



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

ES

NUM

452238

A 1

11

21

22

FECHA DE PRESENTACION

19 OCT. 1976

CONCEDIDA
19 JUL 1977

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

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

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE ELECTROLISIS DE SALMUERA POR CATODO DE MERCURIO"

71 SOLICITANTE (S)

D. Eduardo DIAZ NOGUEIRA
D. Luis Alonso SUAREZ INFANZON
D. Enrique HERMANA TEZANOS

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Av. Mediterraneo, 47-7-D (Madrid-30)
Av. Valladolid, 73 trip. 8-G (Madrid-8)
Aniceto Marinas, 110 -6-A (Madrid-8)

72 INVENTOR (ES)

Los solicitantes, de nacionalidad española.
1º y 2º Dtores. en Ciencias Químicas. 3º Dtor. en Química Industrial

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. Francisco GARCIA CABRERIZO

"UN PROCEDIMIENTO DE ELECTROLISIS DE SALMUERA POR CATODO DE MERCURIO".

La electrolisis (rotura mediante un campo eléctrico) de haluros alcalinos en solución, es un procedimiento industrial muy generalizado de producción del halógeno en estado elemental.

Concretando respecto a su aplicación más desarrollada, la producción industrial de cloro por este procedimiento se emplea desde hace 86 años, habiendo desplazado casi completamente los procesos de producción de cloro por vía química.

A lo largo de estos años, los distintos diseños industriales de células electrolíticas han respondido a tres tipos fundamentales diferentes:

15. a) Células en las que el electrolito, cloruro sódico, se encuentra en fase líquida, fundido.

b) Células en las que el electrolito, cloruro sódico, se encuentra en fase líquida, disuelto en agua, y el cátodo es una película de mercurio.

20. c) Células en las que el electrolito, cloruro sódico, se encuentra en fase líquida, disuelto en agua, el cátodo es de acero, donde se desprende hidrógeno; y los dos electrodos están separados por un diafragma que facilita el paso de iones del ánodo al cátodo frenándolos en sentido contrario.

Estos tres tipos de diseños fundamentales han tenido diferente vigencia a lo largo de estos 86 años.

El tipo (a) no tiene prácticamente uso industrial significativo, debido a la escasa aplicación que tiene hoy el sodio metálico, y su alto coste energético.

Las células con cátodo de mercurio (tipo b) ofrecen ventajas, respecto a la calidad de la sosa caústica -- producida y versatilidad de operación, que compensan am-- pliamente su mayor coste energético eléctrico, y han sido preferidas a lo largo de este siglo, frente a las de dia--

5. fragma, que producen sosa caústica de baja calidad.

Sin embargo, la creciente conciencia mundial de la peligrosidad del mercurio con el medio ambiente ha repercutido en la demanda de plantas de este tipo, que han

10. sido desplazadas, en los últimos diez años, por diseños de células de diafragmas.

Esa evolución hacia la célula de diafragma, muy condicionada por la discusión seria de la pretendida peli-- grosidad del mercurio ha conducido al desarrollo general de

15. diversos procedimientos técnicos para evitar la contaminación por mercurio. En términos generales, estos procedi-- mientos han conseguido reducir la emisión de mercurio al -- medio ambiente hasta extremos tales que han frenado la ten-- dencia hacia las células de diafragma.

En años recientes se han empezado a desarrollar un nuevo modelo de células de tipo (c), en el que el dia-- fragma separador es una membrana porosa con capacidad qui-- mica para intercambiar cationes, sin posibilidad de inter-- cambio aniónico. Este tipo de membrana dificulta el paso

20. de anión cloruro a su través, facilitando, en cambio, el paso del catión del anolito al catolito. De esta forma, -- se puede lograr producir cloro y sosa caústica en unas -- condiciones intermedias entre los resultados de las célu-- las de mercurio y las clásicas de diafragma.

25.

Estas células, en estado de desarrollo incomple

30.

to, constituyen un reconocimiento implícito por los industriales de su deseo de encontrar un procedimiento de electrolisis de cloruro sódico con las ventajas de calidad de las células de mercurio y sin sus inconvenientes de contaminación.

5.

El objeto de la presente invención es un dispositivo que permite lograr ambos objetivos, mediante una combinación nueva de las técnicas generales antes descritas.

10. La invención mantiene el diseño básico de las células de mercurio, y consiste en una célula de electrolisis con ánodo, o polo positivo para descarga del cloro y un cátodo, o polo negativo, constituido por una película de mercurio, donde se descarga el sodio. En la invención de la presente memoria, este cátodo está separado del recinto anódico por una membrana o diafragma conductora de electricidad exclusivamente en forma de iones, que impide el paso a través del mercurio metálico.

15.

Según esta invención el diámetro de los poros del diafragma responde a la relación:

20. Diámetro de poro: $\frac{1,5 \times 10^{-1}}{\Delta P}$ mm.

siendo ΔP la diferencia de presión existente entre el mercurio y el líquido catódico, expresada en $N.cm^{-2}$ (Newton por centímetro cuadrado).

25.

La existencia de esa membrana o diafragma, impide la producción de un cortocircuito entre ambos polos de la célula. En lo sucesivo nos referiremos a los dos términos empleando tan sólo uno, el de membrana, más indicado para la realización de la presente invención.

30.

De este modo se logra disminuir a una distancia -
mínima la separación entre ambos electrodos, sin el menor pe-
ligro de cortocircuito, factor limitante en la regulación de
esta separación interelectrodica en las actuales células de
5. mercurio.

Un segundo efecto beneficioso de la presente inven-
ción radica en la posibilidad de diseñar células con cátodo
de mercurio en las que la forma que adopte este cátodo (lí-
quido) se ajuste al criterio particular de cada caso, sin ---
10. depender de la forma clásica de película horizontal. De este
modo, por diseño especial de la membrana y estructura soporte
anódica adecuada, se pueden lograr diseños en los que la di-
rección del flujo del mercurio forme un ángulo de cualquier
valor, comprendido entre 0 y 100° centesimales, con el pla-
15. no horizontal. Un caso particular, por tanto, es la posibili-
dad de que la película catódica de mercurio circule por la -
célula en dirección vertical. Esta disposición del cátodo --
tiene una gran ventaja de compacidad, permitiendo diseños de
célula con una capacidad de producción, por unidad de super-
20. ficie de planta ocupada, hasta treinta veces superior a las
de las células actuales de mercurio, o densidades de corrien-
te en operaciones bajas, para una misma capacidad de produc-
ción con reducción consiguiente de la energía necesaria para
la producción de una cantidad determinada de cloro.

25. Este diseño de cátodo vertical de mercurio ha sido
intentado en repetidas ocasiones, fracasando repetidamente -
su aplicación industrial por la dificultad de conseguir una
película descendente de mercurio, suficientemente aproximada
al ánodo para no representar un alto coste energético, pero
30. con el margen de seguridad de que posibles alteraciones no -

originen cortocircuito.

En el procedimiento objeto de la presente invención, tal riesgo de cortocircuito no existe, como se ha dicho antes, por impedirlo la presencia de la membrana.

5. Una tercera ventaja de la presente invención radica en que, al eliminarse el peligro de cortocircuito, aumenta la vida media del ánodo, tanto si éste es el clásico de grafito como del moderno tipo metálico, por reducirse su desgaste.
10. Una cuarta ventaja de la presente invención se deriva, para las células horizontales, de la eliminación de la molestia que produce la caída de partículas sobre la película catódica de mercurio. En las células actuales, sin membrana intermedia, la caída de partículas (0,5-2 cm) degradadas de la cobertura flexible de la célula producen alteraciones en la capa de mercurio. Tales alteraciones tienen el doble inconveniente de provocar olas discontinuas de mercurio, que acentúan el peligro de cortocircuito, y de descubrir partes de la chapa inferior de acero, que, por su menor sobretension para la descarga de hidrógeno, originan una producción mayor de este elemento, con importantes pérdidas en la eficacia de corriente y en la riqueza del cloro.
20. Por ambas razones, esas alteraciones obligan a una limpieza periódica del fondo de las actuales células de mercurio. Esa limpieza periódica, además de costes obvios de mano de obra, suponen costosas discontinuidades de producción, y mayor contaminación de la salmuera por mercurio en el momento de corte del campo eléctrico, en que el mercurio deja de estar protegido catódicamente de la oxidación.
25. En el tipo de célula descrita por la presente Memo
- 30.

ria, esa posible caída de partículas no produce esos efectos, porque la membrana impide que lleguen al mercurio, con la ventaja consiguiente de gran regularidad y prolongados periodos de operación.

5. Una quinta ventaja de la presente invención radica en que se reduce la contaminación de la salmuera por mercurio: Anteriormente se ha expuesto la ventajosa incidencia que, sobre la contaminación de la salmuera por mercurio oxidado a su forma catiónica, ofrece la prolongación del periodo de operación. Un efecto adicional en este sentido es la reducción del potencial oxidante del cloro disuelto en la capa límite de salmuera en contacto con la película de mercurio. Dado que la membrana, por su pequeño tamaño de poro, dificulta el transporte de aniones o moléculas, facilitando únicamente el transporte de cationes, la concentración de cloro disuelto en esa capa límite resulta inferior a las existentes en los otros tipos de células con cátodo de mercurio. Con ello, el potencial oxidante neto al que está sujeto el mercurio, a una tensión catódica determinada, es inferior al habitual, debiéndose reducir consecuentemente el contenido del mercurio disuelto en la salmuera, por debajo de su habitual concentración 5-15 ppm.
- 10.
- 15.
- 20.

- Una ventaja consecuente a esta reducción de contaminación es la reducción de pérdidas de mercurio en la inventario de la planta.
- 25.

- Una sexta ventaja de esta invención consiste en la reducción de la pérdida de eficacia de la corriente catódica. Al dificultar el paso de moléculas, según se ha mencionado antes para la disminución de la contaminación, disminuye el potencial oxidante del cloro disuelto en la salmuera, en la
- 30.

proximidad del cátodo, con lo que disminuye el potencial de retrodisolución del sodio amalgamado.

Una séptima ventaja consiste en la eliminación de la impurificación del cloro por hidrógeno, habitual en las células actuales.

5.

Al estar separado por una membrana el cátodo donde se desprende el hidrógeno, este gas puede ser recogido de modo independiente, por no poder atravesar la membrana. Así se evita de un lado la peligrosidad de su mezcla con cloro y de otro lado los inconvenientes de su manejo, como incondensable, en la etapa de compresión, y licuación de cloro.

10.

Una ventaja adicional de la presente invención consiste en la posibilidad de diseñar células de mercurio en las que este cátodo y la salmuera circulen en contracorriente, con la ventaja de funcionamiento que este sistema entraña.

15.

Debe señalarse, sin embargo, que, aún cuando se ha empleado como ejemplo en la redacción de esta memoria, las membranas de intercambio catiónico, la presente invención se aplica a cualquier tipo de membrana o diafragma poroso que, manteniendo la condición anterior de diámetro de poro, para evitar, el paso de mercurio a su través, permita el flujo de iones, cualesquiera que sean, manteniendo en si misma una alta resistividad eléctrica.

20.

Como demostración de lo anteriormente expuesto, se presenta el siguiente:

25.

EJEMPLO 1

Se emplea una célula electrolítica, con disposición catódica vertical, con las siguientes características:

30.

a.) Membrana NAFION

b) Superficie de membrana interelectrónica: $2,3 \text{ cm}^2$,
 $r=0,8 \text{ cm}$.

c) Presión en el recinto catódico de mercurio 10 kg/cm^2 , sobre la atmosférica.

5. d) Presión en el recinto anódico: Atmosférica.

e) Concentración de la salmuera en el recinto anódico: 250 g/l .

f) Anodo de RuO_2/Ti .

g) Superficie anódica activa $0,45 \text{ cm}^2$.

10. h) Temperatura de operación electrolito 55°C .

i) Temperatura media del mercurio: 20°C .

En estas condiciones se genera cloro en las condiciones definidas en la siguiente Tabla:

	Densidad corriente anódica, mA/cm^2 .	Voltaje célula
15.	20	2,73
	-	-
	-	-
	80	3,11
20.	-	-
	-	-
	160	3,25
	-	-
	200	3,29
25.	400	3,62
	500	3,79
	600	3,90
	800	4,26
	1000	4,5

30. EJEMPLO 2

Se emplea una célula electrolítica, con disposición catódica horizontal, con las siguientes características:

- a) Membrana NAFION
- 5. b) Superficie de membrana interelectrolítica: 2,3 cm² r = 0,8 cm.
- c) Presión en el recinto catódico de mercurio 0,1 kg/cm² sobre la atmosférica.
- d) Presión en el recinto anódico: Atmosférica.
- 10. e) Concentración de la salmuera en el recinto anódico: 250 g/l.
- f) Anodo de RuO₂/TiO₂/Ti.
- g) Superficie anódica activa 0,45 cm².
- h) Temperatura de operación electrolito 55°C.
- 15. i) Temperatura media del mercurio: 20°C.

En estas condiciones se genera cloro en las condiciones definidas en la siguiente tabla:

	<u>Densidad de corriente anódica mA/cm²</u>	<u>Voltaje de la célula, V</u>
20.	20	2,65
	80	3,15
	160	3,35
	200	3,40
	400	3,75
25.	500	3,90
	600	4,05
	800	4,35
	1000	4,70

30. El solicitante se reserva el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la mis

ma Prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.

Igualmente el solicitante se reserva el derecho - de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

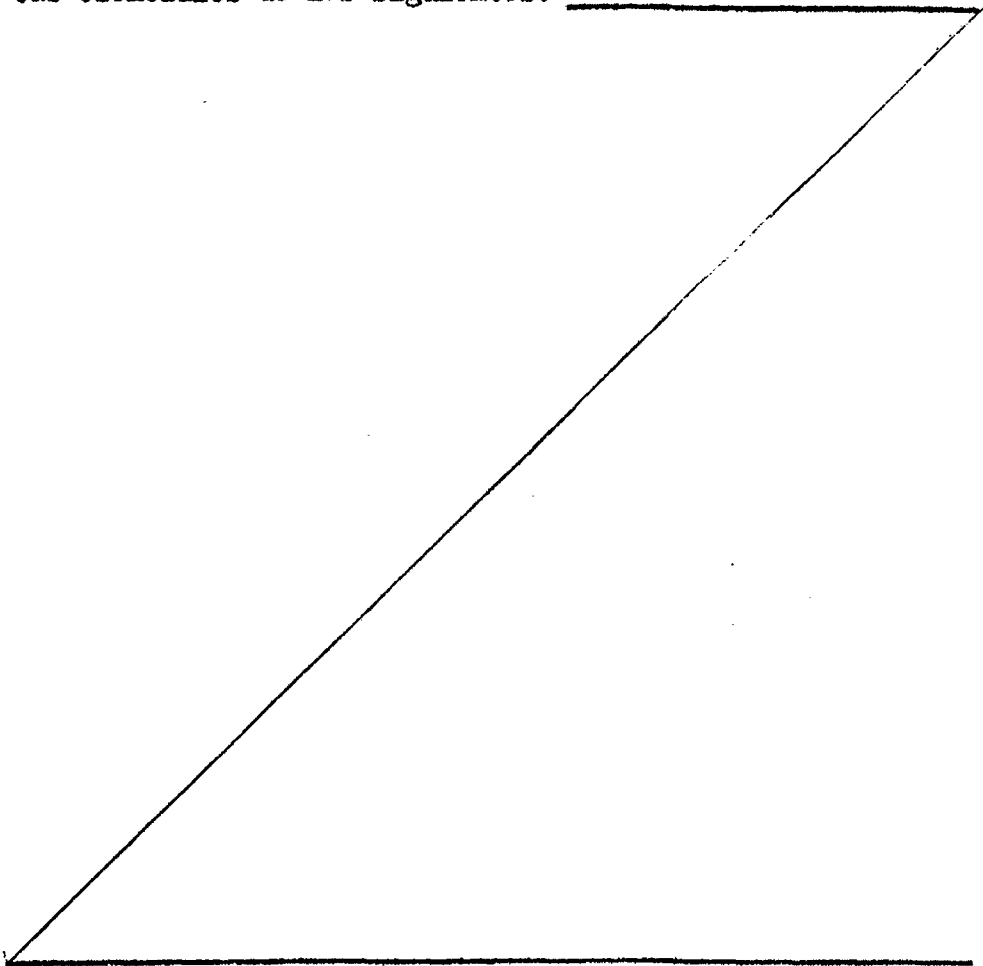
La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la Vigente Legislación, deberá recaer sobre "UN PROCEDIMIENTO DE ELECTROLISIS DE --SALMUERA POR CATODO DE MERCURIO"., según las características esenciales de las siguientes:

15.

20.

25.

30.



REIVINDICACIONES

1ª.- Un procedimiento de electrolisis de salmuera -
por cátodo de mercurio, caracterizado porque éste cátodo se -
encuentra separado del ánodo por un diafragma, o membrana, -
5. poroso, con diámetro de poro tal que no puede pasar el mercurio a su través.

2ª.- Un procedimiento de electrolisis de salmuera -
por cátodo de mercurio, según la reivindicación 1ª, caracteri-
zado porque el diámetro de los poros del diafragma obedece a
10. la relación:

$$\text{diámetro de poro} < \frac{1,5 \times 10^{-1}}{\Delta P} \text{ mm.}$$

siendo ΔP la diferencia de presión existente entre el mercurio y el líquido catódico, expresada en N. cm⁻² (Newton por -
15. centímetro cuadrado).

3ª.- Un procedimiento de electrolisis de salmuera -
por cátodo de mercurio, según la reivindicación 1ª, caracteri-
zado porque el cátodo de mercurio, en posición horizontal, se
encuentra separado del ánodo por un diafragma continuo.

20. 4ª.- Un procedimiento de electrolisis de salmuera -
por cátodo de mercurio, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, -
caracterizado porque el cátodo de mercurio puede encontrarse
en cualquier posición diferente a la horizontal.

25. 5ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE ELECTROLISIS DE SALMUERA -
POR CATODO DE MERCURIO".

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

* * * / * * *

ente Memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 6 JUL. 1977

D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA

D. LUIS ALONSO SUAREZ INFANZON

D. ENRIQUE HERMANA TEZANOS

P. P.

5.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P.P.
[Handwritten signature]
Eduardo de la Torre