

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 410**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C25B 13/08 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C02F 1/469 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2014** **PCT/EP2014/069610**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.03.2015** **WO15036591**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2014** **E 14766469 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020** **EP 3046879**

54 Título: **Celda electrolítica para la producción de soluciones oxidantes**

30 Prioridad:

16.09.2013 IT MI20131521

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

07.04.2021

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi, 35
20134 Milano, IT

72 Inventor/es:

BENEDETTO, MARIACHIARA y
NISHIKI, YOSHINORI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 817 410 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

Celda electrolítica para la producción de soluciones oxidantes

5 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una celda electrolítica de tres compartimentos para la producción de soluciones oxidantes con poder desinfectante que contienen cloro activo.

10 **Antecedentes de la invención**

El uso de soluciones ligeramente ácidas que contienen cloro activo, principalmente en forma de ácido hipocloroso, es conocido en diversos procesos de desinfección pertenecientes a varios campos industriales, como en el sector de la salud y las aplicaciones sanitarias; en la industria alimentaria, por ejemplo, este tipo de soluciones se emplean para la eliminación de bacterias patógenas tales como *Salmonella* o *Escherichia coli* del ciclo de fabricación de alimentos de diversos tipos. La producción continua de soluciones que contienen cloro activo libre a una concentración apropiada (por ejemplo 50 a 100 ppm) puede llevarse a cabo electrolíticamente en celdas no separadas o en celdas de dos compartimentos, es decir, en celdas divididas por un diafragma o una membrana de intercambio catiónico semipermeable y alimentadas con salmuera de cloruro alcalino; en este último caso, la solución deseada se genera en el compartimiento anódico, mientras que en el compartimiento catódico correspondiente se obtiene una solución alcalina con buenas propiedades de limpieza. En tales sistemas, sin embargo, la salinidad del producto anódico resultante es demasiado alta para ser adecuado para su uso en muchos de los campos típicos de aplicación (industria alimentaria, hospitales, agricultura). Un producto anódico de calidad superior se puede obtener con una celda electrolítica equipada con tres compartimentos, con una circulación de salmuera concentrada en un compartimento intermedio, separado del compartimiento catódico por una membrana de intercambio catiónico y del compartimento anódico por una membrana de intercambio aniónico. La selección por encima de los separadores permite la migración selectiva de los iones de sodio al compartimiento catódico, en el que se genera una solución alcalina diluida (por ejemplo, 50 a 100 ppm de sosa cáustica cuando la salmuera consiste en cloruro de sodio) y de los iones cloruro hasta el compartimiento anódico, donde se genera cloro. Ninguna de las membranas aniónicas disponibles en el mercado, sin embargo, es capaz de resistir el ataque de soluciones ácidas que contienen cloro durante más de unas pocas decenas de horas, a pesar de su supuesta resistencia a los oxidantes; los costes de mantenimiento para la sustitución de las membranas aniónicas en las celdas de tres compartimentos, por lo tanto, no han demostrado adecuarse bien a las necesidades de la industria.

Así pues, se identifica la necesidad de proporcionar una celda electrolítica para la producción de soluciones ácidas que contienen cloro activo para superar los inconvenientes de la técnica anterior, especialmente en términos de durabilidad de los componentes.

El documento US2006/260931A divulga una celda electrolítica que comprende una cámara de cátodo, una cámara de ánodo y una cámara intermedia entre las dos. El compartimento de ánodo está separado de la cámara intermedia por una membrana de intercambio de iones negativos. Además, hay una membrana de protección superpuesta sobre la membrana de intercambio de iones negativos.

El documento JP2012110809A tiene una celda de electrólisis de tres cámaras en la que se genera agua electrolizada ácida. La cámara intermedia está delimitada respecto de un compartimento de ánodo adyacente por una membrana de intercambio aniónica. Existe una placa estacionaria laminada en la membrana de intercambio aniónica, la cual protege la membrana de intercambio aniónica.

El documento US5755951A se refiere también a la electrólisis de soluciones de cloruro de metal alcalino. En este se menciona un compuesto de fibras de PTFE y partículas de dióxido de zirconio como posible material de diafragma.

Sumario de la invención

Varios aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, la invención se refiere a una celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de soluciones oxidantes con propiedades desinfectantes que comprenden un compartimento anódico y un compartimento catódico con un compartimento intermedio interpuesto entre ellos delimitado por un separador anódico y un separador catódico; el separador catódico, que separa el compartimento catódico del compartimento intermedio, comprende una membrana de intercambio catiónica, mientras que el separador anódico, que separa el compartimento anódico del compartimento intermedio, comprende un diafragma formado por una red de fibras de polímero orgánico mecánicamente unidas a partículas de material cerámico. El diafragma usado como el separador anódico se dispone en una o más capas en contacto íntimo con una membrana de intercambio aniónica.

En una realización, el diafragma consiste en una cinta de material compuesto de polímero perfluorado y óxido de

5 circonio con un espesor que varía entre 0,1 y 1 mm, por ejemplo, de manera similar al producto comercializado por De Nora Industrie como Polyramix® Tape. Este tipo de material tiene la ventaja de ser adecuado para ser dispuesto en varias capas superpuestas hasta que se obtiene el espesor deseado; además, puede ser aplicado directamente o bien a ambos lados de una membrana de intercambio aniónico o a un solo lado de la misma, el cual es el que da al
 10 compartimento anódico. Los diafragmas de este tipo se pueden obtener por deposición en láminas delgadas de fibras poliméricas en suspensión sobre las cuales previamente se han hecho impactar partículas de cerámica por medios mecánicos, con la consiguiente sinterización e hidratación. La deposición puede tener lugar de acuerdo con los procedimientos típicos de la industria del papel (por ejemplo, por filtración sobre una matriz porosa adecuada). Estos diafragmas han demostrado ser sorprendentemente adecuados para impartir características de alta resistencia
 15 química a las membranas de intercambio aniónico más comunes, mejorando mientras tanto su selectividad. En una realización, el compartimento anódico está provisto de medios para la alimentación de agua blanda, por ejemplo agua de una dureza no superior a 7°f y con medios para la extracción de la solución oxidante ligeramente ácida, por ejemplo, a un pH entre 4 y 6,9, que contiene cloro activo libre; el compartimento catódico está provisto de medios para la alimentación de agua blanda de manera similar al compartimento anódico y con medios para la extracción de un catolito alcalino, por ejemplo, una solución de sosa cáustica a un pH entre 9 y 11; el compartimento intermedio está provisto de medios para el reciclaje de una salmuera de cloruro alcalino, por ejemplo, una salmuera saturada de cloruro de sodio.

20 En otro aspecto, la invención se refiere a un método para la producción de una solución oxidante que contiene cloro activo con poder desinfectante en una celda como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, que comprende añadir agua, opcionalmente agua blanda de una dureza no superior a 7°f, al compartimento anódico y, opcionalmente, al compartimento catódico, reciclar la salmuera de cloruro alcalino, opcionalmente una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, a través del compartimento intermedio, introducir una corriente eléctrica continua entre el compartimento anódico - conectado al polo positivo de una fuente de alimentación - y el compartimento
 25 catódico, conectado al polo negativo y extraer la solución oxidante del producto desde el compartimento anódico. En una realización, el reciclado de la salmuera de cloruro alcalino a través del compartimento intermedio se lleva a cabo a través de un depósito externo que contiene un catalizador de descomposición, por ejemplo, a base de RuO₂ o Co₃O₄. Esto puede tener la ventaja de reducir el contenido de cloro libre en el compartimento intermedio, contribuyendo a la protección de la membrana aniónica especialmente en el caso en el que el diafragma de polímero se aplique solo al
 30 lado de la membrana de polímero que da al compartimento anódico. El catalizador de RuO₂ o Co₃O₄ es particularmente adecuado para este propósito, ya que puede ser introducido en el tanque en forma de un revestimiento catalítico aplicado a componentes apropiados del mismo, por ejemplo, a placas de titanio u otro material adecuado insertado en el tanque. Se pueden usar otros catalizadores de descomposición capaces de reducir los niveles de cloro libre en la salmuera reciclada sin apartarse del alcance de la invención.

35 Algunas implementaciones que ilustran la invención se describirán ahora con referencia al dibujo adjunto, que tiene el único propósito de ilustrar la disposición recíproca de los diferentes elementos en relación a dichas implementaciones particulares de la invención; en particular, los dibujos no están necesariamente dibujados a escala.

40 Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra un esquema de la celda electrolítica de acuerdo con una realización de la invención.

Descripción detallada del dibujo

45 La figura 1 muestra una vista lateral de una celda electrolítica **100** de acuerdo con una realización de la invención, subdividida en tres compartimentos que consisten, respectivamente, en un compartimento anódico **200** y un compartimento catódico **400** con un compartimento intermedio **300** interpuesto entre ellos. El compartimento anódico **200** contiene un ánodo **250** y está separado del compartimento intermedio **300** por medio de un diafragma de polímero **321** aplicado a una membrana de intercambio aniónico **320** en el lado que da al compartimento anódico **200**. El
 50 compartimento catódico **400** contiene un cátodo **450** y está separado del compartimento intermedio **300** por medio de una membrana de intercambio catiónico **340**. El sellado entre los diversos compartimentos está asegurado por medio de un sistema de junta **600**. Dentro del compartimento intermedio **300** se recicla una solución saturada de cloruro de sodio u otro tipo de salmuera de cloruro alcalino **510** con la ayuda de un tanque **500**. En el interior del tanque **500** de un catalizador de descomposición está contenido opcionalmente, por ejemplo, dióxido de rutenio aplicado como recubrimiento de un componente metálico (no mostrado).

60 Al compartimento anódico **200** se suministra agua blanda **210** a través de medios de suministro apropiados (no mostrados); del mismo compartimento se extrae la solución oxidante **220** del producto que contiene cloro activo libre a un pH ligeramente ácido. El compartimento catódico **400** también se alimenta con agua blanda **410**; en una realización, el agua blanda **210** y **410** introducida en el compartimento anódico **200** (anolito en lo sucesivo) y al compartimento catódico **400** (catolito en lo sucesivo), respectivamente, están unificadas. En otra realización, solo se suministra agua blanda **210** al compartimento anódico **200**. Una solución diluida de álcali **420** con salinidad insignificante se extrae del compartimento catódico **400**, adecuada para uso como un agente de limpieza en muchas
 65 aplicaciones industriales.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar las realizaciones particulares de la invención, cuya viabilidad se ha verificado en gran medida en el intervalo reivindicado de valores. El experto en la materia apreciará que las composiciones y técnicas divulgadas en los ejemplos que siguen representan composiciones y técnicas descubiertas por los inventores que funcionan bien en la práctica de la invención; sin embargo, los expertos en la materia deberían, a la luz de la presente divulgación, apreciar que pueden hacerse muchos cambios en las realizaciones específicas que se divulgan y todavía obtener un resultado parecido o similar sin apartarse del alcance de la presente invención, tal y como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo

Se montó una celda electrolítica de acuerdo con el esquema mostrado en la figura usando un ánodo **250** que consiste en una malla de titanio de 0,5 mm de espesor con una superficie de 113 mm x 53 mm, que se activa con un revestimiento catalítico a base de óxidos de Ru, Ir y Ti; un cátodo **450** que consiste en una malla de titanio de 0,5 mm de espesor con una superficie de 113 mm x 53 mm, que se activa con un revestimiento catalítico a base de Pt; una membrana de intercambio catiónico de tipo Nafion® N115, producida por DuPont; un separador anódico que comprende una membrana de intercambio aniónico **320** de tipo FAP-0, producida por Fumatec, con dos capas de cinta de diafragma de polímero 321 de 0,5 mm de grosor del tipo Polyramix® Tape de Industrie De Nora superpuestas a la misma en el lado que da al compartimento anódico **200**, que consiste en una red de fibras de PTFE modificadas con partículas de Zr obtenidas por deposición de una lámina delgada de una suspensión acuosa de fibras, secado a 100 °C, sinterización a 345 °C durante 90 minutos y acondicionado durante 60 minutos en sosa cáustica diluida a pH 11 que contiene tensioactivo Zonyl® al 0,1 % a una temperatura de 90 °C. El compartimento anódico **200** y el compartimento catódico **400** fueron alimentados respectivamente con anolito y catolito que consiste en agua blanda a 40 °C. El compartimento intermedio **300** se alimentó con una salmuera saturada **510** obtenida de NaCl con una pureza del 99 %, procedente del depósito **500** que contiene un par de placas de titanio recubiertas con una pintura a base de RuO₂; la salmuera **510** de la salida se recicló al tanque **500**, como se muestra en la figura. El catolito **410** se alimentó a una velocidad de flujo fija de 1 l/min, mientras que las velocidades de flujo del anolito **210** y la salmuera **510** se cambiaron en el curso de las diferentes pruebas, todas ellas llevados a cabo con aplicación de una corriente continua de 6 A (correspondiente a una densidad de corriente 1 kA m²) después de conectar el polo positivo de un rectificador de ánodo **250** y el polo negativo al cátodo **450**. Los mejores resultados en términos de eficiencia de la producción de cloro activo se obtuvieron con una velocidad de flujo de anolito **210** de 0,6 l/min y una velocidad de flujo de salmuera **510** de 0,7 l/min. En tales condiciones, fue posible generar en continuo una solución oxidante **220** que contiene 65-70 ppm de cloro activo libre a un pH justo por encima de 6. La prueba se prolongó durante 650 horas con resultados uniformes. La acumulación de cloro activo en la salmuera reciclada **510** se controló de manera continua, obteniendo un valor constantemente por debajo de 1 ppm/h. Al final de la prueba, la apertura de la celda no mostró deterioro visible en ninguno de los componentes.

CONTRAJEJEMPLO

Se montó una celda electrolítica de manera similar al ejemplo anterior excepto para el separador anódico, que consiste en este caso solo en una membrana de intercambio aniónico **320** del tipo FAP-0, sin ningún diafragma de polímero **321** interpuesto. El ensayo se llevó a cabo a la misma densidad de corriente, con velocidades de flujo de 0,6 l/min de anolito **210**, 1 l/min de catolito y 0,7 l/min de salmuera **510**. En tales condiciones, fue posible generar una solución oxidante **220** en continuo que contiene 80 ppm de cloro activo libre a un pH de aproximadamente 6. Durante la prueba, se observó una acumulación de cloro activo de aproximadamente 2 ppm/h durante el reciclaje de la salmuera **510**. La prueba se detuvo por la fuerza después de aproximadamente 50 horas debido a la repentina caída de la membrana aniónica, detectada por la contaminación por iones de sodio de la solución del producto **220**. La prueba se repitió con una membrana aniónica diferente (Seleminon®, fabricada por Asahi Glass), con resultados sustancialmente similares.

La descripción anterior no pretende limitar la invención, la cual puede utilizarse de acuerdo con las diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma y cuyo ámbito está definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

En toda la memoria y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término “comprender” y variaciones del mismo, tales como “que comprende” y “comprende” no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas del proceso adicionales.

La discusión de documentos, interpretaciones, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se representa que todos estos aspectos formen parte de la base de la técnica anterior o fueran del conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención, antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de la presente solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Celda electrolítica (100) para la producción de soluciones oxidantes, que comprende un compartimento anódico (200) que contiene un ánodo (250) y un compartimento catódico (400) que contiene un cátodo (450), con un
5 compartimento intermedio (300) delimitado por un separador anódico (320, 321) y un separador catódico (340) dispuesto entre los mismos, comprendiendo dicho separador catódico (340) interpuesto entre dicho compartimento catódico (400) y dicho compartimento intermedio (300) una membrana de intercambio catiónico, comprendiendo dicho separador anódico (320, 321) interpuesto entre dicho compartimento anódico (200) y dicho compartimento intermedio
10 (300) un diafragma (321) formado por una red de fibras de polímeros orgánicos mecánicamente unidas a las partículas de material cerámico, estando dispuesto dicho diafragma (321) en una o más capas en contacto íntimo con una membrana de intercambio aniónico (320), en donde dicho separador anódico (320, 321) está orientado con una superficie principal, que consiste en dicho diafragma (321), dirigida hacia dicho ánodo (250).
2. La celda de acuerdo con la reivindicación 1 en la que dicho diafragma (321) de dicho separador anódico (320, 321)
15 está hecho de una cinta de material compuesto de polímero perfluorado y óxido de circonio, de 0,1 a 1 mm de espesor.
3. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compartimento anódico (200) está provisto de medios para el suministro de agua y medios para la extracción de una solución oxidante, dicho compartimento catódico (400) está provisto de medios para el suministro de agua y medios para la extracción del
20 catolito alcalino, dicho compartimento intermedio está provisto de medios para el reciclaje de la salmuera de cloruro alcalino.
4. Método para la producción de una solución oxidante que contiene cloro activo en una celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas simultáneas o sucesivas:
25
 - suministrar agua a dicho compartimento anódico y opcionalmente a dicho compartimento catódico;
 - reciclar la salmuera de cloruro alcalino a través de dicho compartimento intermedio;
 - suministrar corriente eléctrica continua entre dicho ánodo y dicho cátodo;
 - extraer la solución oxidante del producto de dicho compartimento anódico.
- 30 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4 en el que dicha agua suministrada a dichos compartimentos anódico y catódico tiene una dureza no mayor de 7°f.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5 en el que dicha solución oxidante extraída de dicho compartimento
35 anódico tiene un pH de 4 a 6,9.
7. El método de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 6 en el que dicho reciclaje de la salmuera de cloruro alcalino se lleva a cabo a través de un depósito externo que contiene un catalizador de descomposición opcionalmente a base de RuO_2 o Co_3O_4 .
40
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 en el que dicha salmuera de cloruro alcalino es una salmuera saturada de cloruro de sodio.

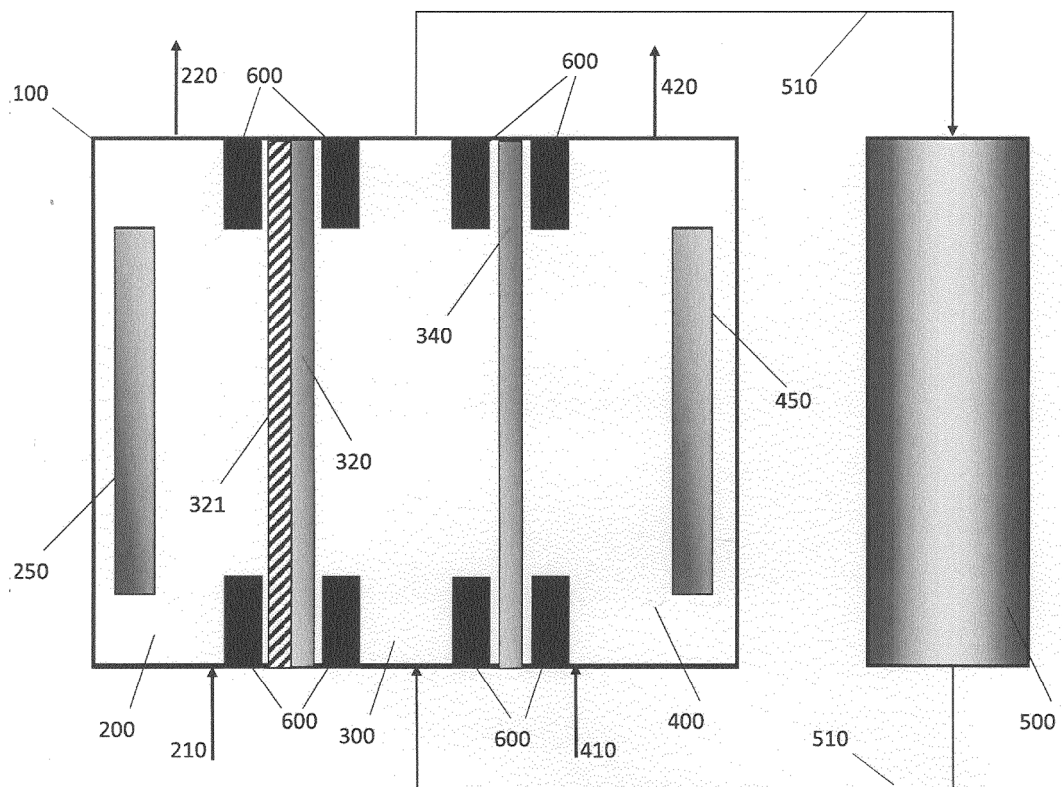


Fig. 1