

REF: USSN 233.129 & 312.965



Int. Cl.² C 25 B

Nº 412.416

412416

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: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTROLISIS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE CLORURO SODICO EN UNA CELULA ELECTROLITICA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 233.129 del 9-3-72

IN.-



412416

COMPENDIO DE LA INVENCION

1

Por lo tanto, un objeto de esta invención es proporcionar una mejora en el funcionamiento de las células electrolíticas del tipo de membrana para la producción de cloro y cáustica.

5

Otro objeto de esta invención es proporcionar una mejora en el funcionamiento de estas células de membrana, con lo que se consigue una estabilidad de funcionamiento a una eficacia máxima de corriente.

10

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

15

Ahora se ha encontrado una mejora en el procedimiento de electrolisis de una solución acuosa de cloruro sódico en una célula electrolítica, cuyos compartimientos anódico y catódico están separados por una membrana permoselectiva catiónica, electrolíticamente conductora e hidráulicamente impermeable, cuya mejora consiste esencialmente en establecer

20

una concentración inicial de hidróxido sódico en el catolito comprendida entre 31 y 43 % y mantener dicha concentración de hidróxido sódico dentro del citado intervalo mediante control de la concentración media de cloruro sódico del anolito dentro del intervalo de 120-250 g por litro, siendo la única

25

fente de agua al catolito la transportada a través de la citada membrana. La concentración de hidróxido sódico indicada parece ser crítica para el funcionamiento de la célula a una eficacia de corriente óptima. Además, el control de la concentración de cloruro sódico en el anolito dentro del intervalo indicado da lugar al mantenimiento de la concentración

30

de cáustica en el catolito en un valor óptimo, sin necesidad



412416

1 de adición controlada independiente de agua al catolito. Así,
se establece y mantiene un equilibrio autosustentado entre el
anolito y el catolito, dando lugar a un funcionamiento cons-
tante y eficiente de la célula.

5

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La figura unida a esta memoria es un gráfico que
relaciona la concéntración de hidróxido sódico con la efica-
cia de corriente e indica un valor óptimo crítico dentro del
intervalo de esta invención, siendo los valores particulares
10 los determinados bajo los parámetros de funcionamiento obte-
nidos en la segunda operación de producción del ejemplo.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15 Las células de membrana a las que se aplican las
técnicas operativas de esta invención, así como los restantes
parámetros operativos, son en su mayor parte convencionales.
En general, se proporciona un recinto que se divide en dos
compartimientos mediante el material de membrana. En un com-
partimiento, el compartimiento catódico, se dispone un cáto-
do apropiado, generalmente un material metálico como el hie-
20 rro. El otro compartimiento, el compartimiento anódico, con-
tiene el ánodo - un material conductor, electrolíticamente ac-
tivo, como grafito o, más convenientemente, un ánodo dimensio-
nalmente estable, v.g. un substrato de titanio con un recu-
brimiento de un metal precioso, de un óxido de metal precio-
25 so o de otro material resistente a la corrosión y electrolí-
ticamente activo. El compartimiento anódico va provisto de
una salida para el cloro gaseoso generado, una entrada para
la solución de salmuera y una salida para la salmuera consu-
mida. Análogamente, el compartimiento catódico está provisto
30 de salidas para los productos líquidos y gaseosos y, en gene-

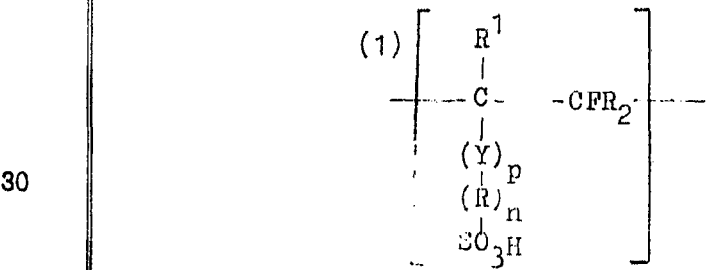
4124167



1 ral, una entrada a través de la cual puede agregarse inicial-
mente agua y/o solución de hidróxido sódico.

5 En funcionamiento, se hace pasar una corriente con-
tinua en re los electrodos, produciendo la generación de clo-
ro en el ánodo y el transporte selectivo de iones sodio hidra-
tados a través de la membrana al compartimiento catódico, don-
de se combinan con los iones hidróxido formados en el cátodo
por electrolisis del agua, liberándose hidrógeno gaseoso.

10 En general, una célula que emplee cualquier membra-
na cambiadora de catión permoselectiva, electrolíticamente
conductora, en el estado hidratado obtenido bajo las condicio-
nes de la célula y útil en la electrolisis de salmuera, resul-
ta mejorada por las técnicas operativas características de
esta invención. Con mucha frecuencia estas membranas son ma-
15 teriales sulfonatados a base de un esqueleto polimérico alta-
mente reticulado y químicamente resistente, tal como un copo-
límico de divinilbenceno y ácido acrílico, polietileno, copo-
límicos de divinilbenceno y poliestireno, éteres polivinilfluor-
carbonados y similares. Especialmente preferidas en este mo-
20 mento, debido a su aparente superioridad en una célula de mem-
brana para la electrolisis del cloruro sódico, son las mem-
branas manufacturadas y vendidas por E.I. Du Pont de Nemours
and Co. bajo el nombre comercial de membranas de ácido per-
fluorsulfónico NAFION, que comprenden un copolímero fluorado
25 con grupos ácido sulfónico pendientes y a base de unidades
estructurales periódicas de fórmula:



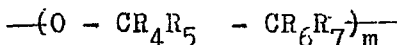


412416

1 y



donde R representa la unidad:



5

donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ son flúor o grupos perflúor-
alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; Y es un grupo perfluor-
alquileno de 1 a 10 átomos de carbono y m = 0, 1, 2 o 3; n =
0 o 1; p = 0 o 1; X es flúor, cloro, hidrógeno o trifluorme-
tilo; X₁ es X o CF₃(CF₂)_z, donde z es 0 o un número entero de
1 a 5.

10

15

20

25

30

Generalmente estas membranas tienen un peso equi-
valente comprendido entre 1000 y 2200 (gramos de polímero por
equivalente de protón) y un contenido medio en agua de gelifi-
cación comprendido entre 15 y 40 %. Así, generalmente, una men-
brana útil comprende una matriz o esqueleto polimérico quími-
ca y mecánicamente resistente a la que están unidos, en una
forma extraordinariamente estable, centros de intercambio al-
tamente electronegativos, como los grupos ácido sulfónico, fos-
fónico o carboxílico. El alto grado deseado de conductividad
electrolítica y el alto índice de transporte aparente del ión
sodio son contingentes con la presencia en estas membranas de
una cantidad considerable de agua de gelificación, habitual-
mente superior al 15 % en peso calculado sobre la resina seca.
Pueden encontrarse más detalles de estas membranas y ejemplos
de las mismas en las patentes estadounidenses núms. 2.636.851,
2.852.554, 3.017.338, 3.041.317, 3.301.893, 3.496.077,
3.560.568, 2.967.807 y 3.282.875 y en la patente inglesa
1.184.321.

Los espesores empleados en las membranas del tipo
citado son generalmente del orden de 4 a 20 mils (0,102 a



412416

1 0,508 mm). También son útiles unos espesores mayores pero
cualquier ventaja accidental en el uso de estos espesores es
más que compensada por el coste adicional del material. Con
espesores inferiores a 10 mils (0,254 mm) es frecuentemente
5 ventajoso utilizar un soporte mecánico, por ejemplo del ca-
racter de una rejilla tejida de Teflon.

Son ilustrativos de otros parámetros del proceso
no críticos las temperaturas de funcionamiento comprendidas
entre 25° y 100°C, el pH de la salmuera alimentada compren-
10 dido entre 1,0 y 6,0 y las densidades de corriente anódica
del orden de 1,0-5,0 amperios/pulgada² (15,5-77,5 A/dm²).

En pocas palabras, la invención considera que una
vez que se ha establecido una concentración de ~~sosa~~ cáustica
correspondiente a la eficacia óptima de corriente basada
15 en el hidróxido sódico obtenible con la membrana permoselec-
tiva, esta concentración se mantiene mediante el control del
anolito. Este control garantiza que la cantidad crítica apro-
piada de iones sodio hidratados será transportada por la mem-
brana al catolito, siendo dicho transporte la única fuente
20 de agua al catolito.

Como describe la figura adjunta, la gama de con-
centraciones de hidróxido sódico en el catolito que corres-
ponde a una eficacia óptima de corriente es bastante estrecha,
generalmente entre 31 y 43 % en peso, especialmente 35-39 %
25 y es máxima en el área de 36-38 %. A concentraciones menores,
se obtiene una eficacia de corriente mucho más baja y, en cual-
quier caso, debe evaporarse más agua del catolito para dar
un producto comercial. A concentraciones más altas, la efi-
cacia de corriente de nuevo disminuye bruscamente, aumenta
30 el voltaje de la célula y el producto del catolito se vuelve



412416

1 rápidamente demasiado viscoso para ser manipulado, solidifican-
cando frecuentemente en una masa dura a concentraciones supe-
riores al 55 %.

5 Los medios para mantener la concentración de cáus-
tica en el nivel deseado han de encontrarse, de acuerdo con
esta invención, en la concentración de cloruro sódico presen-
te en el compartimiento anolítico. Esta concentración es con-
siderablemente menor que la empleada antes de ahora para un
10 funcionamiento óptimo de la célula de diafragma o de membra-
na y generalmente está comprendida entre 120 y 250 g por li-
tro y especialmente entre 150 y 220. Como se discute más ade-
lante, la concentración de cloruro sódico en el anolito no
debe ser confundida con la concentración de salmuera alimen-
tada ya que deben tenerse en cuenta otros factores como el
15 agotamiento y el caudal. La concentración a que nos referi-
mos es la que reina dentro del compartimiento anódico, con
frecuencia medida convenientemente determinando el contenido
en sal del efluente de este compartimiento. A concentraciones
20 inferiores a 130 g/l, se presentan a la membrana iones sodio
insuficientes para el transporte, el contenido en oxígeno del
cloro gaseoso aumenta, la salmuera es generalmente menos con-
ductora y la concentración de sosa cáustica disminuye. Por
otra parte, e inesperadamente, si se encuentran concentracio-
nes medias superiores a 250 g/l en el compartimiento anódico,
25 la concentración de cáustica se vuelve "inestable", es decir,
se observa un aumento continuo en la concentración de cáusti-
ca sin ninguna nivelación aparente a cierta concentración más
alta y menos eficiente.

30 Los medios de establecer inicialmente la concentra-
ción de hidróxido sódico dentro del intervalo deseado, espe-

412416



1 cialmente alrededor de 36-38 %, son bastante variados. Es con-
veniente, y con ello se evitan retrasos en la llegada a las
condiciones de equilibrio, que el compartimiento catódico sea
5 inicialmente cargado con una solución cáustica de la concen-
tración deseada. Después, por imposición de una corriente
electrolizante y establecimiento de la concentración de sal-
muera apropiada, la concentración de cáustica permanecerá
prácticamente constante durante toda la operación. Alternati-
vamente, la operación puede iniciarse con agua en el comparti-
10 miento catódico y proseguir la electrolisis, aunque ineficaz-
mente, hasta que se ha alcanzado la concentración de cáusti-
ca apropiada. Evidentemente, también es posible cargar la cá-
mara catódica con cualquier concentración de cáustica conve-
niente, superior o inferior al 36 % y permitir que el siste-
15 ma alcance el equilibrio deseado.

Como ya se ha sugerido, una vez que se ha esta-
blecido la concentración óptima deseada de hidróxido sódico,
este valor se mantiene controlando la concentración de clo-
20 ruro sódico en el anolito dentro del intervalo establecido.
Resultará evidente que este control puede conseguirse por
cualquier combinación de caudales y concentraciones de sal-
muera, considerados en combinación con el grado de agotamien-
to que se produce dentro de la cámara anódica. Así, es posi-
25 ble utilizar un gran caudal de una salmuera con una concen-
tración próxima a la deseada en la cámara anódica. Por otra
parte, puede emplearse una salmuera que se aproxime a la sa-
turación, si se introduce en la célula a una velocidad sufi-
cientemente baja.

30 Con objeto de que los expertos en la técnica pue-
dan comprender más fácilmente esta invención y ciertas reali-

412416



1 zaciones preferidas mediante las cuales puede ser puesta en
práctica, incluimos el siguiente ejemplo específico.

EJEMPLO

5 La célula comprende un compartimiento catódico
que contiene un electrodo de rejilla de acero y está separa-
do de un compartimiento anódico que contiene un electrodo de
titanio expandido, provisto en su superficie de un recubri-
miento con una relación molar de $2 \text{ TiO}_2:\text{RuO}_2$, por una mem-
brana cambiadora de catión NAFION de Du Pont como la descrita
10 anteriormente y con un espesor de 20 mils (0,508 mm), un con-
tenido en agua de gelificación del 25 % y un peso equivalen-
te de 1150. El compartimiento catódico contiene inicialmente
una solución al 36 % de cáustica. En el compartimiento anódi-
co se introduce una solución de cloruro sódico, a un pH de
15 3,0, conduciéndose la electrolisis a una densidad de corrien-
te anódica aplicada de 1 amperio/pulgada² ($15,5 \text{ A/dm}^2$) y una
temperatura de la célula de unos 85°C.

20 En la operación de producción inicial, la alimenta-
ción de salmuera contiene 303 g/l de cloruro sódico y se in-
troduce en el compartimiento anódico a un caudal de unos
358 ml/minuto, dando una concentración media en el anolito
de 287 g/l de cloruro sódico. Bajo estas condiciones, el ano-
lito rebosa a un caudal de unos 340 ml/minuto, mientras que
25 el caudal del compartimiento catódico es del orden de 3,4 ml/
minuto. La concentración de hidróxido sódico en el catolito
aumenta rápidamente, a un ritmo del orden del 4 % diario,
realizándose la mayoría de la operación a una concentración
comprendida entre 41 y 54 % de hidróxido sódico. La efica-
cia de corriente media durante este periodo de operación es
30 del 40,4 %.

412416



1

La segunda prueba de producción es idéntica, a excepción de que se introduce en el compartimiento anódico una salmuera con una concentración de 160 g/l de cloruro sódico, a un caudal de unos 300 ml/minuto, dando lugar a una concentración media en el anolito de 134 g/l de cloruro sódico. Bajo estas condiciones, el anolito rebosa a un caudal de 276 ml/minuto y el caudal del catolito es de unos 12 ml/minuto. El producto es una solución de hidróxido sódico al 36 %, constante, con la célula operando a una eficacia de corriente del 79,8 %.

5

10

En otra operación se obtienen resultados similares con una membrana semejante cuyo espesor es de 20 mils (0,508 mm) y contiene 25 % de agua de gelificación, con una concentración media del anolito de 150 g/l de cloruro sódico y una solución cáustica al 36 %. Con una membrana de 4 mils (0,102 mm), con un soporte de Teflon tejido y conteniendo 25 % de agua de gelificación, una concentración media en el anolito de 220 g/l de cloruro sódico va seguida de un catolito cáustico al 37 %.

15

20

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 se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones del apéndice.

25

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

REIVINDICACIONES

1. Mejoras introducidas en un procedimiento para la electrolisis de una solución acuosa de cloruro sódico en una célula electrolítica, cuyos compartimientos anó



412416

1 dico y catódico están separados por una membrana permoselec
tiva catiónica, electrolíticamente conductora e hidráulica-
mente impermeable, caracterizadas las mejoras porque consis-
5 ten esencialmente en establecer una concentración inicial -
de hidróxido sódico en el catolito comprendida entre 31 y
43 % y mantener dicha concentración de hidróxido sódico den-
tro del intervalo citado mediante el control de la concen-
tración media de cloruro sódico en el anolito dentro del in-
10 tervalo de 120 a 250 g/litro, siendo la única fuente de -
agua el catolito la transportada a través de dicha membra-
na.

15 2. Mejoras según la reivindicación 1 caracte-
rizadas las mejoras porque consisten esencialmente en esta-
blecer una concentración inicial de hidróxido sódico en el
catolito del orden de 36-38 % y mantener dicha concentra-
ción de hidróxido sódico dentro de dicho intervalo median-
te el control de la concentración media de cloruro sódico
en el anolito dentro del intervalo de 120 a 250 g/litro, -
siendo la única fuente de agua al catolito la transportada
20 a través de dicha membrana.

25 3. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA ELEC-
TROLISIS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE CLORURO SODICO EN UNA -
CELULA ELECTROLITICA.

30
AS

412416



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas, y dibujos adjuntos.

Madrid, 7 de Marzo de 1.973

5

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

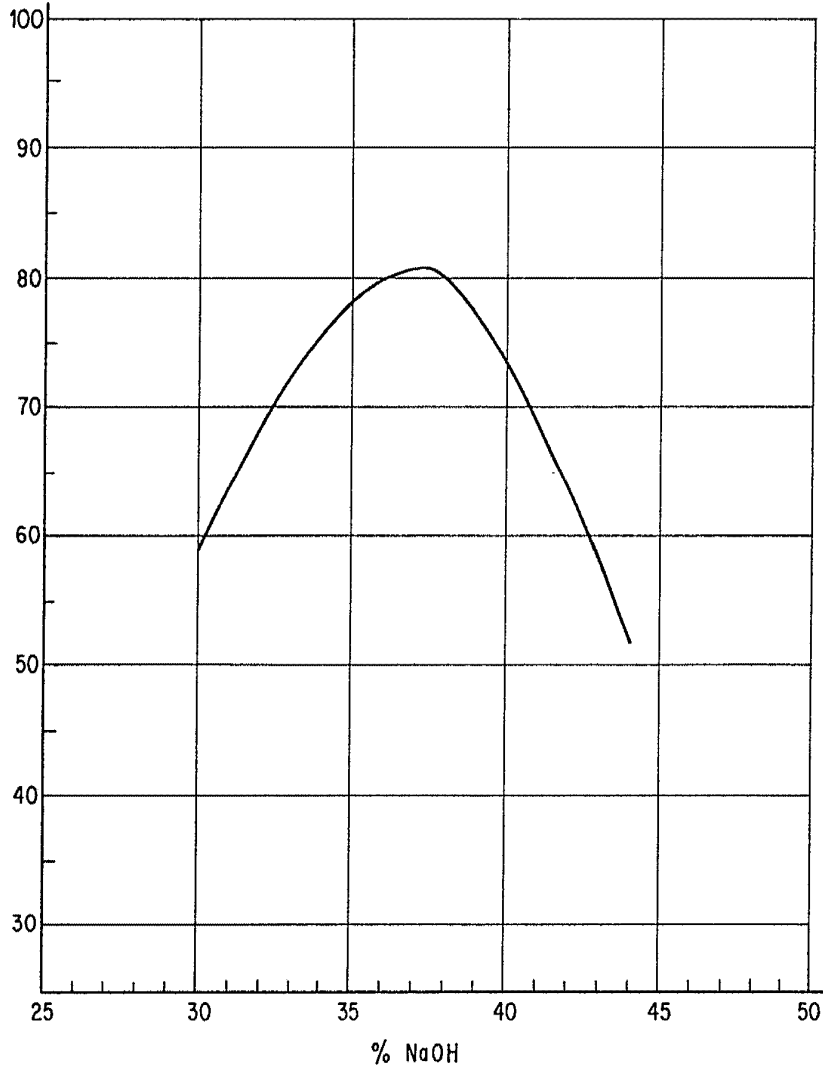
15

20

25

412416

14 MAR 1973



ESCALA VARIABLE
Madrid, 7 de marzo de 1973
BERNARDO UNGRIA
P.P.