



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0818104-7

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0818104-7

(22) Data do Depósito: 14/11/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 22/05/2009

(51) Classificação Internacional: C25B 1/26; C25B 11/04; C25C 7/02.

(30) Prioridade Unionista: US 60/988,527 de 16/11/2007; EP 07120923.3 de 16/11/2007.

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL ÁLCALI

(73) Titular: AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V., Sociedade Holandesa. Endereço: STATIONSSTRAAT 77 NL-3811 MH AMERSFOORT - HOLANDA, HOLANDA(NL)

(72) Inventor: ROSVALL, MAGNUS; ROLF EDVINSSON-ALBERS; KRISTOFFER HEDENSTEDT.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 21/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2018

Assinado digitalmente por:

Alexandre Gomes Ciano

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL ÁLCALI

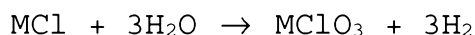
[001] A presente invenção refere-se a um eletrodo, um processo de preparação desse eletrodo e sua utilização. A presente invenção também envolve um processo de produção de clorato de metal álcali e uma célula eletrolítica para essa produção.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] São bem conhecidos eletrodos que compreendem um substrato de eletrodo que contém uma camada de revestimento de um ou mais óxidos metálicos para uso em processos eletrolíticos. Os substratos comuns incluem, entre outros, titânio, tântalo, níquel e aço. Atualmente, titânio é frequentemente utilizado como eletrodo, mas, quando o titânio é polarizado negativamente, forma-se hidreto de titânio, que eventualmente prejudica seriamente a estabilidade do eletrodo. Aço pode causar corrosão durante ou após paradas em uma célula eletrolítica. Cátodos de aço podem também conduzir hidrogênio atômico, por meio do quê a conexão entre cátodos de aço e ânodos com base em titânio em células bipolares pode necessitar de uma placa traseira para evitar a formação de hidreto de titânio. US 7.001.494 descreve um material de eletrodo adicional para uso em uma célula cloroálcali.

[003] A produção eletrolítica de clorato de metal álcali, especialmente clorato de sódio, é bem conhecida. Clorato de metal álcali é uma substância importante, particularmente na indústria de polpa e de papel, como matéria prima para a produção de dióxido de cloro, que é amplamente utilizado para branqueamento. Convencionalmente, ele é produzido por meio de eletrólise de cloretos de metais álcali em células eletrolíticas não divididas. A reação

química geral que tem lugar nessas células é:



[004] em que M é um metal álcali. Exemplos de processos de clorato são descritos, entre outros, em US 5.419.818 e EP 1.242.654.

[005] Um objeto da presente invenção envolve o fornecimento de um eletrodo que possui desempenho aprimorado em uma célula eletrolítica. Um objeto adicional é o fornecimento de um eletrodo que seja resistente às condições de evolução de hidrogênio e condições de redução em um ambiente alcalino e pelo menos exposições mais curtas em ambiente oxidativo. Um objeto adicional da presente invenção é o fornecimento de uma célula eletrolítica e um processo de produção de clorato de metal álcali. É particularmente desejável fornecer uma célula na qual a formação de oxigênio e, portanto, o risco de explosões é reduzido enquanto as condições de operação são facilitadas. Ainda outro objeto da presente invenção é o fornecimento de uma célula na qual são montados um eletrodo bipolar ou híbridos de eletrodos bipolares e mono polares.

[006] Um objeto adicional da presente invenção é o fornecimento de uma célula na qual a polaridade dos eletrodos pode ser revertida, de tal forma que os eletrodos possam trabalhar sucessivamente como ânodo e cátodo em um dado período de tempo.

[007] Um objeto adicional da presente invenção é o fornecimento de um eletrodo que aumenta a eficiência da corrente catódica durante a operação em uma célula eletrolítica, particularmente ao reduzir a voltagem celular. Um objeto adicional da presente invenção é o fornecimento de

um eletrodo com espessura reduzida que resulta em otimização e economia de material, permitindo um maior número de eletrodos dispostos no mesmo espaço celular, por meio do quê a produção pode ser aumentada sem escalonar uma planta existente. Um objeto adicional da presente invenção é o fornecimento de eletrodos que podem reduzir a carga metálica de metais preciosos sobre um substrato de eletrodo, mantendo substancialmente ao mesmo tempo o desempenho de eletrodos comerciais. Um objeto adicional da presente invenção é o fornecimento de um eletrodo que não causa corrosão, razão pela qual não se forma lodo que poderia ser depositado sobre os ânodos.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[008] A presente invenção refere-se a um eletrodo que compreende:

[009] a. um substrato de eletrodo que compreende $M_{(n+1)}AX_n$, em que M é um metal do grupo IIIB, IVB, VB, VIB ou VIII da tabela periódica dos elementos ou uma de suas combinações, A é um elemento do grupo IIIA, IVA, VA ou VIA da tabela periódica dos elementos ou uma de suas combinações, X é carbono, nitrogênio ou uma de suas combinações, em que n é 1, 2 ou 3; e

[010] b. um revestimento eletrocatalítico depositado sobre o mencionado substrato de eletrodo selecionado a partir de pelo menos um dentre:

[011] b.1. um óxido metálico e/ou sulfeto metálico que compreende $B_yC_{(1-y)}O_{z1}S_{z2}$, em que B é pelo menos um dentre rutênio, platina, ródio, paládio, irídio e cobalto, C é pelo menos um metal de válvula; y é 0,4-0,9; $0 \leq z1$, $z2 \leq 2$ e $z1+z2 = 2$.

[012] b.2. um óxido metálico que compreende $B_fC_gD_hE_i$, em que B é pelo menos um dentre rutênio, platina, ródio, paládio e cobalto, C é pelo menos um metal de válvula, D é irídio, E é Mo e/ou W, em que f é 0-0,25 ou 0,35-1, g é 0-1, h é 0-1, i é 0-1, em que $f+g+h+i = 1$.

[013] b.3. pelo menos um metal nobre;

[014] b.4. qualquer liga ou mistura que compreende ferro-molibdênio, ferro-tungstênio, ferro-níquel, rutênio-molibdênio, rutênio-tungstênio ou suas misturas;

[015] b.5. pelo menos um material nanocristalino.

[016] Segundo uma realização, M é escândio, titânio, vanádio, cromo, zircônio, nióbio, molibdênio, háfnio, tântalo ou suas combinações, tais como titânio ou tântalo.

[017] Segundo uma realização, A é alumínio, gálio, índio, tálio, silício, germânio, estanho, chumbo, enxofre ou suas combinações, tais como silício.

[018] Segundo uma realização, o substrato de eletrodo é selecionado a partir de qualquer um dentre Ti_2AlC , Nb_2AlC , Ti_2GeC , Zr_2SnC , Hf_2SnC , Ti_2SnC , Nb_2SnC , Zr_2PbC , Ti_2AlN , $(Nb,Ti)_2AlC$, Cr_2AlC , Ta_2AlC , V_2AlC , V_2PC , Nb_2PC , Nb_2PC , Ti_2PbC , Hf_2PbC , $Ti_2AlN_{0,5}Co_{0,5}$, Zr_2SC , Ti_2SC , Nb_2SC , Hf_2Sc , Ti_2GaC , V_2GaC , Cr_2GaC , Nb_2GaC , Mo_2GaC , Ta_2GaC , Ti_2GaN , Cr_2GaN , V_2GaN , V_2GeC , V_2AsC , Nb_2AsC , Ti_2CdC , Sc_2InC , Ti_2InC , Zr_2InC , Nb_2InC , Hf_2InC , Ti_2InN , Zr_2InN , Hf_2InN , Hf_2SnN , Ti_2TlC , Zr_2TlC , Hf_2TlC , Zr_2TlN , Ti_3AlC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 ou suas combinações. Segundo uma realização, o substrato de eletrodo é qualquer um dentre Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_2AlN , Cr_2AlC , Ti_3AlC_2 ou suas combinações. Métodos de preparação de materiais relacionados e que podem

ser utilizados como substrato de eletrodo na presente invenção é conhecido por meio de *The MaxPhases: Unique New Carbide and Nitride Materials, American Scientist*, Volume 89, pág. 334-343, 2001.

[019] Segundo uma realização, a configuração do substrato de eletrodo pode assumir, por exemplo, a forma de uma placa ou folha plana, uma superfície curva, uma superfície em convolução, uma placa puncionada, uma tela de fios tecidos, uma folha de malha expandida, uma vara ou um tubo. Segundo uma realização, entretanto, o substrato de eletrodo possui um formato plano, tal como folha, tela ou placa.

[020] Segundo uma realização, o metal de válvula de b.1 e b.2 pode ser selecionado a partir de titânio, tântalo, nióbio, zircônio, háfnio, vanádio, molibdênio, tungstênio ou suas combinações, tais como titânio. Podem também ser utilizados, entretanto, outros metais de válvula.

[021] Metais de válvula são conhecidos como metais formadores de filme que possuem a propriedade, quando conectados na forma de um eletrodo no eletrólito em que se espera a operação do eletrodo revestido, de rápida formação de um óxido passivador durante a operação sob condição anódica local que protege o metal subjacente contra a corrosão pelo eletrólito.

[022] A razão molar entre os revestimentos eletrocatalíticos pode variar conforme as faixas definidas no presente. Segundo uma realização, y é 0,5-0,9, tal como 0,6-0,9 ou 0,7-0,9.

[023] Segundo uma realização, f é 0-0,15 ou

0,45-1, tal como 0-0,1 ou 0,55-1. Segundo uma realização, y é 0-0,8, tal como 0-0,5. Segundo uma realização, h é 0,1-1 ou 0-0,65, tal como 0,1-0,65. Segundo uma realização, i é 0-0,5 ou 0-0,3, tal como 0-0,2.

[024] Segundo uma realização, o metal nobre é platina, rutênio, irídio, rênio, paládio, ouro, prata, ródio ou suas combinações. Segundo uma realização, o metal nobre é platina, rutênio, irídio, rênio, paládio ou suas combinações.

[025] Segundo uma realização, o material nanocristalino possui uma extensão específica maior ou igual a 2 m²/g. Segundo uma realização, o material nanocristalino possui um tamanho de grão de menos de 100 nm. Segundo uma realização, o material nanocristalino encontra-se na forma de um composto ou liga feita de K-L-N: em que K é Pt, Ru ou um composto de Pt ou Ru; L é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de Ru, Ge, Si, W, Sn, Ga, As, Sb, Mo, Ti, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh, V, Pd, Ag, In, Os, Ir, Au, Pb, C, Cd, N, P, Bi, Nb e Zr; e N é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de Al, Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr, Mo e U; ou N é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de H, C, N, O, F, Cl, P e S; ou N é uma combinação de uma série de elementos N conforme definido acima.

[026] Segundo uma realização, o material nanocristalino encontra-se na forma de um composto ou liga feita de K'-L'-N', em que: K' é Mg, Be ou um composto de Mg ou Be; L' é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de Li, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, In, Sn, O, Si, B e F; e N' é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de Al,

Mg, Zn, Li, Na, K, Ca, Ti, Zr e Mo; ou N' é pelo menos um elemento selecionado a partir do grupo que consiste de H, C, N, O, F, Cl, P e S; ou N' é um composto organometálico no qual o elemento metálico é um dos metais relacionados na definição de L' ou um metal selecionado a partir do grupo que consiste de Ru, Rh, Pd, Ir e Pt; ou N' é uma combinação de uma série de elementos N' conforme definido acima. O material nanocristalino pode possuir características adicionais conforme definido em US 5.872.074, WO 2006/072169, CA 2492128, US 5.662.834 e WO 97/04146. Métodos de revestimento de material nanocristalino sobre um substrato de eletrodo também são conhecidos por meio dos mencionados documentos.

[027] Segundo uma realização, o material nanocristalino é selecionado a partir de MoS_2 , WS_2 , RhS_2 , PdS_2 , RuS_2 , PtS_2 e suas combinações, tais como MoS_2 , WS_2 e suas combinações. O material nanocristalino pode possuir características adicionais conforme definido em US 4.237.204.

[028] Segundo uma realização, o material nanocristalino é selecionado a partir de $\text{M}_x\text{Ru}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{M}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{M}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{M}_x\text{Pd}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{M}_x\text{Rh}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{M}_x\text{Pt}_{1-x}\text{S}_2$ e suas combinações, em que M é selecionado a partir de Ni, Co, Fe, Al e x é 0-0,7.

[029] Segundo uma realização, o eletrodo é um cátodo. Segundo uma realização, o eletrodo é um eletrodo bipolar.

[030] Segundo uma realização, o eletrodo é conectado a um material isolante ou não isolante que age como suporte.

[031] Segundo uma realização, a densidade do substrato de eletrodo varia de cerca de 3 a cerca de 6, tal como cerca de 4 a cerca de 4,7, ou de cerca de 4,2 a cerca de

4,5 g/cm³.

[032] Segundo uma realização, a aspereza de superfície do substrato de eletrodo medida como (R_a , R_z) conforme SS-EN ISO 4287:1998 varia de (0,05, 1) a (20, 40), tal como (1, 3) a (5, 20) em μm .

[033] Segundo uma realização, a espessura do eletrodo é de cerca de 0,05 a cerca de 5, tal como cerca de 0,5 a cerca de 2,5, ou cerca de 1 a cerca de 2 mm.

[034] Segundo uma realização, pelo menos cerca de 10, tal como pelo menos cerca de 30 ou pelo menos cerca de 50, tal como pelo menos cerca de 70 ou pelo menos cerca de 95% da extensão geométrica do substrato de eletrodo são revestidos com um revestimento eletrocatalítico conforme descrito no presente.

[035] A presente invenção também se refere a um processo de produção de eletrodos, em que um revestimento eletrocatalítico conforme definido em qualquer um dentre b.1 e b.5 é formado sobre o substrato de eletrodo conforme definido no item a acima.

[036] Segundo uma realização, o substrato de eletrodo pode ser enrijecido por meio de trabalho a máquina, jato de areia, jato de cascalho, corrosão química e similares ou combinações tais como jato de partículas que causam corrosão, seguido por corrosão. O uso de corrosivos químicos é bem conhecido e esses corrosivos incluem principalmente ácidos inorgânicos fortes, tais como ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, mas também ácidos orgânicos, tais como ácido oxálico. Segundo uma realização, um substrato de eletrodo enrijecido, jateado e decapado é revestido com um revestimento eletrocatalítico, tal como por

meio de mergulhamento, pintura, rolagem ou pulverização.

[037] Segundo uma realização, para preparar um substrato para corrosão, pode ser mais útil condicionar o metal, tal como por meio de combinação, para difundir impurezas para as fronteiras do grão.

[038] Segundo uma realização, o precursor do revestimento na forma de sal ou ácido dissolvido é dissolvido em uma solução aquosa ácida, orgânica ou sua mistura. Segundo uma realização, uma dispersão orgânica compreende álcoois tais como 1-propanol, 2-propanol, butanol, 1-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-metil-2-butanol ou suas misturas. Segundo uma realização, o precursor compreende pelo menos um sal e/ou ácido orgânico dissolvido em um solvente orgânico, tal como alcóxido de titânio, titanato de tetrabutila e/ou titanato de tetrapentila. Segundo uma realização, o precursor compreende pelo menos um ácido ou sal inorgânico dissolvido em uma dispersão substancialmente aquosa. Segundo uma realização, os precursores de B e C, tais como TiCl_4 e RuCl_3 , são dissolvidos em um solvente orgânico, tal como um álcool.

[039] Segundo uma realização, as soluções precursoras orgânicas e/ou aquosas possuem um pH aparente na faixa de cerca de 0 a cerca de 5, tal como de cerca de 1 a cerca de 4.

[040] Segundo uma realização, precursores, tais como sais ou ácidos dos metais de válvula dissolvidos, incluem cloretos, nitratos, iodetos, brometos, sulfatos, boratos, carbonatos, acetatos e citratos, tais como TiCl_3 ou TiCl_4 em soluções ácidas.

[041] Segundo uma realização, a solução precursora é depositada sobre o substrato por meio de

aplicação da solução sobre o substrato de eletrodo, tal como até que a carga total varie de cerca de 0,1 a cerca de 10, tal como cerca de 1 a cerca de 6 ou cerca de 1,5 a cerca de 3 g de metal/m², tal como de um metal nobre.

[042] Segundo uma realização, a fim de obter um revestimento de óxido mais espesso, o procedimento de deposição pode se repetido, tal como pelo menos duas, pelo menos quatro ou pelo menos oito vezes. Segundo uma realização, a espessura do revestimento eletrocatalítico depositado sobre o substrato de eletrodo, tal como um revestimento de óxido metálico, encontra-se na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 20, tal como cerca de 0,1 a cerca de 4 µm.

[043] Segundo uma realização, a solução precursora é embebida nos poros do substrato de eletrodo para revestir a superfície exposta. A profundidade de penetração da solução de revestimento pode ser, por exemplo, de 0,1 a cerca de 500 µm.

[044] Segundo uma realização, uma primeira camada de revestimento contém alto teor de metal de válvula, tal como teor de titânio, por exemplo de 80% em peso ou mais, com base na quantidade total de metal da mencionada camada, que se adere bem ao substrato de eletrodo. Segundo uma realização, a segunda camada ou camadas subseqüentes possuem um teor mais alto de componente B que a primeira camada de revestimento, tal como de cerca de 30 a cerca de 50% em peso com base no teor total de metal depositado sobre o substrato de eletrodo. Um grau de teor crescente/decrecente de óxidos metálicos de componentes B e C, respectivamente, pode ser formado, portanto, no revestimento eletrocatalítico. Pode-se fornecer boa adesão do revestimento utilizando uma quantidade

menor de componente ativo B nas camadas internas mais próximas do substrato de eletrodo e maiores quantidades na(s) camada(s) superior(es). Da mesma forma, uma quantidade mais alta de componente C pode ser utilizada na(s) camada(s) frontal(is) para o substrato de eletrodo, enquanto camadas externas ou camada(s) superior(es) podem conter uma quantidade menor de componente C.

[045] Segundo uma realização, uma solução aquosa ou orgânica que compreende um precursor de um óxido metálico é colocada em contato com o substrato de eletrodo e adere-se em seguida por meio de decomposição térmica do precursor.

[046] Segundo uma realização, o precursor sofre decomposição térmica, por exemplo, sob uma temperatura de cerca de 200 a cerca de 700 °C, tal como de cerca de 350 a cerca de 550 °C, por meio do quê o óxido metálico em formação adere-se ao substrato.

[047] Segundo uma realização, uma solução de eletrodeposição compreende um componente de molibdênio (molibdênio em uma forma capaz de sofrer eletroporação sobre um cátodo, tal como Na_2MoO_4) e/ou um componente de ferro (ferro em uma forma capaz de sofrer eletrodeposição sobre um cátodo, tal como FeCl_3 ou FeSO_4), que pode ser depositado *in situ*. A solução de eletrodeposição pode compreender adicionalmente um agente quelante de ferro, tal como $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. A solução de eletrodeposição pode compreender adicionalmente um agente tamponador, tal como bicarbonato, por exemplo NaHCO_3 . Segundo uma realização, os revestimentos de ferro e molibdênio incluem os que contêm 5 a 95% em peso de molibdênio. Em algumas realizações, o revestimento de ferro e

molibdênio contém de 5 a 50% em peso de molibdênio. Em outras realizações, o revestimento de ferro e molibdênio contém de 10 a 50% em peso de molibdênio. Em uma outra realização, o revestimento de ferro e molibdênio contém de 10 a 40% em peso de molibdênio. Em uma outra realização, o revestimento de ferro e molibdênio contém de 25 a 35% em peso de molibdênio. Em algumas realizações, o revestimento de ferro e molibdênio contém de 10 a 20% em peso de molibdênio. As concentrações das soluções de eletrodeposição podem também ser conforme definido em WO 2006/039804 A1.

[048] Segundo uma realização, um revestimento eletrocatalítico, tal como um revestimento óxido eletrocatalítico, que compreende, por exemplo, um componente de molibdênio, é formado sobre o substrato de eletrodo por meio de eletrodeposição *in situ*, ou seja, no interior da célula.

[049] A presente invenção também se refere a um eletrodo que pode ser obtido por meio do processo conforme definido no presente. A presente invenção também se refere ao uso de um eletrodo conforme definido no presente em uma célula eletrolítica, tal como para a produção eletrolítica de ácido monocloroacético, por meio, por exemplo, de redução de ácido dicloroacético ou cloração de ácido acético. O eletrodo pode também ser utilizado, entretanto, para qualquer alfa cloração de ácidos carboxílicos. A presente invenção também se refere a um eletrodo conforme definido no presente para uso em um processo de eletroflotação. O eletrodo pode também ser utilizado em diversas outras aplicações, incluindo a produção de clorato de metal alcali, aplicações de HVDC (corrente direta em alta voltagem), particularmente

aplicações nas quais a polaridade é revertida após pelo menos uma hora ou pelo menos um dia, tal como pelo menos uma semana ou pelo menos um mês. Segundo uma realização, a polaridade é revertida após seis meses ou após doze meses. O eletrodo pode também ser utilizado em aplicações de desinfecção, tais como pequenas piscinas, em que pode ser utilizada a reversão da polaridade a fim de evitar o acúmulo de impurezas sobre os eletrodos. Uma outra aplicação do eletrodo inclui o uso em células de eletrodiálise (ED), em que o eletrodo do presente pode agir tanto como cátodo quanto como ânodo.

[050] Segundo uma realização, o eletrodo é empregado para difundir água eletrodialítica, tal como para a recuperação eficiente de sulfatos. Neste processo, uma solução aquosa que contém sulfato de diversas origens é trazida para uma célula de eletrodiálise equipada com pelo menos um separador. Aplicando-se uma corrente elétrica direta, o sulfato e a água são divididos em íons, que reagem em ácido sulfúrico no anólito e em um hidróxido no católito. De forma similar, o eletrodo pode também ser utilizado na eletrodiálise de células para divisão de clorato de sódio, bem como para a divisão de sal em ácido e cáustico. Esses processos são descritos adicionalmente, por exemplo, em US 5.423.959 e US 5.407.547.

[051] A presente invenção refere-se ainda a uma célula eletrolítica para a produção de cloratos de metais alcali que compreende pelo menos um ânodo e pelo menos um cátodo, em que pelo menos um dentre os mencionados ânodo e cátodo compreende um substrato de eletrodo que compreende $M_{(n+1)}AX_n$, em que M é um metal do grupo IIIB, IVB, VB, VIB ou VIII da tabela periódica dos elementos ou sua combinação, X é

carbono, nitrogênio ou sua combinação, em que n é 1, 2 ou 3.

[052] Segundo uma realização, a célula possui uma construção robusta que sustenta fluxos de eletrólitos que possuem uma velocidade linear no espaço celular que varia de cerca de 0,1 a cerca de 4, tal como cerca de 0,2 a cerca de 1,3 m/s.

[053] Segundo uma realização, entradas e saídas da célula também são projetadas de forma a atender a robustas condições de processo como em uma célula de clorato comercial.

[054] Segundo uma realização, a célula é uma célula não dividida, tal como monopolar. Isso permite uma série de configurações celulares. Pelo menos um par de eletrodos composto por um ânodo e um cátodo pode formar uma unidade que contém um eletrólito entre o ânodo e o cátodo, que pode possuir a forma de placas ou tubos. Diversos pares de eletrodos podem também ser imersos em uma caixa de células. Segundo uma realização, a célula é uma célula bipolar. Segundo uma realização, pelo menos um cátodo e um ânodo compreendem um substrato de eletrodo conforme descrito no presente. Os mencionados cátodo e ânodo podem compreender adicionalmente um revestimento eletrocatalítico conforme definido em b.1 a b.5 acima.

[055] Segundo uma realização, a célula é uma célula híbrida, ou seja, uma célula monopolar e bipolar combinada. Este tipo de célula permite a atualização de tecnologia monopolar por meio da combinação de seções monopolares e bipolares em uma caixa de células. Esta combinação pode ser estabelecida por meio da disposição, por exemplo, de dois ou três eletrodos conforme descrito no

presente na forma de uma seção bipolar dentre uma série de eletrodos monopolares. Os eletrodos monopolares da célula híbrida podem ser de qualquer tipo, incluindo, por exemplo, os eletrodos convencionais intrinsecamente conhecidos.

[056] Segundo uma realização, ânodos e cátodos monopolares separados são montados em uma célula eletrolítica nas extremidades, enquanto os eletrodos bipolares são montados entre eles, de maneira a formar uma célula eletrolítica híbrida.

[057] Segundo uma realização, pelo menos um eletrodo conforme descrito no presente é disposto na célula. Segundo uma realização, a polaridade de pelo menos um par de eletrodos é sucessivamente revertida na célula.

[058] A presente invenção refere-se ainda a um processo de produção de clorato de metal álcali que compreende a introdução de uma solução de eletrólito que contém haleto de metal álcali e clorato de metal álcali a uma célula eletrolítica conforme definido no presente, eletrólise da solução de eletrólito para produzir uma solução de clorato eletrolisado e transferência da solução de clorato eletrolisado para um reator de clorato para reagir ainda mais a solução de clorato eletrolisado para produzir um eletrólito de clorato de metal álcali mais concentrado. À medida que ocorre a eletrólise, forma-se cloro no ânodo que imediatamente forma hipoclorito enquanto o gás hidrogênio é formado no cátodo.

[059] Segundo uma realização, a densidade atual do processo varia de cerca de 0,6 a cerca de 4,5, tal como cerca de 1 a cerca de 3,5, ou de cerca de 1,3 a cerca de 2,9 kA/m².

[060] Segundo uma realização, o clorato formado é separado por meio de cristalização, enquanto o líquido original é reciclado para preparação de eletrólito de cloreto para eletrólise adicional para formar hipoclorito.

[061] Segundo uma realização, o pH é ajustado em diversas posições na faixa de 5,5 a 12 para otimizar as condições de processo para a operação unitária correspondente. Desta forma, um pH neutro ou ácido fraco é utilizado no eletrolisador e nos recipientes de reação para promover a reação de hipoclorito para clorato, enquanto o pH no cristalizador é alcalino para evitar a formação e liberação de cloro e hipoclorito gasoso e reduzir o risco de corrosão. Segundo uma realização, o pH da solução alimentada para a célula varia de cerca de 5 a cerca de 7, tal como cerca de 5,5 a cerca de 6,5, ou de cerca de 5,8 a cerca de 6,5.

[062] Segundo uma realização, a solução de eletrólito contém haleto de metal álcali, tal como cloreto de sódio, em uma concentração de cerca de 80 a cerca de 180, tal como cerca de 100 a cerca de 140 ou cerca de 106 a cerca de 125 g/l. Segundo uma realização, a solução de eletrólito contém clorato de metal álcali em uma concentração de cerca de 0 a cerca de 700, tal como cerca de 450 a cerca de 700, por exemplo cerca de 500 a cerca de 650 ou cerca de 550 a cerca de 610 g de clorato de sódio por litro. Segundo uma realização, a solução de haleto de metal álcali introduzida contém cromato calculado como $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em uma concentração de cerca de 0 a cerca de 10, tal como cerca de 1 a cerca de 7 ou cerca de 2 a cerca de 6 g/l.

[063] Segundo uma realização, o processo é

utilizado para a produção de clorato de sódio ou clorato de potássio, mas cloratos de outros metais alcali também podem ser produzidos. A produção de cloreto de potássio pode ser efetuada por meio da adição de uma solução de cloreto de potássio purificada a um fluxo parcial alcalisado de clorato de sódio produzido eletroliticamente, sucedido pela precipitação de cristais por meio de resfriamento e/ou evaporação. O clorato é produzido adequadamente por meio de um processo contínuo, mas pode também ser utilizado um processo em bateladas.

[064] Segundo uma realização, cloreto de metal alcali na forma de sal em grau técnico e água bruta são fornecidos para preparar a calda de sal. Essa preparação é descrita, por exemplo, em EP-A-0.498.484. Segundo uma realização, o fluxo das células de clorato normalmente é de 75 a 200 m³ de eletrólito por tonelada métrica de clorato de metal alcali produzido. Segundo uma realização, cada célula de clorato opera em uma temperatura que varia de cerca de 50 a cerca de 100, tal como cerca de 60 a cerca de 80 °C. Segundo uma realização, uma parte do eletrólito de clorato é reciclada dos recipientes de reação para a calda de sal e parte para alcalisação, filtragem do eletrólito e ajuste final do pH antes do cristalizador de clorato. O eletrólito alcalisado desta forma é evaporado no cristalizador, clorato de sódio é cristalizado e retirado por meio de um filtro ou de uma centrífuga enquanto a água retirada é condensada. Segundo uma realização, o líquido original, que é saturado com relação a clorato e contém alto conteúdo de clorato de sódio, é reciclado diretamente para a calda de preparação e por meio de extratores de gás da célula e extratores de gás

do reator. Segundo uma realização, a pressão na célula é cerca de 20 a 30 mbar acima da pressão atmosférica.

[065] Segundo uma realização, a condutividade (elétrica) no eletrólito celular varia de cerca de 200 a cerca de 700, tal como cerca de 300 a cerca de 600 mS/cm.

[066] Segundo uma realização, a temperatura da célula varia de cerca de 50 a cerca de 110, tal como cerca de 70 a cerca de 100, ou de cerca de 75 a cerca de 95 °C.

[067] Segundo uma realização, o ânodo e/ou cátodo é um eletrodo conforme definido acima, que pode compreender adicionalmente um revestimento eletrocatalítico b.1 a b.5.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[068] A Figura 1 exhibe os resultados da presente invenção. Pode-se observar claramente que, em potenciais positivos nos quais são produzidos oxigênio e cloro, a atividade de Maxthal® 312 (2) é baixa. Uma camada fina de RuO₂/TiO₂ revestida sobre Maxthal® 312 (3) resultou, entretanto, em uma atividade quase tão alta quanto PSC120 (1). A Fig. 1 também demonstra que é possível reverter o potencial do eletrodo Maxthal® 312 ativado e obter bom desempenho catódico para evolução de hidrogênio.

[069] A Figura 2 exhibe ilustrações esquemáticas de projetos celulares a) monopolar, b) bipolar e c) híbridos de monopolar e bipolar.

[070] A Figura 3 exhibe o potencial de espaço celular (potencial entre ânodo e cátodo) em função da quantidade de Ru presente na razão molar entre óxido de Ti e Ru utilizado como catalisador sobre o cátodo.

[071] Após a descrição da presente invenção,

será óbvio que ela pode variar de diversas formas. Essas variações não devem ser consideradas como abandono da essência e do escopo da presente invenção e todas essas modificações que seriam óbvias para os técnicos no assunto destinam-se a ser incluídas dentro do escopo das reivindicações. Os exemplos a seguir ilustrarão adicionalmente como a presente invenção pode ser realizada sem limitar o seu escopo.

[072] Todas as partes e percentuais designam partes e percentuais em peso, caso não seja indicado em contrário.

EXEMPLO 1

[073] Foi utilizado um pequeno piloto produtor de clorato que compreende uma célula de eletrólise e um recipiente de reação (que também age como separador de gases). O eletrólito circulou por meio de uma bomba. Sobre o recipiente do reator, foi retirado gás em que uma pequena quantidade de substâncias de cloro foi absorvida em 5 M hidróxido de sódio e a água foi completamente eliminada por meio de adsorção em dissecante. O teor de oxigênio no gás restante foi medido continuamente em seguida em percentual em volume. O fluxo (litros por segundo) do mesmo gás também foi medido, a fim de calcular a eficiência de corrente catódica (CCE) sobre o cátodo. A velocidade de fluxo de hidrogênio foi determinada subtraindo-se a parte de oxigênio da velocidade total de fluxo de gás. O CCE foi calculado em seguida a partir da velocidade de fluxo de hidrogênio utilizando a expressão a seguir: $CCE = (\text{litro normal de } H_2 \text{ por segundo} / 22,4) \cdot (2F/I)$, em que F é a constante de Faraday e I é a corrente através da célula em amperes.

[074] O eletrólito inicial utilizado foi uma solução de água que contém 120 g/l de NaCl e 580 g/l de NaClO₃. O ânodo na célula em eletrólise foi PSC120 (DSA®, TiO₂/RuO₂) disponível por meio da Permascand. Foram utilizados três tipos diferentes de cátodos: uma placa de aço, uma placa de titânio (Grau 1) e MAXTHAL® 312 (Ti₃SiC₂) (4,1 g/cm³) disponível por meio da Kanthal com uma superfície elaborada a máquina. A distância entre o ânodo e o cátodo foi de cerca de 4 mm. A extensão geométrica exposta para eletrólise, para o ânodo e para o cátodo, respectivamente, foi de 30 cm². Foi utilizada uma densidade de corrente de 3 kA/m² em cada experimento. Os resultados são apresentados na Tabela 1 abaixo.

TABELA 1

Oxigênio (%)	CCE (%)	Voltagem da célula (V)	Comentários
3,7	92	3,30	Titânio (grau 1)
3,7	96	3,30	Titânio após a parada
4,2	86	3,01	Aço suave (após lavagem com ácido)
N/A*	0	2,61	Aço suave após a parada
3,9	100	3,24	MAXTHAL®312 (4,1 g/cm ³)

[075] O recipiente de reação recebeu fluxo de nitrogênio por motivos de segurança.

[076] Cada experimento (cátodo) foi conduzido por um período de cerca de quatro horas. Nenhuma corrosão pôde ser observada sobre as placas de titânio por este curto espaço de tempo. O cátodo de aço claramente sofreu corrosão e a cor do eletrólito claramente sofreu alteração durante uma parada quando a bomba de circulação estava ligada. Não houve formação de gás hidrogênio sobre o cátodo diretamente após uma parada. Não pôde ser observado efeito de corrosão sobre o

material MAXTHAL® 312 e nenhuma alteração de peso mensurável foi encontrada.

EXEMPLO 2

[077] Foi utilizada a mesma configuração piloto do Exemplo 1. O eletrólito inicial utilizado foi uma solução de água que contém 120 g/l de NaCl, 580 g/l de NaClO₃ e 4,4 g/l de Na₂Cr₂O₇.

[078] O ânodo na célula em eletrólise foi PSC120 (DAS®, TiO₂/RuO₂) disponível por meio da Permascand. O material de cátodo foi MAXTHAL® 312 (4,1 g/cm³) com uma superfície elaborada a máquina. A distância entre o ânodo e o cátodo foi de cerca de 4 mm. A extensão exposta foi de 30 cm². Foi utilizada uma densidade de corrente de 3 kA/m² ao longo de todos os experimentos. Os resultados são apresentados na Tabela 2 abaixo.

TABELA 2

Oxigênio (%)	CCE (%)	Voltagem da célula (V)	Comentários
2,3	99	3,37	Titânio (grau 1)
-	-	-	Titânio após a parada
2,2	97	3,00	Aço suave
2,4	90	3,01	Aço suave após a parada
2,3	100	3,28	Maxthal® 312 (4,1 g/cm ³)
2,3	100	3,23	Maxthal® 312 após a parada

EXEMPLO 3

[079] Foram utilizados a mesma configuração piloto e parâmetros iniciais experimentais do Exemplo 2. Os resultados são apresentados na Tabela 3 abaixo.

TABELA 3

Oxigênio (%)	CCE (%)	Voltagem da célula (V)	(Ra, Rz) / μm	Comentários
1,8	100	3,35	(3,82, 18,06)	Maxthal® 312 elaborado a máquina

1,8	100	3,33	-	Após a parada
2,1	100	3,29	(1,79, 11,49)	Maxthal® 132 que recebeu jato de areia
2,1	100	3,28	-	Após a parada
1,7	100	3,36	(0,39, 3,05)	Maxthal® 312 polido
1,7	100	3,34	-	Após a parada

[080] A densidade do Maxthal® 312 foi de 4,1 g/cm³.

[081] Estes experimentos fornecem claramente uma indicação de como a aspereza da superfície afeta a voltagem da célula e a formação de oxigênio. Os valores de aspereza da superfície R_a e R_z de 1 a 3 μm e de 5 a 15 μm resultaram, respectivamente, na voltagem celular mais baixa conforme estes experimentos.

EXEMPLO 4

[082] A fim de verificar que óxido de molibdênio e óxido de tungstênio podem ser utilizados em combinação com óxido de rutênio em um revestimento catódico em comparação com um revestimento de $\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ padrão, foram realizadas as etapas de experimento a seguir:

[083] 1. Foi utilizada uma solução de água e ácido cítrico (pH 2) como solvente.

[084] 2. Foram dissolvidos 0,5% em peso de sal de cloreto de rutênio no solvente.

[085] 3. Foi dissolvida uma quantidade molar equivalente (com base na quantidade de cloreto de rutênio dissolvido) de cloreto de molibdênio ou cloreto de tungstênio em uma solução.

[086] 4. As duas soluções foram espalhadas sobre duas placas de titânio utilizando um pincel pequeno.

[087] 5. As placas foram colocadas em ar a

70 °C por dez minutos.

[088] 6. As placas foram colocadas em ar a 470 °C por dez minutos.

[089] 7. Uma outra camada de solução de cloreto de molibdênio ou cloreto de tungstênio foi espalhada sobre cada eletrodo.

[090] 8. As placas foram colocadas em ar a 70 °C por dez minutos.

[091] 9. As placas foram colocadas em ar a 470 °C por sessenta minutos.

[092] As placas foram utilizadas em seguida como cátodos em dois experimentos e comparadas com os resultados nos quais foi utilizado PSC120 como um cátodo. Foram utilizados a mesma configuração piloto e parâmetros experimentais do Exemplo 2.

TABELA 4

Oxigênio (%)	CCE (%)	Voltagem da célula (V)	Comentários
2,3	95	2,87	PSC120
2,3	96	2,85	Após a parada
2,0	100	3,14	Óxido de Mo/Ru sobre Ti (grau 1)
2,1	99	3,18	Após a parada
2,2	99	3,22	Óxido de W/Ru sobre Ti (grau 1)
2,2	99	3,27	Após a parada

[093] Neste experimento, a eficiência de corrente dos cátodos de titânio revestidos com óxido de molibdênio e óxido de tungstênio (perto de 100%) foi superior à eficiência de corrente do PSC 120. Para o cátodo revestido com óxido de molibdênio, também foi observada uma redução da formação de oxigênio.

EXEMPLO 5

[094] Foi utilizada uma configuração de disco giratório para realizar testes de eletrodos pequenos. Foi utilizado um disco giratório como eletrodo de trabalho (cátodo) e uma tela grande de platina como contra eletrodo (ânodo). O eletrodo de trabalho girou em uma velocidade de 1000 rpm.

[095] O eletrólito inicial utilizado foi uma solução de água que contém 110 g/l de NaCl, 550 g/l de NaClO₃ e 5 g/l de Na₂Cr₂O₇. A densidade de corrente no eletrodo de trabalho foi de 1 kA/m². Para demonstrar que o material Maxthal® pode ser revestido com um óxido condutor tal como Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, foram realizadas as etapas de experimento a seguir:

[096] Um pequeno disco de Maxthal® 312 (4,41 g/cm³) com uma superfície inalterada ($R_a = 1,7$ e $R_z = 10$) foi utilizado como substrato para o revestimento.

[097] 1. A solução utilizada no procedimento de revestimento foi TiCl₄ e RuCl₃•3H₂O (razão molar Ru:Ti = 3:7) dissolvidos em n-butanol.

[098] 2. O disco pequeno teve a graxa retirada e foi lavado com acetona.

[099] 3. O pincel foi mergulhado na solução descrita em (1) e um lado do disco pequeno foi pincelado para cobri-lo com a solução.

[0100] 4. O disco foi colocado em ar a 70 °C por dez minutos.

[0101] 5. O disco foi colocado em ar a 470 °C por sessenta minutos.

[0102] 6. O disco foi colocado em um suporte e utilizado como um cátodo (com polarização

negativa).

TABELA 5

Voltagem da célula (V)	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Comentários
3,64	69,5	6	Ti (grau 1)
3,54	69,6	6	Maxthal®
3,38	69,2	5	Maxthal® + Ti _{0,7} Ru _{0,3} O ₂

[0103] Pôde ser observada uma ativação de cerca de 160 mV durante a aplicação de Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ sobre o substrato Maxthal® 312 em comparação com Maxthal® 312 sem revestimento.

[0104] Quando o eletrodo foi inspecionado visualmente após a polarização, o revestimento pareceu intacto sobre o Maxthal® 312 e nenhum traço de material de revestimento foi observado no eletrólito.

EXEMPLO 6

[0105] A fim de verificar Maxthal® 312 ativado (revestido), conforme produzido no Exemplo 5, poderia também ser utilizado como um ânodo e se a polaridade poderia ser facilmente revertida, foi realizado um experimento voltamétrico cíclico, com velocidade de varrimento de 100 mV/s. Foi utilizada a mesma configuração do Exemplo 5, mas, neste exemplo, foi utilizado um eletrodo de referência que possui uma velocidade de rotação de 2000 rpm.

TRÊS ELETRODOS FORAM COMPARADOS NO EXPERIMENTO

[0106] 1. PSC120

[0107] 2. Maxthal® 312

[0108] 3. Maxthal® 312 ativado por Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂

[0109] O eletrodo número 3 foi limpo com um pano branco após o experimento. Nenhum traço de revestimento pôde ser observado sobre o pano. Isso indica alta estabilidade do revestimento, independentemente da sua polarização positiva

ou negativa.

EXEMPLO 7

[0110] Foi utilizado um pequeno piloto produtor de clorato que compreende uma célula de eletrólise e um recipiente de reação (que também age como separador de gases). O eletrólito circulou por meio de uma bomba. Sobre o recipiente do reator, foi retirado gás em que uma pequena quantidade de substâncias de cloro foi absorvida em 5 M hidróxido de sódio e a água foi completamente eliminada por meio de adsorção em dissecante. O teor de oxigênio no gás restante foi medido continuamente em seguida em percentual em volume. O fluxo (litros por segundo) do mesmo gás também foi medido, a fim de calcular a eficiência de corrente catódica (CCE) sobre o cátodo. A velocidade de fluxo de hidrogênio foi determinada subtraindo-se a parte de oxigênio da velocidade total de fluxo de gás. O CCE foi calculado em seguida a partir da velocidade de fluxo de hidrogênio utilizando a expressão a seguir: $CCE = (\text{litro normal de } H_2 \text{ por segundo} / 22,4) \cdot 2F/I$, em que F é a constante de Faraday e I é a corrente através da célula em amperes.

[0111] O eletrólito inicial utilizado foi uma solução de água que contém 120 g/l de NaCl, 580 g/l de NaClO₃ e 4,4 g/l de dicromato de sódio. O ânodo na célula em eletrólise foi PSC120 (DAS®, TiO₂/RuO₂) disponível por meio da Permascand.

[0112] Como material de cátodo, foram utilizadas separadamente três placas MAXTHAL® 312 (Ti₃SiC₂) (4,1 g/cm³), disponíveis por meio da Kanthal, que foram revestidas com três revestimentos diferentes, conforme exibido na Tabela 6 abaixo. A distância entre o ânodo e o cátodo foi de cerca de

4 mm. A extensão geométrica exposta para eletrólise, para o ânodo e para o cátodo, respectivamente, foi de 30 cm². Foi utilizada uma densidade de corrente de 3 kA/m² em cada experimento.

TABELA 6

Oxigênio (%)	CCE (%)	Voltagem da célula (V)	Revestimento*
2,1	~100	2,85	1°, 2° e 3° Ru _{0,83} Mo _{0,17} O ₂
2,1	~100	2,89**	1°, 2° e 3° Ru _{0,83} Mo _{0,17} O ₂
2,2	~100	2,93	primeira camada, Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ ; segunda e terceira, Ru _{0,83} Mo _{0,17} O ₂
2,2	~100	2,94**	primeira camada, Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ ; segunda e terceira, Ru _{0,83} Mo _{0,17} O ₂
2,8	~95	2,80	primeira, segunda e terceira, RuO ₂
2,8	-	2,83**	primeira, segunda e terceira, RuO ₂

[0113] Foram aplicadas três camadas com as razões exibidas, todas utilizando sais dissolvidos em água.

[0114] ** Após a parada (a energia é desligada por cinco minutos e ligada novamente em seguida).

[0115] Fica claro que os revestimentos que contêm molibdênio possuem um efeito benéfico sobre os níveis de oxigênio e CCE. Também é exibido claramente que RuO₂ puro gera o potencial celular mais baixo.

EXEMPLO 8

[0116] Um Becker temperado de 600 ml que contém uma solução em água de 550 g/l de NaClO₃, 120 g/l de NaCl e 5 g/l de dicromato de sódio foram utilizados neste experimento. A solução no Becker apresentou temperatura de 70 °C e foi utilizada como um eletrólito para duas placas de eletrodos pequenas frontais entre si. Os eletrodos utilizados foram

revestidos apenas com catalisador sobre um lado. O ânodo foi sempre titânio (grau 1) revestido com PSC120 (DSA®, $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$) e os cátodos utilizados foram MAXTHAL® 312 (Ti_3SiC_2) ($4,1 \text{ g/cm}^3$) revestido com diferentes razões de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, conforme exibido na tabela abaixo. A distância entre o ânodo e o cátodo foi de cerca de $3,0 \pm 0,1 \text{ mm}$.

TABELA 7

Razão Ru/Ti*	Potencial de espaço celular**
30/70	2,975***
50/50	2,835***
70/30	2,74
100/0	2,73***

[0117] Esta é a razão molar entre óxido de rutênio e óxido de titânio que age como catalisador sobre o cátodo.

[0118] ** Este é o potencial entre o ânodo e o cátodo após um minuto de eletrólise.

[0119] *** Média de duas condições.

[0120] A Tabela 7 pode também ser plotada conforme exibido na Figura 3 que exhibe claramente a vantagem de ter mais de 30% molar de rutênio sobre o cátodo.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL ÁLCALI, compreendendo a introdução de uma solução de eletrólito e contendo haleto de metal alcalino e clorato de metal álcali a uma célula eletrolítica, eletrólise da solução de eletrólito para produzir uma solução de clorato eletrolisado e transferência da solução de clorato eletrolisado para um reator de clorato para reagir ainda mais a solução de clorato eletrolisado para produzir um clorato de metal álcali mais concentrado,

caracterizado pela dita célula eletrolítica ser uma célula eletrolítica não-divisível, compreendendo:

(1) pelo menos um ânodo e pelo menos um cátodo, em que o dito pelo menos um cátodo compreende um substrato de eletrodo que compreende $M_{(n+1)}AX_n$, em que M é um metal do grupo IIIB, IVB, VB, VIB ou VIII da tabela periódica dos elementos ou sua combinação, A é um elemento do grupo IIIA, IVA, VA ou VIA da tabela periódica dos elementos ou uma de suas combinações, X é carbono, nitrogênio ou uma de suas combinações, em que n é 1, 2 ou 3;

(2) um revestimento eletrocatalítico depositado sobre o dito substrato de eletrodo, selecionado a partir de pelo menos um dentre:

a) um óxido metálico e/ou sulfeto metálico que compreende $B_yC_{(1-y)}O_{z1}S_{z2}$, em que B é pelo menos um dentre rutênio, platina, ródio, paládio, irídio e cobalto, C é pelo menos um metal de válvula; y é 0,4-0,9; $0 \leq z1$, $z2 \leq 2$ e $z1+z2 = 2$; ou

b) um óxido metálico compreendendo $B_fC_gD_hE_i$, em que B é pelo menos um dentre rutênio, platina, ródio, paládio

e cobalto, C é pelo menos um metal de válvula, D é irídio, E é Mo e/ou W, em que f é 0,35-1, g é 0-1, h é 0-1, i é 0-0,5, em que $f+g+h+i = 1$; e

(3) uma saída para transferir a solução para um reator de clorato.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela solução eletrolítica introduzida conter mais cromato calculado como $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em uma concentração de cerca de 1 a cerca de 7 g/l.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela polaridade de pelo menos um par de eletrodos é sucessivamente revertida.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por y ser 0,5-0,9 e f ser 0,45-1.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por y ser 0,5-0,9 e f ser 0,55-1.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por y ser 0,6-0,9 e f ser 0,55-1.