ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901893639A1

Publication Date

20120526

Applicant

INDUSTRIE DE NORA S.P.A.

Title

ANODO PER EVOLUZIONE ELETTROLITICA DI CLORO

Front page automatically generated by WIPO

Titolo: ANODO PER EVOLUZIONE ELETTROLITICA DI CLORO

DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

AMBITO DELL'INVENZIONE

L'invenzione è relativa ad un elettrodo adatto al funzionamento come anodo in celle elettrolitiche, ad esempio come anodo per evoluzione di cloro in celle cloro-alcali.

ANTECEDENTI DELL'INVENZIONE

L'elettrolisi delle salamoie di cloruri alcalini, ad esempio di salamoia di cloruro sodico per la produzione di cloro e soda caustica, può essere condotta con anodi a base di titanio o altro metallo valvola attivato con uno strato superficiale di biossido di rutenio (RuO_2), che ha la proprietà di abbassare la sovratensione della reazione anodica di evoluzione del cloro. Una formulazione tipica di catalizzatore per evoluzione cloro consiste ad esempio in una miscela di RuO_2 e TiO_2, con aggiunta opzionale di IrO_2, caratterizzata da una sovratensione anodica di evoluzione cloro discretamente ridotta anche se non ottimale.

Un parziale miglioramento in termini di sovratensione di cloro e quindi di tensione di processo e di consumo energetico totale è ottenibile addizionando ad una formulazione a base di RuO_2 miscelato con SnO_2 un certo quantitativo di un secondo metallo nobile scelto tra iridio e platino, ad esempio secondo quanto descritto in EP 0 153 586; questa ed altre formulazioni contenenti stagno presentano tuttavia il problema di abbassare al contempo anche la sovratensione della reazione concorrente di sviluppo di ossigeno, cosicché il cloro prodotto dalla reazione anodica risulta contaminato con un quantitativo

eccessivo di ossigeno. L'effetto negativo della contaminazione da ossigeno, che comporta rischi nella fase di liquefazione del cloro e ne previene l'utilizzo in alcune importanti applicazioni nel campo dell'industria delle materie polimeriche, è solo parzialmente mitigato dalla formulazione descritta in WO 2005/014885, che prevede un'aggiunta di quantitativi critici di palladio e niobio. Soprattutto a elevata densità di corrente, indicativamente superiore a 3 kA/m², il valore di purezza del cloro prodotto è ancora distante dall'obiettivo minimo richiesto dall'industria.

Si rende quindi necessario individuare una formulazione catalitica per un elettrodo adatto al funzionamento come anodo per evoluzione di cloro in celle elettrolitiche industriali che presenti caratteristiche di migliorato potenziale anodico di evoluzione del cloro unitamente ad una adeguata purezza del cloro prodotto.

RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

Vari aspetti della presente invenzione sono enunciati nelle rivendicazioni annesse.

Sotto un primo aspetto, l'invenzione è relativa a un elettrodo per evoluzione di prodotti gassosi in celle elettrolitiche, ad esempio per evoluzione di cloro in celle di elettrolisi di salamoie alcaline, costituito da un substrato di metallo rivestito con due distinte composizioni catalitiche applicate in strati alternati, la prima composizione catalitica comprendente una miscela di ossidi di iridio, di rutenio e di almeno un metallo valvola esente da stagno, la seconda composizione catalitica comprendente una miscela di ossidi di iridio, di rutenio e di stagno. Per applicazione in strati alternati si intende, nel presente contesto, che in una forma di realizzazione l'elettrodo può comprendere due

strati catalitici sovrapposti, ciascuno dei quali depositato in una o più mani, il più interno dei quali, a diretto contatto con il substrato, corrisponde ad una delle due composizioni catalitiche, ad esempio alla prima, e il più esterno dei quali corrisponde all'altra composizione catalitica; oppure, in una forma di realizzazione alternativa, l'elettrodo può comprendere un numero più elevato di strati catalitici sovrapposti, alternatamente corrispondenti alla prima e alla seconda composizione. Gli inventori hanno sorprendentemente osservato che un elettrodo preparato con un'alternanza di strati secondo quanto descritto presenta una sovratensione di cloro molto ridotta, tipica dei migliori rivestimenti catalitici contenenti stagno, senza tuttavia che la sovratensione di ossigeno si abbassi in modo tale da contaminare il cloro prodotto come sarebbe ragionevolmente atteso.

In una forma di realizzazione, l'ossido di metallo valvola della prima composizione catalitica è il titanio; benché nel corso della sperimentazione siano stati riscontrati ottimi risultati anche con diversi metalli valvola nella prima composizione catalitica quali il tantalio, il niobio e lo zirconio, si è osservato che il titanio permette di combinare ottime attività catalitica e selettività in uno spettro di composizione più ampio (indicativamente dal 20 all'80% come composizione atomica riferita ai metalli). In una forma di realizzazione, la prima composizione catalitica comprende ossidi di iridio, rutenio e titanio in percentuali atomiche Ru = 10-40%, Ir = 5-25%, Ti = 35-80% riferite ai metalli. Opzionalmente, la prima composizione catalitica può essere addizionata di un piccolo quantitativo di platino, in percentuale atomica riferita ai metalli compresa tra 0.1 e 5%; questo può avere il vantaggio di ridurre ulteriormente la sovratensione della reazione di evoluzione di cloro, sebbene a fronte di un

costo un po' più elevato.

In una forma di realizzazione, la seconda composizione catalitica comprende ossidi di iridio, rutenio e stagno in percentuali atomiche Ru = 20-60%, Ir = 1-20%, Sn = 35-65% riferite ai metalli. Opzionalmente, la seconda composizione catalitica può essere addizionata di un quantitativo di platino e/o di palladio in percentuale atomica complessiva 0.1-10% riferita ai metalli; la seconda composizione catalitica può essere altresì addizionata di un quantitativo di niobio o tantalio in percentuale atomica 0.1-3% riferita ai metalli. Queste aggiunte opzionali possono avere il vantaggio di aumentare la durata operativa dell'elettrodo e di ottenere un bilancio più favorevole tra attività catalitica e selettività rispetto alla reazione di evoluzione di cloro.

Sotto un altro aspetto, l'invenzione è relativa a un metodo di produzione di un elettrodo che comprende i seguenti stadi sequenziali:

- l'applicazione di una prima soluzione contenente precursori, ad esempio sali termicamente decomponibili, dei componenti della prima composizione catalitica, con successiva opzionale asciugatura a 50-200°C per 5-60 minuti e decomposizione termica a 400-850°C per un tempo non inferiore a 3 minuti in presenza di aria; l'applicazione può essere effettuata in più mani, ripetendo cioè più volte i passaggi testé descritti
- l'applicazione di una seconda soluzione contenente precursori, ad esempio sali termicamente decomponibili, dei componenti della seconda composizione catalitica, con successiva opzionale asciugatura a 50-200°C per 5-60 minuti e decomposizione termica a 400-850°C per un tempo non inferiore a 3 minuti in presenza di aria; anche in questo caso l'applicazione può essere effettuata in più mani, ripetendo cioè più volte i passaggi testé descritti

- la ripetizione opzionale dell'applicazione, eventuale asciugatura e decomposizione termica della sola prima soluzione o sequenzialmente di entrambe le soluzioni, con eventuale ripetizione del ciclo.

L'esecuzione dei primi due stadi può anche essere invertita, applicando per prima la soluzione contenente i precursori della seconda composizione catalitica, contenente stagno.

Sotto un ulteriore aspetto, l'invenzione è relativa a una cella di elettrolisi di soluzioni di cloruri alcalini, ad esempio una cella di elettrolisi di salamoia di cloruro sodico per la produzione di cloro e soda caustica, che realizza l'evoluzione anodica di cloro su un elettrodo secondo quanto descritto.

I seguenti esempi sono inclusi per dimostrare particolari forme di realizzazione dell'invenzione, la cui praticabilità è stata ampiamente verificata nel campo di valori rivendicati. Risulterà evidente al tecnico del ramo che le composizioni e le tecniche descritte negli esempi che seguono rappresentano composizioni e tecniche di cui gli inventori hanno riscontrato un buon funzionamento nella pratica dell'invenzione; tuttavia, il tecnico del ramo apprezzerà altresì che alla luce della presente descrizione, diversi cambiamenti possono essere apportati alle varie forme di realizzazione descritte dando ancora luogo a risultati identici o simili senza discostarsi dallo scopo dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Un pezzo di rete di titanio di dimensioni 10 cm x 10 cm è stato sabbiato con corindone, pulendo i residui di lavorazione con un getto di aria compressa. Il pezzo è stato poi sgrassato utilizzando acetone in bagno di ultrasuoni per circa 10 minuti. Dopo un'asciugatura, il pezzo è stato immerso in una soluzione acquosa contenente 250 g/l di NaOH e 50 g/l di KNO_3 a circa 100°C per 1 ora.

Dopo il trattamento alcalino, il pezzo è stato lavato per tre volte in acqua deionizzata a 60°C, cambiando ogni volta il liquido. L'ultimo dei lavaggi è stato effettuato aggiungendo una piccola quantità di HCl (circa 1 ml per litro di soluzione). È stata effettuata un'asciugatura in aria, osservando la formazione di una colorazione bruna dovuta alla crescita di un film sottile di TiO_x.

Sono stati quindi preparati 100 ml di una prima soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, $TiCl_3$ in una miscela di acqua e 2-propanolo acidificata con HCl, avente una composizione molare pari a 30% Ru, 20% Ir, 50% Ti riferita ai metalli.

Sono stati altresì preparati 100 ml di una seconda soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, $NbCl_5$, $PdCl_2$ e idrossiacetocloruro stannico ottenuto secondo la procedura descritta nell'Esempio 3 di WO 2005/014885, in una miscela di acqua ed etanolo acidificata con acido acetico, avente una composizione molare pari a 20% Ru, 10% Ir, 10% Pd, 59% Sn, 1% Nb riferita ai metalli.

La prima soluzione è stata applicata al pezzo di rete di titanio mediante pennellatura in tre mani; dopo ciascuna mano è stata effettuata un'asciugatura a 100-110°C per circa 10 minuti, quindi un trattamento termico di 15 minuti a 450°C. Il pezzo è stato ogni volta raffreddato all'aria prima dell'applicazione della mano successiva.

In seguito, è stata applicata alla rete di titanio la seconda soluzione, mediante pennellatura in tre mani, asciugatura e trattamento termico finale come per la prima soluzione.

Al termine dell'intera procedura, è stato raggiunto un carico totale di metallo nobile, espresso come somma di Ru, Ir e Pd riferita ai metalli pari a 9 g/m².

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #1.

ESEMPIO 2

Un pezzo di rete di titanio di dimensioni 10 cm x 10 cm è stato sabbiato con corindone, pulendo i residui di lavorazione con un getto di aria compressa. Il pezzo è stato poi sgrassato utilizzando acetone in bagno di ultrasuoni per circa 10 minuti. Dopo un'asciugatura, il pezzo è stato immerso in una soluzione acquosa contenente 250 g/l di NaOH e 50 g/l di KNO_3 a circa 100°C per 1 ora. Dopo il trattamento alcalino, il pezzo è stato lavato per tre volte in acqua deionizzata a 60°C, cambiando ogni volta il liquido. L'ultimo dei lavaggi è stato effettuato aggiungendo una piccola quantità di HCl (circa 1 ml per litro di soluzione). È stata effettuata un'asciugatura in aria, osservando la formazione di una colorazione bruna dovuta alla crescita di un film sottile di TiO_x.

Sono stati quindi preparati 100 ml di una prima soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, Ti(III) ortobutil titanato, H_2PtCl_6 in una miscela di acqua e 2-propanolo acidificata con HCl, avente una composizione molare pari a 16.5% Ru, 9% Ir, 1.5% Pt, 73% Ti riferita ai metalli.

Sono stati altresì preparati 100 ml di una seconda soluzione idroalcolica analoga a quella dell'esempio 1.

La prima soluzione è stata applicata al pezzo di rete di titanio mediante pennellatura in tre mani; dopo ciascuna mano è stata effettuata un'asciugatura a 100-110°C per circa 10 minuti, quindi un trattamento termico di 15 minuti a 450°C. Il pezzo è stato ogni volta raffreddato all'aria prima dell'applicazione della mano successiva.

In seguito, è stata applicata alla rete di titanio la seconda soluzione, mediante pennellatura in tre mani, asciugatura e trattamento termico finale come per la

prima soluzione.

Al termine dell'intera procedura, è stato raggiunto un carico totale di metallo nobile, espresso come somma di Ru, Ir e Pd riferita ai metalli pari a 9 g/m².

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #2.

ESEMPIO 3

Un pezzo di rete di titanio di dimensioni 10 cm x 10 cm è stato sabbiato con corindone, pulendo i residui di lavorazione con un getto di aria compressa. Il pezzo è stato poi sgrassato utilizzando acetone in bagno di ultrasuoni per circa 10 minuti. Dopo un'asciugatura, il pezzo è stato immerso in una soluzione acquosa contenente 250 g/l di NaOH e 50 g/l di KNO_3 a circa 100°C per 1 ora. Dopo il trattamento alcalino, il pezzo è stato lavato per tre volte in acqua deionizzata a 60°C, cambiando ogni volta il liquido. L'ultimo dei lavaggi è stato effettuato aggiungendo una piccola quantità di HCl (circa 1 ml per litro di soluzione). È stata effettuata un'asciugatura in aria, osservando la formazione di una colorazione bruna dovuta alla crescita di un film sottile di TiO_x.

Sono stati quindi preparati 100 ml di una prima soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, $TiOCl_2$ in una miscela di acqua e 1-butanolo acidificata con HCl, avente una composizione molare pari a 17% Ru, 10% Ir, 73% Ti riferita ai metalli.

Sono stati altresì preparati 100 ml di una seconda soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, $NbCl_5$, H_2PtCl_6 e idrossiacetocloruro stannico ottenuto secondo la procedura descritta nell'Esempio 3 di WO 2005/014885, in una miscela di acqua ed etanolo acidificata con acido acetico, avente una composizione molare pari a 30% Ru, 3% Ir, 5% Pt, 59% Sn, 3% Nb riferita ai metalli.

La prima soluzione è stata applicata al pezzo di rete di titanio mediante pennellatura in tre mani; dopo ciascuna mano è stata effettuata un'asciugatura a 100-110°C per circa 10 minuti, quindi un trattamento termico di 15 minuti a 450°C. Il pezzo è stato ogni volta raffreddato all'aria prima dell'applicazione della mano successiva.

In seguito, è stata applicata alla rete di titanio la seconda soluzione, mediante pennellatura in tre mani, asciugatura e trattamento termico finale come per la prima soluzione.

Al termine dell'intera procedura, è stato raggiunto un carico totale di metallo nobile, espresso come somma di Ru, Ir e Pt riferita ai metalli pari a 9 g/m².

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #3.

ESEMPIO 4

Un pezzo di rete di titanio di dimensioni 10 cm x 10 cm è stato sabbiato con corindone, pulendo i residui di lavorazione con un getto di aria compressa. Il pezzo è stato poi sgrassato utilizzando acetone in bagno di ultrasuoni per circa 10 minuti. Dopo un'asciugatura, il pezzo è stato immerso in una soluzione acquosa contenente 250 g/l di NaOH e 50 g/l di KNO_3 a circa 100°C per 1 ora. Dopo il trattamento alcalino, il pezzo è stato lavato per tre volte in acqua deionizzata a 60°C, cambiando ogni volta il liquido. L'ultimo dei lavaggi è stato effettuato aggiungendo una piccola quantità di HCl (circa 1 ml per litro di soluzione). È stata effettuata un'asciugatura in aria, osservando la formazione di una colorazione bruna dovuta alla crescita di un film sottile di TiO_x.

Sono stati quindi preparati 100 ml di una prima soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, H_2PtCl_6 e $TiCl_3$ in una miscela di acqua e 2-propanolo acidificata con HCl, avente una composizione molare pari a

16.5% Ru, 9% Ir, 1.5% Pt, 73% Ti riferita ai metalli.

Sono stati altresì preparati 100 ml di una seconda soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, $NbCl_5$, H_2PtCl_6 e idrossiacetocloruro stannico ottenuto secondo la procedura descritta nell'Esempio 3 di WO 2005/014885, in una miscela di acqua e 2-propanolo acidificata con acido acetico, avente una composizione molare pari a 30% Ru, 3% Ir, 5% Pt, 59% Sn, 3% Nb riferita ai metalli.

La prima soluzione è stata applicata al pezzo di rete di titanio mediante pennellatura in due mani; dopo ciascuna mano è stata effettuata un'asciugatura a 100-110°C per circa 10 minuti, quindi un trattamento termico di 15 minuti a 450°C. Il pezzo è stato ogni volta raffreddato all'aria prima dell'applicazione della mano successiva.

In seguito, è stata applicata alla rete di titanio la seconda soluzione, mediante pennellatura in tre mani, asciugatura e trattamento termico finale come per la prima soluzione.

Infine, è stata nuovamente applicata la prima soluzione, mediante pennellatura in due mani, asciugatura e trattamento termico finale come sopra.

Al termine dell'intera procedura, è stato raggiunto un carico totale di metallo nobile, espresso come somma di Ru, Ir e Pt riferita ai metalli pari a 9 g/m².

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #4.

CONTROESEMPIO 1

Un pezzo di rete di titanio di dimensioni 10 cm x 10 cm è stato sabbiato con corindone, pulendo i residui di lavorazione con un getto di aria compressa. Il pezzo è stato poi sgrassato utilizzando acetone in bagno di ultrasuoni per circa 10 minuti. Dopo un'asciugatura, il pezzo è stato immerso in una soluzione

acquosa contenente 250 g/l di NaOH e 50 g/l di KNO_3 a circa 100°C per 1 ora. Dopo il trattamento alcalino, il pezzo è stato lavato per tre volte in acqua deionizzata a 60°C, cambiando ogni volta il liquido. L'ultimo dei lavaggi è stato effettuato aggiungendo una piccola quantità di HCl (circa 1 ml per litro di soluzione). È stata effettuata un'asciugatura in aria, osservando la formazione di una colorazione bruna dovuta alla crescita di un film sottile di TiO_x.

Sono stati quindi preparati 100 ml di una soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, $TiCl_3$ in una miscela di acqua e 2-propanolo acidificata con HCl, avente una composizione molare pari a 30% Ru, 20% Ir, 50% Ti riferita ai metalli.

La soluzione è stata applicata al pezzo di rete di titanio mediante pennellatura in cinque mani; dopo ciascuna mano è stata effettuata un'asciugatura a 100-110°C per circa 10 minuti, quindi un trattamento termico di 15 minuti a 450°C. Il pezzo è stato ogni volta raffreddato all'aria prima dell'applicazione della mano successiva.

Al termine dell'intera procedura, è stato raggiunto un carico totale di metallo nobile, espresso come somma di Ru e Ir riferita ai metalli pari a 9 g/m².

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #C1.

CONTROESEMPIO 2

Un pezzo di rete di titanio di dimensioni 10 cm x 10 cm è stato sabbiato con corindone, pulendo i residui di lavorazione con un getto di aria compressa. Il pezzo è stato poi sgrassato utilizzando acetone in bagno di ultrasuoni per circa 10 minuti. Dopo un'asciugatura, il pezzo è stato immerso in una soluzione acquosa contenente 250 g/l di NaOH e 50 g/l di KNO_3 a circa 100°C per 1 ora. Dopo il trattamento alcalino, il pezzo è stato lavato per tre volte in acqua

deionizzata a 60°C, cambiando ogni volta il liquido. L'ultimo dei lavaggi è stato effettuato aggiungendo una piccola quantità di HCl (circa 1 ml per litro di soluzione). È stata effettuata un'asciugatura in aria, osservando la formazione di una colorazione bruna dovuta alla crescita di un film sottile di TiO_x.

Sono stati preparati 100 ml di una soluzione idroalcolica contenente $RuCl_3*3H_2O$, $H_2IrCl_6*6H_2O$, $NbCl_5$, H_2PtCl_6 e idrossiacetocloruro stannico ottenuto secondo la procedura descritta nell'Esempio 3 di WO 2005/014885, in una miscela di acqua e 2-propanolo acidificata con acido acetico, avente una composizione molare pari a 30% Ru, 3% Ir, 5% Pt, 59% Sn, 3% Nb riferita ai metalli.

La soluzione è stata applicata al pezzo di rete di titanio mediante pennellatura in cinque mani; dopo ciascuna mano è stata effettuata un'asciugatura a 100-110°C per circa 10 minuti, quindi un trattamento termico di 15 minuti a 450°C. Il pezzo è stato ogni volta raffreddato all'aria prima dell'applicazione della mano successiva.

Al termine dell'intera procedura, è stato raggiunto un carico totale di metallo nobile, espresso come somma di Ru, Ir e Pt riferita ai metalli pari a 9 g/m².

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #C2.

ESEMPIO 5

I campioni degli Esempi precedenti sono stati caratterizzati come anodi per evoluzione di cloro in una cella di laboratorio alimentata con una salamoia di cloruro sodico alla concentrazione di 200 g/l, controllando strettamente il pH al valore di 3. La Tabella 1 riporta la sovratensione di cloro misurata ad una densità di corrente di 4 kA/m² e la percentuale in volume di ossigeno nel cloro prodotto.

TABELLA 1

Campione n°	ηCl_2 (mV)	O_2 (%)
1	50	0.25
2	50	0.18
3	49	0.20
4	47	0.17
C1	72	0.25
C2	53	0.80

La precedente descrizione non intende limitare l'invenzione, che può essere utilizzata secondo diverse forme di realizzazione senza per questo discostarsi dagli scopi e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non escludono la presenza di altri elementi, componenti o stadi di processo aggiuntivi.

La discussione di documenti, atti, materiali, apparati, articoli e simili è inclusa nel testo al solo scopo di fornire un contesto alla presente invenzione; non è comunque da intendersi che questa materia o parte di essa costituisse una conoscenza generale nel campo relativo all'invenzione prima della data di priorità di ciascuna delle rivendicazioni allegate alla presente domanda.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Gianfranco Mora, Amministratore Delegato

RIVENDICAZIONI

1. Elettrodo per evoluzione di prodotti gassosi in celle elettrolitiche costituito da un substrato di metallo rivestito con almeno una prima composizione catalitica e almeno una seconda composizione catalitica, detta prima composizione catalitica comprendente una miscela di ossidi di iridio, di rutenio e di almeno un metallo valvola ed esente da stagno, detta seconda composizione catalitica comprendente una miscela di ossidi di iridio, di rutenio e di stagno, dette prima e seconda composizione catalitica applicate in una pluralità di strati alternati.
2. L'elettrodo secondo la rivendicazione 1 ove detto metallo valvola di detta prima composizione catalitica è il titanio e detti ossidi di iridio, rutenio e titanio sono presenti in detta prima composizione catalitica in percentuali atomiche Ru = 10-40%, Ir = 5-25%, Ti = 35-80% riferite ai metalli.
3. L'elettrodo secondo la rivendicazione 1 o 2 ove detti ossidi di iridio, di rutenio e di stagno sono presenti in detta seconda composizione catalitica in percentuali atomiche Ru = 20-60%, Ir = 1-20%, Sn = 35-65% riferite ai metalli.
4. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni precedenti ove detta prima composizione catalitica comprende in aggiunta un quantitativo di platino in percentuale atomica 0.1-5% riferita ai metalli.
5. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni precedenti ove detta seconda composizione catalitica comprende in aggiunta un quantitativo di platino e/o palladio in percentuale atomica complessiva 0.1-10% riferita ai metalli.
6. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni precedenti ove detta seconda composizione catalitica comprende in aggiunta un quantitativo di niobio o tantalio in percentuale atomica 0.1-3% riferita ai metalli.
7. Metodo per la produzione di un elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6

che comprende l'esecuzione dei seguenti stadi sequenziali su un substrato di metallo:

a. applicazione di una prima soluzione contenente i precursori dei componenti di detta prima composizione catalitica
b. opzionale asciugatura a 50-200°C per un tempo compreso tra 5 e 60 minuti
c. decomposizione di detta prima soluzione mediante trattamento termico a 400-850°C per un tempo non inferiore a 3 minuti in presenza di aria
d. applicazione di una seconda soluzione contenente i precursori dei componenti di detta seconda composizione catalitica
e. opzionale asciugatura a 50-200°C per un tempo compreso tra 5 e 60 minuti
f. decomposizione di detta seconda soluzione mediante trattamento termico a 400-850°C per un tempo non inferiore a 3 minuti in presenza di aria
g. opzionale ripetizione degli stadi a-c o una o più volte dell'intera sequenza di stadi a-f.

8. Il metodo secondo la rivendicazione 7 ove la sequenza costituita dagli stadi a-c e la sequenza costituita dagli stadi d-f sono invertite.
9. Il metodo secondo la rivendicazione 7 o 8 ove la sequenza costituita dagli stadi a-c è ripetuta più volte prima dello stadio d, e la sequenza degli stadi d-f è ripetuta più volte prima dello stadio g.
10. Cella di elettrolisi di soluzioni di cloruri alcalini comprendente un elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6 come anodo per evoluzione di cloro.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Gianfranco Mora, Amministratore Delegato

CLAIMS

1. Electrode for evolution of gaseous products in electrolytic cells consisting of a metal substrate coated with at least one first catalytic composition and at least a second catalytic composition, said first catalytic composition comprising a mixture of oxides of iridium, of ruthenium and of at least one valve metal and being free of tin, said second catalytic composition comprising a mixture of oxides of iridium, of ruthenium and of tin, said first and second catalytic composition applied in a plurality of alternating layers.
2. The electrode according to claim 1 wherein said valve metal of said first catalytic composition is titanium and said oxides of iridium, ruthenium and titanium are present in said first catalytic composition in a Ru = 10-40%, Ir = 5-25%, Ti = 35-80% atomic percentage referred to the metals.
3. The electrode according to claim 1 or 2 wherein said oxides of iridium, of ruthenium and of tin are present in said second catalytic composition in a Ru = 20-60%, Ir = 1-20%, Sn = 35-65% atomic percentage referred to the metals.
4. The electrode according to any one of the previous claims wherein said first catalytic composition additionally comprises an amount of platinum in a 0.1-5% atomic percentage referred to the metals.
5. The electrode according to any one of the previous claims wherein said second catalytic composition additionally comprises an amount of platinum and/or palladium in an overall 0.1-10% atomic percentage referred to the metals.
6. The electrode according to any one of the previous claims wherein said second catalytic composition additionally comprises an amount of niobium or tantalum in a 0.1-3% atomic percentage referred to the metals.
7. Method for manufacturing of an electrode according to any one of claims 1 to 6

comprising the execution of the following sequential steps on a metal substrate:

a. application of a first solution containing the precursors of the components of said first catalytic composition
b. optional drying at 50-200°C for a time of 5 to 60 minutes
c. decomposition of said first solution by thermal treatment at 400-850°C for a time not lower than 3 minutes in the presence of air
d. application of a second solution containing the precursors of the components of said second catalytic composition
e. optional drying at 50-200°C for a time of 5 to 60 minutes
f. decomposition of said second solution by thermal treatment at 400-850°C for a time not lower than 3 minutes in the presence of air
g. optional repetition of steps a-c or of the whole sequence of steps a-f once or more times.

8. The method according to claim 7 wherein the sequence consisting of steps a-c and the sequence consisting of steps d-f are reversed.
9. The method according to claim 7 or 8 wherein the sequence consisting of steps a-c is repeated more than once before step d, and the sequence of steps d-f is repeated more than once before step g.
10. Electrolysis cell of alkali chloride solutions comprising an electrode according to any one of claims 1 to 6 as chlorine-evolving anode.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Gianfranco Mora, Amministratore Delegato