



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

(11) PI 1007733-2 B1



(22) Data do Depósito: 23/04/2010

(45) Data de Concessão: 01/10/2019

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL ALCALINO

(51) Int.Cl.: C25B 1/26.

(30) Prioridade Unionista: 15/05/2009 EP 09160401.7; 15/05/2009 US 61/178.621.

(73) Titular(es): AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V..

(72) Inventor(es): MAGNUS ROSVALL; KRISTOFFER HEDENSTEDT; ANNICKA SELLIN; JOHN GUSTAVSSON; ANN CORNELL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010055409 de 23/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/130546 de 18/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/11/2011

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL ALCALINO E PROCESSO PARA A ATIVAÇÃO DE UM CÁTODO EM UMA CÉLULA ELETROLÍTICA PARA A PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL ALCALINO A presente invenção refere-se a um processo para a produção de clorato de metal alcalino, e a um método de ativação de um cátodo, o qual compreende a eletrólise de um eletrólito que compreende o cloreto de metal alcalino em uma célula eletrolítica na qual pelo menos um ânodo e pelo menos um cátodo são dispostos, em que a) o dito eletrólito compreende cromo em qualquer forma em uma quantidade que varia de aproximadamente $0,01 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $500 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ b) o dito eletrólito compreende molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês e/ou as misturas destes em qualquer forma em uma quantidade total que varia de aproximadamente $0,1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ a aproximadamente $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL
ALCALINO

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de clorato de metal alcalino e a um processo para a ativação de um cátodo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] A produção eletrolítica de clorato de metal alcalino, e especialmente de clorato de sódio, é bem conhecida. O clorato de metal alcalino é um produto químico importante, particularmente na indústria de polpa e papel como uma matéria prima para a produção de dióxido de cloro que é amplamente utilizado para clareamento. Convencionalmente, ele é produzido pela eletrólise de cloretos de metais alcalinos em células eletrolíticas não-divididas. A reação química total que ocorre em tais células é



onde M é um metal alcalino. Os exemplos de processos de clorato são descritos, entre outros, nos documentos US 5.419.818 e EP 1 242 654.

[003] Durante a produção do clorato de sódio, o cloreto de sódio é oxidado para formar cloro no ânodo que se transforma subsequentemente em clorato de sódio sob condições químicas controladas. No cátodo, a água é reduzida para formar gás hidrogênio como um subproduto da reação eletroquímica.

[004] O documento US 3.535.216 apresenta um processo para a produção de clorato em uma célula de clorato equipada com cátodos de aço.

[005] No entanto, os cátodos de aço não são

estáveis com o passar do tempo no processo de clorato. O aço também pode corroer na célula eletrolítica. Os cátodos de aço também podem conduzir hidrogênio atômico, por meio do que a conexão entre os cátodos de aço e os ânodos à base de titânio em células bipolares podem necessitar de uma chapa base para impedir a formação de hidreto de titânio. Além disso, foi verificado que o uso de dicromato de sódio e ácido molibdico nas quantidades descritas no documento US 3.535.216 resulta na evolução considerável de oxigênio, o que é indesejável, bem como em uma tensão elevada da célula.

[006] O objetivo da presente invenção consiste na provisão de um processo para a produção de clorato de metal alcalino que reduz a tensão da célula. Um objetivo adicional consiste na provisão de um processo de ativação do cátodo em tal célula de uma maneira conveniente e eficiente ao utilizar pequenas quantidades de cromo e ao ativar o(s) metal(is). Um objetivo adicional da invenção consiste na provisão de um processo com elevada eficiência de corrente catódica. Um objetivo adicionalmente consiste na provisão de um processo no qual a formação de oxigênio é diminuída, por meio do que as perdas de energia e o risco de explosões na célula também são diminuídos.

A INVENÇÃO

[007] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de clorato de metal alcalino, o qual compreende a eletrólise de um eletrólito que compreende cloreto de metal alcalino em uma célula eletrolítica na qual pelo menos um ânodo e pelo menos um cátodo são dispostos, em que

a) o eletrólito dito compreende cromo em qualquer

forma em uma quantidade que varia de aproximadamente $0,01 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $500 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³;

b) o dito eletrólito compreende molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês e/ou as misturas destes em qualquer forma em uma quantidade total que varia de aproximadamente $0,1 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

[008] A presente invenção também se refere a um processo para a ativação de um cátodo em uma célula eletrolítica para a produção de clorato de metal alcalino, o qual compreende a eletrólise de um eletrólito que compreende cloreto de metal alcalino em uma célula eletrolítica na qual pelo menos um ânodo e pelo menos um cátodo são dispostos, em que

a) o dito eletrólito compreende cromo em qualquer forma em uma quantidade que varia de aproximadamente $0,01 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $500 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³;

b) o dito eletrólito compreende molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês e/ou as misturas destes em qualquer forma em uma quantidade total que varia de aproximadamente $0,1 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

[009] Os metais molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês e/ou as misturas destes são aqui indicados como "metais ativadores", os quais podem ser utilizados em qualquer forma, por exemplo, elementais, iônicos e/ou em um composto. De acordo com uma realização, caso misturas de metais ativadores sejam utilizadas, a quantidade total deve estar dentro das faixas reivindicadas.

[010] De acordo com uma realização, a solução de eletrólito compreende cromo em qualquer forma, tipicamente na forma iônica, tais como dicromatos e outras formas de

cromo hexavalente, mas também em formas tais como cromo trivalente, adicionados apropriadamente como um composto de cromo hexavalente, tal como Na_2CrO_4 , Na_2CrO_7 , CrO_3 , ou as misturas destes.

[011] De acordo com uma realização, a solução de eletrólito compreende cromo em qualquer forma em uma quantidade de aproximadamente $0,01 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $100 \cdot 10^{-6}$, por exemplo, de aproximadamente $0,1 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $50 \cdot 10^{-6}$, ou de aproximadamente $5 \cdot 10^{-6}$ a aproximadamente $30 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³.

[012] De acordo com uma realização, o eletrólito compreende molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês e/ou as misturas destes em qualquer forma, por exemplo, de molibdênio, em uma quantidade total que varia de aproximadamente $0,001 \cdot 10^{-3}$ a aproximadamente $0,1 \cdot 10^{-3}$, ou de aproximadamente $0,01 \cdot 10^{-3}$ a aproximadamente $0,05 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

[013] De acordo com uma realização, o eletrólito também pode compreender um agente tampão, tal como bicarbonato (por exemplo, NaHCO_3).

[014] De acordo com uma realização, o eletrólito é substancialmente livre de ferro em qualquer forma, compostos elementais, iônicos, ou de ferro. Por "substancialmente livre" entenda-se aqui que a quantidade de ferro no eletrólito é menor do que $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ ou menor do que $0,01 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

[015] De acordo com uma realização, o ânodo e/ou o cátodo compreendem um substrato, que compreende, por exemplo, pelo menos um dentre o titânio, o molibdênio, o tungstênio, subóxido de titânio, nitreto de titânio (TiN_x), "MAX phase", carbeto de silício, carbeto de titânio, grafite,

carbono vítreo, ou as misturas destes. De acordo com uma realização, o cátodo é essencialmente livre de ferro ou de compostos de ferro. De acordo com uma realização, o cátodo pode compreender até 5% em peso, por exemplo, até 1% em peso, ou até 0,1% em peso de ferro com base no peso total do cátodo. No entanto, o cátodo é preferivelmente livre de ferro ou de compostos de ferro.

[016] De acordo com uma realização, o cátodo pode compreender um núcleo de ferro, contanto que a superfície do cátodo seja coberta com um material resistente à corrosão, de maneira tal que a superfície do cátodo ou o substrato do cátodo fica essencialmente livre de ferro ou de compostos de ferro.

[017] De acordo com uma realização, o substrato é composto de uma "max phase" que compreenda $M_{(n+1)}AX_n$, onde M é um metal do grupo IIIB, IVB, VB, VIB ou VIII da tabela periódica dos elementos, ou uma combinação destes, A é um elemento do grupo IIIA, IVA, VA ou VIA da tabela periódica dos elementos, ou uma combinação destes, X é carbono, nitrogênio, ou uma combinação destes, onde n é 1, 2 ou 3.

[018] De acordo com uma realização, M é escândio, titânio, vanádio, cromo, zircônio, nióbio, molibdênio, háfnio, tântalo, ou combinações destes, por exemplo, titânio ou tântalo. De acordo com uma realização, A é alumínio, gálio, índio, tálio, silício, germânio, estanho, chumbo, enxofre, ou as combinações destes, por exemplo, silício.

[019] De acordo com uma realização, o substrato do eletrodo é selecionado de qualquer um de Ti_2AlC , Nb_2AlC , Ti_2GeC , Zr_2SnC , Hf_2SnC , Ti_2SnC , Nb_2SnC , Zr_2PbC , Ti_2AlN , (Nb,

Ti)₂AlC, Cr₂AlC, Ta₂AlC, V₂AlC, V₂PC, Nb₂PC, Nb₂PC, Ti₂PbC, Hf₂PbC, Ti₂AlN_{0,5}C_{0,5}, Zr₂SC, Ti₂SC, Nb₂SC, Hf₂Sc, Ti₂GaC, V₂GaC, Cr₂GaC, Nb₂GaC, Mo₂GaC, Ta₂GaC, Ti₂GaN, Cr₂GaN, V₂GaN, V₂GeC, V₂AsC, Nb₂AsC, Ti₂CdC, Sc₂InC, Ti₂InC, Zr₂InC, Nb₂InC, Hf₂InC, Ti₂InN, Zr₂InN, Hf₂InN, Hf₂SnN, Ti₂TlC, Zr₂TlC, Hf₂TlC, Zr₂TiN, Ti₃AlC₂, Ti₃GeC₂, Ti₃SiC₂, Ti₄AlN₃, ou as combinações destes. De acordo com uma realização, o substrato do eletrodo é qualquer um de Ti₃SiC₂, Ti₂AlC, Ti₂AlN, Cr₂AlC, Ti₃AlC₂, ou as combinações destes. Os métodos de preparação de materiais tal como listado e que podem ser utilizados como substrato do eletrodo na presente invenção são conhecidos a partir de The MaxPhases:Unique New Carbide and Nitride Materials, American Scientist, volume 89, páginas 334-343, 2001.

[020] De acordo com uma realização, o substrato do ânodo e/ou do cátodo consiste em um material à base de titânio selecionado entre TiO_x (subóxido de titânio) em que x é um número na faixa de aproximadamente 1,55 a aproximadamente 1,99, tal como de aproximadamente 1,55 a aproximadamente 1,95, tal como de aproximadamente 1,55 a aproximadamente 1,9, tal como de aproximadamente 1,6 a aproximadamente 1,85, ou de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 1,8. O óxido de titânio pode ser predominantemente Ti₄O₇ e/ou Ti₅O₉.

[021] De acordo com uma realização, o substrato do ânodo e/ou do cátodo compreende: titânio, nitreto de titânio (TiN_x) em que x varia de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, carbeto de titânio (TiC), ou as misturas destes.

[022] De acordo com uma realização, o material pode ser monolítico, em que x pode ser maior do que 1,67 para

prover uma boa resistência. Os métodos de preparação destes materiais são conhecidos a partir de "Development of a New Material - Monolithic Ti₄O₇ Ebonex[®] Ceramic", da autoria de P. C. S. Hayfield, ISBN 0-85404-984-3, e também são descritos no documento US n.º. 4.422.917.

[023] De acordo com uma realização, o material do cátodo também pode ser composto de uma transição gradual do material de barreira ao material eletrocatalítico. Por exemplo, o material interior pode ser, por exemplo, TiO_x, ao passo que o material superficial é baseado, por exemplo, em TiO₂/RuO₂.

[024] De acordo com uma realização, o ânodo também pode ser composto de tântalo, nióbio e zircônio. Tipicamente, o ânodo inclui um ou mais revestimentos do ânodo na superfície do substrato do ânodo. Outros revestimentos do ânodo úteis podem incluir aqueles que compreendem rutênio, titânio, tântalo, nióbio, zircônio, platina, paládio, irídio, estanho, ródio, antimônio, e suas ligas, combinações e/ou óxidos apropriados. Em algumas realizações, o revestimento do ânodo é um revestimento do ânodo de óxido de rutênio-antimônio ou um derivado deste. Em outras realizações, o revestimento do ânodo é um revestimento do ânodo de óxido de rutênio-titânio ou um derivado deste. Em outras realizações, o revestimento do ânodo é um revestimento do ânodo de óxido de rutênio-titânio-antimônio ou um derivado deste. Em algumas realizações, o ânodo é um ânodo dimensionalmente estável (DSA).

[025] De acordo com uma realização, as densidades do ânodo e/ou do cátodo podem variar, independentemente uma da outra, de aproximadamente 3 a

aproximadamente 20, por exemplo, de aproximadamente 4 a aproximadamente 9, ou de aproximadamente 4 a aproximadamente 5 g/cm³.

[026] De acordo com uma realização, as espessuras do ânodo e do cátodo variam, independentemente uma da outra, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 15, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10, tal como de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5, ou de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 mm.

[027] De acordo com uma realização, o cátodo pode compreender um substrato que compreende o titânio que tem uma camada protetora entre o substrato e um revestimento eletrocatalítico tal como aqui indicado. A camada protetora pode compreender TiO_x em que x é um número na região de aproximadamente 1,55 a aproximadamente 1,95. O óxido de titânio pode ser predominantemente Ti₄O₇ e/ou Ti₅O₉. De acordo com uma realização, a camada protetora pode ser monolítica, em que x pode ser maior do que 1,67 por razões de resistência. A camada protetora pode compreender TiN_x em que x varia de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1.

[028] De acordo com uma realização, o ânodo e/ou o cátodo compreendem um substrato que pode ser desbastado por meio de maquinação, jateamento de areia, jateamento abrasivo, gravação química, e outros ainda, ou combinações, tal como jateamento com partículas graváveis seguido pela gravação. O uso de agentes ácidos de ataque químicos é bem conhecido e tais agentes ácidos de ataque incluem a maior parte dos ácidos inorgânicos fortes, tais

como ácido clorídrico, ácido fluorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, mas também ácidos orgânicos, tal como o ácido oxálico. De acordo com uma realização, um substrato do eletrodo desbastado, jateado e decapado é revestido com um revestimento eletrocatalítico, por exemplo, por meio de imersão, pintura, laminação ou aspensão.

[029] Uma "solução de eletrodeposição de cátodo" faz parte da solução do eletrólito que contém o(s) metal(is) ativando(s) que é(são) depositado(s) em um cátodo para formar um revestimento do cátodo. Onde o ânodo inclui um revestimento, o eletrólito não deve conter um material que degrada o revestimento do ânodo. De acordo com uma realização, o revestimento do cátodo pode cobrir uma parte ou todo o substrato do cátodo a fim de diminuir a sobretensão.

[030] De acordo com uma realização, o eletrólito pode conter metais ativadores apropriados para a deposição no cátodo, tais como molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês, e as misturas destes em qualquer forma adicionada ao eletrólito em uma forma apropriada, por exemplo, forma elemental e/ou como compostos.

[031] De acordo com uma realização, a configuração do eletrodo, isto é, ânodo e/ou cátodo, pode, por exemplo, assumir a forma de uma folha ou placa lisa, uma superfície curva, uma superfície torcida, uma placa perfurada, uma tela de fios tecidos, uma folha de malha expandida, uma haste, um tubo ou um cilindro. De acordo com uma realização, a forma cilíndrica é a preferida.

[032] O termo "ativação in-situ" significa a ativação do cátodo (por exemplo, revestimento, eletrodeposição) executada, por exemplo, quando o processo de

produção de clorato de metal alcalino é executado na célula eletrolítica de clorato. A ativação in-situ não requer a desmontagem mecânica da célula eletrolítica para separar uma ou mais placas do ânodo das placas do cátodo, por exemplo, entre a eletrodeposição e a produção de clorato.

[033] De acordo com uma realização, a "ativação in-situ", tal como aqui empregado, também cobre, por exemplo, a ativação enquanto a usina é operada temporariamente em um "modo de ativação", isto é, sob condições especificamente destinadas à ativação ideal. Isto poderia incluir a execução com a cristalização desativada a fim de não contaminar o produto com o(s) metal(is) ativador(es) e/ou incrementar a utilização do(s) metal(is) ativador(es). Isto poderia envolver, por exemplo, a execução temporária a uma densidade de corrente mais elevada para acelerar a deposição do metal ativador. Isto também poderia envolver a operação da célula enquanto são produzidos cristais de clorato de metal alcalino, porém em condições do processo ligeiramente diferentes, por exemplo, com o pH modificado. De acordo com uma realização, a "ativação in-situ" também compreende o carregamento intermitente e irregular, por exemplo, como uma etapa no procedimento de partida. De acordo com uma realização, a ativação in-situ também compreende a ativação de uma célula ou de um número de células no modo fora de linha utilizando uma composição especial de eletrólito.

[034] De acordo com uma realização, a célula eletrolítica é uma célula não-dividida. Uma "célula eletrolítica não-dividida" é uma célula eletrolítica de clorato que não tem nenhuma barreira física (por exemplo, uma membrana ou um diafragma) entre o ânodo e o cátodo que

funciona para separar o eletrólito. Desse modo, o cátodo e o ânodo estão presentes em um único compartimento. De acordo com uma realização, a célula eletrolítica pode ser uma célula dividida.

[035] De acordo com uma realização, o processo para a produção de clorato de metal alcalino compreende a introdução de uma solução de eletrólito que contém haleto de metal alcalino e clorato de metal alcalino em uma célula eletrolítica tal como aqui definido, a eletrólise da solução de eletrólito para produzir uma solução eletrolisada de clorato, a transferência da solução eletrolisada de clorato a um reator de clorato para reagir ainda mais a solução eletrolisada de clorato para produzir um eletrólito mais concentrado de clorato de metal alcalino. À medida que a eletrólise ocorre, o cloro formado no ânodo hidrolisa imediatamente e forma hipoclorito enquanto gás hidrogênio é formado no cátodo.

[036] De acordo com uma realização, a densidade da corrente no ânodo pode variar de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 4, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 4, de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, por exemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 3,5, ou de aproximadamente 2 a aproximadamente 2,5 kA/m².

[037] De acordo com uma realização, a densidade da corrente no cátodo varia de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 4, por exemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3, por exemplo, de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 3, ou de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5 kA/m².

[038] De acordo com uma realização, o clorato

formado é separado pela cristalização enquanto o licor mãe é reciclado e enriquecido com cloreto para eletrólise adicional para formar hipoclorito.

[039] De acordo com uma realização, o eletrólito contendo clorato é transferido a um reator separado onde é convertido em dióxido de cloro, o qual é separado como uma corrente gasosa. O eletrólito esgotado de clorato é transferido então de volta à unidade de clorato e enriquecido com cloreto para uma eletrólise adicional para formar hipoclorito.

[040] De acordo com uma realização, o pH é ajustado em diversas posições dentro da faixa de 5,5-12 para otimizar as condições do processo para a respectiva operação da unidade. Desse modo, um pH fracamente ácido ou neutro é utilizado na célula eletrolítica e nos vasos de reação para promover a reação de hipoclorito em clorato, ao passo que o pH na célula de cristalização é alcalino para impedir que hipoclorito e cloro gasosos sejam formados e liberados, e para reduzir o risco de corrosão. De acordo com uma realização, o pH da solução alimentada na célula varia de aproximadamente 5 a aproximadamente 7, por exemplo, de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 6,9, tal como de aproximadamente 5,8 a aproximadamente 6,9.

[041] De acordo com uma realização, a solução do eletrólito contém haleto de metal alcalino, por exemplo, cloreto de sódio, em uma concentração de aproximadamente 80 a aproximadamente 180, por exemplo, de aproximadamente 100 a aproximadamente 140, ou de aproximadamente 106 a aproximadamente 125 g/l. De acordo com uma realização, a solução do eletrólito contém clorato de metal alcalino em uma

concentração de aproximadamente 450 a aproximadamente 700, por exemplo, de aproximadamente 500 a aproximadamente 650, ou de aproximadamente 550 a aproximadamente 610 g/l.

[042] De acordo com uma realização, o processo é utilizado para produzir clorato de sódio ou clorato de potássio, mas outros cloratos de metais alcalinos também podem ser produzidos. A produção de clorato de potássio pode ser efetuada ao adicionar uma solução purificada de cloreto de potássio a um fluxo parcial alcalinizado de clorato de sódio eletroliticamente produzido, sucedido pela precipitação de cristais por meio de resfriamento e/ou evaporação. O clorato é produzido apropriadamente por um processo contínuo, mas um processo descontínuo também pode ser utilizado.

[043] De acordo com uma realização, cloreto de metal alcalino na forma de um sal de grau técnico e água natural são empregados para preparar a pasta de sal. Tal preparação é apresentada, por exemplo, no documento EP-A-0 498 484. De acordo com uma realização, o fluxo para as células de clorato é normalmente de 75 a 200 m³ de eletrólito por tonelada métrica de clorato de metal alcalino produzida.

[044] De acordo com uma realização, cada célula de clorato opera a uma temperatura que varia de aproximadamente 50 a aproximadamente 150, por exemplo, de aproximadamente 60 a aproximadamente 90°C dependendo do excesso de pressão na célula-caixa que pode ser de até 10 bar. De acordo com uma realização, uma parte do eletrólito de clorato é reciclada dos vasos de reação à pasta de sal, e uma parte para a alcalinização e filtração de eletrólito e ajuste do pH final da célula de cristalização de clorato. O eletrólito alcalinizado desse é alimentado pelo menos

parcialmente na célula de cristalização, na qual a água é evaporada, e o clorato de sódio é cristalizado e retirado por um filtro ou através de uma centrífuga enquanto a água removida é condensada.

[045] De acordo com uma realização, o licor mãe, que é saturado com respeito ao clorato e contém elevados teores de cloreto de sódio, é reciclado diretamente para a preparação da pasta de sal e através dos depuradores de gás da célula e depuradores de gás do reator.

[046] De acordo com uma realização, a pressão na célula é aproximadamente 20 a 30 mbar acima da pressão atmosférica.

[047] De acordo com uma realização, a condutividade (elétrica) no eletrólito da célula varia de aproximadamente 200 a aproximadamente 700, por exemplo, de aproximadamente 300 a aproximadamente 600 mS/cm.

[048] A invenção tendo sido descrita desse modo, será óbvio que a mesma pode ser variada de muitas maneiras. Os seguintes exemplos ilustrarão ainda mais como a invenção descrita pode ser executada sem limitar o escopo da mesma.

[049] Todas as partes e porcentagens referem-se a parte e porcentagem em peso, caso não esteja indicado de alguma outra maneira.

EXEMPLO 1

[050] Uma pequena usina piloto de produção de clorato que compreende uma célula eletrolítica e um vaso de reação (que também age como um separador do gás) foi utilizada. O eletrólito foi circulado por meio de uma bomba. No topo do vaso do reator, o gás foi retirado; uma pequena

quantidade de um espécie de cloro foi absorvida em hidróxido de sódio 5 molar; a água foi eliminada completamente pela adsorção em dessecativo. O teor de oxigênio no gás remanescente foi medido então continuamente em % em volume. O fluxo de oxigênio (litros/s) também foi medido a fim de calcular a eficiência de corrente catódica (ECC) no cátodo. A vazão de hidrogênio foi determinada ao subtrair a parte de oxigênio da vazão total do gás. A ECC foi calculada então a partir da vazão de hidrogênio utilizando a seguinte expressão: $ECC = (\text{litro normal de } H_2 \text{ por segundo}/22,4) \cdot (2F/I)$, onde F é a constante de Faraday, e I é a corrente através da célula, em ampéres.

[051] O eletrólito de partida utilizado era uma solução de água contendo 120 g/l de NaCl e 580 g/l de NaClO₃. O ânodo na célula eletrolítica era um PSC120 (DSA®, TiO₂/RuO₂) disponível junto à Permascand. Como material do cátodo, foi utilizado um MAXTHAL® 312 (Ti₃SiC₂) (4,1 g/cm³) disponível junto à Kanthal, com uma superfície usinada. A distância entre o ânodo e o cátodo era de aproximadamente 4 mm. A área de superfície geométrica exposta para a eletrólise, para o ânodo e o cátodo, respectivamente, era de 30 cm². Uma densidade da corrente de 3 kA/m² no ânodo e no cátodo foi utilizada em cada experiência. A temperatura no eletrólito durante as experiências era de 80 ± 2 °C.

[052] A ativação do cátodo pela adição de MoO₃ tal como estipulado na tabela 1 é vista claramente, com quantidades baixas de Na₂Cr₂O₇·2H₂O (~9 µM, correspondendo a 18 µM como Cr) também se apresentando no eletrólito.

[053] Na tabela 1, pode-se observar que as experiências nas quais pequenas quantidades de MoO₃ foram

utilizadas no eletrólito resultaram em uma evolução de oxigênio de 3,5-3,8%. Um efeito de ativação significativo pode ser observado na tabela 1, embora a quantidade de MoO₃ no eletrólito seja muito baixa. Os valores na tabela 1 são tomados depois que as condições estáveis foram atingidas, após cada adição.

Tabela 1

Oxigênio (%)	ECC (%)	Tensão da célula (V)	Quantidade de MoO ₃ no eletrólito
3,8	~100	3,27	-
3,8	~100	3,21	1 mg/l (0,007 mM)
3,7	~100	3,17	2 mg/l (0,014 mM)
3,6	~100	3,15	5 mg/l (0,035 mM)
3,5	~100	3,15	10 mg/l (0,07 mM)

EXEMPLO 2

[054] Os efeitos de longa duração foram estudados quando 1 mg/l (0,007 mM) e 100 mg/l (0,7 mM), respectivamente, de MoO₃ foram adicionados ao eletrólito (tabela 2). A configuração foi tal como no Exemplo 1 (com um novo eletrodo MAXTHAL® 312 como cátodo).

Tabela 2

Oxigênio (%)	ECC (%)	Tensão da célula (V)	MoO ₃ no eletrólito*
> 4	~100	3,31	-
3,5*	~100**	3,15**	1 mg/l (0,007 mM)
>>4**	~100**	3,11**	100 mg/l (0,7 mM)

* 5 horas após a adição de MoO₃.

** 4 horas após a adição de MoO₃.

[055] É evidente que a experiência com 100 mg/l de MoO₃ resulta em níveis consideráveis de oxigênio. O cátodo, no entanto, é ativado consideravelmente.

EXEMPLO 3

[056] Em um teste para estudar como a densidade da corrente catódica afeta a ativação do cátodo (um novo

MAXTHAL® 312), a configuração e o eletrólito de partida do Exemplo 1 foram utilizados. Depois de serem adicionados 50 mg/l (0,35 mM) de MoO₃ ao eletrólito, uma ativação da tensão da célula até 3,05 V foi estabilizada a 2 kA/m². Em seguida, a densidade da corrente no cátodo foi aumentada para 3 kA/m² por aproximadamente uma hora e meia, e então abaixada novamente para 2 kA/m². O cátodo ficou ainda ativado por aproximadamente 20 mV somente pelo aumento na densidade da corrente por um período de três minutos.

EXEMPLO 4

[057] Foi realizada uma série de experimentos em pequena escala em que molibdênio foi adicionado ao eletrólito. Uma solução de NaCl 5 M (aquosa) foi utilizada em todos os eletrólitos. Nenhum cromato estava presente nas experiências. Como eletrodo operacional, foi utilizado um disco de titânio girando a 3.000 rpm a 70°C e a um pH 6,5. Seis experiências foram realizadas em que o potencial no eletrodo operacional foi mantido em -1,5 V versus Ag/AgCl por cinco minutos. Depois disto, o potencial foi abaixado. A uma determinada densidade da corrente, 0,5 kA/m² no eletrodo operacional, leituras do potencial versus Ag/AgCl foram amostradas tal como indicado nas tabelas 3 (NaCl 5 M) e 4 (NaCl 5M, 15 mM de NaClO).

Tabela 3

N°	C(Na ₂ MoO ₄), mM	C(MoO ₃), mM	E (V) vs. Ag/AgCl
1	0	0	-1,50
2	1	0	-1,25
3	0	1	-1,25

Tabela 4

N°	C(Na ₂ MoO ₄), mM	C(MoO ₃), mM	E (V) vs. Ag/AgCl
----	------------------------------------------	--------------------------	-------------------

1	0	0	-1,47
2	1	0	-1,19
3	0	1	-1,19

[058] É evidente que pequenas quantidades de espécies de molibdênio reduzem a tensão no cátodo de titânio.

EXEMPLO 5

[059] Como um teste para ver como uma espécie de tungstênio se compara à espécie de molibdênio como ativador, três experiências foram realizadas, também aqui utilizando um disco rotativo. Neste caso o material do eletrodo era Maxphase (Maxthal 312[®] da Kanthal). Nesta experiência, o disco estava girando a 3.000 rpm, polarizado a 2 kA/m². A solução do eletrólito continha NaCl 5M (aquoso) a uma temperatura de 70°C, e um pH de 6,5. As experiências foram realizadas de acordo com a tabela 5 e as leituras foram feitas após quinze minutos.

Tabela 5

N°	Aditivo	E (V) vs. Ag/AgCl*
1	Nenhum	-1,53
2	10 mM de Na ₂ MoO ₄	-1,39
3	10 mM de Na ₂ WO ₄	-1,43

* O potencial foi corrigido para a queda de iR

EXEMPLO 6

[060] Para estudar o efeito do cromo, quatro experiências foram realizadas com os eletrólitos tal como indicado na tabela 6. Um disco de titânio foi utilizado como eletrodo operacional, girando a 3.000 rpm a 70°C e a um pH 6,5. O potencial no eletrodo operacional foi mantido em -1,5 V versus Ag/AgCl por cinco minutos. Depois disto, o potencial foi abaixado por uma razão de 50 mV/s e a densidade da corrente no eletrodo operacional foi monitorada. Nas experiências, a densidade da corrente foi amostrada a

aproximadamente $-0,8$ V versus Ag/AgCl e utilizada como a medição de quão significativa é a redução do hipoclorito. Correntes catódicas mais elevadas neste potencial irão apontar para mais redução de hipoclorito, e desse modo uma seletividade mais baixa para a evolução de hidrogênio, eventualmente acarretando uma eficiência da corrente catódica mais baixa, tal como medido nos Exemplos 1 e 2.

Tabela 6

N°	Composição do eletrólito	Densidade da corrente a $-0,8$ V vs. Ag/AgCl
1	5 M de NaCl + 15 mM de NaClO	$-0,33$ kA/m ²
2	5 M de NaCl + 15 mM de NaClO + 20 μ M Cr(VI)	$-0,01$ kA/m ²
3	110 g/dm ³ de NaCl + 550 g/dm ³ de NaClO ₃ + 15 mM de NaClO + 18 μ M Cr(VI)	$-0,02$ kA/m ²
4	110 g/dm ³ de NaCl + 550 g/dm ³ de NaClO ₃ + 15 mM de NaClO + 2 μ M de Cr(VI)	$-0,14$ kA/m ²

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE CLORATO DE METAL ALCALINO, caracterizado por compreender a eletrólise de um eletrólito que compreende cloreto de metal alcalino em uma célula eletrolítica na qual pelo menos um ânodo e pelo menos um cátodo são dispostos, em que

a) o dito eletrólito compreende cromo em qualquer forma em uma quantidade que varia de $0,01 \cdot 10^{-6}$ a $100 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³;

b) o dito eletrólito compreende molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês e/ou as misturas destes em qualquer forma em uma quantidade total que varia de $0,1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ a $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³; e em que

o cátodo compreende um substrato, compreendendo pelo menos um dentre titânio, molibdênio, tungstênio, subóxido de titânio, nitreto de titânio (TiN_x), "MAX phase", carbeto de silício, carbeto de titânio, grafite, carbono vítreo, ou as misturas destes; e em que

o cátodo é livre de ferro ou de compostos de ferro.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por um composto de cromo ser adicionado ao eletrólito na forma de Na₂CrO₄, Na₂Cr₂O₇, CrO₃ e/ou misturas destes.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pela célula ser não-dividida.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo formato do ânodo e/ou do cátodo ser cilíndrico.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 4, caracterizado por cromo estar presente no eletrólito em uma quantidade que varia de $0,1 \cdot 10^{-6}$ a $50 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por molibdênio, tungstênio, vanádio, manganês e/ou misturas destes estarem presentes no eletrólito em uma quantidade de $0,001 \cdot 10^{-3}$ a $0,1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo substrato do cátodo ser selecionado entre titânio, "MAX phase", e/ou misturas destes.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pela densidade da corrente no ânodo variar de 0,6 a 4 kA/m².

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pela densidade da corrente no cátodo variar de 0,05 a 4 kA/m².

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pela densidade da corrente no ânodo variar de 1 a 3,5 kA/m².

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pela densidade da corrente no cátodo variar de 0,6 a 2,5 kA/m².