

411667

23



F. C. 29-10-75

Pat. Cl. 625 B 9 C

NUMERO 411.667

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION

RESIDENCIA: 300 Union Commerce Building, CLEVELAND,
Ohio, USA.

ENUNCIADO: UN METODO PARA MEJORAR LA ELECTROLISIS
DE UNA SOLUCION DE HALURO DE METAL AL
CALINO EN UNA CELULA ELECTROLITICA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 226.934 del 16-2-72
l.a.

411667 23 JUN 1970



ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1
5
10
15
20
25
30

Los halógenos y los hidróxidos de metales alcalinos se producen rutinariamente haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una solución de un haluro de metal alcalino entre un ánodo y un cátodo opuesto. En uno de estos métodos de operación, se dispone entre los electrodos una membrana permosselectiva cambiadora de catión, conductora bajo las condiciones de la célula, que divide efectivamente la célula o la unidad celular en compartimientos independientes de anolito y catolito. En esta operación, la solución del haluro de metal alcalino se introduce en el compartimiento anolítico donde se disocia, convirtiéndose el haluro en halógeno gaseoso en el ánodo mientras que los iones de metal alcalino son transportados selectivamente, con frecuencia unidos al agua, a través de la membrana hasta el compartimiento catolítico donde dichos iones de metal alcalino se combinan con iones hidróxido, generados en el cátodo por la electrolisis del agua, para producir una solución de hidróxido de metal alcalino. La ventaja fundamental de la operación de una célula con membrana es que los aniones (v.g. haluros) y los cationes polivalentes, habitualmente presentes en la solución de haluro como contaminantes (v.g. calcio, hierro, níquel, magnesio, etc.), son excluidos del compartimiento catolítico dando lugar a una solución de hidróxido de metal alcalino de un alto grado de pureza, en comparación con el producto de una célula de diafragma (amiante) más convencional.

La comercialización de las células de membrana ha sido obstaculizada por su tendencia observada a aumentar lentamente el voltaje durante la operación y por la susceptibi-

41166⁻³⁻723 JUN.



1 lidad de la membrana a deformaciones y deterioros. Ahora se
ha encontrado que estos problemas son causados por lo menos
parcialmente por la presencia en el anolito de cationes po-
livalentes, cationes que conducen a diversos problemas. Para
5 empezar, estos cationes polivalentes penetran en la propia
membrana y quedan unidos a los centros de intercambio de ca-
tión, reduciendo con ello la capacidad de la membrana para
transportar los iones monovalentes de metales alcalinos
(junto con el agua asociada). Además, se ha observado una
10 peculiaridad de la operación en célula de membrana que resi-
de en el hecho de que en la interfase anolito-membrana exis-
te una zona de pH relativamente alto, del orden de 12 o más,
ocasionado aparentemente por una retromigración de los io-
nes hidróxido a través de la membrana desde el compartimen-
to catolítico y por el hidróxido generado por la disociación
15 del agua en dicha interfase anolito-membrana, debido a la
polarización de la membrana. El resultado de estos fenómenos
es que los cationes polivalentes, por ejemplo calcio, preci-
pitan tanto en la superficie de la membrana como dentro de
sus poros (huecos) como hidróxido y carbonato cálcico inso-
20 luble, dando lugar a una obturación efectiva de la membrana.
A medida que estos depósitos generalmente cristalinos se
acumulan, se observa que la membrana se raja y rompe.

Evidentemente, estos hechos son indeseables, tanto
25 por el aumento de voltaje ocasionado por la mayor resisten-
cia de la membrana debido a la obturación con compuestos
insolubles como por la reducción en la densidad de corriente
que es consecuencia de la menor capacidad de la membrana
para transportar los iones sodio debido a un menor número
de centros de intercambio disponibles y a una reducción en
30

23



411667

1 el volumen vacío de la membrana.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Por lo tanto, un objeto de esta invención es impedir el intercambio de cationes polivalentes por una membrana permoselectiva cambiadora de catión empleada para la electro-
lisis de una solución de haluro de metal alcalino.

10 Otro objeto de esta invención es impedir la deposición, sobre la membrana permoselectiva cambiadora de catión y en su interior, de compuestos cristalinos a base de cationes polivalentes, insolubles al elevado pH existente en el límite anolito-membrana y dentro de la membrana.

15 Otro objeto de esta invención es impedir la reducción en la eficacia de corriente de una célula electrolítica que emplea una membrana permoselectiva cambiadora de catión en la electrolisis de una solución de haluro de metal alcalino, siendo atribuída normalmente esta reducción a la presencia de cationes polivalentes en la solución de haluro.

20 Todavía otro objeto de esta invención es impedir el aumento del voltaje de una célula electrolítica que emplea una membrana permoselectiva cambiadora de catión, siendo ocasionado normalmente dicho aumento por la precipitación de compuestos insolubles a base de cationes polivalentes en el interior y sobre la membrana.

25 Estos y otros objetos de esta invención resultarán evidentes a los expertos en la técnica mediante la lectura de la memoria y reivindicaciones que siguen.

30 Ahora se ha encontrado, para una célula electrolítica que contiene un ánodo y un cátodo y está dividida en compartimientos anolítico y catolítico mediante una membrana permoselectiva, conductora, cambiadora de catión, un método

411667

23 JUN 1970



1 de mejorar la electrolisis de una solución acuosa de un ha-
luro de metal alcalino que contiene cationes polivalentes,
método que consiste esencialmente en añadir a la solución de
5 haluro de metal alcalino un compuesto capaz de formar a un
pH superior a 5,5 un gel insoluble con dichos cationes poli-
valentes, siendo dicho gel reversible a un pH inferior a 3,0,
con lo que se evita la pérdida de eficacia de corriente y la
obturación de la membrana con el consiguiente aumento del
voltaje. El compuesto aditivo es capaz de formar preferente-
10 mente un gel reversible con los cationes polivalentes, exclu-
yendo la formación de hidróxidos y carbonatos de metales po-
livalentes macrocristalinos y está seleccionado entre el gru-
po formado por los fosfatos, ortofosfatos y metafosfatos de
metales alcalinos así como por el ácido libre. Además se ha
15 encontrado que la naturaleza reversible del gel formado fa-
cilita la limpieza in situ de la membrana después de largos
periodos de operación, ya que reduciendo el pH del anolito,
ya sea en periodo de reposo o bajo carga, el gel se disuel-
ve y las concentraciones resultantes de cationes polivalen-
tes complejados pueden ser eliminadas de la célula por lava-
20 do.

Mediante esta operación se consiguen notables ventajas.
Las eficiencias de corriente y voltaje permanecen en altos
niveles óptimos durante periodos prolongados de operación,
ya que los cationes polivalentes no secuestrados no alcanzan
25 la membrana. De hecho, se ha observado que la formación del
gel altamente hidratado, que por sí mismo es un medio mejor
de transporte de los iones y del disolvente que la solución
de haluro de metal alcalino, da lugar con frecuencia a una
reducción mensurable del voltaje.
30

411667²³



1
5
10
15
20
25
30

El problema de la retromigración del hidróxido, es decir el transporte de OH^- desde el compartimiento catódico al anódico a través de la membrana con la consiguiente formación de hipocloritos y cloratos indeseables en el anolito, también es reducido ya que cualquier hidróxido que sea transportado de esta forma es incorporado al gel contribuyendo a la formación del mismo y separando el hidróxido disponible para la reacción de formación de clorato. Un gel a base de fosfato también contribuye a mantener el catolito exento de cloruros ya que la carga electrostática sobre los radicales fosfato es incluso mayor que la carga sobre los grupos de (habitualmente) ácido sulfónico de la membrana catiónica e incluso aumenta dicha carga, repeliendo con ello con más eficacia los iones cloruro negativos.

Una propiedad interesante y ventajosa de los geles es que, al ser reversibles, requieren un pH relativamente alto para su existencia en una forma insoluble o "casi sólida". Por lo tanto, aunque el gel forma rápidamente en la interfase membrana-anolito una región de pH alto, a medida que se acumula y se aproxima al ánodo su espesor se autorregula ya que la acidez que reina en el ánodo hace que el gel en esa región se disuelva o no se forme.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

La operación de la célula de membrana a la que se aplica la presente invención es convencional y los detalles de funcionamiento no afectan a la eficacia comparativa de la invención. En general, se proporciona una envoltura y se divide en dos compartimientos por el material de membrana. En un compartimiento, el catódico, se dispone un cátodo apropiado, generalmente un material metálico como hierro.



411667

23 JUN 1976

1 El otro compartimiento, el anolítico, contiene el ánodo - un
material conductor electrolíticamente activo, como grafito
o todavía mejor un ánodo dimensionalmente estable, v.g. un
5 substrato de titanio provisto de un recubrimiento de un me-
tal precioso, óxido de metal precioso u otro material resis-
tente a la corrosión y electrolíticamente activo. El compar-
timiento anolítico está provisto de una salida para el haló-
geno gaseoso generado, de una entrada para la solución de
10 haluro y de una salida para la solución de haluro agotada.
Análogamente, el compartimiento catolítico dispone de sali-
das para los productos líquidos y gaseosos y, en general,
de una entrada a través de la cual puede agregarse agua y/o
solución de hidróxido.

15 En funcionamiento, la solución de haluro alcalino se
introduce en el compartimiento anolítico a la concentración
y caudal deseados mientras que el compartimiento catolítico
es inicialmente llenado con agua o con una solución acuosa
de hidróxido. Entonces se hace pasar una corriente continua
entre los electrodos produciendo la generación de halógeno
20 gaseoso en el ánodo y el transporte selectivo de los iones
hidratados de metal alcalino a través de la membrana hasta
el catolito, donde se combinan con los iones hidróxido for-
mados en el cátodo por la electrolisis del agua, liberándose
hidrógeno gaseoso. Según el caudal del agua en el comparti-
25 miento catolítico, pueden producirse soluciones de hidróxi-
do de concentraciones variables.

Todas las membranas permoselectivas cambiadoras de
cación útiles en la electrolisis antes descrita de las solu-
ciones acuosas de haluros de metales alcalinos son benefi-
30 ciosamente afectadas por el procedimiento de esta invención.

411667



1 En términos generales, estas membranas son materiales sulfo-
nataados a base de un esqueleto polimérico químicamente resis-
tenté, tal como un copolímero de divinilbenceno-ácido acrí-
lico, polietileno, copolímeros de divinilbenceno-poliestire-
5 no, éteres polivinílicos fluocarbonados y similares. Espe-
cialmente preferidos en este momento, debido a su superiori-
dad aparente en una célula de membrana del tipo en cuestión,
son las membranas manufacturadas y vendidas por la E.I. Du-
Pont de Nemours & Company bajo el nombre comercial de mem-
branas de ácido perfluorsulfónico XR, a base de un polímero
10 de éter vinílico completamente fluorado que contiene grupos
ácido sulfónico pendientes y con un peso equivalente compren-
dido entre 1000 y 2200 (gramos de polímero por equivalente
de protón) y un contenido en agua de gelificación compren-
dido entre 15 y 40 %. Así, en general, una membrana útil
15 comprende una matriz o esqueleto polimérico química y mecá-
nicamente resistente al que están unidos, de forma extraor-
dinariamente estable, unos grupos muy electronegativos como
los de los ácidos sulfónico, fosfónico o carboxílico. El al-
to grado deseado de conductividad eléctrica y el alto índi-
ce de transporte aparente de los iones de metales alcali-
nos son debidos a la presencia en estas membranas de canti-
dades considerables de agua de gelificación, generalmente
superiores al 15 % en peso calculado sobre la resina seca.
20 Pueden encontrarse más detalles sobre estas membranas y ejem-
plos de las mismas en las patentes estadounidenses números
2.636.851, 3.017.338, 3.496,077, 3.560,568, 2.967.807 y
3.282.875 y en la patente inglesa nº 1.184.321.

30 Como ya se ha indicado, los aditivos útiles en la
práctica de esta invención son los capaces de formar "geles

23 JUN 1953



411667

1 reversibles insolubles" con los cationes polivalentes a va-
lores del pH superiores a 5,5. El término "insoluble" indica
que, bajo las condiciones de la célula y al pH indicado, se
forma y mantiene un precipitado gelatinoso y casi sólido,
5 de carácter poroso y que contiene grandes cantidades de agua
combinada. La "reversibilidad" se refiere al hecho de que,
a un pH del orden de 3,0 o menos, el gel se convierte en un
sol hidrofílico completamente soluble. La formación de un
verdadero gel, es decir, de un precipitado muy hidratado, es
10 importante para la invención ya que muchas de las ventajas
resultan del hecho de que el gel casi sólido actúa como mem-
brana secundaria, mejorando el transporte selectivo de los
iones. Los compuestos capaces de formar estos geles son nu-
merosos. Especialmente preferidos en este momento, por razo-
15 nes de economía, resistencia a los halógenos y capacidad se-
lectiva para "secuestrar" los cationes polivalentes, son los
diversos materiales a base de fosfatos, ortofosfatos y meta-
fosfatos de metales alcalinos así como los ácidos libres.
Preferiblemente, por razones evidentes, estos fosfatos se
20 agregan en forma de la sal metálica alcalina correspondiente
al haluro de metal alcalino que está siendo sometido a elec-
trolisis.

Se sobreentiende que la cantidad de aditivo empleado
varía con diversos factores, fundamentalmente con el grado
25 de contaminación por cationes polivalentes de la solución
de haluro de metal alcalino. En general, la invención con-
sidera la adición continua de 1 a 500 partes por millón de
aniones formadores de gel a la solución de haluro. Natural-
mente, pueden utilizarse cantidades algo mayores, pero sin
30 aparente efecto beneficioso adicional. De hecho, se ha obser-

411667

23 JUN 1971



1 vado que unas cantidades de aniones aditivos superiores a
1000 ppm ejercen un efecto perjudicial sobre la eficacia de
corriente.

5 Ya que, como se ha señalado anteriormente, la forma-
ción del gel produce, operacionalmente hablando, ventajas
superiores a un mero impedimento de la obturación de la mem-
brana (por ejemplo, un transporte mejorado de los iones),
la invención también considera, en el caso de que la solu-
10 ción de haluro en tratamiento sea de pureza excepcional o
en el funcionamiento inicial de una célula donde todavía no
se ha producido la acumulación de cationes polivalentes, la
adición deliberada a la solución de haluro de metal alcalino
de cationes polivalentes capaces de formar el gel deseado.
15 Así, puede ser conveniente agregar pequeñas cantidades de
cloruro cálcico, por ejemplo, a la solución de haluro de me-
tal alcalino o emplear en lugar de un fosfato de metal alcal-
lino un fosfato alcalino-térreo. También se considera el uso
de otros cationes polivalentes, como los metales de transi-
ción, v.g. titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, co-
balto, níquel, cobre, cinc y especialmente aluminio debido
20 al carácter anfótero del gel formado.

Por diversas razones puede ser conveniente limpiar
periódicamente el gel de la membrana. Esto se consigue rá-
pidamente reduciendo el pH del anolito o, durante una para-
25 da técnica, lavando el compartimiento anolítico y por lo
tanto la membrana con una solución ácida. Esta acidez de nin-
guna forma perjudica a la propia membrana. Una vez que se ha
eliminado la acidez y se ha reanudado la adición de los anio-
nes formadores de gel, se formará una nueva capa de gel con
sus consiguientes ventajas.
30

411667³



1 Con objeto de que los expertos en la técnica puedan comprender más fácilmente esta invención, damos el siguiente ejemplo específico.

EJEMPLO

5 Una solución acuosa saturada de salmuera (NaCl), con un pH de 2,6 y un valor de la dureza, calculado como Ca⁺⁺, de unas 20 ppm, se introduce en el compartimiento anódico de una célula electrolítica que emplea un cátodo de rejilla de acero, un ánodo de titanio expandido provisto de un recubrimiento superficial que presenta una relación molar de
10 2TiO₂:RuO₂ y una membrana cambiadora de catión duPont XR como la descrita anteriormente y con un espesor de 10 mils (0,254 mm) y un contenido medio en agua de gelificación del 25 % aproximadamente. Inicialmente el catolito está constituido por una solución de hidróxido sódico al 36 %. Después
15 de que la operación ha comenzado, la única fuente de afluente al compartimiento catolítico es a través de la membrana. Se emplea una densidad de corriente anódica de 1,0 amperios/pulgada cuadrada (15,5 amp/dm²), se mantiene una temperatura
20 de la célula comprendida entre 85° y 95°C y la salmuera se introduce en el compartimiento anolítico a una velocidad de 1 mililitro por amperio-minuto. Se deja que la célula alcance el equilibrio y se prosigue la operación durante un cierto número de días, transcurridos los cuales se observa que
25 la eficacia de corriente medida es solamente del 59 % con una concentración de cáustica del 46,5 %. En este momento se inicia la adición a la salmuera de 0,02 g/l (20 ppm) de NaH₂PO₄. Al cabo de 8 horas, la eficacia de corriente ha aumentado al 70 % a la misma concentración de cáustica. La
30 operación se prosigue durante 7 días, observándose una efi-

411667 -12- 23



1 cacia de corriente final del 76 %.

Al desmontar la célula, se observa que la membrana está recubierta de una capa gelatinosa (que cuando se seca y analiza resulta estar constituida fundamentalmente por
5 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), fácilmente separada por lavado con una solución diluida de ácido clorhídrico, dejando una membrana inutilizada. Una membrana similar, en la que no se ha utilizado el aditivo, está cubierta e impregnada con duros depósitos cristalinos blancos que impiden la operación y producen ampollas y roturas en la membrana. Esta membrana no puede ser
10 restaurada a su aspecto o funcionamiento original incluso después de un lavado prolongado con soluciones ácidas.

El experimento anterior se repite tres veces empleando NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 y Na_3PO_4 (200 ppm) como aditivos, con
15 resultados prácticamente idénticos.

Aunque la invención ha sido descrita haciendo referencia a ciertas realizaciones preferidas de la misma, no debe ser limitada por ellas ya que pueden introducirse cambios y alteraciones que continúan dentro de los límites pretendidos de las reivindicaciones del apéndice.
20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar la electrolisis de una solución de haluro de metal alcalino en una célula electrolítica que contiene un ánodo y un cátodo y que está dividida en compartimientos anódico y catódico por una membrana permoselectiva conductora cambiadora de catión, cuyo método comprende esencialmente:
25

30 a) hacer fluir a través de dicho compartimiento



411667

1 de ánodo una solución de haluro de metal alcalino que contiene cationes polivalentes;

5 b) agregar a dicha solución un compuesto capaz de formar, a un pH superior a 5,5 un gel insoluble con dichos cationes polivalentes, siendo el citado gel reversible a un pH inferior a 3,0;

c) hacer pasar una corriente continua electrolizante entre dicho ánodo y dicho cátodo, con lo que se forma un halógeno gaseoso en el ánodo e hidróxidos en el cátodo;

10 d) hacer reaccionar el compuesto de la etapa b) con dichos cationes polivalentes en la interfase anolito-membrana;

15 con lo que el funcionamiento continua sin pérdida de eficacia de la corriente, obturación de la membrana, o aumento de voltaje.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que el haluro de metal alcalino es cloruro sódico y los cationes polivalentes son predominantemente calcio y magnesio.

20 3. Un método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de la etapa b) esta seleccionado entre el grupo formado por los fosfatos, ortofosfatos y metafosfatos de metales alcalinos así como por los correspondientes ácidos libres.

25 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita por: UN METODO PARA MEJORAR LA ELECTROLISIS DE UNA SOLUCION DE HALURO DE METAL ALCALINO EN UNA CELULA ELECTROLITICA.

30

23



411667

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 15 de febrero de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.D.
[Handwritten signature]

10

15

20

25

30

[Handwritten signature]