

Ref. No. C25B; C08F

PATENTE DE INVENCION

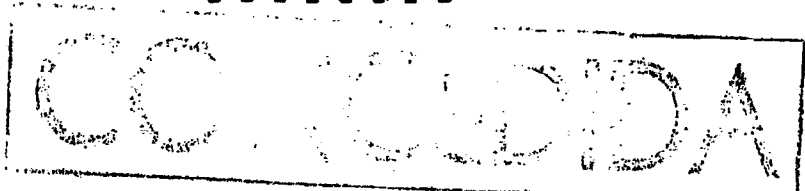
ICI CASE MD.27021/27022-SPAIN

**437897**

*Memoria Descriptiva*

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN CELULAS ELECTROQUIMICAS.



14 MAR. 1976

*Solicitante:* IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,  
residente en Imperial Chemical House, Millbank,  
Londres, S.W.1., Inglaterra.

.....

Esta invención se relaciona  
con perfeccionamientos en células electroquímicas.

Más particularmente, la inven-  
ción se relaciona con perfeccionamientos en células  
electroquímicas conseguidos al disponer en las mismas

**POOR  
QUALITY**

diafragmas porosos a base de polímeros de tetrafluoretileno. Tales diafragmas son especialmente adecuados para utilizarse en células que electrolizan soluciones de cloruros de metales alcalinos.

5 En la memoria de la patente británica nº 1.081.046 se describe un método para producir diafragmas porosos, que comprende formar una lechada o dispersión acuosa de politetrafluoretileno y un aditivo particulado sólido tal como almidón, añadir un agente coagulante orgánico tal como acetona a dicha dispersión y secar a continuación la dispersión coagulada. Al material coagulado y seco se añade entonces un lubricante orgánico, tal como éter de petróleo, para que sirva como auxiliar de procesado cuando el material se lamina para formar una hoja. Tras completarse la operación de lamina-  
10 ción, se retira el almidón para proporcionar el diafragma poroso deseado. Si se desea, el lubricante puede ser también eliminado. El empleo de lubricantes orgánicos, hace difícil, sin embargo, la obtención de diafragmas porosos de politetrafluoretileno que posean un elevado grado de reproducibilidad.

15 En la memoria de la solicitud británica copendiente nº 5351/72, se describe un método mejorado para fabricar diafragmas porosos, en donde el lubricante orgánico se reemplaza por agua que hace la función del lubricante. Este método comprende preparar una lechada o dispersión acuosa que  
20 comprende politetrafluoretileno y un aditivo particulado sólido, separable, tal como almidón, espesar dicha lechada o dispersión acuosa para llevar a cabo la aglomeración de las partículas sólidas de la misma, formar, a partir de la lechada o dispersión espesada, un material similar a una pasta que  
25 contiene suficiente agua para que sirva como lubricante en  
30



una salmuera de cloruro de metal alcalino), y electrolizando dicho electrolito. Esto evita las anteriores desventajas asociadas con los diafragmas pre-extractados, pero puede conducir a la contaminación del licor de la célula por productos de oxidación.

Se ha encontrado ahora que los anteriores inconvenientes asociados con la preparación, manejo o empleo de diafragmas porosos, se pueden evitar o aliviar mediante el uso de materiales de diafragma basados en politetrafluoroetileno poroso preparado de un modo particular.

Según la presente invención se proporciona una célula electroquímica que tiene un ánodo y un cátodo separados por un diafragma en donde el diafragma comprende un material polimérico poroso que contiene unidades derivadas de tetrafluoretileno, teniendo dicho material una micro estructura que se caracteriza por protuberancias interconectadas por fibrilas.

La célula electroquímica es convenientemente una célula electrolítica con diafragma para la electrolisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino, para dar cloro y un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo cloro e hidróxido sódico a partir de salmuera de cloruro sódico.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la electrolisis de soluciones acuosas de compuestos químicos ionizables en una célula electroquímica acoplada con un diafragma que comprende el material polimérico poroso antes citado.

Según otro aspecto más de la presente invención, se proporciona un diafragma útil en una célula

electroquímica que comprende el citado material polimérico poroso y que comprende, además, un relleno, no separable, que es químicamente resistente a los licores de la célula y que se incorpora en dicho material polimérico poroso en una etapa posterior a la preparación del material polimérico poroso.

Sin embargo, la presente invención es aplicable a otros tipos de células electroquímicas, por ejemplo células de oxidación de olefinas, células de combustible y baterías.

El material polimérico poroso que comprende el diafragma útil según la presente invención, es como el descrito y reivindicado en la patente británica nº 1.355.373 (correspondiente a la patente de África del Sur nº 713.287).

Dicho material polimérico poroso se prepara mediante un proceso que comprende formar un artículo conformado de un polímero de tetrafluoretileno por extrusión de una pasta de polímero, expansionar dicho artículo conformado por estirado del mismo en una o más direcciones; calentar el polímero mientras se encuentra en estado estirado, a una temperatura por encima del punto de fusión del polímero; y mantener el artículo poroso resultante en su estado estirado mientras se enfría. La porosidad que se produce mediante la expansión, se retiene para que exista poca o ninguna coalescencia o contracción tras la liberación del artículo final enfriado. La temperatura de tratamiento térmico óptima es del orden de 250 a 370°C y los periodos de calentamiento pueden oscilar entre 5 segundos a 1 hora aproximadamente.

El estirado se efectúa biaxialmente.

La porosidad de la hoja sinterizada puede ser variada introduciendo ligeras modificaciones en el proceso de fabricación; en particular, un incremento en la relación de estirado proporciona un producto de elevada porosidad. En adición, la temperatura del tratamiento térmico del producto constituye otro parámetro importante puesto que es posible realzar la extensibilidad del polímero de tetrafluor etileno si el producto se trata térmicamente a 327°C o una temperatura mayor. Puesto que la porosidad del diafragma puede variarse variando las condiciones de procesado, pueden obtenerse diafragmas de diferentes permeabilidades a la salmuera, de modo que la porosidad y por lo tanto la permeabilidad del diafragma pueden elegirse según el tamaño y forma de la célula de diafragma, con el fin de obtener una conversión eficaz de los haluros alcalinos.

El material polimérico poroso descrito en la patente británica nº 1.355.373, puede incorporar también cargas tales como abestos, negro de humo, pigmentos, mica, sílice, dióxido de titanio, vidrio y titanato de potasio. Las cargas se mezclan con la pasta polimérica de tetrafluoretileno antes de extrusionar el polímero a un artículo conformado.

En la presente invención, dicho material polimérico poroso se utiliza en forma de hojas, habiéndose encontrado que pueden obtenerse buenos resultados tratando las hojas porosas de politetrafluoretileno con una carga a continuación de su preparación por la técnica de estirado y calentamiento anteriormente descrita. La carga a utilizar según la presente invención, consiste en una que no sea separable, y que sea químicamente resistente a los licores de la célula y que haga humectable al politetrafluoretileno.

Uno de los métodos para incorporar la carga en la hoja porosa de politetrafluoretileno, consiste en sumergir la hoja en una suspensión, constantemente agitada, de la carga en un líquido orgánico, por ejemplo un alcohol alifático, tal como alcohol isopropílico.

Otro método para incorporar la carga en la hoja porosa de politetrafluoretileno, utilizada como diafragma, consiste en impregnar la hoja con un precursor hidrolizable de la carga e hidrolizar a continuación el precursor in situ en la hoja por acción de agua o de una solución alcalina. La carga se obtiene en forma hidratada mediante esta técnica.

La carga puede ser un material orgánico que haga humectable al diafragma, pero se prefiere utilizar un material inorgánico, por ejemplo un óxido inorgánico. En especial se prefiere el empleo de dióxido de titanio u óxido de zirconio.

La carga se elige para que su tamaño de partículas sea inferior al tamaño de poro más grande de la hoja de politetrafluoretileno poroso.

Cuando la carga se incorpora por hidrólisis, como precursores adecuados se pueden utilizar titanato de tetrabutilo, tetracloruro de titanio y oxiclорuro de zirconio.

La introducción de cargas en el diafragma, da lugar a la formación de agujeros regularmente conformados, lo cual es especialmente ventajoso puesto que los procesos electrolíticos llegan a ser más eficaces debido, parcialmente, al desprendimiento liso y eficaz de productos gaseosos, es decir cloro e hidrógeno, desde la cara del dia-

fragma, bajo las condiciones operativas. En adición, la presencia de cargas modifica las características de resistencia del diafragma, de modo que la estabilidad dimensional del diafragma se mejora bajo las condiciones operativas de la célula, permaneciendo constante el comportamiento del diafragma durante un periodo de tiempo mas largo bajo las condiciones de la célula.

Los diafragmas utilizados en el proceso de la invención son altamente porosos, dimensionalmente estables y químicamente resistentes a los licores de la célula.

El empleo de este diafragma es especialmente ventajoso en una célula de cloro-álcalí, puesto que al contrario de los diafragmas de politetrafluoretileno mas convencionales, este material de diafragma fibrilado, altamente poroso, puede ser sujetado de un modo amorfo. Este material puede tambien unirse asimismo u a otros materiales, por ejemplo a metales utilizados como ánodos y cátodos, tales como titanio o hierro, y a metales o cementos utilizados en bases celulares, por ejemplo aluminio mediante la aplicación de presión y calor o mediante el uso de resinas aglutinantes tanto inorgánicas como orgánicas, por ejemplo epoxi poliésteres y metacrilato de polimetilo. Por consiguiente, la facilidad con la cual pueden prepararse formas complicadas de diafragma, asegura la amplia adaptabilidad del diafragma a numerosas células de distinto diseño.

A continuación se describirán formas de realización de la invención simplemente a modo de ejemplo.

EJEMPLO 1

Una pieza de 12,6 cm x 9,6 cm x 1 mm de hoja de politetrafluoretileno poroso "GORE-TEX" de calidad

L10213 (preparada por W.L. Gore and Associates, Inc., USA), según el proceso descrito en la patente británica nº 1.355.373, se trata sucesivamente con una solución acuosa al 10% p/p de hidróxido sódico a temperatura ambiente durante 2 horas, una solución acuosa al 10% p/p de ácido clorhídrico a temperatura ambiente durante 2 horas y una solución acuosa al 10% p/p de dihidrogeno fosfato sódico al punto de ebullición de la solución (unos 100°C) durante 1 hora.

La hoja de politetrafluoretileno se monta en una célula de diafragma vertical para la electrolisis de cloruro sódico. La célula se acopla con un cátodo de malla de acero suave teniendo un huelgo ánodo/cátodo de 9 mm. La salmuera se pasa a través de la célula a velocidad de 245 ml/hora desde un cabezal situado a 9,5 cm de altura. Esto corresponde a una permeabilidad de 0,215/hora. La aplicación de corriente a 2 kA/m<sup>2</sup> da lugar a una tensión de 4,03 voltios. La célula opera a una eficacia de corriente del 95,2% correspondiente a una conversión de sal del 51%.

EJEMPLO 2

Una pieza de 12,6 cm x 9,6 cm x 1 mm de hoja porosa de politetrafluoretileno "GORE-TEX" de calidad L10213 (fabricada por W.L. Gore and Associates, Inc., USA, según el proceso descrito en la patente británica nº 1.355.373), se trata sucesivamente con una solución acuosa al 10% p/p de hidróxido sódico a temperatura ambiente durante 2 horas, una solución acuosa al 10% p/p de ácido clorhídrico a temperatura ambiente durante 2 horas, una solución acuosa al 10% p/p de dihidrógeno fosfato sódico al punto de ebullición de la solución (unos 100°C) durante 1 hora y finalmente se sumerge en una suspensión, constantemente agitada, al 10% p/p,

de dióxido de titanio (de un tamaño medio de partícula de 0,2 micras) en alcohol isopropílico, durante 5 horas.

La hoja de politetrafluoretileno, impregnada con dióxido de titanio, se retira, se lava con alcohol isopropílico para separar el sólido en exceso y se monta luego en una célula de diafragma vertical para la electrolisis de cloruro sódico. La célula está acoplada con un cátodo de malla de acero suave y tiene un huelgo ánodo/cátodo de 9 mm. La salmuera se pasa a través de la célula a una velocidad de 315 ml/hora desde un cabezal situado a 12 cm de altura. Esto corresponde a una permeabilidad de 0,218/hora. La aplicación de corriente a  $2 \text{ kA/M}^2$  da lugar a una tensión de 3,26 voltios. La célula opera a una eficacia de corriente del 95,9% correspondiente a una conversión de sal del 48,5%.

EJEMPLO 3

Una pieza de hoja porosa de politetrafluoretileno "GORE-TEX", preparada según la patente británica nº 1.355.373, se pre-impregna en alcohol isopropílico durante 30 minutos aproximadamente. La hoja se trata entonces con una solución de titanato de tetrabutilo en alcohol isopropílico (15% v/v) durante 30 minutos. La hoja se lamina y se agita intermitentemente durante este periodo para asegurar la difusión homogénea del titanato de tetrabutilo. La hidrólisis del titanato de tetrabutilo a titania hidratada se efectúa sumergiendo la hoja en agua durante 30 minutos. La hoja cargada se trata a continuación con una solución al 20% p/p de hidróxido sódico durante 30 minutos. Por último, la hoja se impregna en alcohol isopropílico antes de su montaje en una célula electrolítica.

La célula se dispone en condiciones de

carga durante un periodo de 84 días, obteniéndose los siguientes resultados: Para una célula de  $120 \text{ cm}^2$  a  $2 \text{ kA/m}^2$  - la tensión de la célula es de 3,20 voltios; permeabilidad,  $0,385 \text{ h}^{-1}$ ; hidróxido sódico en cátolito,  $98,4 \text{ gl}^{-1}$ ; cloruro sódico,  $181,4 \text{ gl}^{-1}$ ; eficacia de corriente 94,5% correspondiente a una conversión de sal del 44,7%.

EJEMPLO 4

Una pieza de hoja porosa de politetrafluoretileno "GORE-TEX", preparada según la patente británica nº 1.355.373, se pre-impregna en alcohol isopropílico. La hoja se trata entonces durante 30 minutos en una solución que comprende 100 partes de tetracloruro de titanio al cual se añaden lentamente 100 partes de solución de hidróxido amónico en un baño de hielo ( se utiliza  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 0,88% v/v). La hoja se lava luego y se impregna en alcohol isopropílico antes de su montaje en una célula electrolítica de diafragma.

La célula se dispone en condiciones de carga durante un periodo de 14 días, obteniéndose los siguientes resultados. Para una célula de  $120 \text{ cm}^2$  a  $2 \text{ kA/m}^2$ , se obtiene una tensión de célula de 3,55 voltios; permeabilidad,  $0,57 \text{ h}^{-1}$ ; hidróxido sódico en catolito,  $111 \text{ gl}^{-1}$ ; cloruro sódico,  $157 \text{ gl}^{-1}$ ; eficacia de corriente, 90,3%, correspondiente a una conversión de sal de 50,8%

EJEMPLO 5

Una pieza de hoja porosa de politetrafluoretileno "GORE-TEX", preparada según la patente británica nº 1.355.373, se pre-impregna en alcohol isopropílico. La hoja se trata entonces durante 30 minutos en una solución al 15% p/v de oxiclорuro de zirconio en 40 ml de agua y 160 ml de alcohol isopropílico. La hidrólisis del oxiclорuro de zirconio

y el lavado con agua se efectua en un periodo de 30 minutos. Por último, la hoja se impregna en alcohol isopropílico durante 30 minutos, antes de su montaje en una célula electro-lítica de diafragma.

5 La célula se dispone en condiciones de carga durante 15 días. Para una célula de  $120 \text{ cm}^2$  a  $2 \text{ kA/m}^2$ , se obtiene una tensión de célula de 3,60 voltios y una permeabilidad de  $0,202 \text{ h}^{-1}$ .

NOTA .-

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-dicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace  
15 constar, que el invento corresponde a solicitudes de patentes presentadas en Inglaterra, bajo los números 23275/74 y 23316/74, ambas de 24 de mayo de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacio-nales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del refe-rido invento y por lo que se solicita Patente de Invención  
20 por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN CELULAS ELECTROQUIMICAS; caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Perfeccionamientos en células elec-troquímicas, del tipo que tienen un ánodo y un cátodo separa-dos por un diafragma; caracterizados porque como diafragma se dispone un material polimérico poroso que contiene unidades derivadas de tetrafluoretileno, teniendo dicho material una micro estructura que se caracteriza por protuberancias conec-tadas por fibrilas.

30 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindi-

cación 1ª, caracterizados porque en el diafragma se dispone además una carga no separable que es químicamente resistente a los licores de la célula.

5 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2ª, caracterizados porque la carga no separable se mezcla con la pasta polimérica de tetrafluoretileno antes de la formación de dicho material polimérico poroso que constituye el diafragma.

10 4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2ª, caracterizados porque la carga no separable se incorpora en una etapa posterior a la formación de dicho material polimérico poroso que constituye el diafragma.

15 5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4ª, caracterizados porque la carga no separable se incorpora sumergiendo el material polimérico poroso que constituye el diafragma, en una suspensión de la carga en un líquido.

20 6ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4ª, caracterizados porque la carga no separable se incorpora impregnando el material polimérico poroso que constituye el diafragma, con un precursor hidrolizable de la carga y sometiendo entonces el precursor a hidrólisis mediante la acción de agua o de una solución alcalina.

25 7ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6ª, caracterizados porque dicho precursor es tetracloruro de titanio, titanato de tetrabutilo u oxicloriguro de zirconio.

30 8ª.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 6ª, caracterizados porque la carga no separable es un óxido inorgánico.

9º.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7ª, caracterizados porque la carga no separable es dióxido de titanio u óxido de zirconio.

10º.- Perfeccionamientos en células electroquímicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 7 NOV. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES  
LIMITED.

L. GOMEZ AGUIRRE Y CAÑA  
p. p. Firmados L. Góizte Fernández

