





apurada de una cuba de mercurio puede por ejemplo permitirse que se dirija al desecho o puede volverse a saturar con sal y someterse de nuevo a la electrolisis en una cuba de mercurio.

5. En un proceso denominado de salmuera de desecho, es corriente purificar la salmuera bruta solo con respecto a su contenido de magnesio y de hierro. De la salmuera así purificada, se retira alrededor de la mitad de su sal, por electrolisis en una cuba de mercurio, y la salmuera
10. de salida de las cubas que se encuentra a una temperatura elevada, a causa de la degradación de la energía eléctrica transformada en calor por la resistencia ohmica en la cuba. La salmuera abandona la cuba saturada con cloro y aunque parte del cloro disuelto puede recuperarse, en
15. parte se pierde como cloro residual disuelto en la salmuera que se descarga para dirigirse al desecho.  
En un procedimiento de re-saturación de la salmuera, la salmuera bruta se purifica en cuanto a su contenido de hierro, magnesio y calcio y luego se evapora para recuperar la
20. sal. La salmuera que abandona una cuba de mercurio, vuelve a saturarse con la sal obtenida de este modo. Pueden usarse a voluntad la sal gema o la de salinas para saturar la salmuera, en cuyo caso es necesario purificar la salmuera re-saturada en cuanto a su contenido de magnesio, hierro y
25. calcio, antes de retornar a las cubas. En estos procedimientos de re-saturación, se conserva una parte apreciable del calor producido en la salmuera. Las cubas funcionan, por tanto, a una temperatura superior a la del procedimiento de salmuera de desecho.
30. En algunos casos, puede resultar ventajoso enfriar

250 40



la salmuera de salida de las cubas y luego retornarla a las cubas de salmuera, para re-saturación.

- En un procedimiento de salmuera de desecho, el voltaje de la cuba de mercurio es, generalmente, superior al
5. del sistema de re-saturación, dado que es corriente alimentar la salmuera en frio a las cubas. Sin embargo, se ha reconocido desde hace tiempo que resultaría ventajoso calentar la salmuera introducida en las cubas de mercurio, en un procedimiento de salmuera de desecho. Si la calefacción
10. se realizara con vapor, el coste de la misma escasamente se compensaría con la reducción de voltaje como resultado de trabajar a una temperatura superior. La temperatura de la salmuera introducida puede sin embargo elevarse utilizando el calor en la actualidad perdido en la salmuera
15. **caliente** que abandona la cuba, pero hasta ahora no ha sido posible realizarlo económicamente, a causa de la acción corrosiva del cloro caliente existente en la salmuera de desecho introducida.
- Para un sistema de re-saturación de electrolisis
20. de la salmuera en una cuba de mercurio, en los últimos años se está desarrollando una tendencia muy apreciable hacia la aplicación a cargas cada vez más elevadas. Así, mientras que hasta hace poco tiempo era general una carga de 2-3  $Ka/m^2$ , en la actualidad se aplican cargas dobles
25. o triples a la indicada, de modo que se presenta una caída de voltaje superior a través de la cuba para la circulación de esta corriente más elevada a su través. Consiguientemente, existe una mayor disipación de calor en la cuba y, por tanto, una temperatura más elevada de la salmuera. Este
30. aumento en la temperatura, puede proseguir hasta un grado



tal que rebase el límite de temperatura para algunos de los materiales de construcción utilizados en la cuba, por ejemplo acero dulce revestido con ebonita, y puede ser necesario eliminar una cierta proporción de calor de la salmuera en re-circulación, antes de devolverla a la cuba a pesar de lo cual la energía <sup>precisa</sup> para producir una cantidad dada de cloro o de álcali es inferior cuanto más elevada sea la temperatura.

10. Se han utilizado para este objeto tipos de refrigeradores distintos, por ejemplo refrigeradores de tubos de vidrio y refrigeradores impregnados con grafito. Dado que la salmuera en circulación puede contener cloro disuelto, la elección de materiales metálicos se restringe en alto grado.

15. Por ejemplo, en un artículo publicado por W.G. Renshaw y Perry R. Bism, con el título de "Ventajas importantes del Titanio en la Industria Química" en "Corrosión" 1.955, II, nº 1, págs. 57 a 63, se hace constar que el titanio resultaría un material excelente para todos

20. los tipos de equipo destinados al manejo de cloruro, cuando las fabricaciones complicadas pueden dar lugar a esfuerzos residuales suficientes para producir el agrietamiento, y que el titanio resultaría útil para los cambiadores de calor en la fabricación de ácido nítrico. Se hacen

25. figurar, curvas, por ejemplo, para mostrar la pasividad del titanio para cloruro sódico N/100.

30. Sin embargo, como han demostrado una serie de investigaciones en esta materia, algunos metales entre los que pueden citarse como ejemplo el vanadio, el hierro, el titanio y el cromo, cuando se hallan presentes



- en salmuera pura, aun en la proporción apreciablemente inferior a una parte por millón de la salmuera, son susceptibles de producir un aumento considerable en la cantidad de descarga de hidrógeno en el estado de una cuba de mercurio,
5. con una tendencia consiguiente a contaminar el cloro en ella producido. Esto es muy peligroso, a causa de las mezclas explosivas de hidrógeno y cloro que pueden producirse. Constituye una opinión muy sostenida que el titanio en este respecto, es dañino en proporciones de
10. traza. Se atribuye esto al hecho de que el titanio no se amalgama con la amalgama de sodio y, por tanto, puede favorecer la formación local de pares electrolíticos, con la amalgama como ánodo y los núcleos de titanio depositados en la superficie de la amalgama, como cátodo.
15. Se ha comprobado que una salmuera que contenga iones de calcio y trazas de titanio puede electrolizarse sin peligro en una cuba de mercurio. Así, por ejemplo, las salmueras brutas que al llegar de los pozos o depósitos están saturadas con sulfato de calcio y por tanto
20. contienen el equivalente de 1.400 partes por millón de calcio, después de la eliminación de por lo menos prácticamente todo su contenido de magnesio, se ha observado que son especialmente adecuadas para elevarse de temperatura en cambiadores de calor de titanio por salmuera de
25. desecho que abandone las cubas de mercurio, y para introducirse a continuación en las cubas de mercurio, y electrolizarse en ellas.
30. De acuerdo con este invento, el procedimiento para la obtención de productos electrolíticos por electrolisis de salmuera en una cuba de mercurio, en el que la salmuera



se hace pasar a través de un cambiador de calor antes de penetrar en la cuba de mercurio, se caracteriza porque el cambiador de calor se construye de titanio, y la salmuera contiene iones de calcio.

5. Con preferencia, el contenido de iones de calcio en la salmuera es de 600 - 1.400 partes por millón peso/peso.

10. Si se desea, la salmuera de un contenido deseado de iones de calcio que penetra en una cuba de mercurio, se calienta en el cambiador de calor de titanio, por la salmuera de desecho que sale de una cuba de mercurio.

15. Por otra parte, si se desea, la salmuera apurada que abandona una cuba de mercurio, se regenera a la concentración deseada con cloruro sódico, y, si es necesario, al contenido de calcio preciso, y se enfría en el cambiador de calor de titanio, por medio de un fluido refrigerante que lo atraviesa, antes de introducirse en una cuba de mercurio y de someterse en ésta a la electrolisis.

20. El titanio es ventajoso como material para la construcción de cambiadores de calor destinados a usarse en relación con la electrolisis de salmuera en cubas de mercurio, ya que, por ser metal, tiene una elevada conductividad térmica, y es uno de los pocos metales dotados de un alto grado de resistencia a la salmuera clorada.
25. Otros metales, por ejemplo el platino o el tantalio, que tiene la resistencia adecuada a la corrosión, son intrínsecamente demasiado caros a este respecto, a la vez que el peso necesario sería relativamente
30. muy grande a causa de la elevada densidad del platino que



es de 21,4 y la del tantalio es de 16,6. La del titanio es de 4,6 solamente, Así, cualquier espesor de material, solamente contiene de 1/4 a 1/5 del peso del metal cuando se construye de titanio comparado con la construcción de tantalio o de platino. Si se emplean materiales no-metálicos, con conductividad térmica muy inferior, o propiedades mecánicas menores, los cambiadores de calor resultan pesados y caros.

10. Se ha comprobado que en los cambiadores de calor del tipo que permite velocidades de circulación elevadas, susceptibles de utilizarse en la aplicación de este invento, los componentes de cambio de calor pueden construirse de planchas de titanio moldeadas por compresión.

15. Así, pues, un cambiador de calor del tipo que permite elevadas proporciones de circulación y en el que los componentes de cambio de calor estén contruidos con plancha metálica, se caracteriza porque los componentes de cambio de calor se hallan constituidos por plancha de titanio moldeada por compresión.

20. En un cambiador de calor segun el presente invento, la plancha de titanio moldeada por compresión puede ser relativamente delgada, lo cual reduce la cantidad de titanio necesario; el grado elevado de circulación, permite una alta velocidad de la salmuera en contacto con las superficies de cambio térmico, con los coeficientes consiguientemente elevados de transmisión de calor, que reduce tambien la necesidad de titanio; los elementos de los cambiadores de calor pueden limpiarse fácilmente, y

25.

30. la plancha de titanio es de fabricación y manipulación



fáciles.

Por vía de ejemplo se describe un tipo de cambiador de calor de acuerdo con este invento, haciendo referencia al dibujo esquemático adjunto, que representa, en perspectiva,

5. una vista despiezada del conjunto indicando también las trayectorias de la circulación de la salmuera entre las placas del cambiador de calor de la construcción representada.

10. En el dibujo, 1 son planchas de titanio onduladas y moldeadas a presión, situadas entre el cabezal fijo de un bastidor de sostén, y una placa móvil de presión (que no se representan). Las placas 1 se comprimen fuertemente entre sí con guarniciones delgadas de caucho 2, 3, entre ellas, a modo de un filtro-prensa; las
15. guarniciones 2,3 proporcionan cierres en los bordes de las placas 1 y forman departamentos entre estas. Cada una de las placas 1 tiene un paso 4 en cada uno de sus cuatro vértices, y una disposición adecuada de las guarniciones 2,3 como se indica en 5, 6, 7, 8 permite que la salmuera
20. introducida siga trayectorias 9 mientras que la salmuera de desecho sigue trayectorias 10 sin mezclarse una con otra, siendo de sentido contrario, prácticamente las dos circulaciones.

25. Los elementos del cambiador de calor, aparte de las placas 1 y las guarniciones 2,3, en contacto con la salmuera, pueden ser de titanio o de otro material adecuado, por ejemplo acero dulce revestido de ebonita.

30. Empleando el procedimiento y el cambiador de calor de acuerdo con este invento en una batería de cubas de mercurio en un procedimiento de salmuera de



- desecho, en experimentos preliminares se ha observado que elevando la temperatura de alimentación de 9<sup>a</sup> C. a 35,7<sup>a</sup> C., el ahorro de voltaje por cuba es de 134mV a 2kA/m<sup>2</sup>, que equivale a 112 Wh/ tonelada de cloro, o a 3% de la energía total que se habría precisado si no se hubiera utilizado el procedimiento y el cambiador de calor de este invento.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 19 de junio de 1959 n<sup>o</sup> 21.092, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: " Procedimiento y aparato para la obtención de productos electrolíticos, por electrolisis de salmuera en cubas de mercurio"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de productos electrolíticos por electrolisis de salmuera en cubas de mercurio, caracterizado porque la salmuera se hace atravesar un cambiador de calor antes de penetrar en la cuba de mercurio; el cambiador de calor es de titanio, y la salmuera contiene iones de calcio.

- 2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según lo especificado en



la reivindicación 1ª, caracterizado porque el contenido de iones de calcio en la salmuera es de 600 - 1.000 partes por millón peso/peso.

5. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la salmuera que penetra en la cuba de mercurio se calienta en el cambiador de calor, de titanio, por la salmuera de desecho que abandona la cuba de mercurio.

10. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la salmuera apurada que sale de la cuba de mercurio se regenera a la concentración deseada con cloruro sódico, y luego se enfría en el cambiador de calor de titanio, por un fluido refrigerador que lo atraviesa, antes de introducirse en la cuba de mercurio y de someterse a electrolisis en ella.

20. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, caracterizado porque la lejía apurada que abandona la cuba de mercurio se devuelve a una cuba de mercurio después de elevarla al contenido de iones de calcio necesarios, y de enfriarse en el cambiador de calor, de titanio.

25. 6ª.- Aparato, para la aplicación práctica del procedimiento especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por permitir elevadas proporciones de circulación y porque los componentes de cambio de calor se construyen de plancha metálica y, además, porque los componentes mencionados son de plancha de titanio moldeada por compresión.

259046



7º.- Procedimiento y aparato para la obtención de productos electrolíticos, por electrolisis de salmuera en cubas de mercurio; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5. Esta memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 18 JUN. 1960

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEVEDO Y MODET  
P. P.

