



423.615

Int. Cl.:	B01K
-----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: P.O. Box 189, Niagara Falls, New York
14302 - ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN CELULAS ELEC
TROLITICAS".

Prioridad: Patente estadounidense n.º 335.975 del 26-2-73

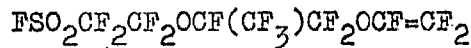


METODO Y EQUIPO PARA ELECTROLISIS

Extracto de la Invención

1
5
10
15
20
25
30

Se describe un método y un equipo mejorados para la electrolisis de compuestos químicos ionizables, que supone específicamente un procedimiento de obtención de cloro y sosa caústica, con bajas concentraciones de cloruro sódico, por electrolisis de salmueras, que comprende la electrolisis de soluciones de salmuera en una célula de dos compartimentos equipada con un cátodo y un ánodo separados por una barrera de permeabilidad selectiva formada por la disposición en "sandwich" de dos o más membranas juntas que consisten esencialmente en un copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno y un éter perfluorvinílico sulfonado que tiene la fórmula:



teniendo el mencionado polímero un peso equivalente entre 900 y 1600. Empleando una membrana multicapa tipo "sandwich" como barrera, aumenta el rendimiento de la corriente de sosa caústica del proceso por encima del obtenido cuando se utiliza una membrana de una sola capa como barrera de separación de cátodo y ánodo.

Esta invención se refiere a un método y un equipo para la electrolisis de soluciones acuosas de compuestos químicos ionizables. Más particularmente se refiere a la producción de halógenos, por ejemplo cloro, y de hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido sódico, por un método que tiene ventajas sobre los métodos conocidos previamente.



FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

1 Es bien conocida en la especialidad la electro-
lisis de soluciones acuosas de compuestos químicos ioniza-
bles, particularmente soluciones de salmuera, en una célu-
5 la equipada con ánodo y cátodo separados por un diafragma
poroso. En la mayoría de los casos tales células funcionan
en condiciones de migración iónica y migración molecular a
través del diafragma poroso lo que conduce a un cierto gra-
do de contaminación del líquido catódico con electrolito
10 sin descomponer y del líquido anódico con productos de la
reacción del material catódico y materiales anódicos.

Se ha propuesto reemplazar el diafragma poroso
en tales células con un diafragma que impida el paso tanto
de gases como de líquidos para así controlar tanto la migra-
15 ción iónica como la molecular, en el transcurso de la elec-
trolisis. Algunas patentes tales como Pat. U.S. 2.967.807,
Pat. U.S. 3.390.055 y Patente Francesa 1.510.265 describen
células electrolíticas que incorporan, como diafragma o barre-
ra, membranas fabricadas con resinas sintéticas orgánicas
20 de intercambio de iones. Entre tales resinas se han estudia-
do las resinas de intercambio de catión del tipo "Amberli-
te", copolímeros sulfonados de estireno y divinilbenceno y
otras.

Sin embargo, tales resinas no han sido entera-
25 mente satisfactorias por las siguientes razones:

a) Las resinas no son estables frente a solu-
ciones caústicas fuertes y/o a soluciones ácidas concentra-
das, a temperaturas por encima de 75° centígrados.

b) Las resinas solo son eficaces en periodos
30 relativamente cortos.

176



1

c) Las resinas son caras y los costes de fabricación son relativamente elevados.

5

d) La caída de voltaje a través de la membrana se hace desacomumbradamente elevada cuando la concentración caústica en el compartimento catódico aumenta por encima de 200 gpl de sosa caústica.

10

e) La selectividad iónica y la compatibilidad química de la membrana disminuye cuando aumenta la concentración caústica del líquido catódico.

15

f) El rendimiento en sosa caústica de la electrolisis disminuye cuando aumenta la concentración caústica en el compartimento catódico.

20

En la solicitud de número de serie 212.171 de Edward H. Cook, Jr. y otros, archivada en Diciembre 12, 1971, se describen un proceso y un aparato para llevar a cabo la electrolisis de un compuesto químico ionizables, específicamente cloruro sódico, en una célula que lleva interpuesta, entre su ánodo y su cátodo, una barrera de una sola capa de una membrana de permeabilidad selectiva que impide sustancialmente el paso a líquidos y gases, que es inerte con respecto a los electrolitos y productos de la electrolisis y que se compone esencialmente de un copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno y un éter perfluorvinílico sulfonado. Esta célula puede funcionar durante largos periodos de tiempo sin que se destruya el material del diafragma y produce una sosa caústica con un bajo contenido de cloruro sódico. Sin embargo se ha visto que el rendimiento de la corriente de sosa caústica tiene tendencia a disminuir cuando la concentración caústica del líquido catódico aumenta por encima de 100 gramos por litro ("gpl").

25

30



1 Se puede ver que los procedimientos de la técnica anterior para la electrolisis de soluciones acuosas que contienen electrolitos en los que se utilizan barreras o diafragmas que comprenden una sustancia de intercambio iónico para separar los compartimentos catódico y anódico
5 dejan algo que desear.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

10 Por ello, es objeto primario de esta invención proporcionar un nuevo equipo y nuevo método de electrolisis que resuelva las dificultades inherentes a los métodos anteriores encontradas al separar los productos deseados durante la descomposición electrolítica de compuestos químicos en células , electrolíticas del tipo barrera o diafragma sin pérdida de las muchas ventajas que ellos representan.

15 Constituye otro objeto establecer un procedimiento que utiliza como barrera, un material que elimina o reduce sustancialmente tanto la migración molecular como la migración iónica indeseable pero que sin embargo permite la conducción eficaz de una corriente eléctrica por movimiento de los iones deseados.
20

25 Constituye un particular objeto el establecer un procedimiento que emplea un material de barrera para la cuba que puede dar productos de gran pureza a rendimientos elevados sin pérdidas indebidas de corriente eléctrica y pérdida de rendimiento del producto debido a migración iónica y/o molecular.

30 Otro objeto es establecer un procedimiento que emplea multicapas de un material de permeabilidad selectiva como barrera que puede funcionar con rendimiento de corriente elevado durante largos periodos sin destrucción



1

del diafragma.

La consideración de esta memoria y las reivindicaciones adjuntas sugerirán otros objetos y ventajas a las personas expertas en esta especialidad.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

10

Los objetivos y ventajas de esta invención se consiguen por realización de la electrolisis de una solución acuosa de un compuesto químico ionizable en una célula que contiene, interpuesta entre sus electrodos, una barrera o diafragma de al menos dos capas de un material de membrana de permeabilidad selectiva que es sustancialmente impermeable para líquidos y gases, que es inerte respecto a electrolitos y productos de la electrolisis, y que se compone esencialmente de un copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno y de eter perfluorvinílico sulfonado. El diafragma, barrera o tabique empleado en el procedimiento de esta invención está formado por, al menos, dos capas de la membrana de permeabilidad selectiva que puede superponerse una sobre otra, o ir separada por un material poroso como asbesto.

15

20

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25

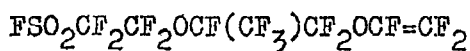
Para que la invención pueda comprenderse más fácilmente, se describirá con referencia a ciertos sectores específicos y específicamente con referencia a la electrolisis de una solución acuosa de cloruro sódico en la cual se producen cloro, sosa cáustica e hidrógeno. Sin embargo no se ha de considerar limitada sino por lo definido en las adjuntas reivindicaciones.

30

Según una forma preferida de llevar a cabo la invención, se electroliza una solución acuosa de cloruro

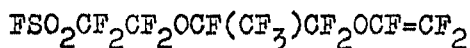


1 sódico en una célula cloro-álcali formada por una vasija di-
vidida en un compartimento anódico que contiene un ánodo y
un compartimento catódico que contiene un cátodo, estando
5 separados ambos compartimentos por una barrera impermeable
sustancialmente a fluidos y gases y que se compone esencial-
mente de al menos dos capas de un copolímero hidrolizado de
tetrafluoretileno y un éter perfluorvinílico sulfonado que
tiene la fórmula:



10 teniendo dicho polímero un peso equivalente entre 900 y
1600. Preferiblemente el peso equivalente del copolímero se
encuentra entre 1100 y 1400.

15 Los copolímeros del tipo anterior se preparan,
como se describe en la Pat. U.S. 3.282.875, por reacción, a
temperatura por debajo de 110°C de un éter perfluorvinílico
de fórmula:



20 con tetrafluoretileno en una fase líquida acuosa, preferi-
blemente a un pH por debajo de 8, y en presencia de un ini-
ciador de radicales libres tal como persulfato amónico, e
hidrolizando subsiguientemente los grupos fluoruro de aci-
lo al ácido libre o la forma de sal por los medios conven-
cionales.

25 También se describen el método y aparato de es-
ta invención con referencia al diseño adjunto que repre-
senta un aspecto esquemático de la célula electrolítica, 1,
que comprende un ánodo, 2, y un cátodo, 3, separados por
un "sandwich" en dos capas de una barrera de membrana per-
meable selectivamente, 4, para formar un compartimento anó-
30



1 dico, 13, y un compartimento catódico 14. La célula 1, tiene
un orificio de entrada, 5, en el compartimento anódico, 13,
para el electrolito y un orificio de salida, 6, para el gas
5 cloro. Existen también una entrada, 7, para carga de líquido,
tal como sosa cáustica acuosa diluida, para el compartimento
catódico, 14, una salida, 8, para descarga de la
lejía NaOH desde el compartimento catódico y una salida, 9,
para el gas hidrógeno.

10 La salmuera circula continuamente en el compartimento
anódico, 13, por introducción de la misma a través
de la entrada 5 y pasa a través de la tubería, 10, a la zona
de relleno, 11, donde la salmuera se llena con cloruro
sódico y se acidifica, con ácido, si se desea. Los electrolitos
rellenados corren a través de la tubería 12 para volver a entrar
15 en la célula por la entrada 5.

20 En el caso preferido, se electrolican soluciones de salmuera
de cloruro sódico que contienen de 200 gpl a 320 gpl de cloruro
sódico en pilas que contienen un compartimento anódico y un
compartimento catódico separados por un "sandwich" de dos
capas de una membrana activa catiónica homogénea constituida
por un copolímero del tipo descrito anteriormente, cuyo polímero
es sustancialmente impermeable a gases y líquidos, por imprimir
una tensión de descomposición a través de los electrodos que
están colocados en cada compartimento manteniendo mientras tanto
25 el contenido de hidróxido de metal alcalino en dicho compartimento
catódico por encima de un 10% en peso aproximadamente, y
preferiblemente de aproximadamente 24 a aproximadamente 38 por
ciento en peso, y recuperando un producto de hidróxido de metal
30 alcalino de dicho compartimento catódico.



1

que contiene menos de 1 por ciento en peso de cloruro sódico y cloro a partir de dicho compartimento anódico.

5

10

15

La presente invención tiene la gran ventaja sobre muchas células y procesos electrolíticos de técnicas anteriores, de que la célula se transforma fácilmente para su empleo en la electrolisis de ácido clorhídrico para producir cloro e hidrógeno, siendo este último obtenido sustancialmente libre de cloro. Así las células de esta invención se pueden modificar fácil y económicamente para ser empleadas para electrolizar bien salmuera o bien ácido clorhídrico según las necesidades del momento. Según esto, es una característica de esta invención el poder funcionar eficazmente para obtener cloro en alto rendimiento, como aproximadamente 99 por ciento de rendimiento anódico, y so sa cáustica de gran pureza o gas hidrógeno de gran pureza como principales productos.

20

25

30

Es preferible, cuando la célula funciona para la electrolisis de salmuera, utilizar salmuera acidulada en la alimentación del compartimento anódico. Se ha visto que la adición de ácido clorhídrico a la carga de salmuera neu traliza aquellos iones hidróxilo que migran desde el cátodo al ánodo. La cantidad de ácido utilizada para acidular la carga de salmuera puede variar en un amplio margen. Así mismo el pH del compartimento anódico puede variarse en un amplio intervalo, por la adición de ácido a la carga de salmuera. Las adiciones de ácido se hacen preferiblemente para controlar el pH del líquido anódico y el líquido anódico deberá tener un pH en el intervalo de aproximadamente 1 a 5 y especialmente dentro del intervalo de aproximadamente 3,0 a 4,5. El mantenimiento de un pH dentro del in-



1 tervalo fijado antes para el compartimento anódico, por re-
ducción de la concentración de iones hidroxilo en el líqui-
do anódico, reduce la formación de clorato sódico en el lí-
quido anódico. Así se tiene el pH más bajo posible en el lí-
5 quido anódico, se forma la menor cantidad posible de clora-
to sódico en el líquido anódico y en consecuencia se tiene
el mayor rendimiento posible de la célula.

En la forma preferida de operación de la célula
para la electrolisis de ácido clorhídrico, el compartimen-
10 to anódico se alimenta con una solución acuosa de ácido
clorhídrico, preferiblemente con un contenido en HCl entre
10% y 36% en peso aproximadamente y preferiblemente entre
15% a 25%. El compartimento catódico puede ser alimentado
con agua, aunque es preferible que sea también una solución
15 acuosa de ácido clorhídrico con un contenido en HCl entre
1% y 10 por ciento en peso, siendo preferido entre 1% a 5%.
El producto con que se alimentan los dos compartimentos,
anódico y catódico, deberá estar libre de metal alcalino u
otros iones contaminantes, aunque cuando se utiliza un cá-
20 todo de acero o de otro material que se corroa, pueden añ-
dirse cloruros de metal alcalino a la carga del compartimen-
to anódico para reducir a un mínimo la corrosión. Cuando
tienen lugar tales adiciones son típicas cantidades de clo-
ruros de metal alcalino, como ClNa, dentro del intervalo
25 de aproximadamente 1 a 26% en peso del líquido anódico.

En general, el proceso de la presente invención,
ya se utilice alimentación con salmuera o con ácido clorhí-
drico, puede realizarse en un amplio campo de temperatu-
ras, como es desde la temperatura ambiente hasta el punto
30 de ebullición del electrolito, aunque se prefieren tempera-



1 turas desde aproximadamente 65 a 90°C. Asimismo es posible
también una amplia variación en las condiciones de funcio-
namiento eléctrico. Así, por ejemplo, son adecuados voltajes
5 en la célula entre aproximadamente 2,3 a 5 voltios y densi-
dades de corriente anódica entre aproximadamente 0,008 a
0,06 amperios por cm^2 (0,5-4 amps/in²).

El alojamiento o caja exterior y cubierta de la célula
10 la electrolítica es de cualquier material no conductor re-
sistente al cloro, al ácido clorhídrico y a álcalis causti-
cos y con estabilidad a las temperaturas de funcionamiento.
de la célula. Según se ha indicado, estas temperaturas son
preferiblemente, por lo general, desde aproximadamente 65 a
90 grados centígrados. Ejemplos de los materiales que pueden
15 utilizarse son cloruro de polivinilo de alta temperatura,
caucho endurecido, resinas de poliéster a base de ácido
clorendico y similares. Hay que hacer notar que los mate-
riales empleados en la construcción de este alojamiento han
de tener preferiblemente la suficiente rigidez para ser au-
20 tosoportables. Sin embargo pueden, también, los alojamien-
tos estar constituidos de un material que no llene los re-
quisitos antes mencionados, tales como hormigón o cemento,
que son materiales que no resisten el ácido clorhídrico y
el cloro, y tienen áreas interiores expuestas forradas con
un material que llene aquellos requerimientos. Además, aún
25 en el caso de materiales que sean autosoportables, tales co-
mo cloruro de polivinilo rígido, conviene añadir refuerzos
alrededor del exterior del miembro, tales como bandas metá-
licas, para proporcionar una mayor rigidez en casos tales
como los de instalaciones relativamente grandes.

30 Los electrodos de la presente célula electrolíti



1 ca pueden ser de cualquier material conductor eléctrico que
resista el ataque corrosivo de los distintos reactivos de la
célula y productos con los que puedan estar en contacto ta
les como hidróxidos de metales alcalinos, ácido clorhídrico
5 y cloro. Típicamente los cátodos pueden ser de grafito, hie
rro, acero, o similares, siendo el acero el preferido gene
ralmente a no ser que el objeto de la electrolisis sea una
solución de ácido clorhídrico fuerte. Asimismo los ánodos
pueden ser de grafito o ánodos metálicos. Típicamente, cuan
10 do se utilizan ánodos metálicos, pueden ser de los llamados
metal "válvula", como el titanio, tántalo o niobio así como
aleaciones de ellos en los que el metal válvula constituya
al menos el 90% aproximadamente de la aleación. La superfi
cie del metal válvula puede hacerse activa por medio del re
15 cubrimiento de uno o más metales nobles, óxidos de metales
nobles, o mezclas de tales óxidos, bien solos o con óxidos
del metal válvula. Los metales nobles que pueden utilizar
se incluyen rutenio, rodio, paladio, iridio y platino. Los
ánodos metálicos particularmente preferidos son los de ti
20 tanio que tienen un recubrimiento mixto de óxido de tita
nio y óxido de rutenio sobre su superficie, según se descri
be en la patente U.S. 3.632.498. Además, el substrato de me
tal válvula puede estar revistiendo un núcleo de un metal
de mayor conductividad eléctrica tal como aluminio, acero,
25 cobre o similares.

En lugar de estar ánodo y cátodo separados, es
decir, en forma de electrodos monopolares, si se desea, los
electrodos pueden ser bipolares. En este caso un lado del
electrodo puede ser positivo y el otro lado negativo. Aun
30 que estos electrodos bipolares pueden ser homogéneos en su



1 composición, el lado del cátodo debe estar preferiblemente
formado por acero, mientras que el del ánodo debe ser de un
metal válvula activado, tal como titanio, estando el tita-
nio recubierto con uno o más metales nobles, óxidos de me-
5 tales nobles o similares, como se indicó antes.

Cuando las soluciones de cloruro sódico se electro-
lizan es esta célula empleando la barrera "sandwich" des-
crita, que es sustancialmente impermeable a líquidos y ga-
ses y tiene una estructura tal que trabaja como una sal io-
nizada sólida, manteniéndose rígida dicha estructura por la
10 red cargada de iones negativos o de agregados de iones ne-
gativos equilibrada electricamente por el número de iones
positivos libres para moverse dentro y a través de la estruc-
tura, es decir, una barrera activa catiónica, es evidente
15 que cuando el compartimento catódico se carga inicialmente
con agua o hidróxido sódico acuoso diluido, estando el com-
partimento anódico cargado con solución de cloruro sódico,
los iones cloruro estarán atraídos por el ánodo y se des-
cargarán en él. Los iones sodio pasarán a través de la ba-
20 rretera mientras que los iones cloro y el cloruro sódico es-
tarán sustancialmente impedidos, por la barrera impermea-
ble, de entrar al compartimento catódico. Ya que, esencial-
mente, sólo los iones sodio pasan a través de la barrera y
se descargan en el cátodo, se obtiene esencialmente hidró-
25 xido sódico libre de sal en el compartimento catódico. Del
mismo modo, cuando se emplea la barrera activa catiónica,
según esta invención, los iones hidróxilo quedan impedidos
eficazmente de pasar del compartimento del cátodo al del
ánodo a través de la barrera. La corriente será transpor-
30 tada allí casi exclusivamente por los iones sodio del áno-



1 do al cátodo y las dificultades que derivan del retroceso
de los iones hidróxilo se eliminan sustancialmente con el
procedimiento de esta invención.

5 El nuevo procedimiento tiene las ventajas de la
pequeña caída de tensión en la célula, obtención de solucio-
nes concentradas de sosa caústica de elevada pureza, es decir
esencialmente libres de sal, funcionamiento de la célula a
relativamente baja tensión de la misma, elevado rendimiento
de la corriente y mayor rendimiento caústico, que en las cé-
10 lulas similares donde se utiliza solamente una capa de la
membrana de permeabilidad selectiva como barrera de separa-
ción entre los compartimientos anódico y catódico. Además,
debido a la compatibilidad de la membrana de permeabilidad
selectiva con la atmósfera de cloro y álcali caústico a ele-
15 vada temperatura; como es la de casi 80 a 110 grados centí-
grados, que le rodea, las membranas pueden mantenerse en un
servicio continuo durante largos periodos, sorprendentemen-
te mayores que con las membranas de permeabilidad selecti-
va de los procesos de técnicas anteriores.

20 Las barreras útiles en la práctica de la presen-
te invención pueden prepararse y utilizarse ventajosamente
en forma de multicapas de delgadas películas, bien como ta-
les o depositadas sobre un soporte inerte, tal como un teji-
do de Teflon (R) o fibras de vidrio. El espesor de la capas
de membrana con soporte pueden variar en un intervalo consi-
25 derable, desde unos $12,5 \times 10^{-2}$ mm a $37,5 \times 10^{-2}$ mm - - -
(5 a 15 mils) en espesor.

30 La barrera se puede hacer de la forma que se -
desea. Generalmente se prepara obteniendo el copolímero en
forma de fluoruro de sulfonilo. En esta forma no ácida, el



1 polímero es relativamente blando y plegable y puede soldar
se con empalme plano o costura formando juntas que son tan
resistentes como el propio material de la membrana. Se pre
fiere que el material polímero se forme y moldee en estado
5 no ácido. Después de conformado o moldeado en la configura
ción de membrana deseada, se acondiciona el material para
su empleo hidrolizando los grupos fluoruro de sulfonilo a
ácido sulfónico libre o grupos sulfonato sódico por ebulli
ción en agua o soluciones alcalinas caústicas. Al hervir
10 en agua durante unas 16 horas, el material de membrana acondi
cionado experimenta un hinchamiento, un 28 por ciento
aproximadamente, que es isótropo, aproximadamente un 9 por
ciento en cada dirección. Cuando se expone a la salmuera,
el hinchamiento se reduce a un 22 por ciento aproximadamen
15 te lo que dá por resultado un claro tensado de la membrana
en la práctica. El proceso de acondicionamiento puede lle
varse a cabo o bien fuera de la célula o bien con la membra
na colocada en la célula. Preferiblemente, la barrera se
forma colocando dos o más capas de la membrana sin acondi
20 cionar, una sobre otra, en un bastidor adecuado e insertan
do después la barrera "sandwich" de membrana sin acondicio
nar en su lugar en la cuba, realizándose entonces el pro
ceso de acondicionamiento.

25 Se ha visto que el rendimiento en sosa caústi
ca del procedimiento que supone el empleo de un material
de membrana con permeabilidad selectiva aumenta colocando
en "sandwich", juntas, dos o más membranas de este material
copolímero e insertando el "sandwich" como una barrera entre
ánodo y cátodo.

30 El "sandwich" puede estar compuesto de dos o



1 más capas del material de membrana de permeabilidad selec-
tiva o capas alternas de dicha membrana y membranas poro-
sas, por ejemplo, tejido de propileno sobre asbesto, teji-
do de Teflon^(R) y similares. La barrera puede ser así un
5 "sandwich" de dos capas del copolímero fluorcarbonado homo-
géneo descrito arriba, un "sandwich" de dos capas del men-
cionado copolímero separadas por una membrana porosa de ca-
pa de asbesto; un "sandwich" de cuatro capas de una prime-
ra capa de lámina de asbesto, dos capas de la membrana de
10 copolímero y una capa final de lámina de asbesto. Otras com-
binaciones de materiales porosos y membranas de permeabili-
dad selectiva serán obvias para los expertos en estas téc-
nicas. Hay que hacer notar que cuando el espesor de la ba-
rrera aumenta también aumenta la caída de tensión a través
15 de la barrera y de aquí que el factor consumo de energía y
el consiguiente aumento en los costes limitarán el empleo
de barreras de espesor excesivo. Será la cuestión del equi-
librio del aumento en el rendimiento en sustancia caústica
obtenido según la invención, frente al aumento en los cos-
tes de energía lo que determinará la conformación óptima
20 de la barrera "sandwich".

Se ha visto además que mientras el rendimiento en
sustancia caústica de una célula de electrolisis de salmue-
ra que funciona con una barrera de permeabilidad selectiva
25 de una sola capa varía desde 75% aproximadamente con una -
concentración caústica en el líquido catódico de cerca de
150 gpl, hasta aproximadamente 50 % en concentraciones de
260 gpl, cuando la conocida barrera de una sola capa se reem-
plaza con un "sandwich" de dos capas de la membrana de per-
30 meabilidad selectiva, el rendimiento en sustancia caústica



1 varía de 86% aproximadamente, a 150 gpl, a 63% aproximada-
mente a 390 gpl.

5 Se ha visto que por la utilización de barreras
"sandwich" de esta invención, el rendimiento caústico de
los nuevos procesos no solo aumentan sustancialmente por en
cima de los procesos similares en los que se utiliza una ba-
rrera de membrana sencilla, sino que también este rendimien-
to caústico característico de la barrera "sandwich" decrece
10 en proporción más lenta y permanece en un valor práctico a
concentraciones caústicas más elevadas del líquido catódi-
co.

15 Los siguientes ejemplos ilustran ciertos secto-
res preferidos de la presente invención. Las partes y por-
centajes se dan en peso y las temperaturas en grados centí-
grados a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO 1

20 Se introduce, en forma continua, una solución
de cloruro sódico, que contiene 250 gpl aproximadamente de
cloruro sódico y suficiente ácido clorhídrico para mantener
el pH del líquido anódico dentro del intervalo de 3,0 a 4,5,
en el compartimento anódico de una cuba electrolítica de
dos compartimentos, como se ilustra en el diseño, y que con-
tiene un ánodo reticular de titanio recubierto de óxido de
rutenio y un cátodo reticular de acero. Los electrodos, con
25 un área eficaz de $\approx 387 \text{ cm}^2$ (60sq in) están separados por
un "sandwich" de dos capas de la membrana de permeabilidad
selectiva cationicamente activa que actúa como barrera. La
membrana "sandwich" tiene un área eficaz de $\approx 387 \text{ cm}^2$
(60 sg in) y está compuesta de dos capas de una película de
30 $\approx 2,5 \times 10^{-2} \text{ mm}$ (10 mils) de un copolímero hidrolizado de te



1 trafluoretileno y éter perfluorvinílico sulfonado de peso
equivalente de aproximadamente 1100, preparado según la
Pat. U.S. 3.282.875 y acondicionado a la forma de ácido li
5 bre por inmersión en agua hirviendo durante 16 horas apro-
ximadamente.

El compartimento catódico se alimenta continua
mente con agua, la cual junto con el agua que pasa a tra-
vés de la barrera por ósmosis, mantiene el líquido catódi-
co a nivel constante. La lejía caústica producida en el com
10 partimento del líquido catódico fluye desde la cuba a tra-
vés de la tubería de rebose continuamente y se recoge du-
rante un periodo de unas 16 horas, y desagua durante unas
8 horas. La temperatura varía entre 60 y 85 grados, mante-
niéndose cada variación durante 24 horas aproximadamente.
15 La cuba funciona continuamente en un periodo de 24 días uti-
lizándose una densidad de corriente de 0,015 amperios/cm²
(amperio por sq in) de diafragma. Los datos recogidos en
este experimento se dán en la tabla siguiente:

20

25

30



	Dia	Temp. °C	PH del líquido anódico	Tensión	ClNa en el líquido catódico	Media de NaOH gpl	Rendimiento en NaOH
1	4	60	3,9	3,63	1,16	290	72,2
	5	65	3,9	3,63	0,82	256	82,0
5	6	67	4,0	3,54	0,44	137	86,3
	8	59	3,1	4,11	0,47	318	70,3
	9	61	3,4	4,12	0,19	230	86,4
	10	81	3,9	3,22	0,37	186	83,4
	12	82	3,7	3,45	0,33	383	62,8
10	14	82	2,2	3,53	0,35	355	74,1
	15	78	4,3	3,20	0,58	170	85,9
	16	82	4,3	3,08	0,26	153	86,1
	17	79	4,2	3,29	0,30	120	81,4
	20	75	4,4	3,31	0,40	295	67,3
15	23	76	4,4	3,36	0,54	348	66,7

Estos datos indican el rendimiento, que se mantiene alto, obtenidos utilizando la barrera tipo "sandwich" de esta invención. Estos rendimientos son aproximadamente 10 a 15% más elevados que los obtenidos en condiciones similares utilizando una barrera de membrana sencilla a concentraciones de sosa caústica relativamente bajas (aproximadamente 150 gpl) y un 20 a un 30% aproximadamente más altos a concentraciones de sosa caústica más elevadas (unos 300 gpl y superiores).

EJEMPLO 2

En este Ejemplo, se electroliza cloruro sódico acuoso en una célula convencional con dos compartimentos equipada con un electrodo bipolar que tiene una cara catódica de acero y una cara anódica de malla de acero revestido de ti

1
5
10
15
20
25
30



1 tanio recubierto de óxido de rutenio. Tres de estas cubas de
compartimentos se incluyen en un sólo alojamiento. Los elec-
trodos de las dos primeras células ("A" y "B") v \acute{a} n separados
por una barrera compuesta de una membrana sencilla de permea-
5 bilidad selectiva de $17,5 \times 10^{-2}$ mm (7 mils) de espesor de un
copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno y éter perfluor-
vinílico sulfonado de un peso equivalente de 1100 aproxima-
damente. La tercera célula contiene una barrera compuesta de
dos capas de la misma membrana de copolímero. Los electro-
10 dos tienen un área eficaz de ≈ 387 cm 2 (60 sq in) y la co-
rriente a través de los electrodos es de 60 amperios.

Al comienzo de la operación se hace circular so-
sa caústica acuosa, que contiene 50 gpl de NaOH, a través
de los compartimentos catódicos y cloruro sódico acuoso aci-
15 dulado que contiene aproximadamente 250 gpl de ClNa y que ha
sido acidulada a un pH de 3,5 aproximadamente. La célula se ha
ce funcionar a 65 $^{\circ}$ aproximadamente durante 4,5 horas, reco-
giéndose la lejía caústica producida.

Después de este periodo de funcionamiento conti-
20 nuo en la célula A, la tensión en la célula es de 3,08 vol-
tios, el líquido catódico contiene 333 gpl de NaOH, lo que
significa un rendimiento en sosa caústica de 49,1 %.

En la célula B, la tensión de la cuba es de
3,25 voltios, el líquido catódico contiene 381 gpl de NaOH,
25 lo que dá un rendimiento en sosa caústica de 59,5%.

En la cuba C, la tensión en la cuba es de 3,65
voltios, el líquido catódico contiene 392 gpl de NaOH y su
rendimiento en sosa caústica es de 72,2%.

Estos datos indican el mejor rendimiento en so-
30 sa caústica obtenido cuando se utiliza una barrera tipo "sand



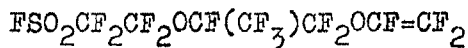
1 wick" de esta invención en una cuba tipo electrodo bipolar.

Hay que entender que la memoria y los ejemplos anteriores describen la invención con referencia a algunos de sus sectores. A los expertos en esta especialidad les sugerirán muchas variaciones en los detalles dados antes y aquellas variaciones que no se aparten del campo ni del espíritu de la invención se intentan cubrir aquí.

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

10 REIVINDICACIONES

1.-Mejoras introducidas en células electrolíticas caracterizadas porque comprenden un alojamiento, un ánodo, un cátodo y una barrera de permeabilidad selectiva sustancialmente impermeable a los líquidos y gases que separa los mencionados ánodo y cátodo, consistiendo dicha barrera esencialmente en por lo menos dos capas de un copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno y un éter perfluorvinílico sulfonado de la fórmula.



20 teniendo el mencionado copolímero un peso equivalente de entre 900 y 1600 aproximadamente.

2. Mejoras, según la reivindicación 1, donde el mencionado copolímero tiene un peso equivalente entre 1100 a 1400 aproximadamente.

25 3. Mejoras, según la reivindicación 1, donde dicha barrera está constituida por dos capas del mencionado copolímero hidrolizado.

30 4. Mejoras, según la reivindicación 3, donde cada capa de la mencionada barrera tiene un espesor dentro del intervalo de $12,5 \times 10^{-2}$ mm (5 mils) a $37,5 \times 10^{-2}$ mm

Handwritten initials or mark, possibly 'M' or 'G' with a circle around it.



1 (15 mils) aproximadamente.

5 5.- Mejoras, según la reivindicación 1, donde dicha barrera consiste esencialmente en un "sandwich" de al menos dos capas del mencionado copolímero separadas por una membrana porosa.

6.- Mejoras, según la reivindicación 5, donde dicha membrana porosa se compone de lámina de asbesto.

10 7.- Mejoras, según se describe en la reivindicación 6, donde la barrera "sandwich" consta de dos capas del mencionado copolímero separadas por una membrana porosa de lámina de asbesto.

8.- Mejoras, según la reivindicación 1, donde dicho ánodo es un ánodo metálico.

15 9.- Mejoras, según la reivindicación 8, donde dicho ánodo metálico consiste esencialmente en un metal válvula, cuya superficie está recubierta por una capa de metal noble u óxido del mismo.

20 10.- Mejoras, según la reivindicación 9, donde dicho metal válvula es titanio.

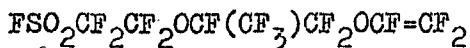
11.- Mejoras, según la reivindicación 10, donde el metal titanio está recubierto de una capa que comprende una mezcla de óxido de rutenio y óxido de titanio.

25 12.- Mejoras, según la reivindicación 11, donde dicho ánodo metálico está formado por un substrato de titanio sobre un núcleo de aluminio, estando dicho substrato recubierto con una capa que comprende una mezcla de óxido de rutenio y óxido de titanio.

30 MGE
13.- Mejoras según las reivindicaciones anteriores que comprenden un compartimento anódico, un compartimento catódico, un electrodo bipolar por lo menos y una barrera con:



1 permeabilidad selectiva impermeable sustancialmente a líqui-
 dos y gases que separa el compartimento anódico del catódico
 de la mencionada célula, consistiendo esencialmente dicha ba-
 rrrera de por lo menos dos capas de un copolímero hidrolizado
 5 de tetrafluoretileno y un éter perfluorvinílico sulfonado de
 fórmula,



teniendo el mencionado copolímero un peso equivalente entre
 900 y 1600 aproximadamente.

10 14.-Mejoras, según la reivindicación 13, donde
 el lado catódico del mencionado electrodo bipolar está forma
 do de acero y el lado anódico del mencionado electrodo bipo-
 lar está formado de un metal válvula que tiene un recubrimie
 to de un metal noble u óxido de metal noble.

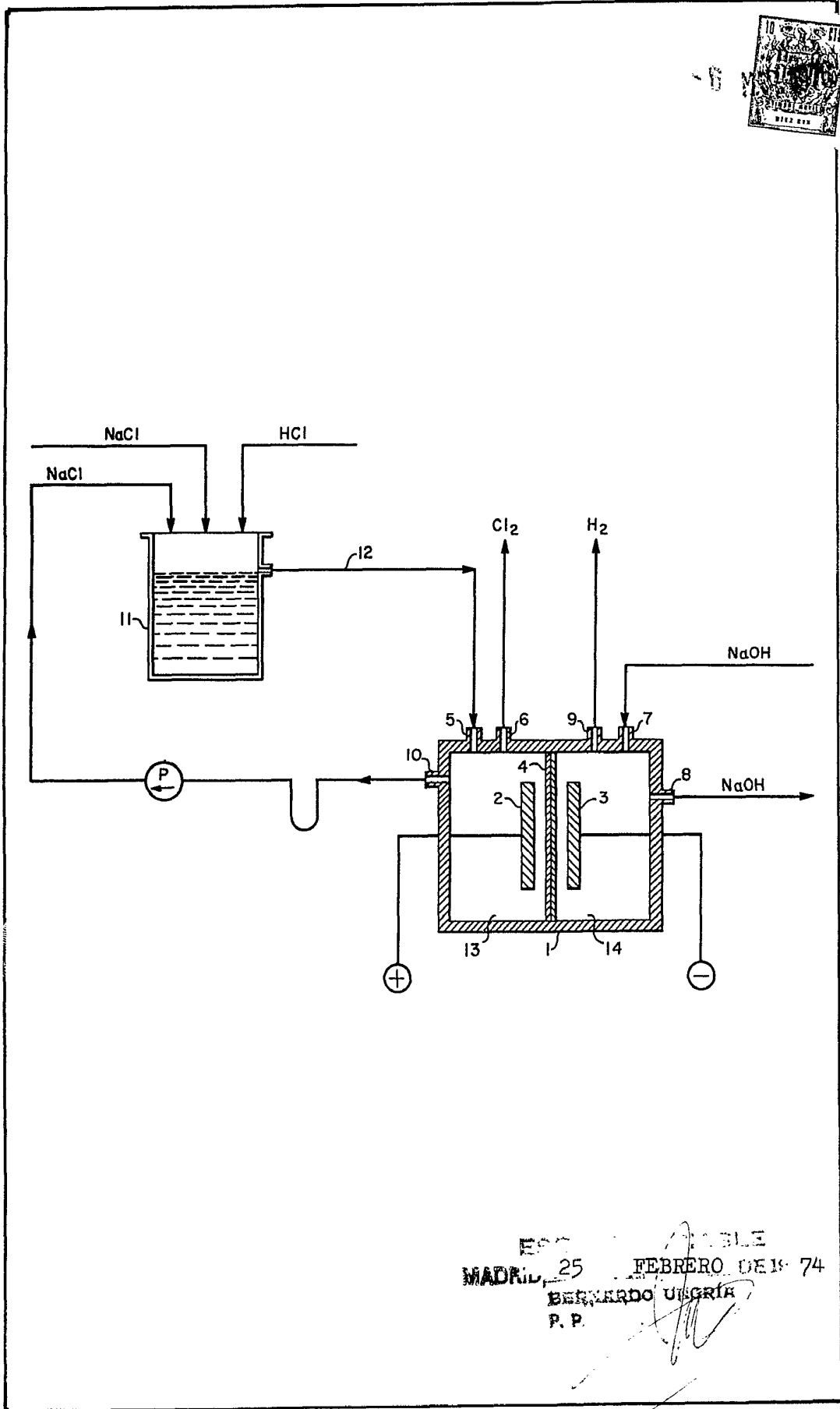
15 15.- Mejoras, según la reivindicación 14, donde
 dicho metal válvula es titanio y tiene un recubrimiento que
 comprende óxido de rutenio.

16.- Se reivindica por último como objeto sobre
 el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
 20 por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN CELULAS ELECTROLITICAS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en
 la presente Memoria descriptiva que consta de ventitres pá-
 ginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

25 Madrid, 25 Febrero de 1.974
 BERNARDO UNGRIA
 P.P.

30



ESP. ... BLE
MADRID, 25 FEBRERO DE 1974
BERNARDO USCRÍA
P. P.