

16013
EX-I



10

535938

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus
territorios y plazas de soberanía, a favor
de:

MONTECATINI EDISON S.p.A.

entidad italiana, con domicilio en Foro
Bonaparte 31, Milán, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA EL CONTROL CONSTANTE DE
LA TEMPERATURA DE LAS CELULAS ELECTROLITI-
CAS"

=====

Inventores: Giordano Cimarosti, Pierluigi
Armini y Sandro Vergari

Prioridad: Solicitud de patente en Italia
nº 1436/66 de fecha 21 enero 1966.



335938

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para el control constante de la temperatura de la solución salina de las células electrolíticas mediante un dispositivo adecuado instalado en el interior de las mismas células. - - - - -

10. De modo más particular, esta invención tiene como propósito el lograr, mediante un procedimiento simple y económico, unas mejores características eléctricas en las células electrolíticas, proporcionando con ello unas ventajas prácticas y económicas obvias. - - - - -

15. Otro propósito de la invención es el de proporcionar un procedimiento que puede aplicarse a cualquier tipo de células sin que por ello sea necesario introducir cambios preliminares en la estructura básica de las mismas células. - - - - -

20. Otro propósito de esta invención es el de proporcionar una electrolisis de un carácter casi isotérmico en vez de adiabático, por efectuarse una refrigeración adecuada en el interior de la célula, con lo que se hace posible el reducir tanto los costes fijos como los costes variables relacionados con la preparación de la solución salina. - - - - -



335938

5. Estos propósitos se consiguen mediante el procedimiento según esta invención, procedimiento que consiste en proporcionar un control constante de la temperatura de la solución salina por el uso de medios termoestabilizados, preferiblemente intercambiadores de calor, aptos para controlar el gradiente térmico del medio electrolítico y por tanto adecuados para obtener la deseada resistividad eléctrica del mismo baño. - - - - -

10. Es sabido que a un aumento de la temperatura del baño electrolítico le corresponde un descenso en la resistividad, con lo que, si la intensidad de la corriente permanece igual, habrá un menor consumo de energía eléctrica.-

15. También es conocida la relación existente, según una proporcionalidad inversa, entre el consumo de energía eléctrica en forma de corriente continua en el proceso electrolítico y la concentración y la temperatura media de la solución salina. Como, por otra parte, la temperatura media de la solución salina es también función del flujo, el gasto de energía eléctrica dependerá asimismo de esta última variable. - - - - -

20. Según el procedimiento objeto de esta invención, verificando en el interior de la célula unas condiciones de isothermicidad, es posible hacer que la función "temperatura media" sea independiente de la variable "flujo de la solución salina". - - - - -

25. Así, una vez el flujo de la solución salina (por ejemplo en una célula electrolítica de cátodo de mercurio para la producción de hidróxido sódico - cloro) ha sido fijado en relación con los costes fijos y los costes propor-

10 EN



335938

cionales (ligados al flujo mismo) conocidos por los expertos en la técnica, habrá que ver que la concentración de la solución salina apta para la electrolisis sea la máxima posible, es decir del orden de 320 g NaCl/l. - - - - -

- 5. Así, cuando se presenta el caso de que sería conveniente agotar la solución salina en el curso de la electrolisis hasta un valor de concentración residual después de la electrolisis de 200-220 g NaCl/l, será posible reducir el flujo de la solución salina de acuerdo con el valor final que se desea obtener, con la consiguiente reducción de los mencionados gastos fijos que dependen directamente del flujo. - - - - -

- 10. Aplicando el procedimiento según esta invención, no habrá variación indeseable de temperatura entre el principio y el fin de la electrolisis, sino que, por el contrario, se logrará un aumento favorable en la temperatura media del baño electrolítico. - - - - -

- 15. Todas estas ventajas se consiguen según esta invención, instalando en el interior de la célula, en posición adecuada, intercambiadores de calor de estructura adecuada, en los que se hace circular agua fría u otros refrigerantes líquidos de forma que se quite un cierto número de calorías al baño electrolítico. De este modo será posible mantener la temperatura de salida de la solución salina a un nivel preestablecido permitiendo, no obstante, elevar la temperatura de entrada de la solución salina. - -



335938

En realidad, se ha encontrado a base de ensayos (siempre en el campo de las células de cátodo de mercurio para la producción de cloro-hidróxido sódico) que es necesario que la temperatura de salida de la solución salina y, de modo más general, la temperatura media del baño, no sobrepase la temperatura de unos 80°C, temperatura que ha sido establecida sobre la base de consideraciones económicas, ya que a temperaturas superiores a ésta se encontrarían los inconvenientes que involucra la resistencia de los materiales de construcción y el consumo de los ánodos de grafito. - - - - -

Así, según el procedimiento objeto de esta invención, es posible alimentar, en el interior de la célula, el medio electrolítico a la temperatura a la que el electrolito sale de la instalación de preparación, eliminando con ello la refrigeración previa del mismo. Dicha temperatura puede ser elevada desde 45°C (como sucedería en el caso de una supuesta densidad de corriente de 88 A/dm² a 100 KA de carga, concentración de la solución salina de entrada 320 g/l, de salida 200-220 g/l) hasta unos 75°C. - - - - -

El procedimiento puede también explotarse para el calentamiento de la solución salina haciendo circular por los serpentines de refrigeración un líquido calefactor en vez de refrigerante, y modificando la disposición de los serpentines de la célula. La necesidad de recurrir a dicha disposición puede presentarse durante el invierno y en general cuando lo exigieren las condiciones climáti-

10 E



335938

cas. -----

5. Como intercambiadores de calor pueden emplearse serpentines de materiales diversos. La condición esencial que en todo caso debe respetarse es que el material elegido sea resistente a la acción del cloro húmedo. --

El titanio ha demostrado ser particularmente adecuado para estos efectos. Los serpentines tubulares se colocan en el interior de la célula electrolítica según las siguientes situaciones en alternativa: -----

10. a) Cerca del lado de salida de la célula, cuando se desea que actúen como medio de refrigeración para la solución salina saliente; en este caso se hace circular un fluido refrigerante a través de los serpentines; -----

15. b) Cerca del lado de entrada cuando se requiere que los serpentines actúen como medio de calefacción para la solución salina entrante, y en este caso se hará circular un fluido calefactor por los serpentines tubulares. -----

20. Los dos ejemplos siguientes se dan a fin de ilustrar de modo más claro el concepto inventivo de esta invención. -----

EJEMPLO 1

25. A través de un serpentín tubular de titanio que posee un diámetro exterior de 3/4 de pulgada (aproximada-



335938

- mente, 19 mm) y una longitud de 10 m que cubre aproximadamente el 13% de la longitud de las células, e instalado en el interior de una célula electrolítica de cátodo de mercurio para la producción de hidróxido sódico-cloro, más particularmente cerca del lado de salida de la célula, se hacen circular 1-1,5 m³/h de agua a aproximadamente 20°C, de modo que quite del baño electrolítico unas 35.000-45.000 Kcal/h. Esto corresponde a una célula en que fluyan 3,5 m³/h de solución salina que tenga un peso específico de 1,175 kg/lt y un calor específico de 0,82 Kcal/Kg°C, a una temperatura de aproximadamente 10°C, es decir: - - - -

$$\frac{35.000 \text{ Kcal/h}}{0,82 \text{ Kcal/Kg } ^\circ\text{C} \times 3,5 \text{ m}^3/\text{h} \times 1.175 \text{ Kg/m}^3} = 10,4^\circ\text{C}$$

15. Así, manteniendo la temperatura de salida de la solución salina sin cambios a 82°C, como suele ocurrir por razones relacionadas con la resistencia de los materiales de construcción y con el consumo de los ánodos de grafito, la temperatura de entrada de la solución salina puede llevarse desde unos 65°C, que es normal, hasta unos 75°C. Mientras que en condiciones normales la temperatura media de la solución salina es $\frac{65 + 82}{2} = 73,5^\circ\text{C}$, empleando los serpentines tubulares de titanio es posible llegar hasta $\frac{75 + 82}{2} = 78,5^\circ\text{C}$. - - - - -

25. Según los datos tomados en la instalación, se en contró que el gradiente según el cual la caída de tensión disminuye en la célula con el aumento de la temperatura del



335938

5. baño electrolítico, varía entre 13 mV/°C para un grafito que lleve unos tres meses de funcionamiento, y 16 mV/°C para un grafito con nueve meses de funcionamiento. Suponiendo un gradiente de 14 mV/°C y suponiendo un rendimiento amperométrico del 95%, el ahorro de energía por tonelada de cloro producida es: - - - - -

$$\frac{1,000 \times 0,014 \text{ V/}^\circ\text{C} \times (78,5 - 73,5)}{0,95 \times 1,325 \text{ t/h KA}} = 55\text{KWh/t}$$

10. EJEMPLO 2

En células electrolíticas para la producción de hidróxido sódico-cloro, alimentadas por una corriente de 100 KA que posea una densidad de corriente de 88 A/dm² se electroliza una solución salina a una razón de flujo de 2,05/m³/h y que tiene en la entrada una concentración de 320 g NaCl/l correspondiente a la máxima concentración técnicamente lograble y en la salida una concentración de 220g de NaCl/l. Sin el empleo de los serpentines tubulares, a fin de no sobrepasar la temperatura de 82°C en la salida, teniendo en cuenta la resistencia de los materiales, la solución salina tendría que llevarse, por medio de refrigerantes adecuados, a una temperatura de 45°C antes de que entrara en la célula, con lo que la correspondiente temperatura media sería de 63-64°C. - - - - -

25. También en este caso sigue en vigor la observación sobre el ahorro de energía eléctrica, ya mencionado en el ejemplo anterior y es también evidente la extrema limita

335938

10



5. ción de la instalación purificadora de la solución salina que en este caso particular trataría sólo 2 m³/h por célula en vez de más de 10 m³/h por célula que sería necesario en el caso de que se deseara alimentar la cuba con soluciones salinas que tuvieran una temperatura de 75°C. En efecto: - - - - -

$$2,05 \times (82-45) \times 0,82 \times 1,175 = 10,6 \times (82-75) \times 0,85 \times 1,175$$

10. Además, el tratamiento de 10,6 m³/h por célula (por ejemplo), en vez de 2,05 m³/h por célula, como es bien sabido por los expertos en la técnica, requiere un consumo de hidróxido sódico de unas cinco veces mayor que en el último caso. - - - - -

15. Existe la ventaja, reconocida, de que la resistividad del baño, también función de la concentración media, es inferior en el caso de una razón de flujo por cuba de 10,6 m³/h que en el caso de 2,05 m³/h por célula, a igual temperatura media, pero la ventaja económica dada por el más bajo consumo de energía eléctrica debido a esa menor resistividad es inferior al gasto (que, como hemos visto anteriormente, es cinco veces mayor) debido al mayor consumo de hidróxido sódico. - - - - -

20.

25. Gracias al uso de serpentines tubulares, la temperatura de la solución salina que fluye a la célula puede ser también de 75°C, es decir igual a la temperatura de la solución salina al final de la zona de purificación, o aún superior a los 75°C en el caso en que la instalación de purificación esté construída de modo tal que



335938

10 ENE 1961

emita una cantidad de calor inferior a la correspondiente al descenso desde 82° a 75°C. - - - - -

5. En condiciones de funcionamiento, la temperatura media correspondiente a la diferencia de temperatura entre la entrada (75°C) y la salida (82°C) de la solución salina será pues 78-79°C. - - - - -

Según estas pruebas, puede decirse que el uso de los serpentines tubulares ofrece las siguientes ventajas: - - - - -

10. 1) Reducción de la razón de flujo de la solución salina al mínimo económico preestablecido, sin que resulte necesario alimentar la solución salina a baja temperatura, - - - - -

15. 2) Variación mínima de la temperatura entre el principio y el fin de la electrolisis y, por consiguiente, - - - - -

3) Una reacción isotérmica de electrolisis en vez de una reacción adiabática, con la consiguiente mayor facilidad para regular la separación de los electrodos, -

20. 4) Posibilidad de mantener una alta temperatura media de electrolisis, es decir la más alta posible compatible con la temperatura máxima preestablecida para la solución salina que sale de la célula (en nuestro caso 82°C). - - - - -



N O 335938

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para el control constante de la temperatura de las células electrolíticas, preferiblemente para células electrolíticas con un cátodo de mercurio, caracterizado porque se emplean medios termoestabilizadores, particularmente intercambiadores de calor adecuadamente dispuestos en la célula, adecuados para asegurar un control del gradiente del medio electrolítico y por consiguiente las variaciones de la resistividad del mismo baño. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos intercambiadores de calor están preferiblemente constituidos por serpentines tubulares a través de los cuales se hace circular un fluido refrigerante o calefactor, estando dichos serpentines adecuadamente colocados en el interior de la célula de modo que produzcan la temperatura media deseada. - - - - -

25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dichos serpentines tubulares están colocados cerca del extremo de salida de la célula cerca del extremo de entrada, según que se haga circular por ellos un fluido refrigerante o calefactor, respectivamente. - - - - -

335938 10



4.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque los serpentines tubulares
están hechos preferiblemente de material resistente al clo-
ro. - - - - -

5.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, ca-
racterizado porque dichos serpentines tubulares están he-
chos preferiblemente de titanio. - - - - -

6.- "PROCEDIMIENTO PARA EL CONTROL CONSTANTE DE
LA TEMPERATURA DE LAS CELULAS ELECTROLITICAS".- - - - -

10.

Todo ello conforme se describe y reivindica en
la presente memoria que consta de doce hojas foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 10 ENE. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL