MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	**102006901432230**
Data Deposito	**14/07/2006**
Data Pubblicazione	**14/01/2008**

Titolo

ELETTROLIZZATORE CLORO-SODA EQUIPAGGIATO CON CATODO A DIFFUSIONE DI OSSIGENO.

SILVELLI
14 LUG. 2016
MILANO

DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME : UHDENORA S.p.A.

STATO DELL'ARTE

Il cloro e la soda caustica, due dei più importanti prodotti della petrolchimica di base, sono ottenuti tramite elettrolisi di soluzioni di cloruro di sodio secondo le tre tecnologie che utilizzano elettrolizzatori a catodo di mercurio, a diaframma poroso e a membrana a conduzione cationica. Il successo di quest'ultima tecnologia, che rappresenta l'evoluzione più moderna, è stato permesso dalla messa a punto di membrane a conduzione cationica di tipo perfluorurato contenenti gruppi ionici solfonici lato comparto anodico e gruppi ionici carbossilici lato comparto catodico, commercializzate da DuPont/USA sotto il marchio di Nafion®, da Asahi Glass/Giappone sotto il marchio di Flemion® e da Asahi Kasei/Giappone sotto il marchio Aciplex®.

Lo stesso processo è applicato, sia pure in un numero ridotto di impianti, alla elettrolisi di soluzioni di cloruro di potassio e ancora più di rado a soluzioni di altri cloruri alcalini. Per semplicità nella parte seguente del testo si farà riferimento unicamente alla elettrolisi cloro-soda, anche se rimane inteso che le varie considerazioni saranno sostanzialmente trasferibili all'elettrolisi cloro-alcali in genere.

MI 2016 A 0 0 1 3 2 4

La messa a punto di membrane a conduzione cationica progressivamente più efficienti in termini di caduta di tensione, rendimento di corrente e massima densità di corrente applicabile è stata accompagnata dalla contemporanea evoluzione del disegno meccanico degli elettrolizzatori: allo stato attuale le condizioni di funzionamento sono caratterizzate da tensioni di cella di 2.9 - 3.1 V, rendimenti di corrente dell'ordine di 95 - 98%, densità di corrente di 4000 - 6000

A/m², e vita operativa delle membrane di almeno 3 anni. A questo quadro corrisponde un consumo medio di circa 2300 kWh/ton di cloro, che costituisce una pesante penalità con i costi attuali dell'energia elettrica. Poiché non sono prevedibili ulteriori miglioramenti significativi della attuale tecnologia, numerose società di ingegneria attive nel campo della elettrolisi cloro-soda si sono interessate a processi alternativi profondamente innovativi e potenzialmente in grado di ridurre in modo sostanziale il consumo di energia elettrica per tonnellata di prodotto. Una prima possibilità prevede di integrare gli impianti cloro-soda con blocchi di celle a combustibile che utilizzando l'idrogeno sviluppato durante l'elettrolisi, normalmente considerato come un sottoprodotto, generano energia elettrica da rinviare agli elettrolizzatori con un risparmio di energia complessivo circa del 35%. Questo tipo di integrazione, con una ampia discussione delle modalità di interconnessione dei vari blocchi di celle a combustibile e di collegamento agli elettrolizzatori, è descritta in US 6,423,203.

Una seconda possibilità è rappresentata dalla installazione di catodi a diffusione di ossigeno negli elettrolizzatori noti in sostituzione dei convenzionali catodi ad evoluzione di idrogeno. Nel testo della presente invenzione con il termine di elettrolizzatore si intende indicare un blocco di celle elementari fra di loro uguali assemblate in un numero tale da permettere di ottenere da ciascun blocco una certa capacità produttiva. Nel seguito per semplicità si farà riferimento alla singola cella elementare.

Il principio su cui si basa l'evoluzione tecnologica introdotta dai catodi a diffusione di ossigeno deriva dalla depolarizzazione del processo introdotta dalla variazione della reazione complessiva che caratterizza i due modi di condurre l'elettrolisi, come è indicato nel seguito:

[processo tradizionale] $2\ NaCl + 2\ H_2O \rightarrow Cl_2 + 2\ NaOH + H_2$

[processo con catodo a diffusione di ossigeno] $2\ NaCl + \frac{1}{2}\ O_2 + H_2O \rightarrow Cl_2 + 2\ NaOH$

Le due reazioni si differenziano significativamente sotto il punto di vista energetico, in particolare la reazione tipica del processo depolarizzato richiede sostanzialmente meno energia, con una teorica diminuzione di tensione di cella di 1.23 volt.

Nella pratica per effetto di vari inevitabili meccanismi di dissipazione di energia, come cadute ohmiche e sovratensioni, la tensione di cella realizzabile è di 1.9 - 2.1 volt con densità di corrente di 4000 - 5000 A/m^2.

L'installazione dei catodi a diffusione di ossigeno può essere fatta secondo due disegni meccanici di base, rispettivamente con il catodo in diretto contatto con la membrana (disegno noto fra i tecnici del campo come "zero gap") e con il catodo distanziato dalla membrana con interspazi di 1 - 3 millimetri (disegno noto fra i tecnici del campo come "finite gap") . In quest'ultimo caso l'interspazio può essere percorso dal basso verso l'alto da un flusso di soda caustica che consente di controllare in modo efficace la temperatura di funzionamento e la concentrazione a seguito della miscelazione della soda caustica prodotta con la soda caustica alimentata. In una versione alternativa nell'interspazio è inserito uno strato planare poroso attraverso il quale la soda caustica alimentata dall'esterno percola dall'alto verso il basso. La differenza più importante fra le due realizzazioni è data dal battente idraulico generato dalla soda caustica che risulta massimo nel caso della alimentazione dal basso e minimo nel caso della soda caustica percolante dall'alto: considerata la scarsa capacità dei catodi a diffusione di ossigeno di resistere a differenziali di pressione, nel primo caso risulta necessario suddividere

la cella in un certo numero di comparti interni sovrapposti in modo da frazionare il battente idraulico. Questa soluzione costruttiva è presentata in US 5,693,202, mentre il disegno con strato di percolamento è descritto in WO 03/042430.

Mentre il disegno meccanico richiesto per la cella "finite gap" è inevitabilmente complesso, l'analogo disegno risulta molto semplificato nel caso della cella "zero gap": questo tipo di tecnologia è illustrato efficacemente ad esempio in US 4,578,159. In quest'ultimo caso, tuttavia, se è vero che il disegno risulta sostanzialmente semplificato, le condizioni di funzionamento sono al contrario piuttosto complesse. Questa situazione deriva dal fatto che, mancando l'alimentazione esterna, la concentrazione della soda caustica prodotta è definita dalla quantità di acqua trasportata attraverso la membrana grazie alla idratazione degli ioni Na^+ e alla diffusione naturale fra le due soluzioni di cloruro di sodio e di soda caustica: con i normali valori di trasporto di acqua la concentrazione della soda caustica formata è dell'ordine del 35-40%. I livelli di concentrazione del 35-40% non sono compatibili con le membrane commerciali che subiscono una caduta di prestazioni causata dalla progressiva perdita di gruppi ionici carbossilici. Si nota inoltre che la concentrazione di ossigeno nel cloro prodotto è significativamente più elevata di quella tipica della cella "finite gap". Per superare questi problemi US 6,117,286 suggerisce di umidificare l'ossigeno alimentato e/o di diluire la soluzione di cloruro di sodio presente nel comparto anodico. Nessuna delle due misure è completamente soddisfacente poiché l'umidità contenuta nell'ossigeno non è in grado di distribuirsi uniformemente nella soda caustica prodotta, mentre la diluizione della soluzione di cloruro di sodio conduce ad una diminuzione dell'efficienza di corrente e non è in grado di riportare le concentrazioni di ossigeno a valori più soddisfacenti.

OBIETTIVI DELL'INVENZIONE

È un obiettivo della presente invenzione fornire una cella elettrolitica con catodo a diffusione di ossigeno in grado di superare gli inconvenienti della tecnica nota, in particolare una cella elettrolitica che non necessiti di umidificazione dell'ossigeno alimentato o di iniezione di acqua nel comparto catodico secondo altre modalità, permettendo altresì di evitare la diluizione della soluzione di cloruro di sodio contenuta nel comparto anodico.

È un altro obiettivo della presente invenzione fornire un elettrolizzatore comprendente una molteplicità di celle elettrolitiche secondo l'invenzione.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

L'invenzione consiste in una cella elementare divisa da una membrana a scambio ionico, provvista di catodo a diffusione di ossigeno a diretto contatto la membrana e di anodo comprendente un rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro mantenuto a distanza finita, preferibilmente non inferiore a 1 mm, dalla membrana.

In una forma di realizzazione dell'invenzione l'anodo, in contatto con la membrana, è provvisto di rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro sulla sola superficie opposta a quella di contatto con la membrana stessa.

La superficie non attivata dell'anodo che contatta la membrana può essere vantaggiosamente dotata di incisioni, che in una forma di realizzazione preferita sono orientate in direzione verticale.

Alternativamente, la superficie non attivata dell'anodo che contatta la membrana può essere costituita da un film poroso idrofilico e cataliticamente inerte.

In una ulteriore forma di realizzazione, la superficie dell'anodo prospiciente la membrana è provvista di rivestimento catalitico ed è mantenuta a distanza finita dalla membrana, opzionalmente mediante interposizione di uno strato poroso

idrofilico inerte.

Nella cella dell'invenzione la membrana può essere mantenuta in contatto con una superficie cataliticamente inattiva della struttura anodica mediante un differenziale di pressione ottenuto regolando la pressione del comparto catodico ad un valore maggiore di quello della pressione del comparto anodico.

Alternativamente, l'intera struttura anodica e la membrana possono essere separati da un interspazio occupato dalla soluzione di cloruro di sodio, con la membrana mantenuta in contatto con il catodo a diffusione di ossigeno da un differenziale di pressione ottenuto regolando la pressione del comparto anodico ad un valore maggiore di quello della pressione del comparto catodico.

In una forma di realizzazione preferita il catodo a diffusione di ossigeno della cella elettrolitica dell'invenzione ha una struttura porosa, idrofobica e provvista di catalizzatore per la riduzione di ossigeno, ulteriormente dotata di uno strato esterno poroso conduttivo e idrofilico, anch'esso provvisto di catalizzatore per la riduzione di ossigeno. Lo strato esterno idrofilico può essere fisicamente separato ovvero costituire parte integrante del catodo.

DESCRIZIONE IN BREVE DEI DISEGNI

L'invenzione è descritta nel seguito facendo riferimento ai seguenti disegni:

- Figura 1: vista laterale di una cella di elettrolisi cloro - soda della tecnica nota.
- Figura 2: sezione laterale di anodo di una cella elettrolitica della tecnica nota.
- Figura 3: vista dall'alto in sezione di un anodo per cella elettrolitica in accordo con una prima forma di realizzazione dell'invenzione.
- Figura 4: vista laterale di un anodo per cella elettrolitica in accordo con una seconda forma di realizzazione dell'invenzione.
- Figura 5: vista laterale di un anodo per cella elettrolitica in accordo con una

terza forma di realizzazione dell'invenzione.

- Figura 6: vista laterale di una cella di elettrolisi cloro - soda in accordo con una quarta forma di realizzazione dell'invenzione.
- Figura 7: catodo a diffusione di ossigeno per cella elettrolitica secondo l'invenzione.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DEI DISEGNI

La figura 1 schematizza in vista laterale una cella elementare di elettrolisi cloro-soda della tecnica nota in cui **1** indica la cella nel suo insieme, **2** la membrana, preferibilmente una membrana perfluorurata a conduzione cationica, che suddivide la cella nei due comparti **3** e **4** rispettivamente catodico e anodico, **5** il catodo a diffusione di ossigeno, **6** l'anodo dotato di rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro, **7** le bolle di cloro disperse nella salamoia, **8** i supporti elastici che permettono di mantenere il catodo in contatto con la membrana **2**. La cella **1** è inoltre dotata di bocchelli **9** per l'alimentazione dell'ossigeno o di gas contenente ossigeno, **10** per lo scarico dell'ossigeno residuo, **11** per l'estrazione della soda caustica prodotta, **13** per il rilascio della miscela costituita dal cloro e dalla soluzione residua di cloruro di sodio. La membrana **2** è inoltre supportata dall'anodo **6** sotto la spinta del differenziale di pressione ottenuto regolando la pressione P_2 del comparto catodico **3** a un valore superiore a quello della pressione P_1 del comparto anodico **4**.

La figura 2 mostra l'ingrandimento **B** di figura 1 in cui è raffigurata la sezione laterale di un anodo della tecnica nota costituito ad esempio da una rete espansa di titanio la cui superficie è totalmente rivestita con un film catalitico **14** per l'evoluzione di cloro.

Quando la cella di figura 1 equipaggiata con l'anodo di figura 2 è alimentata nel

comparto catodico con ossigeno o con un gas contenente ossigeno e con una soluzione di cloruro di sodio nel comparto anodico, cloro è prodotto nel comparto anodico e soda caustica nel comparto catodico: in particolare la soda caustica, formata all'interfaccia fra membrana e catodo, percola attraverso la struttura porosa del catodo e viene estratta dalla parte inferiore del comparto catodico che è essenzialmente occupato dalla sola fase gassosa.

Se la concentrazione della soluzione di cloruro di sodio nel comparto anodico è mantenuta nel convenzionale intervallo 180 - 220 g/l, si nota che la concentrazione di ossigeno nel cloro è significativamente superiore al valore di 1.5 - 2% normalmente rilevato negli impianti industriali, il rendimento di corrente è inferiore a 94 - 95% e la tensione di cella sale rapidamente a valori inaccettabili. Questo comportamento negativo è correlabile alla elevata concentrazione della soda caustica prodotta che supera largamente il 35%: concentrazioni così elevate causano una rilevante retromigrazione verso l'anodo ed il rilascio di gruppi carbossilici della membrana, la quale in tal modo perde progressivamente la conducibilità cationica richiesta per il corretto funzionamento. La soda caustica che affiora sulla superficie anodica della membrana si trova in immediato contatto con il rivestimento catalitico dell'anodo, mediante il quale essa viene rapidamente convertita in ossigeno secondo la reazione seguente:

$$4\,OH^- \rightarrow O_2 + 2\,H_2O$$

Secondo la tecnica nota, rappresentata ad esempio dal citato documento US 6,117,286, gli inconvenienti descritti possono essere superati umidificando l'ossigeno alimentato nel comparto catodico e diluendo la soluzione di cloruro di sodio contenuta nel comparto anodico fino a 150 - 170 g/l: con questi provvedimenti la concentrazione della soda caustica si riduce a valori del 33 - 35%

che prolungano la via operativa della membrana e diminuiscono il contenuto di ossigeno nel cloro. Tuttavia il rendimento di corrente si mantiene su valori insoddisfacenti e il processo complessivo è difficile da mantenere sotto controllo a causa di variazioni locali della concentrazione della soda caustica che ancora causano danneggiamenti della membrana.

Grazie ad una ampia sperimentazione, gli inventori hanno trovato che gli inconvenienti prima visti sono risolti in modo affidabile utilizzando opportune strutture di anodo accoppiate a adatti disegni di catodo a diffusione di ossigeno.

Una prima realizzazione del ritrovato dell'invenzione, schematizzata nella figura 3, è rappresentata da un anodo il cui rivestimento catalitico **14** per l'evoluzione di cloro è applicato alla sola superficie opposta a quella in contatto con la membrana: in una versione migliorata della realizzazione la superficie dell'anodo priva di rivestimento catalitico è provvista di incisioni **15**, ad esempio scanalature, orientate preferibilmente in direzione verticale. Con l'utilizzazione di quest'ultimo tipo di anodo il contenuto di ossigeno nel cloro si mantiene regolarmente al di sotto dell'1.5% e nei casi più favorevoli al di sotto dell'1%. Contemporaneamente, anche dopo prolungato esercizio, la membrana risulta esente da danneggiamenti come rilascio di gruppi carbossilici o delaminazione degli strati carbossilico e solforico, mantenendo pressoché inalterati i principali parametri di funzionamento. L'ottima conservazione della membrana è probabilmente imputabile alla concentrazione della soda caustica che si è trovato essere sorprendentemente compresa fra 30 e 34%, anche impiegando nel comparto anodico le soluzioni con 180 - 220 g/l di cloruro di sodio comunemente utilizzate nella convenzionale elettrolisi industriale. Senza voler legare l'invenzione ad alcuna teoria particolare, si potrebbe ipotizzare che questo risultato di grande interesse pratico sia legato alla maggiore frazione di

superficie di membrana accessibile o comunque in contatto con la soluzione di cloruro sodico cui si accompagna una maggiore diffusione di acqua attraverso la membrana. Nella tecnica nota una frazione consistente della superficie della membrana corrispondente all'area di diretto contatto con l'anodo risulta probabilmente schermata dal cloro e dall'ossigeno gassosi inizialmente sviluppati dal film di soluzione infiltrato fra le superfici in diretto contatto dell'anodo e della membrana.

Analoghi positivi risultati sono stati ottenuti utilizzando la cella di figura 1 equipaggiata con l'anodo di figura 4, dotato di rivestimento catalitico sulla sola superficie opposta a quella prospiciente la membrana e caratterizzato dal fatto di essere ulteriormente provvisto di un rivestimento **16** inerte, idrofilico e non conduttivo, la cui porosità è opzionalmente regolabile attraverso l'addizione di composti solubilizzabili mediante opportuni pretrattamenti, opzionalmente effettuati direttamente in cella. In alternativa risultano particolarmente vantaggiosi rivestimenti in forma di film idrofilici caratterizzati da elevata rugosità superficiale, misurata da massima altezza di picco (R_m) almeno uguale a 50 micrometri. Film adatti possono essere costituiti da biossido di titanio, biossido di zirconio, ossido di niobio e loro miscele, ottenibili con i noti metodi di decomposizione termica di vernici contenenti opportuni precursori o per spruzzatura termica, ad esempio flame-spray o plasma-spray.

Una soluzione simile è illustrata in figura 5, dove l'anodo secondo l'invenzione ha una struttura composita costituita dall'anodo stesso, opzionalmente dotato di rivestimento catalitico su tutta la superficie, e da uno strato **17** formato ad esempio da una rete di materiale inerte e idrofilico, come ad esempio una rete di titanio priva di film catalitico e caratterizzata da ridotta superficie di contatto con la

membrana (elevato fattore di espansione nel caso si impieghino reti espanse).

L'idrofilicità del film poroso e dello strato è opportuna per evitare che le bolle di gas anodico possano aderire all'interfaccia anodo - membrana.

Si è infine trovato che l'ulteriore soluzione costruttiva schematizzata in figura 6 permette di ottenere soddisfacenti risultati: in questo caso l'anodo **6** è separato dalla membrana da un interspazio **18** occupato dalla soluzione di cloruro di sodio, mentre il catodo **5** è fissato su supporti rigidi **19**. In questo caso la membrana **2** è forzata dal differenziale di pressione ottenuto regolando la pressione P_1 del comparto anodico ad un valore superiore a quello della pressione P_2 del comparto catodico. Questa soluzione costruttiva, anche se adeguata come le precedenti per quanto riguarda basse percentuali di ossigeno nel cloro e stabilità a lungo termine delle prestazioni della membrana, ha tuttavia l'inconveniente di far penetrare nel comparto catodico soluzione di cloruro di sodio e cloro in caso di perforazioni della membrana, con conseguenti problemi di corrosione dei materiali di costruzione e con diminuzione della qualità commerciale della soda caustica prodotta a causa del livello di cloruro e di ipoclorito.

Il catodo a diffusione di ossigeno delle celle elementari delle figure 1 e 6 è preferibilmente costituito da uno strato poroso dotato di catalizzatore e di additivi destinati ad impartire un determinato rapporto fra idrofilicità e idrofobicità come necessario per permettere sia il passaggio della soda caustica prodotta all'interfaccia con la membrana (pori idrofilici) sia il flusso di ossigeno (pori idrofobici). Con questa struttura la soda caustica prodotta viene scaricata sulla parete posteriore del catodo e cola verso la parte inferiore del comparto catodico: per diminuire la possibilità che la soda caustica possa con il tempo allagare anche i pori idrofobici è stato proposto in US 6,117,286 di inserire uno strato idrofilico di

adatta porosità fra membrana e catodo il cui scopo è quello di far percolare la soda caustica formata diminuendone se non annullandone il passaggio attraverso il catodo. Gli inventori hanno però notato che le celle equipaggiate con questo tipo di struttura catodica mostrano un decadimento delle membrane abbastanza rapido, tanto più quanto più sono numerose le interruzioni di funzionamento. Questi problemi sono probabilmente legati a forti disuniformità di densità di corrente che si presentano in fase di avviamento dopo fermate prolungate. Come misura migliorativa la tecnica nota, ad esempio US 4,578,159, suggerisce di riempire il comparto catodico con soda caustica e di drenarlo immediatamente prima dell'avviamento, con lo scopo evidente di allagare lo strato idrofilico. E' chiaro agli esperti del campo che queste operazioni di riempimento e drenaggio non sono certamente proponibili come procedure routinarie su impianti industriali. Gli inventori hanno verificato che il problema viene superato completamente quando lo strato idrofilico è elettricamente conduttivo ed è anch'esso dotato di attività catalitica per la riduzione di ossigeno ottenuta addizionando lo stesso catalizzatore del catodo in quantità analoghe. In una soluzione alternativa lo strato idrofilico catalitico costituisce parte integrale del catodo.

La struttura di catodo secondo l'invenzione è raffigurata nella figura 7 che rappresenta un ingrandimento del dettaglio **A** di figura 1, dove con **20** è indicato il catodo, pressato contro la membrana **2** dal distributore di corrente **21** fissato su supporti elastici **22**, e con **23** lo strato idrofilico conduttivo e catalitico. Una adatta porosità dello strato idrofilico consente di scaricare la soda caustica prodotta tramite il percolamento verso la parte inferiore del comparto catodico: pertanto il catodo può essere sostanzialmente idrofobico in modo da garantire un accesso ottimale dell'ossigeno alle particelle di catalizzatore.

Senza voler legare l'invenzione ad una particolare teoria, gli inventori ipotizzano che la presenza di catalizzatore nello strato idrofilico consenta di mantenere una omogenea distribuzione di corrente anche nelle fasi critiche di avviamento della cella, quando lo strato idrofilico non contiene ancora soda caustica che è stata scaricata durante il precedente tempo di fermata. Con il procedere dell'avviamento la soda caustica prodotta riempie la porosità dello strato idrofilico e dà luogo al percolamento verso la parte inferiore del comparto catodico. Il catalizzatore dello strato idrofilico risulta completamente annegato dalla soda caustica formata e cessa di funzionare (catalizzatore di avviamento) poichè la diffusione di ossigeno è praticamente bloccata: a questo punto la continuazione della elettrolisi è resa possibile dall'intervento del catalizzatore contenuto nel catodo idrofobico (catalizzatore di esercizio). La presenza del catalizzatore nello strato idrofilico è perciò essenziale, in quanto in fase di avviamento consente di evitare dannose disuniformità di densità di corrente (con le relative disuniformità di concentrazione della soda caustica e generazione di idrogeno con possibile formazione di miscele infiammabili) senza che si debba ricorrere a procedure incompatibili con il normale esercizio degli impianti industriali.

ESEMPIO

Per la sperimentazione descritta nel seguito si sono utilizzate celle di elettrolisi cloro-soda di altezza 100 cm e larghezza 10 cm, ciascuna suddivisa nei due comparti anodico e catodico costruiti rispettivamente in titanio e in nickel da una membrana perfluorurata a conduzione cationica Flemion® 893 fornita da Asahi Glass (Giappone). La pressione dei due comparti era regolata in modo da realizzare un differenziale di 200 mm di acqua in grado di mantenere la membrana pressata contro la struttura anodica. Gli anodi erano saldati su supporti rigidi ed

erano costituiti come segue:

- Prova 1: rete di titanio spessa 1 mm con maglie romboidali (diagonali 4 x 8 mm) dotata di rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro comprendente ossidi di titanio, iridio e rutenio secondo la tecnica nota, applicato solo sulla superficie opposta a quella prospiciente la membrana, ottenuta per deposizione del rivestimento su una faccia di una lamiera, seguita da espansione meccanica e spianatura finale.
- Prova 2: rete come nella prova 1, con in aggiunta incisioni larghe e profonde 5.5 mm, orientate in senso verticale secondo quanto illustrato in figura 3.
- Prova 3: rete come nella prova 1, con in aggiunta un film inerte idrofilico ad alta rugosità superficiale costituito da circa 500 micrometri di biossido di zirconio (Alfa Aesar GmbH, Germania) applicato sulla superficie prospiciente la membrana tramite plasma-spray, secondo quanto illustrato in figura 4.
- Prova 4: rete di titanio spessa 1 mm con maglie romboidali (diagonali 4 x 8 mm) dotata di rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro comprendente ossidi di titanio, iridio e rutenio applicato sulla totalità della superficie, con una ulteriore seconda rete espansa di titanio priva di rivestimento catalitico interposta fra anodo e membrana. La seconda rete con maglia romboidale avente diagonali di 6 e 10 mm era caratterizzata da una superficie di appoggio della membrana ridotta rispetto a quella propria della rete dell'anodo
- Prova 5 (comparativa): rete di titanio spessa 1 mm con maglie romboidali (diagonali 4 x 8 mm) dotata di rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro comprendente ossidi di titanio, iridio e rutenio applicato sulla totalità della superficie secondo la tecnica nota.

Il catodo era costituito in tutte le celle da una rete da 80 mesh di filo di argento

(diametro 0.2 mm) con applicato uno strato di particelle di catalizzatore adatto alla riduzione di ossigeno (lega argento - platino al 20% in peso su carbone Shawiningan Acetylene Black prodotto da Chevron Chemical Co./USA per un totale di argento pari a 50 g/m²) miscelate con particelle di politetrafluoroetilene in rapporto in peso 1:1, il tutto sinterizzato a 350°C con uno spessore finale di circa 0.5 mm. La struttura del catodo così ottenuto risultava porosa e nettamente idrofobica come indicato da misure di angolo di contatto con goccia di acqua. Fra catodo e membrana era interposto uno stato poroso conduttivo e idrofilico adatto a consentire la riduzione catalitica dell'ossigeno nelle prime fasi di avviamento e il percolamento della soda caustica formata. Lo strato era ottenuto utilizzando una spugna a celle aperte di poliuretano nichelata e ulteriormente rivestita con uno strato di argento di 5 micrometri, con diametro medio dei pori di circa 0.2 mm e con spessore iniziale di 2 mm, nelle cui maglie veniva compressa una miscela di particelle di catalizzatore e di particelle di ossido di zirconio (Alfa Aesar GmbH, Germania) in rapporto in peso 1:1 per un totale di argento pari a 40 g/m², il tutto seguito da una compressione con riduzione dello spessore al valore finale di circa 1 mm. Si è trovato che un simile strato, caratterizzato da elevata idrofilicità, permetteva il percolamento della soda caustica formata a densità di corrente comprese fra 2000 e 5000 A/m² senza creare dannose sovrapressioni. Si è dimostrato che analoghi risultati sono ottenibili con catodi che comprendono lo strato idrofilico catalitico descritto come componente integrale.

Il distributore di corrente era costituito da una rete espansa di nickel spessa 1 mm con aperture romboidali (diagonali 4 x 8 mm), fissata su supporti flessibili, con una ulteriore rete espansa in nickel a maglia fine (diagonali 2 x 4 mm) saldata sulla superficie prospiciente il catodo. Entrambe le reti erano dotate di un rivestimento

in argento spesso circa 10 micrometri ed erano suddivise in quattro porzioni per favorire il migliore adattamento dell'insieme catodo - strato idrofilico alla superficie della membrana supportata dall'anodo.

I comparti anodici e catodici di tutte le celle erano alimentati rispettivamente con soluzione di cloruro di sodio regolata in modo da mantenere la concentrazione nel campo 190 - 210 g/l e con ossigeno puro non umidificato in eccesso circa del 10%. La temperatura e la densità di corrente erano mantenute rispettivamente a 86 - 88°C e a 4000 A/m². La soda caustica prodotta veniva prelevata dalla parte inferiore dei comparti catodici.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella.

TABELLA

Prova	Tensione (V)	Concentrazione NaOH (% in peso)	Rendimento di corrente (%)	Ossigeno nel cloro (% molare)
1 [20 ore]	2.07	33.5	97	1.2
1 [300 ore]	2.10	33.2	96	1.7
1 [1000 ore]	2.09	33.6	95	1.5
2 [20 ore]	2.06	31.8	97	0.9
2 [300 ore]	2.09	32.0	96	1.5
2 [1000 ore]	2.11	32.2	96	1.2
3 [20 ore]	2.07	33.1	96	1.5
3 [300 ore]	2.11	33.0	97	1.0
3 [1000 ore]	2.12	32.8	95	1.5
4 [20 ore]	2.05	32.0	98	0.7
4 [300 ore]	2.07	31.4	96	1.1

4 [1000 ore]	2.08	31.5	97	1.0
5 [20 ore]	2.07	36.8	96	1.7
5 [300 ore]	2.15	38.1	94	2.7
5 [1000 ore]	2.30	39.0	92	3.5

Al termine delle prove 1, 2, 3 e 4 tutte le membrane apparivano ben conservate senza danni evidenti alla ispezione visuale. Al contrario la membrana estratta dalla cella della prova 5 presentava diffusi rigonfiamenti con dimensioni di alcuni millimetri corrispondenti a delaminazione dei due strati, carbossilico e solfonico, che costituiscono la membrana.

L'insieme delle sperimentazioni dimostra che operando secondo l'invenzione con la superficie anodica provvista di film catalitico per l'evoluzione del cloro distanziata dalla prospiciente superficie della membrana e con la struttura catodica in contatto con la membrana formata dal catodo catalitico idrofobico e dallo strato interposto catalitico e idrofilico (eventualmente contenuti in un unico insieme integrale) è possibile ottenere un funzionamento costante nel tempo in particolare per quanto riguarda tensione di cella, rendimento di corrente e contenuto di ossigeno nel cloro con una conseguente significativa vita operativa delle membrane, pur operando con le convenzionali concentrazioni di cloruro di sodio nei comparti anodici e senza alcuna umidificazione dell'ossigeno né preventivo bagnamento della struttura catodica con soda caustica.

La prova 4 è stata ripetuta con la sola differenza di utilizzare un tessuto di carbone idrofilizzato (Zoltek PWB - 3 bollito con acido nitrico) come strato interposto conduttivo privo di catalizzatore per la riduzione di ossigeno. Quando la cella è stata avviata con il tessuto asciutto si è notato un periodo di instabilità anormalmente prolungato con oscillazioni ampie della tensione accompagnate da

un parziale, ma non più recuperato, peggioramento delle prestazioni. Al contrario quando il comparto catodico della cella è stato preventivamente riempito con soda caustica e poi drenato in modo da bagnare il tessuto, l'avviamento è risultato assai facile e del tutto analogo a quello delle prove 1 - 5.

La prova 5 è stata ripetuta con la sola variante di diluire la soluzione di cloruro di sodio del comparto anodico a 160 - 170 g/l e di preumidificare a 85°C l'ossigeno alimentato nel comparto catodico. Con queste condizioni operative si è rilevato un funzionamento sensibilmente più stabile, presumibilmente legato alla minore concentrazione della soda caustica prodotta (33 - 34%).

E' tuttavia chiaro agli esperti del campo che il funzionamento di un impianto industriale caratterizzato dalla necessità di bagnare preventivamente lo strato idrofilico catodico prima di ogni avviamento e/o di diluire la soluzione di cloruro di sodio e/o di umidificare l'ossigeno risulta poco pratico e certamente non gradito al personale di esercizio.

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 o componenti aggiuntivi.

RIVENDICAZIONI

1. Cella di elettrolisi cloro-alcali suddivisa da una membrana perfluorurata a conduzione cationica in un comparto catodico e un comparto anodico, il comparto catodico contenente un catodo a diffusione di ossigeno in contatto con la membrana e mezzi per l'alimentazione e l'estrazione di ossigeno, il comparto anodico alimentato con una soluzione di cloruro alcalino contenente un anodo provvisto di rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro, caratterizzato dal fatto che il rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro è mantenuto ad una distanza non inferiore a 1 mm dalla prospiciente superficie della membrana.

2. Cella secondo la rivendicazione 1 caratterizzata dal fatto che detta distanza è non superiore a 3 mm.

3. Cella secondo la rivendicazione 1 o 2 caratterizzata dal fatto che una prima superficie dell'anodo è in contatto con la membrana e il rivestimento catalitico per l'evoluzione di cloro è applicato unicamente ad una seconda superficie dell'anodo opposta a quella prospiciente la membrana.

4. Cella secondo la rivendicazione 3 caratterizzata dal fatto che detta prima superficie dell'anodo in contatto con la membrana è provvista di incisioni aventi orientamento verticale.

5. Cella secondo la rivendicazione 1 o 2 caratterizzata dal fatto che l'anodo comprende un film idrofilico poroso e cataliticamente inerte a contatto con la membrana.

6. Cella secondo la rivendicazione 5 caratterizzata dal fatto che detto film idrofilico poroso e cataliticamente inerte è fisicamente distinto dall'anodo.

7. Cella secondo la rivendicazione 5 o 6 caratterizzata dal fatto che detto film idrofilico ha rugosità superficiale espressa come massima altezza di picco R_m non

inferiore a 50 micrometri.

8. Cella secondo una delle rivendicazioni da 1 a 7 caratterizzata dal fatto che la pressione del comparto catodico è maggiore di quella del comparto anodico.

9. Cella secondo la rivendicazione 1 o 2 caratterizzata dal fatto che l'anodo e la membrana sono separati da un interspazio occupato dalla soluzione di cloruro alcalino.

10. Cella secondo la rivendicazione 9 caratterizzata dal fatto che la pressione del comparto anodico è maggiore di quella del comparto catodico.

11. Cella secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzata dal fatto che il catodo a diffusione di ossigeno comprende una prima struttura conduttiva porosa e idrofobica una seconda struttura conduttiva porosa e idrofilica, detta prima struttura idrofobica e detta seconda struttura idrofilica provviste di un catalizzatore per la riduzione di ossigeno, detta seconda struttura idrofilica essendo a contatto con la membrana.

12. Cella secondo la rivendicazione 11 caratterizzata dal fatto detta prima struttura idrofobica e detta seconda struttura idrofilica sono fisicamente distinte.

13. Elettrolizzatore per un processo cloro-alcali caratterizzato dal comprendere una molteplicità di celle secondo una delle rivendicazioni precedenti.

14. Processo di elettrolisi cloro-alcali caratterizzato dall'alimentare l'elettrolizzatore secondo la rivendicazione 13 con ossigeno puro o in miscela al comparto catodico e con una soluzione di cloruro alcalino al comparto anodico, applicando corrente elettrica in modo da ottenere un prodotto caustico ad una concentrazione compresa tra il 31 e il 34% in peso.

UHDENORA S.p.A.

Adrian Scherwan, Amministratore Delegato

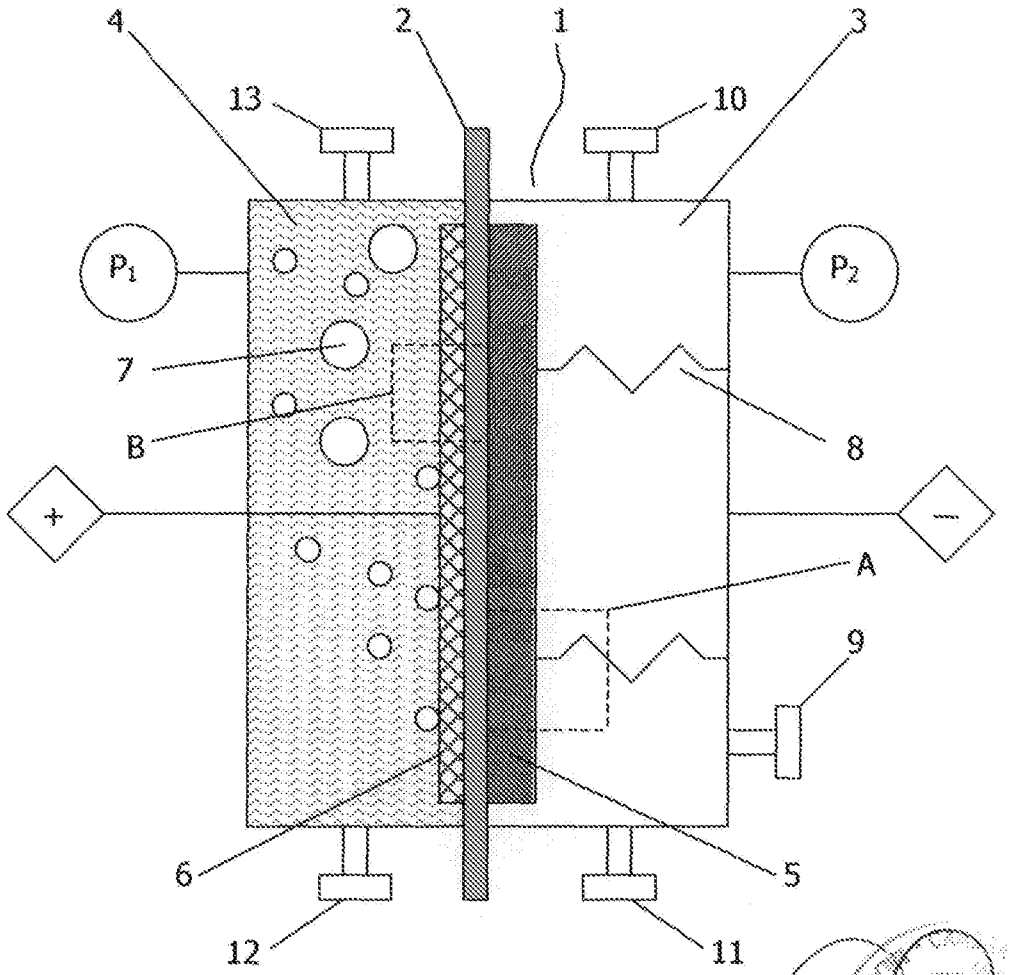
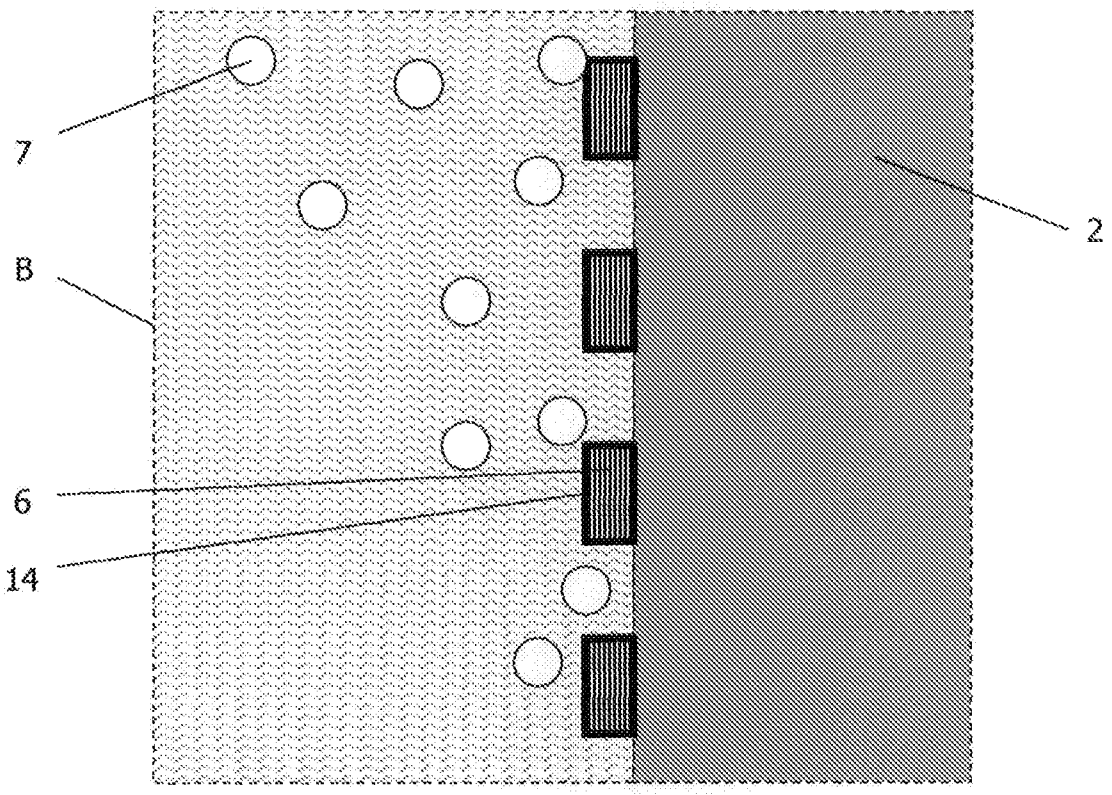


Figura 1

MI 2006 A 0 0 1 3 7 6

UHDENORA S.p.A.

Adrian Schervan, Amministratore Delegato

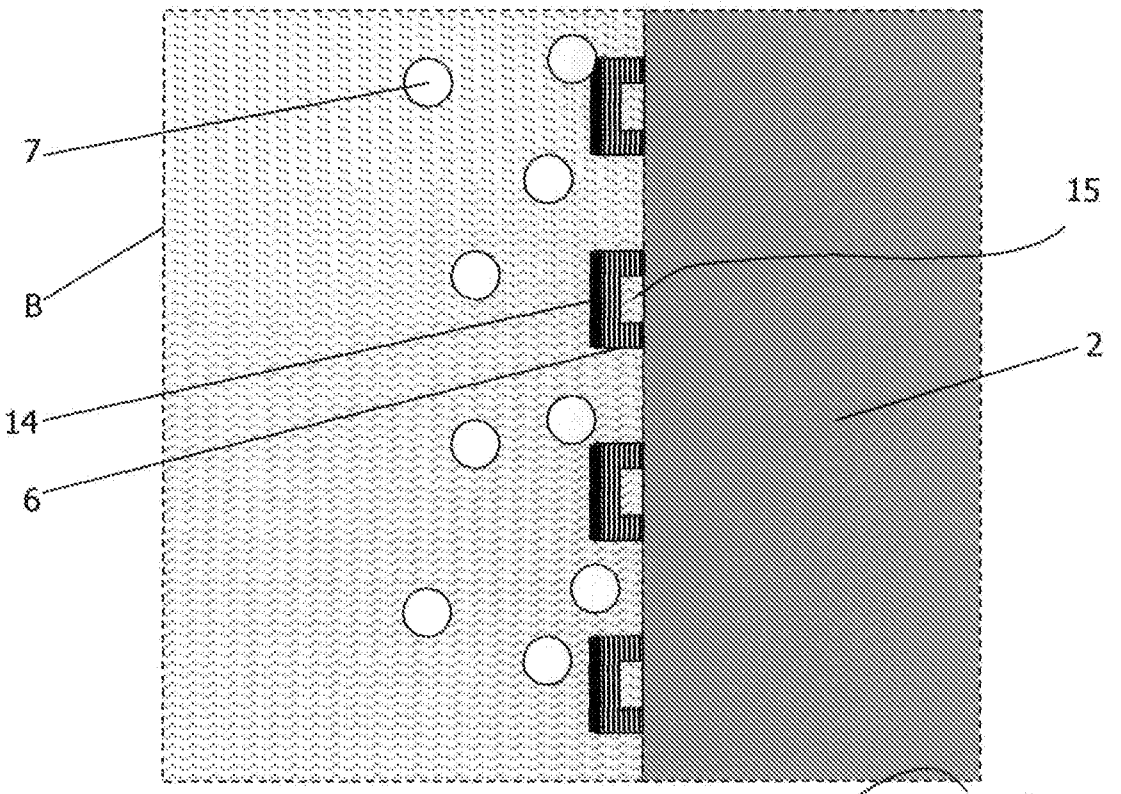


MI 2006 A 0 0 1 3 7

Figura 2

UHDENORA S.p.A.

Adrian Schervan, Amministratore Delegato

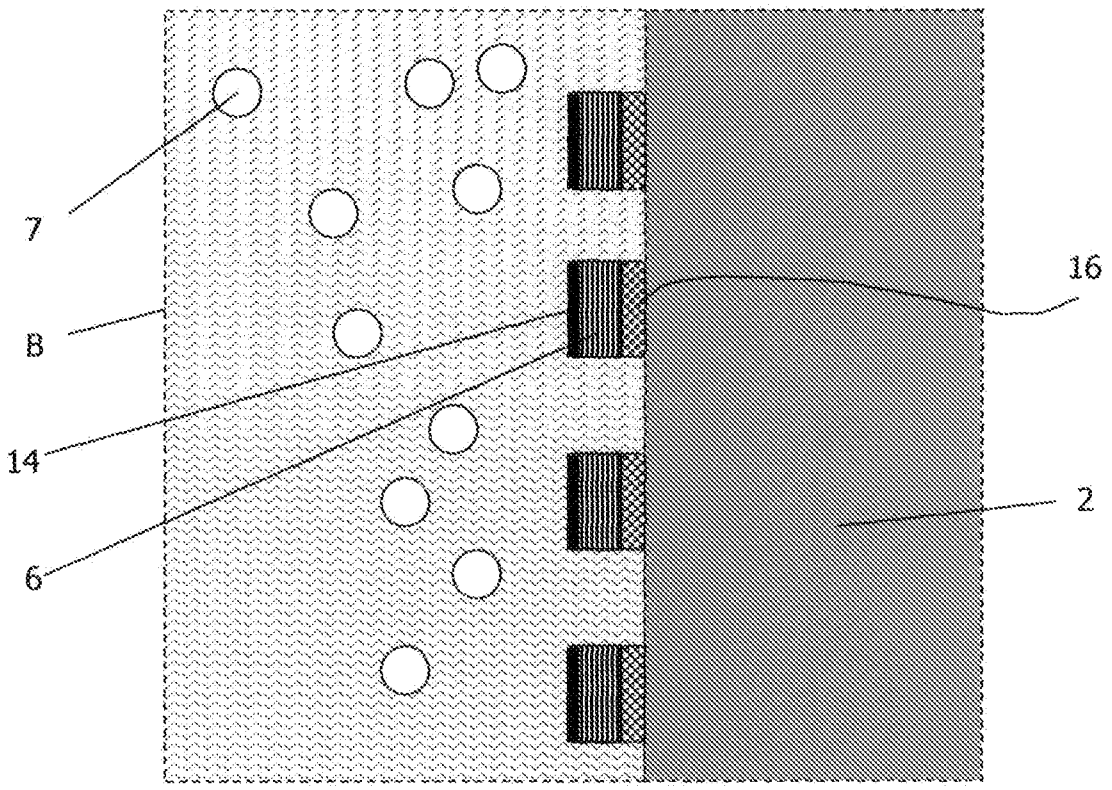


MI 2006 A 0 0 1 3 7 4

Figura 3

UHDENORA S.p.A.

Adrian Schervan, Amministratore Delegato

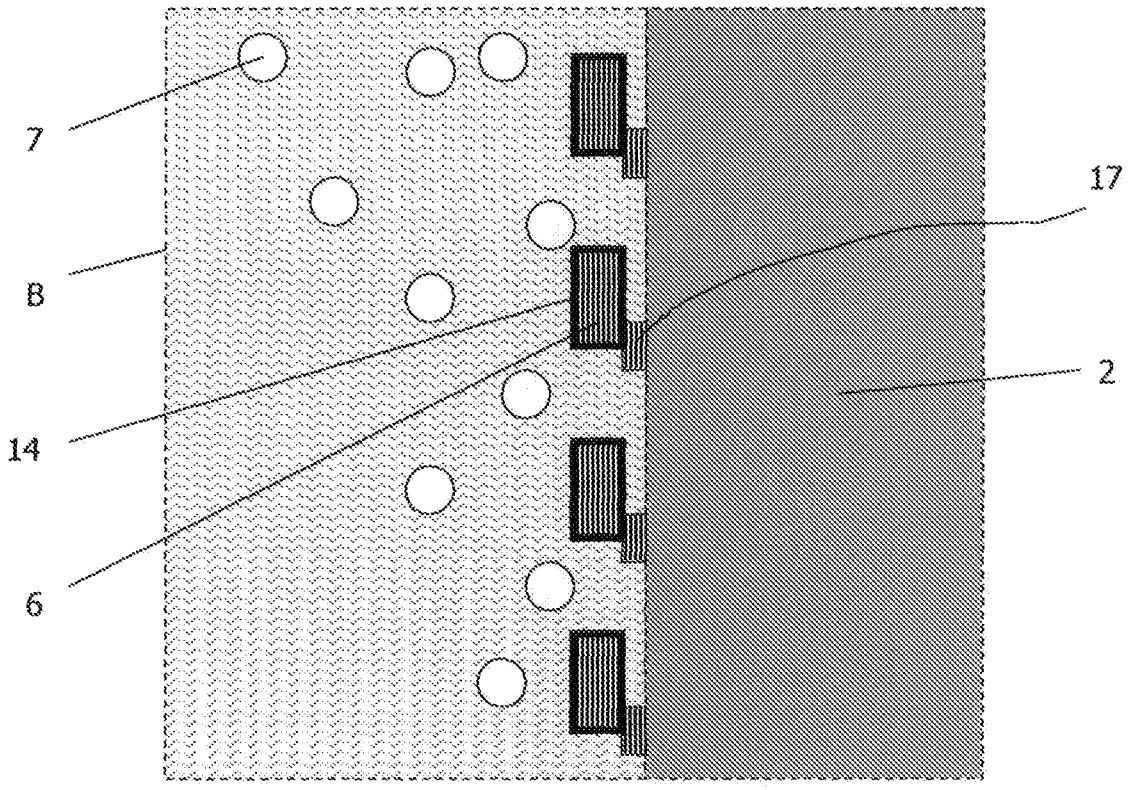


MI 2006A 0 0 1 3 7 4

Figura 4

UHDENORA S.p.A.

Adrian Schervan, Amministratore Delegato

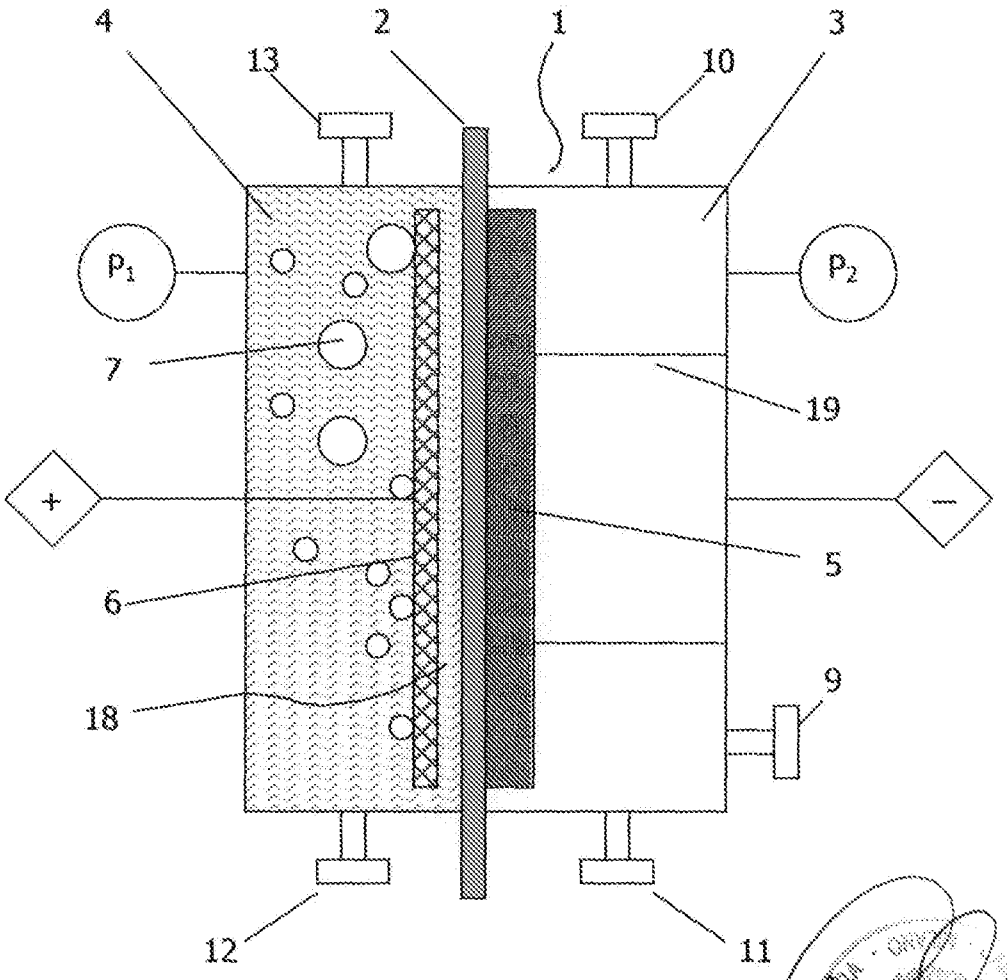


MI 2005 A 0 0 1 3 7 4

Figura 5

UHDENORA S.p.A.

Adrian Schervan, Amministratore Delegato



MI 2006 A 0 0 1 3 Z 4

Figura 6

UHDENORA S.p.A.

Adrian Schervan, Amministratore Delegato

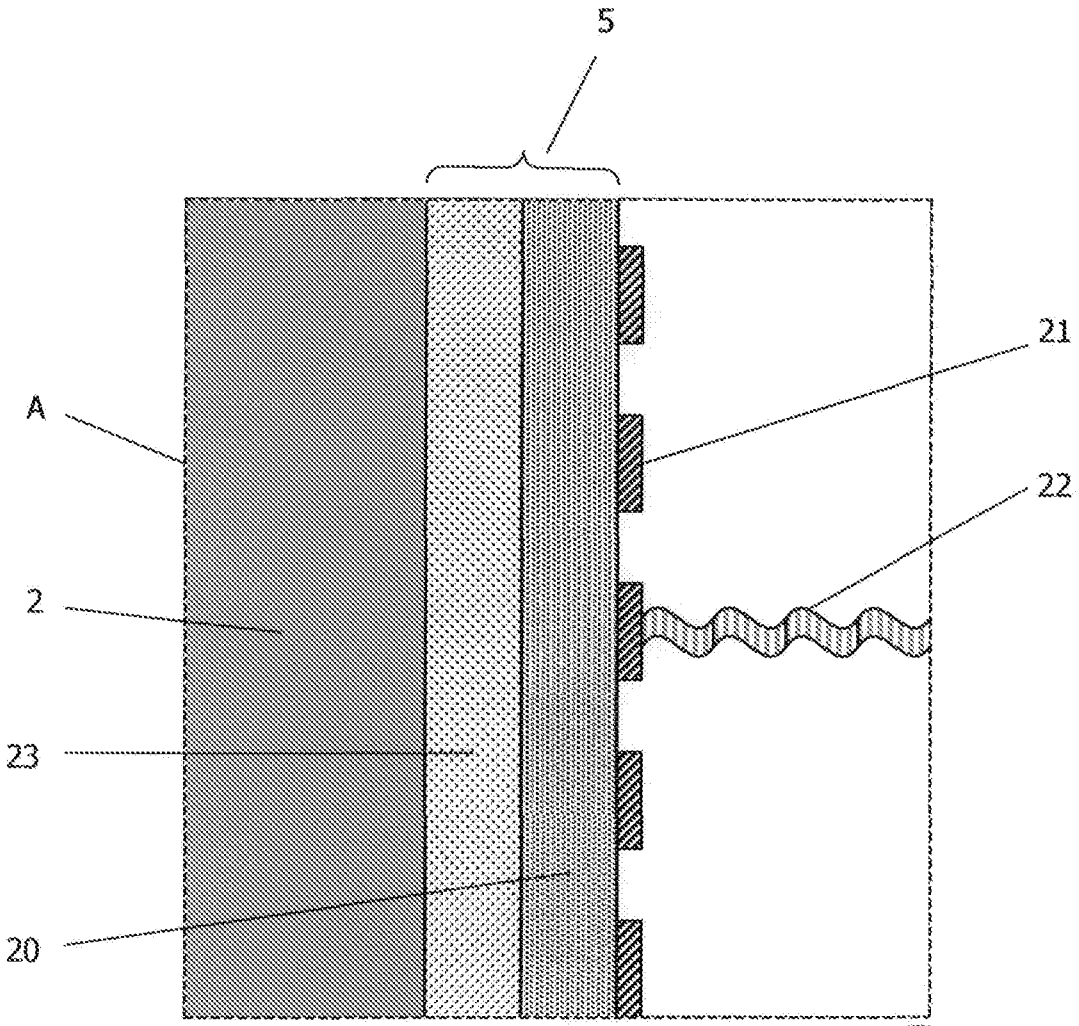


Figura 7

UHDENORA S.p.A.

Adrian Schervan, Amministratore Delegato