



ESPAÑA

10	ES	11	NUMER	455624	10	AI
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
Int. d <sup>a</sup> C25B 11/10					

47	FECHA DE PUBLICIDAD	81	CLASIFICACION INTERNACIONAL	68	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25B		

64	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELECTRODOS METALICOS PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS"	

71	SOLICITANTE (ES)
1. D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA 2. D. LUIS ALONSO SUAREZ-INFANZON 3. D. ENRIQUE HERMANA TEZANOS	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1. Avda. Mediterraneo, 47 MADRID-30 2. Aniceto Marinas, 112 MADRID-8 3. Aniceto Marinas, 110 MADRID-8

72	INVENTOR (ES)
1.- D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA, Doctor en Ciencias Quimicas 2.- D. LUIS ALONSO SUAREZ-INFANZON, Doctor en Ciencias Quimicas. 3.- D. ENRIQUE HERMANA TEZANOS, Doctor en Ciencias Quimicas.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO N/REF.: O.G. 32535/JG.	

- El invento descrito en la presente Memoria se refiere a perfeccionamientos en la fabricación de ánodos metálicos para procesos electroquímicos, y en especial para electrolisis cloro-sosa con cátodo de mercurio. Otros procesos para los que es especialmente aplicable incluyen la producción de cloratos, cloritos e hipocloritos, aunque estos ánodos también pueden utilizarse en muchos otros procesos electrolíticos, tales como protección catódica, beneficios metalúrgicos, depuración de aguas residuales, oxidaciones, etc.
- 5.
10. El grafito se ha utilizado hasta hace pocos años de forma casi exclusiva como ánodo en las disoluciones acuosas de haluros alcalinos, debido a la inexistencia de sustitutos baratos. Sin embargo, su uso como ánodo presenta numerosos inconvenientes y limitaciones; desgaste con el uso, que produce variación de volumen y obliga a frecuentes ajustes de la distancia interelectródica, contaminación del cloro producido por CO y CO<sub>2</sub>, sobretensiones elevadas, etc.
- 15.
- Se emplearon también, aunque de modo más limitado (plantas piloto y laboratorio), ánodos de metales nobles (platino, metales del grupo del platino, y sus aleaciones).
20. El inconveniente de estos ánodos es el costo elevado de inversión y las pérdidas de metal noble, que son particularmente acusadas en las celdas de mercurio por la tendencia de estos metales a amalgamarse.
25. Además, en el caso del platino liso la sobretensión, y con ella los costos energéticos, es mayor que con grafito. Para reducir los costos de estos ánodos se han buscado nuevas soluciones. Se han construido ánodos de titanio y tántalo recubiertos de metales nobles, con un costo sensiblemente menor. Pero aún así su costo y las pérdidas de me-
- 30.

tal noble son lo suficientemente elevadas como para que éstos ánodos no hayan alcanzado éxito comercial.

- Los metales de válvula, como el titanio, tántalo, zirconio, niobio, etc. se pasivan en contacto con soluciones acuosas. La capa pasiva, óxido del propio metal, es muy compacta y le protege de una ulterior corrosión. El metal pasivado conduce mal la corriente eléctrica a los potenciales de trabajo usuales en los procesos de haluros alcalinos. Por encima de un cierto potencial, muy superior al de descomposición de estos haluros, se produce la ruptura de la película de pasivación y la corrosión del metal es muy enérgica. Recientemente se han desarrollado técnicas que hacen que estas películas sean conductoras de la corriente eléctrica. Recubrimientos con óxidos de los metales del grupo del platino, obtenidos en ciertas condiciones, producen este efecto (electrodeposición o procedimientos térmicos). Cuando el metal de válvula se activa y protege con óxido de metales del grupo del platino, especialmente cuando el método de recubrimiento es el de descomposición térmica de pinturas formadas con compuestos de estos metales, los valores de sobretensión en salmueras son bajos. El deterioro de estos electrodos en células de producción de cloro-sosa con cátodo de mercurio es relativamente rápido, debido a la disolución del recubrimiento catalizador en el mercurio.
- Los recubrimientos del metal de válvula con mezcla de óxidos de metales del grupo del platino y del propio metal de base muestran características electroquímicas inferiores que las de los óxidos de metales del grupo del platino - 100 %, debido a que la incorporación de óxido de metal formador de película en el óxido de metal noble reduce la constan

te de velocidad de reacción (mayores sobretensiones), (E.A. Kalinovskii; *Elektrokhimiya* 8, 1468-1471 (1972); R.G. Erenburg, L.I. Krishtalik and I P. Larosheuskaya - *Elektrokhimiya* M, 1072 (1975), A.T. Kuhn and C.J. Mortimer, *J. Electrochem. Soc.* 120, 231, 1973), pero su duración en servicio en las celdas de producción de cloro-sosa con cátodo de mercurio es muy superior.

Uno de los objetivos de este invento es eliminar los inconvenientes de uno y otro procedimiento, consiguiendo un electrodo de gran duración y baja sobretensión, de superior calidad por tanto, a la de los obtenidos por los métodos antes señalados, y especialmente indicado para la electrolisis de soluciones acuosas de cloruros alcalinos con cátodo de mercurio, aunque su aplicación se pueda extender a otros muchos procesos, tales como protección catódica, oxidaciones orgánicas, ánodos para hidrometalurgia, células de combustible, etc.

El procedimiento de recubrimiento que constituye la esencia del presente invento, consiste en recubrir el soporte metálico, previamente decapado, con una mezcla de óxidos de metal formador de película y metales del grupo del platino, catalizadores de reacciones electroquímicas del oxidación, que se fijan sobre el metal de base en capas sucesivas, de modo que la primera capa está formada por óxidos de metal formador de película 100 %, y las siguientes de una mezcla de óxidos metal formador de película y metales del grupo del platino, en las que el contenido en óxido de metal noble aumenta respecto al óxido del metal de base en cada nueva capa, siendo la última de metal noble 100 %.

La calidad superior de los ánodos de capas crecien

tes para el proceso cloro-sosa con cátodo de mercurio sobre la de los ánodos con recubrimiento de metal noble 100 %, o mezcla de óxido de metal formador de película - óxido de metal noble, se explica por la composición del recubrimiento,

5: que, en su parte externa, como consecuencia del procedimiento empleado, está formada por metal noble en concentración - próxima al 100 %, y en su parte interna, por una mezcla de -

10: óxido de metal formador de película y de óxido de metal noble (metales del grupo del platino), que aumente su concentración en óxido formador de película al aproximarse al núcleo metálico. Esto origina diversos efectos beneficiosos - frente a los electrodos comparables en que el recubrimiento tiene una composición constante de mezcla de óxido formador de película - óxido de metal noble. En primer lugar se lo--

15: gran sobretensiones más bajas, gracias a la capa externa de óxido de metal noble 100 %, con beneficios económicos claros, mientras el electrodo no toca el mercurio. Cuando lo toca, - debido a la mayor velocidad de pérdida de capa activa del metal noble puro que la mezcla óxido metal formador de película -

20: óxido de metal noble (F.Y. Lvovich & V.V. Aukcent'ev, - Khim Prom. (Boscón) 549 (1974); INDUSTRIAL ELECTROCHEM PROCESSES, A.T. Kuhn, pág. 547, ELSEVIER PUBLISHING 1971; Pet. Española 361.437), el electrodo se desgasta por ahí hasta en

25: contrar la capa de composición resistente, a partir de la -- cual continúa operando como un electrodo comparable, pero -- con la ventaja adicional de las capas aún intocadas. Otro -- efecto beneficioso es que la gradación de mezclas sólidas, - óxidos metal formador de película - metal noble, hace que la conexión entre las distintas capas sea mayor que en el elec-

30: trodo comparable. Estos electrodos resisten mejor las tensio

nes mecánicas de flexión sin descascárillarse. Otra de las ventajas de este procedimiento consiste en que la cantidad de metal empleada por unidad de superficie respecto a los recubrimientos comerciales se reduce aproximadamente en un

5. tercio, como puede verse en el ejemplo descrito en esta Memoria.

En conjunto los objetivos de este invento son proponer un procedimiento sencillo y de costo relativamente bajo, para fabricar electrodos especialmente adecuados por su

10. mayor actividad y resistencia, para los procesos electroquímicos anteriormente señalados.

El metal que hace de conductor y soporte del catalizador lo constituye un metal formador de película, tal como el titanio, tántalo, niobio y circonio.

15. La limpieza o decapado se realiza por el procedimiento conocido de inmersión en mezcla fluonítrica durante unos minutos, y lavado posterior con ácido, agua y disolvente orgánico.

La primera capa de recubrimiento se realiza en ---

20. nuestra invención por anodizado electrolítico en disoluciones acuosas de sulfato amónico, sosa o una mezcla de fosfórico y sulfúrico. Este procedimiento proporciona una película de óxido de titanio muy adherente. La película anódica obtenida en la electrolisis del metal de base a altas tensiones

25. (110 V) es de color gris mate, y especialmente adherente y densa. Este método es muy simple, y presenta la ventaja de un ahorro sensible de tiempo de operación respecto a igual pasivado por procedimientos químicos (2 a 3 días en el procedimiento químico frente a 10 minutos por anodizado electro-

30. químico). Por otro lado las propiedades físicas de la película

la de pasivación (porosidad, tamaño de los cristales, etc.), se controlan fácilmente variando la composición del electrolito y las condiciones de anodizado. (Encyclopedia of Electrochemistry, HAMPEL pág. 55).

5. Los recubrimientos siguientes se obtienen por inmersión del metal previamente tratado como se indicó en el punto anterior, en disoluciones orgánicas de mezclas de compuestos de metal formador de película y metales nobles seguida de tratamiento térmico a 350°C. La composición de la pintura de impregnación de cada capa varía respecto a la de la siguiente, de modo que el contenido de metal noble vá aumentando progresivamente en las sucesivas capas.

10. La última capa se obtiene por descomposición térmica de una pintura que contiene solo un compuesto de metal del grupo del platino.

15. Los tratamientos térmicos se realizan en presencia de aire a la presión atmosférica. La velocidad de calentamiento es de 6°C/minuto, manteniendo al final esta temperatura quince minutos. El tratamiento de la última capa se realiza a 400°C, y el tiempo de resistencia es de una hora.

20. En los siguientes párrafos se refleja un ejemplo de título de ilustración del invento que no puede ser tomado como restrictivo.

EJEMPLO.

25. Se han tomado varillas de titanio durante dos a tres minutos en una disolución acuosa de 2 a 3 % de HF y 18 a 20 % de nítrico. Esta operación debe realizarse en vitrina por los gases nitrosos que se desprenden. A continuación se sumergieron en una disolución de nítrico 15 a 20 %, durante un minuto. Se lavaron luego en agua hasta reacción neutra, y
- 30.

se sumergieron en acetona para desengrasar durante unos minutos.

Las varillas limpias en la forma señalada se introdujeron en un baño electrolítico formado por una disolución acuosa de 80 % ácido fosfórico y 10 % de ácido sulfúrico. Se aplicó un potencial de 110 V durante 10 minutos; al cabo de ello las varillas se habían recubierto de una película muy adherente de óxido gris de titanio.

Después del tratamiento anódico, las varillas se impregnaron en disoluciones de  $RuCl_3$  y titanio de butilo en butanol de forma que la composición molar de cada capa después de la descomposición térmica fué de:

	1ª)	$TiO_2/RuO_2$	10/1
	2ª)	$TiO_2/RuO_2$	7/1
15.	3ª)	$TiO_2/RuO_2$	5/1
	4ª)	$TiO_2/RuO_2$	3/1
	5ª)	$TiO_2/RuO_2$	2/1
	6ª)	$TiO_2/RuO_2$	1/1
	7ª)	$TiO_2/RuO_2$	0/1

Después de cada impregnación se realizó un tratamiento térmico a 300°C que duró una hora, manteniendo las varillas a esta temperatura durante quince minutos. El tratamiento térmico de la última capa se realizó a 400°C y el tiempo de residencia a esta temperatura fué de una hora.

El comportamiento electroquímico de estas varillas como ánodos, en salmuera de 250 g/l, temperatura ambiente, cátodo de acero al carbono, frente a un electrodo de referencia de calomelanos, capilar Luggin, agitación, se refleja en la tabla 1.

30.

. . . / . . .

T A B L A 1

	NaCl	250 g/l		
	Capilar	Luggin		
5.	E. Ref.	Calomelanos		
	PH.	4-5		
	CAPAS	1000 mA/cm <sup>2</sup>	20º C	1,36 V
	CRECIENTES	1000 mA/cm <sup>2</sup>	40º C	1,30 V
10.		1000 mA/cm <sup>2</sup>	81º C	1,22 V
	ELECTRODO			
	TIPO	1000 mA/cm <sup>2</sup>	60º C	1,38 V
	COMERCIAL			
15.				

Se ensayó la vida de estas varillas operando como ánodos en salmuera circulante y cátodo de mercurio. La densidad de corriente empleada fué de 20 KA/m<sup>2</sup>. Se superaron las 20. 600 horas sin dar muestras de agotamiento.

Con fines comparativos se impregnaron varillas de titanio en una disolución de RuCl<sub>3</sub> y titanato de butilo en butanol, en la que estos componentes se encuentran aproximadamente en la relación molar (TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> 2,5/1), recomendada en 25. la bibliografía y patentes de este tipo de recubrimiento como la mezcla típica de la que se obtienen las mejores características electroquímicas y de vida. (R.G. Erenburg L.I. Rhishtalik, Electrokhimiya 8 1740 (1972); 11 1068 (1975); K.J. O'Leary and T.J. Navin Chlorine Bicentennial Symposium (1974). 30. Previamente las varillas se trataron durante tres días en una

disolución 1 M  $H_2O_2$ , 1 M NaOH a 30°C. El número de impregnaciones dadas a estas varillas con esta disolución fué de siete.

- Se valoró la cantidad de óxido de rutenio empleado
5. por unidad de superficie en el recubrimiento de capas crecientes de este ejemplo y en el recubrimiento preparado según el método comercial señalado en el punto anterior, y se encontró que para un mismo número de impregnaciones y empleando disoluciones en butanol de la misma concentración en peso de mezcla,
10. el recubrimiento de capas crecientes tiene un contenido de óxido de rutenio sensiblemente menor, de aproximadamente el 38 %.

- Los solicitantes se reservan el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma
15. prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.

- Igualmente los solicitantes se reservan el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud
20. de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

#### N O T A

- La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELECTRODOS METALICOS PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS", según las características esenciales de las siguientes:
30. \_\_\_\_\_

REIVINDICACIONES

14.- Procedimiento de fabricación de electrodos metálicos para procesos electroquímicos, especialmente para electrolisis de disoluciones acuosas de cloruros alcalinos, caracterizado porque comprende un metal de base resistente al electrolito y productos de reacción, recubierto de una mezcla de óxidos metálicos activantes de la descomposición del cloro u oxígeno.

2ª.- Procedimiento de fabricación de electrodos metálicos para procesos electroquímicos, según la reivindicación 1, caracterizado porque la base conductora está constituida por un metal formador de película pasivante, o una aleación formadora de película pasivante.

3ª.- Procedimiento de fabricación de electrodos metálicos para procesos electroquímicos, según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el metal formador de película se recubre de una capa de óxido compacta y firmemente adherida por anodización del metal en un electrolito ácido, neutro ó alcalino.

4ª.- Procedimiento de fabricación de electrodos metálicos para procesos electroquímicos, según reivindicación 3, caracterizado porque el electrolito de anodización puede ser una disolución acuosa de sulfúrico, sulfato amónico o hidróxido alcalino, o cualquier otro electrolito conductor y no reductor.

5ª.- Procedimiento de fabricación de electrodos metálicos para procesos electroquímicos, según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el titanio o la película de óxido de titanio pasivante, se recubre de varias capas de mezclas de oxido de titanio y rutenio con contenido creciente a

m/c

partir de la base metálica, para cada capa, en óxido de rutenio. La composición de cada capa se fija separadamente por descomposición térmica mediante radiación infrarroja.

6ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELECTRODOS METALICOS PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS"

5.

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 OCT. 1977

10..

D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA

D. LUIS ALONSO SUAREZ-INFANZON

D. ENRIQUE HERMANA TEZANOS

P.P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P.P.

15..

Firmado: M.ª Dolores Jerquera

ME