

30 AGO 1963

P.- 24.774



A. 70.992
Case 3147 LH/LJR (LJR)

288692

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 4 de junio de 1963, con el nº 288.692

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Midland Building, Cleveland, Ohio,

Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA SEPARAR UN SOLUTO POLAR DE UNA SOLUCION
POLAR"

=====

Esta invención se refiere en general, a la aplicación de un campo electrostático a través del límite de la interfase entre un conductor de electrones y un conductor de iones, para permitir la separación de los iones.

5 Tales método y aparato están especialmente destinados a la separación de un soluto polar desde un disolvente polar, en una solución polar. Para fines de ilustración se describirán los principios de esta invención con referencia a la separación de iones de soluto desde medios acuosos,

10 entendiéndose que estos principios son aplicables también



a otros tipos de soluciones polares.

5
10
15
20
25
30

Generalmente, los conductores en los que las cargas eléctricas son estacionarias, en contraposición a aquellos en los que las cargas circulan, se dice que son de condición electrostática. Las cargas en un conductor eléctricamente neutro pueden ser separadas de varias maneras conocidas para los expertos en la técnica, que incluyen la separación por inducción desde un cuerpo adyacente cargado. Para la finalidad de esta descripción, un conductor de iones se conceptua como el equivalente de un conductor de electrones con respecto a su estado cargado. Así, la imposición de una carga de equivalente a la separación de electrones y protones en un conductor de electrones, y a la separación de cationes y aniones en un conductor de iones. La separación de cationes y aniones en un conductor de iones puede incluir también alguna polarización de ión-dipolos que no están completamente disociados en el disolvente polar del conductor de iones. Los compuestos de moléculas polares que se disocian fácilmente en iones en un disolvente polar, serán identificados en toda la descripción como solutos polares. En lo que sigue se hará referencia al limite de interfase entre los conductores de electrones y de iones, como la intercara. Al conductor de iones que está compuesto por el disolvente polar y el soluto polar se hará referencia también como la solución polar.

Cuando se aplica un potencial eléctrico a través de la intercara entre un conductor de electrones y un conductor de iones, se cree que normalmente existe en estercara un orden de particulas cargadas de iones y dipolos

288692



orientados o polarizados. La disposición resultante de las cargas sobre la superficie del conductor de electrones en la intercara, y el orden adyacente de iones y dipolos en el conductor de iones, ha sido denominado como "doble capa". Aunque este concepto es teórico y quizá una simplificación extremada de una disposición más completa de iones y dipolos cargados, servirá no obstante esquemáticamente como una base de ejemplo para describir el método y aparato de la presente invención.

5
10 En el medio expuesto mas arriba, el conductor de electrones puede tomar la forma de un electrodo, por ejemplo un electrodo poroso de carbón, y el conductor de iones puede tomar la forma de una solución polar, por ejemplo agua salada o salmuera para formar el circuito interno.

15 Aplicando un potencial eléctrico exterior adecuado, se puede hacer que el electrodo posea una carga neta positiva o una carga neta negativa; o ninguna carga neta en absoluto. El máximo potencial para el cual no existe carga neta puede ser denominado como el potencial del máximo electrocapilar que varía con el material del electrodo y con la naturaleza y concentración de la solución polar. Es fácilmente evidente que el potencial de electrodo relativo al del máximo electrocapilar, determina si la carga es positiva o negativa.

20
25 En el medio de un circuito interno que incorpora un conductor de iones en combinación con conductores de electrones, por ejemplo un aparato electroquímico, existe un potencial eléctrico aplicado por debajo del cual ho circulará corriente eléctrica por el circuito interno. Este
30 potencial corresponde al potencial para el cual se descom-

288692



pondrá el soluto polar o favorecerá de otro modo la des-
carga de los iones de soluto en las intercara respecti-
vas. Por consiguiente, se hará referencia a este potencial
en lo que sigue como el potencial de descomposición para
el soluto polar particular. La termodinámica de este cir-
cuito es tal que el potencial de descomposición excede
necesariamente del potencial de máximo electrocapilar
y, en el margen de potencial electrostático intermedio,
no circulará corriente por el circuito interno. Se cree
que en este margen de potencial, la "doble capa" en la
intercara se comporte como un condensador de capacidad
especifica relativamente alta, que se aproxima al esta-
do de un condensador de una sola placa paralela.

Por lo tanto, de acuerdo con esta invención, se ha
encontrado en resumen que el funcionamiento de un circui-
to como éste en el margen electrostático de potencial
cargará eficazmente la solución polar lo suficiente para
permitir la retirada del disolvente polar, aunque de-
jando los iones del soluto polar electrostáticamente aco-
plados a la doble capa en la intercara correspondiente,
aislando y separando así eficazmente el soluto polar de
la solución polar. Por aplicación consecutiva de una
pluralidad de cargas diferentes a la solución polar, se
pueden separar consecutivamente una pluralidad de solu-
tos polares. Invirtiendo la carga en el circuito, se pue-
den descargar consecutivamente los iones de soluto polar
aislados en otra porción de solución polar, para aumentar
la concentración de soluto en esta porción, y separar la
solución concentrada para regenerar las superficies del
electrodo para la operación posterior de separación del



soluto polar. Esta invención es particularmente útil en relación con medios acuosos y, mas especialmente, para la desalificación de agua de mar y salmueras para hacerlas potables.

5 Una realización preferida de un método y aparato para la realización de esta invención, se describirá en lo que sigue más particularmente, en combinación con los dibujos que se acompañan, de los cuales la figura 1 es una representación diagramática del efecto de "doble
10 capa".

La figura 2 es una ilustración diagramática y esquemática de un aparato de acuerdo con la presente invención que está especialmente destinado al tratamiento de agua de mar para separar la sal.

15 La figura 3 es una ilustración diagramática de un aparato de varias etapas que incorpora los principios de la presente invención.

La figura 4 es una ilustración diagramática y esquemática de un aparato de una sola etapa utilizable
20 de este modo.

Con referencia mas particular a la figura 1, se muestra aquí en forma diagramática una representación de las "dobles capas" que se cree existen en las intercaras de electrodos cargados positiva y negativamente y separados por un medio de transferencia de iones. En cada
25 intercara se cree que existe un orden de partículas cargadas y de dipolos orientados, que se conoce como "doble capa". Esta capa proviene del hecho de que en general las dos fases que forman la intercara están a potenciales electricos diferentes. En el caso presente una fase es el
30

288692



electrodo mostrado como metálico en la figura 1, y la otra es electrolito. Se cree que en el electrodo negativo la estructura consiste en una capa de electrones, una capa de iones absorbidos y una capa difusa que consiste en una atmósfera iónica, en la que los iones de uno de los lados están en exceso de su concentración aparente, y los del otro lado son menos que su concentración aparente. Esta atmósfera decae rápidamente, siendo generalmente mucho menor de 100 Angstroms. También en la intercara puede haber una molécula neutra que puede o no estar orientada.

Como se ilustra en la figura 1, los electrodos tienen un exceso de cargas positivas y negativas, respectivamente. Cuando los electrodos tienen cantidades iguales de ambas cargas positivas y negativas, no tienen carga neta. El potencial máximo del electrodo para el cual el electrodo está exento de carga, se conoce como el potencial del máximo electrocapilar. Este potencial varía para diferentes materiales de electrodos, dependiendo también de la naturaleza y concentración del electrolito. Este potencial es importante debido a que el potencial de electrodo relativo al del máximo electrocapilar determina si se absorberá especies positivas o negativas, y si predominarán en el electrodo iones o dipolos.

Como se ha indicado en lo que antecede, existe una gama de potenciales de electrodo para los cuales no circula corriente a través de la intercara de la doble capa. Por ejemplo, cuando se sumerge un electrodo de platino en ácido clorhídrico concentrado, esta gama variará desde el potencial de electrodo positivo para el cual se desprende

288692



cloro, hasta el potencial negativo para el cual se desprende hidrógeno. Para potenciales intermedios no es posible termodinámicamente la carga ni la descarga de iones. En esta gama tienen lugar la absorción iónica porque la doble capa está cargada. Por cada electrón que circula por el electrodo, debe ser absorbido un ión positivo del lado de la solución. La intercara es similar electricamente a un condensador de alta capacidad específica.

Con referencia ahora mas particularmente a la figura 2, se muestra aquí en forma diagramática y esquemática, una forma de aparato que incorpora los principios de la presente invención. Puesto que como se ha indicado arriba, los elementos del aparato deben experimentar un ciclo de carga y un ciclo de descarga, en la figura 2 se muestran un par de columnas encerradas 10 y 11 de electrodos espaciados. Las columnas 10 y 11 pueden estar hechas de cualquier material de construcción conveniente, tal como caucho duro, plastico, vidrio o metal. Cuando se emplea un conductor eléctrico, por ejemplo un metal, deben preverse medios adecuados para aislar los electrodos uno de otro. Los electrodos son bloques de carbón de gran área superficial, que son porosos y que sirven como conductores de electrones del aparato. Los primeros electrodos alternos 12 de la columna 10 se conectan mediante conductores adecuados 15 con el lado positivo de una fuente de energía de corriente continua 16. Los segundos electrodos alternos 13 de la columna 10 se conectan en serie mediante conductores adecuados 17, con los segundos electrodos alternos 13A de la columna 11. Los primeros electrodos alternos 12A de la columna 11 se conectan a su vez

288632



con el lado negativo de la fuente de energía de corriente continua 16.

5 La columna 10 está provista de una entrada adecuada 19 para introducir un medio acuoso que contenga iones, por ejemplo agua de mar, en la columna 10. La entrada 19 está a su vez conectada a un colector 20, el cual alimenta también a la columna 11 por medio de una entrada separada 21, con un medio acuoso que contiene iones, por ejemplo agua de mar. La columna 10 está provista también de una salida adecuada 22, la cual conduce a través de tuberías adecuadas a medios de almacenamiento o medios de evacuación de desechos, que no forman parte de esta invención y que, por lo tanto, no están mostrados. De manera semejante, la columna 11 está provista de una salida 23 que 10 está destinada también a conducir a los medios de evacuación o de almacenamiento.

15 La fuente de energía de corriente continua 16 está provista de medios de interrupción adecuados 25 para invertir la polaridad, invertir también la distribución del efluente desde las salidas 22 y 23 hasta los medios de almacenamiento y hasta los medios de evacuación.

20 El aparato de la figura 2 o una versión mucho mas simple que tiene únicamente dos electrodos, puede ser utilizados para la desionización o desionización parcial de una gran variedad de otras soluciones simples y complejas. Así, cuando se importa en los procedimientos químicos del control de la concentración de iones, se puede utilizar el aparato electroquímico del tipo descrito aquí, para proporcionar medios electroquímicos para el control 25 de la concentración de iones, por ejemplo para el tampona-



miento electroquímico. Un equilibrio adecuado entre los pares de electrodos saturados de iones y no saturados de iones, en respuesta a un dispositivo sensible a la concentración, puede suministrar o retirar iones de una solución polar, según lo exija la situación.

En la figura 3 se muestran pares sucesivos de unidades, tales como las mostradas en la figura 2, montadas en serie para la separación selectiva consecutiva de diferentes solutos polares. Los tanques 31 y 32 QUE FORMAN un par y los tanques 33 y 34 que forman un segundo par, contienen electrodos como los mostrados en la figura 2. Se pueden conectar en serie cualquier número de estos pares, por medio de una conducción de conexión 35.

Las fuentes de corriente continua 36 y 37, controlan individualmente los tanques 31 y 32, 33 y 34, respectivamente, están puestos cada uno de ellos a un potencial que impondrá una carga a los pares respectivos 31 y 32, y 33 y 34, que, preferiblemente será ligeramente inferior a la carga de descomposición del soluto polar particular que está siendo separado. La fuente 36 funciona a un potencial mas bajo que la fuente 37, ya que debe separarse primeramente el soluto polar que tienen el potencial de descomposición mas bajo. Tuberías adecuadas permiten la carga y descarga simultanea de los tanques en cada par.

Las ventajas de este tipo de proceso de desionización derivan principalmente del bajo requerimiento de energía del proceso, debido al hecho de que la energía utilizada durante la etapa de absorción es recuperable en su mayor parte, durante la etapa de desorción.

Como ejemplo de la utilización del aparato de la pre-

288032



sente invención, es ilustrativa la separación de cloruro sodico del agua de mar. Aunque el potencial de descomposición teorico del cloruro sódico, determinado a partir de los potenciales de oxidación normalizados del sodio y del cloro, es aproximadamente de 4 voltios, aplicando potenciales crecientes en incrementos se puede alcanzar una carga óptima hasta un máximo de 1.6 voltios, aproximadamente. Un potencial de 0.4 voltios está por encima del potencial máximo electrocapilar del cloruro sódico en el agua de mar adyacente a los electrodos porosos de carbón, es decir a este potencial se puede acumular una carga en las superficies de los electrodos sin que circule corriente por el circuito interno. A medida que la carga se acumula, requiere una fuerza impulsora mayor para efectuar un aumento de carga. La relación entre carga y potencial es de tipo exponencial y por encima de 1.6 voltios aproximadamente, el aumento de carga para tensión creciente es relativamente tan pequeño que no justifica la aplicación de tensiones más altas.

La figura 4 ilustra esquemática y diagramáticamente un ejemplo de suministro de energía para usarlo en la carga de las columnas de la presente invención. Como es anti-económico el aplicar una tensión durante todo el ciclo de carga que sea sustancialmente mayor que la carga acumulada en la doble capa, se ha encontrado conveniente el cargar hasta una tensión mas baja y aumentar seguidamente la tensión escalonadamente hasta haber asegurado un máximo de carga. La disposición de interrupción permite la aplicación escalonada de las baterias que pueden ser convenientemente estimadas en 0.4 voltios aproximadamente cada una.



Para escalonar la tensión hasta un máximo de 1,6 voltios en incrementos de 0,4 voltios, partiendo de un potencial de 0,4 voltios a través de los conductores 15 y 17, los interruptores 1, 3, 4, 6, 7 y 9 están cerrados. Cuando no circula mas corriente por el circuito, se puede suministrar tensión adicional redistribuyendo los interruptores de manera que estén cerrados los interruptores 1, 3, 4, 6 y 8. Por otra parte, cuando cesa de circular corriente por el circuito, se puede alcanzar el nivel de 1,2 voltios cerrando los interruptores 2, 4, 6 y 8. La etapa final de 1,6 voltios está asegurada por el cierre de los interruptores 2, 5 y 8.

En la columna 10 (figura 4) se completan las dobles capas mediante la adsorción de aniones, por ejemplo cloro, en los electrodos positivos, y de cationes, por ejemplo sodio, en los electrodos negativos. En el fondo de la columna 10 existe agua desprovista de sal. Una vez saturada la columna, es decir cuando la corriente se aproxima a cero, se descarga la doble capa en serie con la fuente de corriente continua exterior 16, que simultaneamente proporcióna la adsorción y la carga de la doble capa de la columna adyacente (figura 2). Alternativamente, en vez de descargar en una columna adyacente, se puede dirigir la carga a un dispositivo de almacenamiento de energía, o para la ejecución de trabajo útil, por ejemplo el accionamiento de una bomba, conectando el motor de esta bomba a través de los conductores 15 y 17 (figura 4).

Durante el ciclo de descarga se hace pasar a gua de mar de manera continua a través de la columna 10, barriendo o arrastrando los iones sodio y cloro que no siguen estando



ahora ya en la relación de doble capa antes expuesta.

Así, la concentración del soluto polar aumenta en la solución polar durante el ciclo de descarga. Una vez completada la desorción, el medio acuoso de los espacios vacíos de los electrodos porosos se arrastra por lavado con agua de mar nueva, y se repite el ciclo de carga.

El aparato es utilizable en combinación con otros aparatos de desionización o purificación, por ejemplo como desionizador de pretratamiento o postratamiento para el tratamiento de agua salobres. De manera semejante se puede utilizar el aparato para la separación parcial de soluto ionizado, seguida por otros medios, por ejemplo químicos, hasta completar la desionización.

El aparato y los principios de esta invención son aplicables también a la separación de una pluralidad de diferentes solutos polares desde una solución polar dada. Aunque las soluciones salinas naturales, tales como el agua de mar, contienen iones sodio y cloruro, contienen también otros numerosos iones, por ejemplo calcio, hierro, magnesio, aluminio, sulfato, bromuro, carbonato, etc. Haciendo pasar consecutivamente una solución polar que contenga una pluralidad de solutos ionizados, a través de una serie de unidades de aparatos del tipo mostrado en la figura 2, funcionando cada uno de ellos a un nivel de carga diferente, específicamente igual e inferior a la carga de descomposición del soluto particular en cuestión, se pueden separar del medio disolvente una pluralidad de solutos separados pueden ser materiales útiles industrialmente valiosos. Una forma de aparato para efectuar esto se indica diagramáticamente en la figura 2.

288592



El término "sal" y su opuesto "desalificación" se utilizan aquí en su sentido químico mas amplio, y no están limitados al cloruro sódico. Por lo tanto, en esta invención se considera cualquier sal que esté compuesta por un radical metálico y un radical ácido, que pueda ser disuelta en agua hasta el máximo de su solubilidad en ella, a las temperaturas ordinarias.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 7 de junio de 1962 bajo el núm. 200.722, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10.- Un método para separar un soluto polar de una solución polar caracterizado por aplicar un potencial de corriente continua para cargar electrostáticamente el circuito interno formado por dicha solución polar dispuesta entre, por lo menos, un par de miembros conductores de electrones distanciados entre sí para aislar en la región de uno de los miembros conductores de electrones iones que tienen una carga positiva y en la región del otro miembro conductor de electrones iones que tienen una carga negativa mientras se mantiene el potencial entre

288692



dichos miembros conductores de electrones por debajo del potencial de descomposición correspondiente a dicho soluto y por encima del máximo electrocapilar en dichos electrodos; y por evacuar de entre dichos miembros conductores de electrones de solución desprovista de soluto.

2^a. - Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por continuar la aplicación de dicho potencial hasta que sustancialmente deja de fluir corriente en el circuito exterior.

3^a. - Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizado por que la carga en miembros conductores de electrones se descarga a través de un circuito externo para liberar los iones aislados adyacentes a dichos miembros conductores después de haber evacuado de entre dichos miembros conductores la solución desprovista de soluto, y por que se hace pasar una corriente de dicha solución polar a través de dicho espacio para separar el soluto.

4^a. - Un método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por aplicar alternativamente el potencial de corriente continua entre dos pares de dichos conductores de electrones, por lo menos.

5^a. - Un método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos 1 a 4 caracterizado porque se suministra una corriente de dicha solución polar al espacio entre un primer par de dichos miembros conductores de electrones distanciados entre sí, se aplica y mantiene el potencial de corriente continua para cargar electrostáticamente el circuito interno formado por dicha solución polar en contacto con dicho primer par de miembros conductores de electrones, y por que,

288692



después de haber evacuado la solución desprovista de soluto de entre dicho primer par de miembros conductores de electrones, se aplica y mantiene en un segundo par de miembros conductores de electrones distanciados entre sí un potencial de corriente continua que incluye el potencial adquirido de dicho primer par de miembros conductores de electrones para descargar dicho primer par de miembros conductores de electrones, liberar dichos iones de soluto a dicha primera corriente de líquido y cargar electrostáticamente el circuito interno formado por la solución polar de una segunda corriente de solución polar en contacto con dicho segundo par de miembros conductores de electrones, se evacua luego de entre dicho segundo par de miembros conductores de electrones la solución desprovista de soluto y se repite el ciclo descargando dicho segundo par de miembros conductores de electrones lo que proporciona una parte de la corriente continua aplicada a dicho primer par de miembros conductores de electrones mientras se lava el soluto de entre dicho segundo par de miembros conductores de electrones con dicha segunda corriente de solución polar.

6º.- Un método de acuerdo con el punto 5 caracterizado por aplicar dicho potencial de corriente continua al par descargado de miembros conductores de electrones en serie con el par cargado de miembros conductores de electrones.

7º.- Un método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por separar sucesivamente de dicha solución polar una multiplicidad de solutos polares con potenciales de corriente continua sucesivamente

288692

30



crecientes.

8ª.- Un método de acuerdo con uno cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que la solución polar es agua de mar.

5

9ª. - Un Método de acuerdo con el punto 8 caracterizado por el hecho de que el soluto es cloruro sódico.

10ª.- Un método para separar un soluto polar de una solución polar.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 AFD 1963

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.

2 886 92



1903

288692

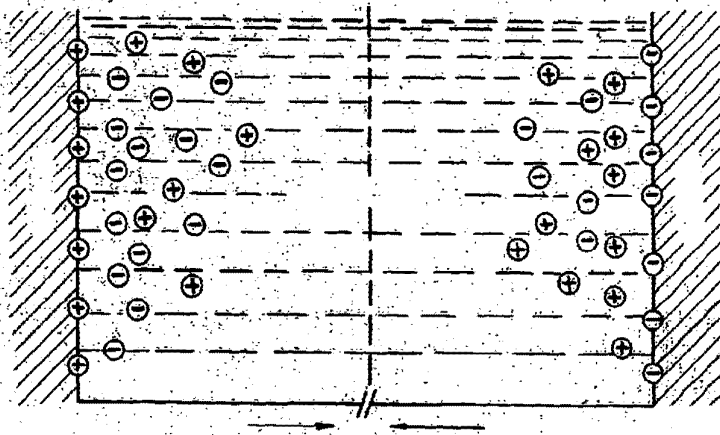
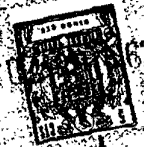
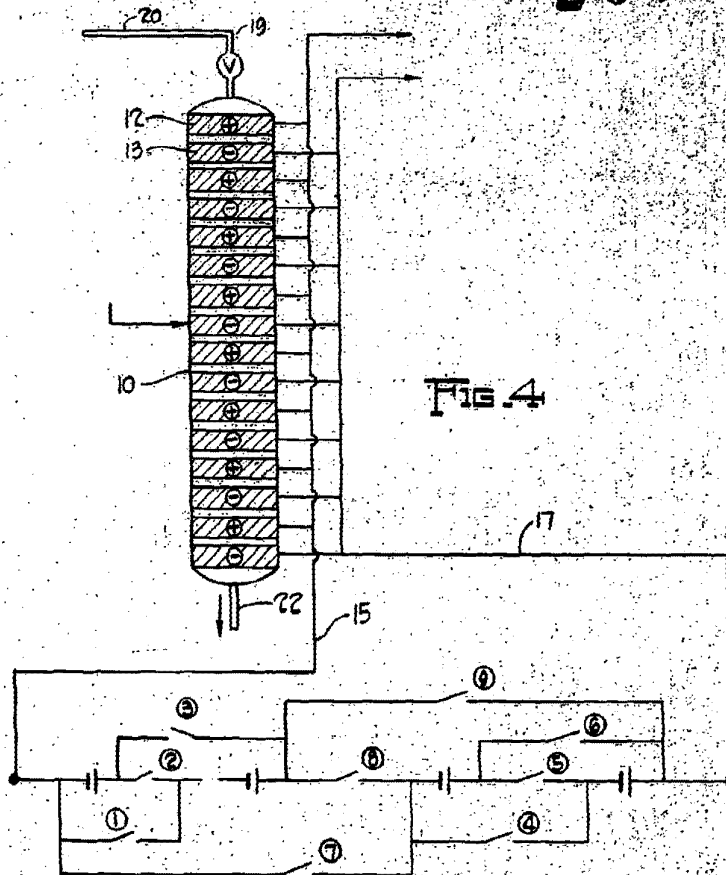


Fig. 1

Alberto de Elizaburu
Inventor



288692



[Handwritten signature]