

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y según el contenido de la memoria adjunta.

10	ES	11	NUMERO	478528	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION	12-3-79	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
78-07093	13-3-78	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25B 11/06; 1/34	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"ELECTRODO SIN METAL PRECIOSO PARA ELECTROLISIS, PRINCIPALMENTE DE CLORURO DE SODIO"		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		R 2588
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, avenue Montaigne, 75 París (8ème), Francia		
72 INVENTOR (ES)		
Pierre Bouy y Domonique Ravier		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		(P.- 71.239)

El invento se refiere a electrodos para electrolisis, en particular de cloruro de sodio, cuyo revestimiento está constituido por compuestos de cobalto y titanio.

5 Se sabe que después de una veintena de años, los ánodos metálicos se emplean cada vez más corrientemente para la electrolisis del cloruro de sodio, así como en las cubas de mercurio que en las cubas de diafragma o membrana y tanto para la producción de cloro y sodio como para la de los derivados oxigenados tales como los cloratos. Los ánodos utilizados industrialmente comprenden generalmente un sustrato, 10 generalmente de titanio, recubierto de metales del grupo del platino o de sus óxidos mezclados eventualmente con óxido de otros metales y principalmente de titanio en forma de rutilo; cuyo óxido se forma además in situ durante la electrolisis. El empleo de metales preciosos implica inversiones 15 elevadas durante el montaje de las fábricas; además, el consumo de estos metales, aunque de poca cantidad en peso, alcanza un valor no despreciable con relación al valor de los productos de la electrolisis. Es pues muy comprensible que se hayan efectuado numerosas investigaciones para sustituir por compuestos de metales no preciosos los metales del grupo de platino. Entre estos compuestos, se ha mencionado el 20 óxido de cobalto por ejemplo en las patentes de EE.UU. 3.399.966 y 3.977.958. No se conocen publicaciones sobre el desarrollo industrial de tales electrodos, lo que muestra que no dan plena satisfacción en la producción industrial, principalmente, del cloro. 25

Ahora se ha encontrado que pueden realizarse electrodos que no contienen metales preciosos, sino solamente 30 compuestos de precio moderado y de obtención fácil en los

revestimientos que tienen un excelente comportamiento, durante la electrolisis de cloruros alcalinos.

El invento se refiere a un electrodo para electrolisis, principalmente de cloruro de sodio, constituido por un sustrato de metal de válvula y un revestimiento que comprende óxido de cobalto, caracterizado porque el óxido de cobalto corresponde a la fórmula $Co_{3-x}O_4$ en la que x está comprendida entre 10^{-1} y 10^{-2} y porque al revestimiento contiene igualmente un compuesto de titanio y al menos un elemento del grupo formado por oxígeno e hidrógeno, siendo la valencia del titanio en este compuesto inferior a 3.

El compuesto de titanio puede ser un óxido de fórmula TiO_x en la que x está comprendida entre 0,45 y 1,2 y preferiblemente entre 0,9 y 1,1. Este puede ser igualmente un hidruro de fórmula TiH_x en la que x está comprendida entre 0,1 y 2 y preferiblemente entre 1,8 y 2. Estos compuestos, en los que el titanio tiene una valencia inferior a su valencia máxima, revelan una mejor conductibilidad. Igualmente se pueden utilizar como compuestos de titanio, el cuerpo que corresponde a la fórmula TiO_xH_y en la que x está comprendida entre 2 y 1 e y está comprendida entre 0 y 0,1. Estos compuestos están descritos principalmente en "Transaction of the Metallurgical Society of AIME Vol. 224, Octubre 1962, pag. 928-935".

El óxido de cobalto se obtiene preferiblemente por descomposición térmica de nitrato de cobalto, principalmente $(NO_3)_2Co, 6H_2O$, bajo corriente de aire a una temperatura de 200 a 600°C, pero preferiblemente entre 300 y 400°C.

El sustrato es un metal de válvula es decir de titanio, tántalo, molibdeno, zirconio, niobio o wolframio. El

titanio es el sustrato preferido; puede estar en forma de placa metálica lisa, de tela u obtenido por sinterización de polvo.

5 El óxido o hidruro de titanio puede depositarse previamente sobre el sustrato en contacto directo con él. Estos compuestos de titanio pueden igualmente depositarse sobre el sustrato al mismo tiempo que el óxido de cobalto; también están dispersados en una capa de este óxido.

10 La cantidad de óxido de cobalto depositada es preferiblemente de 15 a 40 miligramos por cm^2 . Puede utilizarse una cantidad superior pero no es de efecto beneficioso. En el caso en el que el depósito previo de óxido o hidruro de titanio se ha hecho sobre el sustrato, es necesario, para una marcha satisfactoria del electrodo, que al menos una
15 cara del sustrato esté recubierta en al menos 5% de su superficie por este compuesto; el espesor de la capa del compuesto de titanio es superior a 0,5 micras.

20 En el caso del depósito directo sobre un sustrato de metal de válvula de una mezcla de compuestos de titanio y cobalto, la relación atómica Ti/Co debe estar comprendida entre 0,6 y 20 y preferiblemente entre 6 y 11. Estos últimos valores no son imperativos, pero se comprueba que para una relación inferior a 6, existe una desviación de la tensión después de algunas centenas de horas de electrolisis
25 del cloruro de sodio en las condiciones industriales habituales, utilizando estos electrodos, mientras que la adherencia del revestimiento es mala cuando la relación sobrepasa 11.

30 El depósito previo de sub-óxido de titanio sobre un sustrato de titanio está descrito en la solicitud de

patente francesa publicada con el nº 2.259.921. El hidruro puede igualmente formarse in situ por hidruración de titanio macizo o poroso. El depósito de estos compuestos al mismo tiempo que el del óxido de titanio, puede efectuarse ventajosamente poniendo en suspensión en sub-óxido o hidruro de titanio previamente preparado, en una solución de sal de cobalto. El sustrato se recubre de esta suspensión y luego se seca y por último se calienta a una temperatura que permita la descomposición de la sal en óxido. Esta operación se realiza varias veces hasta la obtención del peso deseado de cobalto y de titanio: la proporción de compuesto de titanio en la solución de sal de cobalto se elige evidentemente en consecuencia. La sal de cobalto preferida es el nitrato que se descompone a una temperatura de 200 a 600°C y preferiblemente de 300 a 400°C con corriente de aire, y que se deposita sólo o con el compuesto de titanio.

El óxido de titanio cuya granulometría es preferiblemente de 0,5 a 20 micras, puede prepararse separadamente o depositarse directamente sobre el sustrato previamente decapado y lavado, con ayuda de un soplete de plasma bien sea a partir del dióxido con, como gas vector y formador del plasma, una mezcla de hidrógeno y argón, bien sea a partir de polvo de titanio con una mezcla de oxígeno y argón, bien sea a partir de una mezcla de dióxido de titanio y/o hidruro con un plasma de argón. El método descrito en la solicitud de patente francesa antes citada para formar el sub-óxido sobre el sustrato puede utilizarse para formarlo separadamente.

El hidruro de titanio puede prepararse y depositarse por procedimientos muy diversos tales como los descritos

en las patentes de EE.UU. 2.401.326 o 3.732.157. Igualmente se puede formar el hidruro por vía química en una solución de ácido clorhídrico de 4 a 13 N o por vía electroquímica. Igualmente se puede reducir el dióxido de titanio por elementos tales como magnesio o carbono en presencia de hidrógeno o por un hidruro tal como el de calcio.

Los análisis efectuados principalmente por rayos X han mostrado que los revestimientos del invento eran efectivamente una mezcla de óxido de cobalto de composición próxima a Co_3O_4 y de sub-óxido o hidruro de titanio; la presencia notable del compuesto mixto de estos dos metales no se ha observado nunca.

Esta presencia de una sencilla mezcla confiere al invento un caracter tanto más sorprendente porque la experiencia ha mostrado que un sustrato de metal de válvula revestido de óxido de cobalto sólo, no duraría más que algunas centenas de horas mientras que este último sustrato revestido de cualquier óxido o hidruro de titanio no poseía propiedades electroquímicas aceptables para la electrolisis del cloruro de sodio. El comportamiento notable en dicha electrolisis durante varios miles de horas y bajo densidades de corriente elevadas, junto con una simplicidad y una modicidad de coste de estos electrodos aportan un progreso notable en el campo de la electrolisis.

Los resultados obtenidos se mencionan en los Ejemplos dados a continuación con el solo fin de ilustrar el invento.

Ejemplo 1:

Un sustrato constituido por una placa de titanio sinterizado recubierta de sub-óxido de titanio con un espe-

sor de aproximadamente 1 mm, tal como se ha descrito en la solicitud de patente francesa publicada con el nº 2.259.921, se recubre con la capa de óxido, con ayuda de un pincel, una solución de nitrato de cobalto obtenido disolviendo 1 g de

5 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2 cm^3 de mezcla a volumen igual de agua y alcohol isopropílico. Este sustrato así recubierto se seca en una estufa y luego se calienta 10 minutos a 350°C con corriente de aire. Esta serie de operaciones se repite hasta la obtención de 37 mg de óxido de cobalto por cm^2 . La placa

10 así revestida se utiliza como ánodo en una cuba de electrolisis de diafragma que contiene una salmuera de NaCl a 300 g/l cuyo pH es 4,5 y la temperatura 85°C. La tensión con relación a un electrodo de calomelanos saturados (tensión E.C.S.) medida después de 3000 horas de marcha es 1077 mV

15 con una densidad de corriente de 25 A/dm^2 . Con una densidad de corriente de 200 A/dm^2 después de 600 horas de marcha, no se ha observado ninguna degradación del electrodo.

Ejemplo 2:

Se deposita sobre una placa de titanio previamente

20 limpiada con chorro de arena y lavada, una solución de 1 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1 cm^3 de agua y 1 cm^3 de alcohol isopropílico en la que se pone en suspensión un polvo de TiO_x ($x =$ aproximadamente 1), de granulometría comprendida entre 0,5 y 20 micras. La relación atómica Ti/Co en esta suspensión

25 es 6. El tratamiento de la placa recubierta se efectúa según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 y esta placa se utiliza igualmente como electrodo en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo anterior (densidad de corriente 25 A/dm^2). La cantidad de óxido de cobalto depositada es de 27 mg/cm^2 . La tensión E.C.S. medida después de

30

957 horas de marcha es 1090 mV.

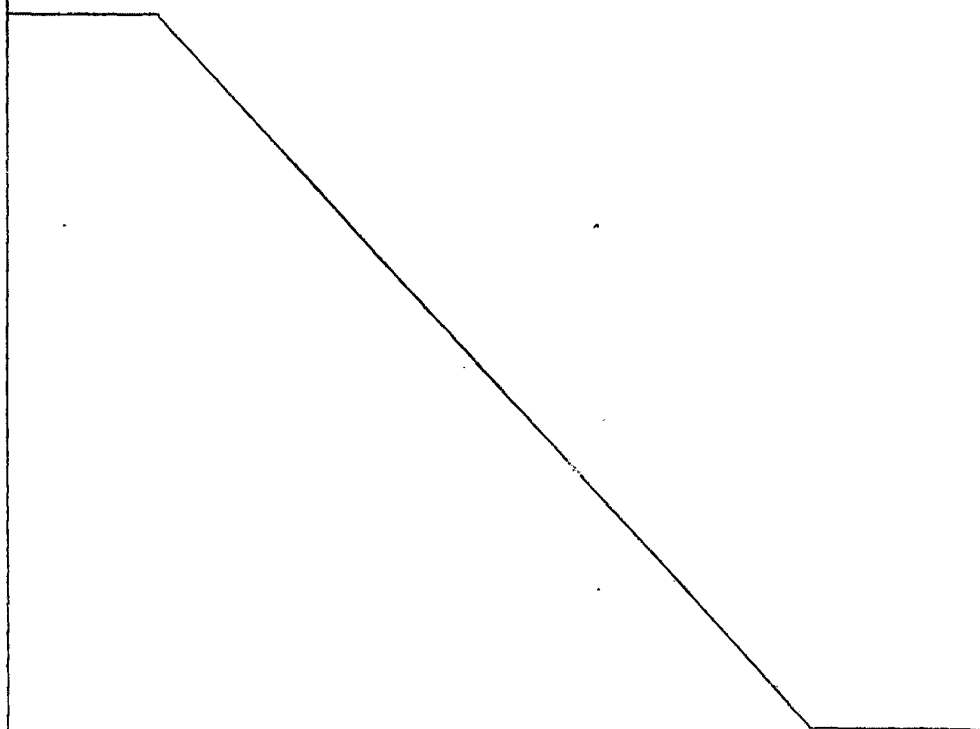
Ejemplo 3:

Se procede como en el Ejemplo anterior sustituyendo el óxido por el hidruro TiH_x ($x = 1,9$) con diferentes relaciones de Ti/Co. El peso de óxido de cobalto es 37 mg/cm².

Los resultados obtenidos en un electrodo con las condiciones de los Ejemplos anteriores se dan en la Tabla 1.

Tabla 1:

Relación atómica Ti/Co	Duración del ensayo en horas	Tensión E.C.S. en milivoltios
10	1100	1095
6	1870	1165
3	750	1115
1	820	1152



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1^a.- Electrodo sin metal precioso para electrolisis, principalmente de cloruro de sodio, constituido por un sustrato de metal de válvula y un revestimiento que contiene óxido de cobalto, caracterizado porque el óxido de cobalto corresponde a la fórmula $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ en la que x está comprendido entre 0,1 y 0,01 y porque el revestimiento contiene esencialmente óxido de cobalto y un compuesto de titanio y un elemento tomado del grupo formado por hidrógeno y oxígeno, siendo la valencia del titanio en este compuesto inferior a 3.

20 2^a.- Electrodo según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto de titanio es un óxido de fórmula TiO_x en la que x está comprendida entre 0,45 y 1,2 y preferiblemente entre 0,9 y 1,1.

25 3^a.- Electrodo según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el compuesto de titanio es un hidruro de fórmula TiH_x en la que x está comprendida entre 0,1 y 2 y preferiblemente entre 1,8 y 2.

4^a.- Electrodo según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la cantidad de óxido de cobalto es de 15 a 40 mg/cm^2 .

30 5^a.- Electrodo según una cualquiera de las reivin-

-dicaciones anteriores, caracterizado porque el óxido de cobalto empleado es el producto obtenido por descomposición térmica de nitrato de cobalto.

5 6^a.- Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de titanio constituye una capa en contacto directo con el sustrato de metal de válvula.

10 7^a.- Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el compuesto de titanio está dispersado en la capa de óxido de cobalto.

8^a.- Electrodo según la reivindicación 7^a, en el que la relación del número de átomos de titanio sobre el de cobalto en el revestimiento está comprendida entre 0,6 y 20 y preferiblemente entre 6 y 11.

15 9^a.- ELECTRODO SIN METAL PRECIOSO PARA ELECTROLISIS, PRINCIPALMENTE DE CLORURO DE SODIO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12. MAR 1979

P.A.

Oscar de Eizaburu
Por Poder.

25

30

07039

LMN.-