



27
268425

PATENTE DE INVENCION

=====
Ref. I.C.I. Case Nr.G.14837

Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 247.601, concedida en 15 de abril de 1959, por PERFECCIONAMIENTOS EN CUBAS ELECTROLITICAS MULTIPLES."

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos en, o relativos a, las cubas electroquímicas múltiples. Mas especialmente, se refiere a cubas electrolíticas múltiples, que contengan una serie de pilas electrolíticas sencillas, para la fabricación de cloratos de metal



alcalino, partiendo de soluciones acuosas de cloruros de metal alcalino.

- Es conocido el preparar cloratos de metal, alcalino por electrolisis de soluciones de cloruro de metal alcalino en pilas unitarias en las que los ánodos son de grafito, el cátodo es de hierro o acero y no existe diafragma alguno entre los ánodos y el cátodo. Se han empleado también como materiales para los ánodos, bloques de magnetita y planchas de platino, pero a causa de que la densidad máxima de corriente posible con la magnetita es reducida, y dado el elevado coste, prohibitivo, de los ánodos de plancha de platino, se emplean casi universalmente los ánodos de grafito. El empleo de estos ánodos, sin embargo, impone elevados gastos sobre el proceso, a causa de la elevada proporción de desgaste de los mismos. El pH del electrolito en las pilas productoras de cloratos, es relativamente elevado, de tal modo que la oxidación del grafito por descarga de iones de hidroxilo, es enérgica. Las elevadas proporciones de desgaste llevan, no solamente a los altos costes de sustitución de los ánodos, sino también al aumento progresivo de la tensión de la pila, por el aumento de la separación ánodo-cátodo, y con ello, a un consumo excesivo de energía. Además, la máxima densidad de corriente anódica susceptible de aplicarse para una proporción aceptable de desgaste anódico, se limita a 1,5 kiloamperios/m² aproximadamente, aun cuando se adopten medidas para refrigerar la pila, y cuando no se cuenta con la refrigeración, la densidad de corriente anódica puede ser tan reducida como 0,2 á 0,5 kA/m².
- En la solicitud de patente británica n^o de serie 845.043, se describe y reivindica una pila electrolítica
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



268425

- múltiple, adaptable para la obtención de cloro, un hipoclorito o un clorato, partiendo de soluciones acuosas de un cloruro de metal alcalino y dotada de una serie de pilas electrolíticas unitarias y en la que
5. una separación inerte aisla el ánodo de una pila electrolítica unitaria, del cátodo de otra adyacente, y caracterizada porque la división inerte está constituida por una división químicamente inerte y electro-conductora de plancha de titanio metálico. En esa Memoria, se indica también
10. que en cada una de las pilas unitarias de la pila electrolítica múltiple, el ánodo puede estar constituido, además de por otros elementos, por una capa de un metal del grupo del platino, por ejemplo rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino, o una aleación de dos o más de
15. estos metales, que forma una cara o lado de cada división de plancha de titanio metálico.

- Se ha comprobado que cuando la pila electrolítica múltiple dotada de una serie de pilas electrolíticas unitarias como se reivindica en la solicitud de patente citada, y en
20. la que no existe diafragma entre cada par de ánodos y cátodos, se utiliza para la obtención de un clorato de metal alcalino por electrolisis de soluciones acuosas de un cloruro de metal alcalino, puede utilizarse económicamente una densidad de corriente sorprendentemente elevada,
25. cuando el ánodo de cada pila electrolítica unitaria, es una capa de un metal del grupo del platino en una superficie o cara de la plancha de titanio metálico. Esto es especialmente cierto, cuando el cátodo de cada pila electrolítica unitaria de la pila electrolítica múltiple,
30. está constituido por titanio al desnudo como se describe



268425

- en la solicitud citada al principio, o se halla constituido por una capa de un metal del grupo del platino, o de hierro o de acero, en la superficie de la plancha de titanio metálico inmediato, frente al ánodo. Se prefiere, sin embargo, que el cátodo comprenda una capa de metal del grupo de platino que puede aplicarse a la plancha de titanio metálico por cualquiera de los métodos indicados en la mencionada solicitud británica, dado que se ha comprobado que una capa catódica de platino metálico, reduce al mínimo el voltaje de la pila necesario y no adolece de la corrosión observada en el hierro y el acero en forma de capas catódicas, cuando la pila deja de funcionar. Se prefiere también que la capa anódica de metal del grupo del platino en cada pila unitaria, se deposite electrolíticamente sobre la superficie de titanio, dado que esta capa electrolíticamente depositada, de metal del grupo del platino proporciona una tensión de la pila inferior y más estable. Se ha comprobado además que cuando se produce clorato de metal alcalino en pilas electrolíticas múltiples del tipo en esta memoria descrito, la separación entre ánodo y cátodo puede ser ventajosamente muy reducida, alrededor de 3 mm. adecuadamente, ayudando así más aún a reducir la tensión de la pila.

- Se ha comprobado que cuando se produce clorato de metal alcalino por electrolisis de solución de cloruro de metal alcalino, de acuerdo con este invento, puede emplearse una densidad de corriente aproximadamente de 3 á 14 veces superior a la de las pilas de clorato de la técnica anterior dotadas de ánodos de grafito, magnetita o platino, con una mayor eficiencia de la energía. Por ejemplo, en una pila



268425

electrolítica múltiple que funciona de acuerdo con este invento, con una densidad de corriente de unos 3,5 kA/m², el consumo de energía es por lo menos tan bajo como en la técnica anterior con las pilas de clorato de baja densidad de corriente.

5.

De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona una modificación de la forma de pila electrolítica múltiple reivindicada en la repetida solicitud británica, en la que no existe diafragma entre ánodo y cátodo en

10.

cada pila unitaria, y resulta de una utilidad especial para la producción de un clorato de metal alcalino partiendo

de soluciones acuosas de un cloruro de metal alcalino, y

en la que el ánodo de cada pila electrolítica unitaria, es una capa de metal del grupo del platino en una cara de la

15.

plancha de titanio metálico que constituye la división, y

el cátodo es una capa de un metal del grupo del platino

o de hierro o acero, en la cara o superficie de la plancha de titanio metálica inmediata, que forma la división frente al ánodo.

20.

Además, se proporciona un procedimiento para la obtención de un clorato de metal alcalino, por electrolisis de una solución acuosa de un cloruro de metal alcalino,

empleando la forma de pila electrolítica múltiple reivindicada en la solicitud británica n^o de serie 845.043, en la

25.

que en cada pila unitaria, el ánodo es una capa de un metal del grupo del platino en una superficie de la plancha separadora de titanio metálico, y no existe diafragma entre

el ánodo y el cátodo, y que se caracteriza porque la densidad de corriente empleada es, como mínimo de 2 kA/m² y, con

30.

preferencia, está comprendida entre 2 y 4 kA/m².

268425



Por la denominación "un metal del grupo del platino" se indica un metal noble del grupo del platino, o una aleación de dos o más metales de dicho grupo, como se define en la solicitud británica antes citada.

5. Al aplicar este procedimiento a la práctica de acuerdo con este invento, la electrolisis puede realizarse continuamente, haciendo pasar una solución acuosa que contenga cloruro de metal alcalino, a través de la pila a temperatura elevada, convenientemente 70-80° C, y los líquidos salientes pueden refrigerarse o concentrarse
10. para fomentar la cristalización del clorato producido en la pila. Se prefiere que exista una pequeña concentración de un cromato en el líquido introducido en la pila, convenientemente, de 2 a 10 g/l. de un cromato de metal
15. alcalino, con objeto de fomentar la producción de clorato, como es sabido en la técnica. Un método especialmente ventajoso que se hace posible a causa de las elevadas temperaturas del electrolito susceptibles de emplearse en este procedimiento, es el hacer funcionar la pila en
20. combinación con un sistema continuo de cristalización y resaturación, por cuyo medio el clorato se recupera sin acudir a la evaporación y, sencillamente, por refrigeración del líquido saliente de la pila, y éste se resatura ulteriormente con cloruro de metal alcalino, y vuelve a calentarse
25. para introducirlo de nuevo en la pila. La temperatura a que se realiza la resaturación, dependerá de las relaciones de solubilidad de las sales implicadas. Por ejemplo, al preparar clorato sódico, la resaturación con cloruro sódico se realiza mejor a temperatura elevada, convenientemente
30. de unos 70°C con objeto de conseguir la máxima solubilidad del cloruro, y el cristalizador puede hacerse funcionar a

268425



- unos 20° C. Por otra parte, cuando se prepara clorato potásico, la resaturación ha de realizarse a una temperatura inferior, a causa de la curva de solubilidad más inclinada del cloruro potásico; de otro modo, al enfriar el líquido que sale de la pila para la cristalización del clorato potásico, puede haber todavía presente en la solución cloruro potásico suficiente para depositar esta sal junto con el clorato en el cristizador. En el caso de la sal potásica, es conveniente llevar a cabo la resaturación a la temperatura del cristizador, convenientemente alrededor de 20°C, y luego volver a calentar el líquido resaturado, antes de introducirlo en la pila. El calor puede conservarse realizando el ciclo refrigeración/cristalización - resaturación/recalentamiento, de acuerdo con el principio de cambio de calor.
- 5.
- 10.
- 15.

Por vía de ejemplo, este invento se discutirá con referencia a los dibujos adjuntos. La fig. 1 representa esquemáticamente (no a escala) en corte vertical, una forma de pila electrolítica múltiple de acuerdo con este invento. La fig. 2 muestra una disposición de aparato adecuado para aplicar el procedimiento a que este invento se refiere para la obtención de clorato sódico sobre la base del principio antes citado de resaturación continua.

20.

En la fig. 1, la pila electrolítica múltiple se representa constituida por siete pilas electrolíticas unitarias 1, pero debe tenerse presente que puede contener un número superior o inferior de ellas. La pila electrolítica múltiple tiene placas extremas de titanio 2 y 3 y, entre cada par de pilas unitarias 1, se hallan divisiones 4 en forma de planchas metálicas de titanio. Los ánodos 5

25.

30.



del

- son capas delgadas de un metal/grupo del platino sostenidas en la superficie interna de la placa extrema 2 y en una cara de cada una de las divisiones 4 de titanio. Los cátodos 6 son, con preferencia, capas delgadas de un metal del grupo del platino sobre la superficie interna de la placa extrema 3 y sobre la cara de cada una de las divisiones 4 de titanio, situada frente a los ánodos. Las capas catódicas 6, pueden ser sin embargo capas de hierro o de acero o pueden suprimirse por completo, de tal modo que las caras desnudas de titanio de la placa extrema 3 de las divisiones 4 constituyan las superficies catódicas activas. Los ánodos 5 y los cátodos 6 están separados por una distancia de unos 3 mm. entre sí, por separadores de aislamiento 7 y 8 colocados entre los extremos de cada par de planchas de titanio; el conjunto completo de planchas y separadores de aislamiento se sostiene de modo impermeable para el líquido y el gas, mediante dispositivos de sujeción (no representados). Los canales 9 que pasan a través de la serie inferior de separadores de aislamiento 7, se utilizan para introducir electrolito en cada pila unitaria, y los canales 10 que pasan a través de la serie superior de separadores de aislamiento 8, se emplean para retirar el electrolito y el oxígeno gaseoso de cada una de las pilas unitarias. El electrolito puede introducirse en las pilas unitarias y retirarse de ellas, como variante, de cualquier otro modo, por ejemplo, a través de canales o pasos abiertos en las placas extremas de titanio 2 y 3 y en las divisiones de titanio 4, cerca de los extremos inferior y superior respectivamente; 11 y 12 son los conductores de corriente a las placas extremas de titanio, anódica y catódica, 2 y 3 respectivamente.



En la fig. 2, se representa en 13 una célula electrolítica múltiple del tipo indicado en la fig. 1 y que comprende, en el caso representado, 7 pilas unitarias electrolíticas 1. En la preparación de clorato sódico empleando el aparato de la fig. 2, el electrolito de entrada se satura con cloruro sódico a una temperatura de 70°C. aproximadamente, en el saturador 14, y pasa continuamente desde el mismo, por tuberías 9, a cada una de las pilas unitarias 1, donde, por electrolisis, se produce clorato sódico e hidrógeno. El electrolito apurado, abandona las células unitarias 1 por tuberías 10, junto con el hidrógeno desprendido en las pilas, que se separa en 15 y el electrolito apurado circula por la tubería 16, se enfría en el cambiador de calor 17 y luego pasa a través del cristizador 18, donde se depositan cristales de clorato sódico. El líquido madre abandona el cristizador 18 por la tubería 19, se recalienta parcialmente en el cambiador 17 y luego en el cambiador 20, retornando finalmente al saturador 14. La tubería 21 se dispone para una circulación secundaria de electrolito apurado, desde las pilas 1 al saturador 14, sin atravesar el cristizador, como medio para regular el contenido cloruro/clorato del electrolito que penetra en las células y las abandona. La corriente a través de la tubería 21, se ajusta por la válvula 22. Se comprenderá, de la descripción anterior, que el aparato representado en la fig. 2, puede emplearse también para la producción continua de clorato potásico, a condición de que los medios de caldeo se preparan de tal modo que el saturador funcione a baja temperatura, y el electrolito saturado se caliente luego antes de introducirse en las pilas.

33425



La tabla siguiente indica la producción eficiente de cloratos de sodio y de potasio por el procedimiento de acuerdo con este invento. En la pila electrolítica múltiple empleada, los ánodos eran capas electrodepositadas de platino, y los cátodos eran capas de platino depositadas por el proceso de pintura y caldeo, como se practica en la industria cerámica.

5.

Producto	Tensión de la pila	Carga de la pila kA/m ²	Kilowatios hora/tonelada de producto
Clorato sódico	3.33	2.0	5,920
"	3.62	3.5	6,430
Clorato potásico	3.7	3.5	6,100

N O T A

10.

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 se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha de 22 de

15.

junio de 1960, nº 21851/60, 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: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO

20.

DE LA PATENTE PRINCIPAL nº 247.601, CONCEDIDA EN 15 de ABRIL



268425

DE 1.959, POR "PERFECCIONAMIENTOS EN CUBAS ELECTROLITICAS MULTIPLES"; caracterizándose por lo siguiente.

1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 247.601, concedida en 15 de abril de 1.959, por "Perfeccionamientos en cubas electrolíticas múltiples", caracterizadas por no existir diafragma entre el ánodo y el cátodo de cada pila unitaria, y ser especialmente útiles para la producción de un clorato de metal alcalino, partiendo de una solución acuosa de un cloruro de metal alcalino, y porque en cada cuba electrolítica unitaria, el ánodo es una capa de un metal del grupo del platino, por un lado de la división de la plancha de titanio metálico, y el cátodo es una capa de un metal del grupo del platino o de hierro o acero, en la cara de la división de plancha de titanio metálico inmediata, situada frente al ánodo.
2. Mejoras, según reivindicación 1ª, caracterizadas porque en cada cuba unitaria la capa anódica de un metal del grupo del platino, es un electro-depósito sobre la superficie de titanio.
3. Mejoras, según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizadas porque la densidad de corriente empleada es, por lo menos, de 2 kA/m². y, con preferencia, está comprendida entre 2 y 4 kA/m².
4. Mejoras, según reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque en cada cuba unitaria el ánodo es una capa de metal del grupo del platino en un lado de la división de plancha de titanio metálico, y el cátodo es la cara de la división de plancha de titanio metálico inmediata, situada frente al ánodo, y no existe diafragma entre el ánodo y el cátodo, y la densidad de corriente

8425



empleada es, por lo menos, de 2 kA/m² y, con preferencia está comprendida entre 2 y 4 kA/m².

5. Mejoras, según reivindicación 3^a a 4^a, caracterizadas porque la cuba se hace funcionar con una temperatura del electrolito, de 70 a 80°C.

10. 6. Mejoras, según reivindicación 5^a, caracterizadas porque el electrolito se hace pasar continuamente a través de la cuba electrolítica, y el clorato de metal alcalino se obtiene del líquido que sale, por enfriamiento del mismo, y separando los cristales del clorato de metal alcalino, del líquido madre enfriado.

15. 7. Mejoras, según reivindicación 6^a, caracterizadas porque el líquido que sale de la cuba se enfría a unos 20°C antes de separar el clorato de metal alcalino, en forma de cristales, del líquido madre enfriado.

20. 8. Mejoras, según las reivindicaciones 6^a o 7^a, caracterizadas porque el líquido madre después de la separación de los cristales de clorato sódico del mismo, se calienta de nuevo a unos 70°C, se satura con cloruro sódico a esta temperatura, y luego se devuelve a la cuba.

25. 9. Mejoras, según reivindicaciones 6^a o 7^a, caracterizadas porque el líquido madre, después de separar del mismo los cristales de clorato potásico, se satura a la temperatura en que se encuentre, con cloruro potásico, y luego se calienta de nuevo a 70°C aproximadamente, y se devuelve a la cuba.

30. 10. Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal n^o 247.601, concedida en 15 de abril de 1959, por "Perfeccionamientos en cubas electrolíticas múltiples"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

268425



Esta memoria consta de trece hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 20.07.1961

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODÉS
S. A.

ESCALA VARIABLE
268425

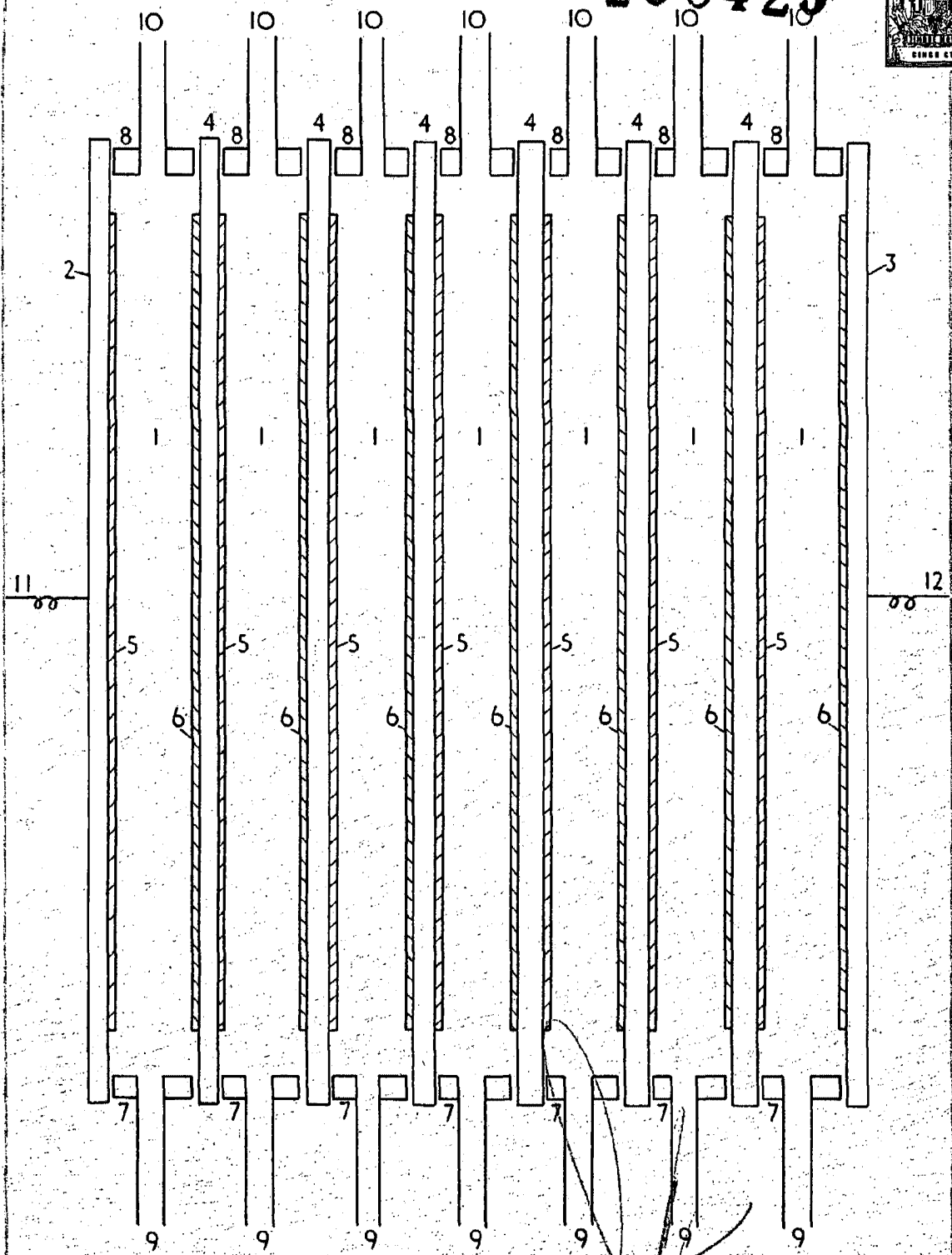
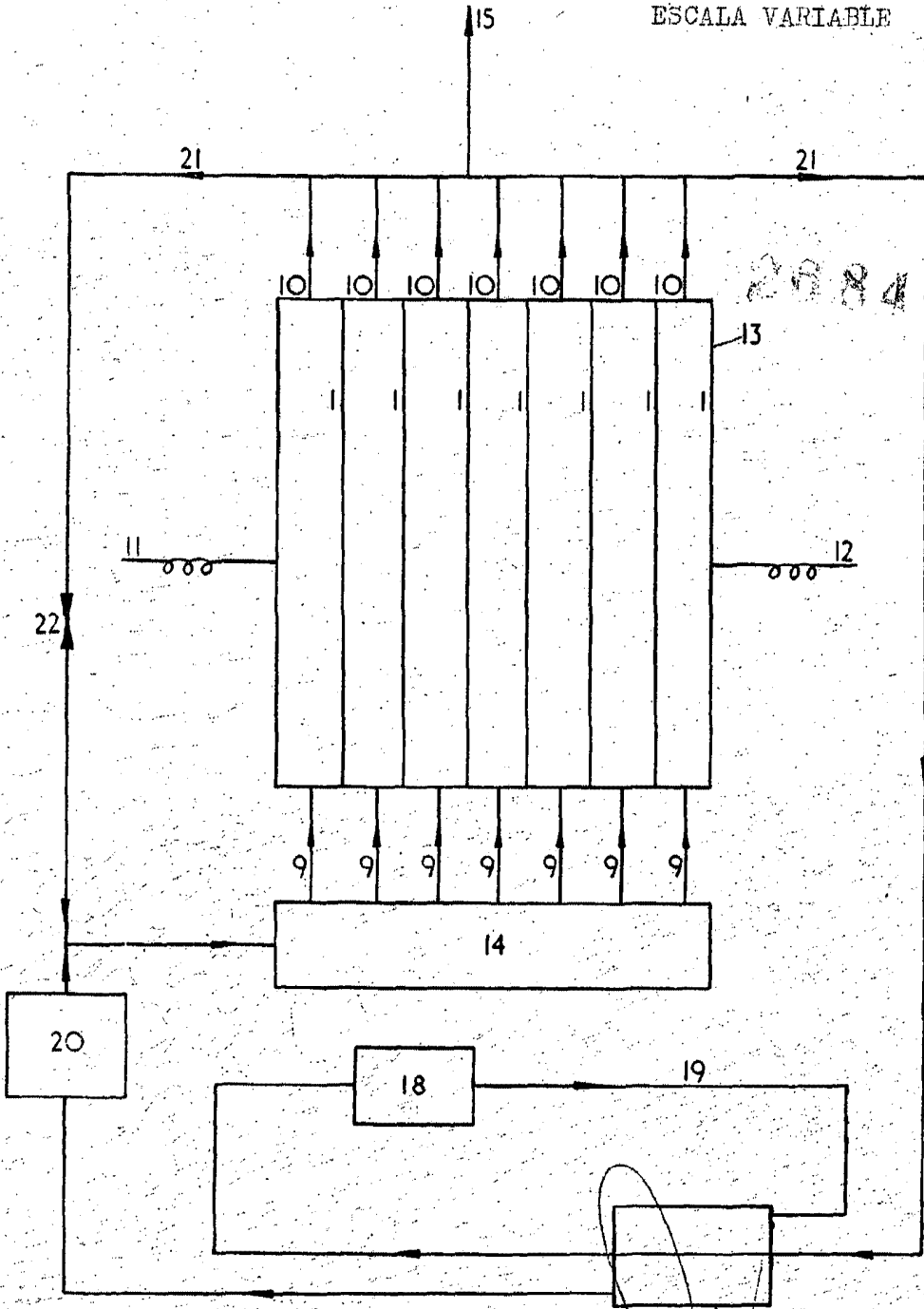


FIG. 1

Madrid,
A. GONZALEZ ALBO Y MODA
E. P.



208425

FIG. 2

Madrid,

MODE