cantidad de iridio de aproximadamente 1,0 g/m². Esta serie de operaciones desde la aplicación hasta la cocción se repitió 12 veces. El cambio en el potencial del ánodo así preparado se sometió a prueba utilizando el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de 43 mV.

<Ejemplo Comparativo 2>

45 Con la excepción de alterar la temperatura de cocción del ánodo a 370°C, este ejemplo se realizó en las mismas condiciones que el Ejemplo Comparativo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de 22 mV.

<Ejemplo Comparativo 3>

[Preparación de Catalizador Anódico con Ir-50% en masa/Pt-50% en masa]

Se preparó una solución de recubrimiento disolviendo tetracloruro de iridio y cloruro de platino en ácido clorhídrico al 35%, esta solución de recubrimiento se aplicó con una brocha al sustrato del ánodo para el que se había completado el tratamiento de recubrimiento por chapado de iones de arco, y después del secado, el sustrato recubierto se sometió a un procedimiento de recubrimiento por descomposición térmica en un horno eléctrico de circulación de aire (550°C, 20 minutos) para formar una capa de catalizador anódico compuesta de una solución sólida de óxido de iridio y platino. El espesor del recubrimiento por una única aplicación con brocha se ajustó de manera que el volumen de la solución de recubrimiento fuera equivalente a una cantidad de metal de aproximadamente 1,0 g/m². Esta serie de operaciones desde la aplicación hasta la cocción se repitió 12 veces. El cambio en el potencial del ánodo así preparado se sometió a prueba utilizando el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de 49 mV.

<Ejemplo Comparativo 4>

[Preparación de Catalizador Anódico con Ir-70% en masa/Sn-30% en masa]

Se preparó una solución de recubrimiento disolviendo tetracloruro de iridio y oxalato estannoso en ácido clorhídrico al 35%, esta solución de recubrimiento se aplicó con una brocha al sustrato del ánodo para el que se había completado el tratamiento de recubrimiento por chapado de iones de arco, y después del secado, el sustrato recubierto fue sometido a un procedimiento de recubrimiento por descomposición térmica en un horno eléctrico de circulación de aire (550°C, 20 minutos) para formar una capa de catalizador anódico compuesta de una solución sólida de óxido de iridio y óxido de estaño. El espesor del recubrimiento por una única aplicación con brocha se ajustó de manera que el volumen de la solución de recubrimiento fuera equivalente a una cantidad de iridio de aproximadamente 1,0 g/m². Esta serie de operaciones desde la aplicación hasta la cocción se repitió 12 veces. El cambio en el potencial del ánodo así preparado se sometió a prueba utilizando el mismo método que en el Ejemplo 1. Los resultados revelaron un aumento en el potencial de 33 mV.

<Ejemplo 10>

En el Ejemplo 10, se evaluó el efecto de la adición de Zr. Una solución preparada disolviendo H₂IrCl₆·6H₂O, Ta(C₄H₉O)₅ y Zr(C₄H₉O)₄ en n-butanol se utilizó como precursor para formar un electrodo de Ir_xTa_yZr_zO₂/Ti. La razón de composición de la solución precursora se ajustó a una razón molar Ir:Ta:Zr de 7:2:1 o 7:1:2. El sustrato de Ti se sometió a pulido superficial y a continuación a un tratamiento de grabado al ácido durante 20 minutos en HCl al 20% en masa como pretratamientos. La solución precursora se aplicó al sustrato de Ti mediante recubrimiento por inmersión, y después del secado, se realizó un tratamiento de descomposición térmica en el aire a 500°C. Esta serie de operaciones se repitió 20 veces, y a continuación se realizó un tratamiento térmico final a 500°C durante una hora.

En una celda de tres electrodos que utilizaba el electrodo preparado como electrodo de trabajo, un electrodo de hidrógeno reversible (RHE) como electrodo de referencia y una bobina de platino como contraelectrodo, se realizaron mediciones electroquímicas utilizando H₂SO₄ 1,0 M y H₂SO₄ 1,0 M saturado con tolueno como electrolito. La temperatura de prueba fue de 60°C. La voltamperometría cíclica (CV) se realizó de 0,3 a 1,1 V frente a RHE y 200 mV⁻¹ como pretratamiento, y se llevó a cabo una Voltamperometría de Barrido Bajo (SSV) se realizó de 1,0 a 2,0 V frente a RHE y 5 mV⁻¹ y se evaluó el sobrepotencial. Utilizando H₂SO₄ 1,0 M saturado con tolueno y alcohol bencílico, que representa un óxido de tolueno, como electrolito, se evaluó el cambio en el voltaje de una celda de dos electrodos utilizando el electrodo preparado como electrodo de trabajo y una malla de platino como contraelectrodo.

La FIG. 3 ilustra la relación entre el potencial y la dependencia de la densidad de corriente cuando se realizó la electrólisis utilizando el ánodo del Ejemplo 10. También se muestran como referencia, los resultados para un electrodo de Ir-Ta (1:1) preparado de manera similar y un electrodo de Ir (100%). En cada caso, se observó un aumento en el potencial en la solución acuosa de ácido sulfúrico que contenía tolueno añadido, pero el potencial para el Ejemplo 10 fue menor que el de los otros electrodos, lo que indica un rendimiento superior. En la FIG. 3, las líneas continuas representan los resultados utilizando la solución acuosa que contenía solo ácido sulfúrico como electrolito, las líneas discontinuas representan los resultados utilizando la solución acuosa de ácido sulfúrico que contenía tolueno añadido, IrTaZr721 significa la composición en la que Ir:Ta:Zr = 7:2:1 e IrTaZr712 significa la composición en la que Ir:Ta:Zr = 7:1:2. Basándose en la FIG. 3, es evidente que la razón de composición Ir:Ta:Zr de 7:2:1 produjo excelentes resultados.

La FIG. 4 ilustra el cambio en el voltaje de la celda tras una electrólisis continua durante 200 horas utilizando el ánodo del Ejemplo 10 y el ánodo del Ejemplo 1. El electrodo del Ejemplo 10 mostró un voltaje de celda estable, y es evidente que la incorporación de Zr en la capa de catalizador anódico estabiliza el voltaje de la celda.

<Ejemplo 11>

Se preparó una estructura de acuerdo con el aparato de producción de hidruro químico orgánico (celda electrolítica) ilustrada en la FIG. 2, en las mismas condiciones que el Ejemplo 1.

Utilizando una membrana NRE212CS (fabricada por DuPont Corporation, espesor: 51 μm), como membrana

electrolítica, se formó una capa de catalizador catódico, sobre la superficie tratada de la membrana electrolítica utilizando un método de aplicación de recubrimiento con barra, formando así un material compuesto de membrana electrolítica-catódica. En la formación de la capa de catalizador catódico, se añadió primero una dispersión DE521 (fabricada por DuPont Corporation) del ionómero Nafion (marca registrada) a un polvo de un catalizador PtRu/C TEC61E54E (fabricado por Tanaka Kikinzo Kogyo KK, platino (Pt): 23% en masa, Ru: 27% en masa) de modo que la razón del peso después del secado con respecto al peso de carbono en el catalizador fuera 4:5, y a continuación se utilizó un disolvente apropiado para preparar una tinta aplicable como recubrimiento. Esta tinta se aplicó como recubrimiento por pulverización sobre la membrana electrolítica de modo que el peso total de Pt y Ru en el catalizador por área unitaria del ánodo fuera de 0,5 mgcm⁻², y el componente disolvente en la tinta se secó a continuación a 70°C para obtener una capa de catalizador catódico.

Una capa de difusión catódica SGL35BC (fabricada por SGL Carbon AG) que se había cortado a medida para que coincidiera con la superficie del ánodo se fijó a la superficie de la capa de catalizador catódico, y se realizó la unión térmica a 120°C y 1 MPa durante 2 minutos para formar un material compuesto de membrana electrolítica-catódica.

Se utilizó una estructura basada en carbono obtenida moldeando una mezcla de carbono/resina epoxi como una estructura que representa la placa de separación del cátodo unida al soporte del cátodo. La porción de soporte del cátodo de esta estructura tenía una pluralidad de canales de flujo para facilitar la circulación del líquido formado en la superficie del soporte del cátodo que contactaba con la capa de difusión del cátodo. Estos canales de flujo tenían cada uno una porción de cavidad con un ancho de 1 mm y una profundidad de canal de flujo de 0,5 mm, y se formaron en forma recta con una separación entre los canales de flujo de 1 mm, manteniendo los canales de flujo en una dirección paralela a la dirección vertical cuando se instaló el aparato de producción de hidruro químico orgánico. Se proporcionó un cabezal de líquido que combinaba la pluralidad de canales de flujo y se utilizó para el suministro o descarga del líquido en la estructura en cada extremo de los canales de flujo, y estos cabezales de líquido se conectaron a las vías para suministrar y descargar las sustancias orgánicas.

Utilizando una malla expandida que tiene un espesor de 1,0 mm, una distancia entre centros en la dirección corta de 3,5 mm y una distancia entre centros en la dirección larga de 6,0 mm como el sustrato del ánodo, se formó sobre el sustrato del ánodo, una capa de catalizador anódico de óxido de iridio y óxido de tantalio que tenía la misma composición que la descrita en el Ejemplo 1, en una cantidad equivalente a un contenido de Ir por área unitaria del ánodo de 12 g/m², completando así el ánodo.

Se utilizó un cuerpo elástico preparado procesando una placa de Ti con un espesor de 0,3 mm para formar una forma en la que los muelles planos se alinearon con un paso de 10 mm como cuerpo elástico de soporte del ánodo. Se formó una capa de platino muy fina sobre las superficies de contacto del ánodo de estos muelles planos.

Estos elementos de celda, a saber, el soporte del cátodo, el material compuesto de membrana electrolítica-catódica, el ánodo y el cuerpo elástico de soporte del ánodo se apilaron en esa secuencia, e insertando el cuerpo elástico de soporte del ánodo entre la placa de separación del lado del ánodo y el ánodo, la fuerza de presión resultante desde el lado del ánodo presionó cada una de las capas en contacto cercano dentro del ancho fijo de la celda.

Se introdujo tolueno en la cámara catódica del aparato de producción de hidruro químico orgánico así obtenido, se introdujo una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5% en la cámara anódica, el aparato se conectó a una fuente de alimentación de corriente constante y se realizó la reacción de electrólisis descrita a continuación. La tasa de flujo de circulación para cada fluido se ajustó de manera que la tasa lineal en el lado del cátodo fue de 1 m/min, y la tasa lineal en el lado del ánodo fue de 3 m/min. A una temperatura de celda de 60°C y 400 mAcm⁻², el voltaje de la celda fue de 2,10 V. La eficiencia de corriente del metilciclohexano en el lado del cátodo fue de 95%.

La presente invención no está limitada de ninguna manera por las realizaciones descritas anteriormente, y toda clase de modificaciones tales como alteraciones de diseño se pueden implementar en base al conocimiento de un experto en la técnica, incluyéndose también en el alcance de la presente invención las realizaciones resultantes que incorporan estas modificaciones.

Descripción de los signos de referencia

10: Ánodo que contiene catalizador de electrodo (Ánodo)

10a: Sustrato del ánodo

10b: Capa de catalizador anódico

50 10c: Capa intermedia

10d: Cuerpo elástico de soporte del ánodo

11: Membrana electrolítica de polímero sólido (membrana electrolítica)

12: Cátodo

- 12a: Sustrato del cátodo
- 12b: Capa de catalizador catódica
- 12c: Soporte del cátodo
- 13: Cámara catódica
- 5 13a: Placa de separación
- 13b: Separador
- 14: Cámara anódica
- 14a: Placa de separación
- 14b: Separador
- 10 15: Separador del ánodo
- 16: Entrada para la sustancia que se va a hidrogenar
- 17: Salida de hidruro
- 18: Entrada de solución electrolítica ácida
- 19: Salida de solución electrolítica ácida
- 15 100: Celda electrolítica productora de hidruro químico orgánico (celda electrolítica)

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un ánodo, en donde un sustrato del ánodo está compuesto por un metal válvula, y se forma una capa de catalizador anódico que comprende al menos un óxido, nitruro o carburo de iridio, y al menos un óxido, nitruro o carburo de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica, sobre una superficie del sustrato del ánodo, en donde el al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica es tantalio, y el al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica también contiene circonio.
- 10 2. El ánodo según la Reivindicación 1, en donde el contenido de iridio en el catalizador anódico es de 33 a 90% en masa con respecto a la masa total de todos los óxidos, nitruros y carburos de iridio, y todos los óxidos, nitruros y carburos del al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica.
- 15 3. El ánodo según la Reivindicación 1, en donde se forma una capa intermedia compuesta de titanio y tantalio entre una superficie del sustrato del ánodo y la capa de catalizador anódico.
- 20 4. La utilización de un ánodo para la evolución de oxígeno en una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene una sustancia que se va a hidrogenar disuelta a una concentración superior a 1 mg/L, en donde el sustrato del ánodo está compuesto por un metal válvula y se forma una capa de catalizador anódico que comprende al menos un óxido, nitruro o carburo de iridio, y al menos un óxido, nitruro o carburo de al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica, sobre una superficie del sustrato del ánodo, en donde el al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica es tantalio, y el al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en elementos que pertenecen a los grupos 4, 5 y 13 de la tabla periódica también contiene circonio.
- 25 5. La utilización del ánodo para la evolución de oxígeno según la Reivindicación 4, en donde la sustancia que se va a hidrogenar es tolueno y un producto principal es metilciclohexano.

FIG. 3

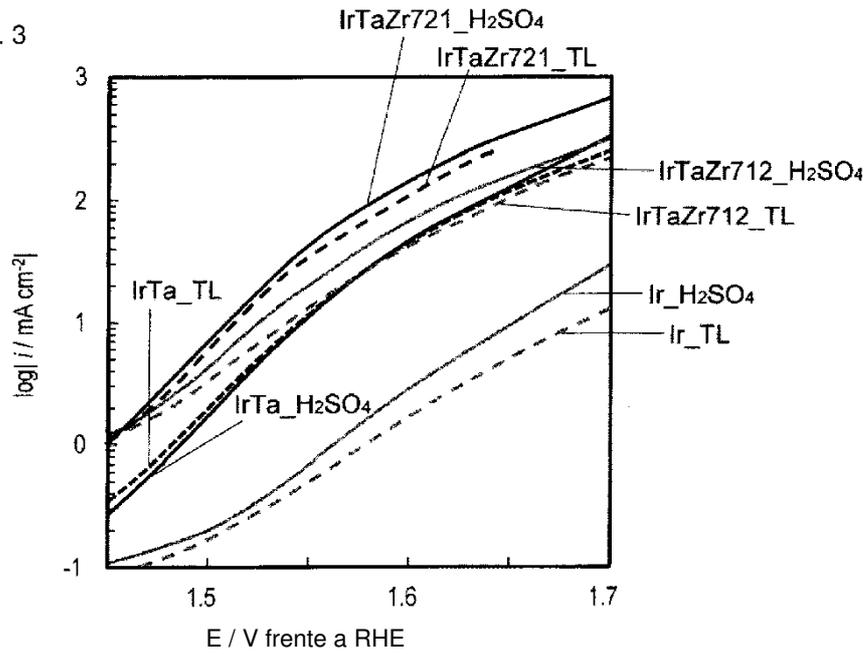


FIG. 4

