



19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	427.114	
23	22 FECHA DE PRESENTACION	
	8-6-1.974	

P.-57.611

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
132.292	15-6-73	Bélgica.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--------------------------------	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN DIAFRAGMA PARA UNA CELDA DE ELECTROLISIS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE HALOGENURO DE METAL ALCALINO"

71 SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruselas, Bélgica.

72 INVENTOR (ES)
Bruno Grassi y Jean de Ceuster.

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG.

**POOR  
QUALITY**

El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de un diafragma destinado a una celda de electrólisis de una solución acuosa de halo genuro de metal alcalino.

5 En las celdas de diafragma conocidas, en particular las celdas para la electrólisis de una salmucra de cloruro de sodio, el diafragma está constituido habitualmente por una capa o una hoja de amianto, aplicada sobre una estructura calada de hierro que forma en cátodo de la celda.

10 La variedad de amianto utilizada generalmente es la crisotila, pues confiere al diafragma una buena cohesión, y por consiguiente, una buena resistencia mecánica.

15 Los diafragmas de crisotila conocidos presentan sin embargo la desventaja de tener dimensiones inestables a lo largo del tiempo. Al principio de la electrólisis, estos diafragmas conocidos tienen tendencia a hincharse, siendo seguida esta hinchazón de un asentamiento progresivo bajo el efecto de la presión hidrostática que reina en la celda. Con el tiempo, estas variaciones de volumen y de forma del diafragma son desfavorables para la electrólisis. Además tienen una influencia desventajosa sobre la geometría a adoptar para la celda. En particular, la hinchazón del diafragma al principio de su explotación impone preveer para la celda, desviaciones áno-

20

25

dos-cátodos claramente superiores al valor óptimo requerido para una celda en régimen.

5 Los diafragmas de crisotila presentan además el inconveniente de deteriorarse rápidamente en contacto con electrolitos ácidos.

10 Para remediar esta última desventaja se propone, en la patente de E.U. nº 3.505.200 de Hooker Chemical Corp. del 1-12-1966, diafragmas constituidos por antofillita pura o mezclada con crisotila. Aunque la antofillita es una variedad de amianto que presenta buena resistencia a los ácidos, los diafragmas de antofillita pura sin embargo son difícilmente utilizables en las celdas de electrólisis, a causa de su falta de cohesión. La adición de crisotila a la antofillita permite mejorar  
15 sensiblemente la cohesión del diafragma, pero en detrimento de su resistencia a los ácidos.

20 Estos diafragmas conocidos a base de antofillita tienen además la desventajosa propiedad, ya citada anteriormente para los diafragmas de crisotila, de cambiar de volumen y de forma a lo largo de la electrólisis.

25 Para reforzar la cohesión de los diafragmas de amianto y mejorar su estabilidad de forma y dimensiones, se propuso, en la Solicitud de patente alemana 2 140 714 de Tokuyama Soda K.K., del 13-8-1971, recubrir

las fibras de amianto del diafragma con un compuesto elás  
tico que contiene una resina fluorada.

5                   En estos diafragmas conocidos, la presencia  
de la resina, dispersada entre las fibras de amianto, tie  
nen sin embargo como consecuencia altamente desfavorable  
reducir de forma apreciable la permeabilidad del diafrag-  
ma. Así, una cohesión aceptable de este diafragma conoci  
do no puede obtenerse más que en detrimento de la permea-  
bilidad o, inversamente, una permeabilidad aceptable del  
10                   diafragma no puede obtenerse más que en detrimento de la  
cohesión y de la estabilidad de forma y dimensiones del  
diafragma.

El presente invento remedia estos inconve-  
nientes de los diafragmas conocidos.

15                   En efecto la Sociedad Solicitante ha encon-  
trado un diafragma que presenta la particularidad de com-  
binar propiedades ventajosas que, hasta ahora, habían si-  
do juzgadas incompatibles, a saber una buena permeabili-  
dad, una buena estabilidad de forma y dimensiones, y una  
20                   buena humectabilidad para el electrólito. Estas propieda-  
des ventajosas del diafragma según el invento facilitan  
la operación de electrólisis, principalmente la evacuación  
del gas libre a los ánodos. Además permiten la construc-  
ción de celdas que presentan una desviación más débil en-  
25                   tre los electrodos.

Se refiere en efecto a un diafragma para una celda de electrólisis de una solución acuosa de un halogenuro de metal alcalino que comprende una hoja mixta formada por una mezcla sensiblemente homogénea de fibras de amianto anfíbol y de fibrillas de polifluoruro de vinilideno unidas entre sí.

Por amianto anfíbol, se entiende principalmente la crocidolita y antofillita. Las fibrillas a que se hace referencia en el presente invento son de estructuras particulares de materia polímera, definidas principalmente en las patentes belgas 787.032 y 787.033 del 1-8-1972, a nombre de la Sociedad Solicitante. Con respecto de copos y de forma alargada, las fibrillas están constituidas por un conjunto de filamentos muy tenues, que tienen un espesor del orden de una micra y que están unidas entre sí para formar una red tridimensional. Así estas fibrillas tienen una longitud comprendida entre aproximadamente 0,5 y 50 mm y un espesor comprendido entre aproximadamente 0,01 y 5 mm; están caracterizadas por una superficie específica elevada, superior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  y aún en ciertos casos a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En el diafragma según el invento, las fibrillas de la hoja están unidas entre sí de forma por sí conocida, por ejemplo por fusión superficial y encolado.

En una forma de realización ventajosa del

diafragma según el invento, el contenido en fibrillas de polifluoruro de vinilideno de la hoja mixta está comprendido entre 10 y 80%, preferiblemente entre 20 y 50% en peso de la mezcla.

5 La relación peso/superficie de la hoja mixta del diafragma según el invento está comprendida preferiblemente entre 350 y 650 g/m<sup>2</sup>.

10 En una forma de realización preferida del diafragma según el invento, la hoja mixta antes citada que contiene la mezcla de amianto anfíbol y las fibrillas está aplicada sobre una hoja de amianto de crisotila y unida a ella.

15 En esta forma de realización del diafragma según el invento, la hoja de amianto crisotila puede tener una permeabilidad sensiblemente igual o, preferiblemente superior a la de la hoja mixta. Preferiblemente tiene un espesor comprendido sensiblemente entre 0,2 y 0,5 mm y una permeabilidad sensiblemente comprendida entre 0,800 y 3.500 h<sup>-1</sup>, estando la permeabilidad definida por la relación  $K = \frac{Q}{S \cdot H}$ , donde  
20 Q representa el caudal de electrólito (en cm<sup>3</sup>/h) a través del diafragma,  
S representa la sección de paso del diafragma (en cm<sup>2</sup>), y  
H representa la presión hidrostática del electrólito (expresada en cm de columna de electrólito).  
25

En esta forma de realización preferida del diafragma según el invento, la hoja de amianto crisotila refuerza la rigidez del diafragma.

5 Esta forma de realización encuentra una aplicación interesante en el caso de celdas de cátodo horizontal calado, donde la hoja de amianto crisotila, aplicada sobre el cátodo, soporta la hoja mixta que contiene la mezcla de amianto anfíbol y las fibrillas, y evita su hundimiento en las aberturas del cátodo.

10 En una variante de esta forma de realización preferida del diafragma según el invento, la hoja mixta que contiene la mezcla de amianto anfíbol y fibrillas se coloca en forma de emparedado entre dos hojas de amianto crisotila y se une a ellas.

15 El invento se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación del diafragma según el invento. Según este procedimiento, para formar la hoja mixta que contiene la mezcla de amianto anfíbol y fibrillas, se mezcla íntimamente entre 10 y 80% en peso de fibrillas de  
20 polifluoruro de vinilideno y entre 90 y 20% en peso de amianto anfíbol, se calienta la mezcla a una temperatura comprendida sensiblemente entre 200 y 280°C, de modo que se asegure una fusión superficial de las fibrillas, y se deja enfriar la hoja así obtenida.

25 Durante el calentamiento, que puede durar

entre 5 y 15 minutos, se puede comprimir ventajosamente la mezcla de amianto anfíbol y de fibrillas.

5 Según una forma de ejecución particular del procedimiento según el invento, la mezcla se comprime, mientras se calienta, sobre al menos una hoja de amianto crisotila o, preferiblemente, entre dos hojas de amianto de crisotila.

10 Según una forma de ejecución preferida del procedimiento según el invento, después de enfriamiento de la hoja mixta que contiene la mezcla de amianto anfíbol y fibrillas, se aplica esta sobre al menos una hoja de amianto crisotila o, de preferencia se introduce entre dos hojas de amianto crisotila, y se calienta el conjunto de las hojas a una temperatura comprendida sensiblemente entre 200 y 280°C, durante aproximadamente 3 horas. Preferiblemente, se comprimen las hojas una contra otra, mientras se calientan.

15 Esta última forma de ejecución del procedimiento según el invento presenta la ventaja de mejorar la cohesión y la rigidez del diafragma.

20 Los ejemplos de aplicación siguientes ilustrarán el invento, aunque sin limitar el alcance.

Se prepararon los seis diafragmas siguientes, según el invento:

25 - diafragma I : 80% de crocidolita  
20% de fibrillas

- diafragma II : 60% de crocidolita  
40% de fibrillas
- diafragma III : 50% de crocidolita  
50% de fibrillas
- 5 - diafragma IV : 50% de crocidolita  
50% de fibrillas
- diafragma V : 40% de crocidolita  
60 de fibrillas
- diafragma VI : 50% de antofillita  
50% de fibrillas

10

Cada uno de estos seis diafragmas se fabricó aplicando el procedimiento siguiente, según el invento:

15

Se dispersaron en 3 litros de una solución acuosa que contiene 10% de alcohol, aproximadamente 12,5 g de una mezcla de fibras de amianto anfíbol (crocidolita o antofillita, según el caso) y fibrillas de polifluoruro de vinilideno. A continuación se filtró la suspensión homogénea así realizada, de forma que se recogió una torta constituida por una mezcla sensiblemente homogénea de fibras de amianto anfíbol y fibrillas de polifluoruro de vinilideno. La torta se secó en estufa, a 100°C, y luego se comprimió entre dos placas en el interior de una plantilla; durante la compresión, la torta se calentó a una

20

25

temperatura próxima a 250°C, durante una decena de minutos,

de forma que se una entre sí las fibrillas de polifluoruro de vinilideno y se asegure la cohesión del diafragma. Esta se presenta en forma de una hoja delgada y coherente. Se ha representado en el cuadro siguiente, el espesor y la relación peso/superficie de los seis diafragmas.

	Espesor (mm)	Relación peso/superficie (g/m <sup>2</sup> )
Diafragma I	0,5	560
Diafragma II	0,75	400
Diafragma III	0,75	390
Diafragma IV	0,75	400
Diafragma V	0,75	400
Diafragma VI	0,75	500

Se procedió con estos seis diafragmas a seis ensayos de electrólisis.

Ensayo 1

Se utilizó una celda de electrólisis de laboratorio, equipada con un ánodo y un cátodo rectangulares y horizontales de aproximadamente 1,5dm<sup>2</sup> de superficie. El ánodo está formado por una serie de laminillas de titanio, recubiertas de un revestimiento catalítico que

contiene óxido de rutenio. El cátodo está constituido por un enrejado de acero y lleva, sobre su cara superior, orientada hacia el ánodo, el diafragma I descrito anteriormente. La distancia ánodo-cátodo se reguló en 3 mm.

5

Se procedió en esta celda, durante un período ininterrumpido de 83 días, a la electrólisis de una salmuera de cloruro de sodio, con una densidad de corriente de  $3,5 \text{ kA/m}^2$ . Al cabo de este período el diafragma no se había cambiado de forma ni de volumen.

10

#### Ensayo 2

Se repitió el ensayo 1, pero utilizando esta vez el diafragma II. Después de un período de funcionamiento ininterrumpido de 41 días, la densidad de corriente se llevó a  $4 \text{ kA/m}^2$ . La electrólisis se detuvo después de 50 días de funcionamiento. Al terminar este período de funcionamiento, el diafragma no estaba prácticamente deteriorado, ni deformado.

15

20

#### Ensayo 3

Se repitió el ensayo 1, utilizando el diafragma III. La electrólisis se detuvo después de un período de funcionamiento ininterrumpido de 31 días al cabo del cual el diafragma no se había deteriorado ni deformado.

25

#### Ensayo 4

Se utilizó una celda de electrólisis de laboratorio, que tenía la forma de un cilindro horizontal y equipado con un ánodo y un cátodo circulares, verticales.

5 El ánodo estaba formado de una chapa de titanio de 78,5 cm<sup>2</sup> de superficie, recubierta de una mezcla de bióxido de titanio y óxido de rutenio sobre su cara orientada hacia el cátodo. Este último estaba constituido por un enrejado de acero de 113 cm<sup>2</sup> de superficie. Lleva el diafragma IV antedicho sobre su cara orientada hacia el ánodo.

10 La distancia ánodo-cátodo se reguló en 10 mm.

Se procedió en esta celda, durante un período ininterrumpido de 60 días, a la electrólisis de una salmuera de cloruro de sodio, con una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup> de superficie anódica.

15

Al terminar este período de ensayo, el diafragma no había sufrido ningún cambio notable.

#### Ensayo 5

20 Se repitió el ensayo 4, pero utilizando esta vez el diafragma V. Después de un período de funcionamiento ininterrumpido de 14 días, el diafragma estaba todavía en funcionamiento y aparecía inalterado.

#### 25 Ensayo 6

Se repitió el ensayo 4, utilizando el diafragma VI. Al terminar un período de funcionamiento de 20 días, el diafragma no estaba deteriorado y no había sufrido modificación de forma ni de dimensiones.

5

### Ensayo 7

Se preparó, de la forma descrita anteriormente, una hoja mixta que contenía en peso, 40% de fibrillas de polifluoruro de vinilideno y 60% de crocidolita, y presentaba un espesor de 0,8 mm. A continuación la hoja mixta obtenida se comprimió entre dos hojas de amianto crisotila, de forma que su espesor permaneciera entre 0,8 y 0,3 mm, y se calentó durante tres horas en un horno que se llevó a 250°C. Las dos hojas de amianto crisotila tenían un espesor del orden de 0,2 mm.

10

15

El diafragma así obtenido se ensayó en una celda de electrólisis equipada con un cátodo horizontal de 32 dm<sup>2</sup> y un ánodo calado de titanio de 28 dm<sup>2</sup>, que lleva un revestimiento de óxido de rutenio. La distancia ánodo-cátodo se reguló a 3 mm. La electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio se efectuó a una densidad de corriente anódica del orden de 4,5 kA/m<sup>2</sup>.

20

Al terminar el ensayo, que duró 74 días, la hoja de amianto crisotila orientada hacia el ánodo se había deteriorado al contacto con anolita ácida, pero la parte

25

3.6.74

útil del diafragma, constituida por la hoja de amianto  
crisotila aplicada sobre el cátodo y la hoja mixta forma-  
da por la mezcla de amianto anfíbol y fibrillas no estaba  
deteriorada y conservaba una buena cohesión y una buena es-  
5 tabilidad de forma y dimensiones.

Se cita, en el cuadro siguiente, para cada  
uno de los siete ensayos anteriores, el valor de la per-  
meabilidad del diafragma, al comienzo de la electrólisis,  
al terminal el primer período de puesta en marcha y al fi-  
10 nal del ensayo sucesivamente. Se citan además, en el cua-  
dro, los valores de la densidad de corriente y la tensión  
de los electrodos.

15

20

25

Ensayo nº	permeabilidad ( $h^{-1}$ )			duración (días)		Densidad de corriente ( $KA/m^2$ )	tensión de electrólisis (V)	
	inicial	después de puesta a régimen	final	puesta a régimen	total del ensayo		máxima	mínima
5 I			1,200		83	3,5	3,5	
II	2,220	-	1,259	-	50	{ 3,5 4	3,70	3,30
III	3,512	1,956	1,776	9	31		3,5	3,56
IV	2,195	0,952	0,576	3	60	4	4,20	3,45
10 V	2,965	1,221	1,009	2	14	4	3,98	3,78
VI	3,770	1,294	0,739	4	21	5	3,90	3,46
VII	0,710	-	0,375	-	74	4,5	3,59	3,35

15 Se deduce, del cuadro anterior, que el diafragma según el invento presenta una permeabilidad claramente superior a la de los diafragmas descritos en la solicitud de Patente alemana antes citada 2 140 714, que contiene una resina fluorada, dispersada entre las fibras de amianto.

20 El diafragma según el invento encuentra una aplicación interesante en las celdas de diafragma horizontal, principalmente en la celda de electrólisis que es el objeto de la patente belga 761.959 a nombre de la Sociedad Solicitante.

25 El invento no está limitado evidentemente

a los ejemplos de aplicación que anteceden, pudiendo ser aportadas numerosas modificaciones sin salirse del alcance de las reivindicaciones siguientes.

5

### REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Procedimiento de fabricación de un diafragma para una celda de electrólisis de una solución acuosa de halogenuro de metal alcalino, según el cual se mezclan fibras de amianto anfíbol, caracterizado porque se dispersan fibrillas de polifluoruro de vinilideno entre las fibras de amianto anfíbol, se somete la mezcla así obtenida a un tratamiento térmico regulado para asegurar una fusión superficial de las fibrillas, y después se enfría la mezcla.

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque para someter la mezcla al tratamiento térmico, se le calienta entre sensiblemente 200 y 280°C.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se calienta la mezcla durante 5 a 15 minutos.

5 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque se comprime la mezcla mientras se le calienta.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se comprime la mezcla contra al menos una hoja de amianto crisotila.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque se comprime la mezcla entre dos hojas de amianto crisotila.

15 7ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque después de haber enfriado la mezcla, se le aplica contra al menos una hoja de amianto crisotila y se calientan después la mezcla y la hoja juntas a una temperatura sensiblemente comprendida entre 200 y 280°C, durante sensiblemente 3 horas.

20 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se comprime la mezcla contra la hoja durante el calentamiento.

25 9ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la mezcla contiene entre sensiblemente 10 y 80% en peso de fibrillas y entre 90 y 20% en peso de fibras de amianto.

10ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque las fibras de amianto anfíbol de la mezcla comprenden fibras de crocidolita.

5 11ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque las fibras de amianto anfíbol de la mezcla comprenden fibras de antofillita.

10 12ª.- Procedimiento de fabricación de un diafragma para una celda de electrólisis de una solución acuosa de hidrogenuro de metal alcalino.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 01 JUL 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Por Fidei

