

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 444519	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 21-1-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO 542.967	22-1-1975	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

52 TITULO DE LA INVENCION UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UN CARBONATO METALICO ALCALINO EN UNA CELULA ELECTROLITICA.
--

71 SOLICITANTE (S) DIAMOND SHAMROCK CORPORATION
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1100 Superior Avenue, CLEVELAND, Ohio 44114, Estados Unidos
--

72 INVENTOR (ES) KEVIN JOSEPH O'LEARY; CHARLES JOSEPH HORA Jr.; y DONALD LOUIS DWRESPIRIS
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

CONCEDIDA 1978



21 DE 1973

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Se produce un carbonato de metal alcalino esencialmente exento de cloruro de metal alcalino con un gran rendimiento de corriente, por electrolisis de un cloruro de metal alcalino en una célula electrolítica provista de un separador y un ánodo y un cátodo separados entre sí, mediante una membrana hidráulicamente impermeable constituida esencialmente por un filme de copolímero de ácido perfluorsulfónico como separador e interponiendo dióxido de carbono en el espacio situado entre el separador y el cátodo, en cantidad suficiente para convertir prácticamente la totalidad del hidróxido metálico alcalino formado en el compartimiento catódico en la sal carbonato de metal alcalino.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Esta invención se refiere en general a un procedimiento para la producción electrolítica de un carbonato de metal alcalino. Más especialmente, se refiere a un procedimiento mejorado para la producción electrolítica de un carbonato de metal alcalino directamente en una célula de membrana, empleando membranas particulares cambiadoras de catión, permosselectivas y condiciones de operación especiales.

20

Es sabido que los carbonatos de metales alcalinos pueden ser producidos electrolíticamente, directamente a partir de cloruros de metales alcalinos, en células de diafragma y de membrana por introducción de dióxido de carbono en

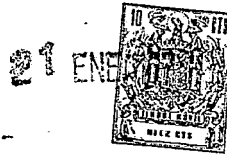
25



1 el catolito. Sin embargo, los procedimientos actualmente co-
nocidos presentan una o varias deficiencias importantes.

5 Por ejemplo, en la patente estadounidense número
3.374.164 se indica que las células de diafragma modernas,
donde el diafragma está fijado al cátodo, aunque son capaces
de operar a un rendimiento electrolítico del 95 al 96 %, so-
lamente convierten el 60 % de los iones metálicos alcalinos
que migran a través del diafragma en la sal carbónica. Ade-
más, la patente indica que, incluso cuando el diafragma está
10 separado del cátodo y se introduce dióxido de carbono en el
espacio resultante, la eficiencia de conversión solamente
puede ser elevada hasta un máximo del 80 %. En cualquier caso,
el carbonato queda contaminado por concentraciones inacepta-
bles de cloruros que deben ser eliminados mediante unas ope-
raciones adicionales independientes de purificación, que ele-
van los costes hasta niveles no competitivos.

15 Por otra parte, en el Ejemplo 3 de la patente estado-
unidense 2.967.807, se indica que las células de membrana de
la técnica anterior también producen carbonatos con un apre-
ciable nivel de impurezas de cloruros. Además, las condiciones
de operación establecidas en este ejemplo, a saber: 90 ampe-
rios/pie² (0,62 amperios/pulgada²) (9,68 A/dm²), a un voltaje
20 impuesto de 3,8-4,2, indican que las células de membrana re-
quieren apreciablemente más energía y, por lo tanto, son con-
siderablemente menos eficientes que las células de diafragma
25



1 o de mercurio y que, por lo tanto, serían económicamente
inadecuadas para la producción comercial de carbonatos de
metales alcalinos.

5 Debido a estas deficiencias, una importante cantidad
de carbonato de metales alcalinos de gran pureza, y especial-
mente carbonato potásico, se fabrica comercialmente por car-
bonatación de los hidróxidos metálicos alcalinos producidos
en las células de mercurio. Naturalmente, esto implica la
10 instalación de un equipo auxiliar de carbonatación y de ope-
raciones de transformación adicionales independientes, elevan-
do los costes ambas cosas. Sin embargo, el factor más limita-
tivo contra el uso de las células de mercurio para la produc-
ción de carbonatos de metales alcalinos es su posibilidad de
contaminar el ambiente. Para reducir esta contaminación a ni-
15 veles aceptables, debe gastarse mucho dinero en medios de con-
trol de la contaminación y los costes de operación son signi-
ficativamente mayores.

20 A la vista de todo lo anterior, la industria ha tra-
tado de poner a punto procedimientos que sean capaces de pro-
ducir carbonatos de metales alcalinos con la pureza de los
productos de las células de mercurio y al mismo tiempo con
las características no contaminantes de los procesos en cé-
lulas de diafragma y de membrana. Hasta la fecha, no se ha
25 conseguido esto.



1

COMPENDIO DE LA INVENCIÓN

5

Considerando este estado de la técnica, un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la producción de carbonatos de metales alcalinos con el grado de pureza de los productos derivados de las células de mercurio, sin necesidad de equipos y procedimientos de carbonatación y de control de la contaminación que caracterizan a la producción de carbonatos mediante la célula de mercurio.

10

Otro objeto es proporcionar un procedimiento que permita producir económica y directamente estos carbonatos de metales alcalinos en una célula electrolítica.

15

20

25

Estos y otros objetos, que resultarán evidentes en la siguiente descripción y reivindicaciones, se consiguen utilizando una célula de membrana que dispone, como separador, de una membrana hidráulicamente impermeable, cambiadora de cation, permoselectiva, de composición y propiedades especiales, que se describirán más adelante, que está separada del ánodo y del cátodo de la célula para formar compartimientos independientes de anolito y catolito, conteniendo inicialmente electrolito el compartimiento del catolito; introduciendo en el compartimiento del anolito una solución acuosa de un cloruro metálico alcalino; imponiendo un potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo suficiente para inducir un paso de corriente de uno o más amperios por pulgada² y hacer que los iones del metal alcalino junto con el agua de hidratación



1 asociada migren a través de la membrana hasta el comparti-
miento del catolito y formen un hidróxido de metal alcali-
lino; interponiendo en el compartimiento del catolito, en
5 el espacio situado entre el cátodo y la membrana, dióxido de
carbono en cantidad suficiente para convertir prácticamente
la totalidad del hidróxido metálico alcalino en carbonato
de metal alcalino y retirando el carbonato de metal alcali-
no del compartimiento del catolito.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

10 La Figura 1 es una sección transversal esquemática
de una célula de membrana electrolítica que puede ser utili-
zada para producir un carbonato de metal alcalino de acuerdo
con el procedimiento de la invención. La Figura 2 es una sec-
ción similar de una segunda configuración de célula útil en
15 el procedimiento de la invención, con elementos catódicos
para introducir dióxido de carbono en el catolito. La Figura
3 es una sección esquemática de la célula utilizada en los
ejemplos.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

20 En la Figura 1 se ilustra una célula 1 separada por
la membrana 2 en un compartimiento anódico 3 y un comparti-
miento catódico 4. En el compartimiento anódico 3 está mon-
tado un ánodo 5 en posición generalmente paralela y separa-
da con respecto a la membrana 2 y conectado al terminal po-
25 sitivo de una fuente de electricidad, no mostrada, mediante



1 el conductor anódico 6. Análogamente, en el compartimiento ca-
tódico 4 está montado un cátodo 7 en una posición generalmen-
te paralela y separada de la membrana 2. El cátodo 7 está co-
nectado al terminal negativo de la fuente de electricidad, no
5 mostrada, por el conductor catódico 8.

En el compartimiento anódico 3 se carga a través de
la entrada 9 una salmuera de cloruro de metal alcalino y la
salmuera agotada sale por la salida 10. El carbonato de me-
tal alcalino acuoso producido se saca del compartimiento cató-
10 dico 4 a través de la salida 11 mientras que el agua que sea
necesario o conveniente añadir al carbonato producido se car-
ga a través de la entrada 12. Los subproductos gaseosos cloro,
e hidrógeno se descargan por los respiraderos 13 y 14, respec-
tivamente. El dióxido de carbono se carga en el compartimiento
15 catódico 4 en el espacio del catolito 15 situado entre la mem-
brana 2 y el cátodo 7 a través de la entrada primaria 16.
Cuando en una realización alternativa de la invención se in-
troduce dióxido de carbono en el espacio del catolito 17 si-
tuado detrás del cátodo 7, se utiliza la entrada secundaria
20 18 para cargar el dióxido de carbono.

La célula de la Figura 2 es idéntica a la de la Figu-
ra 1 a excepción de los medios de introducción del dióxido de
carbono. En la célula ilustrada en la Figura 2, el conductor
catódico 8a es un tubo a través del cual se admite dióxido de
25 carbono y se envía a un cátodo hueco 7a con una multitud de



1 aperturas 19 en el elemento lateral 20 del cátodo 7a que
está frente a la membrana 2. Como es evidente, con esta
configuración del cátodo, el dióxido de carbono fluye a tra-
vés de las aperturas 19 hasta el espacio del catolito 15 si-
5 tuado entre la membrana 2 y el cátodo 7a. El elemento late-
ral 20 puede ser, por ejemplo, una lámina o placa metálica
sólida con múltiples agujeros taladrados para formar las
aperturas 19 o puede ser una lámina o placa de partículas
metálicas sinterizadas con intersticios que forman las aper-
10 turas múltiples 19. Además, aunque la Figura 2 describe las
aperturas 19 como situadas esencialmente sobre toda la super-
ficie del elemento lateral 20, esto no es obligatorio ya que
pueden obtenerse buenos resultados cuando el cátodo hueco
7a presenta la multiplicidad de aperturas 19 dispuestas so-
15 lamente en la porción inferior del elemento lateral 20.

El ánodo 5 puede ser de cualquier material convencio-
nal electrolíticamente activo y eléctricamente conductor,
resistente al anolito, como grafito o, todavía mejor, un me-
tal de válvulas como titanio, tántalo o aleaciones de los
20 mismos, provisto en su superficie de un metal noble, un
óxido de metal noble (solo o en combinación con un óxido de
metal de válvula) u otro material electrolíticamente activo
y resistente a la corrosión. Los ánodos de esta clase pre-
ferida son denominados ánodos dimensionalmente estables y
25 son muy conocidos y ampliamente utilizados en la industria.



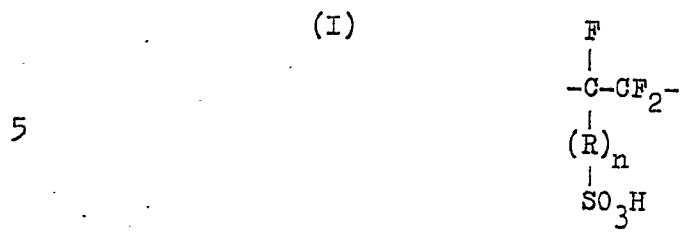
1 Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidense 3.117.023,
3.632.498, 3.840.443 y 3.846.273. Aunque pueden utilizarse
ánodos continuos, generalmente se prefieren los ánodos fo-
5 raminosos, como una lámina de malla expandida, ya que pre-
sentan mayores superficies electrolíticamente activas y fa-
cilitan la formación, el paso y la separación del cloro ga-
seoso en el compartimiento del anolito 3.

El cátodo 7, análogamente, puede ser de cualquier
material convencional eléctricamente conductor, resistente
10 al catolito, como hierro, acero dulce, acero inoxidable, ti-
tanio, níquel y similares y preferiblemente será foraminoso
(rejilla, malla expandida, provisto de aperturas y similares)
para facilitar la generación, el paso y la separación del hi-
drógeno gaseoso en el compartimiento del catolito 4. Cuando,
15 como se describe más adelante, se introduce dióxido de carbo-
no a través de la entrada secundaria 18 en el espacio 17 si-
tuado detrás del cátodo 7 y este último es prácticamente co-
extensivo con la superficie transversal del compartimiento
del catolito 4, limitando así o evitando el flujo del catoli-
20 to, entonces es necesario que el cátodo 7 sea foraminoso de
manera que el dióxido de carbono gaseoso pueda ser arrastra-
do por las corrientes del catolito al espacio del catolito
15 situado entre la membrana 2 y el cátodo 7.

25 La membrana 2 hidráulicamente impermeable, cambia-
dora de catión y permselectiva, está constituida esencial-



1 mente por un filme de un copolímero de ácido perfluorsulfónico con unidades estructurales periódicas de fórmula:



y



donde R representa el grupo



15 donde R' es flúor o perfluoralquilo de 1 a 10 átomos de carbono, Y es flúor o trifluórmétilo y m es 1, 2 o 3; n es 0 o 1; X es flúor, cloro o trifluórmétilo; y X' es X o $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_z-$, donde z es 0 o un número entero de 1 a 5. En el copolímero, las unidades de fórmula (I) deben estar presentes en una cantidad tal que el copolímero tenga un peso equivalente $-\text{SO}_3\text{H}$ de 1000 a 1400 aproximadamente y el copolímero sea capaz de absorber por lo menos alrededor del 15 % en peso de agua (determinado sobre un filme del copolímero de 1-10 mils (0,025-0,25 mm) de espesor sumergido en agua a 100°C, de acuerdo con el ensayo ASTM D-570-63, párrafo 6.5). Especialmente preferidas son las membranas con una absorción de agua de alrededor del 25 % o mayor, ya que las membranas con menos absorción de agua requieren voltajes más altos en la célula

20

25



1978

1 a cualquier densidad de corriente dada y, por lo tanto, son
menos eficientes con respecto al consumo total de energía.
Análogamente, las membranas con un espesor del filme (no es-
5 tratificado) de unas 8 mils (0,203 mm) o más requieren mayo-
res voltajes en el procedimiento de la invención y, por ello,
son también menos preferidas. Típicamente, debido a las gran-
des superficies de las membranas presentes en las células
comerciales, el filme de membrana estará estratificado e im-
pregnado sobre un elemento reforzante inerte, eléctricamente
10 no conductor e hidráulicamente permeable, tal como un género
tejido o no tejido de fibras de amianto, vidrio, Teflon y si-
milares. En las membranas combinadas de filme/tejido, se prefie-
re que la estratificación produzca una superficie no quebrada
de la resina del filme sobre ambas caras del tejido para evi-
15 tar las fugas a través de la membrana causadas por infiltra-
ción a lo largo de los hilos del tejido. Para algunos géne-
ros reforzantes, la mejor forma de conseguir esto es depositan-
do un filme de copolímero sobre cada lado del género. El espe-
sor del "filme" de membrana cuando se hace esto será la suma
20 de los espesores de los dos filmes.

Las membranas antes descritas pueden adquirirse a E.I.
DuPont de Nemours and Co. bajo el nombre de Nafion. La prepara-
ción y las aplicaciones típicas de las membranas de Nafion es-
25 tán descritas en las patentes estadounidenses 3.041.317 y
3.282.875, en la patente británica 1.184.321, en la publica-



EX-1075

1 ción provisional de patente alemana 2.251.660 (correspondien-
te a la solicitud estadounidense número de serie 191.424 pre-
sentada el 21 de Octubre de 1971) y en el boletín técnico de
DuPont XR Perfloro-Sulfonic Acid Membranes publicado el 1 de
5 Octubre de 1969.

Aunque la invención puede ponerse en práctica como pro-
cedimiento continuo o discontinuo, por cuestiones prácticas
normalmente se llevará a cabo de forma continua y por ello la
siguiente descripción de los parámetros de operación de la in-
10 vención estará dirigida fundamentalmente a este tipo de ope-
ración, sobreentendiéndose que los mismos parámetros y con-
sideraciones son aplicables en general a un procedimiento dis-
continuo.

El procedimiento de la invención puede ser utilizado
15 para producir cualquier carbonato de metal alcalino a partir
del correspondiente cloruro de metal alcalino. Así, los car-
bonatos de sodio, potasio y litio se preparan a partir de los
cloruros de sodio, potasio y litio respectivamente. Aunque
pueden producirse por electrolisis simultáneamente mezclas de
20 carbonatos alcalinos en una sola célula, la demanda de estas
mezclas es pequeña y, por lo tanto, prácticamente el procedi-
miento de la invención se utiliza fundamentalmente para pro-
ducir cada carbonato independientemente.

25 Como en la electrolisis convencional de los haluros de
metales alcalinos para formar cloro e hidróxidos de metales



ENT 2078

1 alcalinos e hidrógeno, el cloruro de metal alcalino se car-
ga en el compartimiento anódico para convertirse en el ano-
lito de la célula, en forma de solución acuosa comúnmente de-
nominada "salmuera". La salmuera típicamente es acidulada con
5 un ácido, como ácido clorhídrico, hasta un pH de 3 aproximada-
mente o menos para reducir al mínimo el desprendimiento de oxí-
geno en el ánodo y reducir la formación, a partir de cualquier impureza
de cationes polivalentes que pueda haber presente en la sal-
muera, tal como Ca^{++} y Mg^{++} , de precipitados insolubles sobre
10 la superficie de la membrana, disminuyendo con ello la inte-
gridad y la permeabilidad al ión metálico alcalino de la mem-
brana.

Alternativamente o además del control antes descrito
del pH, el efecto perjudicial de las impurezas de cationes poli-
15 valentes puede ser reducido agregando a la salmuera un compues-
to capaz de formar, a un pH superior a 5,5, un gel insoluble
con dichos cationes polivalentes en la interfase anolito-mem-
brana, siendo reversible dicho gel a un pH inferior a 3,0, co-
mo se describe en la patente estadounidense 3.793.163. Son ilus-
20 trativos de estos compuestos formadores de gel que pueden ser
utilizados en esta invención los fosfatos, ortofosfatos y meta-
fosfatos de metales alcalinos (preferiblemente con el mismo me-
tal alcalino que la salmuera cargada) o la forma ácida libre
de estos fosfatos. El uso de estos compuestos formadores de
25 gel es especialmente eficaz, y por lo tanto preferido, cuando



5. 2075

1 se emplean filmes de membrana con un espesor de unos 8 mils
(0,203 mm) o menos ya que, según se cree, estos geles pueden
contribuir a reducir las impurezas de cloruros en el carbona-
to producido final. Debido a ello, cuando la salmuera contie-
5 ne pocos o ningún catión polivalente, puede agregarse a propó-
sito a la salmuera uno o más de ellos con objeto de que pueda
formarse un gel hinchado por el agua sobre la membrana en su
interfase con el anolito.

Típicamente, en una forma preferida de operación, la
10 salmuera se carga saturada o próxima a la saturación con obje-
to de que la concentración del anolito sea máxima y con ello
resulten mínimas las necesidades de voltaje de la célula. Tam-
bién afectan a la concentración del anolito la velocidad de
carga de la salmuera y la densidad de corriente de la célula.
15 Unas velocidades de carga de la salmuera mayores aumentan los
sólidos del anolito mientras que a densidades de corriente en
la célula mayores, por el contrario, se agotan más rápidamente
los sólidos del anolito. En el caso ideal, estos tres parámetros
relacionados entre sí se seleccionan y se controlan de manera
20 que el anolito en cualquier momento dado tenga una concentra-
ción de sólidos de alrededor del 75 % o más de la saturación,
con objeto de reducir las necesidades de voltaje de la célula.
Unas concentraciones del anolito inferiores al 75 % de la sa-
turación, naturalmente, son igualmente adecuadas cuando pue-
25 den aceptarse unos voltajes de la célula más altos.



ENT 1978

1 El el compartimiento catódico 4, el electrolito car-
gado al poner en marcha el procedimiento para formar el cato-
lito inicial debe ser un electrolito con el mismo metal alcal-
lino que la salmuera cuando el producto deseado es un solo
5 tipo de carbonato de metal alcalino. Además, este electrolito
debe ser el carbonato si se quieren alcanzar más rápidamen-
te las condiciones de equilibrio del proceso. Cuando una o
las dos consideraciones citadas no tiene importancia primor-
dial, entonces, naturalmente, pueden utilizarse otros electro-
10 litos con cationes metálicos alcalinos diferentes y/o aniones
diferentes, tales como los hidróxidos o los bicarbonatos. Co-
mo se ha indicado, este electrolito solamente necesita ser
cargado una vez al iniciarse el procedimiento ya que el ca-
tolito es continuamente repuesto durante la electrolisis con
15 el ion metálico alcalino de la salmuera cargada.

 En el procedimiento de la invención, el dióxido de
carbono gaseoso es introducido en el catolito de tal manera
que reaccione con el hidróxido metálico alcalino (formado a
partir de los iones metálicos alcalinos que migran a través
20 de la membrana 2 y los iones hidroxilo generados en el cáto-
do 7), fundamentalmente en el espacio del catolito 15 situa-
do entre la membrana 2 y el cátodo 7. La forma más eficaz
de conseguir esto es admitiendo directamente el dióxido de
carbono en el espacio del catolito 15. En la célula de la
25 Figura 1 esto se consigue, en la forma más preferida de



ENE. 1976

1 operación, introduciendo el dióxido de carbono en el compartimiento catódico 4 a través solamente de la entrada primaria 16. Alternativamente, en el método menos preferido de operación, porque puede contaminar al subproducto hidrógeno gaseoso y solamente es eficaz en las células con una buena circulación del catolito, todo el dióxido de carbono se introduce en el compartimiento catódico 4 exclusivamente a través de la entrada secundaria 18 y el dióxido de carbono es arrastrado por las corrientes de catolito (generadas por el desprendimiento de hidrógeno y por ebullición) alrededor y a través del cátodo 7 (que, como se ha dicho ya, normalmente será foraminoso) hasta el espacio del catolito 15. Alternativamente, pueden utilizarse ambas entradas 16 y 18 para interponer el dióxido de carbono requerido en el espacio del catolito 15. En la célula de la Figura 2, el dióxido de carbono, como se ha explicado anteriormente, se interpone en el espacio del catolito 15 a través de la multiplicidad de aperturas 19 dispuestas en el elemento superficial 20 del cátodo hueco 7a que está frente a la membrana 2.

20 La cantidad de dióxido de carbono interpuesta en el espacio del catolito 15 debe ser la cantidad que produce por lo menos alrededor del 90 % del carbonato deseado si se quiere conseguir altas eficiencias de corriente, es decir del orden de alrededor del 90 % o más. Sin embargo, todavía se prefiere más utilizar el dióxido de carbono en cantidades que



1 produzcan alrededor del 97 % o más de carbonato de metal al-
 calino, ya que en este caso las eficiencias de corriente son
 máximas y generalmente se observa que son superiores al 95 %.
5 Por esta razón, la cantidad estequiométrica exacta de dióxi-
 do de carbono para producir esencialmente solo una sal carbó-
 nica es la ideal y más preferiblemente utilizada. Cuando se
 utiliza una cantidad inferior a la estequiométrica, el carbo-
 nato producido contendrá pequeñas cantidades del hidróxido
 metálico alcalino mientras que el uso de un exceso estequio-
10 métrico de dióxido de carbono da lugar a un carbonato que
 contiene una pequeña cantidad de bicarbonato.

 El dióxido de carbono empleado en el procedimiento
 de la invención puede tener una pureza del 100 % esencialmen-
 te o puede estar mezclado con otros gases inertes como nitró-
15 geno y oxígeno como, por ejemplo, cuando se utilizan como fuen-
 te de dióxido de carbono los gases de chimenea resultantes de
 la combustión de la hulla, gas, petróleo y similares. Sin em-
 bargo, el uso de dióxido de carbono de gas de chimenea es me-
 nos preferido ya que contamina al subproducto hidrógeno ga-
20 seoso y por esta razón no se emplea normalmente cuando se de-
 sea un hidrógeno de gran pureza.

 La anchura del espacio del catolito 15 entre la mem-
 brana 2 y el cátodo 7 es idealmente la distancia que reduce
 al mínimo el voltaje de la célula requerido para establecer
25 y mantener la densidad de corriente deseada en la célula.



1 En general, para cualquier serie dada de condiciones de ope-
ración de la célula, el voltaje de la célula variará con
esta distancia, dependiendo el óptimo fundamentalmente de la
densidad de corriente de la célula y secundariamente de la
5 pureza del dióxido de carbono empleado. Debido al efecto de
cortina del gas sobre el cátodo 7, causado por el despren-
dimiento de hidrógeno y la ebullición y considerando además
la interposición del dióxido de carbono gaseoso en el espa-
cio del catolito 15, efectos ambos que aumentan con las ma-
10 yores densidades de corriente, la anchura del espacio del ca-
tolito 15 generalmente debe ser aumentada a medida que aumen-
ta la densidad de la corriente de electrolisis si se desea
emplear un voltaje mínimo de la célula. Cuando se emplea di-
óxido de carbono conteniendo otros gases, como gas de chime-
15 nea, entonces la distancia también puede ser aumentada para
compensar el efecto de cortina del gas producido por estos
otros gases. Todavía otro factor que afecta a esta distan-
cia óptima es la configuración de la célula, especialmente
cuando el dióxido de carbono es admitido exclusiva o funda-
20 mentalmente en la parte baja de la célula. Las células con
elevadas relaciones de altura a anchura generalmente requieren
distancias mayores. Desde un punto de vista práctico, tenien-
do en cuenta todos estos factores relacionados entre sí, la
25 distancia entre la membrana 2 y el cátodo 7 en el espacio
del catolito 15 debe ser seleccionada de manera que el vol-



1 taje de operación de la célula no exceda en más de alrededor
del 10 % al voltaje mínimo observado cuando se emplea la dis-
tancia óptima. Las anchuras de los espacios catódicos 15 que
cumplen estos criterios serán típicamente alrededor de 0,10
5 a 1,0 pulgadas (2,54 a 25,4 mm) para unas densidades de co-
rriente de la célula del orden de 1 a 5 amperios/pulgada²
(15,5-77,5 A/dm²).

 Con respecto a la distancia entre el ánodo 5 y la
membrana 2, idealmente esta distancia es la mínima que man-
tiene un alto rendimiento de corriente con respecto a la ge-
neración de cloro y además debe ser suficientemente grande
10 para permitir la circulación del anolito y la acumulación del
revestimiento de gel hinchado por agua anteriormente descri-
to. Teniendo en cuenta estas consideraciones, una distancia
15 de unas 0,05 pulgadas (1,27 mm) es normalmente la mínima que
puede ser empleada. Aumentando la distancia ánodo-membrana
aumenta el voltaje de la célula y, por lo tanto, el máximo
típicamente no pasa de alrededor de 0,25 pulgadas (6,3 mm)
si el voltaje de la célula ha de ser mínimo.

20 Normalmente, la concentración en el catolito del car-
bonato más cualquier subproducto hidróxido o bicarbonato pre-
sente, será la que se produce naturalmente bajo las condi-
ciones de operación de la célula utilizadas e idealmente es
alrededor del 75 al 100 % de la saturación con objeto de re-
25 ducir al mínimo las necesidades de voltaje y el coste de eli-



1 minación del agua del carbonato producido final. Cuando sea
necesario evitar la precipitación del carbonato, se agrega
agua externa al catolito. Esto es necesario habitualmente
5 cuando se producen carbonatos de metales alcalinos a partir
de salmueras anolíticas con concentraciones iguales a sus
puntos de saturación o próximas a ellas.

La temperatura del anolito y del catolito en el pro-
cedimiento de la invención no es especialmente crítica y pue-
de variar entre amplios límites. Como cuestión práctica, las
10 temperaturas utilizadas serán las temperaturas autógenas de
los parámetros del proceso empleados y típicamente varían, de-
pendiendo de factores como la densidad de corriente y la tem-
peratura ambiente de la célula, entre 60 y 110°C aproxima-
mente.

15 Análogamente, la presión hidrostática del anolito y
del catolito no es especialmente crítica. Como cuestión prác-
tica, la presión hidrostática de ambos debe ser aproximadamen-
te igual con objeto de reducir al mínimo las fuerzas de defor-
mación sobre la membrana. Una diferencial de presión positiva
20 sobre el anolito puede ser útil algunas veces cuando la dis-
tancia entre el ánodo y la membrana es bastante estrecha para
evitar el contacto ánodo-membrana y, además, ejerce el efecto
ventajoso de aumentar la permeación de agua a través de la
membrana con los iones metálicos alcalinos. Además, es evi-
25 dente que empleando presiones hidrostáticas próximas a la



1976

1 atmosférica, se reduce al mínimo la presión requerida para
cargar el dióxido de carbono en la célula. Cuando esto no
es una consideración importante y se desea reducir el efecto
de cortina del gas sobre el cátodo, pueden utilizarse pre-
5 siones hidrostáticas mayores del anolito y del catolito siem-
pre que sean de magnitud aproximadamente igual con objeto de
no imponer una tensión excesiva sobre la membrana.

En el procedimiento de la invención, son habituales
unas densidades de corriente del orden de 2 a 4 amperios por
10 pulgada² (ASI) (31,0 a 62,0 A/dm²). Unas densidades de co-
rriente mayores o menores son igualmente satisfactorias y
pueden ser utilizadas si resulta económicamente factible.
Las densidades de corriente bajas requieren más células pa-
ra la producción de un volumen dado de producto mientras
15 que las grandes densidades de corriente requieren mayores
voltajes de la célula y por lo tanto más energía eléctrica
y producen más calor. En este aspecto, unas altas densida-
des de corriente, v.g. 5-8 ASI (77,5-124,0 A/dm²) pueden exi-
gir el empleo de medios de refrigeración dentro o alrededor
20 de la célula para limitar la temperatura superior de la
misma. Así, los factores económicos como las consideracio-
nes de capital y energía antes descritas determinarán nor-
malmente la densidad de corriente óptima, que en la mayoría
de los casos no debe esperarse que sea inferior a alrededor
25 de 1 ASI (15,5 A/dm²) o superior a alrededor de 5 ASI (77,5



1 A/dm²).

5 El catolito se descarga típicamente del compartimen-
to catódico a una velocidad proporcional a la velocidad de
transporte de los iones metálicos alcalinos hidratados a tra-
vés de la membrana (proporcional a la densidad de corriente)
y a la velocidad de cualquier agua externa agregada al cato-
lito con objeto de mantener un volumen del catolito esencial-
mente constante. Después de ser descargado, típicamente el ca-
tolito es transportado a un tanque de almacenamiento antes
10 de su posterior transformación por ejemplo por concentración,
secado o envasado para su envío. En este momento, cualquier
subproducto hidróxido o bicarbonato residual puede ser quími-
camente eliminado si se considera indeseable en el producto
final. El hidróxido metálico alcalino residual es simplemente
15 separado por adición de dióxido de carbono o un bicarbonato
(del mismo metal alcalino que el carbonato producido), en can-
tidad suficiente para convertir el hidróxido subproducto pre-
sente en el carbonato. El bicarbonato residual, por otra par-
te, puede ser separado por dos métodos, independientes o en
20 combinación. Si el carbonato producido es concentrado o se-
cado, el primer medio consiste en emplear temperaturas sufi-
cientemente altas durante un periodo de tiempo adecuado pa-
ra descomponer el bicarbonato residual y convertirlo en car-
bonato. Alternativamente, el bicarbonato metálico alcalino
25 residual en el catolito descargado se hace reaccionar con una



1 cantidad estequiométrica de un hidróxido del mismo metal alcalino.

5 Los carbonatos de metales alcalinos, y especialmente los carbonatos de sodio y potasio, son productos químicos industriales muy conocidos, empleados en grandes volúmenes. Como los productos de la técnica anterior, los carbonatos de metales alcalinos producidos por el procedimiento de esta invención pueden ser vendidos como líquidos o como materiales sólidos anhidros o hidratados y son producidos a partir del catolito descargado por medios convencionales en la industria tales como concentración, secado y similares. Análogamente, pueden ser utilizados para usos terminales análogos como: en la manufactura de vidrio, alúmina, papel y detergentes; como precursor de otros compuestos de metales alcalinos; y como absorbentes regenerables del dióxido de carbono y del sulfuro de hidrógeno. Como puede observarse, muchas aplicaciones industriales no requieren carbonato de metales alcalinos de pureza absoluta con respecto al hidróxido o bicarbonato de metal alcalino y, por lo tanto, pueden emplear carbonatos preparados por el procedimiento de la invención que contengan pequeñas cantidades (v.g. 3 %) de estos subproductos.

10

15

20

EJEMPLOS

25 Se utiliza una célula electrolítica como la indicada en la Figura 3 para los ejemplos reunidos en las Tablas I y II. La célula utilizada, generalmente designada con el nº 21, está



1 dividida por una membrana 22 en un compartimiento anódico
'23 y un compartimiento catódico 24 formado por elementos 25
y 26 semicelulares, cilíndricos, de vidrio, con unos diámetros
internos de 2 pulgadas (50,8 mm) respectivamente.

5 En el compartimiento anódico 23 se coloca un tubo de
entrada de salmuera 27, construido en titanio metálico, al
que se suelda un ánodo circular 28 dispuesto esencialmente pa-
ralelo a la membrana 22. El ánodo 28 tiene un diámetro de
aproximadamente 1,95 pulgadas (49,5 mm) y está fabricado en
10 una malla expandida de titanio metálico con un revestimien-
to con una relación molar $2\text{TiO}_2:\text{RuO}_2$. La salmuera agotada se
descarga a través de la salida 29 mientras el subproducto
cloro gaseoso es evacuado a través del conducto vertical 30
para el anolito que, en todos los ejemplos, está lleno de ano-
15 lito hasta una altura de 11,5 pulgadas (292 mm). El volumen
total de anolito en el compartimiento anódico 23 y en el con-
ducto vertical 30 es alrededor de 335 cm^3 . Para asegurar un
buen cierre, la junta 31 con un diámetro interno de alrededor
de 49,5 mm se coloca entre el elemento semicelular 25 y la
20 membrana 22.

En el compartimiento catódico 24 se coloca un siste-
ma catódico 32 dispuesto generalmente paralelo y separado de
la membrana 22 por una junta 33 con un diámetro interno de
1,95 pulgadas (49,5 mm). El sistema catódico 32 está consti-
25 tuído por una placa 34 de acero inoxidable, perforada, cir-



1 cundada por un reborde de sujeción 35. A través del reborde
de sujeción 35, en el fondo de la célula 21, pasa una entra-
da 36 de dióxido de carbono con orificios de salida 37 que
5 dirigen el dióxido de carbono gaseoso generalmente hacia
arriba y hacia los lados, dirigiéndolo a la membrana 22. El
catolito que contiene el carbonato producido se descarga por
la salida 38 mientras que el subproducto hidrógeno gaseoso
es evacuado a través del conducto vertical 39 del catolito
que, en todos los ejemplos, está lleno de catolito hasta una
10 altura de 9 pulgadas (229 mm). Cuando se agrega agua al ca-
tolito en algunos de los ejemplos, se carga en el tubo ver-
tical 39 del catolito. El volumen total de catolito en el
compartimiento catódico 24 y en el conducto vertical 39 es
alrededor de 195 cm³. Finalmente, se utiliza la junta 40 en-
15 tre el reborde de sujeción 35 y el elemento semicelular 26
para garantizar un cierre hidráulicamente impermeable entre
estos dos componentes de la célula.

En todos los ejemplos, la membrana utilizada estaba
constituída por un filme de un copolímero de tetrafluoreti-
20 leno y perfluor[éter 2-(2-fluorsulfoniletoksi)-propil-vini-
lico] que primero había sido estratificado sobre un género
T-12 (Teflon de cuenta cuadrada) y después hidrolizado para
convertir los grupos fluoruro sulfónico del copolímero en
grupos ácido sulfónico. Para los ejemplos de la Tabla I, el
25 filme utilizado tenía un espesor de 7 mils (0,18 mm) y esta-



1 ba formado por un copolímero que, después de la hidrólisis,
 tenía un peso equivalente $-SO_3H$ alrededor de 1200 y una absor-
 ción de agua a $100^\circ C$ de alrededor del 25 % en peso. Los ejemplos
 de la Tabla II, por otra parte, utilizan un filme de 3,5 mils
5 (0,09 mm) de espesor, construido con un copolímero que, des-
 pués de la hidrólisis, tiene un peso equivalente $-SO_3H$ de
 1100 aproximadamente y una absorción de agua a $100^\circ C$ de alre-
 dedor del 38 % en peso.

 En todos los ejemplos, salvo indicación en contrario,
10 se utiliza una corriente de 6 amperios o alrededor de 2 ampe-
 rios/pulgada² (ASI) ($31 A/dm^2$) de superficie de membrana ex-
 puesta a los electrolitos. Además, los anolitos utilizados en
 todos los ejemplos contienen $0,26 cm^3$ de H_3PO_4 al 85 % por
 litro y son acidulados con HCl hasta un pH de 2,0 aproxima-
15 damente. Los otros parámetros de operación de la célula emplea-
 dos para los ejemplos son los indicados en las tablas. Los
 datos para cada uno de los ejemplos fueron tomados después
 de que la célula había estado funcionando durante 18 horas
 como mínimo en la forma establecida, para garantizar unas
20 condiciones esencialmente de equilibrio.

 Los ejemplos demuestran que se obtienen altos rendimien-
 tos de corriente a una densidades de corriente comprendidas
 entre 3 y 5 ASI (31 y $77,5 A/dm^2$) cuando se introduce dió-
 xido de carbono a una velocidad próxima a la estequiométri-
25 ca para la producción de carbonato, es decir, a una veloci-

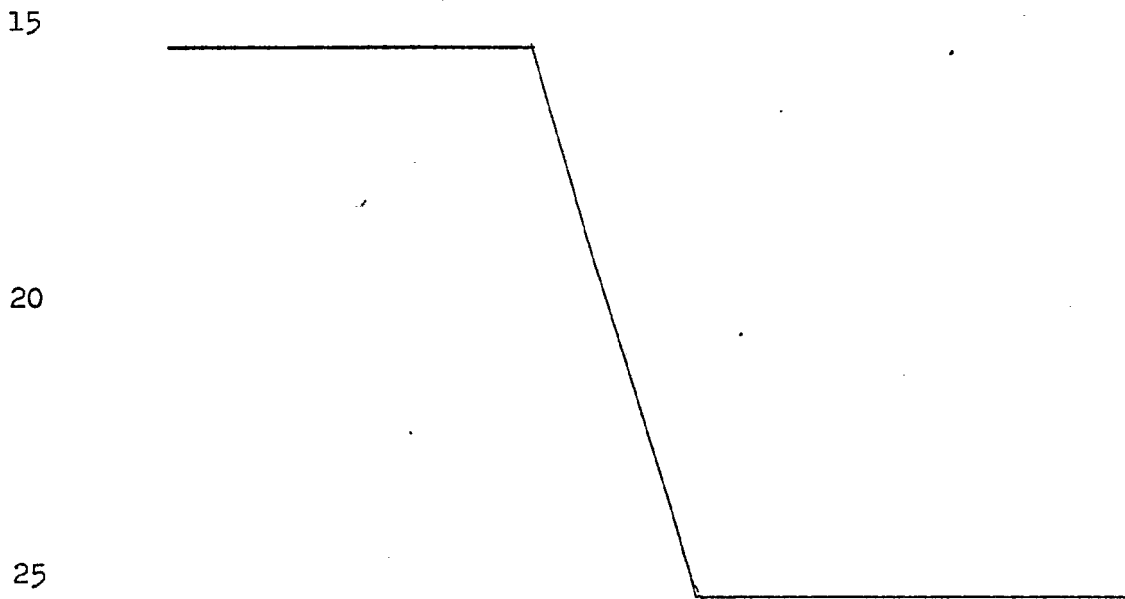


1 dad que produzca alrededor de 90 % en peso o más de carbona-
to y 10 % en peso o menos de hidróxido o de bicarbonato y
que se obtiene rendimientos máximos cuando el dióxido de car-
bono es exactamente el suficiente o un poco menos o más de
5 la cantidad estequiométrica (es decir, cuando el carbonato
producido contiene no más de alrededor del 3 % en peso de hi-
dróxido o bicarbonato). Es notable la sorprendente reducción
de los cloruros en el catolito, al pasar el tiempo de funcio-
namiento de la célula, a niveles muy inferiores a los que se
10 obtienen en la producción de hidróxido y la capacidad de una
membrana de incluso 3,5 mils (0,09 mm) para limitar la conta-
minación por cloruro a niveles comercialmente aceptables. Ade-
más, es evidente que el uso de una membrana más delgada pro-
duce una reducción significativa de los voltajes de la célula
15 (requiriéndose por término medio alrededor de un 20 % menos
para las células de membrana de 3,5 mils (0,09 mm) en compa-
ración con las células de membrana de 7,0 mils (0,18 mm)) sin
comprometer los rendimientos de corriente o la capacidad del
procedimiento para producir un carbonato comercial de gran
20 pureza. Además, hay que señalar la gran concentración de car-
bonato de metal alcalino (casi saturado) producida en los
Ejemplos 14-16 y 20, que reduce al mínimo la energía reque-
rida para concentrar más o secar el catolito descargado para
obtener los productos finales del comercio. Finalmente, en
25 las células de membrana de 3,5 (0,09) y 7,0 mils (0,18 mm)



1 se ha observado que los voltajes de la célula solo aumentan
ligeramente después de un funcionamiento prolongado de las
células y parecen alcanzar un estado estacionario al cabo de
algunos días de operación continua de la célula.

5 Los expertos en la técnica observarán que los grupos
ácidos sulfónico del filme de membrana de copolímero de áci-
do perfluorsulfónico aquí descrito serán convertidos en el
procedimiento de la invención en la sal metálica alcalina y
que la descripción anterior y las reivindicaciones que si-
10 guen, aunque hablan solamente de la forma ácido sulfónico del
copolímero por razones de sencillez y claridad, pretenden des-
cribir y abarcar con igual fuerza y efecto el uso de filmes
de membrana de la forma sal de metal alcalino de los copolíme-
ros de ácido perfluorsulfónico.



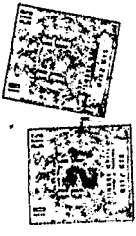


TABLA I
Producción de K_2CO_3 en una célula de membrana de 7 mils (0,18 mm)¹

Ej.	Días des- pués de la puesta en marcha	Caudal de alimentación de CO_2 (cc/min.) ²	Caudal de ali- mentación de salmuera (cc/min.)	Temperatura(°C) de la célula	Voltaje de la célula	Sólidos del cató- do (g/l)	KOH (%)	K_2CO_3 (%)	$KHCO_3$ (%)	KCl (g/l)	Rendimien- to de co- rriente (%)
1	9	55	5,4	79	5,75	545	0	89,7	10,3	-	94,4
2	15	85	4,0	78	5,35	560	0	90,3	9,7	0,356 ³	94,3
3	17	90	1,9	84	4,95	525	0	85,0	15,0	-	91,6
4	18	75	1,7	85	4,95	533	0	91,0	9,0	0,190	95,3
5	25	50	5,4	75	5,35	555	0	96,4	3,6	-	94,8
6	30	35	1,3	87	5,10	523	1,9	98,1	0	0,001	99,2
7	32	30	5,4	84	71	524	2,5	97,5	0	-	97,7
8	37	20	2,7	89	74	497	16,1	83,9	0	-	85,1
9	40	0	10,0	88	70	415	100	0	0	0,020	58,7
10	49	40	6,3	75	67	498	1,6	98,4	0	0,012	95,5

1. Parámetros de operación constantes de la célula

- a) salmuera - KCl acuoso (225 g/l)
 - b) separación entre el ánodo y la membrana - 0,25 pulgadas (6,35 mm)
 - c) separación entre el cátodo y la membrana - 0,125 pulgadas (3,175 mm)
 - d) caudal de alimentación de H_2O al cátodo - 12,4 cc/h.
2. La cantidad estequiométrica de CO_2 requerida a una corriente de 6 amperios para producir solamente K_2CO_3 es teóricamente 41,8 cc CO_2 /minuto.
3. El KCl en el cátodo se determina 16 días después de poner en marcha la célula.

TABLA I

Producción de K_2CO_3 en una célula

<u>Ej.</u>	<u>Días des pués de la puesta en marcha</u>	<u>Caudal de alimenta- ción de CO_2 (cc/min.)²</u>	<u>Caudal de ali- mentación de salmuera (cc/min.)</u>	<u>Temperatura anólito en</u>
1	9	55	5,4	79
2	15	85	4,0	78
3	17	90	1,9	84
4	18	75	1,7	85
5	25	50	5,4	75
6	30	35	1,3	87
7	32	30	5,4	84
8	37	20	2,7	89
9	40	0	10,0	88
10	49	40	6,3	75

1. Parámetros de operación constantes de la célula
 - a) salmuera - KCl acuoso (225 g/l)
 - b) separación entre el ánodo y la membrana -
 - c) separación entre el cátodo y la membrana
 - d) caudal de alimentación de H_2O al católito
2. La cantidad estequiométrica de CO_2 requerida es teóricamente 41,8 cc CN/minuto.
3. El KCl en el católito se determina 16 días d



TABLA I

Producción de K_2CO_3 en una célula de membrana de 7 mils (0,18 mm)¹

de ta- e CO_2 n.) ²	Caudal de ali- mentación de salmuera (cc/min.)	Temperatura(°C)		Voltaje de la célula	Sólidos del catoli- to (g/l)	KOH (%)	K_2CO_3 (%) ³	KHCO ₃ (%) ³	KCl (g/l)	Rendimien- to de co- rriente (%)
		anolito	catolito							
	5,4	79	-	5,75	545	0	89,7	10,3	-	94,4
	4,0	78	-	5,35	560	0	90,3	9,7	0,356 ³	94,3
	1,9	84	-	4,95	525	0	85,0	15,0	-	91,6
	1,7	85	-	4,95	533	0	91,0	9,0	0,190	95,3
	5,4	75	64	5,35	555	0	96,4	3,6	-	94,8
	1,3	87	72	5,10	523	1,9	98,1	0	0,001	99,2
	5,4	84	71	-	524	2,5	97,5	0	-	97,7
	2,7	89	74	-	497	16,1	83,9	0	-	85,1
	10,0	88	70	-	415	100	0	0	0,020	58,7
	6,3	75	67	4,87	498	1,6	98,4	0	0,012	95,5

Concentración constante de la célula
de salmuera acuosa (225 g/l)

Distancia entre el ánodo y la membrana - 0,25 pulgadas (6,35 mm)

Distancia entre el cátodo y la membrana - 0,125 pulgadas (3,175 mm)

Alimentación de H_2O al catolito - 12,4 cc/h.

Consumo volumétrico de CO_2 requerida a una corriente de 6 amperios para producir solamente K_2CO_3

41,8 cc CN/minuto.

El rendimiento del catolito se determina 16 días después de poner en marcha la célula.



TABLA II

Producción de K_2CO_3 en una célula de membrana de 3,5 mils (0,09 mm)¹

Ej. marcha	Días des- pués de la puesta en marcha	Caudal de alimenta- ción de CO_2 (cc/min.) ²	Caudal de alimenta- ción de agua (cc/min.)	Temperatura (°C) anodito catodito	Voltaje de la célula	Sólidos del cátodo- ánodo (g/l)	KOH (%)	K_2CO_3 (%)	KHCO ₃ (%)	KCl (g/l)	Rendimien- to de co- rriente (%)	
11	4	50	12,4	-	84	3,53	569	0	89,9	10,1	-	93,6
12	5	50	12,4	-	85	3,62	548	0	95,4	4,6	0,140	92,5
13	11	50	8,7	-	-	3,87	577	0	98,8	1,2	-	94,8
14	12	50	8,7	-	-	3,87	589	0	97,4	2,6	0,400	96,0
15	16	50	0	-	79	4,10	758	1,7	98,3	0	-	95,5
16	18	50	0	-	83	4,10	767	0,7	99,3	0	-	93,9
17	20	50	0	-	90	4,03	788	1,4	98,6	0	0,200	99,3
18	37	70	10,5	82	84	4,75	573	0,5	99,5	0	0,400	96,6
19	46	90	10,5	74	83	5,82	662	0,8	99,2	0	0,100	96,5
20	50	110	10,5	94	103	6,67	771	2,2	97,8	0	N.D.	97,1

1. Parámetros constantes de operación de la célula

- salmuera - KCl acuoso ((225 g/l)
- caudal de alimentación de salmuera al anodito - 4 cc/minuto
- distancia entre el ánodo y la membrana - 0,0625 pulgadas (1,59 mm)
- distancia entre el cátodo y la membrana - 0,0933 pulgadas (2,38 mm)
- en el Ejemplo 18, se utilizó un densidad de corriente de 3 ASI (46,5 A/dm²) y un caudal de alimentación de KCl de 6,1 cc/minuto

TABLA II
Producción de K_2CO_3 en una célula

<u>Ej.</u>	<u>Días des pués de la puesta en marcha</u>	<u>Caudal de alimenta- ción de CO_2 (cc/min.)²</u>	<u>Caudal de alimenta- ción de agua (cc/min.)</u>	<u>Temperatura anólito ca</u>
11	4	50	12,4	-
12	5	50	12,4	-
13	11	50	8,7	-
14	12	50	8,7	-
15	16	50	0	-
16	18	50	0	-
17	20	50	0	-
18	37	70	10,5	82
19	46	90	10,5	74
20	50	110	10,5	94

1. Parámetros constantes de operación de la célula
- a) salmuera - KCl acuoso ((225 g/l)
 - b) caudal de alimentación de salmuera al ánodo
 - c) distancia entre el ánodo y la membrana - 0,5
 - d) distancia entre el cátodo y la membrana - 1
 - e) en el Ejemplo 18, se utilizó un densidad de alimentación de KCl de 6,1 cc/minuto



TABLA II

Producción de K_2CO_3 en una célula de membrana de 3,5 mils (0,09 mm)¹

Caudal de alimentación de CO_2 (min.) ²	Caudal de alimentación de agua (cc/min.)	Temperatura (°C)		Voltaje de la célula	Sólidos del catolito (g/l)	KOH (%)	K_2CO_3 (%) ³	$KHCO_3$ (%)	KCl (g/l)	Rendimiento de corriente (%)
		anólito	catolito							
50	12,4	-	84	3,53	569	0	89,9	10,1	-	93,6
50	12,4	-	85	3,62	548	0	95,4	4,6	0,140	92,5
50	8,7	-	-	3,87	577	0	98,8	1,2	-	94,8
50	8,7	-	-	3,87	589	0	97,4	2,6	0,400	96,0
50	0	-	79	4,10	758	1,7	98,3	0	-	95,5
50	0	-	83	4,10	767	0,7	99,3	0	-	93,9
50	0	-	90	4,03	788	1,4	98,6	0	0,200	99,3
70	10,5	82	84	4,75	573	0,5	99,5	0	0,400	96,6
90	10,5	74	83	5,82	662	0,8	99,2	0	0,100	96,5
10	10,5	94	103	6,67	771	2,2	97,8	0	N.D. ³	97,1

antes de operación de la célula

solución acuosa ((225 g/l)

alimentación de salmuera al anólito - 4 cc/minuto

entre el ánodo y la membrana - 0,0625 pulgadas (1,59 mm)

entre el cátodo y la membrana - 0,0933 pulgadas (2,38 mm)

En la prueba 18, se utilizó un densidad de corriente de 3 ASI (46,5 A/dm²) y un caudal de alimentación de 6,1 cc/minuto

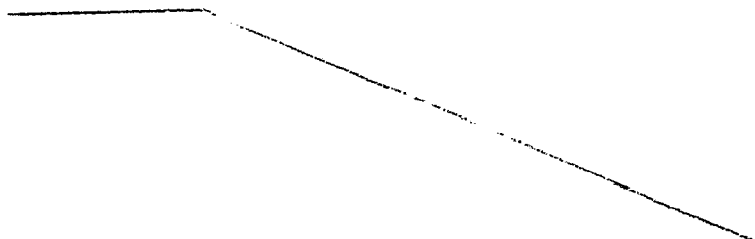


TABLA II (continuación)

- f) En el Ejemplo 19, se utilizó una densidad de corriente de 4 ASI (62 A/dm^2) y un caudal de alimentación de KCl de $10,7 \text{ cc/minuto}$
- g) En el Ejemplo 20, se utilizó una densidad de corriente de 5 ASI ($77,5 \text{ A/dm}^2$) y un caudal de alimentación de KCl de $11,0 \text{ cc/minuto}$
2. La cantidad estequiométrica de CO_2 requerida para producir solamente K_2CO_3 es teóricamente $6,964 \text{ cc CN/minuto}$
3. El KCl no fué detectable.

TABLA II (c.

- f) En el Ejemplo 19, se utilizó una densidad de mentación de KCl de 10,7 cc/minuto
 - g) En el Ejemplo 20, se utilizó una densidad de de KCl de 11,0 cc/minuto
2. La cantidad estequiométrica de CO₂ requerida pa 6,964 cc CN/minuto
 3. El KCl no fué detectable.



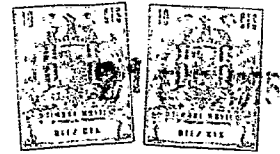


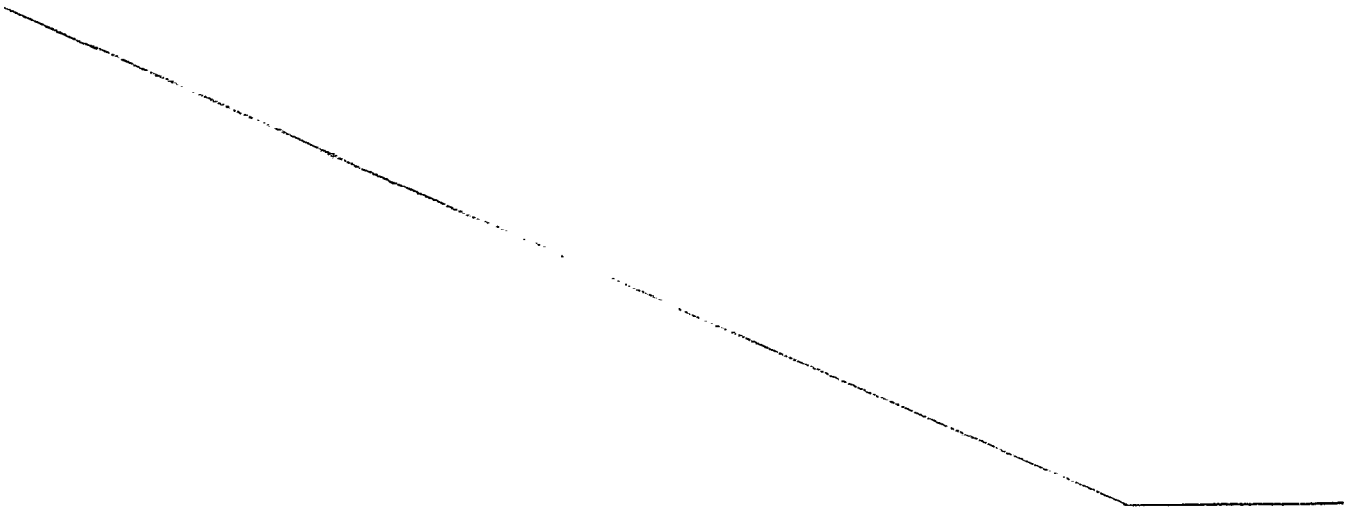
TABLA II (continuación)

19, se utilizó una densidad de corriente de 4 ASI (62 A/dm^2) y un caudal de alimentación de 10,7 cc/minuto

20, se utilizó una densidad de corriente de 5 ASI ($77,5 \text{ A/dm}^2$) y un caudal de alimentación de 10,7 cc/minuto

La cantidad de CO_2 requerida para producir solamente K_2CO_3 es teóricamente

calculable.





1 De la descripción y ejemplos anteriores, los expertos
en la técnica deducirán que el procedimiento de esta invención
es capaz de producir carbonatos de metales alcalinos de gran
pureza, prácticamente sin contaminar por cloruros de metales
5 alcalinos, a unos rendimientos de corriente de 95 % y mayores.
Además, es evidente que el procedimiento de la invención con-
sigue esto a un nivel de consumo de energía comparable a las
operaciones comerciales de células de diafragma y de mercurio
y que es una alternativa económicamente viable de dichos pro-
10 cedimientos. Además son notables los hallazgos de que el pro-
cedimiento puede funcionar a altas densidades de corriente
(v.g. 2 ASI ($31 \text{ A}/\text{dm}^2$) o más) durante largos periodos de tiem-
po sin degradación de la membrana y sin un aumento significa-
tivo de las necesidades de voltaje de la célula por operación
15 prolongada y es capaz de producir directamente líquidos de
carbonatos metálicos alcalinos saturados o casi saturados, re-
duciendo así al mínimo la energía requerida para concentrar o
secar con objeto de obtener los productos en forma comercial.

20 A la vista de estas características y ventajas del pro-
cedimiento de la invención, puede verse que los solicitantes
han proporcionado un nuevo método viable para la producción
de carbonatos de metales alcalinos que presenta los atributos
deseables de los procedimientos en célula de mercurio y de dia-
fragma sin sus inconvenientes y desventajas inherentes - un
25 objetivo que ha sido largo tiempo buscado pero nunca alcanzado
por la industria.

1 En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la producción de un carbonato
metálico alcalino en una célula electrolítica, a una efi-
ciencia de corriente del 90 % o más, cuyo método consis-
te en:

10 A. electrolizar una solución acuosa de un cloruro
metálico alcalino en una célula electrolítica provista de
un ánodo y un cátodo en compartimientos del anolito y del
catolito separados por una membrana cambiadora de ion per-
moselectiva que es impermeable al flujo hidráulico y que
está separada del cátodo;

15 B. inyectar dióxido de carbono en el compartimiento
del catolito, en cantidad suficiente para convertir prác-
ticamente la totalidad del hidróxido metálico alcalino que
se forma en aquél en un carbonato metálico alcalino.

20 C. utilizar una densidad de corriente superior a
1 amperio/pulgada² (15,5 A/dm²), de magnitud suficiente
para reducir el cloruro metálico alcalino en el sólido
del catolito a menos de 400 partes por millón;

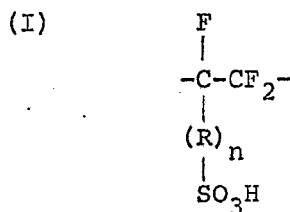
D. retirar del compartimiento del catolito el car-
bonato metálico alcalino;

25 E. opcionalmente, introducir en el compartimiento
del catolito un compuesto capaz de formar con un catión me

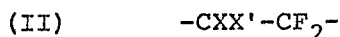
1 tático polivalente un gel reversible que es insoluble en agua
a un pH superior a 5,5 pero soluble en agua a un pH infe-
rior a 3,0;

F. donde dicha membrana,

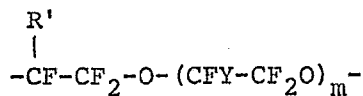
5 1. está constituida esencialmente por un filme de un copo-
límero que contiene unidades estructurales periódicas
de fórmula:



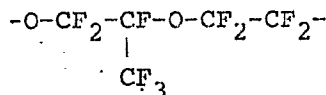
Y



donde R representa el grupo



o el grupo



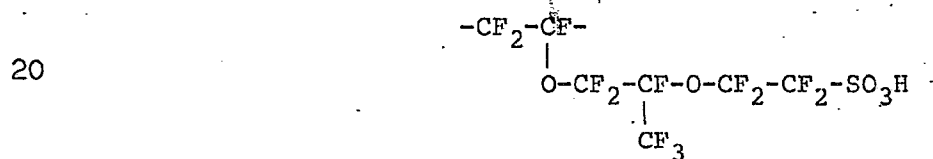
25 donde R' es flúor o perfluoralquilo de 1 a 10 átomos
de carbono, Y es flúor o trifluorometilo, m es 1, 2 o
3, n es 0 o 1, X es flúor, cloro o trifluorometilo y
X' es X o $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_z-$, donde z es 0 o un número ente-
ro de 1 a 5; encontrándose presentes las unidades de
fórmula (I) en una cantidad suficiente para formar un

- 1 copolímero con un peso equivalente de $-SO_3H$ de 1000 a 1400 aproximadamente,
2. cuando está sumergida en agua a $100^\circ C$, es capaz de absorber por lo menos un 15 % en peso de agua y
- 5 3. tiene un espesor no superior a unas 8 mils (0,203 mm).

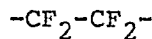
2. Un método según la Reivindicación 1, donde el copolímero de la membrana tiene un peso equivalente de $-SO_3H$ de 1050 a 1250 aproximadamente.

10 3. Un método según la Reivindicación 1, en el que se agrega a la solución de cloruro metálico alcalino y se introduce en el compartimiento del catolito un compuesto capaz de formar con un catión metálico polivalente un gel reversible que es insoluble en agua a un pH superior a 5,5 pero soluble en agua a un pH inferior a 3,0.

15 4. Un método según la Reivindicación 1, donde el filme de la membrana está constituido esencialmente por un copolímero que contiene unidades estructurales periódicas de fórmula:



y



25 y es capaz de absorber como mínimo alrededor del 25 % en peso de agua.

1

5. Un método según la Reivindicación 4, donde el copolímero de la membrana tiene un peso equivalente de $-SO_3H$ de 1050 a 1250 aproximadamente.

5

6. Un método según la Reivindicación 4, donde se agrega a la solución de cloruro metálico alcalino y se introduce en el compartimiento del catolito un compuesto capaz de formar con un catión metálico polivalente un gel reversible que es insoluble en agua a un pH superior a 5,5 pero soluble en agua a un pH inferior a 3,0.

10

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN METODO PARA LA PRODUCCION DE UN CARBONATO METALICO ALCALINO EN UNA CELULA ELECTROLITICA.

15

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y seis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

Madrid 21 enero 1976
BERNARDO UNGRIA
P.P.

25

10 MAR 1976

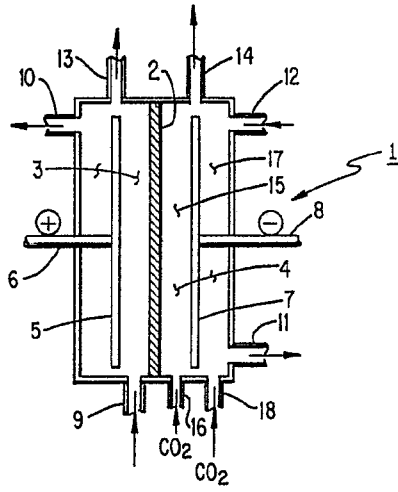


Fig. 1

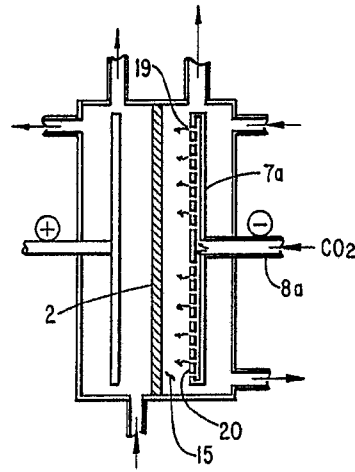


Fig. 2

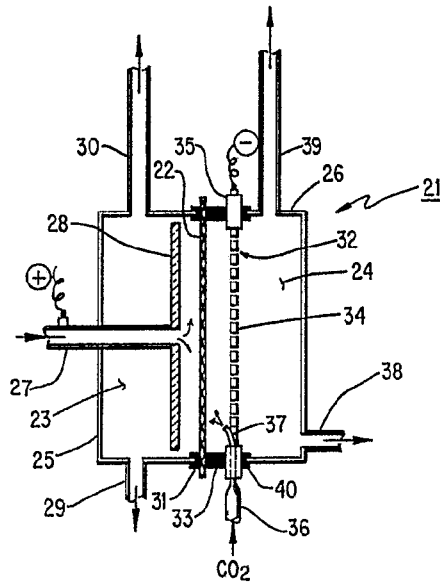


Fig. 3

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 21 de Enero DE 1976
 BERNARDO UNGRICH
 P. P.