

AÑO 1.959

Expediente núm. \_\_\_\_\_



246587

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

**PATENTE DE INVENCIÓN**

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años, en España

a favor de

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
STEINKOHLE-ELEKTRIZITÄT, A.G.

alemana

domiciliado en

OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania) y  
ESSEN (Alemania).

calle de

- - - -

núm. \_\_\_\_\_

por:

ELECTRODO CRIBA DE CATALIZADOR PARA LA TRANSFORMACION  
ELECTROQUIMICA DE GASES ACTIVOS EN ELEMENTOS DE COM -  
BUSTIBLE. Prioridad alemana R. 22.513 IVa/21b 17-1-58.

Nº 12435

Agente Sr. de la Torre Roselló



15

246587

246587

PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de Oberhausen-Holtent (Alemania), y de STEINKOHLLEN-ELEKTRIZITAET AKTIENGESELLSCHAFT, de Essen (Alemania), ambas de nacionalidad alemana, por : "ELECTRODO CRIBA DE CATALIZADOR PARA LA TRANSFORMACION ELECTROQUIMICA DE GASES ACTIVOS EN ELEMENTOS DE COMBUSTIBLE". - - - - -

Memoria descriptiva

5 Constituye el objeto de la presente invención un electrodo de gas para la transformación electroquímica de gases activos, utilizable preferiblemente en elementos de combustible que transforman directamente en energía eléctrica la energía química de gases combustibles. Los gases activos se dividen en gases oxidantes, como el oxígeno y los halógenos, y en gases combustibles, como el hidrógeno, el monóxido de carbono, las parafinas y olefinas gaseosas y el amoníaco. Es sabido que se emplean para ello electrodos de difusión gaseosa o electrodos de catalizador, o bien electrodos de catalizador de 10 difusión gaseosa, que se distinguen por una gran superficie activa de los materiales de catalizador en ellos empleados y/o por la gran porosidad de los cuerpos de electrodo. Por ejemplo, en la Memoria de la Patente austríaca 191.484 se describe un electrodo de difusión gaseosa de catalizador con doble esqueleto para la transformación 15 electroquímica de gases de combustión en el electrólito alcalino.



246587

20 - Tales electrodos de catalizador de doble esqueleto, de níquel, poseen excelentes propiedades para el aprovechamiento electroquímico de hidrógeno alimentado directamente, como por ejemplo la posibilidad de ser sometidos a cargas permanentes de 200 a 300 [mA/cm<sup>2</sup>] con polarizaciones de 100 a 200 [mV], cantidades de carga derivables entre dos regeneraciones de electrodo (por tratamiento con lejía alcalina concentrada a temperatura de ebullición o aproximadamente de ebullición, tratamiento sucesivo con lejía menos concentrada en presencia de compuestos formadores de complejos y luego con lejía alcalina concentrada con separación catódica de hidrógeno) de aproximadamente [Ah/cm<sup>2</sup>] y duraciones de más de 700 [Ah/cm<sup>2</sup>] cuando se hacen funcionar a 80° C en electrólito fuertemente alcalino.

30 El aprovechamiento electroquímico de gases combustibles que contienen carbono, como por ejemplo monóxido de carbono o metano, es también posible con estos electrodos, pero entonces sus estrechos poros se obstruyen con frecuencia no sólo debido a las precipitaciones de hidróxido de aluminio y/o de níquel, sino también debido  
35 al carbonato y/o bicarbonato alcalino, quedando para la transformación, después de un tiempo de servicio relativamente corto, sólo el catalizador que puede ser alcanzado sin grandes dificultades por la mezcla de gas combustible y electrólito, que es, en los electrodos de catalizador de doble esqueleto con gran producción de gas,  
40 el catalizador dispuesto en la superficie de electrodo hacia el electrólito. Pero es precisamente este contacto que, cuando el electrodo de catalizador de doble esqueleto es hecho funcionar en el elemento de combustible, se encuentra expuesto a un peligro particularmente grande por el contacto con el oxígeno.

45 La fabricación de tales cuerpos de electrodo que contienen catalizador compacto y muy poroso en un esqueleto de soporte resulta larga y costosa y hasta aquí, debido a dificultades técnicas, fué posible sólo para algunos metales, como el níquel, cobre, hierro y plata. Sin embargo, son deseables electrodos de gas que permitan sin dificultades el empleo de todos los materiales de catalizador, cuyo catalizador no sea puesto en peligro por el contacto de gas contrario, que sean lo más activos posible, de gran duración, resistentes a la corrosión, que puedan ser fabricados en cualquier tamaño y regenerados de manera cómoda y barata, que posean  
50 un elevado grado de efecto transformador de gas, una gran resistencia mecánica y una buena conductibilidad eléctrica y ante todo que permitan una fácil compensación de concentración de los elec-



2 46587

60 trólitos líquidos sin tener al propio tiempo que perder el gas activo, destinado a ser aprovechado electroquímicamente. Esta variedad de requisitos que muchas veces resultan difícilmente compatibles es difícil de satisfacer con un solo cuerpo compacto de electrodo.

65 Para eludir estas dificultades, se abandonó el principio del "cuerpo compacto de electrodo" y se creó un electrodo de gas criba de catalizador, compuesto según el "principio de caja de construcciones" que constituye una variedad de los electrodos criba de catalizador constituidos por 2 cribas metálicamente conductoras con metal catalíticamente activo dispuesto entre ellas, destinados para dispositivos para la transformación electroquímica de materias  
70 líquidas.

Ahora bien, se ha comprobado que en elementos de combustible para la transformación directa de combustibles gaseosos o líquidos en energía eléctrica para el aprovechamiento electroquímico de gases activos, se utilizan ventajosamente electrodos de gas criba de catalizador constituidos por una frita de distribución de gas, catalíticamente activa o inactiva, y por una criba paralela a ella y provista de una alimentación de corriente, entre las cuales hay material catalíticamente activo y eléctricamente conductor en forma de gránulos o de polvo.

80 Las aberturas de la criba puede estar previstas en forma de embudo o estrechándose cónicamente y las aberturas en forma de embudo y respectivamente que se estrechan cónicamente pueden estar vueltas hacia la frita y tener forma redonda, alargada o poligonal. Su diámetro hidráulico puede estar comprendido entre 1 ... 200  
85  $\mu$ , siendo preferiblemente de 10 ... 150  $\mu$  y convenientemente de 30 ... 100  $\mu$ .

Las fritas de distribución de gas tienen que constituir cuerpos de sinterización mecánicamente muy sólidos y muy porosos, cuyo diámetro medio de poros tiene que ser de 1 ... 100  $\mu$ , y preferiblemente de 10 ... 50  $\mu$ .

90 Como frita catalíticamente activa puede emplearse un cuerpo de catalizador de doble esqueleto, constituido por un esqueleto metálico catalíticamente poco activo con catalizador Raney finamente granuloso alojado en él. Tales materiales para doble esqueleto constituyen el objeto de la Patente austríaca 191.484.

95 El cuerpo de electrodo puede tener una forma cualquiera, pudiéndose hacer la frita y las cribas en forma de cilindros coaxiales unidos por unas placas superior e inferior de cierre. El catalizador



246587

100 se encuentra en el espacio anular entre los dos cilindros. Pero también pueden fabricarse electrodos discoidales de una forma cualquiera.

La Figura representa la estructura de un tal electrodo discoidal en el cual las aberturas de criba poseen apéndices en forma de embudo, representando una sección del cuerpo de electrodo.

105 1 es el soporte metálico con la llegada de gas, 2 es la frita catalíticamente activa o inactiva, 3 es el material catalíticamente activo en forma de gránulos o de polvo y 4 es la criba.

110 Tanto el catalizador como la criba están hechos de materiales resistentes a los gases que hay que transformar en cada caso, así como al electrólito y a los productos intermedios y finales de la reacción, y que no provocan reacción secundaria indeseable alguna.

115 Por ejemplo, para la transformación electroquímica de hidrógeno, óxido de carbono y/o metano en electrólito alcalino o hidrolizado con álcali, se emplean cribas de níquel y catalizador Raney-níquel granuloso, o, en electrólito ácido o alcalino, y respectivamente hidrolizado con ácido o con álcali, cribas de platino y esponja de platino o de paladio o carbón activo activado con platino o paladio, como catalizador. Para la transformación electroquímica de óxido de carbono en electrólito hidrolizado con álcali o alcali-  
120 no pueden emplearse además cribas de cobre y catalizador granuloso de Raney-cobre.

125 Para la transformación electroquímica de oxígeno en electrólito alcalino o hidrolizado con álcali pueden emplearse por ejemplo cribas de plata y catalizador de plata granuloso muy poroso o carbón activo, activado por plata finamente distribuida.

130 Las fritas - siempre que sean resistentes al gas y al electrólito empleados, así como a los productos intermedios y finales de la reacción en las condiciones de funcionamiento, y no conduzcan a ninguna reacción química secundaria indeseada - pueden hacerse de cualesquiera materiales con los que puedan hacerse cuerpos sinterizados que posean las propiedades mencionadas. La elección de fritas distribuidoras de gas eléctricamente conductoras o no conductoras y al propio tiempo catalíticamente activas o inactivas depende de que se quieran favorecer o frenar determinadas fases de la reacción de electrodo, o de que se quieran eliminar ciertas influencias perturbadoras de otra clase. Se va a explicar esto con referencia a algunos ejemplos.

135 Se emplearán fritas de distribución de gas catalíticamente inactivas especialmente para el aprovechamiento electroquímico de gases



246587<sup>15 EN</sup>

- 140 de combustión que contienen carbono, como óxido de carbono o metano, en electrólito alcalino. Impidiendo el desarrollo de la reacción de oxidación en el interior de los estrechos poros se impide una rápida obstrucción debida a carbonato y respectivamente bicarbonato alcalino. Por ejemplo, las fritas de distribución de gas inactivas
- 145 en el elemento de combustible y óxido de carbono indirecto muy alcalino, tienen especialmente, además del cometido de la distribución de gas, el de la formación de formiato alcalino, sin deshidrogenar inmediatamente ellas mismas el formiato que se ha formado en ellas, formando carbonato y respectivamente bicarbonato y conduciendo
- 150 portanto a obstrucciones. El formiato que sale por difusión de la frita es deshidrogenado primero en el catalizador granuloso de Raney-níquel dispuesto entre la frita y la criba, donde es posible una cómoda compensación de concentración con el electrólito exterior.
- 155 Se emplearán fritas de distribución de gas catalíticamente activas, tales como las constituidas por ejemplo por los electrodos de catalizador de doble esqueleto, productores de grandes cantidades de gas, de la Patente austríaca 191.484, especialmente para la transformación electroquímica de hidrógeno (electrodos de catalizador de doble esqueleto de níquel) o de oxígeno (electrodos de catalizador de doble esqueleto de plata). La disposición según la invención de un material catalíticamente activo sujeto por una microcriba aumenta la actividad de tales electrodos y eleva considerablemente el grado de efecto transformador de gas.
- 160 Se emplearán fritas de distribución de gas inactivas y no conductoras cuando es de prever la obstrucción de sus poros por precipitaciones coloidales o geliformes (hidróxidos de aluminio, de hierro, de níquel, etc., ácido silícico, etc.) que a veces se manifiestan como portadoras de carga, se mueven bajo la influencia del campo eléctrico entre los electrodos del elemento de combustible, y se descargan y pueden allí depositarse.
- 165 Al funcionar el electrodo, el gas para transformar es distribuido en forma muy fina por la frita de distribución de gas y soplado en el producto catalizador suelto rodeado por el electrólito. Como las aberturas de la criba tienen unas dimensiones y/o una forma
- 175 y/o una disposición tales que en comparación con el electrólito líquido les oponen una elevada resistencia de paso a las burbujas de gas, el gas, bajo la influencia de las fuerzas ascensionales, sube en forma de burbujitas en el producto suelto catalíticamente activo, toca muy a menudo en su recorrido la superficie del catalizador y
- 180 forma muchas fronteras trifásicas, necesarias para la transforma-



246587

185 ión electroquímica, entre el gas, el catalizador y el electrólito. La cantidad del gas que hay que insuflar por unidad de tiempo y de superficie depende de la carga anódica (en el caso de gases combustibles) y respectivamente catódica (en el caso de gases oxidantes) empleada.

El recorrido del gas a través del producto suelto de catalizador tiene que ser tan largo que el gas pueda ser transformado lo más caantitativamente posible por la carga aplicada.

190 Por este motivo se dispone convenientemente la frita sólo en la parte inferior del cuerpo vertical de electrodo (véase la Figura), de modo que el gas entra en la parte inferior del producto 3 suelto de catalizador dispuesto entre la criba 4 y el soporte 1 y respectivamente la frita 2.

REIVINDICACIONES

- 195 Se reivindican como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusivas de un :
- 1). Electrodo criba de catalizador para el aprovechamiento electroquímico de gases activos en elementos de combustible, para la transformación directa de energía química en energía eléctrica, caracterizado por estar constituido por una frita catalíticamente activa
  - 200 o inactiva y por una criba aproximadamente paralela a ella y provista de una alimentación de corriente, entre las cuales se encuentra dispuesto material catalíticamente activo y electricamente conductor en forma de gránulos o de polvo.
  - 205 2). Electrodo criba de catalizador para la transformación electroquímica de gases activos en elementos de combustible, según la reivindicación 1), caracterizado por tener forma de embudo o estrecharse cónicamente las aberturas de la criba, estando vueltas las aberturas en forma de embudo o que se estrechan cónicamente hacia la
  - 210 frita.
  - 3). Electrodo criba de catalizador para la transformación electroquímica de gases activos en elementos de combustible, según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado por el hecho de emplearse como
  - 215 frita catalíticamente activa un electrodo de catalizador de doble esqueleto, constituido por un esqueleto metálico catalíticamente poco activo que lleva fijamente alojado catalizador de metal Raney.
  - 4). "ELECTRODO CRIBA DE CATALIZADOR PARA LA TRANSFORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GASES ACTIVOS EN ELEMENTOS DE COMBUSTIBLE". - - - - -

24658<sup>15</sup>

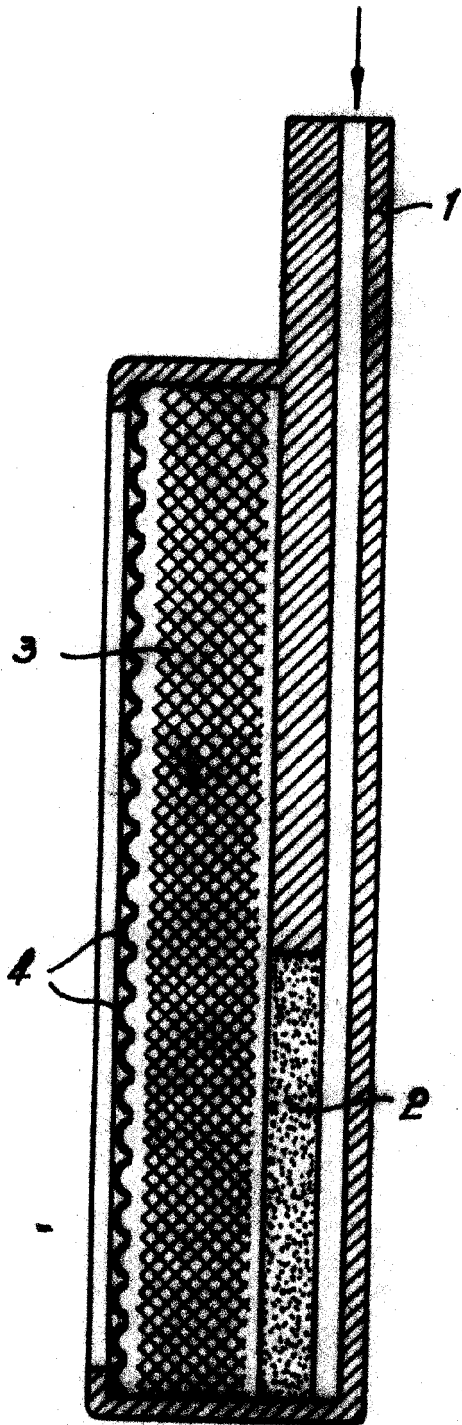
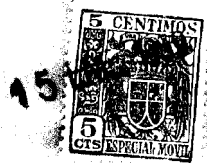


Consta la presente Memoria descriptiva de siete hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara, a las que se adjunta un plano para su mejor comprensión.

Madrid, 15 ENE. 1959

RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, y  
STEINKOHLLEN-ELEKTRIZITÄET AKTIENGESELLSCHAFT

P.p.  
Rebolledo de la Torre



2 46587

Escala variable:  
Madrid, 16-1-59

Registro de la T.M.