MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

(19) ES (11) (21) NUMERO 467.550 (10) A1

(22) FECHA DE PRESENTACION 3-3-78

20 SET. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:

(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
9190/77	4 marzo 1977	INGLATERRA

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

(54) TITULO DE LA INVENCION

PERFECCIONAMIENTOS EN CELDAS ELECTROLITICAS MONOPOLARES DEL TIPO FILTRO-PRENSA.

(71) SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres SW1P 3JF, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)

THOMAS WESLEY BOULTON., BRIAN JOHN DARWENT.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO y POMBO.

Esta invención se refiere a una celda electrolítica de membrana, particularmente una celda electrolítica de membrana del tipo filtro-prensa.

Se conocen una amplia variedad de células de membrana que consisten en principio en una pluralidad de ánodos y una pluralidad de cátodos dispuestos de manera paralela alternante y separados uno de otro por substancialmente membranas permioselectivas substancialmente verticales catiónicamente activas. Los ánodos son de manera adecuada en forma de plata de un metal formador de película (usualmente titanio) y llevan un recubrimiento electrocatalíticamente activo (por ejemplo un óxido de metal del grupo platino); los cátodos están de manera adecuada en forma de una placa perforada o malla de metal (usualmente acero liviano); y las membranas, que estám de manera adecuada en forma de lámina, pueden ser de material orgánico sintético, por ejemplo un material fluoropolimérico, que contiene grupos de intercambio catiónico, por ejemplo grupo sulfonato o carboxilato.

Las celdas electrolíticas monopolares de diseño de tipo tanque, por ejemplo celdas de diafragma de diseño tipo tanque, contienen generalmente diafragmas depositados en los cátodos de las celdas. Tales celdas no son adecuadas para uso con membranas de láminas a causa de los problemas involucrados en ensamblar las láminas sobre las formas complejas de cátodos que se usan. Por consiguiente, se han desarrollado diseños de celda de filtro prensa o "sandwich" para acomodar las láminas de membrana. Sin embargo tales celdas de filtro prensa monopolar son invariablemente mas costodas que las celdas monopolares de tipo tanque con respecto a los costos de capital a causa de la relativa complejidad de su construcción y de la necesidad

de establecer distribuidores de corriente para reducir la caida de voltaje en los tamaños de módulos de anodo/cátodo considerados convencionalmente.

Se ha diseñado ahora una celda del tipo prensa monopolar que es adecuada para ser usada con membrana de lámina y que es fácil de hacer, económica y fácil de montar.

Por consiguiente la presente invención proporciona una celda electrolítica de filtro prensa monopolar adecuada para su uso en la solución acuosa de aluro de metal alcalino (a la que nos referiremos de aquí en adelante como solución salina) para producir una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino (a la que nos referimos de aquí en adelante como licor de celda), halógeno o hidrógeno cuya celda comprende una pluralidad de placas de ánodos flexibles y puestas verticalmente y placas de cátodo flexibles y una membrana termoselectiva de catión colocada entre cada placa de ánodo adyacente y placa de cátodo, la que cada placa de ánodo está hecha en partes de un material no conductor y comprende una porción de ánodo formada por un metalformador de película que tiene un recubrimiento electrocatalíticamente activo en la superficie del mismo, y cada placa de cátodo está hecha en parte de un material no conductor y comprende una porción de cátodo merálica, y en la que una placa espaciadora flexible no conductora está colocada entre cada membrana y cada placa de ánodo adyacente, las placas de ánodo, placas de cátodo y placas espaciadoras tienen cada una aberturas que en la celda definen cuatro compartimentos separados a lo largo de las celdas y que proporcionan respectivamente una entrada para la solución salina como una salida para solución salina y halógeno como una entrada para agua o agua alcalina, y una salida pa-

ra el líquido de celda e hidrógeno, proveyéndose placas espaciadoras con pasajes en las paredes de la mismas que en las celdas conectan los compartimientos proporcionando una entrada para una solución salina y una salida para solución salina y halógeno con los compartimientos anolitos definidos por espacios entre la membrana y placas de ánodo adyacentes y que conectan los compartimentos porporcionando una entrada para agua o agua alcalina y una salida para líquido de celda e hidrógeno con los compartimientos de catolitos definidos por espacios en que las membranas y placas de cátodo adyacentes, estando provistas las celdas con placas de extremo que proveen paredes de extermo para los compartimientos, y partes no conductoras de placas de ánodos y placas de cátodo que aislan electricamente los compartimientos proveyendo una entrada para solución salina y una salida para solución salina y halógeno desde los compartimientos proveyendo una entrada para agua o agua alcalina y una salida para líquido de celda e hidrógeno.

Las placas de extremo de las celdas comprenden de preferencia una placa de ánodo terminal y una placa de cátodo terminal que no necesariamente comprenden en parte un material no conductor. Por lo tanto la placa de ánodo terminal puede estar hecha de un metal formador de película que lleva un recubrimiento electrocatalíticamente activo en una parte de su superficie, y la placa de cátodo terminal puede ser metálica.

El metal formador de película que comprende una parte de la placa de ánodo es de preferencia uno de los metales titanio, circonio, niobio, tantalio o tungsteno o una aleación que consiste principalmente en uno o mas de sus metales y que tienen propiedades de polarización anódica que son comparables a la del metal puro. Se prefiere usar titanio solamente, o una

aleación basada en titanio y que tiene propiedades de polarización comparables a la del titanio, tal como el metal formador de película en la placa de ánodo. Son ejemplos de tales aleaciones, las aleaciones de titanio-circonio que contienen hasta 14% de circonio, aleaciones de titanio con hasta 5% de un metal de grupo platino tal como platino, rodio o iridio y aleaciones de titanio con nibio o tantalio que contienen hasta 10% de constituyente de aleación.

La placa de cátodo es de manera adecuada en parte de acero liviano o hierro de preferencia acero liviano, pero pueden usarse otros metales, por ejemplo níquel. La placas de ánodo comprende una porción de ánodo y partes que tienen 4 aberturas en la misma que tienen dimensiones correspondientes a las secciones transversales de 4 compartimientos que en las celdas están dispuestos a lo largo de la misma. Las aberturas pueden definirse por porciones de armazón de las placas de ánodo, y las aberturas en las placas están dispuestas de preferencia en pares, un par de cada lado de la porción de ánodo de las placas. Para que en los compartimientos que en las celdas proporcionan una entrada para la solución salina y una salida para la solución salina y halógena puedan aislarse eléctricamente de los compartimientos que en las celdas proporcionan una entrada para agua o agua alcalina y una salida para líquido de celda e hidrógeno las aberturas de las placas de ánodo que en la celda proporcionan una parte del compartimiento para la entrada de solúción salina y una parte del compartimiento para salida de solución salina y halógeno pueden definirse por porciones de metal como por ejemplo, porciones de armazón de metal como por ejemplor del mismo metal formador de película que en la proción de ánodo de la placa de ánodo, en cuyo caso las aberturas en

las placas de ánodo que en la celda proporciona una parte del compartimiento para agua de entrada o agua alcalina y una parte del compartimiento para salida de líquido de celda e hidróge no deben ester definidas por un material no conductor como por ejemplo por porciones de armazón de un material no conductor, o viceversa. La parte de la placa de ánodo que comprende la porción de ánodo y las aberturas definidas por una parte metálica puede fabricarse de manera conveniente a partir de una única lámina de metal formador de fibra. Las partes de la placa de ánodo hechas de un material no conductor están fabricadas separadamente y pueden estar unidas a la parte metálica de la placa de ánodo o pueden montarse separadamente de la parte metálica de la placa de ánodo en la celda electrolítica.

La porción de ánodo de la placa de ánodo puede estar en forma de una placa perforadora o malla pero de preferencia esta en forma de persiana. Las persianas se producen de manera conveniente a partir de una lámina de un metal formador de película por estampado con una herramienta cortadora y formadora. Las ranuras de las persianas así obtenidas pueden doblarse de manera adecuada en ángulos rectos al plano original de la lámina de metal formadora de película como pueden inclinarse en este plano si se desea. Las ranuras de la persiana están de preferencia inclinadas en un ángulo de más de 60º al plano de la lámina del ánodo.

Las persianas de cada placa de ánodo están de preferencia alineadas de modo que su eje longitudinal sean paralelos uno a otro y, cuando las placas están instaladas en las celdas, están dispuestas verticalmente. El recubrimiento electrocatalíticamente activo de la porción de ánodo de la placa de ánodo es un recubrimiento conductor que es resiliente al ataque electro

químico pero es activo para transferir electrones entre electrolito y ánodo.

El recubrimiento electrocatalíticamente activo puede consistir de manera adecuada en uno o mas metales del grupo de platino, por ejemplo, platino, rodio, iridio, rutenio, osmio y paladio, o aleaciones de dichos metales y/o sus óxidos, u otro metal o un compuesto que funciona como un ánodo y que es resistente a la disolución electroquímica en las celdas, por ejemplo renio, trioxido de renio, magnetita, nitruro de titanio y los boruros, fosfuros y siliciuros de los metales del grupo platino. El recubrimiento puede consistir en uno o más de dichos metales del grupo platino y/o sis óxidos en mexcla con uno o más óxidos de metal no noble. Alternativamente puede consistir en uno o más óxidos de metal no noble solos o en mezcla con uno o más óxidos de metal no noble y catalizadores de descarga de cloruro de metal no noble. Son óxidos de metal no nobles, por ejemplo, los óxidos de los metales formadores de película (titanio, circonio, niobio, tantalio o tungsteno), dióxido de estaño, dioxido de germanio y óxidos de antimonio. Entre los catalizadores de descarga de cloro adecuado se incluyen los difluoruros de manganeso, hierro, cobalto, níquel y sus mezclas. Son recubrimientos electrocatalíticamente activos especialmente adecuados de acuerdo con la invención el platino mismo y aquellos basados en dióxido de rutenio-dióxido de titanio y dióxido de rutenio/dióxido de estaño/dióxido de titanio.

Otros recubrimientos adecuados incluyen aquellos descriptos en nuestras patentes británicas Nros. 1.402.414 y 1.484 015 en los cuales un material refractario conductor en partócu las fibroso está embutido en una matriz de material electrocata líticamente activo (del tipo descripto más arriba). Entre los

materiales adecuados no conductores en partículas o fibrosos se incluyen óxidos, carburos, fluoruros, nitruros y sulfuros. Son óxidos adecuados (incluyendo óxidos complejos) la circonia, alúmina, silica, óxido de torio, dióxido de titanio, óxido de cérico, óxido de hafnio, pentóxido de ditantalio, aluminato de magnesio (por ejemplo, espinel $MgO\ Al_2O_3$), aluminosilicatos (por ejemplo mullita $(Al_2O_3)_3\ (SiO_2)_2$), silicato de circonio, vidrio, silicato de calcio, (por ejemplo bellita $(CaO)_2SiO_2$), aluminatol de calcio, titanato de calcio, (por ejemplo perovskita $CaTiO_3$), attapulguita, caolinita, amianto, mica, codierita y bentonita; entre los nitruros adecuados se incluyen trisulfuro de dicerio; entre los nitruros adecuados se incluye nitruro de boro y nitruro ro de silicio; y entre los fluoruros adecuados se incluye fluoriro de calcio. Un material refractario no conductor preferido es una mezcla de silicato de circonio y circonia, por ejemplo partículas de silicato de circonio y fibras de circonia.

Las placas de ánodo pueden prepararse por ténica de pintura y horneado, en las que un recubrimiento de metal y/o óxido de metal se forma en la superficie del ánodo aplicando a la superficie de la placa de ánodo una capa de una composición de pintura en un vehículo líquido que comprende compuestos térmicamente descomponibles de cada uno de los metales que conformarán el recubrimiento terminado, secar la capa de pintura por evaporación del vehículo líquido, y luego hornear la capa de pintura por calentamiento de la placa de ánodo recubierta, de manera adecuada a 250ºC a 800ºC para descomponer los compuestos de metal de la pintura y formar el recubrimiento deseado. Cuando las partículas refractarias o fibras deben embutirse en el metal y/o óxido de metal del recubrimiento, las partículas refractarias o fibras pueden mezclarse en la composición de pintura

antes citada que se aplique al ánodo. Alternativamente, las partículas refractarias o fibras pueden suministrarse sobre la capa de la composición de pintura antes mencionada mientras está todavía en estado fluido en la superficie del ánodo, secándose luego la capa de pintura por evaporación del vehículo líquido y horneándose de la manera usual.

Los recubrimientos de ánodos se establecen de preferencia aplicando una pluralidad de capas de pintura en el ánodo secándose cada capa y horneándose antes de aplicar la siguiente capa.

La porción de cátodo de la placa de cátodo puede comprender una placa perforada o malla, pero de preferencia está en forma de persianas. Las persianas pueden producirse a partir de una lámina de metal, por ejemplo metal liviano o hierro, estampando con una herramienta cortadora y formadora tal como se describe más arriba con referencia a las placas de ánodo.

Las placas de cátodo comprenden una porción de cátodo y partes que tienen cuatro aberturas en la misma que tienen dimensiones que corresponden a las secciones transversales de los cuatro compartimentos que en la celda están dispuestos a lo largo de la celda. Las aberturas pueden definirse por porciones de armazón de las placas de cátodo, y las aberturas en las placas están dispuestas de preferencia en pares, un par de cada lado de las porciones de cátodo de las placas.

Las placas de cátodo están construidas en parte de metal, por ejemplo acero, por ejemplo acero livinao, y en parte por un material no conductor y pueden terne una construcción detallada similar a las placas de ánodo de modo que en la celda los compartimientos que proporcionan una entrada para solución salina y una salida para solución salina y halógeno están eléc

tricamente aisladas de los compartimientos que proporcionan una entrada de agua o agua alcalina y una salida para el líquido de celda e hidrógeno.

Las persianas de las placas de cátodo están de preferencia inclinadas en un ángulo de más de 60º al plano de la lámina de cátodo.

Las persianas de cada placa de cátodo están de preferencia alineadas de modo que sus ejes longitudinales sean paralelos uno a otro y cuando las placas están instaladas en una celda están dispuestos, verticalmente.

En la celda, están ubicadas sucesivas placas de ánodo y placas de cátodo de modo que las porciones de ánodo y cátodo descanden una al lado de la otra y las aberturas antes mencionadas están ubicadas una al lado de la otra para definie los compatimentos antes mencionados.

Las placas espaciadoras son de preferencia idénticas en tamaño y forma una a otra y cada placa tiene de preferencia dimensiones externas que corresponden a las dimensiones de las placas de ánodo y placas de cátodo. Cada placa espaciadora está provista con una abertura central que corresponde en dimensiones de la porción de ánodo de la placa de ánodo y la porción de cátodo de la placa de cátodo, y cuatro aberturas que en la celda forman una parte de los compartimientos dispuestos a lo largo de la celda. Estas últimas abertutas están dispuestas de preferencia en pares, un par de cada lado de la abertura central en la placa espaciadora, y están de preferencia formadas por porciones de armazón de la placa espaciadora.

El pasaje en la pared de las placas espaciadoras se provee de manera conveniente mediante ranuras en las paredes de modo que en las celdas los compartimientos de anolito están co

nectados al compartimiento de entrada de solución salina y al compartimiento de salida de solución salina y halógeno y los compartimientos de catolito están conectados a los compartimientos de entrada de agua o agua alcalina y al compartimiento de salida de líquido de celda e hidrógeno. Las ranuras pueden llevar bandas flexibles corrugadas que proveen de este modo una pluralidad de pasajes. Cada armazón espaciador tendrá de este modo dos pasajes en las paredes de las placas.

Las placas espaciadoras pueden fabricarse en cualquier material no conductor adecuado, pero se prefiere usar un polímero orgánico sintético que sea inerte a las condiciones que prevalecen en la celda. Son polímeros especialmente adecuados el fluoruro de polivinilideno y el polipropileno. Las placas espaciadoras están cartadas de manera conveniente a partir de una lámina de polímero o están moldeadas a partir del polímero.

Las celdas pueden convenientemente estar provista con conexiones selladoras o empaquetaduras que son de manera adecuada de un material elastomérico, por ejemplo de goma sintética o natural. Las conexiones salladoras de empaquetadura están cortadas de manera adecuada de una lámina del material elastomérico o moldeadas a partir del material elastomérico, y corresponden en tamaño y forma total a las placas espaciadoras antes mencionadas.

En una realización alternativa y preferida de la invención las placas espaciadoras pueden modificarse en tamaño y espesor para actuar ambas como espaciadoras y como uniones selladoras o empaquetaduras. En este caso, las placas espaciadoras combinadas y empaquetaduras (referidas de ahora en adelante como empaquetaduras espaciadoras) están hechas de manera conveniente de un material elastomérico, por ejemplo goma natural o

sintética, y se proveen pasajes en las paredes de las empaquetaduras espaciadoras para incorporar un dispositivo de muelle que ya sea un estampado hecho de material de ánodo o cátodo, o moldeado flexible de un polímero adecuado. El dispositivo de muelle ocupa un espacio en la empaquetadura espaciadora (tales espacios ocurren siempre que el gas o licor debe pasar entre compartimientos adyacentes) y está diseñado para permitir el flujo de gas o líquido con un mínimo de obstrucción y para tener una flexibilidad y profundidad compatible con el elastómero de modo que se transmita presión de conexión.

Las conexiones selladoras o empaquetaduras (o armazones espaciadores combinados y empaquetaduras) son suficientemente delgados y flexibles para promover buenas condiciones de conexión en las celdas en combinación con las placas de ánodo flexibles, placas de cátodo y armazones espaciadores (si los hay).

Puede usarse cualquier material de membrana de intercambio catiónico como membrana. Tales materiales están hechos generalmente de material polimérico orgánico sintético que contiene grupos de intercambio catiónico, por ejemplo grupos sufonato o carboxilato. En particular, son útiles los fluoropolímeros sintéticos que soportan las condiciones de la celda durante largos periodos de tiempo, por ejemplo la membrana de ácido perfluorosulfónico manufacturada y vendida por E.I. du Pont de Nemours and Company bajo la marca "NAFION" y que está basada en el copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno y un éter fluorosulfonado de perfluorovinilo. Tales membranas se describen, por ejemplo en las patentes norteamericanas Nos. 2.636.851; 3.017.338; 3.496.077; 3.560.568; 2.967.807; 3.282.875 y patente británica Nº 1.184.321.

Las placas de ánodo, placas de cátodo y placas espa-

ciadoras pueden hacerse rápidamente de espesor uniforme y pueden ser suficientemente delgadas para que las placas sean flexibles.

Esta flexibilidad permite mantener una flexibilidad uniforme y adecuada en las áreas de conexión de las celdas, evitando de este modo el derrame.

En una disposición de la celda, placas de ánodo únicas alternan con placas de cátodo únicas, con membranas interpuestas entre placas de ánodo y cátodo adyacentes. En una disposición alternativa, pares de placas de ánodo alternan con pares de placas de cátodo, con membranas interpuestas entre pares adyacentes de placas de ánodo y pares de placas de cátodo. El uso de pares de placas de ánodo y cátodo en vez de placas únicas proporciona un aumento de espacio de desvinculación de gas en la vecindad de los ánodos y cátodos.

La porción de ánodo de cada placa de ánodo y la porción de cátodo de cada placa de cátodo tiene de preferencia una dimensión den la dirección del flujo de corriente que está en la gama de 15 a 60 cm cuando se usan placas de ánodo y cátodo únicas alternantes, y en la gama de 30 a 50 cm cuando se usan pares alternados de placas de ánodo y cátodo. Las dimensiones preferidas antes memcionadas de las placas de ánodo y cátodo proporcionan cortas vías de corriente que a su vez aseguran bajas caídas de voltaje en las placas de ánodo y cátodo sin el uso de dispositivos portadores de corriente complicados.

La distancia entre las membranas sucesivas complicados está de preferencia dentro de la gama de 5 a 20 mm, por ejemplo en la gama de 5 a 8 mm cuando se usan placas únicas de ánodo y cátodo alternantes, y en la gama de 10 a 20 mm cuando se usan pares alternantes de placas de ánodo y cátodo.

En operación de la celda, la solución salina, por ejem

plo solución salina de cloruro de sodio pasa desde un compartimiento a lo largo de la celda a través de pasajes en las paredes de las placas espaciadoras dentro de los compartimientos del anolito de la celda. El gas cloro producido en los compartimientos de anolito y solución salina, pasan a través de otros pasajes en las paredes de las placas espaciadoras hacia otro compartimiento a lo largo de la celda.

El agua de entrada o agua alcalina pasa desde un compartimiento a través de pasajes en las paredes de las placas espaciadoras a los compartimientos de catolito y el líquido de celda e hidrógeno producido en los compartimientos del catolito pasa a través de otros pasajes en las paredes de las placas espaciadoras a otro compartimiento a lo largo de la celda.

La separación de gases de cloro e hidrógeno desde los correspondientes líquidos ocurre de manera conveniente fuera de la celda, por ejemplo en cámaras de circulación diseñadas para tal propósito.

La celda de acuerdo con la presente invención está por lo tanto construida por placas de cátodo y ánodo formadas o estampadas, de forma similar separadas por placas espaciadoras formadas por moldeo o corte de un material no conductor adecuado, opcionalmente conjuntamente con las conexiones selladoras o empaquetaduras.

La celda está provista de manera conveniente con placas de extremo adyacentes respectivamente a las placas de ánodo y cátodo terminales. Las placas de extremo son de manera adecuada de acero liviano, protegidas de manera conveniente del ambiente de la celda por ejemplo por medios constituidos por un espaciador plástico y el conjunto total puede estar unido conjuntamente, por ejemplo atornillando las placas de extremo.

Este simple diseño permite de manera ventajosa obtener una celda comercial constituida a costo relativamente bajo en comparación con las celdas de tipo tanque monopolares convencionales o celdas de filtro prensa bipolares.

El uso de placas de cátodo y placas de ánodo flexibles hace innecesario que las placas sean perfectamente planas durante la manufactura, puesto que las placas se aplanan mientras se ensamblan a causa de la presión ejercida por las placas de extremo que pueden ser de construcción comparativamente maciza. Además, el uso de placas de cátodo y ánodo delgadas (por ejemplo 1 mm de espesor) da como resultado persianas formadas en las porciones activas del ánodo y cátodo que tienen poca resistencia de modo que son fácilmente desviadas por la membrana, si se ponen en contacto con ella y durante el montaje, evitando de este modo los daños a la membrana. De esta manera, puede lograrse de manera eficaz y simple un espacio de ánodo/cátodo relativamente pequeño, por ejemplo 2 mm.

La longitud total de la celda será inevitablemente mayor que el espesor de los módulos individuales. Se estima, por ejemplo, que la conexión de corriente a los módulos de una celda se hará mediante una pluralidad de conectores de corriente flexibles iguales en cantidad a la cantidad de módulos de celda en la celda.

Una planta para la producción de halógeno y solución de hidróxido de metal alcalino puede comprender una pluralidad de celdas de la presente invención que puede estar conetada una a otra mediante varillas de unión o grampas que pasan a través o alrededor del conjunto de conectores flexibles y las placas de ánodo y cátodo de manera apropiada. Cuando se usa tal pluralidad de celdas, y debe tomarse una celda en particu-

lar fuera de operación es decir aislarla eléctricamente, puede colocarse una llave de puente directamente por encima de la celda para sacarla de operación y pueden hacerse conexiones en puntos apropiados a lo largo de toda la longitud de los conectores de intercelda mediante varillas de unión o grampa similares. La celda puede luego separarse ya sea desde abajo o desde el costado. Alternativamente, la llave de puente puede colocarse por debajo de la celda y eliminarse la celda desde arriba.

La invención se aplica especialmente a celdas de membrana usadas para la manufactura de cloro e hidróxido de sodio por electrólisis de solución de cloruro de sodio acuoso.

A manera de ejemplo, una realización de la invención se describirá a continuación con referencia a los dibujos que se acompañan en los cuales:

La figura 1 es una vista expandida en perspectiva de parte de una celda de membrana de acuerdo con la invención, y

La figura 2 es una vista de extremo diagramática de la parte de la celda de la figura 1 vista en la dirección A; la figura 2 está cortada para mostrat sucesivos componentes de la celda.

La figura 3 es una vista diagramática de una celda de acuerdo con la invención que comprende placas de ánodo únicas que alternan con placas de cátodo únicas.

La figura 4 es un esbozo diagramático de una celda de acuerdo con la invención que comprende pares de placas de ánodo que alternan con pares de placas de cátodo.

Con referencia a las figuras 1 y 2, la parte de la celda ilustrada comprende una placa de ánodo 1, una placa de cátodo 2, una membrana 3, y empaquetaduras espaciadoras 4 y 5. La celda comprende placas de extremo (no mostradas), apropiadamen

te de acero liviano, y empaquetaduras (no mostradas), adecuadamente de un material elastomérico por ejemplo goma, que están insertados entre cada placa de extremo y placas de ánodo de extremo adyacente y placa de cátodo extrema.

La membrana 3 separa un módulo de anolito que comprende de la placa de ánodo 1, y empaquetadura espaciadora 4 del módulo de catolito que comprende la placa de cátodo 2, y empaquetadura espaciadora 5. La celda mostra en la figura contiene un módulo de anolito y un módulo de catolito, pero se apreciará que una celda comercial podría contener una pluralidad de tales módulos, típicamente 200 a 500 módulos.

El conjunto total de módulos puede estar unido conjuntamente (proveyéndose expansión de calor) mediante tornillos y muelles, o dispositivos hidraúlicos para formar la celda de membrana electrolítica de filtro prensa.

Los componentes individuales de la celda a la cual nos hemos referido antes (y que se discute en detalle en lo que sigue) se combinan en la celda (tal como se muestra en la figura 2) para definie los compartimentos 10, 11, 12 y 13 que proporcionan respectivamente una entrada para la alimentación de solución salina, una salida para la solución salina agotada y el halógeno, una salida para líquido de celda e hidrógeno, y una entrada para agua o agua alcalina. Las dimensiones de los compartimentos de anolito (o catolito) se determinan por la distancia entre la membrana 3 y la placa de ánodo 1 (o placa de ánodo 2) y por las secciones transversales del ánodo activo (o cátodo) de las áreas de placa del ánodo (o cátodo) tal como se discute a continuación.

La placa de ánodo 1 está fabricada en parte con un metal formador de película, de preferencia titanio. Está provista

con un área de ánodo activo en forma de una pluralidad de persianas 14 que llevan un recubrimiento electrocatalíticamente activo, por ejemplo, una mezcla de óxido de rutenio y dióxido de titanio. La placa de ánodo 1 tiene una porción extendida 15 para ser conectada a una fuente (no mostrada) de corriente eléctrica. La placa de ánodo 1 tiene una porción de armazón inferior 16, que define una abertura 17 cuyas dimensiones corresponden al área transversal del compartimiento 10 para entrada de alimentación de solución salina, y una porción de armazón superior 18 que define una abertura 19 cuyas dimensiones corresponden a la sección transversal del compartimiento 11 para la solución salina y halógeno agotados.

La placa de ánodo 1 tiene también una porción de armazón 6 de un material no conductor que define una abertura 20 cuyas dimensiones corresponden a la sección transversal del compartimiento 13 para entrada de agua o agua alcalina, y una porción de armazón 7 de un material no conductor que define una abertura 21 cuyas dimensiones corresponden a la sección transversal del compartimiento 12 para líquido de celda e hidrógeno Las porciones de armazón 6 y 7 están fabricadas de manera conveniente de un material plástico, por ejemplo polipropileno.

La placa de cátodo 2 está fabricada de manera adecuada en parte de acero liviano con un área de cátodo activo en forma de una pluralidad de persianas 22, y una porción extendida 23 para dirigir la corriente eléctrica. La placa de cátodo 23 para dirigir la corriente eléctrica. La placa de cátodo 2 tiene una porción de armazón inferior 24, que define una abertura 25 cuyas dimensiones corresponden a la sección transversal del compartimiento 13 para entrada de agua o agua alcalina, y una porción de armazón superior 26 que define una abertura 27 cuyas di

mensiones corresponden a la sección transversal del compartimiento 12 para líquido de celda e hidrógeno.

La placa de cátodo 2 tiene también una porción de armazón 8 de un material no conductor que define una abertura 28 cuyas dimensiones corresponden a la sección transversal del compartimiento 11 para solución salina y halógeno agotados, y una porción de armazón 9 que define una abertura 29 cuyas dimensiones corresponden a la sección transversal del compartimiento 10 para entrada de solución salina. Las porciones de armazón 8 y 9 están fabricadas de manera conveniente de un material plástico, por ejemplo polipropileno.

Las empaquetaduras espaciadoras 4, 5 están fabricadas de un material elastomérico, por ejemplo goma sintética o natural. Cada empaquetadura 4, 5 está provista con cinco aberturas, cuyas dimensiones son respectivamente substancialmente las mismas que las dimensiones en las áreas de persiana de las placas de ánodo y cátodo y las dimensiones de las aberturas en las placas de ánodo y cátodo que definen los compartimientos 10, 11, 12 y 13.

La empaquetadura espaciadora 4 está provista con ranuras 30 y 31 en la faz de la placa que acomoda bandas flexibles corrugadas 32 y 33 respectivemente. Las bandas 32 y 33 son de manera apropiada de un metal formador de película, por ejemplo titanio, o un polímero, por ejemplo fluoruro de polivinilideno. Las bandas 32 y 33 definen pasajes entre el compartimiento de anolito y los compartimientos 11 y 10 respectivamente.

La empaquetadura espaciadora 5 está provista de ranuras 34 y 35 que acomoda bandas flexibles corrugadas 36 y 37 respectivamente. Las bandas 36 y 37, son de manera adecuada de acero liviano o un polímero, por ejemplo fluoriro de polivinilide-

no. Las bandas 36 y 37, definen pasajes entre el compartimiento de catolito y los compartimentos 13 y 12 respectivamente.

Las empaquetaduras (no mostradas) que están adyacentes a las placas terminales pueden estar fabricadas de un material elastomérico, por ejemplo goma sintética o natural, y pueden ser idénticas en sus dimensiones extermas con respecto a las empaquetaduras espaciadoras 4 y 5 excepto que las empaquetaduras no están provistas de pasajes.

La celda está provista de manera adecuada con conductos de entrada (no mostrados) para solución salina (conectados con el compartimento 10) y para agua o agua alcalina (conectadas con el compartimiento 13), y para agua o agua alcalina (conectados con el compartimiento 13), y conductos de salida (no mostrados) para solución salina y halógeno agotados (conectados al compartimiento 11) y para el líquido de celda e hidrógeno (conectados al compartimiento 12).

En operación, la solución salina pasa desde el compartimiento 10 a través de los pasajes definidos por la banda corrugada 33 en la empaquetadura espaciadora 4 dentro del compartimiento del anolito, y la solución salina y el halógeno pasa a través de los pasajes definidos por las bandas corrugadas 32 en la empaquetadura espaciadora 4 dentro del compartimiento 11. El agua o agua alcalina de entrada pasa desde el compartimiento 13 a través de los pasajes definidos por la banda corrugada 36 de la empaquetadura espaciadora 5 dentro del compartimiento del catolito, y el líquido de celda y el hidrógeno pasan a través de los pasajes definidos por la corrugada 37 en la empaquetadura espaciadora 5 dentro del compartimiento 12. Los compartimientos 11 y 12 están conectados a las cámaras de circulación (no mostradas) desde las cuales desembocan el halógeno e hidró

geno.

La celda del tipo mostrado en las figuras 1 y 2 se muestra diagramáticamente en la figura 3 para ilustrar una disposición de placas de ánodo únicas 38 (correspondientes a las placas de ánodo 1 en la figura 1 y 2) que alternan con placas de cátodo únicas 39 (correspondientes a las placas de cátodo 2 en las figuras 1 y 2), con la membranas 40 colocadas entre las placas de ánodo 38 y las placas de cátodo 39. La figura 3 muestra también las empaquetaduras 41 (que corresponden a las placas espaciadoras 4, 5 en las figura 1 y 2).

Con referencia a la figura 4, se muestra diagramáticamente una celda para ilustrar una disposición alternativa de pares alternados de placas de ánodo 42 y pares de placas de cátodo 43, en combinación con membranas 44 y empaquetaduras 45.

El uso de la celda de acuerdo con la invención se ilustra mediante el siguiente ejemplo.

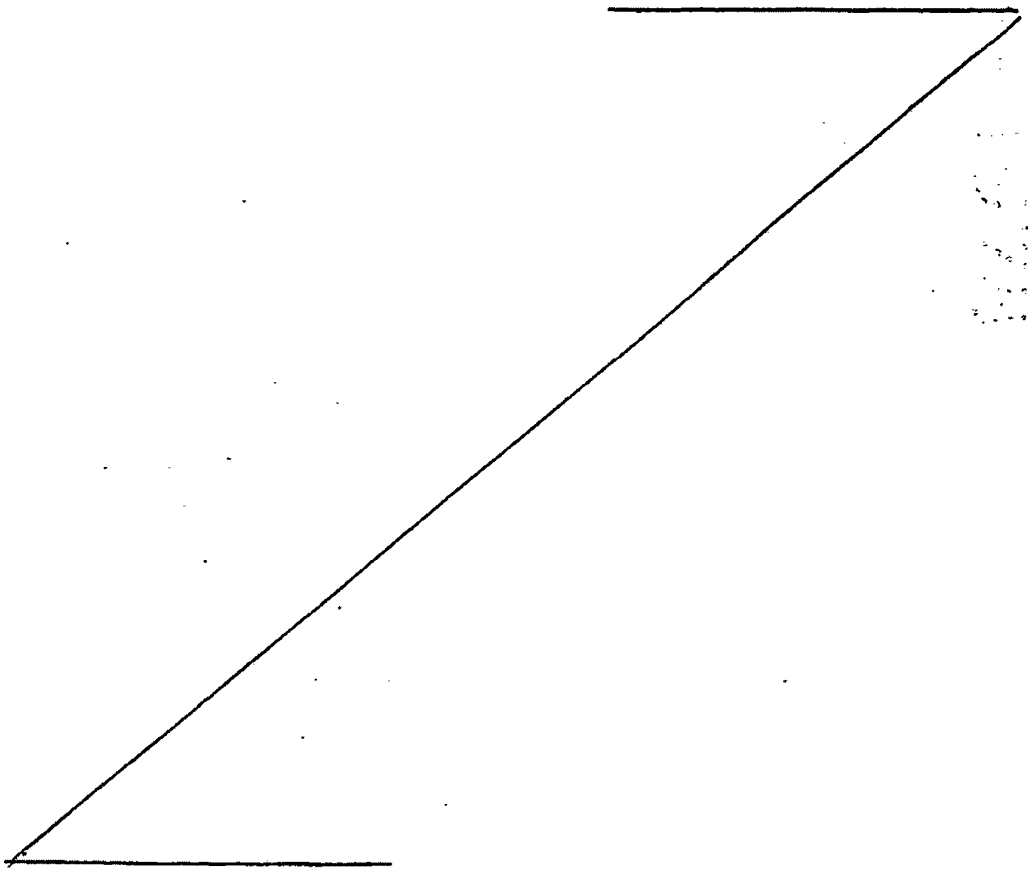
Ejemplo

Se proveyó una celda de membrana de acuerdo con la invención con una placa de titanio, de ánodo apersianado 1 (cada uno de 0,75 mm de espesor) recubierto con una mezcla de óxido de rutenio y dióxido de titanio, una placa de cátodo 2 apersianada de acero liviano (cada una de 0,75 mm de espesor), y una membrana "NAFION", de 0,3 mm de espesor). Las longitudes de las persianas 14, 22 de las placas de ánodo y cátodo que siguen la dirección del flujo de corriente fué de 15 cm.

El espacio ánodo/cátodo (entre la extremidad de las superficies apersianadas) fué de 2 mm. La distancia entre las superficies de la membrana en una celda de este tipo que contienen más de una membrana sería de 6 mm. Las empaquetaduras espaciadoras 4, 5 se fabricaron de goma sintética.

La celda se alimentó con solución salina de cloruro de sodio (300 g/litro NaCl) a un régimen de 5 litros/hora, y una corriente de 500 amps (correspondiente a una densidad de corriente de 3,5 KA/m^2) se hizo pasar a través de la celda. El voltaje de operación de la celda fué de 4,0 volts. El cloro producido contenía 91-93% en peso de Cl_2 y 6-8% en peso de O_2. El hidróxido de sodio producido contenía 20% en peso de NaOH. La celda operó con una eficencia de corriente de 83%.

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

1.- Perfeccionamientos en celdas electroliticas monopolares del tipo filtro-prensa, adecuadas para utiliarse en la electrolisis de una solución acuosa de haluro de metal alcalino (salmuera) para producir una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino (licor de celda), halogeno e hidrógeno, cuya celda comprende una pluralidad de placas anodicas flexibles y placas catodicas flexibles, dispuestas verticalmente, y una membrana permeselectiva a los cationes situada entre cada placa anodica y acotida adyacentes, caracterizados porque cada placa anodica esta constituida en parte por un material no conductor y comprende una porción anodica formada de un metal formador de pelicula que tiene un predestimiento electrocataliticamente activo sobre su superficie; cada placa catodica esta constituida en parte por un material no conductor y comprende una porción catodica metalica; estando situada una placa separadora flexible no conductora entre cada membrana y placa anodica adyacente y entre cada membrana y placa catodica adyacente, teniendo las placas anodicas, placas catodicas y placas de separación aberturas que, en la celda definen cuatro compartimento separados a lo largo de la celda y que proporcionan respectivamente la entrada de salmuera, la salida de salmuera y halogeno, la entrada de agua o agua alcalina y salida del licor de celda o hidrogeno, estando dotadas las placas con conductos en sus paredes que, en la celda, conectan los compartimientos que proporcionan la entrada de salmuera y salida de salmuera y halogeno con los compartimientos de anolito definidos por los espacios entre las membranas y placas anodicas adyacentes y que conectan los compartimientos que proporcionan la entrada de agua o agua alcalina y la salida del licor de celda e hidrogeno con

los compartimentos de catolito definidos por los espacios entre las membranas y placas catodicas adyacentes, estando dotada la celda con placas finales que proporcionan las paredes finales de los compartimentos aislando electricamente las partes no conductoras de las placas anodicas y placas catodicas a los compartimentos que proporcionan la entrada de salmuera y salida de salmuera y halogeno de los compartimentos que proporcionan la entrada de agua o agua alcalina y las salidas del licor de celda e hidrogeno.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las placas finales comprende una placa anodica terminal y una placa catodica terminal.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque cada placa anodica comprende una porción anodica y partes que tienen cuatro aberturas en las mismas con dimensiones correspondientes a las secciones transversales de los cuatro compartimentos dispuestos longitudinalmente por la celda.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque las aberturas se definen mediante porciones de bastidor de las placas anodicas, estando dispuestas las aberturas de las placas por pares, encontrandose un par sobre cada lado de la porción ánodica de las placas.

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque las aberturas de la placa ánodica que, en la celda proporcionan una parte del compartimento para la salmuera de entrada y una parte del compartimento para la salmuera y halogeno de salida, se definen por porciones metalicas de bastidor del mismo metal formador de película que aquel de la porción ánodica de la placa ánodica y las aberturas de la placa

ánodica que, en la celda, proporcionan una parte del compartimiento para el agua o agua alcalina de entrada y una parte del compartimiento para el licor de celda e hidrogeno de salida, se definen por porciones de bastidor de un material no conductor.

6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque la porción ánodica y las aberturas definidas por las porciones metalicas de bastidor, están constituidas por una sola lámina de metal formador de película.

7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el metal formador de película es titanio.

8.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la porción ánodica de la placaánodica tiene la forma de listones de persiana.

9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque los listones de persiana estan alineados de modo que sus ejes longitudinales sean paralelos entre sí y dispuestos verticalmente.

10.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el revestimiento electrocataliticamente activo comprende una mezcla de un óxido de un metal del grupo del platino y un óxido de un metal formador de película.

11.- Perfeccionamientos según la reivindicación 10, caracterizados porque el revestimiento comprende una mezcla de óxido de rutenio y dióxido de titanio.

12.-Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque cada placa catódica comprende una porción catódica y partes que tienen cuatro aberturas en las mismas, con dimensiones correspondientes a las secciones transversales de los cuatro compartimentos.

13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12, caracterizados porque las aberturas de la placa catódica que, en la celda, proporcionan una parte del compartimento para el agua o agua alcalina de entrada y una parte del compartimiento para el licor de celda e hidrógeno de salida, se definen por porciones metálicas de bastidor del mismo metal que aquel de la porción catódica de la placa catódica, y las aberturas de la placa cátodica que en la celda, proporcionan una parte del compartimiento para la salmuera de entrada y una parte del compartimiento para la salmuera y halógeno de salida, se definen por porciones de bastidor de un material no conductor.

14.- Perfeccionamientos según la reivindicación 13, caracterizados porque la porción catódica y las aberturas definidas por las porciones metálicas de bastidor, están constituidas por una sola lámina de metal.

15.- Perfeccionamientos según la reivindicación 14, caracterizados porque el metal es acero dulce.

16.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la porción catódica de la placa catódica tiene la forma de listones de persiana.

17.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16, caracterizados porque los listones de persiana están alineados de modo que sus ejes longitudinales sean paralelos entre sí y dispuestos verticalmente.

18.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque cada placa de separación es idéntica en forma y tamaño entre sí y tiene dimensiones extremas que corresponden a las dimensiones de las placas anódicas y placas catódicas.

19.- Perfeccionamientos según la reivindicación 18,

caracterizados porque cada placa de separación se proporciona con una abertura central con dimensiones correspondientes a las dimensiones de la porción anódica de la placa anódica y porción catódica de la placa catódica y con cuatro aberturas que, en la celda, forman parte de los compartimentos dispuestos longitudinalmente por la celda definiendose dichas aberturas por porciones de bastidor de la placa de separación y estando dispuestas por partes, encontrándose un par en cada lado de la abertura central de la placa de separación.

20.- Perfeccionamientos según la reivindicación 19. caracterizados porque los conductos en la pared de las placas de separación se proporcionan mediante ranuras en las paredes de modo que los compartimentos de anolito esten conectados al compartimiento de entrada de salmuera y al compartimento de salida de salmuera y halógeno y de modo que los compartimentos de catolito esten conectados al compartimento de entrada de a agua o agua alcalina y al compartimento de salida de licor de celda de hidrógeno.

21.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la placa de separación es de fluoruro de polivinilideno o polipropileno.

22.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque se disponen adicionalmente juntas de obturación o empaquetaduras de material elastomérico correspondiente al tamaño global y forma a las placas de separación.

23.- Perfeccionamientos según la reivindicación 22, caracterizados porque cada placa de separación es de material elastomérico y sirve, en combinación como placa de separación y como junta de obturación o empaquetadura, y porque los conduc

tos de la placa tienen la forma de un dispositivo de muelle incorporado en la placa de separación y que comprende una pieza de presión hecha del material anódico o catódico o de material de moldeo polimérico flexible.

24.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la membrana comprende un ácido perfluor sulfónico basado en un copolímero hidrolizado de politetrafluoretileno y perfluorvinileter fluor sulfonado.

25.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque se alternan ánodos simples con catódos simples, interponiéndose membranas entre los ánodos y catódos sucesivos.

26.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizados porque se alternan pares de ánodos con pares de cátodos, interponiéndose membranas entre pares sucesivos de ánodos y cátodos.

27.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque cada ánodo y cada cátodo tiene una dimensión, en la dirección del flujo de corriente del orden de 15 a 60 cm.

28.- Perfeccionamientos según la reivindicación 25 ó 27, caracterizados porque cada ánodo y cada cátodo tiene una dimensión en la dirección del flujo de corriente del orden de 15 a 25 cm.

29.- Perfeccionamientos según la reivindicación 26 o 27, caracterizados porque cada par de ánodos y cada par de cátodos tiene una dimensión, en la dirección del flujo de corriente, del orden de 30 a 50 cm.

30.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivin

dicaciones anteriores, caracterizados porque la distancia entre la membranas sucesivas es de 5 a 20 mm.

31.- perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 25, 27, 28 y 30, caracterizados porque la distancia entre los diafragmas sucesivos es de 5 a 8 mm.

32.- perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 26, 27, 29 y 30, caracterizados porque la distancia entre diafragmas sucesivos es de 10 a 20 mm.

33.- perfeccionamientos en celdas electrolíticas monopolares del tipo filtro-prensa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 MAR. 1978

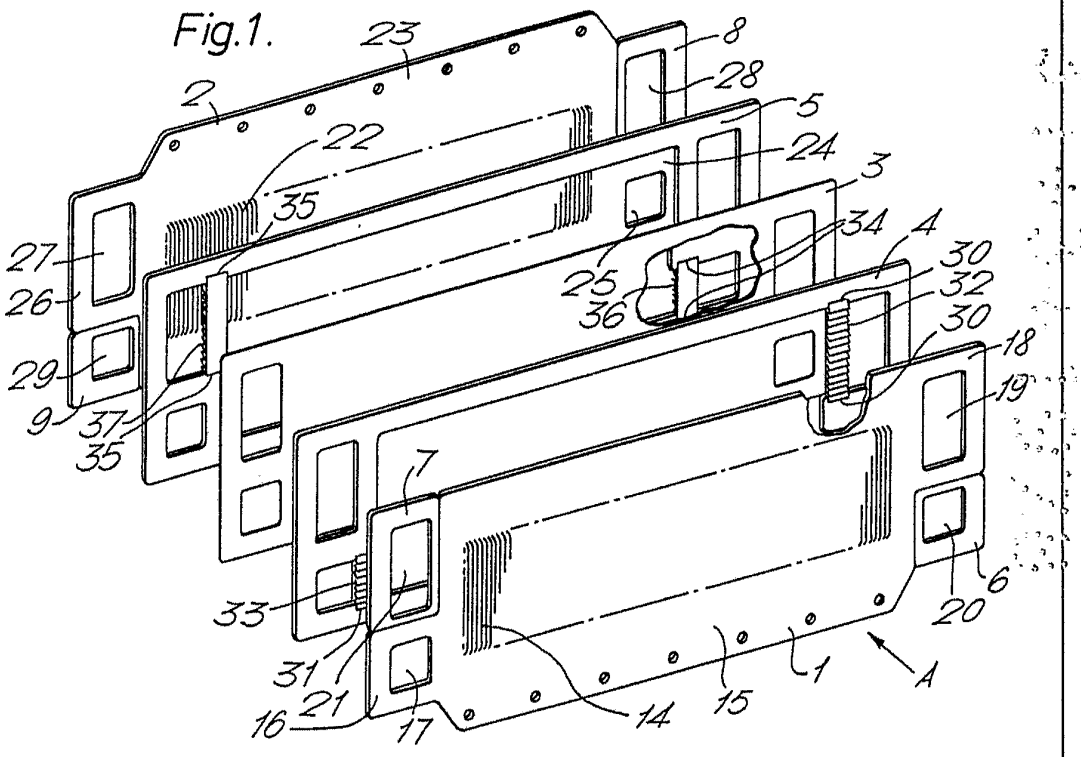
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO

p. p. Firmados J. Suarez

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, 3 Hojas nº 1.

Fig.1.

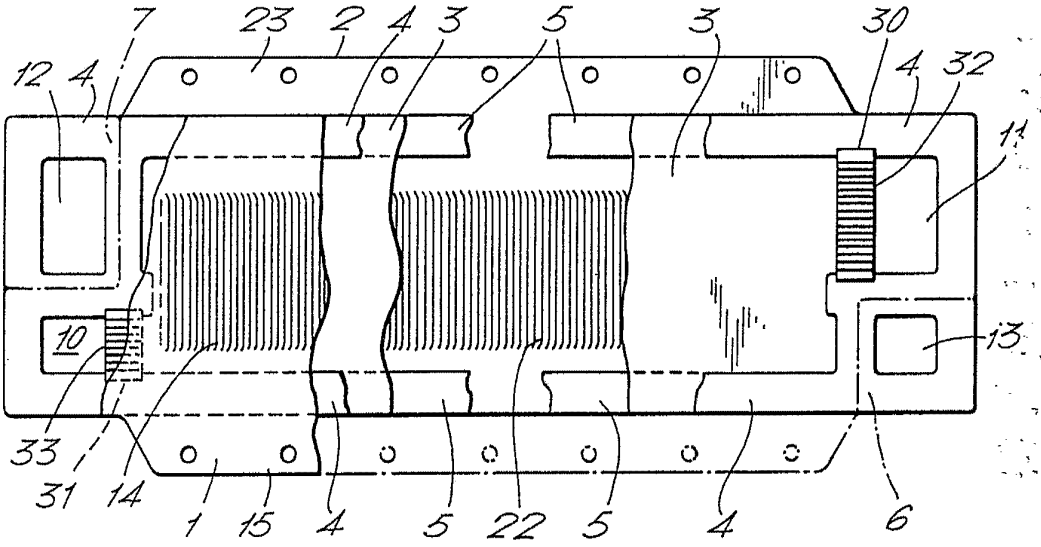


ESCALA VARIABLE

Madrid 31 MAR. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, 3 Hojas nº 2.

Fig.2.



21 MAR. 1978
Madrid

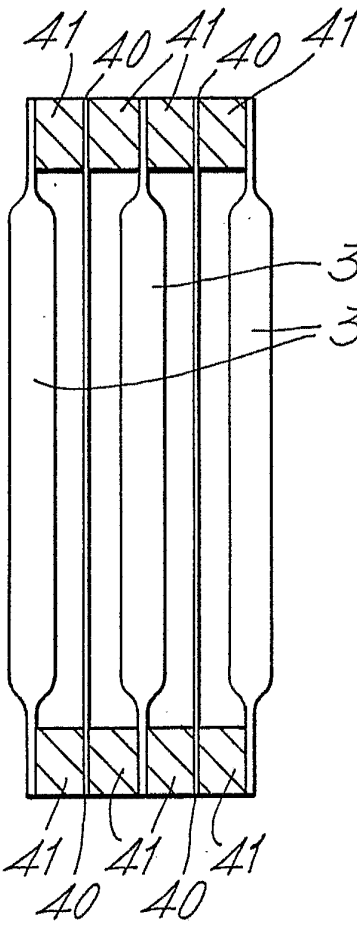


Fig.3.

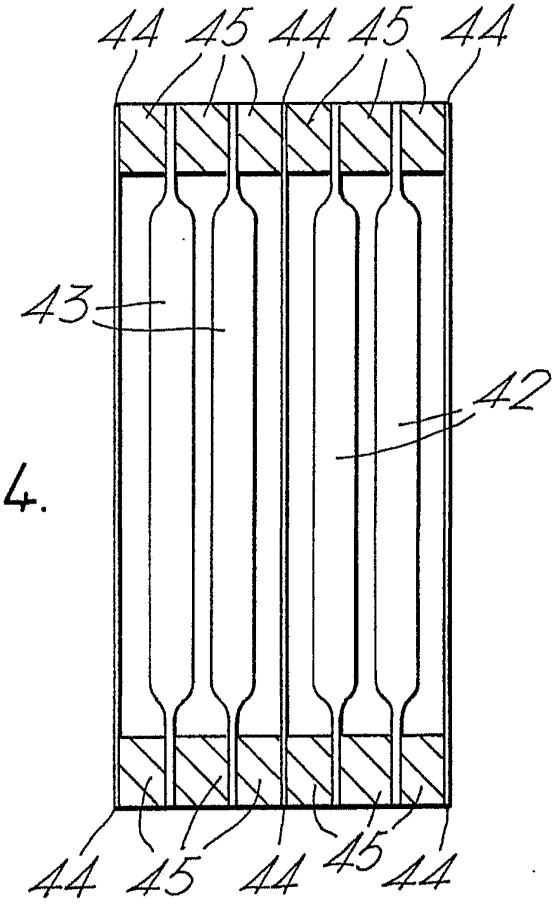


Fig.4.