



1956

Nº 325145

325145

MEMORIA DESCRIPTIVA

=====

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA, A FAVOR DE DON MANUEL  
PELAEZ SUAREZ, DE NACIONALIDAD ESPAÑOLA, CON DOMI  
CILIO EN MADRID, Avenida Donostiarra, nº 23;

p o r:

"Un procedimiento para obtener cloro y otros sub-  
productos, a partir del agua de mar".

-----oOo-----



325145

La invención está relacionada con los medios para producir cloro, y, más particularmente, concierne a un método para obtener cloro a partir del agua de mar, sin perjuicio de que también sea aplicable a partir de aguas salinizadas de otras procedencias.

Una segunda finalidad de la invención consiste en proporcionar un medio para conseguir dicho cuerpo químico de una fuente en verdad ilimitada, así como en cualquier litoral que se prefiera por sus circunstancias más favorables y a un costo de fabricación razonablemente bajo, facilitando así a la industria la consiguiente amplitud de adquisición, distribución y empleo.

Los citados objetos y otras ventajas adicionales de la invención se evidenciarán con mayor claridad en la siguiente descripción.

Como es bien sabido, el agua de mar contiene en disolución diferentes sales, de las cuales, las más importantes son los cloruros, que alcanzan una media de: Cloruro sódico, 27 gramos/litro = 27.000 gr/m<sup>3</sup>; cloruro magnésico, 3,5 gramos/litro = 3.500 gr/m<sup>3</sup>; y cloruro potásico, 0,7 gramos/litro = 700 gr/m<sup>3</sup>. Es decir, en total, 31.200 gr/m<sup>3</sup>.

Por su parte, el cloro de dichos cloruros se encuentra en la proporción de: 61% para el NaCl; 75% para el MgCl<sub>2</sub>, y 48% para el KCl. Lo que supone para el agua, por ejemplo, del mar Mediterráneo, aproximadamente, unos 19.400



1966

325145

gr/m<sup>3</sup> de cloro combinado.

Pues bien, la referida cantidad de 19.400 gr. de cloro por m<sup>3</sup> del agua de mar, de acuerdo con el procedimiento propuesto, es recuperable en forma de gas cloro.

30 Para ello, se tiene en cuenta la dificultad proveniente de los sulfatos también contenidos en disolución en el agua de mar y que constituirían factores de retardo por su tendencia a cristalizar antes de la sal gema, particularmente la Anhidrita (CaSO<sub>4</sub>), la Kieserita (MgSO<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>O),  
35 y la Reichardita (MgSO<sub>4</sub>,7H<sub>2</sub>O), y, aunque podría prescindirse de ellos, se procura eliminarlos, en primer lugar. A este efecto, ha de considerarse todavía que la proporción media en que entran los sulfatos mencionados son: Sulfato cálcico, 1,4 gr/litro = 1.400 gr/m<sup>3</sup>; sulfato magnésico,  
40 2,3 gr/litro = 2.300 gr/m<sup>3</sup>; asimismo, que las proporciones relativas del ión SO<sub>4</sub> son de 70% para el CaSO<sub>4</sub>, y 80% para el MgSO<sub>4</sub>, p sea, 980 gr/m<sup>3</sup> del CaSO<sub>4</sub> y 1.840 gr/m<sup>3</sup> del MgSO<sub>4</sub>, en total 2.820 gr/m<sup>3</sup>; y se trata estequiométricamente el agua del mar en cuestión con cloruro de bario en la  
45 proporción de 4.024 gr/m<sup>3</sup> en orden a precipitar el sulfato bórico en la proporción necesaria para eliminar los 2.820 gr/m<sup>3</sup> del ión SO<sub>4</sub>, sin perjuicio de que como consecuencia quede agregada al baño una cantidad de cloro que aumenta la poseída previamente y viene a representar 4.900 gr. de BaCl<sub>2</sub>  
50 por m<sup>3</sup> de agua, la cual se enriquece entonces de cloro en la proporción de: cloro existente, 19.400 gr/m<sup>3</sup>, más cloro aumentado, 2.080 gr/m<sup>3</sup>, en total 21.480 gr/m<sup>3</sup>.

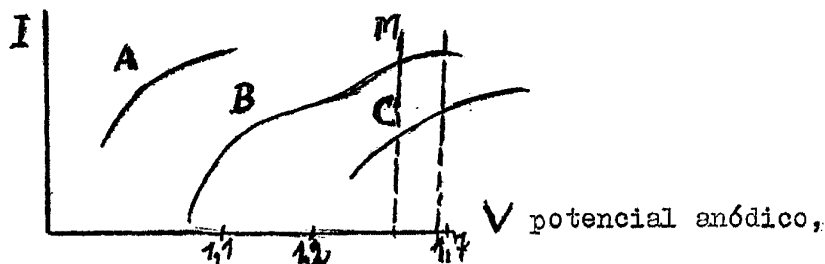
A continuación se procede a recuperar del agua de mar la cantidad potencial combinada de cloro, produciéndola  
55 la primero para luego eliminarla del baño y recogerla. Y para producirla, las moléculas de cloruro se rompen eléctricamente, es decir, que el agua de mar una vez contenida en cubas apropiadas, tales como las galvanoplásticas, se somete a la acción de una corriente eléctrica de potencial que  
60 rido mediante la incorporación al baño de los electrodos



del circuito correspondiente.

Al objeto, se tiene en cuenta que el potencial de separación del cloro es  $\epsilon = \frac{R T}{2 F} \logaritmo\ neperiano\ \frac{K (Cl_2)}{(Cl^-)^2}$ , potencial éste que aumenta por sobretensión, como se observa

65 en el gráfico



y se obtiene por medio del cálculo una tensión de descomposición del NaCl de 2,29 voltios.

Mas como en la práctica ha de elevarse dicha tensión, pues, aparte de vencerse la sobretensión, se ha de vencer igualmente el trabajo químico (e) o gasto de energía de descomposición, y el trabajo calorífico (i.r) o resistencia de la solución al paso de la corriente, el potencial industrial se fija en 5 voltios, resultando entonces la fórmula de régimen:  $V = e + i.r$

75 Una vez rotas las moléculas de cloruro con una intensidad cualquiera, el cloro combinado pasa a cloro gas y satura el baño, produciéndose la permutación con una velocidad proporcional a la densidad de la corriente, o sea, a la intensidad por la sección catódica.

80 Ahora bien, la cantidad de cloro que admite el agua constituye el índice de saturación del gas en el agua. Este índice se obtiene por interpolación partiendo de los correspondientes al agua dulce y al agua saturada de sal, que están en relación de 6:1, resultando así los siguientes índices de solubilidad del cloro en el agua de mar:

85

A 10º	-----	7500	gr/m <sup>3</sup>
" 15º	-----	7380	"
" 20º	-----	6240	"
" 25º	-----	5670	"
" 30º	-----	5090	"

90



A 35° ----- 4390 gr/m<sup>3</sup>

" 40° ----- 4100 "

habiéndose confirmado por la investigación experimental como fórmula de la referida solubilidad  $S = c \times \delta \times P$ .

95            Además, los anteriores valores deben ser afectados de un coeficiente de reducción que corresponde a la presión parcial P, según la ley de Henry. Dicho coeficiente se establece  $K = 0,66$ , por lo cual, los repetidos valores de los índices de solubilidad, habida cuenta aún de la alta energía  
100            cinética del gas, se reducirán aproximadamente a 2/3.

              En consecuencia, una vez que el cloro gas se encuentra saturando el baño, según a las temperaturas a que se opere, se desprenderán del mismo, y serán canalizadas hasta un compresor de licuefacción mediante campana colectora y  
105            tubería anexa, las siguientes cantidades de cloro:

	A 10° ---	21.480	-	5.000	=	16.480 gr/m <sup>3</sup>
	" 15° ---	21.480	-	4.920	=	16.560 "
	" 20° ---	21.480	-	4.160	=	17.320 . "
	" 25° ---	21.480	-	3.445	=	18.035 "
110	" 30° ---	21.480	-	3.393	=	18.087 "
	" 35° ---	21.480	-	2.926	=	18.554 "
	" 40° ---	21.480	-	2.733	=	18.747 "

              Y si se toma, por ejemplo, la temperatura de 15°, se tendrá que -cloro existente 21.480 gr/m<sup>3</sup>, cloro desprendido 16.560 gr/m<sup>3</sup>-, queda en el baño cloro formando agua de  
115            cloro en cantidad de 4.920 gr/m<sup>3</sup>. Para recuperar ahora estos 4.920 gr/m<sup>3</sup> de cloro, se opera cerrando herméticamente las cubas para evitar fotosíntesis y se impulsa el cloro formado por medio de aire comprimido a una presión de 4-5 atmósfe  
120            ras. Conviene aclarar aquí que, como no se combina con el nitrógeno ni el oxígeno, el cloro tampoco lo hará con el aire atmosférico y, según se ha dicho, saldrá impulsado en su totalidad dejando un agua exenta de cloro y cloruros.

              Una vez recuperado el cloro, como quiera que su ~~tem~~  
125            peratura crítica es de 146° y la presión crítica del mismo



es de 93 atmósferas, amén de ser un gas muy pesado (2,45 de densidad respecto del aire), es susceptible de licuar fácilmente, pues a la temperatura ordinaria basta una presión de 9 atmósferas, y desecar luego pasándolo por la  
130 na de vidrio para almacenar en forma líquida. Asimismo, dado que su densidad en líquido es de 1,46, puede transportarse en recipientes adecuados sin riesgo alguno, siempre que esté seco.

Por último, como un Kg. de cloro equivale a 316  
135 litros de cloro gas, la producción en cuestión facilita una recogida de cloro de  $21.480 \text{ gr/m}^3$  ó  $21,40 \text{ Kg/m}^3$ , es decir,  $6762,4 \text{ litros/m}^3$  de agua de mar, con la ventaja adicional, conforme se aludió al comienzo, de que dicha agua de mar que en calidad de subproducto del proceso queda  
140 exenta de cloruros y sulfatos, se puede acondicionar para uso de riegos y domésticos con sólo eliminar de ella los cationes metálicos, cuales son el sodio, calcio y magnesio.

Por lo que atañe a los dos últimos cationes, éste es, al calcio y el magnesio, se retienen simplemente por  
145 el paso del agua a través de filtros adecuados, en última instancia. Y en cuanto concierne al sodio, con vista a su recuperación por medio también de la acción de la corriente eléctrica sobre el mencionado agua subproducto, se ha adoptado como más conveniente una disposición horizontal  
150 de los electrodos + y - incorporados a las cubas.

Ahora bien, la velocidad del natrión ( $\text{Na}^+$ ) es igual a  $4,3 : 10.000$  (ión semirápido). De otra parte, la marcha iónica es función de la densidad de corriente ( $M = \varphi(D) = (I \times S)$ ), con el significado de que para una marcha iónica  
155 constante, se puede aumentar la intensidad y disminuir la sección catódica, o disminuir la intensidad y aumentar la sección de dicho electrodo; es decir, que a una gran superficie de cátodo corresponde una pequeña intensidad. Y entonces, la conjugación de tiempo, intensidad de corriente  
160 y sección catódica (por ejemplo,  $T = 20' - S = 0,9 \text{ m}^2 -$

325145



I = Amp., manteniendo constante el potencial propuesto anteriormente de 5 voltios), origina la concentración de todos los iones Na existentes en el baño en una zona subyacente de la placa catódica y designada sección nodular.

165 En consonancia con lo expuesto, la concentración completa del Na en la sección nodular se verifica por el proceso siguiente: Al romperse las moléculas de Na, se dirigen hacia el cátodo con una fuerza que es la suma de dos factores: la atracción del cátodo (función de la intensidad) y la densidad de las mismas (0,97, según Gay-Lussac).

170 En su marcha accensional ahora, las moléculas disociadas de Na se convierten en  $Na_2O$ , que reacciona con el agua en que se encuentra, hidratándose y formando  $Na_2O + H_2O = 2NaOH + calor$ . En este punto, el NaOH se disocia en iones,

175 volviendo el Na al ciclo anterior para oxidarse nuevamente, y como estos iones Na encuentran un agua casi exenta de iones H que se desprenden y es rica, en cambio, en iones OH en marcha hacia el ánodo, vuelven a oxidarse formando  $Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaH + calor$ . Y todavía vuelve a descomponerse en ión Na hasta topar con la placa catódica, en cuyo momento se descarga de su electrón. De donde toda la serie de trayectorias Na que siguen igual ciclo al anterior, según se ha dicho, originan la concentración de los átomos de sodio en la sección nodular (a través de una trayectoria

180  $Na^+ - Na_2O - NaOH - Na_2O_2 - Na$ ), quedando en disposición de ser recuperados mecánicamente de tanto en tanto mecánicamente como subproducto.

N O T A  
=====

190 En resumen; la PATENTE DE INVENCION recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1.- Un procedimiento para obtener cloro y otros subproductos, a partir del agua de mar, caracterizado por comprender un paso en que el agua del mar se trata estequiomé-



195 tricamente con cloruro de bario en orden a precipitar el sulfato bórico en la proporción necesaria para eliminar el ión  $\text{SO}_4$  del  $\text{CaSO}_4$  y del  $\text{MgSO}_4$  contenidos en disolución en dicho agua de mar, al tiempo que queda agregada al baño una cantidad de cloro que enriquece la poseída previamente; un paso en que el agua de mar desprovista del ión  $\text{SO}_4$  del

200  $\text{CaSO}_4$  y del  $\text{MgSO}_4$ , es sometida en cubas apropiadas, tales como las galvanoplásticas, y mediante la incorporación al baño de los electrodos del circuito eléctrico correspondiente, a la acción de una corriente del potencial requerido para vencer, aparte de la sobretensión, el trabajo químico (e) o gasto de energía de descomposición, amén del trabajo

205 calorífico (i.r) o resistencia de la solución al paso de la corriente, y que se determina según la fórmula empírica de régimen  $V = e + i.r$ , con el cometido de romper las moléculas del cloruro asimismo contenidas en el agua y lograr que el cloro combinado pase a cloro gas y sature el baño

210 con una velocidad de permutación que es proporcional a la densidad de la corriente o, lo que es lo mismo, a la intensidad por la acción catódica; un paso en que, una vez que el cloro en su forma de gas se encuentra saturando el baño, así como en función de las temperaturas a que se opere, se

215 desprenden de dicho baño y se canalizan hasta un compresor de licuefacción con ayuda de campana colectora y tubería anexa, las cantidades de cloro que resultan de restar del contenido del mismo los respectivos índices de solubilidad del cloro en el agua en cuestión, luego de afectar dichos

220 índices de un coeficiente de reducción que corresponde a la presión parcial P, según la ley de Henry, y de considerar, a su vez, la alta energía cinética del gas; y un paso en que el cloro recuperado se licúa a la temperatura ordinaria mediante una presión tal como de 9 atmósferas, se

225 deseca a seguido, y se almacena en recipientes adecuados.

325145



1966

230 2.- Un procedimiento para obtener cloro y otros subproductos, a partir del agua de mar, caracterizado por comprender un paso en que el agua de mar es sometida en cubas apropiadas, tales como las galvanoplásticas, y median

235 te la incorporación al baño de los electrodos del circuito eléctrico correspondiente, a la acción de una corriente del potencial requerido para vencer, aparte de la sobretensión, el trabajo químico (e) o gasto de la energía de descomposi

240 ción, amén del trabajo calorífico (i.r) o resistencia de la solución al paso de la corriente, y que se determina según la fórmula empírica de régimen  $V = e + i.r$ , con el cometido de romper las moléculas del cloruro contenidas en el agua y lograr que el cloro combinado pase a cloro gas y sature el baño con una velocidad de permutación que es proporcio-

245 nal a la densidad de la corriente o, lo que es igual, a la intensidad por la acción catódica; un paso en que, una vez que el cloro en su forma de gas se encuentra saturando el baño, así como en función de las temperaturas a que se ope

250 re, se desprenden de dicho baño y se canalizan hasta un compresor de licuefacción con ayuda de campana colectora y tubería anexa, las cantidades de cloro que resultan de res

255 tar del contenido del mismo los respectivos índices de solubilidad del cloro en el agua en cuestión, luego de afectar dichos índices de un coeficiente de reducción que corres

ponde a la presión parcial P, según la ley de Henry, y de considerar, a su vez, la alta energía cinética del gas; y un paso en que el cloro recuperado se licúa a la temperatu

ra ordinaria mediante una presión tal como de 9 atmósferas, se deseca a seguido, y se almacena en recipientes adecuados.

255 3.- Un procedimiento para obtener cloro y otros sub

260 productos, a partir del agua de mar, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en que el resto de cloro que queda en el agua de mar a causa del índice de solubilidad relativo al grado de temperatura a que se opere, se recupe

ra cerrando herméticamente las cubas a fin de evitar foto-

325145 30 JUN 1966

síntesis, e impulsando dicho resto de cloro formado por medio de aire comprimido a una presión de 4 a 5 atmósferas, que, a través de la campana colectora y tubería anexa, lo hace salir en su totalidad hasta el compresor de licuefacción al tiempo que libera agua exenta de cloro y cloruros en calidad de subproducto.

4.- Un procedimiento para obtener cloro y otros subproductos, a partir del agua de mar, según la reivindicación 3, en que el agua desprovista de cloro y cloruros, en orden a recuperar el sodio en disolución en la misma, es sometida de nuevo a la acción de la corriente eléctrica según una disposición en que los electrodos + y - van incorporados a las cubas horizontalmente y en que la marcha iónica es función de la conjugación de tiempo, intensidad de corriente sección catódica manteniendo el potencial propuesto de 5 voltios y verificándose la disociación completa del Na<sup>+</sup> a través del ciclo Na<sup>+</sup> - Na<sub>2</sub>O - NaOH - Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Na, que promueve en último término la concentración de los iones Na contenidos en el baño en una sección nodular subyacente de la placa catódica, de donde se extrae de tanto en tanto mecánicamente.

5.- Un procedimiento para obtener cloro y otros subproductos, a partir del agua de mar, según la reivindicación 4, en que el agua subproducto es pasada luego de liberada del sodio a través de filtros destinados a retener las muestras de calcio y magnesio de la misma.

6.- "UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER CLORO Y OTROS SUBPRODUCTOS, A PARTIR DEL AGUA DE MAR", sustancialmente como queda descrito en esta Memoria, que consta de diez hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 5 de Abril de 1966

DON MANUEL PELAEZ SUAREZ  
P. FAUSTO S. SUAREZ VALLADARES