

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	460768	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	15. JUL. 76		

PATENTE DE INVENCION

50	PRIORIDADES:	52	FECHA	53	PAIS
31	NUMERO				
	75407		16.7.76		Luxemburgo

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25 C		

54	TITULO DE LA INVENCION
"CELULA DE ELECTROLISIS PERFECCIONADA PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE CLORURO DE METAL ALCALINO"	

71	SOLICITANTE (S)
SOLVAY & CIE. (S. 76/34)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
rue du Prinde Albert, 33, B-1050, Bruselas, Bélgica	

72	INVENTOR (ES)
Louis Bourgeois y Edgar Nicolas	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.162)	

P.- 66.162

1 El presente invento tiene por objeto una célula con cátodo de mercurio para la electrolisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino, por ejemplo, una salmuera de cloruro de sodio.

5 Una particularidad desventajosa de las células con cátodo de mercurio reside en la formación de ácido hipocloroso en el seno de la solución de cloruro de metal alcalino sometida a la electrolisis. La presencia de ácido hipocloroso en la solución diluida que sale de las células de
10 mercurio (particularmente importante en el caso de las células equipadas con ánodos metálicos) impone generalmente la necesidad de depurar estas soluciones diluidas en cloruro activo, antes de cualquier tratamiento ulterior.

Un contenido excesivo en cloro activo en las soluciones diluidas extraídas de las células de mercurio impide
15 en efecto, evacuarlas tal cuales en cursos de agua o en el mar, para evitar una contaminación del agua.

Cuando las soluciones diluidas extraídas de las células de mercurio están destinadas a ser recicladas en estas células, después de la saturación con cloruro de metal
20 alcalino, es necesario igualmente, de una manera general, depurarlas periódicamente de ácido hipocloroso, para evitar allí una acumulación progresiva de ácido hipocloroso y de clorato de metal alcalino, perjudicial al rendimiento de la
25 electrolisis. Además, una acumulación excesiva de ácido hipocloroso en la solución acuosa a electrolizar, aumenta su carácter corrosivo y provoca especialmente un desgaste prematuro de los ánodos cuando éstos son de grafito.

La solicitante ha imaginado ahora una célula de
30 mercurio para la electrolisis de soluciones acuosas de clo-

1 ruro de metal alcalino, que reduce considerablemente el con-
tenido en ácido hipocloroso de las soluciones acuosas diluí-
das extraídas de la célula.

5 En consecuencia, el invento concierne a una célu-
la de electrolisis de soluciones acuosas de cloruro de me-
tal alcalino, que comprende, en un recinto, al menos un án-
do dispuesto enfrente de un cátodo de mercurio, conteniendo,
además, el recinto, una superficie catalítica de un material
que cataliza la descomposición del ión hipocloroso.

10 En la célula según el invento, la superficie cata-
lítica tiene por efecto descomponer el ácido hipocloroso al-
calino en la célula, con desprendimiento de oxígeno, a medi-
da que este producto parásito se forma. A este efecto, la
superficie catalítica debe estar dispuesta bajo el nivel
15 normal de la solución acuosa de metal alcalino en la célula,
con objeto de que esté sumergida de modo permanente en la
solución durante la utilización de la célula.

20 La superficie catalítica utilizada en la célula
según el invento puede presentarse, por ejemplo, en forma
de hilos, de plaquitas, de hojas agujereadas u onduladas,
con objeto de que se sumerjan en la solución de cloruro de
metal alcalino. Debe ser elegida de un material resistente
a la corrosión en contacto con las soluciones de cloruro de
metal alcalino y debe presentar una pequeña sobretensión de
25 desprendimiento de oxígeno en una solución de cloruro de me-
tal alcalino. Materiales que convienen particularmente bien
son los del grupo formado por el iridio, el osmio, el pala-
dio, el rodio, el rutenio, las aleaciones y los compuestos
de estos metales, de preferencia sus óxidos.

30 Siendo iguales las demás circunstancias, la acción

1 de la superficie catalítica sobre la reducción del conteni-
do en ácido hipocloroso en la solución diluída extraída de
la célula de electrolisis según el invento es tanto más efi-
caz cuanto mayor es el área de la superficie catalítica. De
5 una manera general, es ventajoso que la superficie catalíti-
ca tenga un área por lo menos igual a aproximadamente el 5%
de la superficie anódica eficaz de la célula, de preferen-
cia superior a aproximadamente 10% de la superficie anódica
eficaz. Los mejores resultados se obtienen cuando la super-
10 ficie catalítica tiene un área al menos igual a 20% de la
superficie anódica eficaz. Por razones económicas, puede
ser interesante limitar el área de la superficie catalítica
a 300%, como máximo de la superficie anódica eficaz.

Se entiende por superficie anódica eficaz de la
15 célula, la parte útil de los ánodos, que participa efecti-
vamente en la descarga de los iones cloro en condiciones
normales de electrolisis.

Es así como, en el caso de una célula con cátodo
horizontal de mercurio en que los ánodos están constituidos
20 por bloques de grafito, la superficie anódica eficaz está
definida como el área global de la cara inferior de los blo-
ques anódicos, orientada hacia el cátodo. La experiencia ha
mostrado, en efecto, que el bloque macizo de grafito no in-
terviene más que en una parte despreciable, inferior a 2%,
25 incluso nula, en la descarga de los iones cloro.

En el caso de ánodos metálicos del tipo de los
descritos en la patente belga número 752.433 del 24 de junio
de 1970, a nombre de Imperial Chemical Industries, Ltd, for-
madas por una placa metálica agujereada que lleva un revesti-
30 miento activo en su cara orientada hacia el cátodo, la super

1 ficie anódica eficaz del ánodo es igual al área del revesti-
miento activo aplicada sobre la cara de la placa anódica,
orientado hacia el cátodo.

5 En el caso en que los ánodos están formados de
láminas paralelas, dispuestas de canto frente al cátodo, co-
mo se ha descrito en la patente belga número 811.155 del 18
de febrero de 1974, a nombre de Imperial Chemical Industries
Ltd, la superficie anódica eficaz corresponde al área de la
sección longitudinal de las láminas, que está enfrente del
10 cátodo, eventualmente aumentada en el área de la zona mar-
ginal de las caras de las láminas, próxima a dicha sección.
De una manera general, la anchura de esta zona marginal,
perpendicularmente a la sección de las láminas, es como má-
ximo igual a la distancia ánodo-cátodo normalmente prevista
en la célula. La experiencia ha mostrado, en efecto, que la
15 zona restante de las caras laterales de las láminas, parti-
cipa en una parte despreciable, generalmente inferior a 2%,
en la descarga de los iones cloro durante la electrolisis.

20 En la célula de electrolisis según el invento, la
superficie catalítica puede ser no polarizada o, como varian-
te, puede estar unida al polo positivo de una fuente de co-
rriente continua. En particular, se puede conectar la super-
ficie catalítica a los ánodos de la célula.

25 El invento presenta la particularidad de reducir
considerablemente, generalmente hasta un valor despreciable,
el contenido en ácido hipocloroso de las soluciones diluídas
que salen de las células de electrolisis con cátodo de mer-
curio. Aporta así la ventaja apreciable de suprimir la nece-
sidad de un tratamiento ulterior de estas soluciones diluí-
30 das y permite, de este modo, utilizarlas tal cuales, por ejem-

1 plo para arrojarlas al mar o a un curso de agua, o para tra-
tarlas en una instalación de saturación en cloruro de metal
alcalino, antes de reciclarlas a una célula de electrolisis.

5 En la célula según el invento, la descomposición
del ácido hipocloroso en contacto con la superficie catalí-
tica tiene por efecto acidificar la solución que circula en
la célula y reducir así la tendencia a la formación ulterior
de ácido hipocloroso. El invento presenta de este modo la
ventaja apreciable de no necesitar ya una acidificación pre-
10 via de las soluciones acuosas de cloruro de metal alcalino
destinadas a las células de mercurio, realizando esta acidi-
ficación automáticamente y de manera óptima en el interior
mismo de las células, durante la electrolisis. De esto se
deriva la ventaja suplementaria de una mejora sensible del
15 rendimiento de corriente de las células de mercurio y de
una disminución de la tendencia a la formación de hidrógeno
en contacto con el cátodo.

En el curso de la descripción siguiente de la fi-
gura única del dibujo anejo, que representa esquemáticamente,
20 en sección vertical longitudinal, una forma de realización
particular de la célula de electrolisis según el invento,
aparecerán particularidades y detalles del invento.

Se ha representado en la figura aneja una célula
con cátodo móvil, sensiblemente horizontal, de mercurio, des-
25 tinada a la electrolisis de una salmuera de cloruro de sodio.
La célula comprende, de manera en sí conocida, un recinto 1
formado por un cajón de acero 2 obturado por una cubierta 5.
La cubierta 5 está atravesada de manera estanca por varillas
6 que soportan placas de ánodos sensiblemente horizontales 7
30 dispuestas en la proximidad inmediata de un cátodo de mercu-

1 rio 4 que circula sobre la placa de fondo 3 del cajón 2.

Las paredes laterales del cajón 2 y la cubierta 5
están recubiertas por una capa de protección, no representa-
da, contra la corrosión por el cloro y la salmuera, general-
5 mente de ebonita.

Los ánodos 7 están formados, cada uno, por una pla-
ca plana agujereada, de titanio, cuya cara inferior, orien-
tada hacia el cátodo 4, lleva un revestimiento activo para
la descarga de los iones cloro durante la electrolisis de
10 la salmuera. A título de ejemplo, este revestimiento activo
puede comprender un metal del grupo formado por el platino,
el iridio, el osmio, el paladio, el rodio, el rutenio o una
aleación o un compuesto, por ejemplo, un óxido de estas mez-
clas.

15 Consiste, ventajosamente, en uno u otro de los re-
vestimientos descritos y reivindicados en las patentes bel-
gas números 769.677 y 769.680 del 8 de julio de 1971,
784.255 del 1 de junio de 1972, y 785.605 del 2 de septiem-
bre de 1972, las cuatro a nombre de la solicitante.

20 Conforme a la definición citada, la superficie anó-
dica eficaz de la célula de electrolisis es igual a la super-
ficie global del revestimiento de la cara inferior (orienta-
da hacia el cátodo 4) del conjunto de los ánodos 7 de la cé-
lula.

25 Las varillas del soporte 6 de las placas de ánodo
7 sirven, además, de conducciones de corriente a los ánodos
y están, a este efecto, unidas a un colector de corriente no
representado.

30 El recinto 1 de la célula está unido aguas arriba
a un conducto de admisión 8 de una salmuera de cloruro de so-

1 dio a electrolizar y, aguas abajo, a un conducto de evacuación 9 de la solución diluida después de la electrolisis en la célula 1.

5 La cubierta 5 está perforada por un orificio 10 para la evacuación del cloro producido en los ánodos 7 durante la electrolisis y la solera 3 está unida, por su extremo de aguas arriba, a un colector 11 de admisión de mercurio y, por su extremo aguas abajo, a una conducción 12 para la evacuación de la amalgama de sodio producido durante la electrolisis.

10 Según el invento, el recinto 1 de la célula contiene una placa horizontal agujereada 13 de un material capaz de catalizar la descomposición de los iones hipoclorosos a medida de su formación en la salmuera durante la electrolisis. La placa 13 está atravesada por las varillas 6 de los ánodos y está suspendida de la cubierta 5 por varillas de soporte 14, con objeto de quedar dispuesta bajo el nivel normal 15 de la salmuera en la célula, en el curso de la electrolisis.

20 La placa agujereada 13 puede estar constituida por una chapa perforada o por una chapa desplegada de metal filmógeno, revestida del material que cataliza la descomposición de los iones hipoclorosos en la salmuera.

25 El metal filmógeno de la placa 13 puede ser elegido ventajosamente en el grupo formado por el titanio, el tantalato, el niobio, el tungsteno, el zirconio, y las aleaciones de estos metales.

30 El material que cataliza la descomposición de los iones hipoclorosos, puede ser elegida ventajosamente entre los metales del grupo formado por el iridio, el osmio, el

1 paladio, el rodio y el rutenio, sus aleaciones o sus óxidos,
para los cuales la sobretensión del oxígeno es pequeña en
una solución acuosa de cloruro de sodio. Está constituido,
de preferencia, por una mezcla de un óxido de un metal del
5 grupo formado por el iridio, el osmio, el paladio, el rodio
y el rutenio y por un óxido de un metal filmógeno del grupo
formado por el titanio, el tántalo, el niobio, el tungsteno
y el zirconio. Consiste, ventajosamente, en una mezcla de
10 50% en peso de óxido de rutenio y de 50% en peso de bióxido
de titanio.

Las dimensiones de la placa 13 se eligen de mane-
ra que la superficie total de su revestimiento catalítico
sea superior a 5%, de preferencia a 10%, de la superficie
anódica eficaz de la célula, tal como se ha definido más
15 arriba.

Según una variante ventajosa de la forma de rea-
lización representada en la figura, la placa catalítica 13
está constituida por una rejilla de un polímero sintético
resistente a la corrosión por el cloro y la salmuera, y re-
20 cubierta por el material catalítico. El polímero que consti-
tuye la rejilla puede ser un polímero fluorado, por ejemplo
politetrafluoretileno, polifloruro de vinilideno o politri-
fluormonocloretileno, tal como el conocido bajo el nombre
Kel-F (Kellog Co.). La rigidez de la rejilla puede ser re-
25 forzada eventualmente por medio de riostras.

En una forma de realización modificada, no repre-
sentada, de la célula representada en la figura, la placa
agujereada 13 está sustituida por varillas, plaquitas o lá-
minas de metal filmógeno, fijadas perpendicularmente a la ca-
30 ra superior de los ánodos 7 y que llevan un revestimiento

1 que cataliza la descomposición de los iones hipoclorosos,
tal como se describe más arriba.

Aunque la descripción que precede haya sido apli-
cada a una célula de electrolisis con cátodo horizontal de
5 mercurio, es evidente que el invento cubre igualmente las
células con cátodo de mercurio oblicuo o vertical.

El invento no está limitado evidentemente a la
descripción que precede, pudiendo ser introducidas, en efec-
to, numerosas modificaciones.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-
gen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Célula de electrolisis perfeccionada para
soluciones acuosas de cloruro de metal alcalino, que com-
prende, en un recinto, al menos un ánodo dispuesto enfrente
de un cátodo de mercurio, caracterizada porque comprende,
además, en el recinto, una superficie catalítica de un ma-
terial que cataliza la descomposición del ión hipocloroso.

25 2ª.- Célula según la reivindicación 1ª, caracte-
rizada porque el material de la superficie catalítica es
un metal o un compuesto metálico que presenta una pequeña
sobretensión de desprendimiento de oxígeno en una solución
acuosa de cloruro de metal alcalino.

30 3ª.- Célula según la reivindicación 2ª, caracte-

1 rizada porque el material de la superficie catalítica se elige en el grupo formado por el iridio, el osmio, el paladio, el rodio, el rutenio, las aleaciones y los compuestos de estos metales.

5 4ª.- Célula según la reivindicación 3ª, caracterizada porque el material catalítico comprende una mezcla de un óxido de un metal del grupo formado por el iridio, el osmio, el paladio, el rodio y el rutenio y por un óxido de un metal filmógeno del grupo formado por el titanio, el tántalo, el niobio, el tungsteno y el zirconio.

10 5ª.- Célula según la reivindicación 4ª, caracterizada porque el material catalítico está constituido por una mezcla de 50% en peso de óxido de rutenio y de 50% en peso de bióxido de titanio.

15 6ª.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizada porque el área de la superficie catalítica es al menos igual a 5% de la superficie anódica eficaz de la célula.

20 7ª.- Célula según la reivindicación 6ª, caracterizada porque el área de la superficie catalítica es al menos igual a 10% de la superficie anódica eficaz de la célula.

25 8ª.- Célula según la reivindicación 7ª, caracterizada porque el área de la superficie catalítica esta sensiblemente comprendida entre 20 y 300% de la superficie anódica eficaz de la célula.

9ª.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizada porque la superficie catalítica comprende un sustrato de un metal filmógeno del grupo formado por el titanio, el tántalo, el niobio, el tungsteno,

1 el zirconio y sus aleaciones, sobre el cual se aplica el material catalítico.

5 10ª.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizada porque la superficie catalítica comprende un sustrato de un polímero sintético que resiste a la corrosión en el anolito sobre el cual se aplica el material catalítico.

10 11ª.- Célula según la reivindicación 10ª, caracterizada porque el polímero sintético es un polímero fluorado.

12ª.- Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizada porque la superficie comprende hilos y/o plaquitas y/u hojas agujereadas u onduladas.

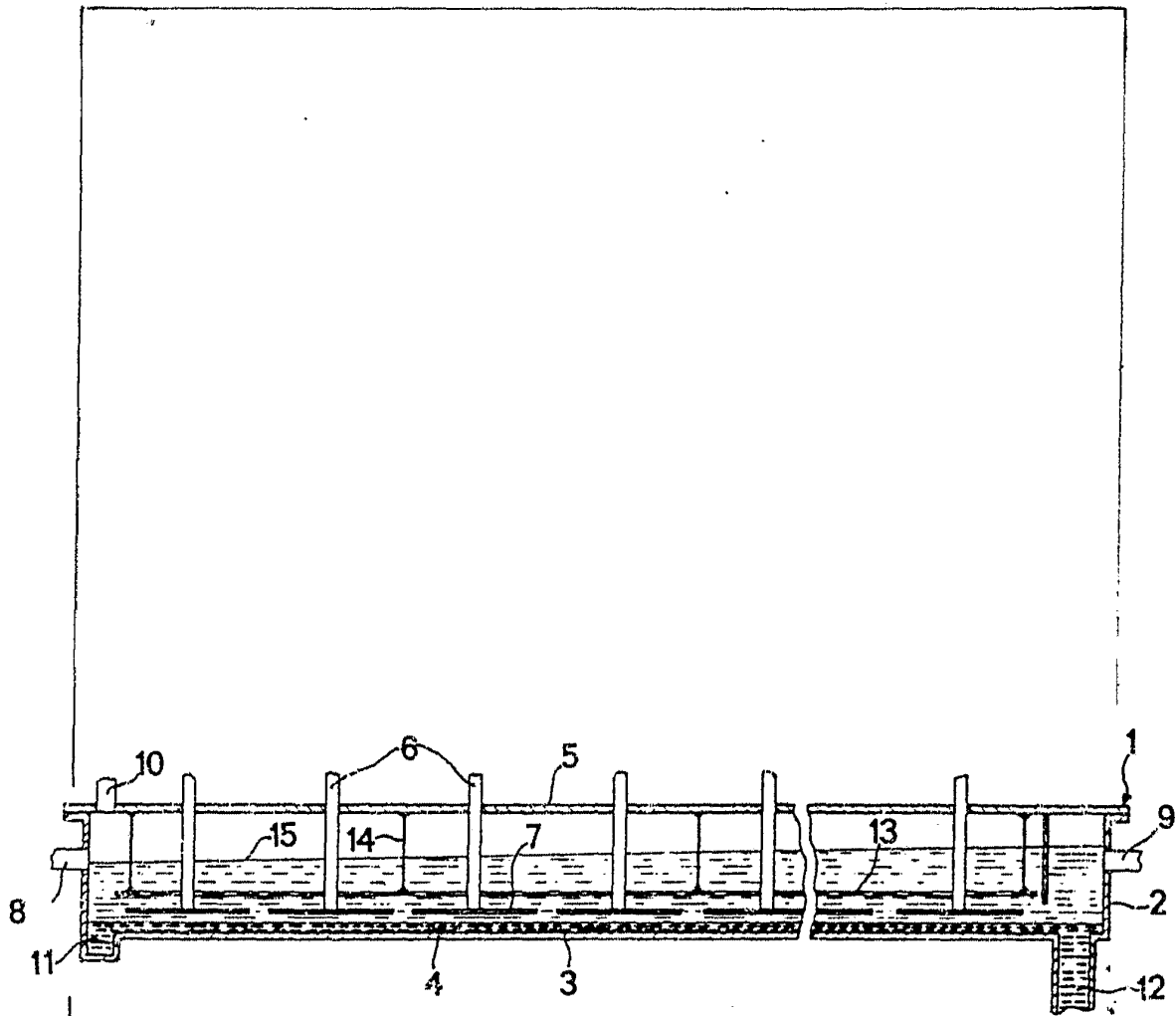
15 13ª.- Célula de electrolisis perfeccionada para soluciones acuosas de cloruro de metal alcalino.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 15. JUL. 1977

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder



Alberto de Elzabury
For Patent

