



14. 1967

335071

B 017 19/08; C 013 7/04

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

a favor de:

FAREWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORO MEDIANTE ELECTROLISIS DE ACIDO CLORHIDRICO ACUOSO".

-----

Memoria descriptiva

El objeto de la invención está constituido por un procedimiento para la obtención de cloro por electrólisis de ácido clorhídrico acuoso, en el cual, para reducir la tensión de la célula, se le añaden al electrólito compuestos de metales que pueden presentarse en varios grados de oxidación fácilmente transformables uno en otro.

5

Es conocido el procedimiento de obtener electrolíticamente cloro e hidrógeno partiendo de ácido clorhídrico, y especialmente de ácido recuperado tal como el que se obtiene en la cloración de compuestos orgánicos. Una esencial ventaja de dicho procedimiento consiste en que los gastos de inversión son relativamente bajos. Sin embargo, para hacer todavía más económica la electrólisis de ácido clorhídrico acuoso, es deseable reducir

10



la tensión necesaria en los bornes de la célula.

15 Por la Memoria de la Patente británica nº 834.640 se conoce el procedimiento de añadirle al electrólito metales, especialmente metales del grupo del platino, con lo cual se reduce la sobretensión del hidrógeno. Sin embargo, aún cuando la ganancia de tensión conseguida es útil, no resulta suficiente. Una desventaja de este conocido procedimiento consiste en que cae el metal que se deposita en un primer tiempo sobre los cátodos, ante todo en caso de interrupciones de funcionamiento. A consecuencia de 20 ello, se acumula en las cámaras de cátodo de las células un barró de fondo que ya no puede llevarse a solución. Por tanto, es necesario abrir y limpiar la célula a ciertos intervalos de tiempo, lo que ocasiona gastos considerables.

25 Por las Memorias de las Patentes estadounidenses nº 2.468.766 y 2.666.024, se conoce el procedimiento de someter el ácido clorhídrico no ya directamente a la electrólisis, sino transformándolo primero en el cloruro de un metal que puede presentarse en varios grados de oxidación fácilmente transformables uno en otro, teniendo que ser el potencial Redox  $Me^{n+} \rightleftharpoons Me^{(n-1)+}$  más positivo que el potencial Redox  $H \rightleftharpoons H^+$ , y de electro- 30 lizando luego estas soluciones de cloruro metálico. Como metales para emplear han sido propuestos prevalentemente el cobre y el hierro. El procedimiento permite una considerable reducción de la tensión de las células. Desde el punto de vista económico, la supresión de la obtención de hidrógeno no tiene, muchas veces, apenas importancia.

35 Una sensible desventaja del procedimiento consiste, sin embargo, en que el metal reducido catódicamente tiene que ser oxidado en grado muy avanzado en una fase adicional y costosa del procedimiento, en la cual se alimenta además ulteriormente hidruro de cloro. Como es sabido, la oxidación a la fase superior con aire u oxígeno se verifica sólo inicialmente con 40 velocidad aceptable, y se hace más lenta al disminuir el contenido de materia oxidable. Sin embargo, si se devuelven a la electrólisis soluciones que contienen todavía una importante cantidad de metal en la fase de oxidación inferior, esto conduce a un considerable consumo de cloro en el acumulador y, por tanto, a una sensible reducción del rendimiento de corriente, de modo que la ganancia de energía conseguida mediante la reducción de la tensión 45 vuelve en gran parte a perderse debido a la pérdida de rendimiento de



REV. 367

corriente. La gran cantidad de aire necesaria para la nueva oxidación elimina de la solución hidruro de cloro que tiene que volverse a absorber en una fase adicional del procedimiento.

50 Por fin, el procedimiento anteriormente mencionado requiere bombear el electrólito en corriente rápida por la célula dispuesta horizontalmente, para que el compuesto metálico reducido catódicamente sea eliminado y no llegue por difusión al ánodo, donde volvería a gastar cloro y conduciría, por tanto, a pérdidas de rendimiento de corriente.

55 Ahora bien, se ha encontrado un procedimiento para la obtención de cloro por electrólisis de ácido clorhídrico acuoso en presencia de compuestos metálicos que pueden presentarse en varios grados de oxidación fácilmente transformables uno en otro, el cual, con una considerable ganancia de tensión, produce rendimientos de corriente de más del 90% y en el  
60 cual no se necesitan complicadas fases o dispositivos adicionales de procedimiento.

Según la invención, se ejecuta la electrólisis de ácido clorhídrico acuoso en células con electrodos dispuestos verticalmente, cuyas cámaras de ánodo y de cátodo están separadas por diafragmas, sirviendo como anó-  
65 lito y como cátolito soluciones que son de 4- a 8-molares con respecto al ácido clorhídrico y que contienen un 0,5 a 2 mol/l. de cloruro de cobre o de cloruro de hierro, se introduce durante la electrólisis en el anólito hidruro de cloro en la medida del consumo y en el cátolito un gas oxidante, manteniendo sobre 0 la diferencia de presión entre la cámara de ánodo y la  
70 cámara de cátodo.

La densidad de la corriente-límite es determinada por la velocidad de la nueva oxidación del compuesto metálico reducido catódicamente. En cuanto, a consecuencia de una densidad de corriente demasiado elevada, la reducción catódica se desarrolla más rápidamente que la nueva oxidación, la  
75 tensión de la célula aumenta poco a poco hasta la tensión de separación del hidrógeno.

Para aumentar la velocidad de la nueva oxidación, se añaden convenientemente al electrólito agentes humedecedores no ionógenos y no espumosos. Han dado resultados particularmente buenos, para ello, el diglicol butílico, el éter butílico de glicol dietilénico, y particularmente el diglicol di-  
80 butílico, y el éter dibutílico de glicol dietilénico, que se añaden al electrólito en cantidades de hasta 1g/l.



Como gas oxidante, puede emplearse aire.

85 La nueva oxidación resulta acelerada considerablemente si, como gas oxidante, se emplea oxígeno. Con empleo de oxígeno como gas oxidante y adición al electrolito de aproximadamente 1 g/l. de diglicol dibutílico, se alcanzan densidades de corriente como las que pueden obtenerse también por el procedimiento clásico, siendo posibles rendimientos de corriente de más del 90% con una tensión de acumulador equivalente aproximadamente a la mitad de la tensión hasta aquí necesaria.

90 La cantidad del gas oxidante alimentado al cátodo es prevista de modo que cuando menos un 40% de los iones metálicos presentes se encuentre siempre en la forma superior y el agua formada en la oxidación es eliminada por soplado con la corriente de gas de la célula. Manteniendo la concentración del ácido clorhídrico aproximadamente sobre la de la mezcla azeotrópica, se puede limitar considerablemente, o suprimir por completo, la simultánea expulsión de hidruro de cloro.

95 Se obtienen resultados particularmente favorables por el procedimiento de la invención si se mantiene la concentración del electrolito, con respecto al ácido clorhídrico, sobre un 22-23%, por alimentación ulterior de hidruro de cloro en el ánodo, se añade al electrolito aproximadamente 1 g/l. de diglicol dibutílico y 1 a 2 mol/l. de iones de cobre y, para la nueva oxidación del cobre (I) que se ha formado catódicamente, se alimenta oxígeno en la cámara catódica de modo que las burbujas de gas pasen en fina distribución muy cerca y a lo largo de la superficie del cátodo.

100 En la ejecución del procedimiento según la invención, las cámaras de electrodos pueden estar cerradas del lado del líquido y poseer sólo dispositivos para la alimentación de hidruro de cloro y de aire y respectivamente de oxígeno, así como para la salida de cloro y de aire, y respectivamente de oxígeno y de vapor de agua.

110 De ser ello necesario para la eliminación del calor, el electrolito puede ser bombeado en la cámara catódica o en la cámara anódica, o en ambas cámaras de electrodos, y ser conducido a través de refrigeradores exteriores.

115 Para la realización de los Ejemplos descritos a continuación, sirvió una célula de ensayo de una superficie de electrodos de 2 dm<sup>2</sup>. La distancia entre los electrodos era de 2 mm. Entre los electrodos había un dia-



1307

120 fragma. Por una frita dispuesta en el borde inferior del ánodo, se insufló hidruro de cloro en el anólito, y aire y respectivamente oxígeno en el católito por una frita dispuesta en el borde inferior del cátodo.

Ejemplo 1

125 En la Tabla 1 se indican, uno al lado de otro, los resultados de la electrólisis con un procedimiento clásico (Ensayo 1) y con el procedimiento de la invención, con empleo de oxígeno y adición de diglicol dibutílico (Ensayo 2).

Tabla 1

Composición del electrolito	Adición de diglicol dibutílico (g/l)	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Tensión (V)	T (°C)	Oxígeno (l/h)	Rendimiento de corriente de cloro (%)
130 1) Anólito = ácido clorhídrico al 23% Católito = ácido clorhídrico al 23%	-	22	1,85	80	-	97
135 2) Anólito = ácido clorhídrico al 22 $\frac{1}{4}$ % con 1,5 mol/l Cu <sup>2+</sup> Católito = ácido clorhídrico al 23%	1	22 máximo	0,96	80	50	92,5
140 con 0,7 mol/l Cu <sup>2+</sup> 0,3 mol/l Cu <sup>1+</sup>	1					

Duración del ensayo = 100 horas.

Ejemplo 2

145 La Tabla 2 muestra el resultado de un ensayo realizado en condiciones por lo demás iguales a las del Ensayo 2 del Ejemplo 1, pero sin empleo de agente humedecedor.



1. 1307

Tabla 2

Composición del elec trólito	Adición (g/l)	Densidad de co- rriente (A/dm <sup>2</sup> )	Tensión (V)	T (°C)	Oxígeno (1/h)	Rendimiento de corriente de cloro (%)
150						
155	-	8 máximum	0,77	80	20	85
160	-					

Duración del ensayo = 10 horas

Ejemplo 3

La Tabla 3 muestra el resultado de ensayos comparativos con empleo de aire como gas oxidante.

165

Tabla 3

Composición del elec trólito	Adición de diglicol dibutílico (g/l)	Densidad de co- rriente (A/dm <sup>2</sup> )	Tensión (V)	T (°C)	Aire (1/h)	Rendimiento de corriente de cloro (%)
170	1	11 máximum	0,81	70	25	85
175	1					
2) como 1)	-	3	0,70	70	10	60 aprox.

180

Duración del ensayo = 9 horas

Ejemplo 4

La Tabla 4 muestra los resultados de un ensayo realizado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, Ensayo 2, pero con empleo de diglicol butílico como agente humedecedor.



367

185 Tabla 4

	Composición del elec trólito	Adición de diglicol butílico (g/l)	Densidad de co- rriente (A/dm <sup>2</sup> )	Tensión (V)	T (°C)	Oxígeno (l/h)	Rendimiento de corriente de cloro (%)
190	Anódlito = ácido clorhídrico al 22% con 1,5 mol/l Cu <sup>2+</sup>	1	17 máximum	0,89	80	40	84
195	Catódlito = ácido clorhídrico al 23% con 0,7 mol/ Cu <sup>2+</sup> 0,3 mol/l Cu <sup>1+</sup>	1					
200	<u>Duración del ensayo = 8 horas</u>						

Ejemplo 5

La Tabla 5 muestra los resultados de un Ensayo en el cual, en lugar de cloruro de cobre, se empleó cloruro de hierro.

Tabla 5

	Composición del elec trólito	Adición de diglicol dibutílico (g/l)	Densidad de co- rriente (A/dm <sup>2</sup> )	Tensión (V)	T (°C)	Oxígeno (l/h)	Rendimiento de corriente de cloro (%)
210	1) Anódlito = ácido clorhídrico al 24,8% con 1,2 mol/l Fe <sup>3+</sup>	1	11 máximum	0,95	74	40	92,2
215	2) Catódlito = ácido clorhídrico al 19,8% con 0,53 mol/l Fe <sup>2+</sup> 0,47 mol/l Fe <sup>3+</sup>	1					
	<u>Duración del ensayo = 8 horas</u>						

220 Los Ejemplos muestran que, especialmente cuando se emplean sales de cobre, oxígeno y una adición de diglicol dibutílico, se obtienen rendimientos de corriente de más del 90%, siendo la densidad de corriente alcanzable tan elevada como en el caso del procedimiento clásico. Si no se añade el agente humedecedor, la densidad de corriente alcanzable disminuye, disminuyendo por



225 tanto también el rendimiento corriente. Sin embargo, puede obtenerse una considerable reducción de la tensión, de modo que también en este caso sigue siendo todavía considerable el ahorro de energía.

230 Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 3 de Enero de 1966 bajo el número F 48 078 IVa/12 i, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

235 1). Procedimiento para la obtención de cloro mediante electrólisis de ácido clorhídrico acuoso en una célula electrolítica cuyas cámaras de ánodo y cámaras de cátodos están separadas por diafragmas, en presencia de compuestos metálicos que pueden presentarse en varios grados de oxidación transformables fácilmente uno en otro, caracterizado por emplearse como ánolito y católito soluciones que son de 4 a 8 molares en lo que respecta al ácido clorhídrico, y que contienen un 0,5 - 2 mol/l de cloruro de cobre o de cloruro de hierro, y de que durante la electrólisis se introduce en el ánolito hidruro de cloro en la medida del consumo y en el católito un gas de acción oxidante, y de que la diferencia de presión entre la cámara anódica y la cámara catódica es mantenida sobre cero.

245 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por añadirse al electrólito un agente humedecedor no ionógeno y no espumoso para favorecer la nueva oxidación del compuesto metálico reducido catódicamente.

3). Procedimiento según la reivindicación 2), caracterizado por añadirse al electrólito diglicol butílico o diglicol dibutílico.

250 4). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado por añadirse al electrólito diglicol butílico o diglicol dibutílico en cantidades de aproximadamente 1 g/l.

5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por emplearse oxígeno como gas oxidante.

255 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por calcularse la cantidad del gas oxidante introducido en la cámara catódica de modo que cuando menos un 40% de los iones de hierro o de cobre se encuentran siempre presentes en la forma superior, y de que la corriente de gas es suficiente para eliminar del católito el agua que se ha formado en la oxidación del compuesto metálico inferior.



1967

260 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por elegirse la concentración del ácido clorhídrico en el electrólito aproximadamente igual a la mezcla azeotrópica.

265 8). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por mantenerse siempre la concentración del ácido clorhídrico en las cámaras anódica y catódica sobre un 22 - 23% aproximadamente, por contener el electrólito aproximadamente 1 g/l de diglicol dibutílico y 1 - 2 mol/l de iones de cobre, y de que el oxígeno para la nueva oxidación del cobre (I) que se ha formado catódicamente es alimentado a la cámara catódica de modo que las burbujas de gas, al subir, pasan directamente sobre y a lo largo de la superficie del cátodo.

270

9). PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLORO MEDIANTE ELECTROLISIS DE ACIDO CLORHIDRICO ACUOSO.

Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 29 de Diciembre de 1966

*ba*