



19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	453431	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	21.11.1976	

**PATENTE DE INVENCION**

50 PRIORIDADES:	32 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
75.35627	21 de noviembre de 1.975	Francia.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	025B	

64 TITULO DE LA INVENCION
PERFECCIONAMIENTOS EN DIAFRAGMAS SELECTIVOS PARA CELULAS DE ELECTROLISIS.

71 SOLICITANTE (S)
RHONE-POULENC INDUSTRIES.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
22, avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.

72 INVENTOR (ES)
Pierre BOUY Ing. Jean BACHOT, Ing. Jean-Luc BOURGEOIS, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en diafragmas compuestos selectivos para células de electrolisis, que permiten mejorar las condiciones de funcionamiento de estas células.

5. Desde hace largo tiempo se utiliza en electrolisis células provistas de un diafragma poroso que separa los compartimentos anódico y catódico. En tales células los fenómenos de transporte por difusión, convección, percolación y electromigración ocasionan una transferencia incontrolable de los iones  
10. que provocan la contaminación de las soluciones efluentes; las concentraciones de estas soluciones están limitadas y el rendimiento es mediocre. Sin embargo, en el caso de electrolisis de salmueras para la preparación de cloro y de sosa, las lejías de sosa obtenidas son contaminadas por sales y, además, relativamente diluidas.  
15.

Se sabe, por lo demás, que se ha propuesto emplear, en las células de electrolisis, membranas intercambiadoras de iones, que presentan una selectividad al paso de los cationes o de los aniones. Resulta así teóricamente posibles evitar algunas  
20. migraciones de iones de un compartimento al otro de una célula. En la práctica, la migración de iones sometida al efecto del campo eléctrico es únicamente y de forma imperfecta controlada; desde el momento mismo que, por ejemplo, en la electrolisis de solución de cloruro de sodio con una membrana catiónica, la concentración  
25. de sosa del compartimento catódico alcanza un cierto valor, existe paso de ión  $\text{OH}^-$  hacia el compartimento anódico, lo que disminuye el rendimiento.

Por lo demás, es difícil disponer de membranas que resistan de forma satisfactoria a las acciones químicas y a  
30. los esfuerzos mecánicos a los que están sometidas y, al mismo tiempo,

po, tienen la selectividad deseada frente a los iones, al menos en medio concentrado.

5. Se ha propuesto remediar estas diferentes dificultades utilizando células de varios compartimentos que comprenden en particular al menos un diafragma y una membrana, separando cada una de estas paredes dos compartimentos adyacentes. Así resulta, además de una complicación evidente de las células, un aumento notable de la tensión eléctrica necesaria y la obtención, en la mayoría de los casos, de soluciones diluidas. Procedimientos de electrólisis puestos en práctica en células provistas de un diafragma obtenido tratando un diafragma a base de amianto con ayuda de una resina intercambiadora de iones que reacciona sobre el amianto, han sido descritos igualmente; las concentraciones de sosa obtenidas son pequeñas y la lejía obtenida está contaminada.

10. Ahora se ha encontrado un nuevo diafragma que evita los diversos inconvenientes citados anteriormente y de tal forma que, cuando por ejemplo se utiliza en la preparación por electrólisis de cloro y de sosa, permite la obtención de lejías concentradas y puras de sosa, con un rendimiento farádico elevado y presenta, además, una excelente resistencia a la corrección y a los esfuerzos mecánicos.

15. El diafragma selectivo para células de electrólisis según la invención comprende una membrana intercambiadora de iones reunida a al menos una capa microporosa.

20. Diversas membranas intercambiadoras de iones pueden utilizarse, dependiendo la elección de la membrana de la finalidad buscada.

25. Entre las membranas intercambiadoras de cationes, se puede citar las formadas a partir de resinas orgánicas por ejemplo formolfenólicas y obtenidas por polimerización de estireno y/o

30.

- de divinilbenceno, resinas fluorocarbonadas polisulfonas o resinas polimetacrilicas o fenoxi, sobre las que se fijan radicales tales como  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{PO}_2\text{H}_2$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{SeO}_3\text{H}$   $-\text{PhOH}$  (Ph es un núcleo aromático). Es preciso comprender que estas resinas pueden mezclarse entre sí o modificarse y por ejemplo que algunas resinas fluorocarbonadas pueden comprender grupos alcoxi sustituidos o no y contener elementos tales como azufre, nitrógeno y oxígeno. Igualmente se puede citar membranas que contienen intercambiadores de iones minerales tales como fosfatos o polifosfatos de circonio, titanio o cromo. Estas diferentes membranas tienen en un baño de electrolisis, duraciones de vida variable. En general, las resinas provistas de grupos sulfónicos se prefieren y entre estas las resinas polifluorocarbonadas tales como las descritas en particular en la patente británica 1.184.321 se revelan particularmente satisfactorias.

El objeto de la invención podría transportarse para otras finalidades utilizando una membrana intercambiadora de aniones.

- Entre las membranas intercambiadoras de aniones se puede citar las membranas a base de resinas orgánicas tales como formolfenólicas o de esqueleto fluorocarbonado portadoras de grupos intercambiadores de aniones y polímeros de grupos amonio cuaternario o materias minerales tales como hidroxidos de circonio o de cerio.

- La naturaleza de las capas microporosas puede ser igualmente muy diversa y depende en particular de la naturaleza de la electrolisis efectuada. Es necesario en particular que tengan buenas propiedades físicas para resistir a los esfuerzos a los que son sometidas en particular durante su manipulación, y un buen comportamiento químico frente a componentes de los ba-

ños de electrolisis.

5. La materia de estas capas puede ser a base de polimeros orgánicos muy diversos en particular fluorocarbonados o polivinilicos o de geles orgánicos o minerales tales como los de silice, alúmina, óxido de titanio o torio, de silico-aluminato o de fosfatos diversos. Las capas o diafragmas porosos a base de amianto y de politetrafluoretileno se prefieren generalmente.

10. Una porosidad determinada es dada a estas materias de modo igualmente conocido, ya sea por adición y después eliminación tras la formación, de poroforos o por eliminación, en el caso de geles por ejemplo, de uno de los constituyentes tal como agua o un alcohol. Esta porosidad  $\epsilon$ , definida por la relación del volumen de los poros sobre el volumen total, puede variar entre amplias proporciones es decir entre 0,05 y 0,95/1. Se sabe perfectamente que la disminución de la porosidad ocasiona un aumento de la caída de tensión a través de un diafragma mientras que su aumento hace decrecer la resistencia mecánica. En general, las porosidades preferidas son entre 0,7 y 0,9/1.

20. La misión cumplida por el diámetro de los poros está todavía poco esclarecida. La experimentación ha permitido observar que los mejores resultados se obtienen con los poros más finos en la medida en que la viscosidad del líquido que atraviesa la capa porosa es bastante débil para que su paso a través de los poros sea sensiblemente frenado. El diámetro de estos poros puede variar de 0,01 a 3 micrones pero se prefiere en general diámetros de 0,2 a 5 micrones. Este diámetro es un diámetro hidráulico, es decir el diámetro que tendría un poro cilíndrico que tiene el mismo efecto sobre el deslizamiento de los fluidos que el poro real considerado.

30. El espesor  $e$  de la capa microporosa cumple una

5. misión parecida a la de la porosidad. En la electrolisis, la velocidad lineal del agua en los poros de la capa es igualmente un factor importante, ahora bien, esta velocidad  $V$ , el espesor  $e$  y la porosidad  $\xi$  están ligados por la fórmula  $V = \frac{J}{\xi e}$  en la que  $J$  es el flujo de agua por unidad de superficie.

10. Estas capas se eligen de tal modo que la relación de su resistencia eléctrica  $R$  a la resistencia de un mismo espesor de baño electrolítico  $R_0$  satisfaga la relación  $1,5 < \frac{R}{R_0} < 10$ ; se elige por tanto los diferentes factores evocados y en particular el espesor de la capa microporosa para que esta última relación sea satisfecha.

15. La elección del espesor de la capa microporosa es dictada por otro imperativo. Se ha observado, en efecto, que el flujo de ión  $OH^-$  es controlado por la membrana intercambiadora de iones y en particular por las capas de difusión que existen en la superficie de esta membrana; ahora bien el espesor de estas capas está ligado al estado de agitación del baño cerca de la membrana. Se ha encontrado que las capas porosas son susceptibles de establecer la difusión y de aportar las características deseadas de concentración. Como por lo demás las resistencias (eléctricas) de la membrana y de las capas porosas se suman, solo pueden resultar convenientes capas de porosidad elevada y homogénea. La homogeneidad casi perfecta de la porosidad permite en particular utilizar sin inconveniente capas de un cierto espesor y por este motivo que tengan un buen comportamiento mecánico tal que la solidez del conjunto que constituye el diafragma compuesto sea muy satisfactoria. Este espesor es ventajosamente al menos igual y preferentemente superior al de la membrana.

20.

25.

30. Es esencial que la o las capas microporosas y la membrana se reúnan entre sí en su mayor superficie. Esta asociación

- puede obtenerse de formas muy diversas y generalmente bien conocidas. Los elementos constitutivos del diafragma compuesto pueden ser confeccionados por separado y después reunidos por prensado, calandrado, pegadura, etc. La membrana puede prepararse igualmente
5. en primer lugar y después depositarse un gel por enlucción o precipitación sobre la membrana sumergida y el disolvente o el agua es a continuación eliminado. La enlucción, proyección de una mezcla de constituyente inerte y de poroforo o el templado de la membrana en dicha mezcla es todavía un procedimiento posible
10. que comprende la fase ulterior de eliminación del poroforo. Así mismo, una capa microporosa puede prepararse en primer lugar y la membrana intercambiadora de iones formarse en al menos una de estas superficies por un medio conocido. Una explicación del efecto particular obtenido por la presencia en contacto estrecho de
15. una membrana y de al menos una capa microporosa puede proponerse si, sin embargo, que esta explicación pueda modificar de algún modo el alcance jurídico de la invención tal como se reivindica a continuación. Es probable en efecto que se establezca un perfil de concentración estacionaria en iones y molecular en la capa
20. microporosa como consecuencia de la acción del campo eléctrico y de los gradientes de concentraciones, tal que las concentraciones cerca de la membrana sean diferentes de lo que serían sin capa adicional. Se sabe por lo demás, como se ha expuesto más tarde, que la teoría sobre el funcionamiento de las membranas intercambiadoras de iones pone de manifiesto la existencia de capas de
25. difusión finas en la superficie de estas membranas, ahora bien el espesor de estas capas es muy variable en las células de electrolisis como consecuencia de las agitaciones de origen diverso creadas en el electrolito; la presencia de capas microporosas permite
30. el control de esta variación de espesor. Es probable que la com-

binación de estos efectos sea al menos una de las causas de las ventajas aportadas por el diafragma de la invención, ventajas que han sido evocadas más tarde y serán ilustradas por ejemplos.

5. Una capa microporosa puede disponerse del lado de la membrana que está enfrente ya sea del ánodo o bien del cátodo. Una capa puede igualmente aplicarse sin ninguno de estos márgenes.

10. Una aplicación particularmente interesante del diafragma de la invención es su puesta en práctica en la preparación de sosa o de cloro por electrolisis. En particular se revela además de las ventajas señaladas, que membranas inutilizables en dicho electrodo, como consecuencia de la corrosión, resisten a esta corrosión cuando son reunidas a al menos una capa microporosa, a su vez sensiblemente inerte. Otras electrolisis en las que la migración de algunos iones ha de evitarse, pueden realizarse ventajosamente utilizando dicho diafragma.
- 15.

A continuación se dan unos ejemplos con el único fin de ilustrar la invención sin, sin embargo, reducir el alcance de la misma.

20. EJEMPLO 1:

- Una membrana intercambiadora de cationes constituida por un polímero fluorocarbonado sulfonado, que comprende grupos activos sulfonados (marca comercial NAFION XR 315 de la firma "DU PONT DE NEMOURS") se reúne a una lámina microporosa de un espesor de 0,9 mm que tiene una porosidad del 80% y poros de un diámetro medio de 0,3 micrones (diámetro hidráulico) obtenida a partir de la mezcla de composición siguiente:
- 25.

- 1,8 partes de latex de politetrafluoroetileno (marca SOREFLON) al 60% de extracto seco.

30. - 0,4 partes de amianto (fibra de denominación

comercial ASARCO 5R4)

- 5 partes de carbonato de calcio cualificado de calibre 14 marca OMYA

- 0,04 partes de ácido dodecibenceno-sulfónico.

5. Las partes siguientes son expresadas en peso.

Esta mezcla es puesta en forma de lámina por calandrado, y después es secada y calcinada en las condiciones descritas en la patente belga 831.963.

10. La lámina así obtenida es entonces aplicada sobre la membrana intercambiadora de iones; para hacer ésto se mantiene en una prensa eléctrica sobre la membrana precalentada durante 6 minutos a 220°C y después durante 4 mn suplementarios con una presión de 4 Kg/cm<sup>2</sup>.

15. El conjunto compuesto formado es a continuación sumergido 48 horas en una solución acuosa de ácido acético al 20% en peso, degasificado bajo presión reducida en agua y conservado húmedo hasta su utilización.

20. Entonces se monta verticalmente en una célula de electrolisis de 1 dm<sup>2</sup> de sección entre los dos electrodos. La lámina microporosa hace frente al ánodo constituido por un emparrillado de titanio recubierto por una aleación de aptino y de iridio. El cátodo es un emparrillado de hierro. Entre estos dos electrodos la distancia es de 7 mm.

25. Se alimenta el compartimento anódico así formado con una salmuera a 295 g/l de ClNa a razón de 270 ml/h; el compartimento catódico ha sido previamente llenado de agua hecha conductora por una pequeña cantidad de sosa (20 g/l).

30. Se hace pasar entre los electrodos una corriente de 25 A. La diferencia de potencial en estado de régimen (después de 48 horas) entre electrodos es de 4,5 voltios. La temperatura

del baño es 85°C. Se recoge una lejía de sosa a 420 g/l que contiene menos de 0,1 g/l de ClNa y nada de clorato descubrible por análisis químico Rdt = 73%.

EJEMPLO 2:

5. Un ensayo similar al anterior es efectuado disponiendo la capa microporsa análoga pero de 2,2 mm de espesor del lado catódico. El suministro de alimentación de salmuera de igual concentración que anteriormente es de 170 ml/h. En estado de régimen. obtenido después de 72 horas de marcha, la diferencia de potencial es de 5,3 voltios y se obtiene una lejía a 660 g/l de NaOH es decir con un rendimiento de 60-61%.

Ejemplo comparativo 1a:

15. En la misma célula que la del ejemplo 1 pero provista en lugar del diafragma compuesto, de la sola membrana intercambiadora de iones, se alimenta el compartimento anódico con una salmuera de cloruro de sodio a 295 g/l a razón de 700 ml/h. Se mantiene una intensidad de 25A. Después de 48 horas la diferencia de potencial entre electrodos es de 5,5 voltios y una solución de sosa a 600 g/l es obtenida; el rendimiento es entonces del 50%. Esta situación no permanece estacionaria sino evoluciona y la tensión se eleva hasta 6 voltios mientras que la concentración en sosa disminuye. Resulta imposible contienua el ensayo.

Ejemplo comparativo 1b:

25. La misma célula que la del ejemplo 1a con la misma membrana es alimentada a razón de 170 ml/h de la misma salmuera; se añade agua para mantener la concentración en sosa a 420 g/l en la lejía efluyente siendo la tensión de 5.2 voltios; el rendimiento farádico es de 65-66%. En el mismo ensayo realizado alimentando la misma salmuera a razón de 270 ml/h para obtener la misma lejía de sosa, el rendimiento es del 64% para una tensión

de 4,9 voltios.

Es preciso hacer notar que en los ejemplos comparativos no es posible mantener todos los parámetros constantes; a fin de dar un sentido a esta comparación, la proporción en sosa de la lejía efluyente ha sido mantenida constante en el ejemplo siguiente e igual a la del ejemplo 1; este ejemplo 1b corresponde a los mejores resultados que han podido obtenerse por los inventores del nuevo diafragma con ayuda de membrana intercambiadora de iones sola; se hará notar que el rendimiento es inferior al obtenido utilizando el diafragma de la invención para obtener la misma concentración en sosa. Es preciso observar, además, que para obtener una concentración elevada de la lejía sódica, es necesario mantener una concentración elevada en Cl Na y por ende un caudal elevado de anolito; la tensión aumenta entonces y el rendimiento disminuye (ver ejemplo 1a).

15. EJEMPLO 3:

Una célula de electrolisis similar a la descrita en el ejemplo 1 se utiliza; pero el diafragma compuesto comprende una membrana Nafion XR 315) sobre cuyas dos caras se reúnen membranas percolantes tales como se describen en el ejemplo 1 que tienen un espesor de 2,2 mm.

20. La célula es alimentada con un caudal de salmuera, a 295 g/l de Cl Na, de 350 ml/h. La célula alcanza rápidamente un régimen de equilibrio y la tensión es entonces de 4.7 voltios. Una solución de sosa a 500 g/l (36% en peso después de 48 horas) se recoge; el rendimiento es de 72-73%.

25. Se observa que el rendimiento es del mismo orden que el del ejemplo 1 pero que la concentración de la lejía obtenida es sensiblemente mayor mientras que la resistencia adicional, debido al segundo diafragma y al aumento de los espesores, es mi-

30.

nina.

EJEMPLO 4:

5. En ensayo descrito en el ejemplo 3 se reproduce pero el espesor de las capas microporosas reunidas sobre cada una de las caras de la membrana intercambiadora de iones, se reduce a 0,9 mm.

Para un caudal de salmuera a 295 g/l de Na Cl, de 270 ml/h, se observa los equilibrios siguientes:

- 10. - cuando la sosa tiene una concentración de 380 g/l, la tensión es de 4,1 voltios y el rendimiento es de 80%,
- cuando la sosa tiene una concentración de 500 g/l, la tensión es de 4,2 voltios y el rendimiento es de 72-73%.

15. Estos resultados comparados a los obtenidos en el ejemplo 3 ponen de manifiesto que la reducción de espesor de las capas microporosas permite disminuir sensiblemente la tensión en el electrolizador sin ocasionar caídas importantes de rendimiento.

20. Este ejemplo comparado al ensayo 1b pone de manifiesto el interés de las capas microporosas reunidas en al menos una cara de una membrana perselectiva. Permiten no solo mejorar el rendimiento de la capa selectiva sino igualmente su conductividad durante la electrolisis.

EJEMPLO 5:

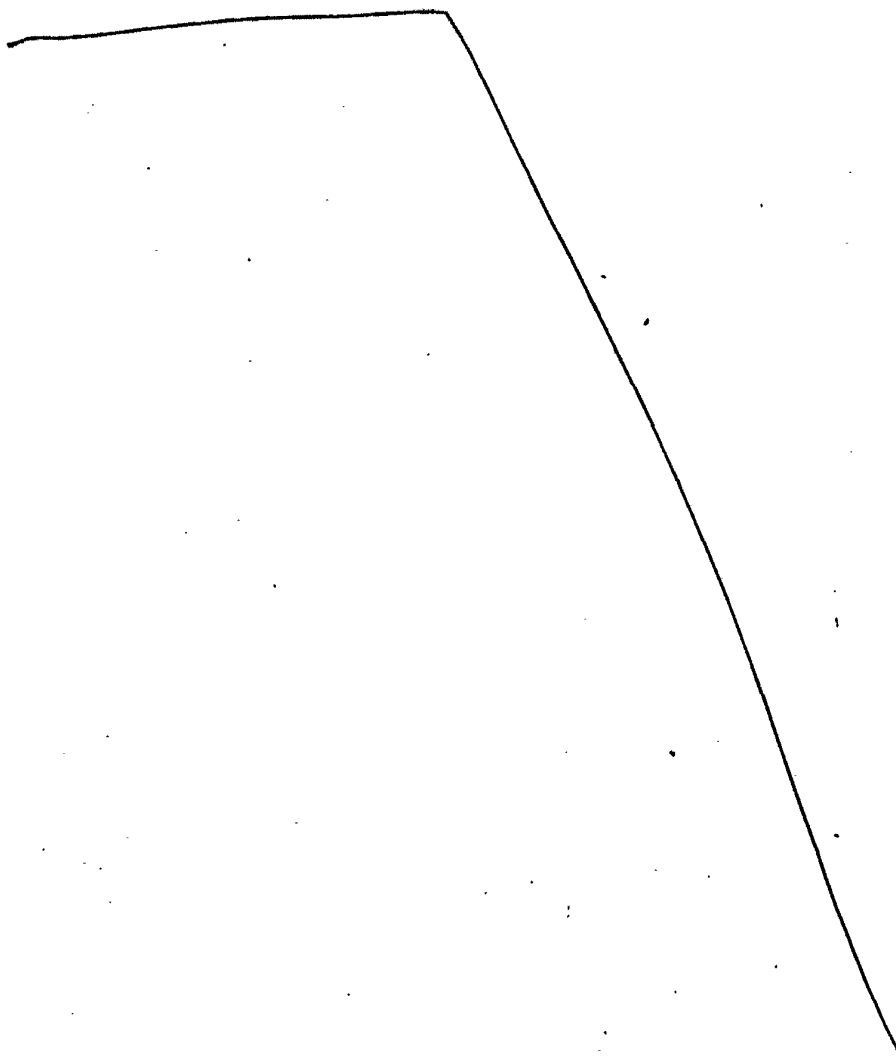
25. El ensayo del ejemplo 1 se reproduce con una capa microporosa de mayor porosidad; para lograr ésto, el peso de carbonato de calcio puesto en práctica para la preparación de esta capa es duplicado (10 partes en lugar de 5 en la composición del ejemplo 1).

30. Durante la electrolisis -para una proporción en sosa de 330 g/l, la tensión es de 4,2 voltios y el rendimiento de

82%,

- para una proporción en sosa de 420 g/l, la tensión es de 4,4 voltios y el rendimiento de 74%.

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5. 1.- Perfeccionamientos en diafragmas selectivos para células de electrolisis. dispuestos entre los compartimentos anódico y catódico de la célula caracterizados porque comprenden una membrana intercambiadora de cationes reunida a al menos una capa microporsa.

10. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque comprenden una membrana intercambiadora de cationes reunida a al menos una capa microporosa cuyo espesor es como mínimo igual al de la membrana.

3.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque la capa microporosa tiene una porosidad comprendida entre 0,05 y 0,95/1 y preferentemente entre 0,7 y 0,9/1.

15. 4.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el diámetro hidráulico de los poros de la capa microporosa está comprendida entre 0,1 y 30 micrones y preferentemente entre 0,2 y 5 micrones.

20. 5.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque una capa microporosa se dispone del lado del compartimento catódico.

6.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizados porque una capa microporosa se dispone del lado del compartimento anódico.

25. 7.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizados porque una capa microporosa se dispone de cada lado de la membrana.

30. 8.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, caracterizados porque la capa intercambiadora de cationes comprende un copolimero fluorocarbonado sulfonado.

9.- Perfeccionamientos en diafragmas selectivos para células de electrolisis, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 12 DIC 1977

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

L. B. BOMPEY ABEL Y CIA  
P. B. BOMPEY ABEL Y CIA

