

REF.: Case No 3044/3058/3218

Int. Cl. C 2 5 B

No 428.391

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un..a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.

RESIDENCIA: P.O. Box 189, NIAGARA FALLS, New York

14302 ESTADOS UNIDOS

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE
DISPOSITIVO DE CELULA ELECTROLITICA PARA
LA DESCOMPOSICION ELECTROMECHANICA DE UNA
SOLUCION ACUOSA DE UN COMPUESTO QUIMICO
IONIZABLE

Prioridad: Patente estadounidense: 380.799 del 19-7-73
" 388.702 15-8-73

1

Esta invención se refiere a un procedimiento y a un aparato mejorados para la electrolisis de salmueras de haluros de metales alcalinos y más especialmente se refiere a un procedimiento para la electrolisis de salmueras de haluros alcalinos en una célula electrolítica que tiene por lo menos tres compartimientos, cuya célula utiliza un diafragma o membrana que es esencialmente impermeable a los líquidos y gases.

5

10

La producción de numerosos productos químicos comerciales por electrolisis de diversas soluciones de electrolitos es muy conocida. Por ejemplo, el cloro y la sosa cáustica se producen comercialmente por electrolisis de soluciones de salmuera de cloruro sódico. Típicamente, este procedimiento se lleva a cabo en una célula electrolítica provista de un compartimiento anódico y un compartimiento catódico, compartimientos que están separados por un diafragma permeable a los líquidos, tal como un diafragma de amianto. El hidróxido sódico producido por este método, sin embargo, es relativamente diluído y, debido al carácter permeable a los líquidos de los diafragmas empleados, está además contaminado con diversas impurezas tales como cloruro sódico, clorato sódico, hierro y similares. Por lo tanto, es necesario someter el hidróxido sódico producido a varias operaciones de evaporación y purificación con objeto de obtener un producto que sea adecuado para muchos usos comerciales. Además, con estas células electrolíticas, se produce una retromigración apreciable de iones hidroxilo desde el compartimiento catódico al compartimiento anódico que da lugar a la producción de hipocloritos que son oxidados a cloratos, con la consiguiente reducción en el rendimiento de cloro y contaminación adi-

15

20

25

30

1 cional del hidróxido sódico. Además, según la fuente de clo-
ruro sódico utilizada al preparar el electrolito de salmuera,
frecuentemente deben utilizarse sistemas de purificación de
la salmuera para eliminar iones como calcio, que pueden
5 obstruir los diafragmas permeables a los fluidos.

Anteriormente se han realizado intentos para resolver
las dificultades mencionadas en la operación de estas célu-
las con diafragma sustituyendo los diafragmas de amianto
permeables a los fluidos por membranas cambiadoras de ión
permosselectivas. En teoría, el uso de estas membranas que,
10 por ejemplo, permitirían el paso de iones sodio solamente
desde el compartimiento anódico al compartimiento catódico,
eliminaría los problemas de contaminación del líquido que
contiene el hidróxido sódico que se encuentra en el compar-
15 timiento catódico e impediría la retromigración de iones hi-
droxilo al compartimiento anódico. Para este fin, se han
propuesto diversas resinas, como las resinas cambiadoras de
cación del tipo de "Amberlite", copolímeros sulfonados de
estireno y divinilbenceno y similares. En la práctica, sin
20 embargo, las membranas permosselectivas cambiadoras de ión
que han sido utilizadas generalmente no han resultado esta-
bles frente a las soluciones cáusticas y/o ácidas fuertes
encontradas en las células a temperaturas de operación supe-
riores a 75°C, de manera que su duración útil efectiva es
25 sólo relativamente corta. Además, a medida que aumenta la
concentración de sosa cáustica en el líquido catódico, v.g.
por encima de unos 200 g/litro, frecuentemente se ha encon-
trado que la selectividad iónica y la compatibilidad quími-
ca de la membrana disminuye, la caída de tensión a través de
30 la membrana se vuelve inaceptablemente alta y el rendimiento.

1 cáustico del proceso de electrolisis disminuye. Además, en
muchos casos, se ha encontrado que las resinas utilizadas
son relativamente caras de manera que los costos de fabrica-
ción de la membrana han resultado inaceptablemente altos. Los
5 intentos para resolver estos inconvenientes utilizando uno
o más compartimientos compensadores entre los compartimientos
anódico y catódico de las células no han resuelto el proble-
ma de manera que, en el momento actual, apenas se utilizan
las membranas de este tipo para la producción comercial de
10 diversos productos químicos, como cloro y sosa cáustica.

Por lo tanto, un objeto de esta invención es propor-
cionar un aparato mejorado adecuado para la electrolisis de
salmueras de haluros de metales alcalinos.

15 Otro objeto de esta invención es proporcionar un pro-
cedimiento mejorado para electrolizar soluciones acuosas de
compuestos químicos ionizables, tales como salmueras de ha-
luros de metales alcalinos, que no presentan muchos de los
inconvenientes que hasta ahora se han encontrado en los pro-
cedimientos de la técnica anterior.

20 Otro objeto de esta invención es proporcionar un apa-
rato mejorado de electrolisis que utiliza membranas selecti-
vas de iones y proporcionar un procedimiento para electroli-
zar salmueras de haluros de metales alcalinos utilizando di-
cho aparato.

25 Estos y otros objetos resultarán evidentes para los
expertos en la técnica mediante la descripción del invento
que sigue.

30 En los dibujos que acompañan a esta memoria y forman
parte de la misma, la Figura 1 es una representación esque-
mática de una célula electrolítica de tres compartimientos

1 y la Figura 2 es una representación esquemática de una célula
electrolítica de cuatro compartimientos de esta invención,
y

5 La Figura 3 es una representación esquemática de una
modificación de la célula electrolítica mostrada en la Fi-
gura 1 y la Figura 4 es una representación esquemática de
una modificación de la célula electrolítica mostrada en la
Figura 2.

10 Volviendo a los objetivos anteriores, esta invención
comprende una célula electrolítica, adecuada para uso en la
electrolisis de salmueras de haluros de metales alcalinos,
que está constituida por un cuerpo de célula con un comparti-
miento anódico que contiene un ánodo, un compartimiento ca-
tódico que contiene un cátodo y por lo menos uno a dos o más
15 compartimientos compensadores entre dichos compartimientos
anódico y catódico, estando separados entre sí dichos com-
partimientos por una barrera que es esencialmente impermeable
a los líquidos y gases, seleccionada entre un copolímero hi-
drólizado de un hidrocarburo perfluorado y un éter perfluor-
vinílico o sulfonatado y un polímero de etileno-propileno
20 sulfoestirenado y perfluorado y estando separados por lo me-
nos el compartimiento catódico y el compartimiento compensa-
dor próximo adyacente por un diafragma poroso. Mediante el
uso de células electrolíticas de este tipo, se ha encontra-
do que pueden producirse con el máximo rendimiento eléctrico
25 de la operación soluciones muy concentradas de hidróxidos
de metales alcalinos, que contienen cantidades significati-
vamente bajas de impurezas.

30 En una realización preferida del invento, las membra-
nas permoselectivas son de un copolímero hidrólizado de

1 tetrafluoretileno y un éter perfluorvinílico fluorsulfonata-
do de fórmula $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, que tiene un pe-
so equivalente de 900 a 1600 aproximadamente y las membranas
5 están soportadas sobre retículas de materiales de soporte
como politetrafluoretileno o filamentos de amianto. Los copo-
limeros preferidos descritos pueden ser modificados todavía
más para mejorar su actividad, por ejemplo por tratamiento
superficial, modificación del grupo sulfónico o por otro me-
canismo de este tipo. Estas variedades de los polímeros están
10 incluídas dentro de la descripción genérica dada.

Más específicamente, la célula electrolítica de esta
invención comprende un cuerpo de célula o contenedor forma-
do por materiales que, como tales, o cuando se proveen de un
revestimiento adecuado, son eléctricamente no conductores
15 y resisten a las temperaturas a las cuales puede funcionar
la célula y también son resistentes a los materiales que
están siendo procesados en la célula, como cloro, hidróxido
sódico, ácido clorhídrico y similares. Son ilustrativos de los
materiales que pueden ser utilizados las diversas materias
20 poliméricas, como poli(cloruro de vinilo) de alta temperatu-
ra, caucho duro, resinas de poliéster a base de ácido clo-
réntrico y similares. Además, también pueden utilizarse mate-
riales como hormigón, cemento y similares. En el caso de es-
tos últimos materiales, sin embargo, cualquier área expues-
ta interior debe llevar un revestimiento que sea resistente
25 al ácido clorhídrico, al cloro, a la sosa cáustica o a mate-
riales similares con los que dichas superficies han de estar
en contacto. Además, el cuerpo de la célula puede ser metáli-
co, por ejemplo de acero, titanio o similar, si las super-
ficies expuestas se recubren con un material protector contra
30

1 la corrosión y se proporciona aislamiento eléctrico cuando es necesario.

5 Ios electrodos de esta célula electrolítica pueden estar formados por cualquier material eléctricamente conductor que resista al ataque corrosivo de las diversas sustancias reaccionantes y productos de la célula con los que pueden entrar en contacto, tales como hidróxido de metales alcalinos, ácido clorhídrico y cloro. Típicamente, los cátodos pueden ser construídos de grafito, hierro, acero o similares, siendo generalmente preferido el acero. Análogamente, 10 los ánodos pueden estar formados por grafito o pueden ser ánodos metálicos. Típicamente, cuando se emplean ánodos metálicos, estos pueden estar formados por un llamado metal de "válvula", como titanio, tántalo o niobio, así como aleaciones de éstos, en las que el metal de válvula constituye por lo menos alrededor del 90 % de la aleación. La superficie del metal de válvula puede hacerse activa mediante un revestimiento de uno o más metales nobles, óxidos de metales nobles o mezclas de estos óxidos, ya sea sólo o con óxidos de otros 20 metales. Los metales nobles que pueden ser utilizados son el rutenio, rodio, paladio, iridio y platino. Los ánodos metálicos especialmente preferidos son los de titanio provistos de un revestimiento superficial de una mezcla de óxido de titanio y óxido de rutenio, como se describe en la patente estadounidense 3.632.498. Además, el substrato del metal de válvula puede estar chapado sobre un núcleo metálico más conductor eléctricamente, como aluminio, acero, cobre o similar.

25 El cuerpo de célula o contenedor se configura en por lo menos un juego o unidad de compartimientos formado por 30

1 un compartimiento anódico que contiene el ánodo, un comparti-
miento catódico que contiene el cátodo y por lo menos un
compartimiento compensador entre los compartimientos anódico
5 y catódico. Típicamente, la célula electrolítica contendrá
una multiplicidad de estos juegos, v.g. 20 a 30 ó más, según
el tamaño de la célula.

Estos compartimientos están separados uno de otro por
una barrera o membrana que es esencialmente impermeable a
los líquidos y gases y está constituida esencialmente por un
10 copolímero hidrolizado de un hidrocarburo perfluorado y un
éter perfluorvinílico fluorsulfonatado. El hidrocarburo per-
fluorado es preferiblemente tetrafluoretileno, aunque tam-
bién pueden utilizarse otros hidrocarburos perfluorados y
saturados o insaturados, de 2 a 5 átomos de carbono, de los
15 cuales se prefieren los hidrocarburos monocolefínicos, espe-
cialmente los de 2 a 4 átomos de carbono y más especialmente
los de 2 ó 3 átomos de carbono, v.g. tetrafluoretileno y
hexafluorpropileno. El éter perfluorvinílico sulfonatado más
útil es el de fórmula $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$. Este
20 material, llamado perfluor [éter 2-(2-sulfoniletoxi)propil-
vinílico], denominado en lo que sigue PSEPVE, puede ser mo-
dificado transformándolo en monómeros equivalentes, por ejem-
plo modificando el componente perfluorsulfoniletoxi interno
convirtiéndolo en el correspondiente componente propoxi y al-
25 terando el propilo a etilo o butilo, además de transponer
las posiciones de sustitución del sulfonilo y utilizar isóme-
ros de los grupos perfluoralquilo inferior, respectivamente.
Sin embargo, se prefiere emplear el PSEPVE.

30 El método de la manufactura del copolímero hidroliza-
do está descrito en el Ejemplo 17 de la patente estadouni-

1 dense 3.282.875 y otro método posible es mencionado en la
patente canadiense 849.670, que también describe el uso de
la membrana acabada en células de combustible, caracterizadas
allí como células electroquímicas. Las descripciones de es-
5 tas patentes se incorporan aquí por referencia. En pocas pa-
labras, el copolímero puede prepararse haciendo reaccionar
PSEPVE o su equivalente con tetrafluoretileno o su equiva-
lente, en las proporciones deseadas, en agua a temperaturas
y presiones elevadas, durante más de 1 hora, después de la
10 cual la mezcla se enfría. Se separa en una capa inferior de
perfluoréter y una capa superior del medio acuoso con el po-
límico deseado dispersado en ella. El peso molecular es in-
determinado pero el peso equivalente es alrededor de 900 a
1600, preferiblemente de 1100 a 1400 y el porcentaje de
15 PSEPVE o compuesto correspondiente es alrededor del 10 al
30 %, preferiblemente del 15 al 20 % y todavía mejor alre-
dedor del 17 %. El copolímero no hidrolizado puede ser mol-
deado por compresión a temperaturas y presiones elevadas pa-
ra producir láminas o membranas, cuyo espesor puede variar
20 entre 0,02 y 0,5 mm. Después estas son tratadas para hidro-
lizar los grupos $-SO_2F$ colgantes a grupos $-SO_3H$, por ejemplo
por tratamiento con ácido sulfúrico al 10 % o por los méto-
dos de las patentes anteriormente mencionadas. La presencia
de los grupos $-SO_3H$ puede ser comprobada por valoración, co-
25 mo se describe en la patente canadiense. Otros detalles de
las diversas etapas del proceso están descritos en la paten-
te canadiense 752.427 y en la patente estadounidense
3.041.317, también incorporadas aquí por referencia.

30 Debido a que se ha encontrado que la hidrólisis del
copolímero va acompañada de cierta expansión, se prefiere

1 colocar la membrana de copolímero después de la hidrólisis
sobre un bastidor u otro soporte que la mantendrá en su si-
tio en la célula electrolítica. Después puede ser lañada o
pegada en su sitio sin pandearse. La membrana se une prefe-
5 riblemente al tetrafluoretileno de soporte u otros filamen-
tos adecuados antes de la hidrólisis, cuando todavía es ter-
moplástica y el filme de copolímero cubre cada filamento,
penetrando en los espacios entre ellos e incluso alrededor
de ellos, adelgazándose los filmes ligeramente en el proce-
10 so en los puntos donde cubre a los filamentos.

La membrana descrita es muy superior en estos proce-
dimientos a todos los materiales para membrana anteriormente
sugeridos. Es más estable a temperaturas elevadas, v.g. su-
periores a 75°C. Dura mucho más tiempo en el medio del elec-
15 trolito y del producto cáustico y no se vuelve frágil cuan-
do se somete a la acción del cloro a altas temperaturas de
la célula. Considerando los ahorros en tiempo y en costos
de fabricación, estas membranas son más económicas. La caída
de voltaje a través de las membranas es aceptable y no se
20 vuelve desordenadamente alta, como ocurre con otros muchos
materiales para membranas, cuando la concentración de cáus-
tica en el compartimiento catódico aumenta por encima de unos
200 g/l de cáustico. La selectividad de la membrana y su
compatibilidad con el electrolito no disminuyen perjudicial-
25 mente a medida que aumenta la concentración de hidroxilo en
el líquido del catolito, como se ha observado con otros
materiales para membranas. Además, el rendimiento cáustico
de la electrolisis no disminuye tan significativamente como
lo hace con otras membranas cuando aumenta la concentración
30 de ión hidroxilo en el catolito. Así estas diferencias en

1 el procedimiento de esta invención lo hacen practicable,
mientras que los procedimientos anteriormente descritos no
han conseguido aceptación comercial. Aunque los copolímeros
5 más preferidos son los que presentan unos pesos equivalentes
de 900 a 1600, siendo los más preferidos los de 1100 a 1400,
algunas membranas resinosas útiles producidas por este método
pueden tener unos pesos equivalentes de 500 a 4000. Se pre-
fieren los polímeros de peso equivalente medio debido a que
10 su resistencia y su estabilidad son satisfactorias, facilitan
que tenga lugar un intercambio iónico más selectivo y
presentan unas resistencias internas menores, todo lo cual
es importante para esta célula electroquímica.

15 Pueden prepararse versiones mejoradas de los copolí-
meros antes descritos por tratamiento químico de sus super-
ficies, por ejemplo mediante tratamientos para modificar el
grupo $-SO_3H$. Por ejemplo, el grupo sulfónico puede ser alte-
rado o puede ser sustituido en parte por otros radicales.
Estos cambios pueden realizarse durante el proceso de manu-
20 factura o después de la producción de la membrana. Cuando se
efectúan como un tratamiento superficial subsiguiente de una
membrana, la profundidad del tratamiento habitualmente será
de 0,001 a 0,01 mm. Las eficiencias cáusticas del procedi-
miento de la invención, utilizando estas versiones modifica-
25 das de las membranas mejoradas presentes, pueden aumentar
alrededor del 3 al 20 % y con frecuencia alrededor del 5 al
15 %.

30 Además de los copolímeros anteriormente descritos,
incluidas sus modificaciones, se ha encontrado que otro tipo
de material para membrana es también superior a los filmes
de la técnica anterior para las aplicaciones en estos proce-

1 dimientos. Aunque parece que los polímeros de tetrafluoreti-
leno (TFE) que están secuenciadamente estirenados y sulfona-
5 tados no son útiles para formar membranas permoselectivas ac-
tivas para los cationes satisfactorias para uso en estos pro-
cedimientos electrolíticos, se ha establecido que el polí-
mero de etileno-propileno perfluorado (FEP) que es estirena-
do y sulfonatado forma una membrana útil. Aunque no pueden
10 obtenerse duraciones útiles de hasta 3 años o más, (que son
las de los copolímeros preferidos), los FEP sulfoestirenados
son sorprendentemente resistentes al endurecimiento y por lo
demás no fallan en uso bajo las presentes condiciones del
proceso.

15 Para manufacturar las membranas de FEP sulfoestire-
nado, un FEP normal, como el manufacturado por E.I. DuPont
de Nemours & Co., Inc., es estirenado y el polímero estire-
nado es después sulfonatado. Se prepara una solución de es-
tireno en cloruro de metileno o benceno a una concentración
20 adecuada del orden del 10 al 20 % aproximadamente y en la
solución se sumerge una lámina de polímero FEP con un espe-
sor de unos 0,02 a 0,5 mm, preferiblemente de 0,05 a 0,15 mm.
Después de sacarla, se somete a un tratamiento por radiación
utilizando una fuente de radiación de cobalto-60. La propor-
ción de aplicación puede ser del orden de unos 8000 rads/ho-
25 ra y la radiación total aplicada es alrededor de 0,9 megarads.
Después de enjuagar con agua, los anillos fenílicos de la
porción estirénica del polímero son monosulfonatados, pre-
feriblemente en la posición para, por tratamiento con ácido
clorosulfónico, ácido sulfúrico fumante o SO_3 . Preferiblemen-
30 te, se utiliza ácido clorosulfónico en cloroformo, y la sul-

1 fonatación se completa en media hora aproximadamente.

5 Ejemplos de membranas útiles preparadas por el procedimiento descrito son los productos de la RAI Research Corporation, Hauppauge, New York; identificados como 18ST12S y
10 16ST13S, estando el primero estirenado al 18 % y teniendo 2/3 de los grupos fenilo monosulfonados y estando el último estirenado al 16 % y conteniendo 13/16 de los grupos fenilo monosulfonados. Para obtener una estirenación del 18 %, se utiliza una solución al 17,5 % de estireno en cloruro de metileno y para obtener una estirenación del 16 %, se emplea una solución al 16 % de estireno en cloruro de metileno.

15 Los productos resultantes pueden compararse favorablemente con los copolímeros preferidos anteriormente descritos, dando unas caídas de voltaje de unos 0,2 voltios cada uno en las células de esta invención, a una densidad de corriente de 2 amperios/pulgada² (0,31 amperios/cm²), iguales a las que se obtienen con el copolímero.

20 Es conveniente que estas membranas se utilicen en forma de filme delgado, ya sea como tal o depositado sobre un soporte o substrato inerte, tal como un género tejido de politetrafluoretileno, fibras de vidrio o similares. El espesor de esta membrana con soporte puede variar considerablemente, siendo típicos unos espesores de 3 a 15 mils (0,076 a 0,381 mm) aproximadamente. Estas membranas pueden ser fabricadas en cualquier forma deseada, que depende de la configuración de la célula en la que se utilicen. Como se ha observado, el copolímero de la membrana es inicialmente obtenido en una forma no ácida, es decir, en forma del fluoruro de sulfonilo. En esta forma no ácida, es relativamente blan-

25

30

1 do y plegable y puede ser cosido o soldado a tope para formar soldaduras que son tan resistentes como el propio material de la membrana. Por consiguiente, se prefiere que el material de la membrana sea configurado y formado en este estado no ácido.

5 Una vez que la membrana ha sido formada en la configuración deseada, se acondiciona para uso por hidrólisis de los grupos fluoruro de sulfonilo a grupos ácido sulfónico libre o grupos sulfonato de metal alcalino, por ejemplo hirviendo en agua o en una solución alcalina tal como una solución cáustica. Este proceso de acondicionamiento puede ser realizado antes de colocar la membrana en la célula o dentro de la célula con la membrana ya colocada. Típicamente, cuando la membrana se hierve en agua durante unas 16 horas, el material experimenta un hinchamiento del orden del 28 %, alrededor del 9 % en cada dirección. Por exposición a la salmuera, durante la operación, el hinchamiento se reduce al 22 % aproximadamente, dando lugar a un apretamiento neto de la membrana durante el uso.

15

20 En algunos casos, se ha encontrado que puede ser conveniente utilizar un "emparedado" de dos o más de estas membranas en lugar de una sola membrana individual. Cuando se emplea dicho emparedado en una célula de cloro y álcali, se ha encontrado que en algunos casos se produce un aumento de el rendimiento cáustico de la célula, especialmente cuando se opera a concentraciones de cáustica en el líquido del cátodo superiores a unos 200 g/litro. Con las células electro-líticas de esta invención que tienen uno o más compartimientos compensadores entre los compartimientos anódico y catódico, sin embargo, este aumento en el rendimiento cáustico

25

30

1 puede no ser suficientemente grande para compensar el mayor
precio de coste del material debido al uso de este empareda-
do de membrana. Por consiguiente, aunque es posible el uso de
dicho emparedado en la célula de esta invención, puede no
5 ser siempre preferido.

El compartimiento anódico de cada juego o unidad de
compartimientos dispone de una entrada para introducir un
electrolito líquido en el compartimiento, tal como una sal-
muera acuosa de un haluro de metal alcalino y una salida pa-
10 ra los productos de reacción gaseosos, como el cloro. El com-
partimiento catódico de cada juego o unidad dispone de una
salida de los productos de reacción líquidos, tal como so-
luciones acuosas de hidróxido de metales alcalinos y tam-
bién de una salida de los subproductos gaseosos, como el hi-
15 drógeno. Si se desea, el compartimiento catódico también pue-
de disponer de una entrada para el electrolito líquido, como
agua, soluciones diluídas de hidróxidos de metales alcalinos
o similares. También, cada uno de los compartimientos compen-
sadores situados entre los compartimientos anódico y catódi-
20 co disponen de una entrada para los electrolitos líquidos,
como agua y, si se desea, también pueden tener una salida
para los productos de reacción líquidos, tales como solucio-
nes diluídas de hidróxidos de metales alcalinos. Preferible-
mente, las entradas para los materiales líquidos y las sali-
25 das para los productos gaseosos en cada uno de los compar-
timientos están situadas en la porción superior del compar-
timiento mientras que las salidas para los materiales líqui-
dos están situadas en la porción inferior de los comparti-
mientos, aunque también pueden utilizarse otras localizacio-
30 nes.

1 Estos juegos o unidades repetidas de compartimientos
anódico, compensador y catódico pueden formar la célula elec-
trolítica total de esta invención de cualquier forma conve-
niente. Así, en una realización preferida, la célula es del
5 llamado tipo "filtro prensa". En esta realización, los ánodos,
los cátodos y las membranas están montados en elementos de
montaje o bastidores adecuados que están provistos de juntas
estancas adecuadas y están formados de manera que proporci-
onan el espacio deseado entre los elementos para formar los
10 compartimientos anódico, catódico y compensador. Estos ele-
mentos de bastidor están provistos de las entradas y salidas
deseadas, como se ha descrito y están fijados unos a otros
mediante varillas de sujeción, tornillos u otros medios ade-
cuados conocidos en la técnica. Es típica de esta configu-
15 ración de filtro prensa la mostrada en la patente estadouni-
dense 2.282.058.

 Alternativamente, el cuerpo de la célula puede adop-
tar la forma de una caja de un material de construcción ade-
cuada en la que están montados el ánodo, el cátodo y la mem-
brana para formar los diversos compartimientos, como la mos-
trada en la patente estadounidense 3.324.023. Además, la cé-
lula puede ser del tipo "convencional" de cloro-álcali con
ánodos y cátodos interpuestos, donde el diafragma de amianto
depositado se sustituye por las diversas membranas antes
25 descritas para formar los compartimientos compensadores de-
seados. Es típica de esta estructura de célula la mostrada
en la patente estadounidense 3.458.411.

 Se observará que lo que acabamos de decir es simple-
mente ilustrativo de las diversas configuraciones de células
30 que pueden ser utilizadas. En todas ellas, naturalmente, se

1 emplearán materiales de construcción adecuados, como los
descritos anteriormente. Además, también hay que observar
que la configuración particular empleada en cada caso depen-
derá de los diversos requisitos específicos para esa célula
5 en especial.

Refiriéndonos ahora a los dibujos, en la Figura 1,
que es una representación esquemática de una célula de tres
compartimientos de esta invención, el cuerpo de la célula
está mostrado en (1). El cuerpo de la célula (1) está forma-
do por un compartimiento anódico (3), un compartimiento cató-
10 dico (7) y un compartimiento compensador (11) que separa los
compartimientos anódico y catódico. Dentro de los comparti-
mientos anódico y catódico están dispuestos respectivamente
un ánodo (5) y un cátodo (9). Formando el compartimiento com-
15 pensador (11) y separándolo del compartimiento anódico (3)
y del compartimiento catódico (7) se encuentran las barreras
o membranas (13) y (15), respectivamente, barreras que están
formadas de una membrana de resina cambiadora catiónica hi-
dratada provista de un filme de un copolímero fluorado con
20 grupos ácido sulfónico colgantes, como el definido anterior-
mente.

El compartimiento anódico (3) está provisto de una en-
trada (17) a través de la cual se introduce el electrolito,
v.g. salmuera de cloruro sódico. También se dispone en el com-
25 partimiento anódico una salida (19) a través de la cual se
saca el electrolito consumido del compartimiento anódico.
Además, el compartimiento anódico está provisto de una sali-
da de gases (21) a través de la cual se sacan del comparti-
miento anódico los productos gaseosos de descomposición de
30 la electrolisis, tal como cloro. Aunque la entrada del elec-

1 trolito y la salida del producto gaseoso están mostradas en
la figura en la porción superior del compartimiento anódico,
encontrándose la salida de electrolito en la porción ante-
rior, pueden utilizarse otras disposiciones de estas entra-
5 das y salidas si se desea.

Análogamente, en el compartimiento compensador (11)
se dispone una entrada (23) y una salida (27). Cuando se
utiliza la célula electrolítica para la electrolisis de una
salmuera de cloruro sódico para producir cloro y sosa cáus-
tica, se introducirá agua en el compartimiento compensador a
10 través de la entrada (23) y, si se desea, se retirará por la
salida (27) una solución diluida de hidróxido sódico. Además,
el compartimiento catódico (7) contiene una entrada (29) y
una salida (25) a través de las cuales, respectivamente, en
15 la electrolisis preferida de una salmuera de cloruro sódico,
se introducen agua o soluciones diluidas de sosa cáustica y
se recupera una solución concentrada de sosa cáustica, de
gran pureza, como producto del proceso. Además, el comparti-
miento catódico también puede contener una salida para los
20 subproductos gaseosos, como hidrógeno (no mostrada). Como en el
caso de las entradas y salidas del compartimiento anódico,
las entradas y salidas del compartimiento compensador y del
compartimiento catódico pueden estar colocadas, si se desea,
25 en otras posiciones distintas de las porciones superior e
inferior, respectivamente, de los compartimientos, como mues-
tra la Figura 1.

Refiriéndonos ahora a la Figura 2, se trata de una
representación esquemática de una modificación de la célula
electrolítica mostrada en la Figura 1, en la que célula es-
30

1 tá provista con más de un compartimiento compensador entre
los compartimientos anódico y catódico. Como muestra esta
figura, el cuerpo de la célula (2) forma un compartimiento
anódico (4) y un compartimiento catódico (8), que están se-
5 parados entre sí por dos compartimientos intermedios o com-
pensadores (12) y (14). En el compartimiento anódico (4) y
en el compartimiento catódico (8) se encuentran un ánodo (6)
y un cátodo (10), respectivamente. Una serie de barreras o
membranas (16), (18) y (20) forman los compartimientos com-
10 pensadores (12) y (14) y los separan del compartimiento anó-
dico y del compartimiento catódico. Las tres membranas están
formadas por un filme de un copolímero fluorado que contiene
grupos ácido sulfónico colgantes, como ya se ha descrito.

15 En el compartimiento anódico se dispone una entrada
(22) y una salida (24) para la introducción y retirada del
electrolito, como salmuera de cloruro sódico. Además, tam-
bién se dispone una salida (26) en el compartimiento anódi-
co para retirar los productos gaseosos de descomposición,
como el cloro. Los compartimientos compensadores (12) y (14)
20 están provistos cada uno de ellos de entradas (30) y (32)
respectivamente y salidas (36) y (38), respectivamente. Cuan-
do la célula se utiliza para la electrolisis de una salmuera
de cloruro sódico, típicamente se introducirá agua por las
entradas (30) y (32) y se sacará una solución diluída de
25 sosa cáustica por las salidas (36) y (38). Además, en el
compartimiento catódico (8) se disponen una entrada (40) y
una salida (34). Cuando se está electrolizando una salmuera
de cloruro sódico, se recuperará por la salida (34) una so-
lución concentrada de sosa cáustica de gran pureza y puede
30 introducirse por la entrada (40) agua o una solución diluída

1 de sosa cáustica. Como en el caso de la célula mostrada en
la Figura 1, también puede disponerse en el compartimiento
catódico una salida para los productos gaseosos de descompo-
5 sición, como hidrógeno (no mostrada). Además, como en la
configuración de la célula mostrada en la Figura 1, las
posiciones de las diversas entradas y salidas pueden ser cam-
biadas, dependiendo de la forma particular de operación que
se desea.

10 Refiriéndonos ahora a la Figura 3, se trata de una
representación esquemática de una modificación de la célula
mostrada en la Figura 2, en la que la célula está provista
de cuatro compartimientos compensadores entre los comparti-
mientos anódico y catódico. Como muestra esta figura, el
15 cuerpo de la célula (1) forma un compartimiento anódico (3)
y un compartimiento catódico (13). Estos compartimientos es-
tán separados por cuatro compartimientos compensadores (5),
(7), (9) y (11). En el compartimiento anódico (3) y en el com-
partimiento catódico (13) están situados un ánodo (15) y un
cátodo (17), respectivamente. Una serie de membranas o ba-
20 rreras de diafragma (19), (21), (23), (25) y (27) forman los
compartimientos compensadores y los separan del compartimen-
to anódico y del compartimiento catódico. Las barreras (19),
(21) y (23) son membranas formadas con un filme de un copolí-
mero fluorado que contiene grupos ácido sulfónico colgantes
25 como se ha descrito anteriormente, mientras que las barreras
(25) y (27) son diafragmas de amianto porosos.

30 En el compartimiento anódico se dispone una entrada
(29) y una salida (31) para la introducción y retirada del
electrolito, como salmuera de cloruro sódico. Además, tam-
bién se dispone una salida (33) en el compartimiento anódico

1 para sacar los productos gaseosos de descomposición, como
cloro. Los compartimientos compensadores (5), (7), (9) y
(11) están provistos cada uno de ellos de las entradas (35),
5 (37), (39) y 41), respectivamente y de las salidas (45),
(47), (49) y (51), respectivamente. Cuando la célula se utili-
za para la electrolisis de una salmuera de cloruro sódico,
típicamente se introducirá agua por las entradas y por las
salidas se sacará una solución diluída de sosa cáustica. Adi-
cionalmente, en el compartimiento catódico (13) se disponen
10 una entrada (43) y una salida (53). Cuando se está electroli-
zando una salmuera de cloruro sódico, se recuperará una so-
lución concentrada de sosa cáustica de gran pureza por la
salida (53) y puede introducirse agua o una solución diluí-
da de sosa cáustica a través de la entrada (43). Como en el
15 caso de la célula mostrada en la Figura 1, en el comparti-
miento catódico también puede disponerse una salida para los
productos gaseosos de descomposición, como hidrógeno (no mos-
trada). Además, como en la configuración de la célula mostra-
da en la Figura 2, las posiciones de las diversas entradas y
20 salidas pueden ser modificadas, dependiendo de la forma par-
ticular de operación que se desea.

En la puesta en práctica del procedimiento de esta
invención, se introduce una solución del compuesto ioniza-
ble que ha de ser electrolizado en el compartimiento anódi-
co de la célula electrolítica. Son ilustrativas de las di-
25 versas soluciones de compuestos ionizables que pueden ser
electrolizados y de los productos obtenidos las soluciones
acuosas de haluros de metales alcalinos para producir los
hidróxidos de metales alcalinos y halógeno; las soluciones
30 acuosas de HCl para producir hidrógeno y cloro; las solu-

1 ciones acuosas de sulfato amónico para producir persulfatos;
las soluciones acuosas de bórax para producir perboratos y
similares. Entre estas, las soluciones anolíticas más prefe-
5 ridas son las soluciones acuosas de haluros de metales alcal-
linos y especialmente de cloruro sódico y las soluciones
acuosas de HCl.

En otra forma de operación, se introduce agua en cada
uno de los compartimientos centrales o compensadores y se
saca una solución diluída de hidróxido sódico de cada uno
10 de estos compartimientos. Generalmente, la concentración de
estas soluciones variará, procediendo las soluciones más di-
luídas de los compartimientos más próximos al compartimiento
anódico. Son típicos los contenidos de hidróxido sódico de
unos 50 a 200 g/litro para estas soluciones. Preferiblemente,
15 se introducen una o más de estas soluciones diluídas de hi-
dróxido sódico en el compartimiento catódico, con o sin agua
adicional, para formar el líquido catolítico. Estas solucio-
nes pueden ser combinadas o introducidas separadamente en el
compartimiento catódico. Sin embargo, es preferible introdu-
20 cir las soluciones diluídas de hidróxido sódico procedentes
de cada compartimiento compensador, por lo menos como una parte
de la alimentación al sucesivo compartimiento compensador
próximo y finalmente al compartimiento catódico. Del compar-
25 timiento catódico se obtiene una solución más concentrada
de hidróxido sódico, con una concentración de NaOH de 150 a
250 g/litro aproximadamente, siendo típico un contenido de
hidróxido sódico de unos 160 g/litro. Además, se obtienen
productos gaseosos como cloro gaseoso e hidrógeno gaseoso
30 del compartimiento anódico y del compartimiento catódico,
respectivamente.

1 En otro método posible de operación se introduce agua
en los compartimientos centrales o compensadores y en el
compartimiento catódico y se recupera de cada uno de los
5 compartimientos compensadores una corriente de producto que
contiene hidróxido sódico diluído y del compartimiento ca-
tódico una corriente de producto de una solución más concen-
10 trada de hidróxido sódico. Cuando se opera de esta forma,
la cantidad de solución diluída de sosa cáustica recuperada
del compartimiento catódico puede variar, según los requisi-
tos particulares para cada tipo de solución. En una opera-
ción típica, aproximadamente el 50 % del hidróxido sódico
se recuperará como soluciones diluídas procedentes de los
15 compartimientos compensadores y la cantidad de solución con-
centrada de sosa cáustica recuperada del compartimiento ca-
tódico puede variar, según los requisitos particulares de ca-
da tipo de solución. En una operación típica, se recupera
aproximadamente el 50 % del hidróxido sódico en forma de so-
20 luciones diluídas procedentes de los compartimientos compen-
sadores, recuperándose el otro 50 % en forma de solución más
concentrada procedente del compartimiento catódico. La con-
centración de estas soluciones diluídas de sosa cáustica,
generalmente es la indicada en lo que antecede. La concen-
25 tración de la solución más concentrada de sosa cáustica pro-
cedente del compartimiento catódico estará comprendida ge-
neralmente entre unos 200 y 420 g/litro, siendo típica una
concentración de unos 280 g/litro.

30 En un procedimiento típico, utilizando una salmuera
de cloruro sódico como alimentación al compartimiento anódi-
co, la solución de alimentación contendrá alrededor de 250 a
325 g/litro de cloruro sódico y todavía mejor alrededor de

1 320 g/litro de cloruro sódico. El pH de esta solución de ali-
mentación de anolito está comprendido típicamente entre 1,0
y 10,0, siendo preferido un pH alrededor de 3,5. Estos valo-
res deseados del pH en el compartimiento anódico pueden man-
5 tenerse mediante adición de un ácido a la solución de anolito,
preferiblemente ácido clorhídrico. El anolito que rebosa
o la solución de anolito agotada sacada del compartimiento
anódico generalmente tendrá un contenido de cloruro sódico
del orden de 200 a 295 g/litro, siendo típico un contenido
10 de cloruro sódico de unos 250 g/litro.

En una célula de tres compartimientos, es decir, una
célula con una o más unidades repetidas de un compartimiento
anódico y un compartimiento catódico separados por un sólo
compartimiento central o compensador, se introduce agua en el
15 compartimiento central o compensador y se saca una solución
diluída de hidróxido sódico de este compartimiento. Gene-
ralmente, esta solución tendrá un contenido de hidróxido só-
dico de 50 a 200 g/litro aproximadamente, siendo típico un
contenido de hidróxido sódico de unos 100 g/litro. Preferi-
20 blemente, esta solución diluída de hidróxido sódico se in-
troduce en el compartimiento catódico, con o sin agua adicio-
nal, para formar el líquido del catolito. Del compartimiento
catódico se obtiene una solución más concentrada de hidróxi-
do sódico, con una concentración de NaOH alrededor de 150 a
25 250 g/litro, siendo típico un contenido de hidróxido sódico
de unos 160 g/litro. Además, se obtienen productos gaseosos,
como cloro gaseoso e hidrógeno gaseoso del compartimiento
anódico y del compartimiento catódico, respectivamente.

30 En otro método posible de operación, se añade agua al
compartimiento central o compensador y al compartimiento

1 catódico y del compartimiento compensador se recupera una
corriente de producto de hidróxido sódico diluido y del com-
partimiento catódico se recupera una corriente de producto
de solución más concentrada de hidróxido sódico. Cuando se
5 opera de esta forma, la cantidad de solución diluida de sosa
cáustica recuperada del compartimiento compensador y la can-
tidad de solución concentrada de sosa cáustica recuperada
del compartimiento catódico pueden variar, dependiendo de
los requisitos particulares para cada tipo de solución. En
10 una operación típica, aproximadamente el 50 % del hidróxido
sódico se recuperará como solución diluida procedente del
compartimiento compensador, recuperándose el otro 50 % como
solución más concentrada procedente del compartimiento cató-
dico. La concentración de la solución diluida de sosa cáus-
15 tica generalmente estará comprendida entre unos 50 y 200
g/litro, siendo típica una concentración de unos 100 g/litro.
De forma similar, la concentración de la solución cáustica
más concentrada procedente del compartimiento catódico es-
tará comprendida generalmente entre unos 200 y 420 g/litro,
20 siendo típica una concentración de unos 280 g/litro.

El proceso de descomposición electroquímica de esta
invención se lleva a cabo típicamente a un voltaje compren-
dido entre 3,4 y 4,8 aproximadamente, siendo típico un volta-
je de unos 4,2. Típicamente, se prefieren en especial unas
25 densidades de corriente de unos 2 amperios/pulgada² (0,31 am-
perios/cm²). En general, la célula funcionará a temperaturas
comprendidas aproximadamente entre 90 y 105°C, siendo típicas
unas temperaturas de unos 95°C. Cuando se opera de esta for-
ma, se ha encontrado que se obtienen unos rendimientos de
30 cloro o anódicos de alrededor del 96 % como mínimo y unos

1 rendimientos de sosa cáustica o catódicos del 85 % como mí-
nimo y frecuentemente superiores al 90 %. Además, la solu-
ción concentrada de sosa cáustica obtenida en el comparti-
5 miento catódico es de gran pureza aproximándose por lo me-
nos, si no igualando, a la de la sosa cáustica de "calidad
rayón". Típicamente, la pureza de este hidróxido sódico es
tal que está prácticamente exento de clorato sódico y con-
tiene menos de 1 g/litro de cloruro sódico.

10 Cuando el proceso se lleva a cabo con células de sec-
ciones o unidades repetidas que contienen dos o más comparti-
mientos compensadores, la operación es similar a la que se
ha descrito. Así, puede introducirse agua en cada uno de los
compartimientos compensadores y en el compartimiento catódi-
15 co y una parte del hidróxido sódico producida puede recupe-
rarse de cada uno de los compartimientos compensadores en
forma de solución diluida de hidróxido sódico y otra parte
del compartimiento catódico en forma de solución más concen-
trada de hidróxido sódico. Sin embargo, es preferible in-
20 troducir las soluciones diluidas de hidróxido sódico proceden-
tes de cada compartimiento compensador como una porción por
lo menos de la alimentación al próximo compartimiento compen-
sador sucesivo y finalmente al compartimiento catódico de ma-
nera que se obtenga en este último una corriente de produc-
to concentrado de hidróxido sódico de gran pureza.

25 Como ya se ha indicado antes, además de la electrolisis
de soluciones de salmuera de cloruro sódico para producir clo-
ro y sosa cáustica, en otra operación preferida, las células
electrolíticas de esta invención pueden ser utilizadas para
la electrolisis de soluciones de ácido clorhídrico para for-
30 mar cloro e hidrógeno como productos del procedimiento. En

1 esta operación, la solución de anolito introducida en el com-
partimiento anódico es una solución acuosa de ácido clorhí-
drico, convenientemente con un contenido de HCl del orden del
5 10 al 36 % en peso y preferiblemente con un contenido de
HCl del orden del 15 al 25 % en peso. Aunque la alimenta-
ción a los compartimientos compensadores y al compartimien-
to catódico puede ser agua sola, en el método más preferido
de operación la alimentación a los compartimientos compen-
sadores y al compartimiento catódico es también una solución
10 acuosa de ácido clorhídrico. Es conveniente que el conteni-
do de HCl de estas soluciones de alimentación sea alrededor
de 1 al 10 % en peso, siendo preferido un contenido de HCl
del orden del 1 al 5 % en peso. Aunque se prefiere que la so-
lución de alimentación a los compartimientos anódico, com-
15 pensadores y catódico esté esencialmente exenta de iones
contaminantes, en muchos casos se ha encontrado conveniente
añadir al anolito cloruros de metales alcalinos, como cloru-
ro sódico, con objeto de reducir al mínimo la corrosión, es-
pecialmente cuando se emplea un cátodo de acero o de un metal
20 corroible similar. En estos casos, son típicas unas adiciones
de cloruro sódico en proporciones comprendidas aproximadamen-
te entre 12 y 25 % del peso de la solución de anolito.

Para que los expertos en la técnica puedan comprender
mejor esta invención en la forma en que puede ser llevada a
25 la práctica, incluimos los siguientes ejemplos específicos.
En estos ejemplos, salvo indicación en contrario, las tempe-
raturas se dan en grados centígrados y las partes y porcenta-
jes se dan en peso. Se observará, sin embargo, que estos
ejemplos son simplemente ilustrativos del método y del apara-
30 to de esta invención y no deben ser considerados como una li-

1 mitación de los mismos.

EJEMPLO 1

5 Se hace funcionar una célula de tres compartimientos de tamaño de laboratorio a 120 amperios, una densidad de corriente anódica de 2 amperios/pulgada² (0,31 amperios/cm²) y un voltaje de 4,1 voltios. La célula se equipa con un ánodo metálico formado por titanio con un revestimiento de RuO₂, un cátodo de acero y dos barreras de membrana cambiadora de catión, una a cada lado, que separan al compartimiento intermedio o compensador del compartimiento anódico y del 10 compartimiento catódico. La membrana es un filme de 10 mils (0,254 mm) de espesor de un copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno y éter perfluorvinílico sulfonatado, con un peso equivalente de 1100 aproximadamente y preparado de acuerdo con la patente estadounidense 3.282.875. A través del compartimiento anódico se hace circular una salmuera que contiene 320 g/litro de NaCl y se añade agua al compartimiento compensador y al compartimiento catódico. Se agrega HCl al 15 anolito para mantener el pH del mismo en un valor de 4,0 aproximadamente. El efluente del compartimiento compensador contiene alrededor de 116 g/litro de NaOH y el del compartimiento catódico contiene alrededor de 384 g/litro de NaOH. Mezclando las dos corrientes efluentes, se obtiene una solución que contiene alrededor de 197 g/litro de NaOH y que está esencialmente exenta de clorato sódico y contiene menos de 1 g/litro de NaCl. Durante un periodo de 20 16,5 horas de operación, el rendimiento de corriente cáustica o catódica es alrededor del 85,7 % y el rendimiento de corriente de cloro o anódico es alrededor del 97 %.

25

30

EJEMPLO 2

Una célula de tres compartimientos de tamaño comercial, del tipo descrito en el Ejemplo 1, se hace funcionar a 150 KA, una densidad de corriente anódica de 2 amperios/pulgada² (0,31 amperios/cm²), un voltaje de 4,1 voltios y una temperatura de unos 96°C. En el compartimiento anódico se introduce una salmuera acuosa que contiene alrededor de 320 g/litro de NaCl y se obtiene un anolito rebosado del compartimiento anódico que tiene un pH de 3,5 aproximadamente y contiene alrededor de 250 g/litro de NaCl, añadiéndose HCl en la medida necesaria para mantener el pH del anolito en 3,5 aproximadamente. Se introduce agua en el compartimiento compensador y se obtiene un efluente de este último compartimiento que contiene alrededor de 110 g/litro de NaOH. Este efluente se alimenta al compartimiento catódico y se produce un efluente catolítico que contiene alrededor de 160 g/litro de NaOH, 0,5 g/litro de NaCl y una cantidad no detectable de NaClO₃ (<0,1 g/litro). Durante el periodo de operación, el rendimiento de corriente catódica es del 85 % y el rendimiento de corriente anódica es del 96 %.

EJEMPLO 3

La célula de tres compartimiento del Ejemplo 2 se hace funcionar a 150 KA, una densidad de corriente anódica de 2,0 amperios/pulgada² (0,31 amperios/cm²) un voltaje de 4,2 voltios y una temperatura de unos 94°C. La alimentación de salmuera acuosa al compartimiento anódico contiene alrededor de 320 g/litro de NaCl y el anolito que rebosa está a un pH de 4,0 aproximadamente y contiene alrededor de 250 g/litro, añadiéndose HCl en la medida necesaria para mantener el pH del anolito en un valor de 4,0 aproximadamente. Se in-

1 introduce agua en el compartimiento compensador y en el com-
partimiento catódico. Se obtiene un efluente cáustico débil
que contiene alrededor de 100 g/litro de NaOH del comparti-
5 miento compensador y un efluente cáustico fuerte que contie-
ne alrededor de 280 g/litro de NaOH del compartimiento cató-
dico. La célula produce alrededor de 2,3 Tm/día de NaOH,
en forma de líquido cáustico débil y alrededor de 2,4 Tm/día
de NaOH en forma de líquido cáustico fuerte, con un rendimien-
to de corriente catódica del 86 % y un rendimiento de co-
10 rriente anódica del 96 %.

EJEMPLO 4

15 Se construye una célula electrolítica de tamaño de la
boratorio, de cuatro compartimientos, con un compartimien-
to anódico y un compartimiento catódico separados por dos
compartimientos compensadores. El compartimiento anódico es-
tá formado por un poliéster a base de ácido cloréndico, ven-
dido bajo la marca comercial de Hetron[®]; los dos compar-
20 timientos compensadores están constituidos por polipropileno
y el compartimiento catódico está formado por acero dulce.
El compartimiento anódico y el primer compartimiento compen-
sador y el primero y segundo compartimientos compensadores
están separados unos de otros por una barrera de una membra-
na cambiadora de catión. Esta membrana es un filme de
25 10 mils (0,254 mm) de espesor de un copolímero hidrolizado
de tetrafluoretileno y éter perfluorvinílico sulfonatado,
con un peso equivalente de 1100 aproximadamente y preparado
de acuerdo con la patente estadounidense 3.282.875. El se-
gundo compartimiento compensador y el compartimiento cató-
30 dico están separados uno de otro por un diafragma de amian-
to convencional. Se hace circular una salmuera que contiene

1 alrededor de 320 g/litro de NaCl a través del compartimiento
anódico, que está equipado con un ánodo metálico formado de
titanio con un revestimiento de RuO_2 y se añade agua al pri-
mer compartimiento compensador. El efluente del primer com-
5 partimiento compensador se bombea al segundo compartimiento
compensador y la solución de este compartimiento pasa a tra-
vés del diafragma de amianto poroso al compartimiento cató-
dico, que está equipado con un cátodo de acero. La célula se
hace funcionar a 120 amperios, una densidad de corriente anó-
10 dica de 2,0 amperios/pulgada² (0,31 amperios/cm²) y un vol-
taje de 4,4 voltios. La concentración de NaOH de la solución
en el primer compartimiento compensador es de 120 g/litro;
en el segundo, 187 g/litro; y 209 g/litro en el compartimiento
catódico, cuya última solución contiene alrededor de 0,5 g/li-
15 tro de NaCl. Cuando se opera bajo estas condiciones, el ren-
dimiento de cloro anódico es del 96 % y el rendimiento cáusti-
co catódico es del 93 %, añadiéndose ácido clorhídrico al
anolito en cantidades estequiométricas para compensar la di-
ferencia entre el rendimiento anódico y catódico.

20 EJEMPLO 5

Utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 4,
se hace funcionar la célula del Ejemplo 1 a 120 amperios,
una densidad de corriente anódica de 2,0 amperios/pulgada²
25 (0,31 amperios/cm²) y un voltaje de 4,3 voltios. La solución
en el primer compartimiento compensador contiene 140 g/litro
de NaOH; la del segundo compartimiento compensador contiene
226 g/litro y el efluente del compartimiento catódico contie-
ne 240 g/litro de NaOH y alrededor de 0,6 g/litro de NaCl.
30 El rendimiento de cloro anódico es del 96 % y el rendimiento
cáustico catódico es del 90 %.

1

EJEMPLO 6

Se modifica la célula del Ejemplo 4 sustituyendo el diafragma de amianto entre el segundo compartimiento compensador y el cátodo por una membrana de ácido perfluorsulfónico porosa suministrada por duPont e identificada como ESL323. Empleando el procedimiento del Ejemplo 1, esta célula se hace funcionar con una concentración de cáustica en el primer compartimiento compensador de 100 g/litro de NaOH; en el segundo compartimiento compensador de 140 g/litro de NaOH; y en el efluente del compartimiento catódico de 213 g/litro de NaOH. El rendimiento de cloro anódico es del 96 % y el rendimiento cáustico catódico es del 94. %.

5

10

EJEMPLO 7

La célula del Ejemplo 4 se modifica sustituyendo el diafragma de amianto poroso por un filme de polipropileno poroso, identificado como Celgard[®]. Empleando el procedimiento del Ejemplo 1, esta célula se hace funcionar bajo las siguientes condiciones y se obtienen los resultados indicados:

15

20

25

<u>Concentración de NaOH</u>			
<u>Primer comparti</u> <u>miento compensa</u> <u>dor</u>	<u>Segundo compar</u> <u>timiento com</u> <u>pensador</u>	<u>Compartimiento</u> <u>catódico</u>	<u>Rendimiento</u> <u>catódico.</u>
110 g/l NaOH	135 g/l NaOH	191 g/l NaOH	93 %
125 g/l NaOH	159 g/l NaOH	252 g/l NaOH	92 %
135 g/l NaOH	173 g/l NaOH	244 g/l NaOH	91 %
150 g/l NaOH	214 g/l NaOH	303 g/l NaOH	89 %

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

30

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento y su correspondiente dispositivo de célula electrolítica para la descomposición electromecánica de una solución acuosa de un compuesto químico ionizable, dicho dispositivo se caracteriza porque comprende un cuerpo de célula con un compartimiento anódico que contiene un ánodo, un compartimiento catódico que contiene un cátodo y por lo menos un compartimiento compensador entre dichos compartimientos anódico y catódico, estando separados entre sí -
5
10 estos compartimientos por una barrera que es esencialmente impermeable a los líquidos y gases, seleccionada entre un copolímero hidrolizado de un hidrocarburo perfluorado y un éter perfluorvinílico sulfonatado y un polímero de etileno-propileno perfluorado sulfoestirenado.

15

2. El dispositivo de la Reivindicación 1, donde hay por lo menos dos compartimientos compensadores y por lo menos el compartimiento anódico y el compartimiento compensador próximo adyacente están separados uno de otro por dicha barrera impermeable y por lo menos el compartimiento catódico
20 y el compartimiento compensador próximo adyacente están separados uno de otro por un diafragma poroso.

20

3. El dispositivo de las Reivindicaciones 1 y 2, donde la barrera es un copolímero hidrolizado de tetrafluoretileno y un éter perfluorvinílico sulfonatado de fórmula:
25 $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, cuyo copolímero tiene un peso equivalente de 900 a 1600 aproximadamente.

25

4. El dispositivo de la Reivindicación 3, donde el copolímero tiene un peso equivalente de 1100 a 1400 aproximadamente y contiene alrededor de 10 a 30 % del compuesto etéreo.
80

1 5. El dispositivo de las Reivindicaciones 1 y 2, donde la barrera es un polímero de etileno-propileno perfluorado sulfoestirenado.

5 6. El dispositivo de la Reivindicación 5, donde el copolímero está estirenado hasta aproximadamente un 16 a un 18 % en peso y alrededor de 2/3 a 13/16 de los grupos fenólicos están monosulfonatados.

 7. El dispositivo de las Reivindicaciones 1 y 2, - donde el ánodo es un ánodo metálico.

10 8. El dispositivo de la Reivindicación 5, donde el ánodo es un ánodo metálico.

 9. El dispositivo de la Reivindicación 1, que está formada por lo menos por dos compartimientos compensadores entre el compartimiento anódico y el compartimiento catódico.

15 10. El dispositivo de la Reivindicación 2, donde el diafragma poroso es de amianto.

 11. Un procedimiento y su correspondiente dispositivo de célula electrolítica para la descomposición electroquímica de una solución acuosa de un compuesto químico ionizable cuyo procedimiento consiste en introducir una segunda solución acuosa de un compuesto químico ionizable en el compartimiento anódico de la célula electrolítica de la Reivindicación 1, introducir una segunda solución acuosa en los - compartimientos compensador y catódico de dicha célula y efectuar la descomposición electrolítica de dicha solución ionizable haciendo pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de dicha célula.

20 12. Un procedimiento según la Reivindicación 11, donde la solución acuosa de un compuesto químico ionizable es

RS
30


1 una solución acuosa de un haluro de metal alcalino y la se-
gunda solución acuosa introducida en los compartimientos com-
pensador y catódico es agua.

5 13. Un procedimiento según la Reivindicación 12,
donde el haluro de metal alcalino es cloruro sódico, se pro-
duce cloro como producto de la descomposición electrolíti-
ca en el ánodo, se produce una solución diluída de hidróxi-
do sódico en el compartimiento compensador y se produce una
solución concentrada de hidróxido sódico como producto de la
10 descomposición electrolítica en el cátodo.

15 14. Un procedimiento según la Reivindicación 11, don-
de la solución acuosa de un compuesto químico ionizable es
una solución acuosa de HCl, se produce cloro como producto
de la descomposición electrolítica en el ánodo y se produce
hidrógeno como producto de la descomposición electrolítica
en el cátodo.

20 15. Un procedimiento según la Reivindicación 13, don-
de la solución diluída de hidróxido sódico procedente del -
compartimiento compensador es introducida en el compartimen-
to catódico formando por lo menos una parte de la solución
acuosa de catolito.

25 16. Un procedimiento según la Reivindicación 13, don-
de la solución acuosa de cloruro sódico introducida en el com-
partimiento anódico contiene alrededor de 250 a 325 g/litro
de NaCl y tiene un pH comprendido aproximadamente entre 1,0
y 10,0; la célula se hace funcionar a un voltaje comprendido
aproximadamente entre 3,4 y 4,8 voltios y una densidad de -
corriente anódica comprendida aproximadamente entre 0,8 y
2,5 amperios/pulgada² (0,12 y 0,39 amperios/cm²), la concen-
tración de la solución de hidróxido sódico obtenida en el
30



1 compartimiento compensador está comprendida aproximadamente
entre 50 y 200 g/litro de NaOH y la concentración de la so-
lución de hidróxido sódico producto, obtenida en el compar-
timiento catódico, está comprendida aproximadamente entre
5 200 y 420 g/l de NaOH.

10 17. Un procedimiento según la Reivindicación 15, don-
de la solución acuosa de cloruro sódico introducida en el
compartimiento anódico tiene un pH de 1,0 a 10,0 aproxima-
damente y contiene alrededor de 250 a 325 g/litro de NaCl; la
célula se hace funcionar a un voltaje comprendido entre 3,4
y 4,8 voltios aproximadamente y a una densidad de corriente
anódica comprendida entre 0,8 y 2,5 amperios/pulgada² (0,12 y
15 0,39 amperios/cm²) aproximadamente y la concentración de la
solución de hidróxido sódico producto obtenida en el compar-
timiento catódico está comprendida entre 150 y 250 g/litro
de NaOH aproximadamente.

20 18. Un procedimiento según la Reivindicación 14, don-
de la solución acuosa de HCl introducida en el compartimiento
anódico contiene alrededor de 10 a 36 % en peso de HCl y la
célula se hace funcionar a un voltaje comprendido entre 3,4
y 4,8 voltios aproximadamente y a una densidad de corriente
anódica comprendida entre 0,8 y 2,5 amperios/pulgada² (0,12
y 0,39 amperios/cm²) aproximadamente.

25 19. Un procedimiento según la Reivindicación 11, don-
de la célula en la que se lleva a cabo la electrolisis con-
tiene por lo menos dos compartimientos compensadores entre
el compartimiento anódico y el compartimiento catódico.

30 20. Un procedimiento según la Reivindicación 13, don-
de la célula electrolítica en la que se lleva a cabo la elec-



30

1 trolisis contiene por lo menos dos compartimientos compensa-
dores entre el compartimiento anódico y el compartimiento
catódico.

5 21. Un procedimiento según la Reivindicación 14, don-
de la célula electrolítica en la que se efectúa la electroli-
sis contiene por lo menos dos compartimientos compensadores
entre el compartimiento anódico y el compartimiento catódico.

10 22. Un procedimiento según la Reivindicación 15, don-
de la célula electrolítica en la que se efectúa la electroli-
sis contiene por lo menos dos compartimientos compensadores
entre el compartimiento anódico y el compartimiento catódico.

15 23. Un procedimiento y su correspondiente dispositi-
vo de célula electrolítica para la descomposición electro-
química de una solución acuosa de un compuesto químico ioni-
zable que consiste en introducir una solución acuosa de un
compuesto químico ionizable en el compartimiento anódico de
la célula electrolítica de la Reivindicación 2, introducir
20 una segunda solución acuosa en los compartimientos compensa-
dor y catódico de dicha célula y efectuar la descomposición
electrolítica de dicha solución ionizable haciendo pasar
una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo de dicha
célula.

25 24. Un procedimiento según la Reivindicación 23,
donde la solución acuosa de un compuesto químico ionizable
es una solución acuosa de un haluro de metal alcalino y la
segunda solución acuosa introducida en los compartimientos
compensador y catódico es agua.

30 25. Un procedimiento según la Reivindicación 24,
donde el haluro de metal alcalino es cloruro sódico y donde

1 se produce cloro, como producto de descomposición electroli-
tica en el ánodo, se produce una solución diluída de hidró-
xido sódico en los compartimientos compensadores y se produce
5 una solución concentrada de hidróxido sódico como producto
de la descomposición electrolítica en el cátodo.

10 26. Un procedimiento según la Reivindicación 23, don-
de la solución acuosa de un producto químico ionizable es una
solución acuosa de HCl, se produce cloro como producto de la
descomposición electrolítica en el ánodo y se produce hidró-
geno como producto de la descomposición electrolítica en el
cátodo.

15 27. Un procedimiento según la Reivindicación 25, don-
de por lo menos una porción de la solución diluída de hidróxi-
do sódico procedente de cada compartimiento compensador es in-
troducida en el siguiente compartimiento compensador próximo
y finalmente en el compartimiento catódico como parte por lo
menos de la solución acuosa de catolito.

20 28. Un procedimiento según la Reivindicación 25, don-
de la solución acuosa de cloruro sódico introducida en el com-
partimiento anódico contiene alrededor de 250 a 325 g/litro
de NaCl y tiene un pH comprendido aproximadamente entre 1,0 y
10,0; la célula se hace funcionar a un voltaje comprendido
aproximadamente entre 3,4 y 4,8 voltios y una densidad de co-
rriente anódica comprendida entre 0,8 y 2,5 amperios/pulgada²
25 (0,12 y 0,39 amperios/cm²) aproximadamente, la concentración
de las soluciones de hidróxido sódico obtenidas en los compar-
timientos compensadores está comprendida entre 50 y 200 g/li-
tro de NaOH aproximadamente y la concentración de la solución
de hidróxido sódico producto obtenida en el compartimiento

Re
30

1 catódico está comprendida aproximadamente entre 200 y 400 g/l de NaOH.

5 29. Un procedimiento según la Reivindicación 27, donde la solución acuosa de cloruro sódico introducida en el compartimiento anódico tiene un pH de 1,0 a 10,0 aproximadamente y contiene alrededor de 250 a 325 g/litro de NaCl, la célula se hace funcionar a un voltaje comprendido aproximadamente entre 3,4 y 4,8 voltios y a una densidad de corriente anódica comprendida entre 0,8 y 2,5 amperios/pulgada² (0,12 y 0,39 amperios/cm²) aproximadamente y la concentración de la solución de hidróxido sódico producto obtenida en el compartimiento catódico está comprendida entre 150 y 250 g/litro de NaOH aproximadamente.

15 30. Un procedimiento según la Reivindicación 26, donde la solución acuosa de HCl introducida en el compartimiento anódico contiene alrededor de 10 a 36 % en peso de HCl y la célula se hace funcionar a un voltaje comprendido aproximadamente entre 3,4 y 4,8 voltios y a una densidad de corriente anódica comprendida entre 0,8 y 2,5 amperios/pulgada² (0,12 y 0,39 amperios/cm²) aproximadamente.

20 31. Un procedimiento según la Reivindicación 23, donde el diafragma poroso en la célula electrolítica en la que se lleva a cabo la electrolisis es de amianto.

25 32. Un procedimiento según la Reivindicación 25, donde el diafragma poroso en la célula electrolítica en la que se lleva a cabo la electrolisis es de amianto.

30 33. Un procedimiento según la Reivindicación 26, donde el diafragma poroso en la célula electrolítica en la que se lleva a cabo la electrolisis es de amianto.

1 34. Un procedimiento según la Reivindicación 27,
donde el diafragma poroso en la célula electrolítica en la
que se efectúa la electrolisis es de amianto.

5 35. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
por: UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE DISPOSITIVO DE
CELULA ELECTROLITICA PARA LA DESCOMPOSICION ELECTROMECA-
10 CA DE UNA SOLUCION ACUOSA DE UN COMPUESTO QUIMICO IONIZABLE

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta páginas
mecnografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 17 de julio de 1.974

15 BERNARDO UNGRIA

P.D.



20

25

30



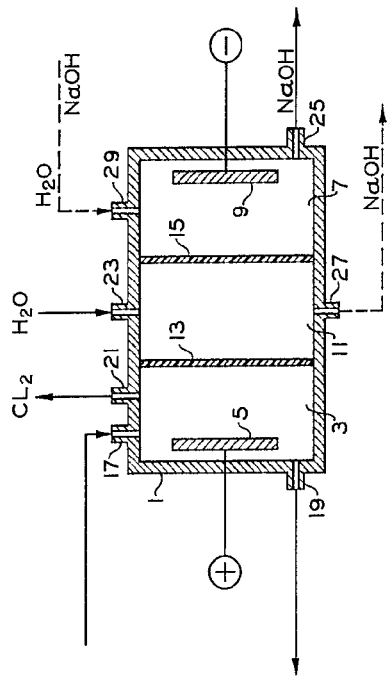


FIG. 1

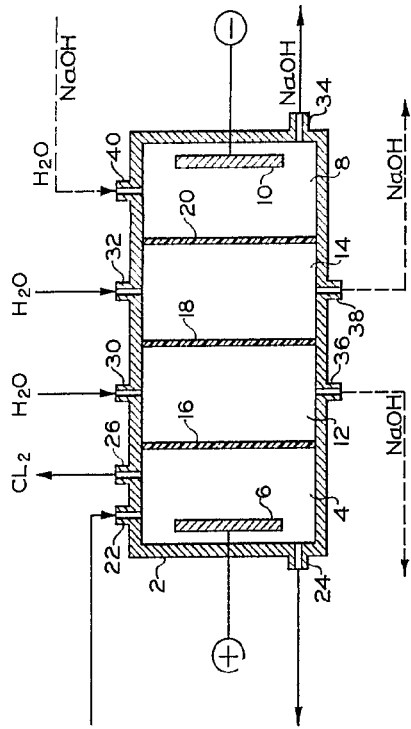


FIG. 2

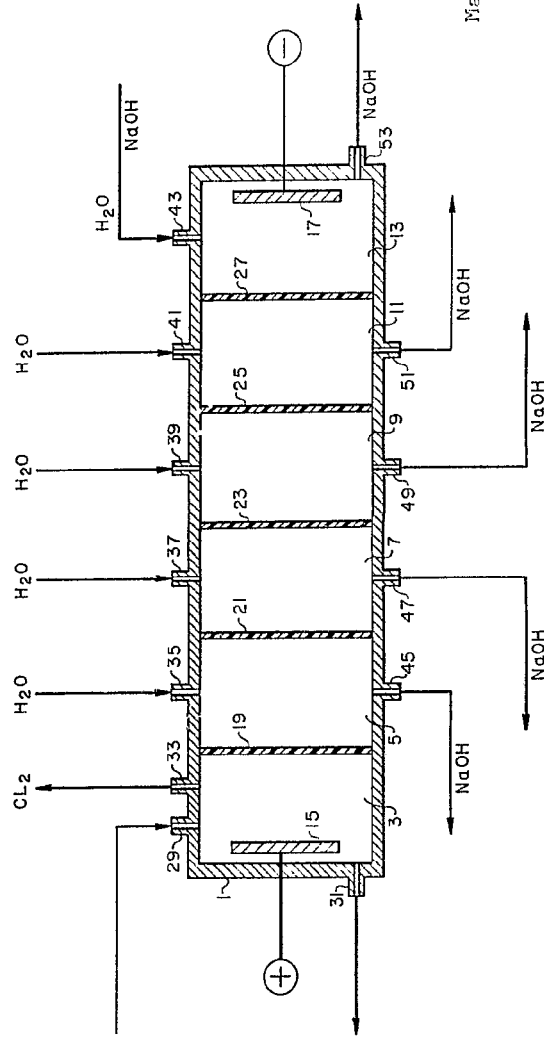


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 17 de Julio de 1.974
 BERNARDO UNGERIA
 P. P.

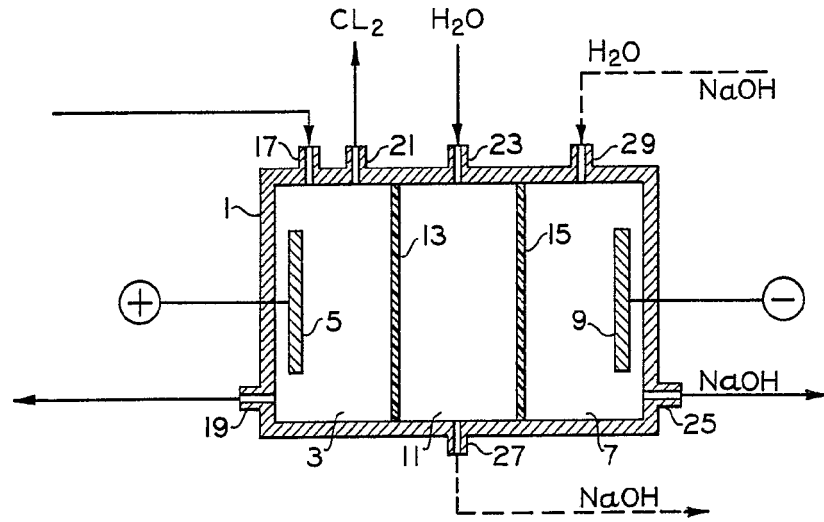


FIG. 1

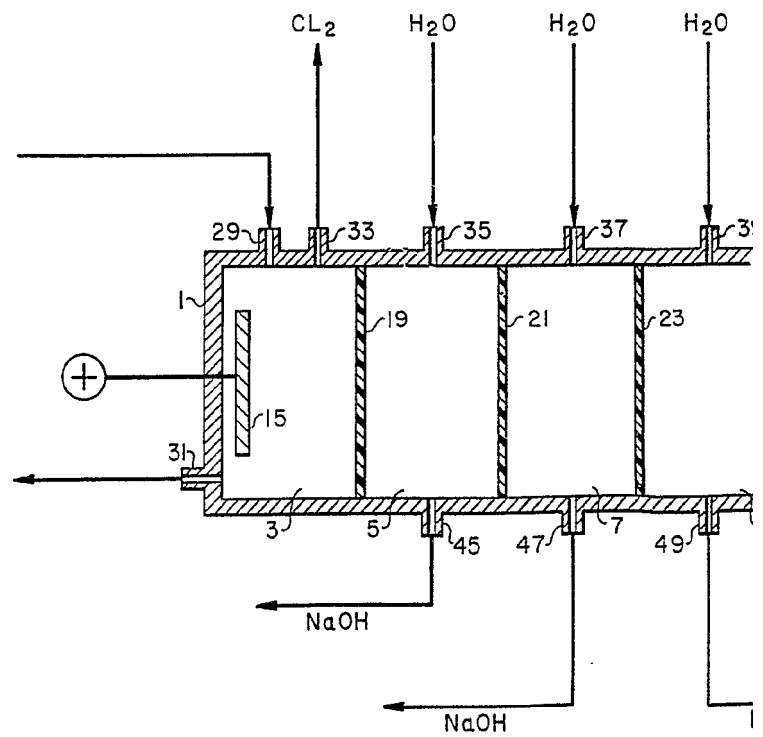


FIG. 3

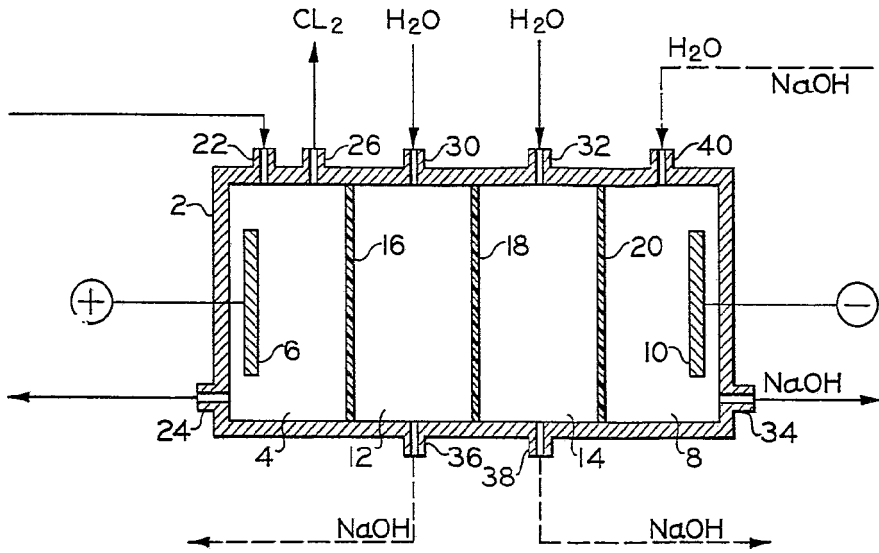


FIG. 2

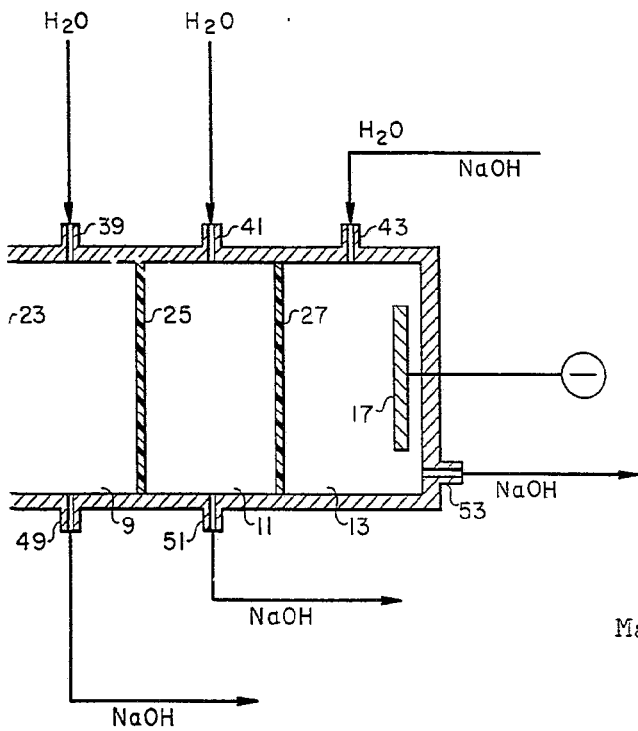


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
 Madrid, 17 de julio de 1.974
 BERNARDO UNGRIA
 p.p.