

REF: Spitzer RS-1

419 772



Nº 419.772

Int. Cl. C 25 B

F.E. 26-2-76

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

RESIDENCIA: WILMINGTON, DELAWARE, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA LA ELECTROLISIS DE UNA SOLUCION ACUOSA.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 298.922 del 19.10.72



419 772

RESUMEN DE LA INVENCION

1

5

10

15

20

25

30

Un método y un aparato para la electrolisis de una solución acuosa que contiene iones metálicos alcalinos, por ejemplo la electrolisis de salmuera para producir cloro y sosa cáustica. En una realización, se utiliza en una célula electrolítica una membrana combinada que comprende por lo menos un polímero conductor de iones y un metal, permeable al metal alcalino. Es ilustrativo de un polímero de este tipo un polímero perfluorcarbonado que contiene grupos ácidos sulfónico o sulfonato, en contacto íntimo con una capa de mercurio. Otro aspecto es el uso de presiones elevadas u otras técnicas, sustancialmente para eliminar la presencia de los productos normalmente gaseosos en el electrolito. Por ejemplo, pueden emplearse altas presiones para disolver cloro en un electrolito de salmuera y/o licuarlo. En otro aspecto, se electrolyza sulfato sódico en una célula que comprende una membrana combinada, un ánodo foraminoso y un diafragma entre la membrana combinada y el ánodo; el oxígeno producido es retirado a través del ánodo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Varios procesos industriales se fundan en la electrolisis de soluciones salinas acuosas. Una importante aplicación es la electrolisis de la salmuera de cloruro sódico para producir hidróxido sódico y cloro. En esta electrolisis, como en otras que implican la electrolisis de soluciones salinas acuosas, un método consiste en separar los compartimientos del ánodo y del cátodo de la célula empleando un separador poroso. En adelante, se empleará el término "diafragma" para el separador poroso que permite que el electrolito lo atraviese sin ningún cambio significativo en la composición.



419772

1 En este método se producen hidrógeno y sosa cáustica
en el cátodo, que se encuentra dentro del compartimiento cató-
dico de la célula mientras se produce cloro en el ánodo que
5 está dentro del compartimiento anódico. La salmuera atraviesa
el diafragma desde el compartimiento anódico al catódico. Los
cátodos son habitualmente de rejilla de hierro mientras que
los ánodos son de grafito o titanio platinizado. El diafrag-
ma es habitualmente de asbesto.

10 Las células con diafragma requieren un flujo de solu-
ción suficiente para estar seguros de que se evita o reduce
al mínimo la retrodifusión de hidróxido sódico al anolito. Es
esto es necesario para evitar la formación de clorato en el ano-
lito y la pérdida de eficacia de la corriente. Cuando se uti-
liza un flujo mínimo de salmuera dentro del diafragma para
15 evitar la formación de clorato, solamente se convierte alre-
dedor de la mitad del cloruro sódico. El anolito consumido
puede ser evaporado después para concentrar la sosa cáusti-
ca y cristalizar la sal. Finalmente, la sal se separa por
filtración o centrifugación de la solución cáustica. Es prác-
20 tica habitual purificar la alimentación de salmuera al proce-
so para reducir la cantidad de impurezas que obstruyen los
diafragmas; asimismo, es habitual renovar los diafragmas a
intervalos regulares.

25 Se ha intentado construir células con diafragma utili-
zando membranas permosselectivas en lugar de los diafragmas.
Esto no constituye una solución del problema principal. Todas
las membranas que ofrecen una conductividad eléctrica y una
resistencia química razonablemente altas están también suje-
tas a considerable retrodifusión y electromigración de los
30 iones hidroxilo, cuya velocidad aumenta con la concentración



419772

1 y la temperatura del catolito.

5 Un segundo tipo de célula para la producción de cloro y sosa cáustica es la célula de mercurio, en la que la electrolisis de la salmuera da lugar a la producción de una amalgama de sodio en el cátodo y cloro en el ánodo. La amalgama se hace reaccionar con agua, produciendo una solución de sosa cáustica exenta de sal, junto con hidrógeno. En este método no es necesario el diafragma porque la solución de sosa cáustica se forma en una parte del aparato o compartimiento distinto del que contiene la solución de salmuera y cloro.

10 En una realización de una célula de mercurio, la salmuera purificada de cloruro sódico se carga en una cubeta horizontal, ligeramente inclinada, sobre cuyo fondo fluye el mercurio catódico simultáneamente con la salmuera. Sobre el mercurio y dentro de la salmuera se encuentran los ánodos horizontales de grafito o titanio cubierto de platino o de un metal de la familia del platino. Estos ánodos están suspendidos de la tapa de la cubeta, impermeable a los gases. La corriente es suministrada a los ánodos mediante varillas suspendidas de agujeros realizados en estas tapas, herméticamente sellados.

15 La salmuera es confinada dentro de la cubeta por sifones de mercurio situados en los extremos de aquella. Típicamente, la concentración en la célula se reduce de 315 a 275 g/l de NaCl y la salmuera abandona la cubeta por un rebo-sadero. Convencionalmente, se carga en la cubeta a través de una válvula y un rotámetro. Después de salir de la célula, la salmuera es desclorada mediante una combinación de adición de HCl y arrastre a vacío y con aire, resaturada, purificada y devuelta a la célula a un pH de 7,0 aproximadamente.

419772



1 Se suministra electricidad al mercurio mediante conec-
xiones entre el fondo de las cubetas de acero y el cable com-
mún. Las varillas anódicas que sobresalen de la tapa, y ha-
bitualmente tienen que ser verticalmente ajustables, están
5 conectados al principal cable común a través de rabos de cer-
da, pinzas, varillas soldadas o piezas similares. Para inte-
rrumpir el funcionamiento de cada cubeta, habitualmente se
emplean interruptores de cortocircuito que conectan el cable
común del ánodo con el cable común del cátodo.

10 Las tapas, paredes laterales, cajas terminales, tapa-
juntas y, a veces, la mayor parte del fondo de la cubeta, es-
tán cubiertas con un material resistente a la corrosión, ha-
bitualmente goma dura. La duración, antes de que sea neces-
ario reparar o sustituir, casi nunca pasa de 5 años y con fre-
15 cuencia es mucho menor. Este sistema de componentes es deno-
minado comúnmente célula primaria.

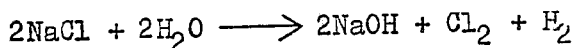
 El mercurio que sale de la célula primaria contiene so-
dio, además de impurezas como calcio, magnesio y hierro que
pueden no haber sido totalmente separadas en la purificación
20 previa de la salmuera. Para separar el sodio, formando así
sosa cáustica, el mercurio se lava con agua destilada. Esta
operación se realiza en contacto con grafito, dando lugar a
la producción de una solución cáustica, hidrógeno gaseoso y
mercurio relativamente exento de sodio, que es bombeado de
25 nuevo a la caja de entrada de la célula primaria. El aparato
para realizar esta operación es denominado convencionalmente
célula secundaria. En la actualidad, es una cubeta horizontal
con rejillas de grafito o una torre corta con relleno de gra-
fito. Si se trata de una cubeta, está dispuesta a lo largo
30 de la célula primaria o debajo de ella; si se trata de una

419772

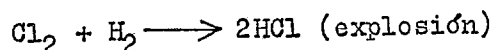
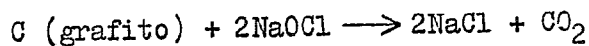
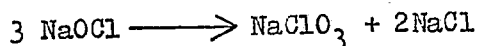
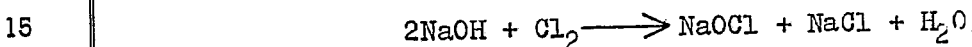


1 torre, habitualmente está dispuesta sobre el extremo de des-
carga de la célula primaria, con la bomba debajo de la torre
y una larga tubería debajo de la célula primaria que devuelve
el mercurio a dicha célula.

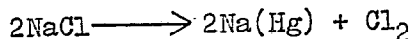
5 Para comprender la función del cátodo de mercurio en
una célula de mercurio de producción de cloro-sosa cáustica,
consideremos la electrolisis de una solución de cloruro só-
dico entre un cátodo de acero y un ánodo de grafito. Se des-
prende cloro en el ánodo e hidrógeno en el cátodo, mientras
10 que simultáneamente se forma sosa cáustica en este último,
de acuerdo con la reacción:



Cuando el anolito y el catolito no están separados, se pro-
ducen las siguientes reacciones secundarias:



20 Evidentemente, esta célula no sirve para producir sosa
cáustica y cloro. Por otra parte, en una célula de mercurio
y utilizando un cátodo de mercurio, si este último es relati-
vamente puro, no se desprenderá hidrógeno sobre el cátodo con
preferencia a la descarga de sodio y el mercurio se converti-
rá en una amalgama de sodio, de acuerdo con la siguiente ecua-
25 ción:



30 porque la sobretensión del hidrógeno sobre una superficie de
mercurio es mayor que el voltaje requerido para depositar so-
dio sobre dicha superficie. La sobretensión es el voltaje de
un electrodo por encima del requerido teóricamente para des-

419772



1 cargar un gas sobre su superficie.

5 Si el mercurio contiene más de algunas décimas por ciento de sodio, o trazas de magnesio, níquel o metales con una sobretensión para el hidrógeno similarmente baja, se formarán en mayor o menor grado sosa cáustica e hidrógeno en lugar de amalgama de sodio. Cuando esto ocurre, disminuye la eficacia de la corriente, aumenta el consumo de grafito y el cloro gaseoso en la célula, o en el gas no condensable que queda después de haber licuado la mayor parte del cloro, se vuelve explosivo debido a su mezcla con el hidrógeno.

10 Se desea obtener el efecto inverso cuando se fabrica sosa cáustica e hidrógeno a partir de la amalgama. Si se introduce amalgama sódica limpia en un vaso de precipitados y se vierte agua o sosa cáustica sobre aquélla, la reacción que tiene lugar es escasa o nula, porque el hidrógeno no se descarga fácilmente de una superficie de mercurio. Si se sumerge parcialmente un trozo de grafito en el mercurio, puede observarse el ascenso de burbujas de hidrógeno desde el grafito muy próximo a la superficie del mercurio, el agua o la sosa cáustica se vuelven más alcalinas y la amalgama es desprovista de su sodio. Así, bajo estas condiciones de operación, la célula secundaria es una batería cortocircuitada en la que la amalgama es el ánodo y el grafito es el cátodo.

20 Este procedimiento produce una sosa cáustica concentrada y pura, normalmente a una concentración de alrededor del 50 %, en comparación con una concentración del 11 % aproximadamente para la célula de diafragma. Sin embargo, la circulación del mercurio, la exposición de la superficie de mercurio a la salmuera estando siempre purificado en mayor o menor grado y otros problemas inherentes a esta tecnología, han

419772



1 obligado siempre a diseñar un equipo de grandes dimensiones,
costoso y complicado, que ocupa edificios de gran tamaño y
conduce a una contaminación inevitable por el mercurio proce-
dente de las operaciones de despumado y similares. Además,
5 las células de mercurio son extraordinariamente sensibles a
las impurezas contenidas en la solución de cloruro sódico, ya
que estas aumentan la descomposición de la amalgama que tiene
lugar durante la electrolisis, dando lugar a que el cloro
presente un alto y frecuentemente explosivo contenido de hi-
10 drógeno.

Los problemas de la circulación del mercurio pueden ser
evitados si la configuración es tal que el mercurio se utili-
za como membrana, una de cuyas caras es el cátodo en la sal-
muera que experimenta la electrolisis y la otra cara está en
15 contacto con la solución de sosa cáustica. De esta forma, la
deposición de sodio en la amalgama se produce simultáneamente
con la descomposición en la cara opuesta.

Los intentos realizados para conseguir este efecto han
conducido invariablemente a un diseño en el que el mercurio
20 está soportado en canales superpuestos a la manera de sifones
o sobre materiales porosos o tejidos, esencialmente sobre un
diafragma. Cuando el mercurio es soportado en sifones, la lar-
ga trayectoria que debe recorrer el sodio metálico a través
del mercurio da lugar a una sobreconcentración de sodio en la
25 superficie del cátodo, acompañada de desprendimiento de hi-
drógeno sobre la superficie catódica y en el seno del cloro
y, si el mercurio está soportado sobre un diafragma, el resul-
tado final ha sido siempre que la resistencia aumenta debido
a la oclusión de burbujas gaseosas en los poros. Además, la
30 deposición de impurezas metálicas, como hierro, en los poros,

419 772



1 da lugar al humedecimiento de estas impurezas por el mercurio acompañada de fugas de mercurio a través del diafragma y pérdidas.

5 Una variación de la célula de cátodo de mercurio ha sido descrita en la patente estadounidense nº 2.749.301. El cátodo de mercurio está soportado sobre un diafragma poroso de un género de plástico tejido o paño de asbesto. La salmuera fluye por debajo del cátodo sobre la superficie del ánodo. A través del espacio entre el ánodo y el diafragma debe bombearse un caudal muy grande, y por lo tanto antieconómico, de salmuera para evitar que el diafragma sea cubierto por 10 una capa de burbujas gaseosas. Sin embargo, incluso con un gran caudal, las burbujas de cloro y de hidrógeno procedentes del mercurio forman una capa sobre el diafragma y lentamente se ocluyen en el mismo y reducen la eficacia del proceso. 15 so.

Un objeto de esta invención es proporcionar un nuevo procedimiento y aparato para la electrolisis de soluciones de metales alcalinos. También es un objeto de esta invención 20 superar ciertas deficiencias que existen en las células y procedimientos electrolíticos actualmente utilizados.

Estos y otros objetos serán descritos con más detalle en la siguiente descripción.

DESCRIPCION DEL INVENTO

25 Esta invención se refiere a procedimientos y aparatos para la electrolisis de soluciones acuosas que contienen iones metálicos alcalinos, ilustrada por la electrolisis de una solución de cloruro sódico para formar cloro, hidróxido sódico e hidrógeno. Los iones metálicos alcalinos están en solución con aniones de los ácidos minerales y/o ión hidroxilo 30

419 772

1968 DIC. 1970



1 y/o aniones de ácidos orgánicos. Son ejemplos de estas solu-
ciones acuosas las de cloruros, bromuros, sulfatos, sulfitos,
fosfatos, acetatos e hidróxidos de sodio y potasio.

5 En una realización del invento se utiliza una membrana
combinada para separar los productos catódicos del electrolito.
La membrana combinada se caracteriza por una membrana
(que es un polímero sólido o resina) situada frente al ánodo
y una capa de un metal permeable al metal alcalino en íntimo
contacto con la membrana. El término membrana se utiliza pa-
10 ra designar un material que presenta una gran permeabilidad
a los iones y una permeabilidad relativamente baja con res-
pecto al anolito. En otro aspecto de esta invención, se evi-
ta la presencia de una fase gaseosa en el electrolito adyacen-
te a la membrana combinada, ya sea operando por encima de la
15 presión atmosférica bajo condiciones en las que los productos
gaseosos normalmente obtenidos son licuados o disueltos en
el electrolito u operando con el ánodo cubierto con un dia-
fragma permeable al electrolito o una membrana permeable a
los aniones y con separación de los productos del ánodo a
20 través de este último. Todavía en otro aspecto de esta inven-
ción, se utiliza una pila de módulos celulares, constituidos
por compartimientos electrolíticos y de descomposición, sepa-
rados por membranas combinadas, para proporcionar unos flujos
de corriente eléctrica distribuidos en serie de una célula a
25 otra, mientras los fluidos entran y salen de los módulos ce-
lulares con un caudal uniforme, dentro de canales, tubos o tu-
berías no conductores.

30 Una característica de la membrana combinada es que, en
su aplicación a la electrolisis de una solución acuosa de sal
alcalina, los iones metálicos alcalinos migran de la solu-



DIC. 1975

419772

1 ción acuosa a través de la membrana hasta una capa de metal
y después atraviesan la capa metálica.

5 Para aprovechar al máximo la utilización de este inven-
to, es evidente que la resistencia eléctrica a la electromi-
gración de los iones metálicos alcalinos dentro de la mem-
brana debe ser pequeña y que la capacidad de transporte de la
capa metálica para el metal alcalino debe ser elevada, para
proporcionar la máxima capacidad por unidad de superficie de
10 la membrana combinada y una demanda mínima de energía eléc-
trica. Además, la membrana combinada está proyectada para
proporcionar un contacto interfacial directo entre la membra-
na polimérica y la capa metálica con objeto de que los iones
metálicos alcalinos puedan ser descargados directamente de
la membrana polimérica en la capa metálica para ser conduci-
15 dos a través de esta última en forma de átomos de metal al-
calino o como iones de metal alcalino junto con electrones
libres.

20 Una capa metálica preferida es la de mercurio líquido
que forma amalgamas líquidas con los metales alcalinos. Esta
característica, naturalmente, es muy conocida en la técnica
anterior en la que se han utilizado ampliamente las células
de mercurio para la producción de cloro y sosa cáustica elec-
trolíticas. En la siguiente descripción, el término mercurio
se utilizará para referirse a la capa metálica de la membra-
25 na combinada de esta invención.

30 En otra realización de este invento, la interfase en-
tre la membrana polimérica y la capa de mercurio puede hacer-
se más extensa que una interfase plana, arrugando o formando
depresiones en la membrana dentro de la capa de mercurio.

419772



1 También es ventajoso ampliar esta interfase depositando
mercurio dentro de la estructura de la membrana polimérica,
por ejemplo mediante una electrolisis inicial de una solu-
ción de una sal de mercurio o depositando mercurio dentro de
5 la estructura de la membrana por cualquier otro método. Tam-
bién se ha encontrado que puede disminuirse la resistencia
aplicando un agente de hinchamiento, habitualmente un disol-
vente polar como etanol o glicol, a la membrana polimérica,
ya sea solo o en combinación con el impregnante de mercurio.

10 La porción polimérica de la membrana combinada debe
presentar características de baja resistividad eléctrica y
alta resistencia química al cloro y a la salmuera bajo las
condiciones de operación empleadas.

15 La porción polimérica de la membrana combinada puede
comprender un polímero perfluorcarbonado sólido con grupos
colgantes de ácido sulfónico o sulfonato o grupos ácido sul-
fónico y sulfonato (el término "grupos sulfónicos" se utiliza
para referirse genéricamente a los grupos ácido sulfónico
y/o sulfonato). Este polímero perfluorcarbonado contiene los
20 grupos colgantes unidos directamente a la cadena polimérica
principal o a las cadenas laterales perfluorcarbonadas unidas
a la cadena polimérica principal. La cadena polimérica prin-
cipal, cualquier cadena lateral o ambas pueden contener li-
25 gandos formados por un átomo de oxígeno (es decir, uniones
éter). El polímero perfluorcarbonado a partir del cual se
prepara la porción polimérica de la membrana combinada de es-
ta invención puede ser cualquiera de los copolímeros perfluor-
carbonados con dichos grupos colgantes así como los polímeros
perfluorcarbonados que contienen sustituyentes cloro y flúor
30 mezclados, donde el número de átomos de cloro no es superior

419 772



1 a alrededor del 25 % del total de átomos de cloro y flúor,
con dichos grupos colgantes. La porción polimérica puede es-
tar reforzada opcionalmente, por ejemplo utilizando una rejilla
5 o de otro material reforzante, como se describe en la solici-
titud de patente estadounidense copendiente número de serie
196.772. Los polímeros perfluorcarbonados utilizados para la
porción de membrana de la membrana combinada pueden ser pre-
parados en la forma descrita en las patentes estadounidenses
10 3.041.317, 3.282.875 y 3.624.053.

Los polímeros perfluorcarbonados preferidos se preparan
por copolimerización de un éter vinílico de fórmula
15 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ y tetrafluoretileno, seguido de
conversión del grupo $-\text{SO}_2\text{F}$ en $-\text{SO}_3\text{H}$ o sulfonato (por ejem-
plo, sulfonatos de metales alcalinos) o ambos. El peso equiva-
lente de los copolímeros preferidos oscila entre 950 y 1350,
definiéndose el peso equivalente como el peso molecular me-
dio por grupo sulfonilo. El espesor preferido de la porción
de membrana es de 0,001 a 0,010 pulgadas (0,025 a 0,254 mm).

20 Por lo tanto, las células de esta invención contienen
un ánodo y una membrana combinada que comprende una porción
polimérica constituida por polímeros perfluorcarbonados que
contienen grupos colgantes de ácido sulfónico y/o sulfonato
y una capa catódica de un metal permeable a los iones metá-
25 licos alcalinos en íntimo contacto con dicha porción polimé-
rica.

Aunque la capa metálica de la membrana combinada ha si-
do descrita como de mercurio, pueden utilizarse otros metales
en su lugar. La naturaleza del metal seleccionado depende del
30 cation del electrolito, de la permeabilidad de la capa metá-

419772



1 lica al catión y de la interacción entre la capa metálica y
el catión. Por ejemplo, podrían considerarse para este fin
las películas delgadas de plata y/o plomo o combinaciones de
5 estos metales con mercurio. Como la célula electrolítica de
esta invención puede trabajar bajo altas presiones y elevadas
temperaturas, pueden utilizarse los metales y aleaciones nor-
malmente sólidos en su estado fundido. Una capa muy delgada
de un metal sólido que presenta características de difusión
del sodio permitiría el uso de un componente metálico sólido
10 do en la membrana combinada. Esta técnica también podría ser
utilizada en combinación con un metal líquido. Estas y otras
realizaciones facilitarían una configuración en la que la mem-
brana combinada se utilice en una posición distinta de la ho-
rizontal.

15 Los ánodos de la célula electrolítica pueden ser de
cualquier material que resulte adecuado para el proceso elec-
trolítico en cuestión, por ejemplo los metales del grupo del
platino y sus óxidos, ya sea solos o como recubrimiento so-
bre titanio o tántalo. El ánodo puede ser de cualquier con-
20 figuración adecuada como láminas, metal expandido o perfora-
do, segmentos más pequeños de estas formas u otra configura-
ción que no conduzca al embalsamiento o retención del produc-
to anódico.

25 Los electrodos cortocircuitados en los compartimientos
de descomposición están constituidos por grafito o un mate-
rial similar con una sobretensión de hidrógeno relativamente
baja. Estos electrodos están distribuidos según un cierto es-
quema sobre la superficie del mercurio en los compartimientos
de descomposición y están parcialmente sumergidos en el mer-
30 curio. En la superficie del grafito se desprenden burbujas



419772

1 de hidrógeno gaseoso, mientras que se forman iones hidroxilo a medida que los iones sodio pasan a la solución acuosa procedentes de la capa de mercurio.

5 Los electrodos de grafito cortocircuitados pueden servir también para transportar la corriente catódica al mercurio, pero es preferible utilizar conductores metálicos desde el ánodo de la célula inmediata superior. Se ha encontrado que el tejido de grafito entrelazado entre los conductores metálicos y alrededor de los mismos es eficaz para producir
10 una descomposición rápida y total de la amalgama, al mismo tiempo que permiten utilizar una pequeña distancia de los conductores metálicos.

15 La invención será descrita con más detalle en combinación con las representaciones esquemáticas que acompañan a esta memoria. Se entiende que los medios de poner en práctica la invención, ilustrados por las figuras, no son limitativos y que el experto en la técnica puede utilizar diversas modificaciones de los detalles de la construcción y funcionamiento.

20 La Figura 1 es una sección parcial de un elemento singular de una célula que utiliza una membrana combinada, un ánodo del tipo de lámina y un género de grafito en la célula de descomposición, destinado a la producción de cloro bajo presión en forma de gas disuelto.

25 La Figura 2 es una sección parcial de un elemento singular de una célula que utiliza una membrana combinada, un ánodo (mostrado en las formas alternativas de ánodo perforado y ánodo de botón) y un género de grafito en la célula de descomposición, destinado a producir cloro líquido bajo presión.

30 La Figura 3 es una sección parcial de un elemento sin-



419772

1 gular de una célula que utiliza una membrana combinada y un
compartimiento anódico provisto de desagüe, utilizando un
ánodo de rejilla y un género de grafito en la célula de des-
composición, destinado a electrolizar sulfato sódico.

5 La Figura 4 muestra una sección a través de una pila
de elementos celulares dentro de una cápsula a presión, desti-
nada a producir cloro bajo presión.

10 La Figura 5 muestra un diagrama de flujos del sistema
de salmuera y cloro para una pila de células constituida por
células que utilizan membranas combinadas para producir clo-
ro líquido bajo presión.

15 La Figura 6 muestra un diagrama de flujos del sistema
de salmuera y cloro y una pila de células constituida por cé-
lulas que utilizan membranas combinadas, para producir cloro
disuelto en salmuera bajo presión.

La Figura 7 muestra un diagrama de flujos de los sis-
temas de agua, cáustica e hidrógeno para una pila de células,
en la que la cáustica es enfriada por recirculación.

20 Las Figuras 1, 2, 3 y 4 se refieren a una pila de célu-
las dentro de la cual los elementos individuales ocupan un
espacio esencialmente anular, procediendo la alimentación de
electrolito y agua del exterior del anillo, mientras que el
núcleo cilíndrico en el centro del anillo se utiliza para
aislar los conductos del electrolito consumido. También pue-
25 den emplearse otras formas geométricas, por ejemplo elementos
rectangulares. En cada una de las Figuras 1, 2 y 3 se hace
referencia en la descripción que sigue a la porción superior
de la célula que es idéntica a la porción superior de la cé-
lula inmediatamente adyacente inferior, como muestran las
30 figuras.

419772



1 Refiriéndonos a la Figura 1, el número 1 indica el anillo anódico externo, 2 es la envoltura externa de la célula de descomposición, 3 es la tubería de suministro de agua, 4 es el anolito, 5 es el reservorio externo de anolito, 6 es el regulador del anolito, 7 es la tubería de alimentación de anolito, 8 es el ánodo, 9 es el espacio destinado al hidrógeno, 10 es el espacio destinado a la sosa cáustica, 11 es la cinta de tejido de grafito, 12 es un conductor de la corriente, 13 es el anillo anódico interno, 14 es la envoltura interna de la célula de descomposición, 15 es el tubo de salida de sosa cáustica e hidrógeno, 16 es el reservorio interno de anolito, 17 es el anillo interno de la membrana, 18 es el tubo de rebosamiento del anolito y 19 es el anillo externo de la membrana. Las capas A y B forman unidas la membrana combinada, donde A es la capa de membrana polimérica y B es la capa metálica, es decir el mercurio.

20 El elemento electrolítico está confinado por el ánodo 8, el anillo anódico externo 1, el anillo anódico interno 13, la envoltura externa de la célula de descomposición 2, la envoltura interna de la célula de descomposición 14 y el fondo del siguiente ánodo 8'. Dentro de los elementos se encuentra la membrana combinada AB, la cinta de grafito 11 y los conductores de la corriente 12.

25 El ánodo 8 es una placa que puede ser de acero o níquel, con una delgada capa de titanio unida en íntimo contacto eléctrico a su superficie superior. La superficie superior de esta capa de titanio puede estar recubierta a su vez con un metal de la familia del platino o uno de sus óxidos, por ejemplo óxido de rutenio. Los conductores, 12 están conectados a la cara inferior del ánodo. Esta conexión también de-

30



419772

1 be encontrarse en íntimo contacto eléctrico. Por ejemplo, los
conductores 12 pueden ser hilos de níquel unidos a la placa
anódica mediante soldadura con chorro de electrones. Estos
conductores no son necesariamente hilos rectos sino que pueden
5 adoptar la forma de bucles o cualquier otra configuración ade-
cuada que conduzca la corriente entre el mercurio y el ánodo
inmediatamente superior y haga un buen contacto eléctrico en-
tre ellos sin tendencia a establecer una separación entre las
superficies de mercurio o la interfase entre el mercurio B y
10 la membrana A. El experto en la técnica, naturalmente, puede
calcular la conductividad eléctrica de estos elementos. Es
necesaria una distribución muy buena de la corriente en el
mercurio. Siempre que se cumplan los requisitos básicos antes
citados, da lo mismo que esta buena distribución se consiga
15 mediante un gran número de conductores delgados o mediante
un número menor de conductores más gruesos provistos de con-
ductores más delgados de distribución dentro del mercurio,
tales como una rejilla.

20 Los elementos en contacto con el anolito y el cloro,
los anillos anódicos 1 y 13 y las porciones inferiores de los
anillos de la célula de descomposición 2 y 14, los anillos
de membrana 17 y 19 y las juntas requeridas que no se han
mostrado en la figura para mayor sencillez, deben ser de un
material y una construcción tales que resistan al ambiente
25 corrosivo encontrado. Además, la construcción y el sistema
de atornillado deben ser tales que no se produzcan cortocir-
cuitos incluso aunque falle el material protector. Por lo
tanto, se prefiere que todos estos elementos estén construi-
dos con materiales no conductores en lugar de metales recu-
30 biertos. Los fluorocarburos, las poliolefinas de mayor densi-

419772



1 dad, algunos de los poliésteres y los epóxidos, estos últimos
en el caso de los materiales que solamente están en contacto
con la célula de descomposición, son materiales adecuados.
Los conductores de corriente 12, el labio interno de 2 y el
5 labio externo de 14 deben ser metálicos y mojables por la
amalgama, preferiblemente de hierro o níquel. Esto es conve-
niente para evitar que la solución escurra alrededor del mer-
curio en el caso de los anillos de la célula de descomposi-
ción y para evitar un mal contacto eléctrico en el caso de
10 los conductores 12.

La cinta de género de grafito 11 sirve como elemento
de descomposición muy eficaz, pero también son adecuados los
tubos de grafito alrededor de los conductores 12 u otras for-
mas de grafito colocadas entre estos conductores. Sin embar-
15 go, se prefiere utilizar el género de grafito envuelto alre-
dedor de los conductores 12 de tal manera que forme canales
de flujo y con ello facilite el flujo y la mezcla del agua
y la sosa cáustica, para evitar la estratificación y una mala
descomposición. La tubería de suministro de agua 3 y la tube-
20 ría 15 de sosa cáustica e hidrógeno son tuberías o tubos con-
vencionales, fabricados con materiales aislantes adecuados
o provistos de juntas aislantes adecuadas.

La tubería de alimentación de salmuera 7 dispone del
dispositivo 6 regulador del caudal para garantizar que llega
25 a cada elemento la cantidad apropiada de electrolito. Este
regulador 6 del anolito puede ser simplemente un orificio de
tamaño adecuado o una válvula de control, junto con un dispo-
sitivo detector del caudal. Si una pila de estos elementos
es alimentada desde un colector común, se prefiere regular el
30 caudal y, si se desea, medirlo, mediante un sistema regulador



419772

1 del caudal diseñado para alimentar una proporción constante
del caudal total a un cierto número de vasijas dispuestas ver-
tically.

5 El caudal de las unidades electrolíticas individuales
debe ser uniforme a pesar de las diferentes cargas hidrostá-
ticas existentes a lo largo de la pila de células. Esto pue-
de conseguirse mediante diversos sistemas de distribución ta-
les como calderines de alimentación individuales alimentados
según un ciclo cronométrico junto con orificios reguladores
10 del caudal.

Un método preferido para mantener un caudal controlado
y prácticamente igual de salmuera en cada una de las corrien-
tes de salmuera, a pesar de las diferencias de cargas hidráu-
licas, consiste en inyectar cada corriente verticalmente, en
15 dirección ascendente, en un tubo cuya sección interior es
cónica. En este tubo se encuentra un rotor, o flotador, que
está suspendido en la corriente móvil. La fuerza de la grave-
dad sobre el rotor (menos el empuje hidráulico) es entonces
equilibrada por una fuerza igual y opuesta ejercida sobre el
20 rotor por la corriente en movimiento. Esta fuerza es indepen-
diente del caudal de la corriente y es igual a la diferencia
de presión multiplicada por el área de la sección transver-
sal máxima del rotor. Por lo tanto, la diferencia de presión
es también independiente del caudal.

25 El flotador es un cuerpo axialmente simétrico que pue-
de ser una esfera o, preferiblemente, un cuerpo con un centro
de gravedad sustancialmente por debajo de la sección del
área máxima. Se diseña para que sea autocentrable en la co-
rriente móvil y su forma puede ser descrita como la de una
30 plomada. Su posición vertical en el tubo cónico es variable



419772

1 con el caudal. Cuando se mide esta posición sobre una escala
lineal como medida de este caudal, el dispositivo se conoce
con el nombre de rotámetro.

5 Los parámetros de este dispositivo están relacionados
como sigue:

$$S_f (\Delta P) = V_f (d_f - d) \quad (1)$$

$$q/S = C \left[\frac{2gV_f (d_f - d)}{S_f d} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

10 donde:

- 10 ΔP es la diferencia de presión;
- S_f es el área de la sección máxima del flotador;
- V_f es el volumen del flotador;
- d_f es la densidad del flotador;
- 15 d es la densidad del fluido;
- C es una constante del orificio;
- g es la constante de gravedad;
- S es el área del espacio anular entre el flotador y
la pared del tubo en la sección transversal máxima y
- 20 q es el caudal volumétrico.

Estas ecuaciones indican que la diferencia de presión,
 ΔP , que se impone sobre la corriente puede ser controlada
mediante la selección del parámetro del flotador, $V_f(d_f - d)/S_f$,
es decir, mediante la selección adecuada de la geometría y
25 de la densidad aparente del flotador, que juntas se denominan
peso específico.

La invención se utiliza para mantener un caudal igual
en las diversas corrientes como sigue. Las distintas corrien-
tes pueden ser designadas numéricamente por 1, 2, 3, ... n,
30 y las presiones hidrostáticas pueden ser designadas por

419772



1 $p_1, p_2, p_3, \dots p_n$, donde los subíndices indican los números
de las corrientes. El parámetro del flotador, como ya se ha
indicado, en el flotador de cada corriente se ajusta de mane-
ra que las diferencias de presión $\Delta P_1, \Delta P_2, \Delta P_3, \dots \Delta P_n$
5 satisfagan la condición:

$$p_1 + \Delta P_1 = p_2 + \Delta P_2 = p_3 + \Delta P_3 = \dots = p_n + \Delta P_n$$

Ajustando los parámetros del flotador como se ha indi-
cado antes, la distribución de caudales permanece igual inde-
pendientemente del caudal total de salmuera al sistema.

10 En la descripción anterior de este aspecto de la pre-
sente invención, el caudal de salmuera en las diversas co-
rrientes es igual y el caudal en los distintos tubos es as-
cendente contra la fuerza descendente en un flotador que es
más pesado que el fluido. Sin embargo, es posible utilizar
15 esta invención para mantener la proporcionalidad de los cau-
dales en corrientes que no son iguales mediante el uso de
flotadores adecuadamente proporcionados y de peso apropiado.
Puede utilizarse un medio para ajustar la relación de caudales
entre corrientes, por ejemplo una válvula en cada corriente,
20 en combinación con el medio de control por flotador, con lo
que la relación de caudales entre las corrientes (es decir,
como la establecida por una válvula) se mantiene indepen-
dientemente del caudal total desde el colector. También es-
tá comprendido dentro de esta invención el utilizar un flo-
25 tador cuyo peso específico medio sea inferior al del fluido.
Para este caso, la corriente del fluido en el tubo cónico es
descendente; la conicidad del tubo se expande hacia abajo
y el centro de gravedad del flotador se encuentra por enci-
30 ma de la sección transversal de superficie máxima.

-23 -
419772



C. 1975

1 Una ventaja adicional es que con este sistema de control del caudal, la posición vertical del flotador está relacionada con el área anular S y el caudal volumétrico q , suponiendo que todos los parámetros de la derecha de la ecuación
5 (2) permanezcan constantes. Variando la presión ascendente P_1 en el conducto múltiple común, es posible obtener una variación proporcional del caudal de la corriente de líquido que llega a cada célula, mientras se mantienen las diferencias de presión hidrostática. Es muy ventajoso en la producción de cloro-sosa cáustica el poder controlar el caudal de
10 la solución a las células individuales proporcionalmente, mediante un control en un conducto múltiple común. Ello es debido a que la flexibilidad de producción es esencial para adaptarse a las fluctuaciones de demanda sin tener que disponer de grandes instalaciones de almacenamiento. Si se desea,
15 estos dispositivos equilibradores del caudal pueden ser utilizados como detectores del caudal cuando se acoplan a un dispositivo detector de la posición de tipo capacitativo o inductivo.

20 Este sistema de control del caudal también es útil en sistemas distintos de la célula de cloro aquí descrita. Este tipo de control del caudal es aplicable en general a cualquier sistema de alimentaciones múltiples desde un colector común, donde se desee mantener un caudal igual o proporcionado entre las múltiples corrientes de alimentación a pesar de
25 las diferencias de presiones en sentido ascendente.

30 La tubería 18 de rebosamiento del anolito debe estar suficientemente alta para que la carga hidrostática que resulta de su altura compense el peso del mercurio, de la membrana y de la sosa cáustica y proporcione la fuerza neces-

419772



1 ria para mantener la membrana A firmemente apretada contra
el fondo de los conductores 12. La membrana A está mostrada
en la figura como película plana, pero se prefiere disponer
de una superficie extendida con arrugas o depresiones que se
5 extienden hasta el mercurio, para aumentar la interfase en-
tre ella y el mercurio. Esto reduce la resistencia eléctrica
de la interfase y de la propia membrana y reduce la cantidad
de mercurio en el sistema. La carga hidrostática que debe
proporcionar el conducto 18 debe ser preferiblemente por lo
10 menos igual a la de una columna de agua de 2 pulgadas (5 cm)
por encima de la requerida para el equilibrio hidráulico. Los
conductos de anolito también deben estar diseñados para pro-
porcionar un aislamiento eléctrico. Naturalmente, algunos o
todos los conductos unidos a la célula pueden ser sustitui-
15 dos por pasajes dentro de la estructura de la célula.

Refiriéndonos a la Figura 2, el número 20 es el aloja-
miento de la célula, 21 es un ánodo y 22 y 23 son juntas.
Todos los demás elementos de la célula descritos en la Figu-
ra 2 ejercen las funciones de los elementos similares de la
20 Figura 1. El ánodo 21 junto con los conductores de corriente
cumple la misma función que el ánodo 8 y los conductores de
corriente 12 de la Figura 1, pero facilita la salida del clo-
ro líquido.

En la Figura 2 se muestran dos construcciones posibles
25 del ánodo. En el lado izquierdo, la parte superior de los
conductores de corriente 21' está ensanchada formando un bo-
tón. Esto da lugar a un ánodo constituido por una multiplici-
dad de pequeñas piezas con canales entre ellas para el paso
del cloro líquido. Es evidente que puede conectarse más de un
30 conductor a un solo botón de esta manera y que el conductor



1 puede atravesar la parte superior del alojamiento de la célula, estando situado el botón por completo sobre la parte superior del alojamiento de la célula en lugar de atravesarla. Esta construcción tiene la ventaja de que se presta a técnicas de moldeo, a técnicas de trabajado de metales en máquinas de alambres y tornillos y permite el uso de materiales anódicos frágiles que no pueden ser fácilmente maquinados para cubrir una gran superficie con una sección delgada. De esta forma se dispone de una amplia selección de materiales y el conductor de la corriente y el botón pueden ser de un solo material o de dos materiales bastante diferentes.

5
10
15
20 El diseño del ánodo mostrado a la derecha, donde el ánodo es una lámina perforada 21", se presta a un tipo diferente de técnicas de fabricación. Las láminas perforadas, rejillas o metales expandidos pueden ser conectados eléctricamente a los conductores de corriente, ya sea haciendo pasar cada conductor de corriente a través de la parte superior del alojamiento de la célula o uniendo varios conductores de corriente entre sí dentro del compartimiento de descomposición y realizando solamente una conexión de este haz de conductores de corriente a la lámina anódica. Colocando la lámina anódica un poco por encima de la parte superior del alojamiento de la célula, se deja espacio para el cloro líquido.

25
30 La cara superior de los botones o de la lámina anódica debe tener una configuración tal que el cloro líquido no forme una manta sobre ella sino que tienda a correr por la parte superior del alojamiento de la célula. Si se considera conveniente para aumentar la resistencia a la corrosión, la parte superior del alojamiento de la célula puede estar protegida con una capa de fluorcarburo mantenida en su sitio me-

419772



1 diante pestañas colocadas sobre los conductores o botones.

5 Las juntas 22 y 23 unen la membrana polimérica a los
alojamientos de las células y los alojamientos adyacentes en-
tre sí. Cuando se utilizan polímeros de ácido perfluorsulfó-
nico como membrana, es posible unir este material a otros
10 fluocarburos o dejar sus bordes en forma de fluoruro de sul-
fonilo y construir estructuras de juntas de esta forma. Aná-
logamente, este material, o su forma de fluoruro de sulfonilo,
puede ser utilizado como tal o combinado con los recubrimien-
tos fluorocarbonados de otros componentes de la célula, condu-
ciendo así a una variedad de medios de unión y de protección
contra la corrosión.

15 La construcción del reservorio de la Figura 2 es algo
diferente de la construcción del reservorio de la Figura 1.
Esto es debido al hecho de que la célula de la Figura 1 es-
tá destinada a producir cloro disuelto bajo presión mientras
que la célula de la Figura 2 está diseñada para producir clo-
ro líquido que debe escurrir libremente a través de las per-
foraciones o canales del ánodo, a lo largo de la parte supe-
rior del alojamiento de la célula y hasta la estructura del
20 reservorio interior.

25 Refiriéndonos a la Figura 3, 24 es un diafragma, 25 es
una rejilla anódica, 26 es una bandeja anódica y 27 es un
anolito y una salida del gas del ánodo.

30 La célula de la Figura 3 es esencialmente igual a la
de la Figura 1, con una construcción del ánodo fundamen-
talmente diferente. Utilizando la electrolisis de la solución
de sulfato sódico para producir sosa cáustica, ácido sulfú-
rico, hidrógeno y oxígeno como ejemplo, es evidente que el
gas del ánodo, el oxígeno, no es soluble ni licuable bajo

419772



1 ninguna condición práctica dentro de una célula. Por lo tanto,
para realizar esta electrolisis, cabe aceptar los inconvenien-
tes de las burbujas de gas en el anolito, lo que requiere un
gran caudal de anolito para arrastrar las burbujas de gas y
5 sacarlas de la célula pero dando lugar todavía a una mayor
resistencia de la célula o cabe hacer funcionar una célula
con una membrana combinada en el cátodo y un ánodo provisto
de un desagüe y protegido con un diafragma, quedando el elec-
trolito interpuesto sustancialmente exento de burbujas gaseo-
10 sas. El electrolito puede percolar completamente a través del
diafragma anódico o puede circular parcialmente a través de
la célula mientras que otra parte se deja circular a través
del diafragma. Esto puede controlarse eligiendo un diafragma
de resistencia adecuada al flujo del anolito y controlando la
15 diferencia de presión entre el flujo principal de electrolito
y la fase gaseosa en la bandeja anódica por medios muy cono-
cidos en la técnica.

El diafragma puede ser sustituido por una membrana per-
meable a los aniones o una membrana permselectiva de los
20 aniones de manera que, en el caso de la electrolisis del sul-
fato sódico, el anolito contendrá fundamentalmente ácido sul-
fúrico con una cantidad mínima de sulfato sódico que escurri-
rá en el ánodo, en lugar de estar formado por una mezcla de
ácido sulfúrico y sulfato sódico. La corriente circulante de
25 sulfato sódico puede ser entonces simplemente resaturada sin
necesidad de una fase de cristalización externa para separar
el sulfato sódico del ácido sulfúrico. Como una de las prin-
cipales aplicaciones de la electrolisis del sulfato sódico
es la recuperación de los baños de hilatura de rayón, esta
30

419772



1 cristalización puede realizarse haciendo circular la solución desde la célula a través de la operación de recuperación del baño de hilatura.

5 Una célula de esta naturaleza también puede utilizarse para la electrolisis de cloruro sódico mediante la elección de un diafragma y unos materiales anódicos adecuados, en cuyo caso la célula puede funcionar casi a la presión atmosférica.

10 Aunque la Figura 3 muestra un ánodo de rejilla, pueden emplearse también otras formas de desagüe de los ánodos, permitiendo así el uso de materiales como aleación de plomo y plata, magnetita y otros.

15 Refiriéndonos a la Figura 4, el nº 1 es una envoltura a presión, 2 es un distribuidor de sosa cáustica o agua, 3 es una alimentación de sosa cáustica o agua, 4 es un cátodo común flexible, 5 es un tubo de alimentación de sosa cáustica o agua, 6 es un fluido aislante a presión, 7 es un casquillo terminal del cátodo, 8 es un colector de alimentación de anolito, 9 es un regulador del anolito, 10 es un núcleo de desprendimiento de anolito, 11 es un elemento de célula, 12 es un tubo de rebosamiento del anolito, 13 es un anillo aislante, 14 es una alimentación de anolito, 15 es un casquillo terminal del ánodo, 16 es la salida de sosa cáustica e hidrógeno, 17 es la salida de anolito y cloro, 18 es la conexión común rectificadora catódica y 19 es la conexión común rectificadora anódica.

25 Esta figura muestra una sección esquemática de una pila de elementos celulares que producen cloro en forma de líquido o gas disuelto. El fondo de la pila es el ánodo terminal que también lleva la mayoría sino la totalidad de las conexiones de las tuberías, ya que la conexión 3 de agua o

30

419772



1 cáustica también puede encontrarse en la base. Esta base tam
bién está conectada a la cara positiva del rectificador. Mon-
tada sobre la pila y fijada a la base de tal forma que puede
resistir altas presiones, se encuentra la envoltura a presión
5 1 y el espacio entre la envoltura a presión y la pila de cé-
lulas está llenado con el fluido a presión aislante 6. Sobre
la parte superior de la pila de células se encuentra el cas-
quillo terminal catódico 7. Este casquillo terminal está co-
nectado mediante el conductor común flexible a la envoltura 1
10 que actúa como conductor común vertical que conduce la co-
rriente negativa desde el rectificador que está conectado en
su parte inferior a la parte superior de la pila de células.
Encima de la pila de células está situado también el dis-
tribuidor 2 de agua o cáustica que alimenta la célula de des-
15 composición de cada elemento. El volumen de líquido en cada
célula de descomposición es relativamente grande, de manera
que es aceptable una alimentación discontinua, siempre que el
volumen de alimentación medio sea preciso. Por lo tanto, es
adecuada la medida de la alimentación total 3 a la pila,
20 acompañada de una distribución precisa mediante un dispositi-
vo tal como una válvula giratoria, bombas con émbolo de com-
presión del tipo de cuerpo pequeño y similares. El dispositi-
vo de distribución debe encontrarse sobre la pila de manera
que los tubos de alimentación individuales se vacíen en las
25 células de descomposición para evitar las pérdidas de co-
rriente a través del juego de tubos alimentadores 5. Si el
fluido aislante 6 proporciona un aislamiento perfecto, la en-
voltura a presión, excepto el anillo aislante 13, puede ser
de metal desnudo. Sin embargo, el peligro de fugas de la pi-
30 la de células, a pesar de los controles de equilibrio de la

419772



1 presión entre la pila de células y el fluido 6, siempre está
presente y puede producirse un importante cortocircuito. Por
lo tanto, se prefiere que la superficie interna de la envoltu-
ra a presión 1 esté forrada con un material aislante adecuado
5 que puede ser goma o cualquier otro material plástico compa-
tible con el fluido 6 y con la temperatura de operación. Ade-
más, la región de la base de la envoltura y de la parte supe-
rior del casquillo terminal anódico 15 debe estar cubierta
con el anillo 13 de forma que no haya posibilidad de fugas,
10 ya que entre esos puntos se encuentra la diferencia total de vol-
taje de la pila.

La configuración de envoltura antes descrita presupone
que la energía principal procedente del rectificador o de
otra fuente de corriente continua se encuentra a nivel del
15 suelo o próximo al mismo. Si no ocurriera así, la junta ais-
lante en la envoltura puede encontrarse en cualquier punto
a lo largo de la altura de la misma y las conexiones de co-
rriente estarían situadas entonces a cualquier lado de la
junta aislante.

20 Refiriéndonos a la Figura 5, 1 es una unidad refrigeran-
te o de recuperación de calor, 2 es una pila de células, 3 es
una bomba de circulación de anolito, 4 es un refrigerante
del anolito agotado, 5 es un resaturador, 6 es un decanta-
dor de cloro, 7 es un sistema de descloración, 8 es un siste-
25 ma secador de cloro, 9 es un tanque de suspensiones, 10 es
una bomba de suspensiones, 11 es una alimentación de sal, 12
es el cloro producido, 13 es una corriente derivada de anoli-
to y 14 es una corriente de retorno derivada de anolito pu-
rificado.

30 La Figura 5 es un diagrama de flujos esquemático para

419772



1 los sistemas de salmuera y cloro que rodeana una o a varias
de las pilas de células, produciendo cloro líquido directa-
mente en las células. El funcionamiento del proceso descrito
en este diagrama de flujos es evidente para el experto en la
5 técnica. En pocas palabras, consiste en lo siguiente: El anolito
consumido pasa desde la célula 2 al cambiador de calor
4 donde se reduce su temperatura. El anolito enfriado pasa
entonces al resaturador 5 donde aumenta su contenido en sal.
Después el anolito pasa al decantador de cloro 6 desde el que
10 la mayor parte del anolito es recirculado a través de la bom-
ba 3 de nuevo hasta la célula 2. Algo del anolito del decan-
tador de cloro 6 pasa al desclorador 7 desde donde es descar-
gado como corriente 13. El anolito purificado, la corriente
14 y la sal 11 son introducidos en un tanque de suspensiones
15 9 y pasados mediante la bomba de suspensiones 10 al resatura-
dor 5. El cloro separado del decantador de cloro 6 y del des-
clorador 7 pasa a través del secador de cloro 8 y es descar-
gado como corriente 12. El fluido transmisor del calor pro-
cedente de la célula 2 atraviesa el cambiador de calor 1 y el
20 refrigerante 4 de anolito consumido, desde donde es pasado de
nuevo a la pila de células 2.

El voltaje teórico de descomposición del cloruro sódico
es alrededor de 2,3 y una pila funciona comercialmente a
un voltaje de unos 2 voltios por encima de este valor teórico
25 por elemento. Este exceso de voltaje aparece en forma de calor
y corresponde a aproximadamente 60 KV por tonelada dia-
ria de cloro producida. La mayor parte de este calor aparece
como un aumento de temperatura en el electrolito en circula-
ción y en la sosa cáustica producida y algo de este calor
30 da lugar a un aumento de temperatura en el fluido aislante 6



419772

1 de la Figura 4. Este calor debe ser eliminado. Esto puede con-
seguirse mediante un simple intercambio de calor, expulsando
el calor al aire o al agua. Sin embargo, si existe una dife-
5 rencia adecuada de temperaturas entre la temperatura de ope-
ración y el refrigerante, una gran cantidad de la energía
eléctrica en exceso sobre la teóricamente requerida puede ser
recuperada para la generación de potencia, calor para el pro-
ceso, desalinación de agua y similares. Para la generación de
energía, sería beneficioso utilizar un fluido como el Freón
10 con características de temperatura y presión de ebullición
próximas a las condiciones de la pila de células. De esta for-
ma los refrigerantes y la pila de células se convierten en
una caldera. El fluido aislante hirviendo puede ser utilizado
para impulsar una turbina después de lo cual puede ser con-
15 densado y devuelto a los refrigerantes 4. De otra forma, el
agua destilada es bastante satisfactoria como fluido aislan-
te.

El cloro líquido tiene un coeficiente de expansión tér-
mica desusadamente grande. A la temperatura ambiente, el clo-
20 ro líquido es mucho más pesado que el anolito pero a tempera-
turas más altas, el peso específico del cloro se aproxima o
se hace inferior al del anolito.

Por lo tanto, el cloro debe ser separado del anolito
por decantación por debajo del mismo o separado en la parte
25 superior del anolito. Las condiciones de temperatura en el
decantador, por control si es necesario, deben asegurar que
la diferencia de pesos específicos es adecuada para la sepa-
ración. Además, las características peculiares del cloro
aconsejan que la configuración y el funcionamiento de la cé-
30 lula sean tales que eviten la formación de una manta de cloro

419772



1 sobre la membrana cuando el cloro es más ligero que el electrolito y que eviten la inundación del ánodo por cloro cuando este último es más pesado que el electrolito.

5 El sistema de descloración 7 mostrado en la Figura 5 es un sistema que permite derivar una porción relativamente pequeña del anolito recirculante con dos fines: mantener las impurezas en un nivel aceptable y suspender la alimentación de sal del sistema. La velocidad de circulación del anolito puede ser de unos 5 a 10 galones por minuto y tonelada diaria de cloro (18,9 a 37,8 litros/minuto) mientras que la corriente derivada 15 puede ser de 0,3 a 0,5 galones por minuto (1,13 a 1,9 l/min.). La descloración bajo presión se realiza calentando la corriente derivada con un medio cambiador de calor adecuado para recuperar el calor. Si se dispone de una pequeña aplicación del cloro gaseoso, por ejemplo para la 15 manufactura de hipoclorito o de ácido clorhídrico, la descloración puede realizarse simplemente por evaporación instantánea de la corriente derivada a la presión atmosférica y después descloración mediante una corriente de aire o aplicación de vacío en la forma convencional.

20 Refiriéndonos a la Figura 6, 1 es un refrigerante o unidad de recuperación de calor, 2 es una pila de células, 3 es un refrigerante del anolito, 4 es un resaturador, 5 es un motor de expansión, 6 es un separador instantáneo de cloro, 7 25 es una bomba de circulación del anolito, 8 es un sistema de descloración, 9 es un condensador de cloro, 10 es un sistema secador del cloro, 11 es una bomba de suspensión, 12 es un tanque de suspensiones, 13 es una alimentación de sal, 14 es una corriente de retorno derivada de anolito purificado, 15 30 es el cloro producido y 16 es una corriente derivada de ano-



419772

1 lito.

5 La operación de esta disposición puede ser resumida brevemente como sigue. El anolito consumido pasa al resaturador 4 y después al motor de expansión 5 que es impulsado por el anolito a medida que éste fluye hasta el separador instantáneo de cloro 6. La mayor parte del anolito pasa desde el separador 6 a la bomba de recirculación de anolito 7 que bombea el anolito al refrigerante 3 de este último y de nuevo a la pila de células 2. Una pequeña parte del anolito separado pasa al sistema de descloración 8 desde el que es sacado del sistema como corriente 16. El cloro del separador instantáneo 6 y del sistema de descloración 8 pasa a un condensador de cloro 9, un sistema secador de cloro 10 y después sale como corriente de producto 15. El anolito purificado 14 y la sal 13 pasan al tanque de suspensiones 12 y son dirigidos por la bomba de suspensiones 11 al resaturador 4. Un fluido transmisor de calor, eléctricamente aislante, es bombeado a través de la pila de células 2 y hasta la unidad de transmisión de calor 1, desde la que pasa a través del refrigerante del anolito y de nuevo a la pila de células.

20 Este diagrama de flujos, por lo tanto, es similar al diagrama de flujo de la Figura 5, a excepción de que está destinado a proporcionar un medio de operación de una célula en la que toda la producción de cloro abandona la célula en forma de gas disuelto. Para obtener el producto cloro, la presión del anolito consumido se reduce con respecto al valor de la presión de operación en la célula, lo que da lugar al desprendimiento de cloro gaseoso en relación relativamente directa con la relación entre la presión de operación y la presión mantenida en el separador instantáneo de cloro 6.

419772

DIC.



1 Como el cloro separado en 6 está caliente y húmedo y bajo
cierta presión, es condensable por enfriamiento. Se prefiere
evaporar instantáneamente a presiones superiores a 100 psi
(7 kg/cm²) para poder aprovechar el agua refrigerante normal-
5 mente asequible.

Como deben bombearse cantidades muy grandes de anolito
desde la presión de evaporación a la presión de operación,
dando lugar a un considerable consumo de energía, se prefiere
recuperar una gran proporción de esta energía evaporando ins-
10 tantáneamente el anolito consumido y el cloro producido a tra-
vés de un tipo de motor de expansión 5.

Los diagramas de flujos de las Figuras 5 y 6 muestran
la producción de un cloro líquido húmedo. Este cloro líquido
puede ser lavado para eliminar la sal adherida, si es necesari-
15 o, y después secado. En la práctica comercial común, es
esencial que el cloro sea secado de manera que su contenido
de humedad esté en equilibrio con la del ácido sulfúrico al
95 % aproximadamente, a 60°F (15,5°C), ya que de otra forma
el equipo de acero en el que es envasado y almacenado normal-
20 mente el cloro líquido se corroería.

La alimentación de sal al sistema habitualmente habrá
sido purificada y preparada en la fábrica. Preferiblemente,
la alimentación de sal debe ser relativamente fina para ase-
25 gurar una disolución rápida, ya que de otra forma pueden en-
trar cristales de sal en la célula y desgastar las membranas.

Refiriéndonos a la Figura 7, 1 es una pila de células,
2 es un refrigerante de sosa cáustica, posiblemente combina-
do con un sistema de recuperación de calor (no mostrado), 3
es un separador de cáustica, 4 es una bomba de circulación
30 de cáustica, 5 es un tanque separador instantáneo de cáustica,

419772



1 6 es un refrigerante de hidrógeno, 7 es un sistema de separación de mercurio, 8 es una vasija desgasificadora de cáustica a vacío, 9 es una bomba de vacío, 10 es una corriente de hidrógeno, 11 es una corriente de mercurio recuperado, 12 es
5 una corriente de cáustica y 13 es una corriente de agua.

El hidrógeno y la sosa cáustica se sacan de la pila de células combinados y se separan en 3. Como el hidrógeno es solo muy escasamente soluble en la sosa cáustica, la mayoría del mismo se separará en forma de gas caliente bajo presión. Después de enfriar este gas caliente en 6, el mercurio contenido en el gas frío, que ya es muy bajo debido a que el hidrógeno está a presión, se reduce todavía más y el mercurio condensado puede ser recuperado. La ligerísima cantidad de vapores de mercurio presentes en el hidrógeno frío a presión puede ser eliminada después en 7 por técnicas conocidas, por ejemplo mediante lavado con agua de cloro, adsorción y similares. Como el sistema opera en un aparato completamente encapsulado, a diferencia de la célula de mercurio convencional y como el contenido en mercurio del hidrógeno es inversamente proporcional a la presión a la cual es generado el hidrógeno, la contaminación de mercurio que se produce o que se debe evitar se reduce en un factor de 10 ó más. El hidrógeno que sale en 10 ya no tiene consecuencias ecológicas debido a la eficaz separación del mercurio. También debe observarse que se produce cloro exento de gases no condensables y, por lo tanto, no hay gases odoríferos que evacuar o tratar.

Después de haberla separado en 3, la mayor parte de la sosa cáustica debe ser reciclada a través de 2 para ser enfriada. Este sistema refrigerante, junto con el sistema re-
30



419772

1 frigerante mostrado en las Figuras 5 y 6, puede funcionar
de diversas formas, según los resultados deseados. Puede fun-
cionar simplemente para enfriar la sosa cáustica, separando
así el calor contenido en la corriente de cáustica o este ca-
5 lor puede ser separado de tal manera que la corriente de sosa
cáustica se encuentre a una temperatura más alta que la co-
rriente de salmuera, aumentando así la posibilidad de recupe-
ración del calor en contraposición con un simple enfriamiento.
El aumento neto de sosa cáustica en el sistema, que es la
10 producción neta de sosa cáustica, se dejará pasar desde 3 a
5, donde se expande hasta casi la presión atmosférica. En es-
te momento el hidrógeno disuelto y las pequeñas burbujas de
hidrógeno abandonan la sosa cáustica. Según la configuración
del sistema, el hidrógeno que sale en 5 puede estar exento de
15 mercurio, en cuyo caso no es necesario someterlo a ningún
otro tratamiento excepto el de separación de las gotitas de
sosa cáustica, o puede contener cierta contaminación de mer-
curio, en cuyo caso puede ser tratado en paralelo con la co-
rriente de hidrógeno principal que sale de 3. El hidrógeno
20 tiene tendencia a permanecer en suspensión en forma de burbu-
jas diminutas en la sosa cáustica cuando se disminuye la pre-
sión de hidrógeno y, por lo tanto, puede ser conveniente ex-
pulsar las burbujas de hidrógeno residuales de la sosa cáus-
tica mediante la aplicación de vacío en 8. La pequeña canti-
25 dad de hidrógeno que sería expulsada de la sosa cáustica en
este punto puede unirse a la corriente de hidrógeno proceden-
te de 5 y tratarse si es necesario. La cáustica procedente
de 8 puede ser entonces enviada directamente al tanque de al-
macenamiento sin temor de explosiones causadas por el hidró-
30 geno en dichos tanques.

419772



1 El sistema puede funcionar dentro de un amplio inter-
valo de temperaturas y presiones que producirán cloro líquido
do o disuelto, de acuerdo con sus características físicas.
Dentro del intervalo de condiciones operables, la selección
5 de una presión y una temperatura particulares viene determina-
da por el balance de los factores económicos realizado por
técnicas de optimización muy conocidas. Como ejemplo de in-
tervalo de temperaturas y presiones para la producción de cloro
líquido podemos citar unas presiones absolutas de 100 a
10 1000 psia (7 a 70 kg/cm²) entre unos 60 y 270°F (15,5 y
132°C) o de 300 a 650 psi (21 a 45,7 kg/cm²) para temperaturas
de 150 a 225°F (65,5 a 107,2°C).

De acuerdo con las consideraciones económicas, el pro-
cedimiento generalmente será puesto en práctica a una tempe-
15 ratura superior a la temperatura de un refrigerante exis-
tente. En la práctica industrial común, está será de 80°F
(26,7°C). Esto significa que una célula que produzca cloro
líquido funcionará a presiones superiores a 100 psi (7 kg/
cm²) y que la presión de evaporación instantánea en el caso
20 de un sistema donde el cloro es totalmente producido como gas
disuelto, también será no inferior a 100 psi (7 kg/cm²) para
permitir la licuefacción del cloro sin refrigeración mecáni-
ca.

Los límites superiores de presión/temperatura son de
25 nuevo fundamentalmente una cuestión de economía. Naturalmen-
te, el límite superior para el cloro líquido es su temperatu-
ra crítica. A presiones muy altas, el equipo resulta extraor-
dinariamente costoso y, por lo tanto, la operación del proce-
so no se realizará normalmente por encima de una presión de
30 1000 psi (70 kg/cm²). Las temperaturas de operación que son



419772

DIC

1 posibles dentro de estos intervalos de presión pueden ser de-
terminadas a partir de datos conocidos. Las posibilidades de
recuperación del calor del sistema son aumentadas operando a
altas temperaturas con objeto de que exista una diferencia en-
5 tre las temperaturas de la salmuera y la sosa cáustica y la
temperatura del refrigerante. En el caso de la producción
de cloro líquido directamente en la célula, una importante
consideración es la curva de los puntos de ebullición del clo-
ro líquido. En el caso de la producción de cloro disuelto en
10 la célula, la solubilidad del cloro disminuye al aumentar la
concentración de sal y la temperatura y aumenta al aumentar
la presión. Por lo tanto, cuanto mayor sea la diferencia de
presión entre la célula y el separador instantáneo, mayor can-
tidad de cloro por unidad de caudal de salmuera se producirá
15 por pasada. Cuanto mayor sea la concentración de sal, menor
será la producción de cloro por pasada de salmuera. Cuanto
más alta sea la temperatura de funcionamiento de la célula,
menor será la cantidad de cloro disuelta en la salmuera pero
mayor el calor que puede ser recuperado de la misma. Se utili-
20 zarán técnicas de optimización normales junto con datos cono-
cidos relativos al punto de ebullición y a la solubilidad
del cloro para determinar las condiciones de operación para
cualquier caso particular.

25 Todas las células de cloro convencionales deben estar
alojadas en interiores ya que no pueden funcionar en la prác-
tica a la intemperie. Las células de esta invención pueden
funcionar en el exterior en casi cualquier clima, evitándose
así el coste de la construcción. El diseño de las células de
esta invención no requiere conductores comunes de un elemento
30 a otro elemento ni distribuidores comunes en cada elemento,

419772

DIC. 19



1 dando lugar a una ausencia total de barras comunes de cobre
o aluminio alrededor de las células. Esto no solamente es
causa de ahorro en las inversiones sino que también evita
5 uno de los principales gastos de mantenimiento de una fábrica
de cloro media.

Las descripciones anteriores de la invención se han dirigido a la electrolisis de cloruro sódico y sulfato sódico, produciendo sosa cáustica e hidrógeno en cada caso. Sin embargo, no pretendemos que ésta sea una característica limitativa de la invención. De forma similar pueden electrolizarse soluciones que contienen otros iones, especialmente las correspondientes soluciones de iones potasio. La invención aquí descrita es aplicable en general a los compuestos capaces de ser electrolizados en las células convencionales de cátodo de mercurio. También es útil para llevar a cabo otros procesos de electrolisis conocidos de soluciones que contienen iones de metales alcalinos. Naturalmente, deben evitarse los anolitos (o impurezas o iones interceptores de los mismos) y los medios de descomposición de los que se sabe que interfieren con el funcionamiento apropiado del proceso electrolítico. Además, la célula de descomposición puede ser utilizada, a veces sin empleo de grafito, para la producción de sulfuro sódico empleando polisulfuro sódico como medio de descomposición, para la producción de hidrosulfito sódico empleando una solución de dióxido de azufre como medio de descomposición, para la producción de alcoholato, para diversas reducciones orgánicas, dimerizaciones y reacciones similares.

Asimismo, mediante el control cuidadoso de las relaciones de eficacia de la corriente, para evitar la oxidación del componente metálico de la membrana combinada, es posible uti-

419772



1 lizar este componente metálico como electrodo bipolar, reali-
zando así una nueva etapa de reacción entre un electrodo fi-
nal dentro de la cámara de descomposición y la cara aniónica
5 del componente metálico ahora bipolar de la membrana combina-
da. Un ejemplo de esta reacción sería la producción de sodio.
Además, aunque la capa de mercurio se describe siempre como
estacionaria, esto no excluye la alternativa de hacer circu-
lar mercurio por la membrana combinada.

EJEMPLOS

10 Los siguientes ejemplos se realizaron en células conte-
niendo un ánodo de titanio platinizado frente a una membrana
combinada, haciendo pasar salmuera prácticamente saturada en-
tre el ánodo y la membrana combinada. El cloro producido se
sacaba de la célula con la corriente de salmuera. La membrana
15 combinada estaba constituida por una membrana de ácido per-
fluorsulfónico "Nafion", fabricada con un copolímero de tetra-
fluoretileno y un éter vinílico de fórmula -
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ mediante técnicas termoplásti-
cas convencionales, seguido de conversión del grupo fluoruro
20 de sulfonilo colgante en el ácido partiendo del copolímero
resultante, con un peso equivalente comprendido entre 950 y
1350 (fabricado por E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.), con
una capa de mercurio sobre ella. La cantidad de mercurio era
suficiente para cubrir por completo a la membrana polimérica,
25 teniendo cuidado de que cualquier arruga o depresión en la
membrana polimérica también quedara cubierta. El mercurio de
la membrana combinada estaba en contacto con elementos de gra-
fito y se pasaba agua sobre el mercurio para producir sosa
cáustica e hidrógeno sobre la membrana combinada. En todos
30 los ejemplos, debido al hinchamiento de la membrana por medio

419772



1 del disolvente o por medio del electrolito, su superficie se
prolongaba hasta el interior del mercurio debido a que la
presión sobre la salmuera era superior al peso del mercurio
y de la sosa cáustica situados sobre la membrana. La super-
5 ficie bruta de la célula era aproximadamente de 1 decímetro
cuadrado (alrededor de 2" x 8", 5 x 20 cm). El caudal de
agua a través de la célula de descomposición se varió de ma-
nera que se produjeron diversas concentraciones de sosa cáus-
tica, desde menos del 10 % hasta más del 50 % y no se obser-
10 vó como resultado de ello ningún efecto sobre el funcionamien-
to de la célula.

EJEMPLO 1

15 Se hizo funcionar una célula a la presión atmosférica,
con una membrana polimérica de un espesor nominal de 2 mils
(0,051 mm). El caudal de salmuera era aproximadamente de 4,2
galones por minuto (15,9 l/min.). El voltaje de la célula era
de 4,9 voltios a 50 amperios y de 6,6 voltios a 80 amperios.
El caudal de la salmuera se aumentó hasta 6,4 galones por mi-
nuto (24,2 l/min.) para mejorar el arrastre del gas de la cé-
20 lula y el voltaje descendió a 6,0 voltios a 80 amperios. La
temperatura era de 190 a 205° F (87,8 a 96° C).

EJEMPLO 2

25 Se hizo funcionar la misma célula con una membrana que
primeramente había sido empapada en ácido clorhídrico y des-
pués en una solución acuosa saturada de cloruro mercuríco a
100° C, durante 24 horas. El mercurio en la membrana se redu-
jo después a mercurio metálico in situ mediante hidroxilamina
y la célula se hizo funcionar en las mismas condiciones del
ejemplo anterior, utilizando un caudal de salmuera de 6,4 ga-
30 lones por minuto (24,2 l/min.). El voltaje de la célula era



419772

1 de 5,6 voltios a 80 amperios y 4,6 voltios a 50 amperios.

EJEMPLO 3

5 Se hizo funcionar la misma célula bajo las mismas condiciones, pero la membrana se hinchó con glicol antes de la impregnación con mercurio descrita en el Ejemplo 2. El voltaje de la célula a 80 amperios era de 0,2 a 0,3 voltios más bajo que el voltaje cuando no se utilizaba la membrana tratada con glicol.

EJEMPLO 4

10 Se hizo funcionar una célula con una membrana polimérica de un espesor nominal de 3,5 mils (0,0889 mm), a 75°F (23,9°C) y una presión de 450 psi (31,6 kg/cm²), con un caudal de salmuera de 50 cc por minuto. El ánodo estaba ranurado para permitir el paso del cloro líquido. Los elementos situados sobre el mercurio estaban constituidos por unas barras de níquel de 1/16" (1,6 mm) de diámetro sobre centros de 1/4" (6,3 mm), con un género de grafito alrededor de las barras y entre ellas; el grafito y el níquel estaban en contacto con el mercurio. Al principio, a unos 10 amperios y un voltaje de la célula de 3,64 voltios, el cloro disuelto en la salmuera podía observarse por una ventana situada en la zona de descarga de la célula. A medida que el amperaje fue aumentado hasta 50 amperios, aumentó el voltaje de la célula y después descendió cuando apareció cloro líquido y se estabilizó en 5,1 voltios. El cloro líquido aparecía como fase distinta en la ventana junto con la salmuera que contenía cloro disuelto. El cloro líquido apareció cuando se elevó el amperaje, ya que la producción de cloro era superior a su solubilidad en la salmuera. A una temperatura más alta y con una membrana polimérica más delgada, puede obtenerse un vol-

15

20

25

30

419772



1 taje más bajo de la célula. La ventana estaba dispuesta de
manera que la salmuera y el cloro líquido entraban a través
de un tubo sumergido situado en la parte superior. La ventana
también disponía de un rebosadero sobre el borde inferior del
5 tubo sumergido. A estas temperaturas de operación, esta dis-
posición producía la sedimentación del cloro líquido en el
fondo de la ventana y un rebosamiento de la salmuera desde
la parte superior de dicha ventana. Así, la ventana funciona-
ba como decantador. Desde el rebosadero, la salmuera conte-
10 niendo cloro disuelto fluía a una vasija receptora. Poste-
riormente, se redujo la presión en la vasija receptora y el
cloro disuelto se escapó burbujeando de la salmuera. El hi-
drógeno y la sosa cáustica salían de la célula a una vasija
donde se separaban entre sí. Todo el sistema había sido ini-
15 cialmente cubierto con nitrógeno y el hidrógeno fue posterior-
mente evacuado junto con la manta de nitrógeno.

Esta invención ha sido descrita refiriéndola a reali-
zaciones específicas explicadas con detalle. Los expertos en
la técnica observarán que son posibles otras realizaciones
20 a la vista de esta descripción y, por consiguiente, estas mo-
dificaciones se consideran dentro del espíritu de la inven-
ción tal como se ha descrito y reivindicado aquí.

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

25 _____

30 _____



419772

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento perfeccionado y su correspondiente aparato para la electrolisis de una solución acuosa que contiene iones sodio o potasio, haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la solución contenida en un compartimiento anódico donde la electrolisis produciría normalmente un producto anódico gaseoso a la presión atmosférica en dicha solución, cuyo procedimiento se caracteriza por efectuar la electrolisis a presiones superiores a la atmosférica, en condiciones que dan lugar a la formación de un producto anódico en estado esencialmente licuado o disuelto dentro de dicha solución.

5

10

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por efectuar la electrolisis a presiones comprendidas aproximadamente entre 100 y 1000 psi (7,0 y 70,3 kg/cm²) y temperaturas comprendidas entre 60 y 270°F (15,5 y 132°C) aproximadamente.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado por efectuar la electrolisis a presiones comprendidas aproximadamente entre 350 y 650 psi (24,6 y 45,7 kg/cm²) y temperaturas entre 150 y 225°F (65,5 y 107,3°C) aproximadamente.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado porque la solución está contenida entre un ánodo y una membrana combinada constituida por una membrana polimérica conductora de iones situada por el lado de dicho ánodo y una capa de metal permeable a los metales alcalinos en íntimo contacto con dicha membrana polimérica conductora de iones en la superficie más alejada de dicho ánodo.

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, ca-

MCE

419772



1 racterizado porque el metal es mercurio.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, caracterizado porque la membrana polimérica es un polímero perfluorcarbonado con grupos sulfónicos colgantes.

5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, caracterizado porque el polímero es un copolímero de $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ con $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, que ha sido tratado para convertir los grupos $-\text{SO}_2\text{F}$ en grupos sulfónicos.

10 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa contiene cloruro sódico.

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado por retirar del compartimiento anódico la solución acuosa de cloruro sódico que contiene cloro disuelto en ella y reducir la presión sobre la solución acuosa de cloruro sódico para liberar el cloro gaseoso.

15 10. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado por retirar el cloro en forma líquida del compartimiento anódico.

20 11. Un procedimiento según la Reivindicación 8, caracterizado por retirar cáustica e hidrógeno del compartimiento catódico y por separar la cáustica y el hidrógeno por fases, primero a la elevada presión de la electrolisis y después a una presión reducida sobre la cáustica.

25 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, caracterizado porque el hidrógeno de por lo menos la primera fase de separación es enfriado y purificado para separar el mercurio del mismo.

30 13. Un procedimiento según la Reivindicación 10, caracterizado porque la solución acuosa de cloruro sódico retirada del compartimiento anódico y la solución cáustica re-

MCE
30

419772¹⁰ DIC.



1 tirada del compartimiento catódico se encuentran a una temperatura superior a la de un aceptor de calor disponible y por recuperar la energía de la solución acuosa de cloruro sódico y cáustica.

5 14. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque la solución contiene sulfato sódico.

10 15. Un aparato electrolítico perfeccionado para efectuar el procedimiento de electrolisis de una solución acuosa que contiene iones sodio o potasio, donde el aparato o célula contiene un compartimiento anódico con un ánodo y un compartimiento catódico con un cátodo, cuyo aparato se caracteriza porque los compartimientos están separados por una membrana combinada constituida por una membrana polimérica conductora de iones y una capa catódica de un metal permeable a los iones metálicos alcalinos en íntimo contacto con dicha membrana polimérica.

15 16. Un aparato según la Reivindicación 15, caracterizado porque el metal es mercurio.

20 17. Un aparato según la Reivindicación 16, caracterizado porque la membrana polimérica conductora es un polímero perfluorcarbonado que contiene grupos sulfónicos colgantes.

25 18. Un aparato según la Reivindicación 15, caracterizado por disponer de una multiplicidad de elementos catódicos eléctricamente conductores en contacto con dicho metal.

30 19. Un aparato según la Reivindicación 18, caracterizado porque la membrana polimérica está deformada de manera que sobresale hacia arriba en las zonas comprendidas entre dichos elementos catódicos.

ME

419772

DIC.



1 20. Un aparato según la Reivindicación 18, caracte-
rizado porque los elementos catódicos contienen elementos
de grafito adyacentes por lo menos en la zona de contacto
con dicho metal.

5 21. Un aparato según la Reivindicación 15, caracte-
rizado porque la configuración del ánodo es adecuada para
proporcionar espacio para el paso del líquido.

10 22. Un aparato según la Reivindicación 21, caracte-
rizado porque el ánodo está constituido por una rejilla o
una multitud de elementos discretos separados que sobresa-
len de una superficie.

15 23. Un aparato según la Reivindicación 15, caracte-
rizado por disponer de un ánodo foraminoso y un diafragma
o una membrana entre la membrana combinada citada y dicho
ánodo.

20 24. Un aparato según la Reivindicación 15, caracte-
rizado porque la membrana polimérica es un copolímero de
 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}=\text{CF}_2$ con $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, que ha sido tratado
para convertir los grupos $-\text{SO}_2\text{F}$ en grupos sulfónicos.

25 25. Un aparato según la Reivindicación 18, dispues-
to en una serie de células apiladas, caracterizado porque
los ánodos de dichas células están en contacto eléctrico con
los citados elementos catódicos de las células adyacentes
inferiores.

30 26. Un aparato según la Reivindicación 25, dispuesto
en células apiladas, caracterizado por disponer de una con-
ducción principal de alimentación de salmuera colocada en po-
sición esencialmente vertical a lo largo de los elementos ce-
lulares de la pila de células, unos conductos de alimentación
de salmuera conectados a cada elemento celular y dicha con-

MGE

419772



1 ducción alimentadora principal, unos medios de control del cau-
dal en cada conducto de alimentación de salmuera, y unos
medios de flotación en cada medio de control del caudal,
donde la suma del peso específico de cada medio flotador
5 y la respectiva carga hidrostática en dicha conducciónprin-
cipal de alimentación al nivel de los elementos celulares
correspondientes es igual para suministrar esencialmente el
mismo caudal de salmuera a cada elemento celular.

10 27. Un aparato según la Reivindicación 25, dispuesto
en células apiladas, caracterizado por estar rodeado por
una carcasa formando un espacio entre la carcasa y el exte-
rior de cada serie de células.

15 28. Un aparato según la Reivindicación 27, dispuesto
en células apiladas, caracterizado por disponer de un flú-
ido aislante en el interior de dicho espacio.

20 29. Un aparato según la Reivindicación 27, dispuesto
en células apiladas, caracterizado porque la superficie de
la carcasa dirigida hacia las células es una superficie ais-
lada.

25 30. Un aparato según la Reivindicación 27, dispuesto
en células apiladas, caracterizado porque una parte de di-
cha carcasa es un conductor de la corriente eléctrica a dicha
serie de células.

30 31. Un aparato según la Reivindicación 30, dispuesto en
células apiladas, caracterizado porque la carcasa está sopor-
tada sobre un elemento de base adyacente al ánodo de la cé-
lula más baja y por medios aislantes para separar dicha car-
casa de dicho elemento de base.

mfe



419772

1

32. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA LA ELECTROLISIS DE UNA SOLUCION ACUOSA.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 18 octubre 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

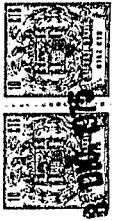
15

20

25

ml

30



419772

Fig. 1.

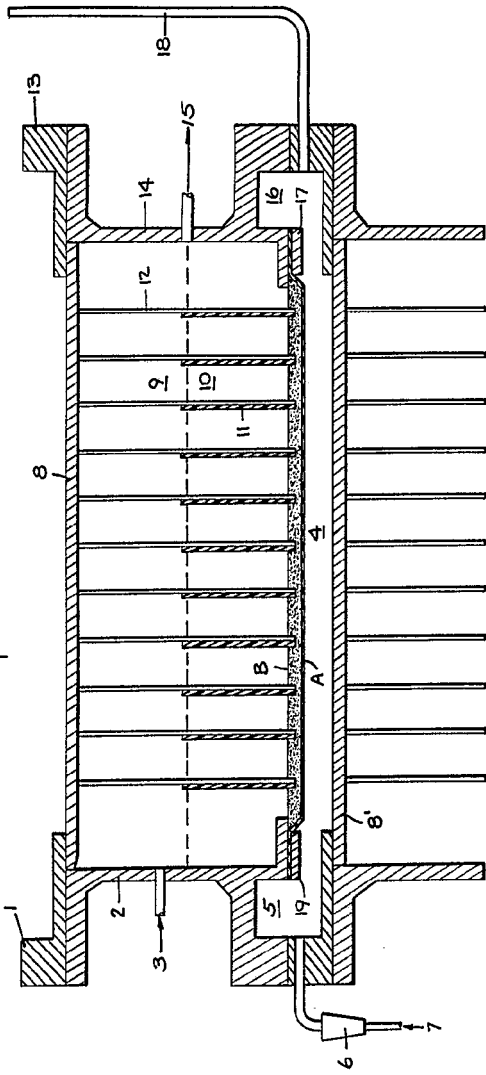
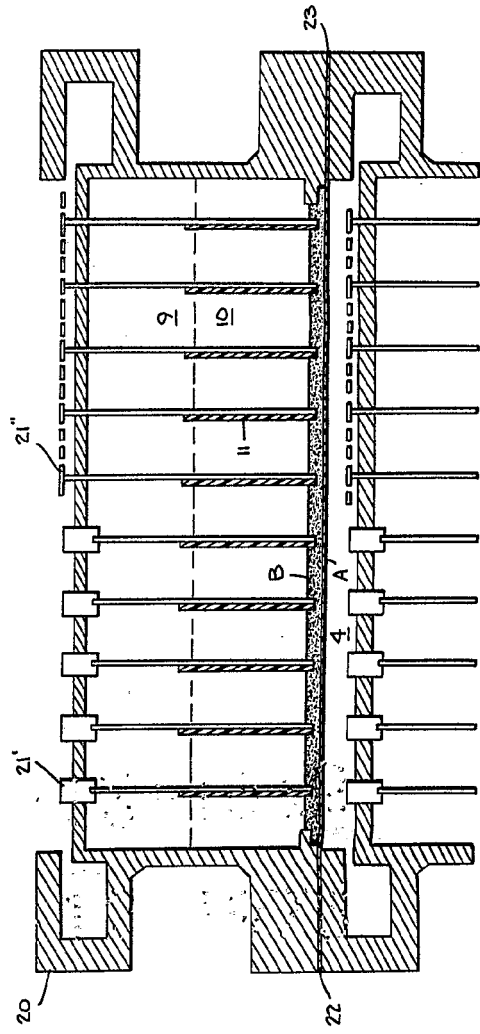


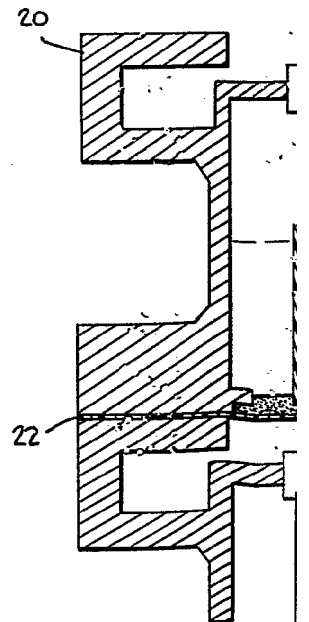
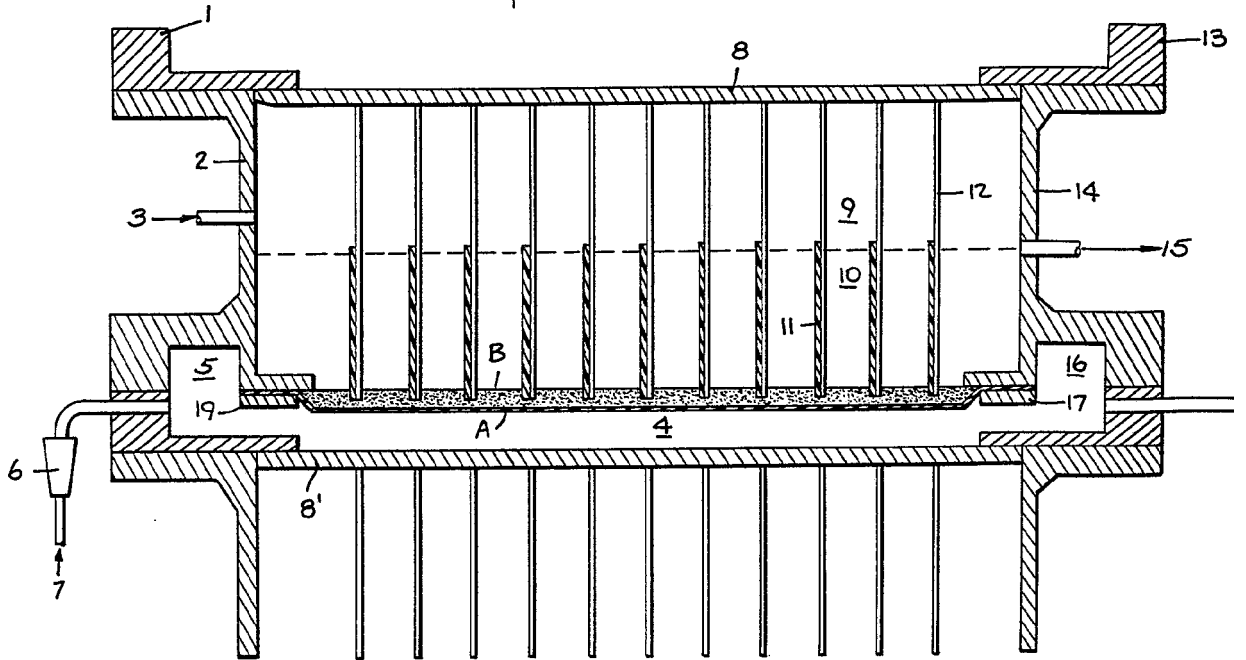
Fig. 2.



DEPOSITO DE PATENTES DE ESPAÑA
18 DE OCTUBRE DE 1973
BERNARDO UNGER
P. P.

4,977,2

Fig. 1.



419772

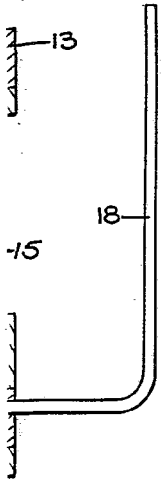
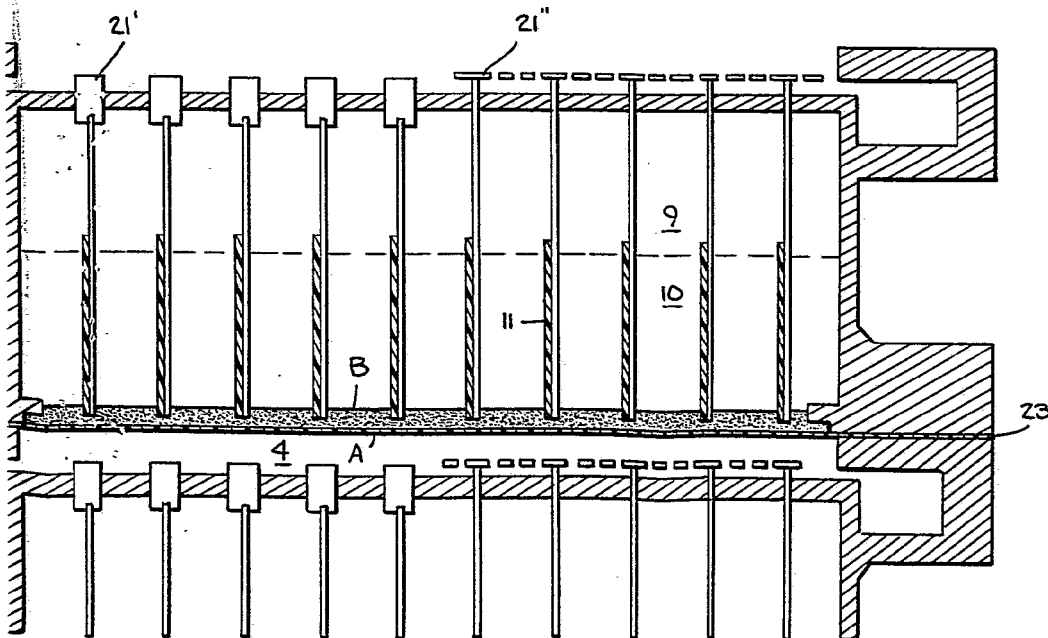
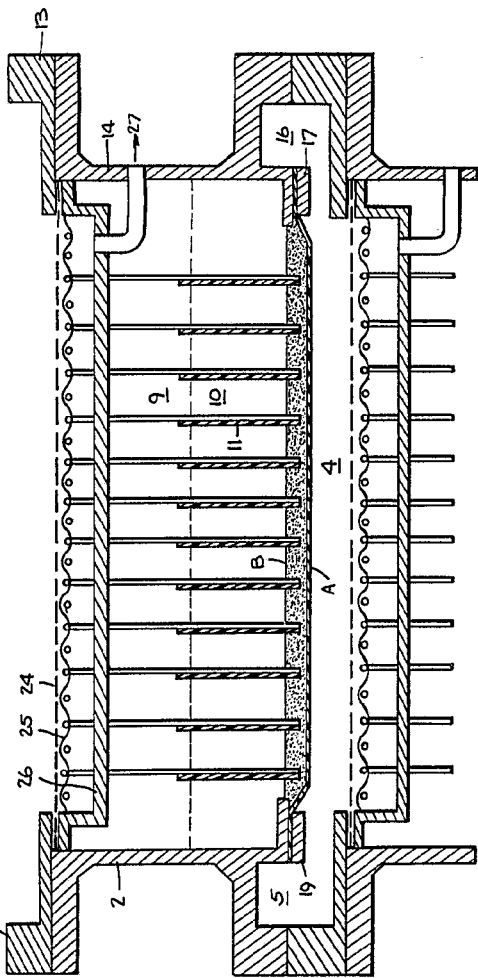


Fig. 2.

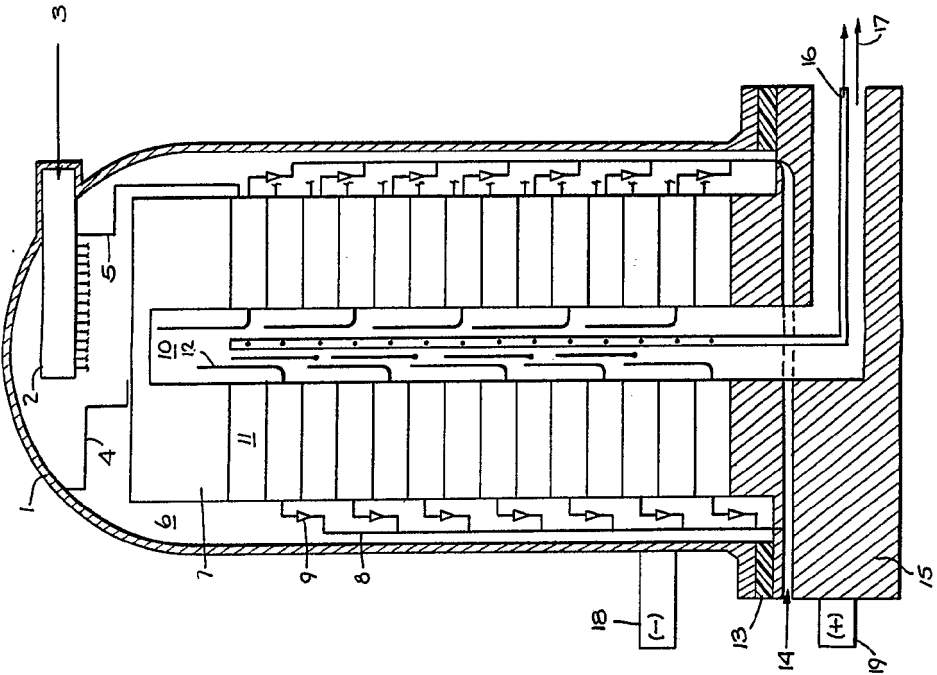
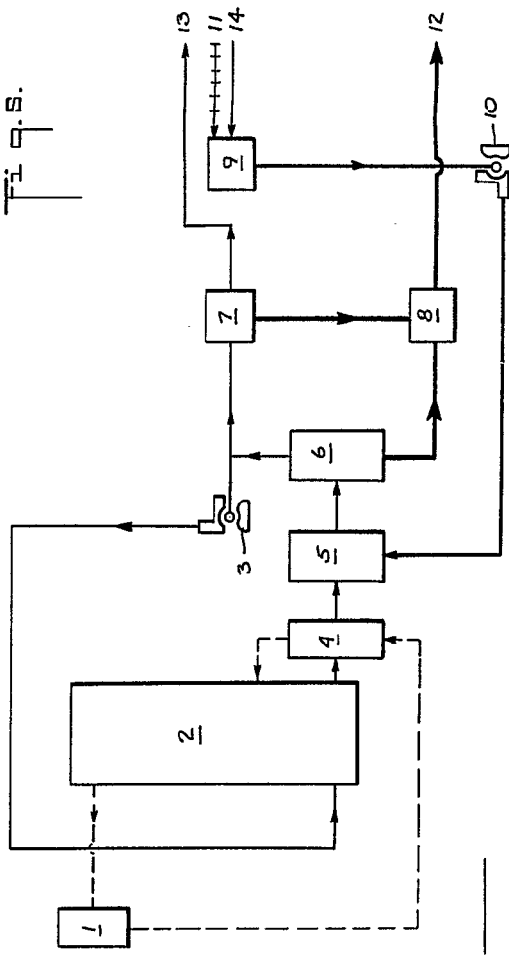


VARIABLE
18 DE octubre DE 19 73
BERNARDO GARCIA
P. R.

419772



T. 1. 1. 1. 1.



T. 1. 1. 1. 1.

RECEIVED AVAILABLE
 MADRID 18 DE OCTUBRE DE 1973
 MARGARITA UGALDE
 P. E.

619772

Fig. 1

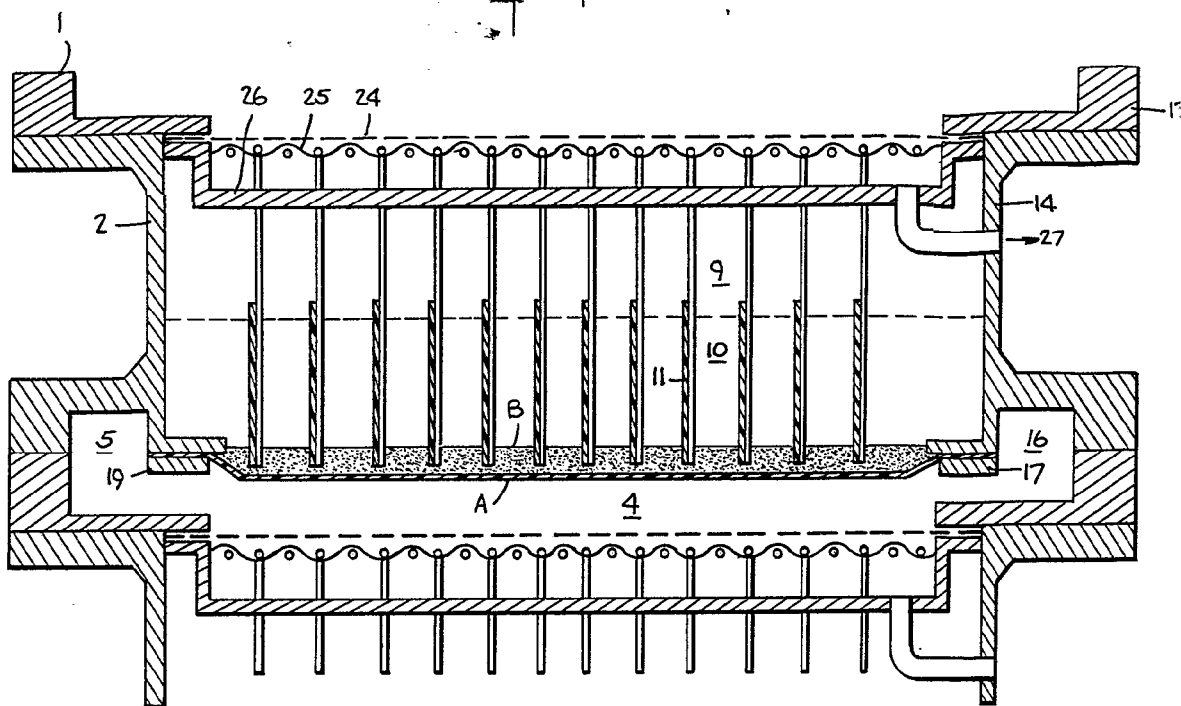
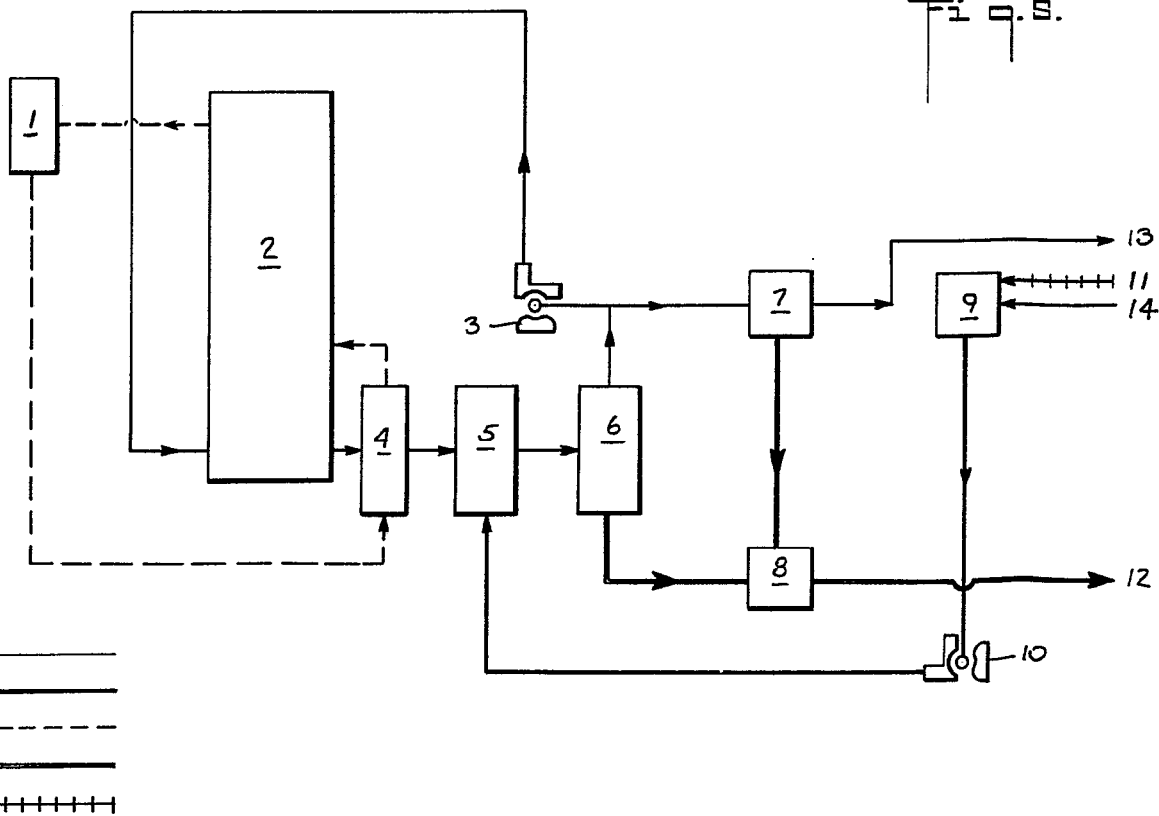
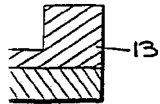
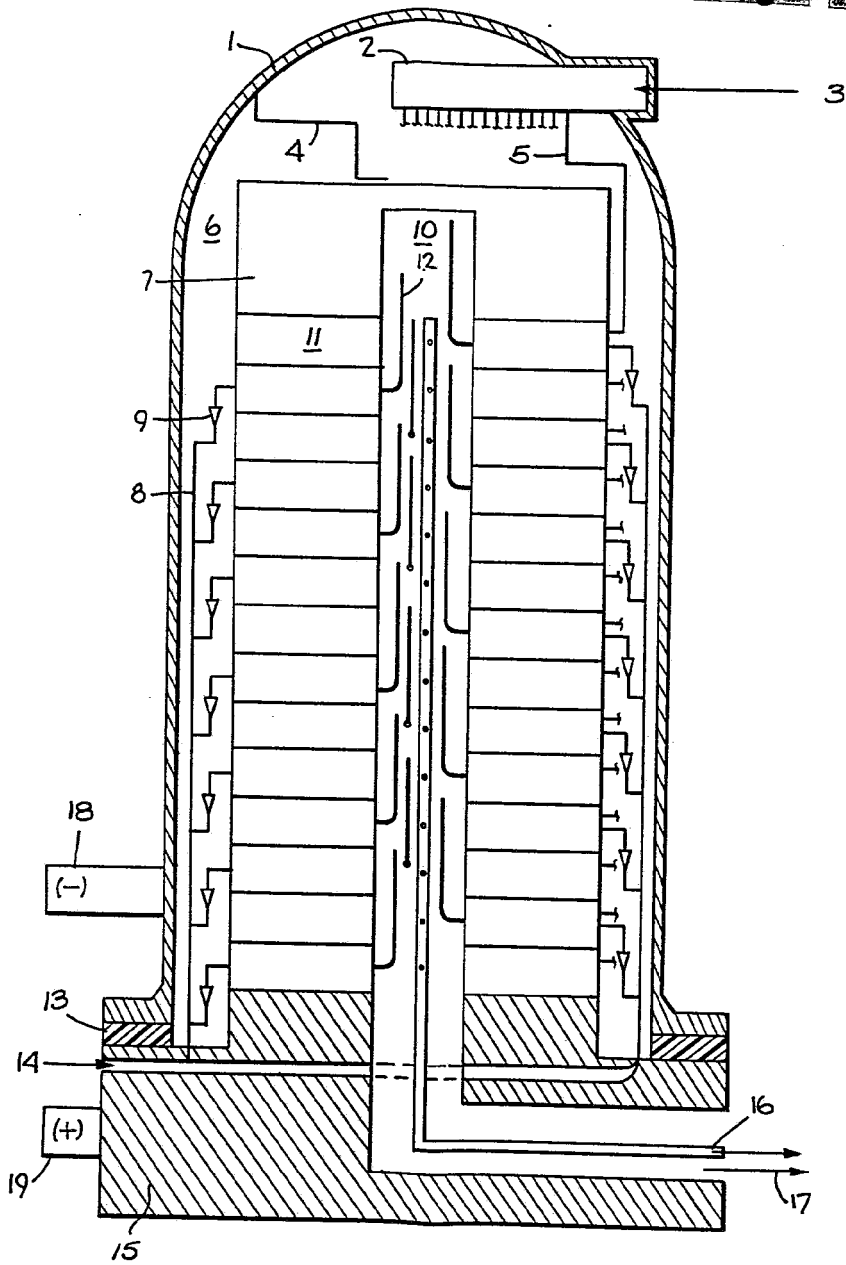
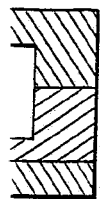


Fig. 2





4
7



> 13
- 11
- 14

> 12

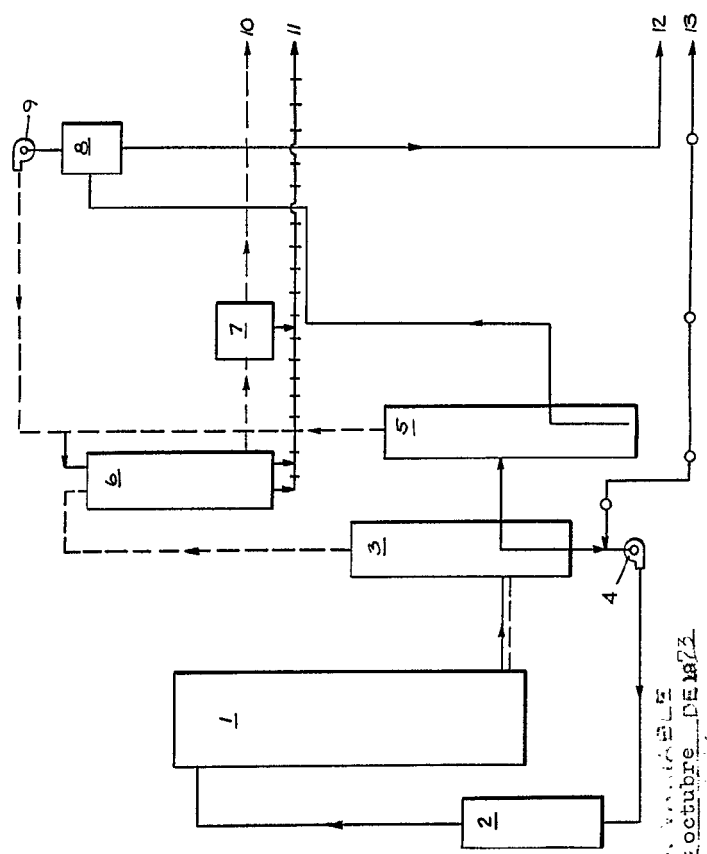
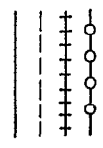
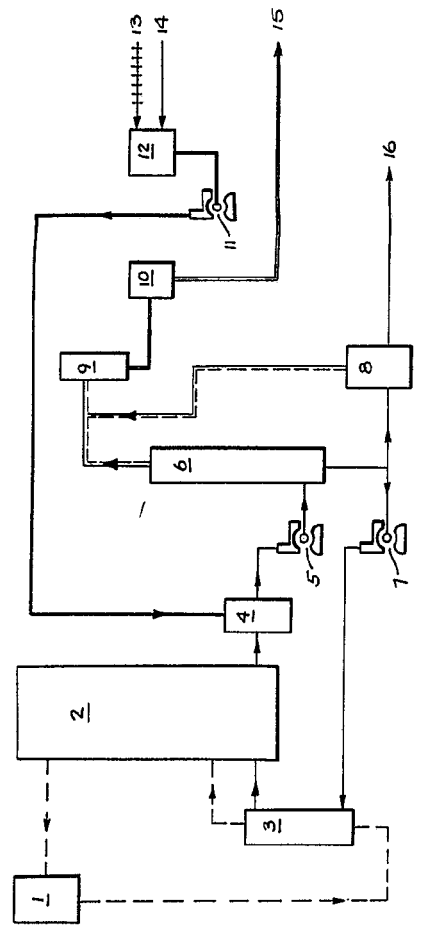
Fig. 4.

SECRET VARIABLE
MADRID 18 DE octubre DE 1973
BERNARDO URRUTIA
P. B.

419772

T. G. B.

419772



T. G. B.

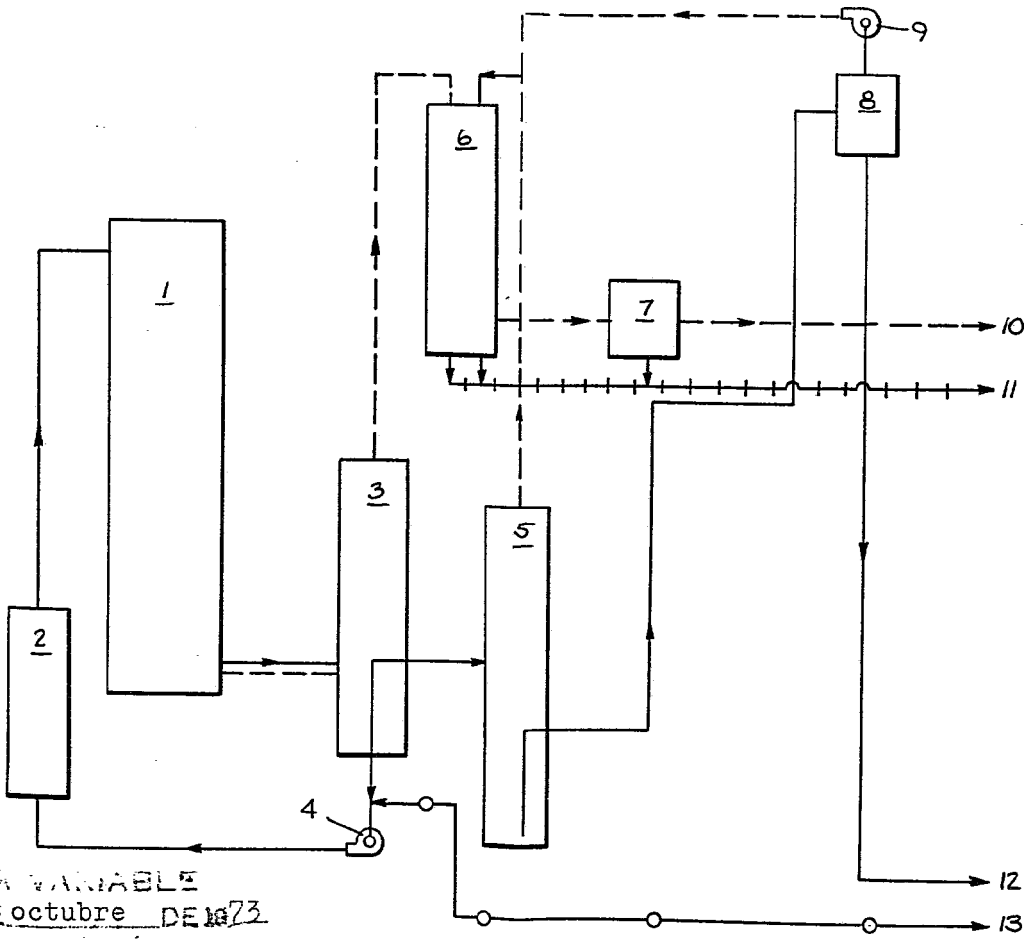
RECORDED
 INDEXED
 OCT 18 1911
 DEPT. OF COMMERCE
 BUREAU OF STANDARDS

419 772



± 13
- 14

→ 15



A VARIABLE
Eoctubre DE 1973
ARDO VIGORIA