



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0921771-1 B1



(22) Data do Depósito: 16/11/2009

(45) Data de Concessão: 21/05/2019

(54) Título: CÉLULA ELEMENTAR E ELETROLISADOR MODULAR RELEVANTE PARA PROCESSOS ELETROLÍTICOS

(51) Int.Cl.: C25B 9/08; C25B 9/04.

(30) Prioridade Unionista: 17/11/2008 IT MI2008 A 002035.

(73) Titular(es): UHDENORA S.P.A..

(72) Inventor(es): ANGELO OTTAVIANI; FULVIO FEDERICO; ANTONIO PASQUINUCCI; DARIO OLDANI; MICHELE PEREGO.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009065214 de 16/11/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/055152 de 20/05/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 17/05/2011

(57) Resumo: CÉLULA ELEMENTAR E ELETROLISADOR MODULAR RELEVANTE PARA PROCESSOS ELETROLÍTICOS A presente invenção refere-se a uma célula de eletrólise dotada de um separador (25), adequada para eletrólises de cloro-5 álcali, tendo um catódio plano flexível (28, 34) mantido em contato com o separador por um elemento condutor elástico (35) comprimido por um distribuidor de corrente e um anódio consistindo em uma folha perfurada ou malha (29) suportando o separador. A célula é adequada para ser pré-montada individualmente e usada como unidade elementar de uma disposição modular para formar um eletrolisador cujas células terminais são conectadas apenas ao suprimento de energia elétrica; a continuidade elétrica entre células adjacentes é assegurada por tiras condutoras de contato (30) presas às paredes anódicas externas dos envoltórios que delimitam cada célula. A rigidez do distribuidor de corrente de catódio e da estrutura anódica e a elasticidade do elemento condutor cooperam na manutenção de um catódio uniforme para contato do separador (25) com uma distribuição de pressão homogênea enquanto assegura uma carga mecânica adequada sobre as tiras de contato.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "CÉLULA ELEMENTAR E ELETROLISADOR MODULAR RELEVANTE PARA PROCESSOS ELETROLÍTICOS".

A presente invenção refere-se a processos de eletrólise industrial, por exemplo, eletrólise de água para produção de hidrogênio e oxigênio e eletrólise de salmoura alcalina, em particular salmoura de cloreto de sódio, dirigida para a produção de cloro, soda cáustica e hidrogênio, comumente são realizadas em eletrolisadores do tipo esboçado na figura 1, em que numerais de referência indicam: 1 o eletrolisador, 2 células elementares cuja disposição modular compõe o eletrolisador, 3 e 4, respectivamente, a conexão com o pólo positivo e o negativo de um retificador externo, 5 os suportes da multiplicidade de células elementares que podem estar localizadas abaixo do eletrolisador ou, alternativamente, podem ser moldadas como cantilêveres posicionados em pares ao longo dos lados do eletrolisador, 6 e 7 a pressão exercida pelos tirantes ou macacos hidráulicos (não mostrados no desenho), assegurando a vedação hermética de fluidos do processo para o ambiente, conjuntamente com gaxetas periféricas (não mostradas no desenho) e em alguns tipos de eletrolisadores também objetivados no aperfeiçoamento da continuidade elétrica entre as várias células. O eletrolisador também é equipado com bocais e conexões hidráulicas adequadas, permitindo o fornecimento das soluções a serem eletrolisadas e a retirada dos produtos e das soluções residuais esgotadas (também omitidas no desenho em prol de uma maior legibilidade).

A figura 2 representa um corte transversal ao longo da direção indicada pela seta 8, da parte terminal do eletrolisador conectado ao pólo negativo, mostrando um elemento terminal e uma multiplicidade de elementos bipolares individuais de acordo com um desenho comum na prática industrial. Numerais de referência indicam:

9 o elemento catódico terminal compreendendo uma parede 10 e um catódio 11, consistindo em uma folha perfurada ou malha suportada por tiras verticais catódicas 12;

13 os elementos bipolares individuais compreendendo a parede

10, o catódio 11 e o anódio 14 consistindo em folhas perfuradas ou malhas e suportados, respectivamente, por tiras verticais catódicas e anódicas 12 e 15;

5 16 e 17 as gaxetas periféricas prendendo o separador 18 (por exemplo, um diafragma poroso ou uma membrana de troca de íons) sob a compressão gerada pelos tensores ou macacos, assegurando a vedação hermética de eletrólitos e produtos de eletrólise contidos nos compartimentos de catódios e anódios para o ambiente.

10 No esboço da figura 2, os vários componentes internos são mostrados como separados para uma melhor compreensão: na prática, separadores 18 estão em contato com anódios 14 suportando os mesmos enquanto catódios 11 são espaçados, por exemplo, por um intervalo de 1 - 2 milímetros. Em vista do tamanho dos elementos bipolares 13, que podem ter uma altura de 1 - 1,5 metro e um comprimento de 2 - 3 metros, é evidente como a
15 obtenção da planaridade requerida e do paralelismo dos catódios e anódios ocasiona uma dificuldade notável de construção. Além disso, o conjunto de eletrolisador 1 requer um cuidado particular pelo pessoal de operação que deve realizar uma sequência de operações compreendendo a repetição periódica do posicionamento vertical nos suportes relevantes de um elemento
20 bipolar dotado nas duas faces de gaxetas periféricas requeridas fixadas com um adesivo, com a superfície anódica voltada para os operadores seguido pela aplicação do separador na superfície de anódio e as gaxetas: entre as dificuldades dessa sequência de conjunto devem ser notadas a tendência do separador para deslizar para baixo, complicando o posicionamento preciso
25 do mesmo e a necessidade de manter o alinhamento mútuo dos elementos bipolares distintos. A multiplicidade de elementos bipolares posicionados nos suportes é finalmente comprimida pelos tensores ou macacos hidráulicos a fim de assegurar a vedação hermética requerida ao ambiente externo: nessa fase, qualquer ligeiro desalinhamento dos vários elementos bipolares ou
30 mesmo um deslizamento mínimo dos separadores pode levar a danos nestes últimos, frustrando seu funcionamento regular. Mesmo quando isso não ocorre, os possíveis desvios de tolerâncias no que diz respeito ao paralelismo

mo do catódio para o anódio e o intervalo relevante dá origem a uma não homogeneidade de distribuição de corrente elétrica, afetando negativamente a qualidade da eletrólise e a duração dos separadores, particularmente se estes últimos consistirem em membranas de troca de íons. Além disso, em caso de mau funcionamento de um elemento bipolar e/ ou de um separador, a intervenção para substituição ocasiona a liberação da compressão aplicada pelos tensores ou macacos hidráulicos com a possibilidade subsequente de um deslizamento recíproco de elementos bipolares com relação aos separadores: essa situação pode levar a danos adicionais no curso do reaperto subsequente dos tirantes ou macacos hidráulicos.

O esboço da figura 3 representa um corte transversal ao longo da direção indicada pela seta 8 da porção terminal negativa de um tipo diferente de eletrolisador: nesse caso, o eletrolisador é formado por uma multiplicidade de células individuais 19 de acordo com um desenho do tipo célula única. Cada célula individual 19 compreende dois envoltórios, um catódico 20 e um anódico 21, apertados mutuamente por meio de uma série de parafusos 22 posicionados ao longo do perímetro externo: sob a compressão gerada pelos parafusos, a gaxeta catódica 23 e a gaxeta anódica 24 prendem o separador 25 entre elas, assegurando a vedação hermética ao ambiente externo. Os dois envoltórios 20 e 21 são dotados de tiras verticais internas catódicas e anódicas, indicadas, respectivamente, como 26 e 27 às quais são fixadas, respectivamente as folhas perfuradas ou malhas catódicas 28 e anódicas 29 e, finalmente, tiras de contato verticais 30 posicionadas na superfície externa de envoltórios de anódio 21 em correspondência com as tiras internas catódicas e anódicas, dirigidas para assegurar a continuidade elétrica entre as várias células individuais do eletrolisador. Como no caso da figura 2, também para a figura 3, catódios, anódios e separadores são representados como elementos separados para uma melhor compreensão da estrutura interna da célula: na prática, os separadores estão em contato com os anódios de suporte, enquanto os catódios estão em um intervalo predefinido finito. Cada célula individual do tipo célula única ainda compreende uma série de espaçadores 31 e 32 alinhada com tiras de contato 30 e

feita de um material elétrico isolante, de preferência, PTFE devido a sua inércia química. A função dos espaçadores 31 e 32 é de maior importância e, especificamente, caracteriza o desenho da célula única: sob o efeito da compressão dos tensores ou dos macacos hidráulicos, os espaçadores, cuja
5 espessura é calibrada cuidadosamente (a espessura sendo estabelecida, por exemplo, em 1 - 2 mm com uma tolerância mecânica abaixo de 0,1 mm) prendem os separadores um no outro sem danificá-los, permitem o ajuste da compressão periférica da gaxeta e causam uma deflexão marginal da estrutura, de modo a assegurar um paralelismo excelente em um intervalo praticamente constante e predefinido também em caso de desvios consistentes
10 das tolerâncias de construção. Além disso, os espaçadores permitem a concentração da carga mecânica dos tensores ou macacos hidráulicos sobre as tiras de contato externas, gerando uma pressão suficiente para garantir uma resistência elétrica minimizada. As porções de superfície anódica sobre as
15 quais a pressão do espaçador é exercida são naturalmente achatadas de modo adequado para evitar danos aos separadores.

A vantagem do desenho ilustrado acima é dada, essencialmente, pela possibilidade de montagem individualmente de cada célula única na posição horizontal, na seção de montagem da fábrica: a posição horizontal
20 facilita grandemente o posicionamento recíproco dos envoltórios, das gaxetas, dos espaçadores e, especialmente, dos separadores. Uma vez que as operações de montagem estejam concluídas com o fechamento do aparafusamento periférico, a célula única é colocada nos suportes e, uma vez posicionada toda a multiplicidade de células individuais, o conjunto é preso sob a
25 ação de tensores ou macacos hidráulicos realizando a continuidade elétrica entre as várias células e o paralelismo em um intervalo predefinido entre cátodos e ânodos. Finalmente, o desenho de célula única permite que se impeça qualquer dano aos separadores e a obtenção, em virtude do paralelismo de intervalos predefinidos de cátodos e ânodos, de uma distribuição
30 homogênea de corrente elétrica, assegurando uma melhor qualidade do processo eletrolítico e uma duração maior do separador. Além disso, em caso de mau funcionamento de uma célula única, o procedimento de manutenção,

também neste caso, requer a liberação da pressão exercida pelos tensores ou macacos hidráulicos, sem requerer, porém, a abertura de células individuais, de modo que o ativo interno dos vários componentes internos permanece intocado, portanto, a possível intervenção para substituição de células individuais com mau funcionamento não implica em qualquer dano no estágio de fixação subsequente de tensores ou macacos hidráulicos.

As tecnologias ilustradas acima, proporcionando intervalos de catódio - anódio em torno de 1 - 2 mm, são caracterizadas na prática industrial por um consumo específico de energia elétrica por produto unitário que tem sido considerado satisfatório: não obstante, o aumento constante no preço da energia elétrica está empurrando para novos desenhos capazes de proporcionar economia de energia sensível.

O novo desenho de célula única ilustrado a seguir alcança esse objetivo através da eliminação do intervalo de catódio para anódio, como esquematizado na figura 4, representando a visão superior de uma célula individual. Os elementos em comum com o desenho da figura 3 (envoltórios, gaxetas periféricas, separadores, tiras verticais anódicas, anódios e tiras de contato) são indicados com os mesmos numerais de referência: os elementos de diferenciação consistem em tiras catódicas reduzidas 33, tendo uma folha perfurada ou malha 34 nelas fixada, um elemento elástico 35, por exemplo, consistindo na justaposição de dois ou mais panos metálicos condutores corrugados ou em uma esteira formada por bobinas interpenetradas obtidas de um ou mais fios metálicos e uma folha fina perfurada ou malha plana flexível 36, atuando como o catódio. A redução das tiras verticais catódicas 33 permite criar o espaço necessário para introduzir o elemento elástico 35. Quando a célula pré-montada é instalada nos suportes e é submetida à pressão exercida pelos tensores ou macacos hidráulicos, a folha ou malha 34 comprime o elemento elástico 35, que, por sua vez, comprime o catódio 36 contra o separador 25 suportado pelo anódio 29. A elasticidade do elemento 35 torna certo que o catódio 36 é mantido em contato contínuo e uniforme com o separador, independentemente do pequeno desvio inevitável da planaridade ideal e do paralelismo do anódio 29 e da folha ou malha

34, que praticamente atua como um elemento de distribuição de corrente para o elemento elástico e através deste último para o catódio flexível. Dessa maneira, é garantido que durante a operação, a corrente elétrica é distribuída de um modo uniforme e, conseqüentemente, que tensões de células individuais, de que o consumo de energia depende, são minimizadas. Como pode ser observado no esboço da figura 4, o uso de elemento elástico 35 ocasiona a eliminação de espaçadores 31 e 32 com o risco de que, em correspondência aos desvios do paralelismo da folha ou malha 34 e do anódio 29, uma compressão excessiva do separador 25 contra o anódio poderia ser produzida, com dano conseqüente da membrana. Esse risco pode ser reduzido se as folhas ou malhas 34 e o anódio 29 forem reforçados, aumentando a rigidez dos mesmos e/ ou a distância entre tiras catódicas 33 e anódicas 27 adjacentes for diminuída: essas duas medidas implicam, porém, em custos adicionais para o uso aumentado de materiais e da conseqüente necessidade de aumentar também o número de tiras de contato 30. Uma modalidade alternativa proporciona aumento da espessura da folha ou malha 34 apenas, assegurando a rigidez de anódio requerida por meio da introdução de elementos verticais em forma de V 37 entre cada par de tiras anódicas 27: elementos verticais 37 podem ser fabricados de material plástico, nesse caso sendo inseridos forçadamente ou fora de metal, nesse caso, sendo opcionalmente fixados por pontos de solda. Ápices 38 de elementos 37 atuam como superfície de apoio linear para a folha ou malha de anódio 29, cuja deflexão é, assim, reduzida grandemente sem ter que aumentar a espessura da mesma ou o número de tiras anódicas e conseqüentemente, de tiras de contato. Os elementos 37, se dimensionados adequadamente, também podem atuar vantajosamente como promotores de recirculação interna. Finalmente, bordas de elementos 37 contribuem para descarregar parcialmente a pressão exercida pelo elemento elástico 35 para a base das tiras anódicas 27 e, assim, das tiras de contato 30, contribuindo efetivamente para manter uma baixa resistividade de contato entre cada par de células adjacentes.

A aplicação desse desenho de intervalo zero de catódio para anódio fazendo uso de um catódio na forma de folha ou malha planar flexível

acoplada a um elemento elástico é particularmente adequada à tecnologia do tipo célula única, em que, conforme discutido, a pré-montagem de célula pode ser realizada antes de prosseguir com o posicionamento nos suportes de eletrolisador. A pré-montagem, em particular, realizada na seção de montagem de instalação relevante, é efetuada com a célula na posição horizontal: o posicionamento do catódio e do elemento de pressão elástico relevante, além do separador, é, portanto, grandemente facilitado. Inversamente, a aplicação ao tipo de eletrolisador da figura 2, consistindo em uma multiplicidade de elementos bipolares, acaba sendo muito problemática porque, além dos riscos já mencionados de deslizamento do separador e do desalinhamento dos elementos bipolares, as inconveniências do deslizamento do catódio e da deflexão para baixo do elemento elástico e deslizamento podem ocorrer: por essa razão, mediante a fixação da multiplicidade de elementos bipolares com as gaxetas relevantes, separadores, catódios e elementos elásticos, anomalias de distribuição de pressão podem ocorrer, com consequências negativas sobre a regularidade do funcionamento subsequente.

A eficácia do desenho de intervalo zero de catódio para anódio, fazendo uso de um catódio acoplado a um elemento de pressão elástico, foi verificada em um eletrolisador-piloto para eletrólise cloro-alcalina de membrana. O eletrolisador foi equipado com oito células únicas pré-montadas na posição horizontal e, subsequentemente, instaladas em seus suportes. As células eram de tamanho industrial padrão (1,2 metro de altura e 2,7 metros de comprimento), cada uma compreendendo um envoltório catódico feito de níquel assim como os componentes internos relevantes (tiras catódicas, malha rígida atuando como distribuidor de corrente, elemento elástico consistindo em duas esteiras de 0,6 metro de altura e 2,7 metros de comprimento formadas por bobinas interpenetradas de arame duplo, tendo um diâmetro de cerca de 0,2 mm, catódio plano flexível dotado de um revestimento catalítico para evolução de hidrogênio), um envoltório de anódio feito de titânio, assim como os componentes internos relevantes (tiras anódicas, elementos de suporte em forma de V, anódio dotado de um revestimento catalítico para evolução de cloro, tiras de contato externas feitas de titânio revestido com

uma película de níquel para minimizar a resistência elétrica de contato), gaxetas de borracha quimicamente resistente e uma membrana de troca de cátions do tipo N2030 fabricada por DuPont/ USA. O eletrolisador foi operado com 32% em peso de soda cáustica, salmoura de cloreto de sódio em uma concentração de saída de 210 g/l, a 90°C e em uma densidade de corrente de 5 kA/m². Após um período de estabilização de cerca de 1 semana, as células foram caracterizadas por uma tensão média de 2,90 V, as quais permaneceram substancialmente inalteradas após 6 meses de operação, quando a eletrólise foi descontinuada e duas células únicas foram deslocadas de seus suportes, abertas e submetidas a uma inspeção visual de seus componentes. A inspeção não evidenciou qualquer alteração notável, em particular, as duas membranas apresentaram uma superfície praticamente livre de vincos ou outros traços gerados por uma compressão anômala do catódio. As duas células foram remontadas e instaladas mais uma vez nos suportes do eletrolisador, que foi, então, iniciado: as tensões das células únicas, incluindo as duas células que foram inspecionadas, estavam de volta ao valor anterior à paralisação.

Como uma comparação, no caso de um eletrolisador equipado com células tendo a mesma estrutura, mas sem uma esteira de pressão e caracterizado por um intervalo de catódio para anódio de 1,5 mm, de acordo com a estrutura da figura 3, a tensão média da célula com a mesma membrana e condições de operação está em torno de 3,15 V, correspondendo a um aumento sensível no consumo de energia de cerca de 170 kWh por tonelada de soda cáustica do produto.

REIVINDICAÇÕES

1. Célula elementar de eletrólise, caracterizada por compreender um envoltório de catodo (20) e um envoltório de anodo presos (21), reciprocamente, por meio de um aparafusamento periférico com interposição
5 de uma gaxeta periférica de catodo (23), uma gaxeta periférica de anodo (24) e um separador (25), o referido envoltório de catodo contendo um distribuidor de corrente elétrica na forma de folha perfurada ou malha fixada em tiras catódicas internas verticais (26, 33), um catodo flexível na forma de folha perfurada ou malha (28, 34) em contato elétrico com o referido distribuidor de
10 corrente e em contato uniforme com o referido separador, um elemento elástico condutor (35) posicionado entre o referido distribuidor de corrente e o referido catodo flexível, o referido envoltório de anodo contendo um anodo na forma de folha perfurada ou malha (29) em contato uniforme com o referido separador fixado em tiras anódicas internas verticais (27) e tiras de contato
15 anódicas condutoras (30) posicionadas externamente em correspondência direta com as tiras anódicas internas, em que o referido anodo é ainda suportado pelos ápices (38) de elementos em forma de "V" (37) introduzidos entre cada par das referidas tiras anódicas internas.

2. Célula, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato
20 de que o referido elemento elástico consiste em pelo menos dois panos justapostos e corrugados.

3. Célula, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido elemento elástico consiste em uma esteira de bobinas interpenetradas.

25 4. Célula, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que as referidas bobinas interpenetradas são formadas por pelo menos dois fios de metal.

5. Célula, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o referido separador é uma membrana de troca
30 de íons, o referido envoltório catódico, o referido distribuidor rígido de corrente elétrica, as referidas tiras catódicas, o referido catodo e o referido elemento elástico são feitos de níquel, o referido envoltório de anodo, as referidas tiras

anódicas internas e o referido anodo são feitos de titânio, as referidas tiras de contato anódicas externas são feitas de titânio revestido com uma camada de níquel.

- 5 6. Eletrolisador, caracterizado pelo fato de consistir em uma disposição modular de uma multiplicidade de células elementares pré-montadas individualmente como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

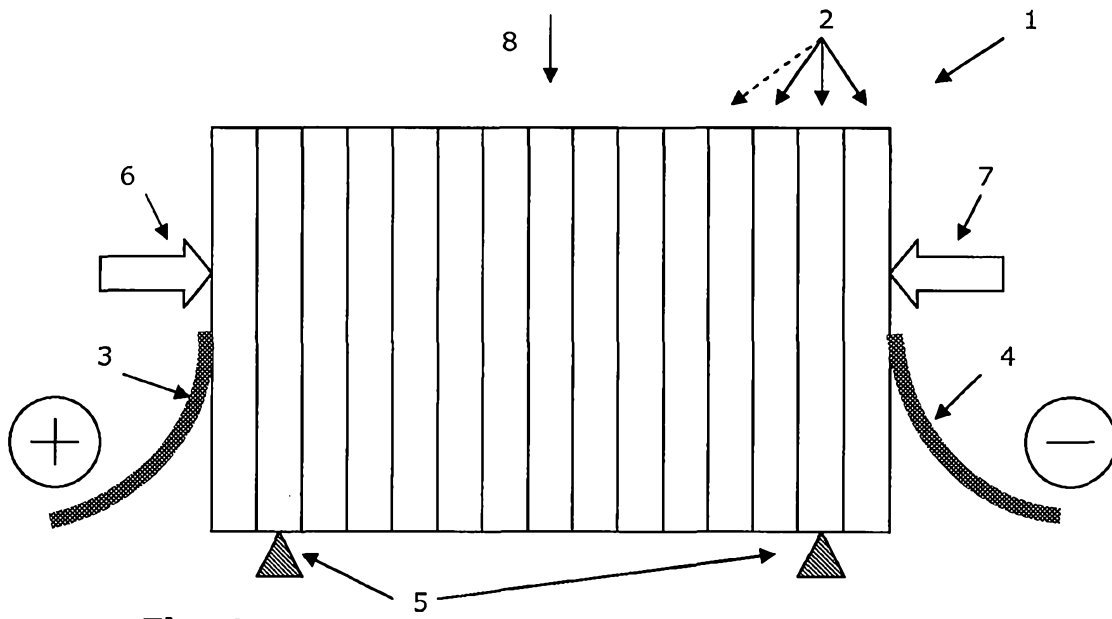


Fig. 1

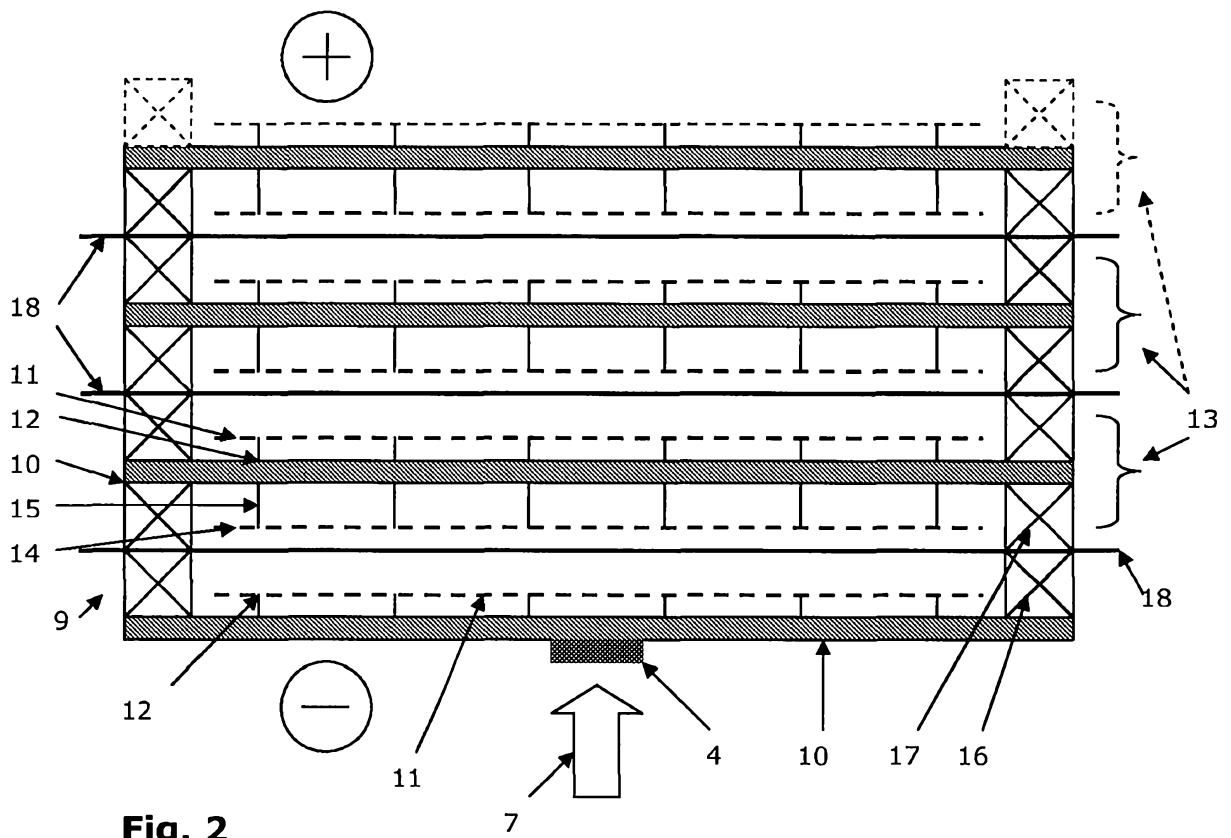
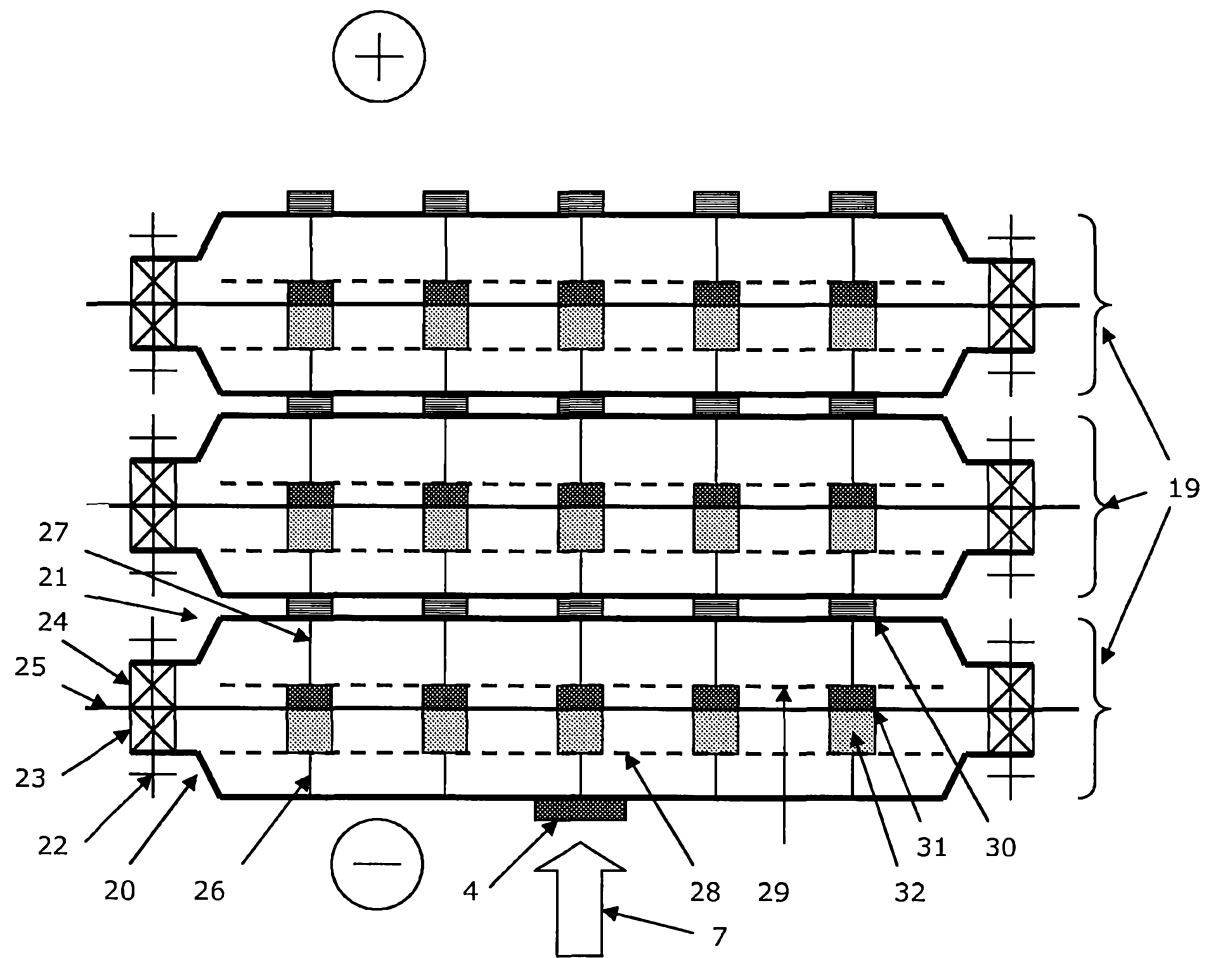
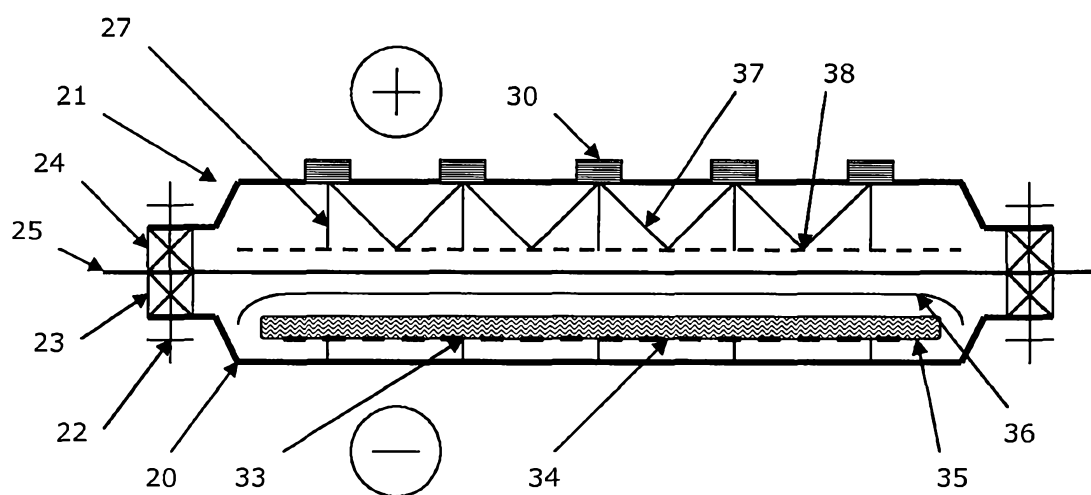


Fig. 2

**Fig. 3**

**Fig. 4**