

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2001.08.31	(73) Titular(es): INDUSTRIE DE NORA S.P.A.	
(30) Prioridade(s): 2000.09.01 US 654553	VIA BISTOLFI 35 20134 MILAN	IT
(43) Data de publicação do pedido: 2003.05.28	BAYER AG	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2013.03.13 104/2013	(72) Inventor(es): FRITZ GESTERMANN	DE
	JAMES R. GIALLOMBARDO	US
	ROBERT J. ALLEN	US
	KHALEDA SHAIKH	US
	HANS-DIETER PINTER	DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

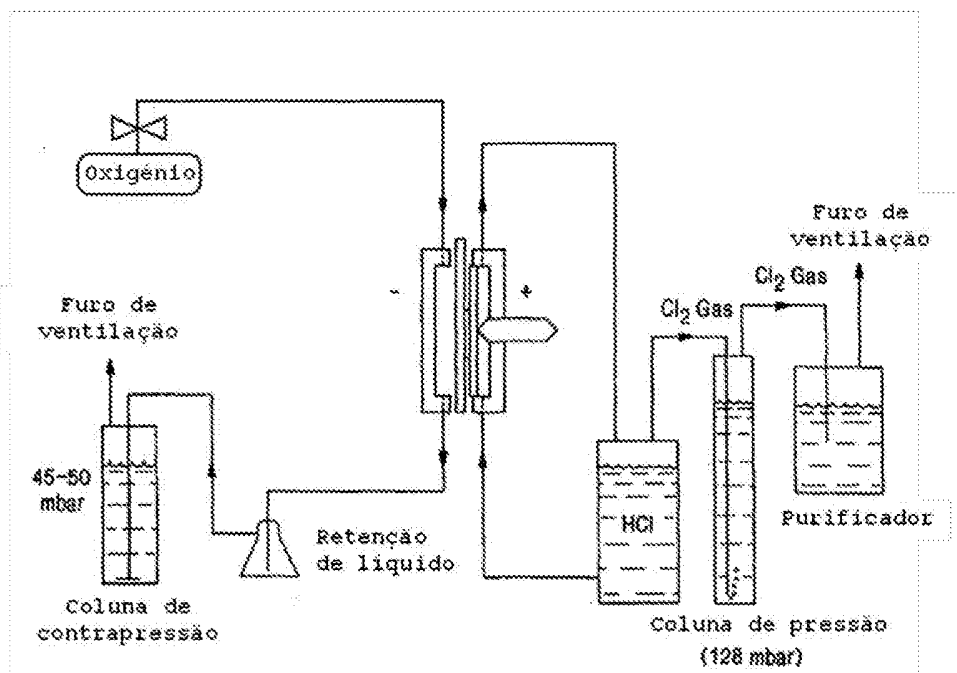
(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A ELECTRÓLISE DE ÁCIDO CLORÍDRICO DE GRAU TÉCNICO CONTAMINADO COM SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS, USANDO CÁTODOS QUE CONSOMEM OXIGÉNIO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO PARA A ELECTRÓLISE DE UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE ÁCIDO CLORÍDRICO NUMA CÉLULA ELECTROQUÍMICA EQUIPADA COM UM COMPARTIMENTO ANÓDICO E UM COMPARTIMENTO CATÓDICO, INCLUINDO PELO MENOS UM CÁTODO DE DIFUSÃO GASOSA. O CÁTODO DE DIFUSÃO GASOSA COMPREENDE UMA REDE ELETRICAMENTE CONDUTIVA EQUIPADA EM PELO MENOS UM DOS SEUS LADOS COM UM REVESTIMENTO DE UM CATALISADOR COMPREENDENDO SULFURETO DE RÓDIO PARA A ELETORREDUÇÃO DO OXIGÉNIO. O NOVO CATALISADOR PARA A REDUÇÃO DO OXIGÉNIO POSSUI UMA ESTABILIDADE QUÍMICA MELHORADA CONTRA MEIOS ALTAMENTE CORROSIVOS E UMA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA ELEVADA NA PRESENÇA DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.

RESUMO

"PROCESSO PARA A ELECTRÓLISE DE ÁCIDO CLORÍDRICO DE GRAU TÉCNICO CONTAMINADO COM SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS, USANDO CÁTODOS QUE CONSOMEM OXIGÉNIO"



A presente invenção refere-se a um processo para a electrólise de uma solução aquosa de ácido clorídrico numa célula electroquímica equipada com um compartimento anódico e um compartimento catódico, incluindo pelo menos um cátodo de difusão gasosa. O cátodo de difusão gasosa compreende uma rede eletricamente condutiva equipada em pelo menos um dos seus lados com um revestimento de um catalisador compreendendo sulfureto de ródio para a eletrorredução do oxigénio. O novo catalisador para a redução do oxigénio possui uma estabilidade química melhorada contra meios altamente corrosivos e uma atividade eletrocatalítica elevada na presença de contaminantes orgânicos.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A ELECTRÓLISE DE ÁCIDO CLORÍDRICO DE GRAU TÉCNICO CONTAMINADO COM SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS, USANDO CÁTODOS QUE CONSOMEM OXIGÉNIO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um novo catalisador de sulfureto de ródio para a redução de oxigénio em eletrolisadores industriais. O catalisador é altamente resistente contra a corrosão e envenenamento por espécies orgânicas, sendo assim particularmente adequado para uso na electrólise de ácido clorídrico aquoso, incluindo no caso em que é utilizado o ácido de grau técnico contendo contaminantes orgânicos.

A invenção também se refere a um processo para a electrólise de ácido clorídrico contaminado.

O ácido clorídrico é obtido como resíduo numa variedade de processos químicos. Isto aplica-se em particular a reações de adição usando fosgénio, tal como na química de isocianatos, em que o cloro usado sai completamente na forma de HCl. Contudo, o ácido clorídrico também é formado em reações de substituição, como por exemplo, na produção de clorobenzenos e clorotoluenos, na qual metade do cloro usado sai na forma de HCl. A terceira fonte principal de HCl é a decomposição térmica de compostos contendo cloro, na qual o cloro sai completamente na forma de HCl. Se não existir uso direto para o HCl gasoso, como por exemplo, em processos de oxicloração, forma-se ácido clorídrico concentrado por absorção em água ou ácido clorídrico diluído. Quantidades quimicamente não utilizáveis podem ser recicladas de forma muito vantajosa, para formar cloro por intermédio da electrólise de ácido clorídrico, e em

particular por intermédio da electrólise de ácido clorídrico usando cátodos de oxigénio despolarizados.

ESTADO DA TÉCNICA

A electrólise de soluções aquosas de HCl é um método bem conhecido para a recuperação de cloro na forma gasosa de elevado valor. O ácido clorídrico aquoso é um subproduto químico abundante; neste caso especialmente em instalações químicas que fazem uso do cloro como reagente, o cloro que se desenvolve no compartimento anódico do eletrolisador pode ser reciclado como matéria-prima para a instalação química. A electrólise torna-se extremamente atrativa quando o cátodo standard de produção de hidrogénio é substituído por um eléctrodo de difusão gasosa que consome oxigénio, devido à descida significativa de consumo de energia. A capacidade do eléctrodo de difusão gasosa para operar com sucesso neste contexto depende crucialmente da natureza e desempenho do catalisador, mas também da estrutura do eléctrodo de difusão gasosa.

A platina é geralmente reconhecida como o catalisador mais eficaz para a electrorredução de oxigénio numa gama variada de condições; a ativação dos eléctrodos de difusão gasosa com catalisadores à base de platina é bem conhecida no estado da técnica e encontra aplicação muito difundida em células de combustível e eletrolisadores de muitos tipos. Contudo, o caso da electrólise de HCl aquoso traz algumas desvantagens sérias para o uso de platina como catalisador catódico, uma vez que é inevitável que o cátodo de difusão gasosa contacte, pelo menos parcialmente, como o electrólito líquido, o qual contém ião cloreto e cloro dissolvido. Antes de mais, a platina é suscetível de envenenamento por ião cloreto, o que afeta negativamente a sua atividade relativamente à redução de oxigénio; uma

segunda fonte de envenenamento é constituída por espécies contaminantes, especialmente espécies orgânicas, as quais estão, na maioria dos casos, dissolvidas no subproduto ácido clorídrico a sofrer electrólise. Ainda mais importante, a ação de complexação combinada do ácido clorídrico e gás cloreto dissolvido altera o metal platina transformando-o num sal solúvel, o qual é dissolvido, tornando este material inapropriado para o uso em elétrodos de difusão gasosa.

Outros metais do grupo da platina parecem seguir um destino semelhante. Por exemplo, de acordo com o Pourbaix Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, o metal ródio finamente dividido dissolve-se em ácido sulfúrico concentrado quente, água-régia e ácido clorídrico oxigenado. De forma idêntica, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (hidratado) dissolve-se facilmente em HCl e em outros ácidos. Estes problemas foram parcialmente mitigados com a divulgação do catalisador à base de ródio / óxido de ródio descrito no pedido de patente U.S. 09/013,080 (agora US-A-5 958 197). Em particular, o sistema de ródio / óxido de ródio, apesar de ligeiramente menos ativo que a platina relativamente à redução de oxigénio, não é envenenado por iões cloreto. A resistência química ao ácido clorídrico aquoso com pequenas quantidades de cloreto dissolvido também é sensivelmente melhorada relativamente à platina. Contudo, é necessário um passo de ativação para obter uma forma suficientemente ativa e estável deste catalisador, e ocorrem algumas limitações quando este catalisador tem de ser incluído num elétrodo de difusão gasosa; por exemplo, o estado químico e electrónico do catalisador é alterado após a sinterização em ar, um passo muito comum nas preparações de elétrodos de difusão gasosa, conhecidas no estado da técnica. Operações pesadas e/ou dispendiosas têm que ser executadas para substituir este passo, ou para restaurar a forma ativa e

estável do catalisador, tal como divulgado em U.S. Patent No. 5,598,197. Adicionalmente, a estabilidade química necessária é apresentada apenas gama possível típica da operação de eletrólise; devem ser tomadas medidas de precaução extremamente cuidadosas durante os desligamentos periódicos dos eletrolisadores, caso contrário, a mudança repentina no potencial catódico, combinada com o ambiente químico altamente agressivo, provoca a dissolução de uma quantidade significativa de catalisador, e a desativação parcial da porção restante. Enquanto podem ser estabelecidos procedimentos adaptados aos desligamentos planejados dos eletrolisadores, embora resultando em custos adicionais, muito pouco ou nada pode ser feito no caso de um desligamento repentino, não controlado devido a causas imprevisíveis (por exemplo, falhas energéticas na rede elétrica) que possam ocorrer. Também não existe evidência de que os catalisadores à base de ródio / óxido de ródio sejam mais sensíveis a contaminantes em comparação com os catalisadores à base de platina.

O ácido clorídrico de grau técnico do tipo obtido, por exemplo, nos processos acima mencionados, está geralmente contaminado com substratos orgânicos parcialmente clorados, tais como monoclorobenzeno ou ortodichlorobenzeno dos processos em si, assim como possivelmente com substâncias orgânicas de paredes de recipientes, materiais de empacotamento ou tubagens. Estas substâncias orgânicas são obtidas, por exemplo, na forma de surfatantes ou ésteres acrílicos. A concentração total medida na forma de TOC pode na realidade exceder muito os 20 ppm. Na eletrólise de ácido clorídrico usando cátodos de oxigénio despolarizados em testes iniciais, nos quais a platina foi usada como catalisador, observou-se que as voltagens de operação eram sensíveis aos graus de contaminação: ao longo de um período de várias semanas, e em alguns casos apenas alguns dias,

foi observado um aumento na voltagem da célula de 150 a 300 mV, um fenómeno que foi pelo menos parcialmente revertido durante a operação experimental usando ácido clorídrico quimicamente puro. Foram obtidos resultados semelhantes depois de desligar o aparelho, embora a redução na voltagem desapareceu outra vez após alguns dias. O objetivo foi o de encontrar um processo que evita esta desvantagem de voltagem operacional aumentada na presença de ácido clorídrico contaminado.

O ácido clorídrico tipicamente reciclado em processos de produção, emerge normalmente de várias fontes de alimentação com flutuações correspondentes no conteúdo de impurezas orgânicas ou inorgânicas. Para além das impurezas orgânicas mencionadas, contaminantes inorgânicos típicos são, por exemplo, sulfatos, fosfatos e sulfuretos. Uma tentativa para solucionar este problema foi a purificação de ácido clorídrico de grau técnico, usando carbono ativado. O efeito da redução no TOC altamente flutuante de entre 20 e 50 ppm a aproximadamente 10 ppm, acompanhado pela redução no conteúdo de substâncias orgânicas cloradas de < 1 ppm, já conduziu a uma melhoria considerável na operação da célula.

A purificação subsequente do ácido clorídrico concentrado, aproximadamente a 30%, com o auxílio de resinas adsorventes, permitiu uma redução no conteúdo de substâncias orgânicas cloradas para valores inferiores ao limite de detecção de 6 ppb. Contudo, também foi observado que as substâncias orgânicas não cloradas, as quais constituíam efetivamente a maior proporção de impurezas, esgotam rapidamente a capacidade adsorvente da resina adsorvente no caso de conteúdos elevados de impurezas, de forma que estas substâncias orgânicas escapam da coluna de adsorção e têm um efeito negativo na voltagem de operação

da eletrólise. A voltagem da célula aumenta de forma correspondente. A regeneração da resina adsorvente com metanol, de acordo com as especificações do fabricante, seria relativamente trabalhosa e, dados os conteúdos de impurezas anteriores, teria de ser realizada a cada poucos dias. Devido ao risco de explosão, o qual tem que ser tomado em consideração, o recipiente com a resina adsorvente teria de ser removido e regenerado externamente.

No entanto, se o ácido clorídrico se originar numa ligação direta a uma unidade de isocianato, o conteúdo em impurezas é consideravelmente inferior e consiste essencialmente nos constituintes monoclorobenzeno e diclorobenzeno, os quais podem ser removidos com muito sucesso por intermédio de carbono ativado assim como de resinas adsorventes, para níveis abaixo do limite de detecção, e os ciclos de regeneração do empacotamento da resina adsorvente estendem-se por vários meses até cerca de meio ano, dependendo do conteúdo de impurezas.

Testes com cátodos de oxigénio depolarizados com catalisadores de platina mostraram uma sensibilidade elevada semelhante a impurezas orgânicas. Em testes usando cátodos de oxigénio despolarizados catalisados por óxido de ródio, observou-se que a sensibilidade a substâncias orgânicas foi ligeiramente menor, apesar de ainda ser bastante considerável. O catalisador de óxido de ródio foi desenvolvido de forma a ser capaz de dispersar com polarização após o aparelho ser desligado. Contudo, testes revelaram que a estabilidade estrutural deste catalisador não era suficiente. Assim, a ativação de um eletrodo no qual este catalisador foi usado diminuiu em cerca de 30% num espaço de apenas algumas semanas.

OBJETOS DA INVENÇÃO

É um objeto da invenção fornecer um novo catalisador para a redução de oxigénio, com uma estabilidade química desejada e inesperada em relação a meios altamente corrosivos.

É outro objeto da invenção fornecer um novo catalisador para a redução de oxigénio com atividade eletrocatalítica desejada e inesperada, na presença de contaminantes orgânicos.

É outro objeto da invenção fornecer novos elétrodos de difusão gasosa com um novo catalisador com propriedades eletrocatalíticas desejadas e inesperadas.

É outro objeto da invenção fornecer uma nova célula eletrolítica contendo um eletrodo de difusão gasosa da invenção, e fornecer um método melhorado de eletrólise de ácido clorídrico para cloro.

Estes e outros objetos e vantagens da invenção tornar-se-ão óbvios a partir da seguinte descrição detalhada.

A INVENÇÃO

Um catalisador mais eficiente com as vantagens da estabilidade química do ródio na presença de ácido clorídrico é o sulfureto de ródio. Elétrodos de teste nos quais é usado RhS_x como catalisador, apresentaram a estabilidade esperada depois de desligar a eletrólise, sem polarização, e a resistência necessária a perdas de catalisador devido a washing out.

Foi contudo observado, de forma surpreendente, na US-A-6149 782, publicada após o estado prioritário do presente pedido, que elétrodos nos quais RhS_x é usado como

catalisador são quase completamente não sensíveis ao largo espectro de impurezas orgânicas e inorgânicas. Enquanto os elétrodos catalisados por Pt sofreram um aumento na voltagem operacional de até 260 mV num espaço de 10 dias, mesmo quando foi usado ácido clorídrico purificado e elétrodos catalisados por RhO_x também sofreram um aumento de 100 mV em condições semelhantes, testes usando elétrodos catalisados por RhS_x e ácido clorídrico purificado revelaram apenas um ligeiro aumento de cerca de 20 mV em comparação com células operadas com ácido clorídrico quimicamente puro e apenas um aumento de cerca de 40 mV em comparação com o valor obtido usando ácido clorídrico purificado, mesmo quando foi usado ácido clorídrico completamente não purificado. Demonstrou-se que este aumento era reversível quando o ácido purificado foi uma vez mais subsequentemente utilizado. Também foi demonstrado em testes adicionais que a diferença na operação da célula quando se usou ácido clorídrico de grau técnico purificado por oposição a ácido clorídrico quimicamente puro era entre um aumento não detetável na voltagem e um aumento máximo de 30 mV na voltagem operacional de uma célula operada em condições típicas de eletrólise (densidade da corrente: 5 kA/m^2 , temperatura de operação: 70°C, HCl 13-14%).

De acordo com a presente invenção, o ácido clorídrico de grau técnico é pré-purificado por intermédio de uma linha de carbono ativado e possivelmente, em adição, por intermédio de um leito de resina adsorvente, de forma a evitar até pequenos aumentos na voltagem operacional. A purificação é, em qualquer caso, recomendável, de forma a evitar a reação continuada de monoclorobenzeno e diclorobenzeno no ânodo, para formar hexaclorobenzeno, uma vez que o último é depositado na forma de um sólido na unidade de eletrólise e o ácido clorídrico volta para trás

e pode conduzir a problemas especialmente nas válvulas e bombas após longos períodos de tempo.

Uma observação adicional é digna de menção: os cátodos de oxigénio despolarizados do tipo fluxo contínuo, nos quais o tecido de carbono foi diretamente catalisado e os quais têm uma estrutura aberta, puderam ser operados continuamente a, no máximo, 5 kA/m^2 , não apenas com oxigénio puro mas também com ar ou oxigénio esgotado, e usando ácido clorídrico contaminado organicamente. O outro tipo usado, no qual o catalisador é aplicado ao tecido de carbono numa forma integrada em pó de carbono eletrocondutor (o tipo face única) já atingiu os seus limites a um conteúdo de azoto no oxigénio de aproximadamente 30%: a voltagem operacional foi de 300 a 350 mV superior e assim já na fronteira de operação eficiente.

O novo catalisador eletroquímico da invenção é composto por sulfureto de ródio, o qual pode ser sustentado num veículo inerte condutor, ou não. Este catalisador não precisa de nenhum passo de ativação antes da sua utilização e, de forma surpreendente, retém toda a sua atividade eletrocatalítica em relação à redução do oxigénio na presença de iões cloreto e moléculas orgânicas. Adicionalmente e de forma surpreendente, o catalisador não é dissolvido pela ação de complexação das misturas ácido clorídrico aquoso / cloro, não necessitando assim de precauções especiais durante desligamentos quando usado em eletrolisadores de ácido clorídrico. O catalisador é preferencialmente revestido em pelo menos um lado de uma rede, e pode ser usado isoladamente, com um aglutinante, misturado com um suporte condutor e um aglutinante, ou encaixado num suporte condutor e combinado com um aglutinante. O aglutinante pode ser hidrofóbico ou hidrofílico e a mistura pode ser revestida em um ou ambos

os lados da rede. A rede pode ser de tecido ou não tecido ou feita de tecido de carbono, papel de carbono ou qualquer malha metálica condutora.

Exemplos de suportes com área de superfície elevada incluem grafite, várias formas de carbono e outros suportes finamente divididos, mas a fuligem é preferida.

Estas redes de catalisador revestido podem ser empregues como cátodos de difusão gasosa com voltagens da célulaes, densidades e um tempo de vida que não era possível obter previamente em condições de operação normais, especialmente quando usados em ambientes altamente agressivos e com reagentes de baixo grau de pureza, tal como o caso da eletrólise do subproduto ácido clorídrico.

O catalisador pode ser facilmente preparado após a pulverização de gás sulfureto de hidrogénio numa solução aquosa de um sal de ródio solúvel em água. O gás azoto pode ser usado como transportador para o sulfureto de hidrogénio, e um fluxo de azoto puro pode ser usado de forma vantajosa para remover o excesso de sulfureto de hidrogénio depois de a reação estar completa. Os sólidos resultantes são recuperados através de filtração, lavagem e secagem para um peso constante a 125°C, por exemplo. O sulfureto de ródio obtido desta forma é não suportado (catalisador não suportado). Contudo, quando a solução aquosa do sal de ródio solúvel em água contém ainda uma suspensão de um suporte condutor adequado, então o sulfureto de ródio é preferencialmente depositado na forma de partículas minúsculas, na superfície das partículas condutoras (catalisador suportado). A forma hidratada de sulfureto de ródio resultante tem que ser aquecida numa atmosfera inerte a 550 até 650°C, e preferencialmente acima de 600°C, para formar uma forma anidro de catalisador de

sulfureto de ródio. O aquecimento pode ser realizado durante várias horas, dependendo do tamanho do lote, e a escolha da temperatura é crucial para a formação de um catalisador suficientemente estável.

Se a temperatura for demasiado baixa, como por exemplo, 300°C, os cristais resultantes não são bem definidos e a estabilidade do catalisador não é suficiente. Se a temperatura for demasiado elevada, isto é, 725°C, o catalisador não suportado tem estabilidade ácida excelente mas não é suficientemente eletrocondutor.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 é um esquema da montagem da reação para a produção de sulfureto de ródio suportado e não suportado.

A Figura 2 mostra padrões de difração de raios X para os precursores de sulfureto de ródio, como função da temperatura do forno. Sinal 1: 30% RhS_x em carbono, seco a 125°C. Sinal 2: 30% RhS_x em carbono, 300°C em árgon. Sinal 3: 30% RhS_x em carbono, 650°C em árgon.

A Figura 3 é um esquema do sistema de fluxo para a produção de Cl₂ a partir de HCl, usando um elétrodo de difusão gasosa de oxigénio despolarizado.

A Figura 4 mostra dados para um catalisador de platina típico, incorporado numa estrutura ELATTM standard com 30% Pt/C, 1,1 mg/cm², revestido com 0,70 mg/cm² de Nafion, operando em solução HCl/Cl₂ a 3 kA/m². ELAT é uma marca comercial de E-Tek, Natick (MA) EUA, que identifica elétrodos de difusão gasosa compreendendo uma rede de carbono e uma mistura de catalisador e aglutinante fluorado incorporados.

A Figura 5 mostra dados obtidos com ródio - óxido de ródio, incorporado numa estrutura de face única ELATTM com 30%

Rh/C, $1,01 \text{ mg/cm}^2$, revestido com $0,70 \text{ mg/cm}^2$ de Nafion, operando em solução de HCl/Cl₂ a 3 kA/m^2 .

A Figura 6 mostra dados obtidos com 30% RhS_x/C, incorporado numa estrutura de um ELATTM de face única com 30% Rh/C, 1 mg/cm^2 , revestido com $0,70 \text{ mg/cm}^2$ de Nafion, operando em solução de HCl/Cl₂ a 3 kA/m^2 .

A Figura 7 mostra a corrente potencioestática - curvas de potencial de cátodo para amostras de ELATTM de face única com 1 mg de Pt/cm², 30% Pt/C em H₂SO₄ 0,5 M, a $70 \pm 2^\circ\text{C}$, com e sem metanol. O metanol é adicionado a 1, 5 ou 10% por volume. A película de platina de 3 cm x 2 cm serve como contra-elétrodo. Um eletrodo de calomelano standard serve como referência. Os potenciais registados são corrigidos para IR, usando o método de interrupção de corrente.

A Figura 8 mostra a corrente potencioestática - curvas de potencial de cátodo de eletrodo de fluxo contínuo de face única, tal como no Exemplo 4, com $1,05 \text{ mg/cm}^2$ Rh como RhS_x, 30% RhS_x/C em H₂SO₄ 0,5 M, a $70 \pm 2^\circ\text{C}$, com e sem metanol. O metanol é adicionado a 1, 5 ou 10% por volume. A película de platina de 3 cm x 2 cm serve como contra-elétrodo. Um eletrodo de calomelano standard serve como referência. Os potenciais registados são corrigidos para IR, usando o método de interrupção de corrente.

A Figura 9 mostra a montagem experimental para o teste comparativo de densidade de corrente elevada e temperatura dos vários tipos de cátodos de oxigénio despolarizados (COD) com controlo contínuo de temperatura e concentração. A área da célula efetiva foi de cerca de 100 cm^2 .

A Figura 10 mostra o comportamento da voltagem da célula de um COD catalisado por platina durante uma eletrólise de ácido clorídrico de grau técnico e quimicamente puro de proveniência diferente, de uma instalação de isocianato isolada e de um sistema de multi-instalação com diferentes fontes de ácido clorídrico; este foi purificado, respetivamente, com carbono ativado e subsequentemente com

uma resina adsorvente do tipo OC 1066 fabricada pela Bayer AG, Alemanha.

A Figura 11 mostra os resultados da eletrólise de ácido clorídrico com um COD com catalisador de ródio / óxido de ródio. Ácido clorídrico quimicamente puro e de grau técnico, purificado com carbono ativado e subsequentemente com uma resina do tipo EP63 fabricada pela Bayer AG, foi sujeito a eletrólise.

A Figura 12 mostra os resultados da eletrólise de diferentes tipos de ácido clorídrico com o novo catalisador à base de sulfureto de ródio, em comparação com um ELAT catalisado por platina.

A Figura 13 mostra os resultados de COD catalisado por sulfureto de ródio, em operação alternada com ácido clorídrico quimicamente puro e de grau técnico, purificado com carbono ativado.

A Figura 14 mostra o comportamento a longo prazo do catalisador num eletrolisador de 4 elementos piloto com uma área ativa de cerca de 0,85 m².

A Figura 15 mostra a eletrólise comparativa de ácido clorídrico de grau técnico, pré-purificado com carbono ativo, numa célula de laboratório com oxigénio puro e com ar. O COD foi do tipo fluxo contínuo.

A Figura 16 mostra a sensibilidade de COD com diferentes tipos de morfologia, contra a operação com oxigénio esgotado: um catalisador transportado por pó de carbono (tipo face única) e uma rede eletrocondutora diretamente catalisada (tipo fluxo contínuo).

Nos seguintes Exemplos são descritas várias formas de realização preferidas para ilustrar a invenção. Contudo, deve ser entendido que a invenção não deve estar limitada às formas de realização específicas.

EXEMPLO 1

Foram preparados 100 g de sulfureto de ródio suportado através do seguinte procedimento: 57,3 g de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39,88% dado como metal ródio) foram dissolvidos em 2 L de água desionizada (D.I.); sem qualquer ajuste de pH foram adicionados 53,4 g de carbono ativo Vulcan XC-72 e a mistura foi transformada numa lama com um agitador magnético.

O gás sulfureto de hidrogénio foi então pulverizado na lama à temperatura ambiente, usando azoto como gás transportador, de acordo com o esquema da Figura 1. A mistura foi deixada a reagir tal como descrito, durante 7 horas. Após a reação estar completa, o azoto foi purgado pelo sistema para remover H_2S residual. A solução restante foi filtrada por vácuo e os sólidos foram isolados, os quais foram então lavados com água desionizada e secos a 125°C até se obter um peso constante.

O bolo de catalisador resultante foi finalmente moído, formando um pó fino, e sujeito a 650°C em árgon fluente durante 2 horas. Obteve-se um carregamento de catalisador em carbono de 30%, dado como metal ródio.

Tal como já mencionado, este tratamento térmico final é um passo crucial na preparação do sulfureto metálico estável e ativo desejado. A Figura 2 mostra o desenvolvimento de uma preparação de sulfureto de ródio como delineado anteriormente, como uma função da temperatura de tratamento. Em particular, a Figura 2 mostra os resultados de um scan XRD de uma amostra em pó em a.) o catalisador suportado após filtração e secagem, b.) o catalisador suportado de a.) após aquecimento a 300°C em árgon, e c.) o catalisador suportado de b.) após aquecimento a 650°C . O

aumento no número e clareza dos picos nestes scans indica a formação de cristais bem definidos, contendo ródio e enxofre. Estas alterações induzidas nos espectrógrafos de XRD pelo tratamento por temperatura também refletem ganhos substanciais correspondentes na estabilidade do catalisador.

EXEMPLO 2

Foram preparados 8 g de sulfureto de ródio não suportado através do seguinte procedimento: 12,1 g de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39,88% dado como metal de ródio) foram dissolvidos em 700 mL de água desionizada, sem qualquer ajuste de pH. O gás sulfureto de hidrogénio foi então pulverizado na lama à temperatura ambiente, usando azoto como gás transportador, de acordo com o esquema da Figura 1. A mistura foi deixada a reagir tal como descrito, durante 4 horas. Após a reação estar completa, o azoto foi purgado pelo sistema para remover H_2S residual. A solução restante foi filtrada por vácuo e os sólidos foram isolados, os quais foram então lavados com água desionizada e secos a 125°C , até se obter um peso constante. O bolo de catalisador resultante foi finalmente moído, formando um pó fino e sujeito a 650°C em argon fluente durante 2 horas.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Foi preparado um catalisador de óxido de ródio / ródio em Vulcan XC-72 seguindo o método divulgado na U.S. Patent Serial No. 09/013,080 (28 de Fevereiro 98, agora US-A-5 958 197) co-pendente e aqui repetida. 9,43 g de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39,88% dado como metal de ródio) foram dissolvidos em 2 L de água desionizada à temperatura ambiente, e a solução resultante foi adicionada a uma dispersão de 8,75 g de Vulcan XC-72 em 500 mL de água D.I. A mistura foi agitada

para manter uma lama de carbono uniforme enquanto se adicionou lentamente (2-3 mL/min) uma solução 0,5 M de hidróxido de amónio. Para além dos 220 mL de hidróxido de amónio teoricamente necessários para formar $\text{Rh}(\text{OH})_3$, um excesso de 20% de hidróxido de amónio foi adicionado para estabelecer um ambiente básico. A lama básica foi então agitada a 60-70°C durante 30-60 minutos, e filtrada a quente. O bolo do filtro foi lavado com cerca de 200 mL de água D.I. a 60-70°C e seco em ar a 125°C durante 15 horas.

O bolo resultante foi depois moído para formar um pó fino e aquecido a 650°C em árgon fluente para desidratar e estabilizar o catalisador. O carregamento de catalisador em carbono foi de 30%, dado como metal de ródio. O pó de catalisador foi ainda sujeito a um passo de ativação pelo aquecimento a 500°C durante 30 minutos, em gás hidrogénio fluente para reduzir mais algum do óxido de ródio para metal ródio. Tal como destacado na US-A-5958197, a ativação do catalisador ródio - óxido de ródio é essencial para a obtenção da forma mais ativa deste catalisador.

EXEMPLO COMPARATIVO 2

Foram preparados 100 g de sulfureto de platina suportado, de acordo com o procedimento do Exemplo 1 anterior, em que foi usada uma solução de ácido cloroplatínico em vez do sal cloreto de ródio.

EXEMPLO 3

Os catalisadores de todos os Exemplos anteriormente referidos, juntamente com platina em Vulcan XC-72 disponível comercialmente (por exemplo de E-TEK, Inc.), podem ser utilizados em várias configurações diferentes. O catalisador desta invenção não é limitado pela estrutura do

elétrodo de difusão gasosa: por exemplo, no presente caso, cada catalisador dos Exemplos e Exemplos Comparativos anteriores foi incorporado em 4 tipos diferentes de estrutura de eletrodo, obtendo-se assim 16 amostras diferentes, de acordo com os seguintes procedimentos:

- a) ELAT: Uma rede de tecido de carbono com um rácio teia trama de unidade e cerca de (9,8 a 23,6 fios por cm) (25 a 50 fios por polegada), e um conteúdo de carbono de 97-99% foi selecionada a partir de um produto disponível comercialmente, com uma espessura de (0,254 a 0,381 mm) (10.000 a 15.000 polegadas); tecido de carbono com uma espessura de (0,127 a 1,27 mm) (5.000 a 50.000 polegadas) pode ter sido, de forma vantajosa, usado para este propósito. Uma mistura de polímero fluorado (politetrafluoroetileno, P.T.F.E., comercializada por DuPont com o nome comercial Teflon®) e carbono Shawinigan Acetylene Black (SAB), comercializado por Cabot Corp. foram revestidos de cada lado do tecido de carbono, secos ao ar à temperatura ambiente após cada revestimento, até se atingir um carregamento total de 8 a 10 mg/cm². Uma mistura do catalisador em pó e Teflon® foi depois aplicada num dos lados da rede de carbono em revestimentos múltiplos, obtendo uma camada de 0,5 a 2 mg de catalisador por metro quadrado. Após o revestimento final, o tecido de carbono foi aquecido para 340°C durante 20 minutos.
- b) ELAT de face única: O procedimento anterior para a preparação do ELAT foi repetido exceto que a mistura SAB/Teflon® foi aplicada a apenas um lado do tecido de carbono, com um revestimento de 4 a 5 mg/cm². O revestimento do catalisador foi aplicado no mesmo lado, em cima da camada de SAB/Teflon®.

- c) Eléttrodo de fluxo contínuo: Um tecido de carbono com as mesmas especificações usadas para o eléttrodo ELAT foi selecionado, e foram aplicados num dos lados 2 a 5 revestimentos de uma mistura de pó de catalisador e Teflon®. O tecido revestido foi depois aquecido a 340°C durante cerca de 20 minutos, para obter 1,03 mg/cm² de metal ródio. Acredita-se que o passo de aquecimento final ou passo de sinterização derrete o Teflon® e o distribui pelo catalisador de carbono. Contudo, o passo de sinterização pode ser omitido com sucesso para este eléttrodo.
- d) Montagem da Membrana do Eléttrodo: Foi formulada uma tinta consistindo em aproximadamente 3 partes de catalisador e 1 parte (como peso seco) de ionómero Nafion®, tal como o comercializado por Solutions Technology (Mendenhall, Penn.), na forma de uma suspensão numa mistura de água e álcoois alifáticos com poucos átomos de carbono, tais como metanol, propanol e/ou butanol. A tinta foi aplicada por spray ou pintura a uma membrana de troca iónica Nafion® 324, comercializada por DuPont, mantida na posição com uma mesa de vácuo aquecida. Outras membranas de troca iónica conhecidas do estado da técnica podem ter sido usadas em alternativa. Foram aplicadas camadas subsequentes da tinta até se observar o depósito de 0,05 a 1 mg de metal/cm² de catalisador. A montagem foi aquecida novamente para remover solventes, e montada com um suporte de eléttrodo apropriado, tais como os divulgados em US-A-6444602. A tinta de catalisador tal como descrito pode ser alternativamente aplicada a um suporte de eléttrodo, subsequentemente aquecido para remover solventes e montado com uma membrana de troca iónica para formar uma montagem de eléttrodo de membrana equivalente.

EXEMPLO

Antes da incorporação em elétrodos de difusão gasosa, a resistência do catalisador desta invenção a meios corrosivos tais como soluções a ferver de HCl/Cl₂ pode ser determinada de forma simples e comparada com catalisadores do estado da técnica, assim como sulfureto de ródio preparado a várias temperaturas. Um ou cinco gramas do catalisador da Tabela 1 foram colocados num frasco de 250 mL contendo 130 g/L de HCl saturado com cloro e isto foi aquecido até atingir fervura. A formação de uma cor profunda indica a dissolução do metal do catalisador, comprovando-se assim se o catalisador é apropriado para uso em sistemas para a recuperação de cloro a partir de soluções aquosas de HCl.

Tabela 1. Sumário das experiências de estabilidade para compostos de platina e ródio suportados, em HCl saturado com cloro, a ferver

Amostra	Cor
Pt em Vulcan XC-72 (Comercial)	Dourado
PtS _x /C Exemplo Comparativo 2	Amarelo
Rh ^o -Rh ₂ O ₃ /C Exemplo Comparativo 1	Rosa
RhS _x /C Exemplo 1 (sem tratamento por calor)	Castanho
RhS _x /C Exemplo 1	Rosa, essencialmente estável

É evidente, a partir desta Tabela, que para produzir uma forma estável de sulfureto de ródio, é obrigatório um passo de tratamento por calor. Também é possível concluir que nem todos os sulfuretos de metais preciosos são estáveis nestas condições e, adicionalmente, tendo em vista a instabilidade de sulfureto de platina suportado, é surpreendente

encontrar sulfureto de ródio relativamente inerte nestas condições.

EXEMPLO 5

Os elétrodos do Exemplo 3 foram submetidos a um teste laboratorial de eletrólise de acordo com o esquema da Figura 3. Esta configuração tinha um espaço de 3 mm entre o cátodo e o ânodo. Contudo, resultados equivalentes foram obtidos com um ajustamento de "espaço-zero", em que o cátodo e o ânodo foram ambos comprimidos contra a membrana. A área de superfície de eletrodo exposta foi de 6,45 cm² e a membrana foi Nafion 324. O ânodo consistiu numa malha de titânio ativada com catalisador óxido de ruténio. O oxigénio foi alimentado no cátodo a uma taxa de, no máximo, um excesso estequiométrico de 5 vezes, a uma pressão de 45-50 mbar e eletrólito de cloreto de hidrogénio a 17% (184 ± 10 g/L) foi alimentado no ânodo. O eletrólito referido foi novamente colocado em circulação até 50% do cloreto de hidrogénio ter sido esgotado e depois foi adicionado novo eletrólito. A depleção de 50% leva a um aumento temporário na voltagem da célula, e é exibido como "picos" no gráfico de voltagem versus tempo. A taxa de fluxo de eletrólito foi de 4 mL por minuto ou 0,372 m³/hora/m², a uma contrapressão de 120 mbar. A menos que referido em contrário, as células foram operadas a 3 kA/m² e as voltagens não foram corrigidas para a resistência do coletor de corrente. A temperatura da célula e do eletrólito foi mantida a 55°C ± 5°C, com a aplicação de uma fita de aquecimento ao metal e placas da célula, e uma unidade de ar condicionado.

Em instalações eletroquímicas comerciais, são observados dois modos de operação temporária comuns, os quais refletem as situações de reparação agendada ou substituição de componentes gastos, ou a falha não agendada destes

componentes. Para os desligamentos agendados, pode ser induzido um processo "controlado", em que elementos do sistema são sistematicamente desligados ou atenuados para um nível operacional mais baixo. Em particular, pode ser removido o gás ao cloro no lado do ânodo e o oxigénio pode ser substituído por azoto no lado do cátodo. Pelo contrário, durante as falhas não agendadas (desligamentos "não controlados"), os componentes do sistema são tipicamente submetidos à mais rigorosa das condições de operação. Em particular, o cloro e o oxigénio são deixados na célula e como consequência aparecem condições de corrosão severa. Uma vez que é objeto desta invenção fornecer um catalisador e um elétrodo de difusão gasosa capaz de operação num sistema eletroquímico, as montagens catalisador-elétrodo foram testadas em desligamentos simulados controlados e não controlados.

Estas duas intervenções diferem na forma de desligar os vários componentes. Para o desligamento controlado, um gás inerte é alimentado no cátodo, e a corrente retificadora foi lentamente diminuída, seguido pelo desligar do retificador. Uma vez desligado o retificador, as bombas foram interrompidas. Para o desligamento não controlado, o fluxo de oxigénio foi interrompido para o cátodo enquanto os circuitos do retificador e da bomba foram desligados de repente, sem a diminuição gradual nas taxas de corrente ou fluxo.

O catalisador desta invenção foi submetido a teste nas condições de desligamento não controlado, e comparado com os catalisadores conhecidos do estado da técnica. A Figura 4 mostra o catalisador de platina típico num elétrodo ELATTM. Enquanto a voltagem operacional é de 1,15 volts, o desligamento não controlado leva a que o catalisador experimente a força corrosiva total do eletrólito, e o

potencial da célula aumenta mais de 500 mV. A Figura 5 mostra o caso do ródio / óxido de ródio do Exemplo 1, incorporado num ELAT de face única, tal como descrito no Exemplo 3, parágrafo b). Aqui, a voltagem de estado estacionário inicial é pouco mais de 1,2 V, e apenas após a ativação é que a voltagem diminui para menos que 1,2 V, para aproximadamente 1,18 V. A Figura 6 mostra o caso de um ELAT de face única feito com o catalisador de sulfureto de ródio do Exemplo 1, tal como descrito no Exemplo 3, parágrafo b). A voltagem no estado estacionário de 1,15 V foi obtida sem qualquer forma de ativação do catalisador, antes da montagem no elétrodo ou durante a operação no sistema de teste laboratorial. A Figura 6 demonstra que este novo catalisador obtém desempenho desejável sem um passo de ativação adicional, e que a atividade do catalisador é preservada após este ser exposto à força corrosiva total de soluções HCl/Cl₂.

EXEMPLO 6

Uma vez que muito do HCl aquoso desperdiçado é gerado após a cloração de uma matéria-prima orgânica, existe frequentemente um nível significativo de contaminantes orgânicos na solução ácida reciclada. Apesar de um dos objetos no desenho de catalisadores de redução de oxigénio ser fornecer um catalisador que produz atividade apreciável na presença de concentrações de ião cloreto elevadas, outro objetivo é fornecer um catalisador de redução de oxigénio que produz atividade apreciável na presença de contaminantes orgânicos, tal como já mencionado. Um catalisador deste tipo também pode ser utilizado em outras aplicações, tais como um cátodo em Células de Combustível de Metanol Direto (CCMD), em que o metanol que atravessa do ânodo para o cátodo atua como veneno para o último quando é usado um catalisador à base de platina do estado da

técnica, como por exemplo, o produto comercial citado no Exemplo 4. Em todo o caso, é bem sabido que o metanol se classifica como uma das moléculas orgânicas com atividade mais elevada em relação à adsorção em metais de transição, por isso o comportamento na presença de metanol de um catalisador à base de um metal de transição é bastante representativo da atitude geral de um catalisador deste tipo, em relação ao envenenamento por contaminantes orgânicos.

A eficácia do catalisador de sulfureto de ródio para reduzir o oxigénio na presença de moléculas orgânicas foi determinada num sistema potenciostático de três elétrodos. O método dos três elétrodos ou "meia célula" encaixa uma amostra de 1 cm^2 de eletrodo de difusão gasosa num suporte inerte. O lado da alimentação do gás do eletrodo de difusão gasosa é posicionado numa câmara de gases, enquanto um excesso de ar ou oxigénio é passado a baixas pressões (na ordem de 10 mm de água ou menos). O lado contendo o catalisador (que normalmente seria contra a membrana de um aparelho de eletrólise ou DMFC) é mantido numa solução de H_2SO_4 0,5 M, a uma temperatura fixa. O contra-eletródo é colocado diretamente em frente ao eletrodo de difusão gasosa, e um eletrodo de referência é mantido entre os dois. A geometria fixa é mantida entre os três elétrodos através de uma cápsula construída especialmente para tal. É utilizado um potencióstato para controlar o potencial e medir a corrente. Um aparelho de interrupção de corrente é colocado em série com os elétrodos e a resistência interna (IR) é subtraída das leituras. A adição direta de moléculas orgânicas tais como metanol, à solução de ácido sulfúrico, permite a avaliação do desempenho do catalisador na presença de contaminantes.

A Figura 7 mostra o caso de um ELAT ativado com o catalisador comercial de Pt em Vulcan XC-72 do Exemplo 4, operado como cátodo sob um controlo de potencial na meia-célula, a 70°C e em H₂SO₄ 0,5M. Para cada adição de metanol, desde a primeira, pode ser observada uma redução instantânea e substancial na corrente de redução do oxigénio, devido ao envenenamento por metanol. A Figura 8 mostra o ELATTM do Exemplo 3 parágrafo a) ativado com o catalisador de sulfureto de ródio do Exemplo 1, operando nas mesmas condições. No mesmo caso, foi observada uma deslocação no potencial catódico apenas para os níveis de concentração de metanol mais elevados. Estas duas últimas Figuras ilustram a natureza altamente seletiva do catalisador de sulfureto de ródio, já que o catalisador é capaz de reduzir facilmente oxigénio na presença do metanol.

EXEMPLO COMPARATIVO 3

Numa disposição tal como mostrado na Figura 9, com uma célula eletroquímica com área ativa de 100 cm², um intervalo de 2 mm entre ânodo e membrana do tipo Nafion 324, e um cátodo ELAT do tipo face única, catalisado com platina suportada em pó de carbono, submeteu-se ácido clorídrico a eletrólise. Com este fim, o ciclo de anólito encontrava-se a uma pressão hidrostática de 400 mbar para comprimir a membrana contra o COD, o qual foi por sua vez comprimido contra a malha de distribuidor de corrente catódica a ser submetida a contato elétrico. A concentração do ciclo de anólito foi mantida a cerca de 14% aquando da sua alimentação na célula, e cerca de 13% à saída da célula. Para este fim, o anólito foi circulado com uma bomba e a perda de concentração na eletrólise foi compensada pela alimentação contínua de ácido concentrado no circuito. A temperatura do anólito que sai da célula foi

controlada para cerca de 70°C, por intermédio de um permutador de calor entre a bomba e a célula. A densidade de corrente ao longo da experiência foi de 5 kA/m².

Como pode ser observado na Figura 10, durante a eletrólise com ácido clorídrico quimicamente puro, a voltagem da célula foi de entre 1,06 e 1,08 V. Com a alimentação do ácido, proveniente da instalação de isocianato, o qual foi purificado com carbono ativo e subsequentemente com resina de adsorção do tipo OC 1066 da Bayer AG (Alemanha), a voltagem da célula aumentou gradualmente de 50 para 60 mV, e estabilizou neste valor. Na mesma disposição num passo seguinte com a mesma purificação, foi fornecido à experiência ácido clorídrico proveniente de uma multi-instalação. O efeito foi um aumento dramático da voltagem da célula para cerca de 260 mV, a qual foi recuperada apenas numa pequena parte após o desligamento, mostrando a sensibilidade elevada do catalisador de platina, em relação a contaminantes orgânicos, especialmente do segundo tipo, parcialmente identificados como surfatantes de etileno e óxidos de propileno e ésteres de ácido acrílico polimerizados. Este efeito é surpreendente, tendo em conta o fato de que o COD está hidraulicamente separado do compartimento do ânodo pela membrana de Nafion.

EXEMPLO COMPARATIVO 4

Noutra experiência com a mesma disposição da Figura 9, mas com um ELAT de face única catalisado com ródio / óxido de ródio transportado por pó de carbono, observou-se que o comportamento da célula era o seguinte: a voltagem de partida com ácido quimicamente puro foi cerca de 130 mV maior do que a do Exemplo Comparativo 3, como pode ser observado na Figura 11. Deve ser notado que este teste foi realizado com uma densidade de corrente de 4 kA/m² e uma

temperatura de 60°C. Após a alimentação do ácido clorídrico da multi-instalação mencionada no Exemplo 7 e purificado com carbono ativado e subsequentemente com outra resina do tipo EP63 da Bayer AG (Alemanha), a voltagem da célula aumentou e estabilizou num valor cerca de 100 mV superior. Este comportamento foi promissor em relação à sensibilidade reduzida contra contaminantes orgânicos que ainda passam na linha de purificação. Contudo, durante esta experiência, a perda de catalisador foi quase de 30%, como medido no escoamento do católito. Isto sugeriu que a estabilidade deste catalisador contra o escoamento não foi suficiente, assim como a voltagem da célula.

EXEMPLO 7

Nesta experiência com a mesma disposição dos Exemplos Comparativos 3 e 4, foi testado o novo catalisador à base de sulfureto de ródio, transportado pelo pó de carbono num ELAT de face única, em comparação com um catalisador de platina no mesmo tipo de ELAT. Com uma densidade de corrente de 5 kA/m² e uma temperatura de operação de 70°C, a voltagem inicial foi apenas 40 mV mais elevada para o catalisador de sulfureto de ródio, em comparação com o catalisador de platina durante os primeiros dias de operação com ácido clorídrico quimicamente puro. Com o ácido proveniente de uma instalação de isocianato que foi purificado com carbono ativado e subsequentemente com resina adsorvente do tipo OC 1066 da Bayer, a voltagem da célula estabilizou num valor apenas 20 mV mais elevado, tal como pode ser observado na Figura 12. O aumento de voltagem para o catalisador de platina foi de 40 mV. Quando se mudou para ácido clorídrico de grau técnico proveniente de uma multi-instalação, purificado da mesma forma, a voltagem aumentou mais 10 mV, apenas para o catalisador de sulfureto de ródio, mas cerca de 260 mV para o catalisador de

platina. Quando se omitiu o segundo passo de purificação com a resina do tipo OC 1066, o aumento da voltagem da célula foi de 10 mV apenas para o sulfureto de ródio. A eletrólise sem qualquer purificação resultou num aumento da voltagem da célula de cerca de 20 mV, apenas para o catalisador de sulfureto de ródio. Estes dois últimos passos não foram realizados com o catalisador de platina. Voltando à purificação completa mostrou que o efeito do aumento da voltagem da célula é reversível para o catalisador de sulfureto de ródio.

EXEMPLO 8

Num teste a longo prazo, realizado ao longo de 90 dias com a mesma composição e usando um catalisador de sulfureto de ródio, tal como no Exemplo 7, foram fornecidos, alternadamente, ácido clorídrico de grau técnico proveniente de uma multi-instalação, purificado com carbono ativado, ou ácido clorídrico quimicamente puro. O resultado surpreendente, foi que não se observou praticamente nenhum efeito devido ao grau técnico do ácido, o que provou que a purificação com carbono ativo é suficiente, como pode ser observado na Figura 13. As impurezas orgânicas, predominantemente monoclorobenzenos e diclorobenzenos, podem ser reduzidas para um nível de <1 ppm com o carbono ativado.

EXEMPLO 9

Numa instalação piloto com um aparelho de eletrólise de quatro elementos, com um tamanho de elemento de 0,85 m², foi realizado um teste a longo prazo sob condições industriais. Numa composição análoga à apresentada na Figura 9, com pressão de anólito de 400 mbar, a temperatura de operação foi controlada para $\leq 60^{\circ}\text{C}$ e a concentração da

entrada de ácido clorídrico para cerca de 14% peso. Foi mantida uma densidade de corrente ao longo de toda a operação de cerca de 4 kA/m^2 , exceto no período inicial, que foi de 3 kA/m^2 . Ao longo de um período de mais de 280 dias, foi submetido a eletrólise ácido clorídrico predominantemente de grau técnico, proveniente de uma multi-instalação. O ácido foi purificado apenas com carbono ativado. Como pode ser visto na Figura 14, a voltagem de elemento foi surpreendentemente estável mostrando outra vez a tolerância elevada do catalisador de sulfureto de ródio inserido, em elétrodos do tipo ELAT. O outro resultado muito positivo foi a indiferença dos eléctrodos em condições de paragem. A instalação foi desligada sem polarização 16 vezes e não se observou qualquer influência na voltagem. A quantidade de perda de catalisador tal como medido por intermédio do conteúdo de ródio no escoamento do católito foi, no total, cerca de 6,5% peso, em relação à quantidade total de catalisador. A perda principal ocorreu durante as primeiras vezes que se ligou e desligou (cerca de 3%). Durante a operação normal, observou-se que a perda de catalisador foi apenas de 1,57% peso, o que sugere, juntamente com a diminuição das perdas durante os desligamentos, um tempo de vida do eléctrodo de vários anos.

EXEMPLO 10

Numa célula laboratorial com a mesma composição dos Exemplos 7 e 8 foi testado um cátodo de oxigénio despolarizado do tipo fluxo contínuo, catalisado por sulfureto de ródio, com ácido clorídrico de grau técnico proveniente da multi-instalação, purificado apenas com carbono ativado, tal como nos Exemplos 7 a 9. O eléctrodo foi fornecido, de forma intermitente, com oxigénio puro e ar. Pode ser demonstrado que mesmo usando ar como gás de alimentação do cátodo, a célula pode ser operada até 5

kA/m^2 . Apesar de ter sido utilizado ácido de grau técnico, observou-se surpreendentemente, um bom desempenho da célula: aplicando 4 kA/m^2 , observou-se que o aumento de voltagem foi de 160 mV após três dias de tratamento, ver Figura 15. Aumentando a densidade de corrente para 5 kA/m^2 , a voltagem aumentou mais 160 mV. O fluxo de ar foi de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ e $1,7 \text{ m}^3/\text{h}$, respectivamente. Depois de reduzir a profundidade do espaço do gás catódico de 20 mm para 5 mm, a taxa de fluxo de ar pode ser reduzida para $0,4 \text{ m}^3/\text{h}$ para 5 kA/m^2 e a voltagem foi ainda mais baixa com a taxa de fluxo de ar reduzida, mostrando a possibilidade de otimização adicional para este modo de operação, aumentando a taxa de troca do gás de saída e reduzindo a dimensão do canal de fluxo. O resultado importante é que usando um cátodo de oxigênio despolarizado do tipo fluxo contínuo, catalisado por sulfureto de ródio, é possível uma operação com ar e com ácido clorídrico de grau técnico.

EXEMPLO 11

Foi realizado um teste comparativo com ácido clorídrico de grau técnico nas mesmas condições que as usadas no Exemplo 10, com um COD de face única versus um COD do tipo fluxo contínuo, ambos catalisados por RhS_x . Uma quantidade aumentada de azoto misturado no oxigênio puro resulta num aumento de voltagem, aplicando o COD de face única. Com apenas 30% de azoto, a voltagem atinge um nível de $> 1,6 \text{ V}$, com um comportamento fortemente exponencial em relação a percentagens maiores de azoto. Pelo contrário, o comportamento do COD de tipo fluxo contínuo mostrou um efeito muito menor, como pode ser visto na Figura 16. Adicionalmente, pode ser mostrado que um aumento do fluxo de gás com um fator 5, pela mesma câmara de cátodo não otimizada para o fluxo, reduz o aumento da voltagem da célula com o COD de tipo fluxo contínuo, de 70 mV para 30

mV, apenas. Isto indica que apenas o COD do tipo fluxo contínuo foi capaz de ser operado com oxigénio esgotado ou mesmo com ar. Ao mesmo tempo, observou-se que o COD catalisado com RhS_x era tolerante contra impurezas orgânicas presentes no ácido clorídrico.

Lisboa, 27 de Maio de 2013

REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para a eletrólise de uma solução aquosa de ácido clorídrico contendo espécies contaminantes para a produção de cloro, numa célula eletroquímica equipada com um compartimento anódico e um compartimento catódico, incluindo pelo menos um cátodo de difusão gasosa compreendendo uma rede eletrocondutora equipada em pelo menos um lado com o revestimento de um catalisador para a eletrorredução de oxigénio, compreendendo sulfureto de ródio e - opcionalmente contendo pelo menos um aglutinante fluorado incorporado, compreendendo os seguintes passos:

Pré-purificação da solução aquosa de ácido clorídrico referida contendo espécies contaminantes, por intermédio de carbono ativado, ou pelo menos uma resina adsorvente,

Introdução da solução aquosa de ácido clorídrico referida contendo espécies contaminantes no compartimento anódico e oxigénio no compartimento catódico, aplicando ao mesmo tempo uma corrente elétrica direta na célula.

2. O processo da reivindicação 1, em que as referidas espécies são contaminantes orgânicos resultantes da produção da solução aquosa de ácido clorídrico, como subproduto da cloração de uma matéria-prima orgânica.
3. O processo da reivindicação 1, em que as referidas espécies são contaminantes orgânicos resultantes da produção da solução aquosa de ácido clorídrico, como subproduto da decomposição térmica de compostos orgânicos clorados.

- 4.0 processo de qualquer uma das reivindicações anteriores, em que as referidas espécies são contaminantes resultantes da interação da solução aquosa de ácido clorídrico com sistemas de tubulação de borracha ou plástico da instalação ou outros compostos orgânicos que são lixiviados de partes sistema.
- 5.0 processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que a solução aquosa de ácido clorídrico referida, contendo espécies contaminantes, é pré-purificada por intermédio de carbono ativado e pelo menos uma resina adsorvente.
- 6.0 processo de qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o compartimento catódico da célula eletroquímica é alimentado com ar ou oxigénio esgotado.
- 7.0 processo da reivindicação 6, em que o cátodo de difusão gasosa é um cátodo do tipo fluxo contínuo.
- 8.0 processo de qualquer uma das reivindicações anteriores, em que os compartimentos anódicos e catódicos da célula eletroquímica são separados por uma membrana de troca iónica.

Lisboa, 27 de Maio de 2013

Figura 1

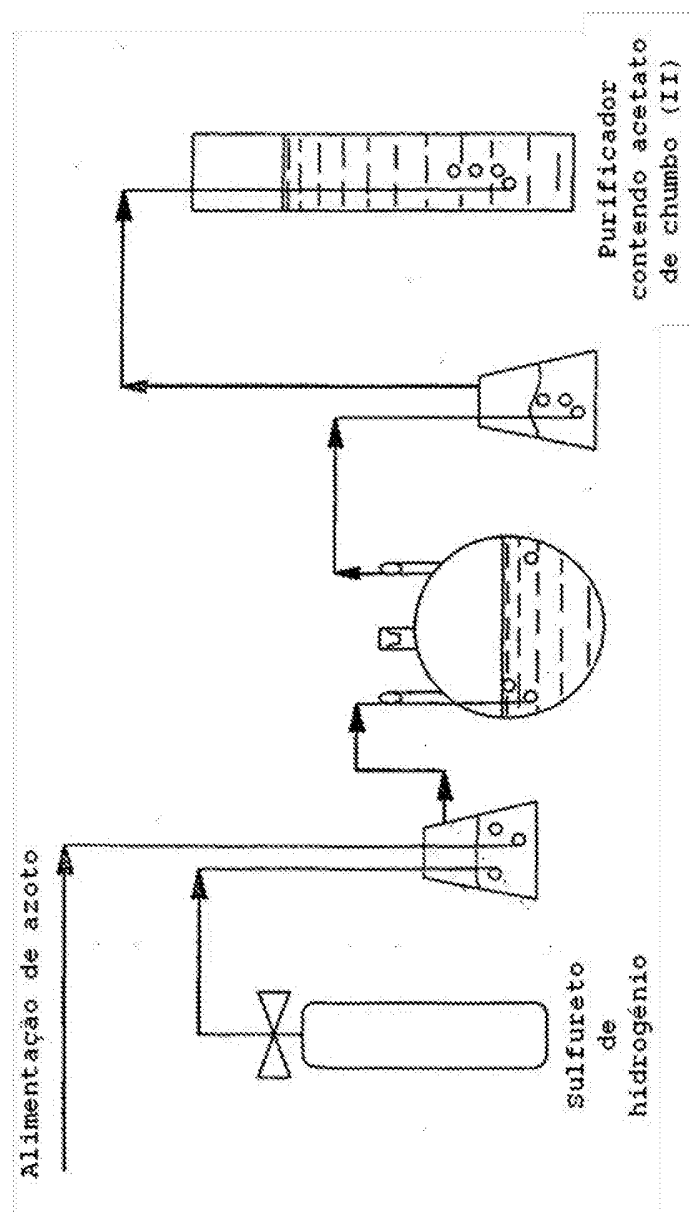


Figura 2

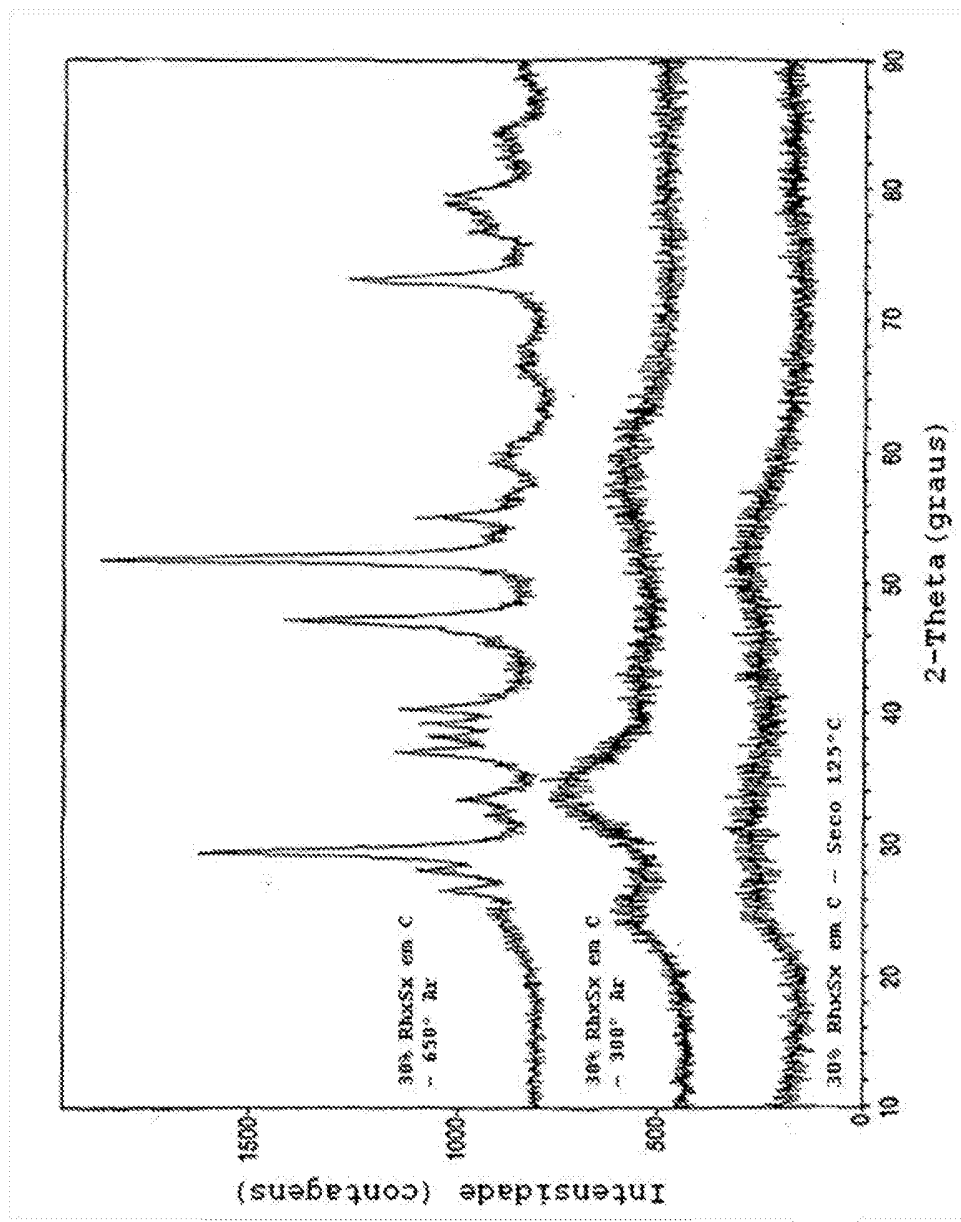


Figura 3

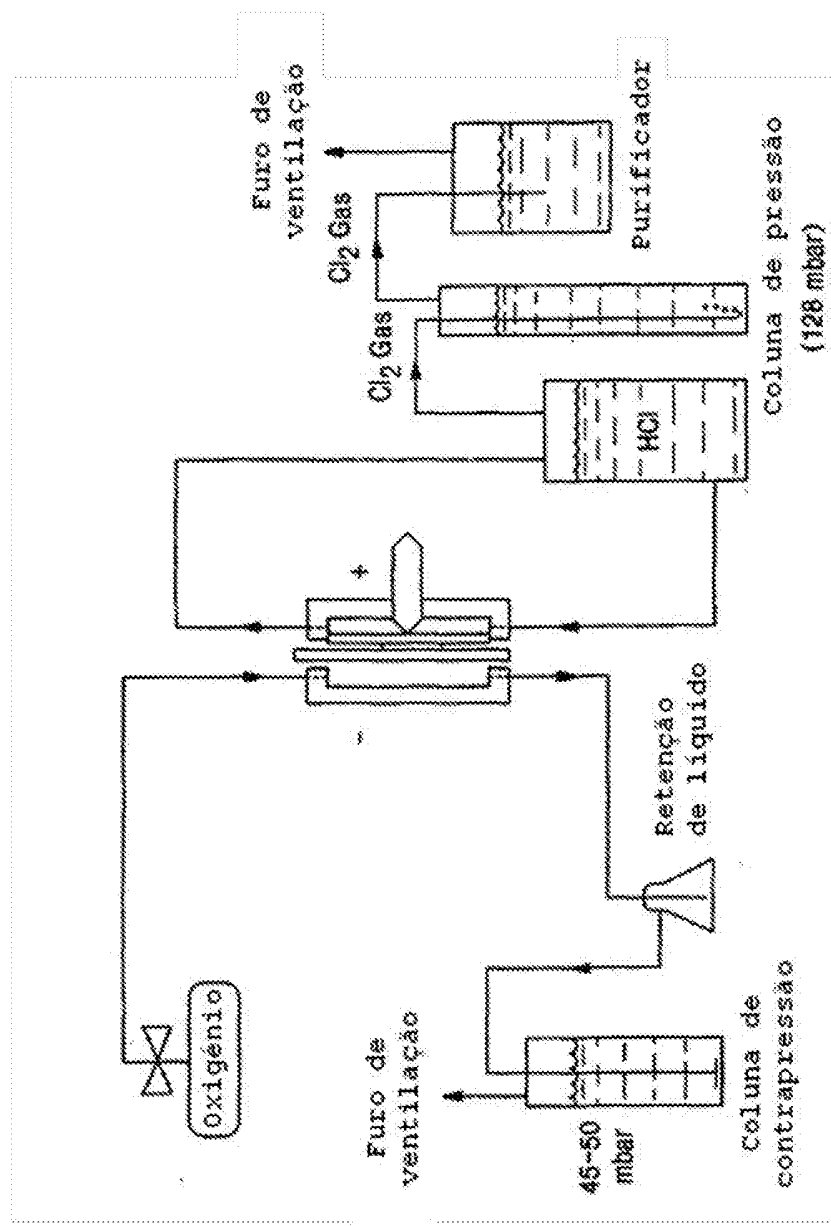


Figura 4

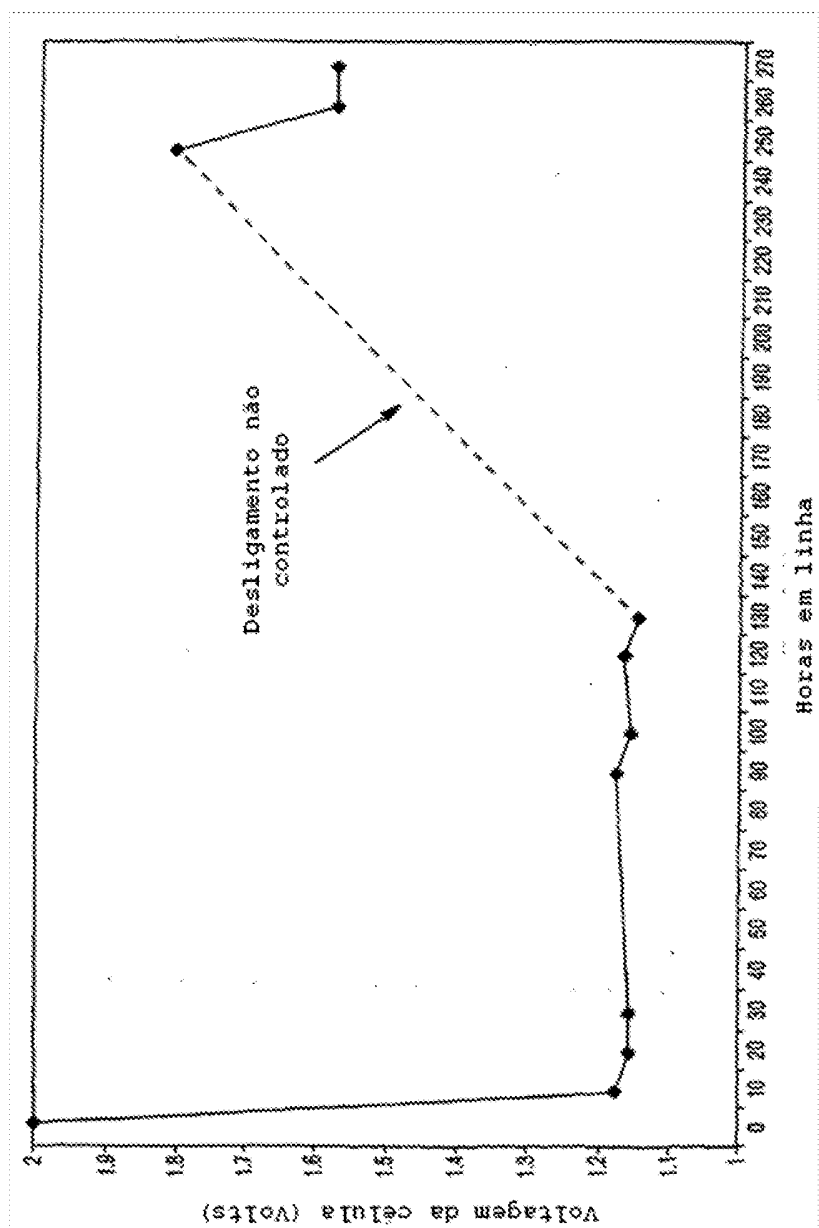


Figura 5

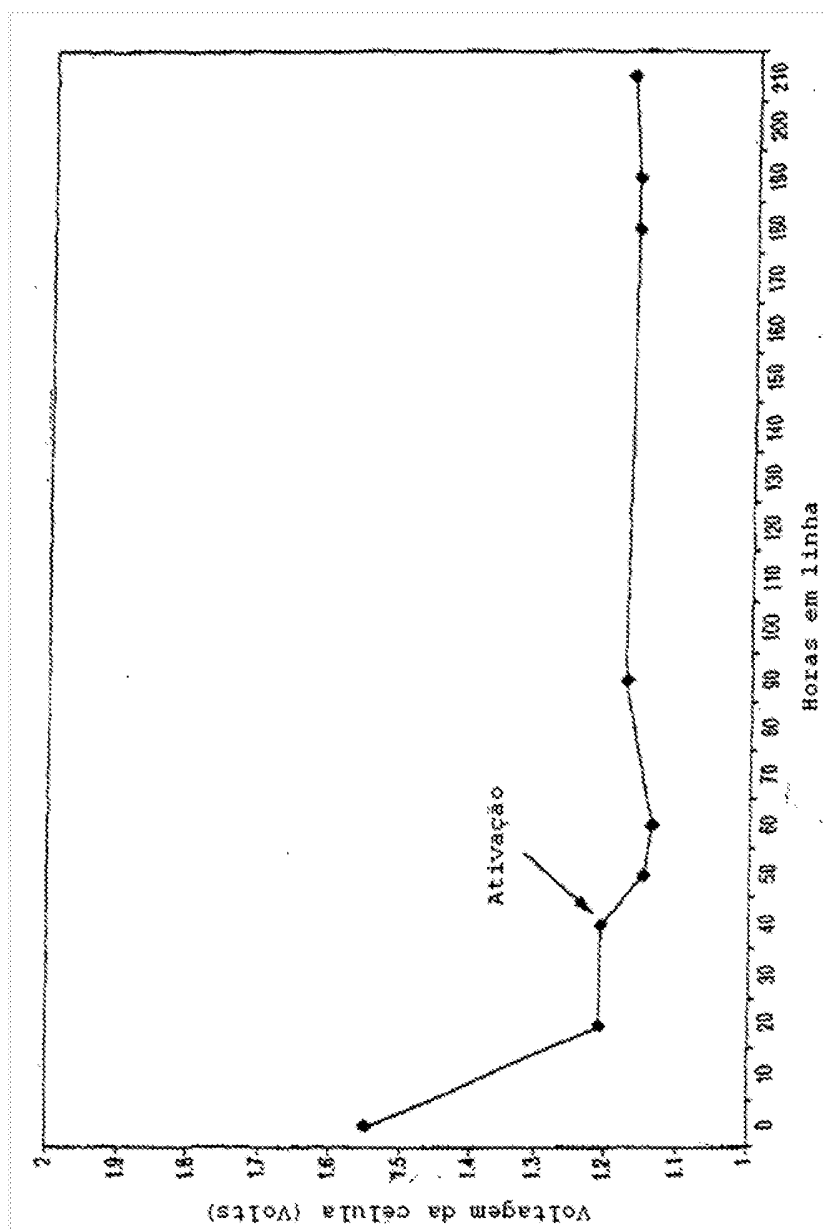


Figura 6

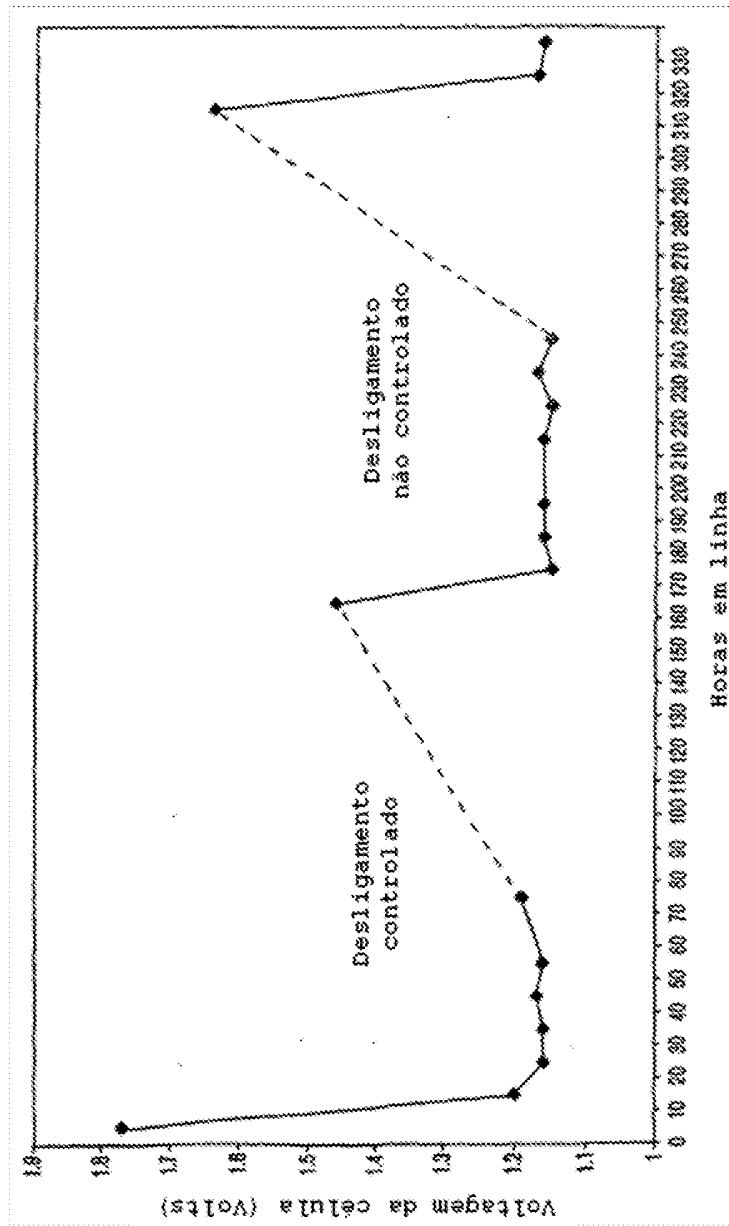


Figura 7

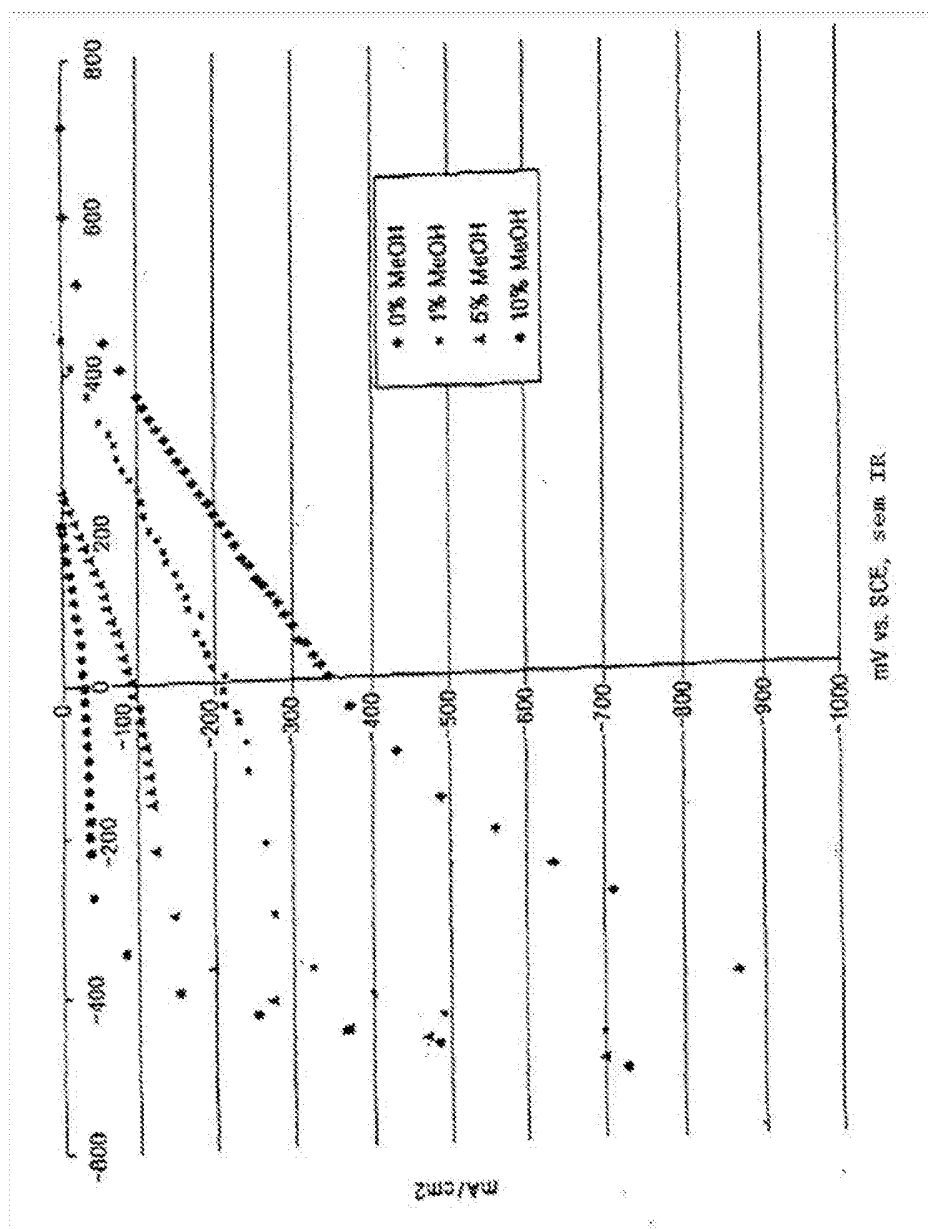


Figura 8

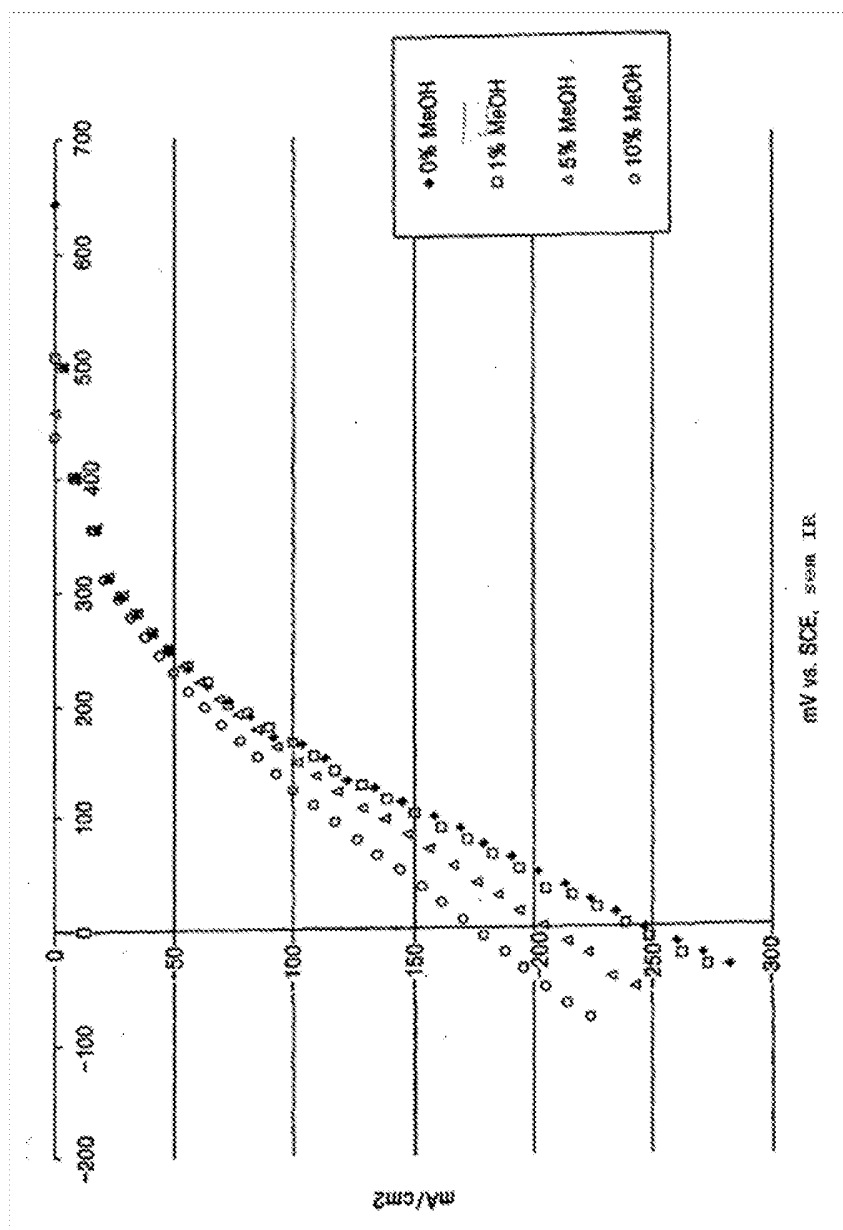


Figura 9

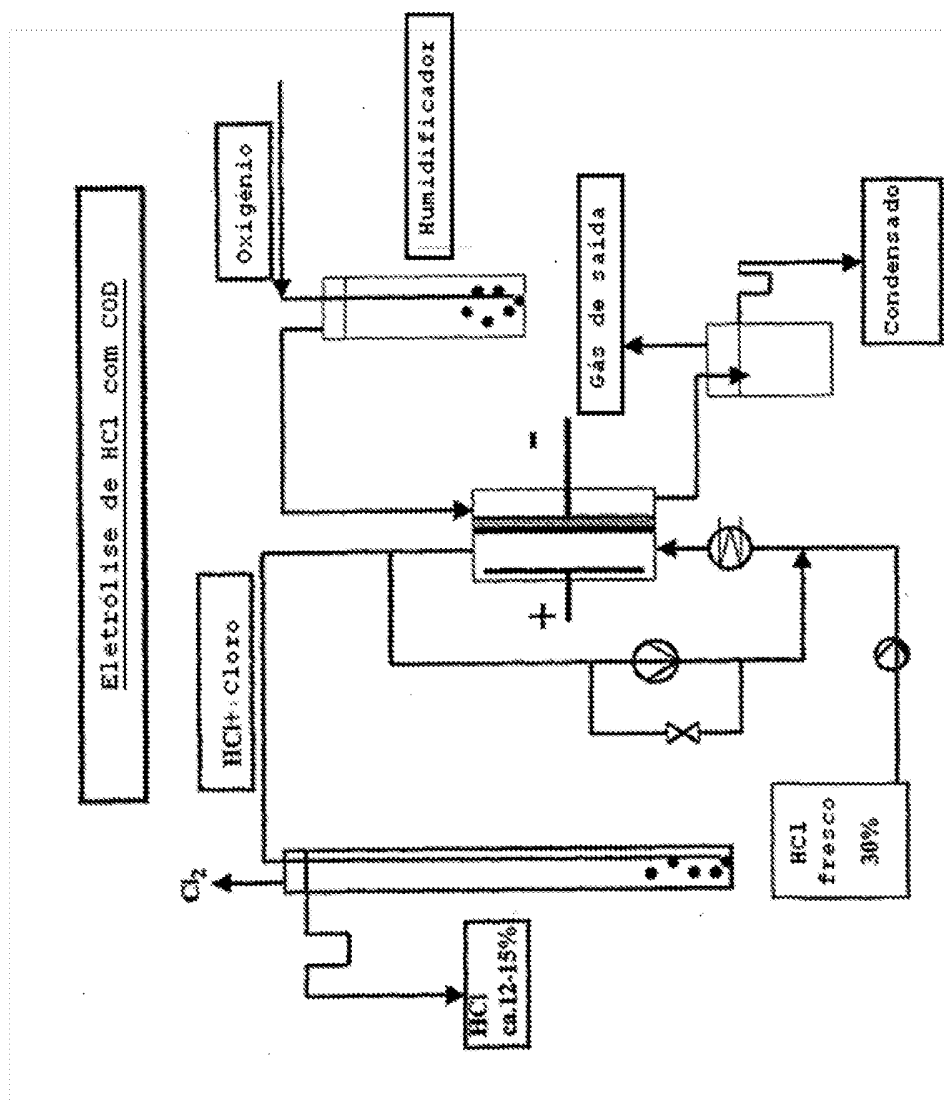


Figura 10

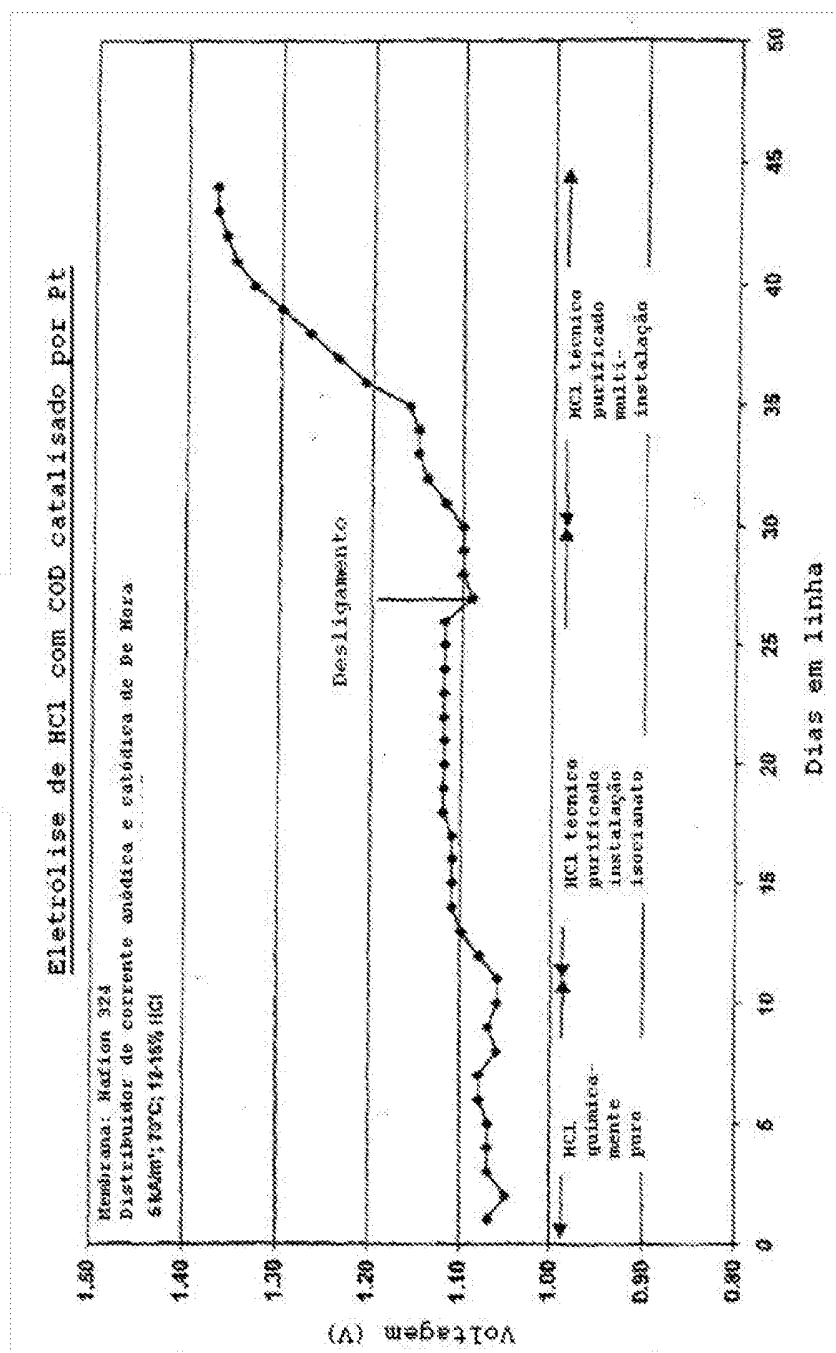


Figura 11

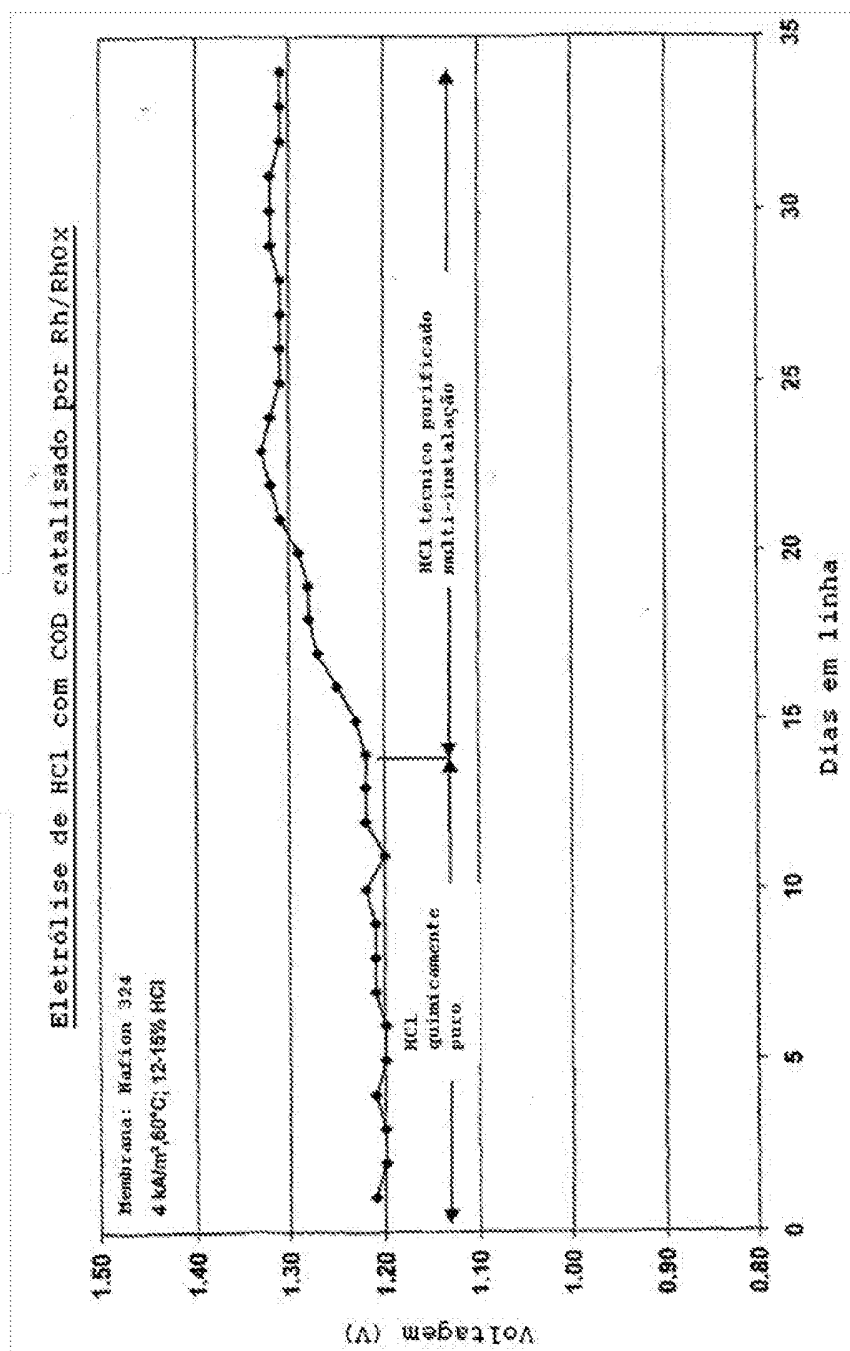


Figura 12

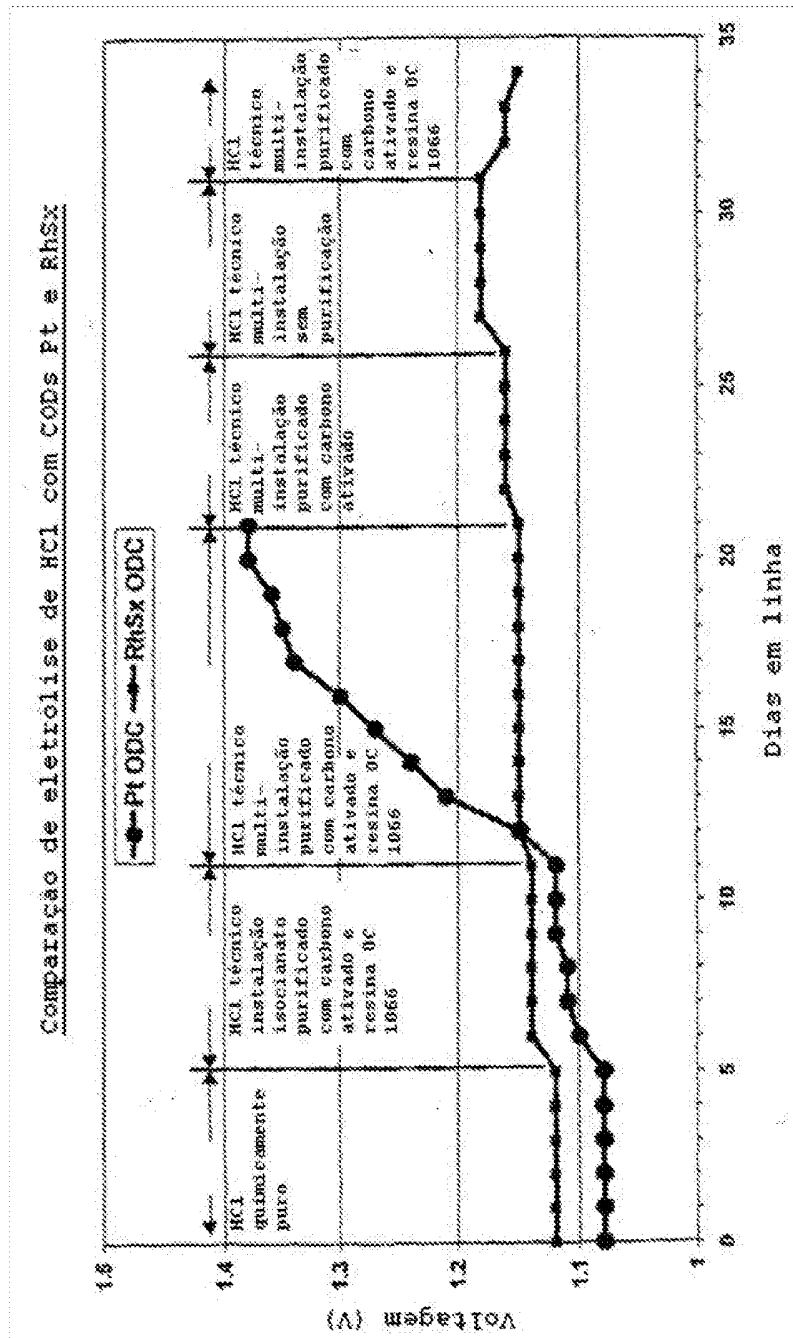


Figura 13

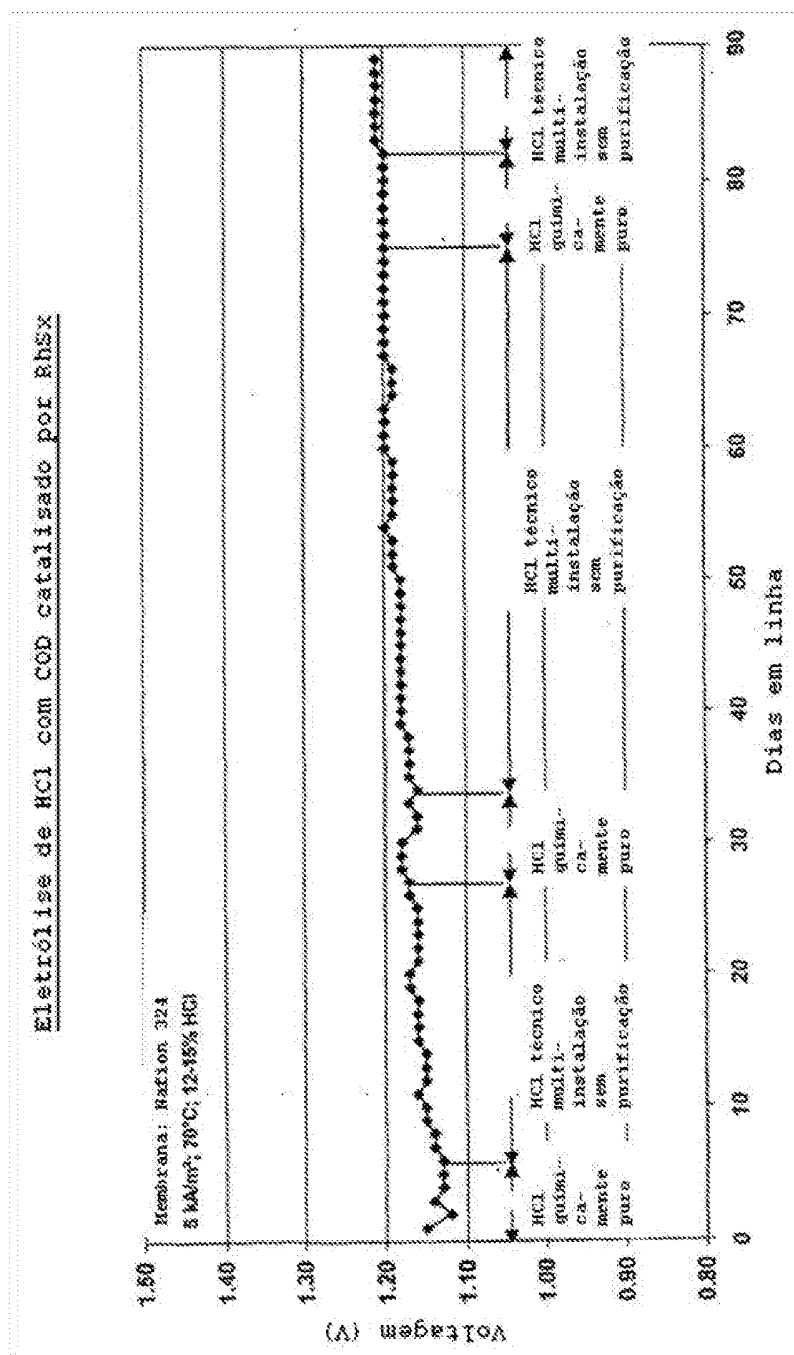


Figura 14

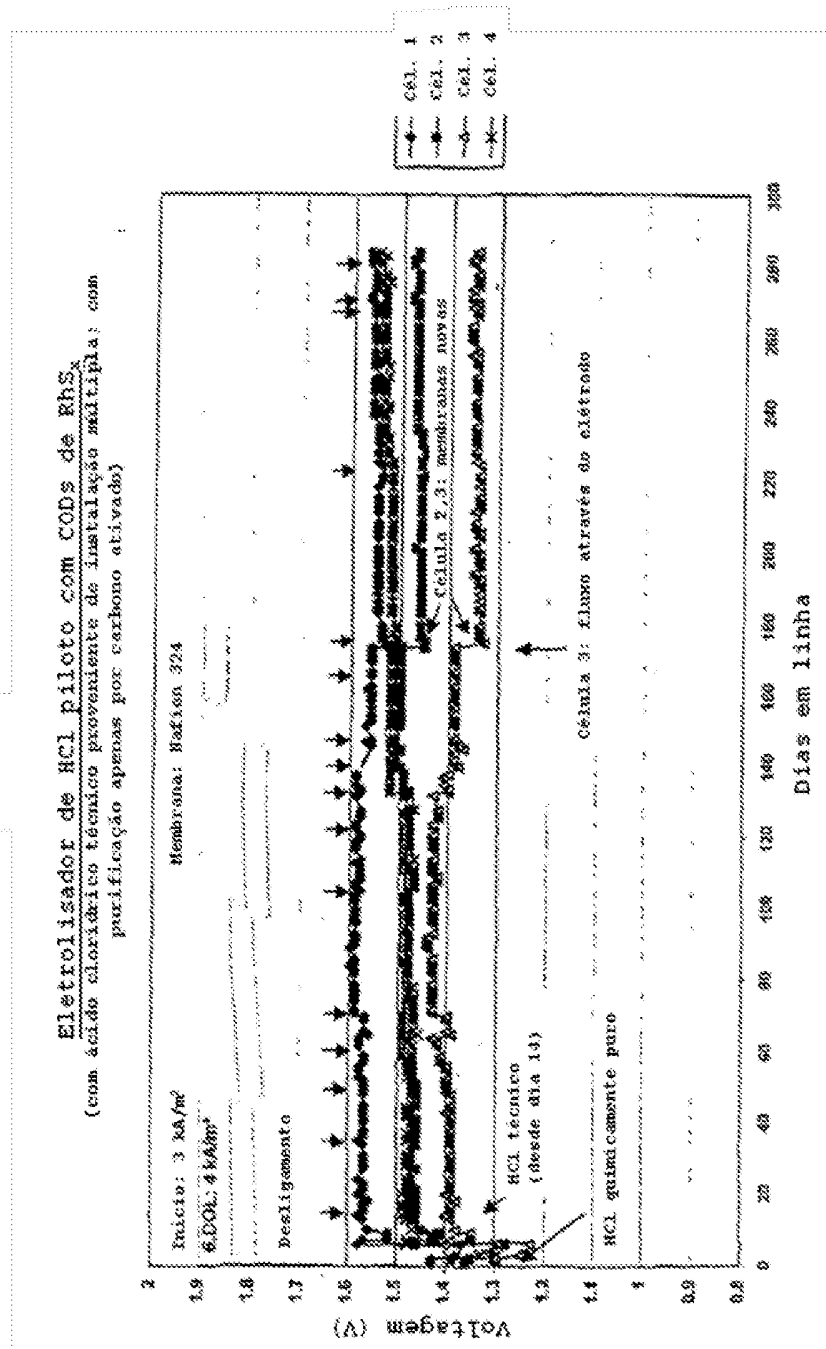


Figura 15

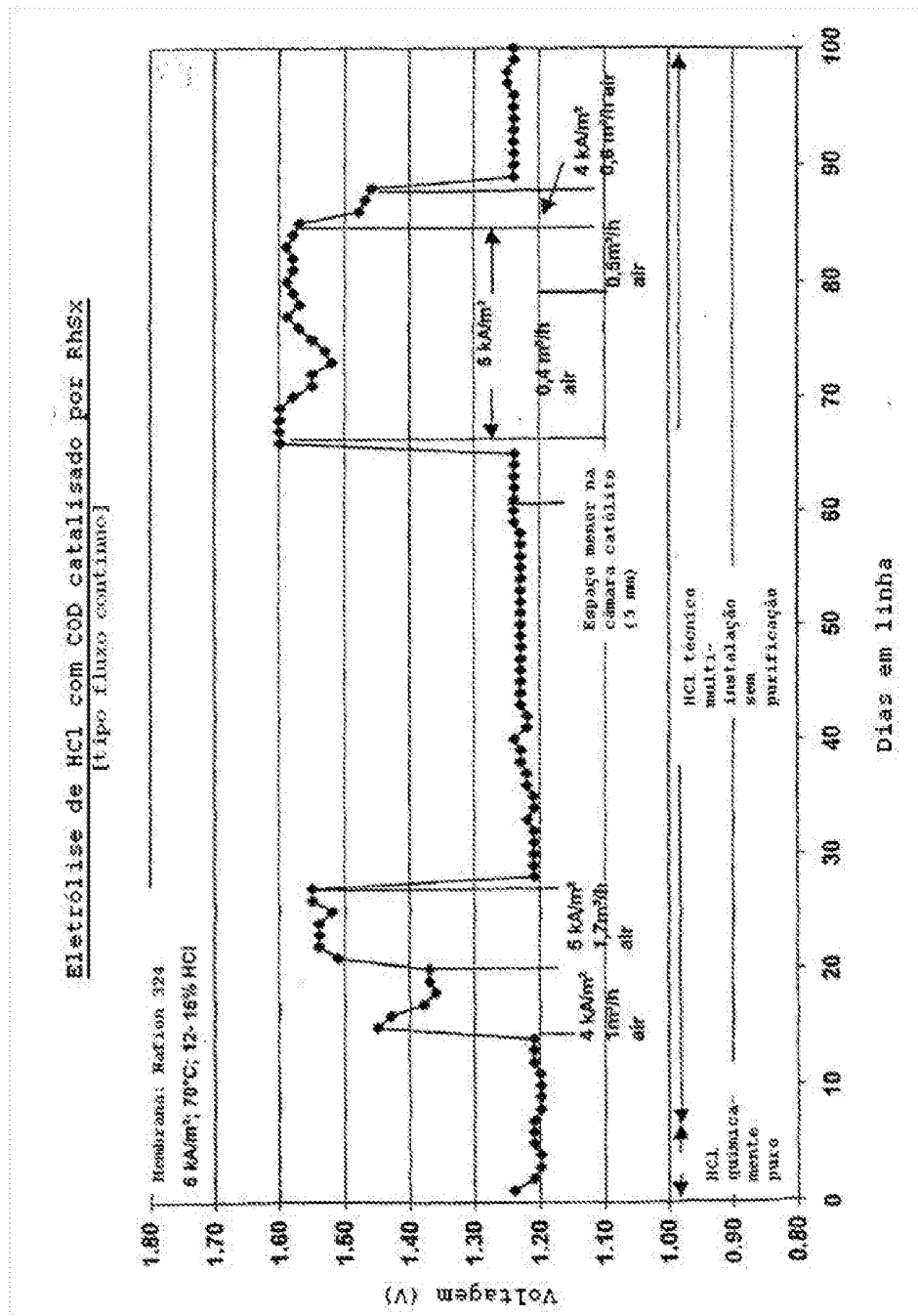


Figura 16

Eletrolise de HCl com COD catalisado por RhSx