

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial.

ah



ESPAÑA

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

ES

11	NUMERO	478.598/3
21	FECHA DE PRESENTACION	13-3-79

A1

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	885,754		13-3-78		Estados Unidos

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			E25B 1/46, 11/10, 13/04		

64	TITULO DE LA INVENCION
	UN METODO Y SU CORRESPONDIENTE CELDA PARA OPERAR UNA CELDA ELECTROLITICA DE CLORALCALI.

71	SOLICITANTE (S)
	DIAMOND SHAMROCK CORPORATION

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	1100 Superior Avenue, CLEVELAND, OHIO, ESTADOS UNIDOS

72	INVENTOR (ES)
	Ronald Lowry LaBARRE, de nacionalidad estadounidense

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Resumen de la invención

5 Se describen modos de operar con los electrodos de oxígeno que aumentan la eficacia de potencia disponible con los mismos, reduciendo al mismo tiempo el voltaje necesario para hacerlos trabajar. Estos métodos comprenden el control de la presión en la zona de alimentación del gas del electrodo de oxígeno, el control de flujo total en la zona de alimentación del gas, la humectación de la zona de alimentación del gas del electrodo de oxígeno y la eliminación de CO₂ del gas alimentado al electrodo de oxígeno para aumentar la vida de estos electrodos aplicados a una celda electrolítica de cloralcali.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere, en general, al modo de operar con un electrodo de oxígeno destinado a utilizarse en una celda electrolítica y más especialmente en la producción de cloro y cáustico (hidróxido de sodio), de tal manera que se reducen en un grado importante los voltajes necesarios para el funcionamiento de estas celdas electrolíticas y se aumenta considerablemente la eficacia de potencia disponible en las celdas electrolíticas que utilizan electrodos de oxígeno. Más concretamente, esta invención se refiere a métodos mejorados de operación con los electrodos de oxígeno, que comprenden el empleo de un descenso positivo de la presión aire-líquido en la toma de alimentación del aire del electrodo de oxígeno para mejorar el rendimiento, el control del flujo total de la corriente de alimentación de gas para mejorar la transferencia de masa dentro de la zona de alimentación del aire

20

25

30

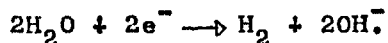
1 del electrodo de oxígeno en los puntos de reacción, la
humectación del gas llevado a los electrodos de oxígeno
para reducir el secado y la deslaminación del electrodo
de oxígeno para que pueda funcionar a una densidad de co-
5 rriente más alta durante un período de vida más largo y
la eliminación de ciertos gases como el dióxido de car-
bono para prolongar la vida de los electrodos de oxígeno
mediante la eliminación de las sales que pudieran formar-
se en la estructura porosa del electrodo de oxígeno du-
10 rante su uso. Estos modos de operación podrán emplearse
en forma individual o, preferiblemente, combinados, para
producir una mayor eficacia de potencia a voltajes más
bajos con el fin de producir un electrodo de oxígeno con
mayor eficacia de energía en una celda electrolítica adap-
15 tada especialmente para la producción de cloro y cáusti-
co (hidróxido de sodio).

El cloro y el cáustico son productos esenciales con
gran volúmen de utilidad, que constituyen sustancias quí-
micas básicas requeridas por todas las sociedades indus-
20 triales. Se producen casi totalmente por vía electrolí-
tica a partir de soluciones acuosas de haluros de metales
alcalinos y, sobre todo, de cloruro de sodio y una parte
importante de dicha producción proviene de celdas electro-
líticas del tipo de diafragma. En el proceso de las cel-
25 das electrolíticas de diafragma se suministra continuamen-
te al compartimiento del ánodo una salmuera (solución de
cloruro de sodio) que fluye a través de un diafragma hecho,
por lo general, de partículas de asbesto formadas sobre
una estructura catódica de naturaleza perforada. Para
30 reducir al mínimo la retromigración de los iones de hidró-

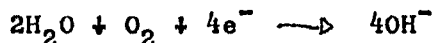
1 xido, la velocidad de flujo se mantiene siempre por encima
de la velocidad de conversión, de tal como que la solución
catódica resultante contiene cloruro de sodio no
5 utilizado o sin reaccionar. Los iones hidrógeno se descargan
de la solución en el cátodo en forma de hidrógeno gaseoso.
La solución catódica que contiene sosa cáustica (hidróxido de sodio),
cloruro de sodio sin reaccionar y otras impurezas, debe concentrarse
después y purificarse para obtener hidróxido de sodio comercial y
10 cloruro de sodio que habrá de volverse a usar en las celdas electro-
líticas para la producción ulterior de hidróxido de sodio y cloro.
La evolución del hidrógeno gaseoso utiliza un voltaje mayor reduciendo
la eficacia de potencia posible de la celda electrolítica, creando así
un medio ineficiente de energía para producir hidróxido de sodio y
15 cloro gaseoso.

Con el advenimiento de ciertos avances tecnológicos como los ánodos
dimensionalmente estables y diversas composiciones de recubrimiento,
20 que permiten que haya intersticios cada vez más pequeños entre los
electrodos, la celda electrolítica se ha hecho más eficaz, puesto que
la eficacia de la potencia aumenta grandemente con el uso de estos
ánodos dimensionalmente estables. También la membrana hidráulicamente
impermeable ha contribuido en mucho al uso de las celdas electrolíticas
25 en términos de migración selectiva de varios iones a través de la
membrana, excluyendo contaminantes procedentes del producto resultante,
con lo cual se eliminan algunos de los costosos pasos de purificación
y concentración del proceso. Así, con los grandes avances que en el
30 pasado han tendido a

1 mejorar la eficacia del lado anódico y de la porción de
las celdas electrolíticas, que corresponde a la membrana
o al separador, se presta actualmente mayor atención al
lado catódico de la celda electrolítica en un esfuerzo
5 por mejorar la eficacia de la potencia de los cátodos
que se van a utilizar en las celdas electrolíticas, crean-
do así un importante ahorro de energía en la ulterior pro-
ducción de cloro y cáustico. Examinando más detalladamen-
te el problema del lado catódico de una celda tradicional
10 de cloro y cáustico, se verá que, en una celda en que se
utiliza el ánodo y el cátodo tradicionales y un diafragma
entre ellos, la reacción electrolítica en el cátodo puede
representarse en la forma siguiente :



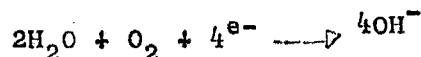
15 El potencial de esta reacción frente a un electro-
do normal de H_2 es de -0,83 voltios. La reacción deseable,
en circunstancias ideales, que se produciría en el cátodo,
es la siguiente :



20 El potencial para esta reacción es de +0,40 voltios,
lo que traería consigo un ahorro teórico de voltaje de
1,23 voltios. La energía eléctrica consumida necesaria-
mente para producir el hidrógeno gaseoso, que es una reac-
ción indeseable del cátodo de las celdas electrolíticas
25 tradicionales, no ha sido compensada suficientemente en
la industria mediante la utilización del hidrógeno resul-
tante, puesto que constituye fundamentalmente un producto
indeseable de la reacción. Si bien es cierto que se ha
hecho cierto uso del exceso del hidrógeno gaseoso, esas
30 aplicaciones no compensan la diferencia en los gastos de

1 energía eléctrica necesarios para despedir el hidrógeno.
Así, si se pudiera eliminar la evolución del hidrógeno,
se ahorraría energía eléctrica y así la producción de clo-
ro y cáustico se convertiría en una reacción más eficaz
5 desde el punto de vista energético.

El electrodo de oxígeno presenta una posibilidad
para eliminar esa reacción puesto que consume oxígeno
electroquímicamente activado, para combinarse con el agua
y con los electrones disponibles en el cátodo, conforme
10 a la ecuación siguiente:



Se comprenderá fácilmente que esta reacción es más
eficaz desde el punto de vista energético debido a la
ausencia, precisamente, de la producción de hidrógeno en
15 el cátodo y a la reducción en el potencial como antes se
indicó. Esto se lleva a cabo suministrando un fluido ri-
co en oxígeno, como el aire o el oxígeno mismo, en la zo-
na de oxígeno del electrodo de oxígeno, donde el oxígeno
tiene fácil acceso a la superficie electrolítica para con-
sumirse del modo indicado en la ecuación que precede. Es-
20 to, sin embargo, exige una estructura ligeramente diferen-
te en la celda electrolítica misma para proveer un compar-
timiento de oxígeno en el lado catódico de la celda, de
tal manera que pueda alimentarse en ese punto la sustan-
cia rica en oxígeno.
25

El electrodo de oxígeno mismo es bien conocido en
la técnica dado que numerosos proyectos de la NASA, uti-
lizados para promover los viajes espaciales durante la
30 década de 1960, proporcionaban también fondos para crear
una celda de combustible en que se utilizara un electrodo

1 de oxígeno y un ánodo de hidrógeno, de tal manera que el
hidrógeno y el oxígeno introducidos producirían una co-
rriente eléctrica destinada a emplearse en las naves es-
5 paciales. Si bien es cierto que esta importante inves-
tigación, financiada por el gobierno, produjo numerosos
componentes de celdas de combustible, incluyendo un elec-
trodo de oxígeno, las circunstancias y el medio ambiente
en que el electrodo de oxígeno debía funcionar eran muy
10 distintas de lo que acontecería en una celda de clorálca-
li. Así, aunque gran parte de la tecnología adquirida
durante los proyectos de la NASA tiene gran valor en la
industria del clorálcali por lo que respecta al desarro-
llo del electrodo de oxígeno, se necesita ulteriormente
15 mucho más trabajo para adaptar el electrodo de oxígeno al
medio ambiente de una celda de clorálcali. Se ha presta-
do cierto grado de atención al uso de un electrodo de
oxígeno en una celda de clorálcali para incrementar la
eficacia del modo que, según se describe, es teóricamente
20 factible. Pero hasta ahora el electrodo de oxígeno no ha
podido captar suficiente interés como para producir un
electrodo comercialmente eficaz o económicamente facti-
ble para usarse en una celda electrolítica con vistas a
producir cloro y cáustico. Si bien se reconoce que habrá
de necesitarse un electrodo de oxígeno adecuado para poner
25 en práctica la eficacia teórica que habrá de derivarse
de él, la celda de clorálcali requerirá una metodología
de operación muy diferente de la de una celda de combus-
tible, puesto que se aplicará un potencial eléctrico a la
celda de clorálcali para la producción de cloro y cáusti-
30 co además del suministro de un fluido rico en oxígeno con

1 el propósito de aumentar la reacción electroquímica que
se va a promover. Por consiguiente, sería ventajoso
idear la metodología de la operación de un electrodo de
oxígeno con el propósito concreto de llevar al máximo la
5 eficacia eléctrica teórica posible con un electrodo de
oxígeno en una celda electrolítica de clorálcali encami-
nada a la producción de cloro y cáustico.

DESCRIPCION DE LA INVENCION.

10 Así pues, un objeto de esta invención consiste en
proporcionar una metodología de operación de un electrodo
de oxígeno que incremente y lleve al máximo la eficacia
de energía que habrá de derivarse de un electrodo de oxí-
geno dentro del medio ambiente de una celda electrolítica
de clorálcali.

15 Otro objeto de la invención consiste en proporcionar
una presión ajustada del gas suministrado al electrodo de
oxígeno para promover esa eficacia máxima.

20 Otro objeto de la invención es controlar el flujo
total del gas suministrado a los electrodos de oxígeno con
el fin de llevar a la práctica su eficacia máxima.

Otro objeto de la invención está en promocionar al
electrodo de oxígeno una alimentación gaseosa humectada,
para hacer máxima su eficacia y su duración.

25 Aún, otro propósito de la invención radica en eli-
minar de la alimentación del gas las sustancias contami-
nantes tales como el CO_2 , con el fin de hacer máxima la
vida y la eficacia de los electrodos de oxígeno.

30 Estas y otras finalidades de la invención, junta-
mente con sus ventajas en comparación con las formas exis-
tentes de la técnica anterior, que habrán de ponerse de

1 manifiesto a los expertos mediante la exposición detallada de esta invención que aquí se presenta, se llevan a la práctica mediante las mejoras que en esta descripción se ofrecen, se describen y se reivindican.

5 Se ha encontrado que una celda electrolítica de clor álcali con un compartimiento anódico, un compartimiento catódico separado del anódico mediante un separador y un compartimiento de oxígeno separado del compartimiento catódico mediante un electrodo de oxígeno, se puede hacer
10 funcionar mediante un método que comprende los pasos siguientes: llevar al interior del compartimiento del ánodo una solución de haluro de metal alcalino; llevar una solución acuosa al interior del compartimiento del cátodo; proporcionar un fluido que contiene oxígeno molecular al
15 interior del compartimiento de oxígeno a una presión manométrica positiva, para conseguir un índice total de flujo superior a la cantidad estequiométrica teórica de oxígeno necesaria para la reacción; aplicar un potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo de la celda electro-
20 lítica; extraer halógeno gaseoso del compartimiento del ánodo; extraer hidróxido de metal alcalino del compartimiento del cátodo y retirar del compartimiento de oxígeno un fluido agotado en oxígeno, manteniendo al mismo tiempo la presión manométrica positiva en el interior del com
25 partimiento de oxígeno.

Se ha descubierto también que una celda electrolítica de clorálcali que tiene un compartimiento para el ánodo, un compartimiento para el cátodo, separado del compartimiento anódico mediante un separador, y un compartimiento de oxígeno separado del compartimiento del
30

1 cátodo mediante un electrodo de oxígeno, se puede hacer
funcionar mediante un método que comprende los pasos si-
5 guientes: llevar al interior del compartimiento del ánodo una solución de haluro de metal alcalino; llevar al interior del compartimiento del cátodo una solución acuosa; proporcionar al interior del compartimiento del oxígeno un gas desprovisto de dióxido de carbono que contiene oxígeno molecular, gas que posee un alto contenido de humedad; aplicar un potencial eléctrico entre el cátodo y
10 el ánodo de la celda electrolítica; retirar del compartimiento del ánodo el halógeno gaseoso; extraer del compartimiento del cátodo el hidróxido de metal alcalino y sacar del compartimiento de oxígeno el gas humectado en el cual se ha agotado el oxígeno.

15 Se ha visto también que se puede hacer funcionar una celda electrolítica de clorálcali destinada a la producción de cloro e hidróxido de metal alcalino y que comprende: un compartimiento del ánodo, adaptado para contener un anolito que lleva un cloruro de metal alcalino; un compartimiento del cátodo, adaptado para contener un católito que lleva un hidróxido de metal alcalino y separado del compartimiento del ánodo mediante un separador; un separador; un compartimiento de oxígeno adaptado para recibir un fluido que contiene oxígeno, libre de
20 dióxido de carbono, humectado, a una presión manométrica positiva y a un flujo total positivo de 1,5 a 10 veces superior a la cantidad estequiométrica de oxígeno; un electrodo de oxígeno que separa el compartimiento del cátodo del compartimiento del oxígeno; medios para controlar
25 el contenido de humedad de la sustancia que contiene
30

1 oxígeno; medios para controlar la presión del fluido que
contiene oxígeno, existente dentro del compartimiento del
oxígeno; medios para controlar el índice total de flujo
del fluido que contiene oxígeno, dentro del compartimiento
5 de oxígeno; medios para extraer cloro del compartimiento
del ánodo; medios para extraer hidróxido de metal alcali-
no del compartimiento del cátodo; medios para proporcionar
cloruro de metal alcalino y al compartimiento del ánodo
y medios para proporcionar al ánodo y al cátodo una ener-
10 gía eléctrica electrolizante.

En esta exposición se presentan y se describen, a
modo de ejemplo, las modalidades preferidas de la inven-
ción, sin tratar de mostrar todas las diversas formas y
modificaciones en que la invención podría quedar compren-
15 dida. La invención queda limitada por el capítulo reivin-
dicatorio y no por los detalles de esta exposición.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una vista esquemática de una celda
electrolítica destinada a la producción de halógeno ga-
20 seoso e hidróxidos de metales alcalinos, conforme a los
conceptos de la invención, y

la figura 2 es una representación gráfica de la re-
lación que existe entre el flujo total, la diferencia de
presión y el potencial medido del cátodo.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS.

Refiriéndonos a la figura 1, el número 12 indica una
celda electrolítica monopolar dividida, que está indica-
da para usarse conforme a los conceptos de nuestra inven-
ción. Los solicitantes reconocen que hay otros diversos
25 diseños de celdas electrolíticas para incorporar los méto-
30

1 dos trazados conforme a los conceptos de la invención, pe-
ro, con fines de ilustración, los solicitantes han esco-
gido la presente esquemática para describir con mayor am-
plitud los detalles de la invención. La celda electrolí-
5 tica 12, representada en la figura 1, tendría en lo gene-
ral una estructura o base de soporte ambiental para mante-
ner cada una de las celdas electrolíticas 12 en alineación
correcta formando así un banco de celdas electrolíticas
destinadas a fines de producción. No se han representado
10 los detalles de esta estructura ambiental con el fin de
ilustrar mejor los conceptos de la invención. La celda
misma podría manufacturarse a base de diversos materiales
de naturaleza metálica o plástica, siempre que resistan
las condiciones cáusticas del medio ambiente del cloro, así
15 como las características que presenta la temperatura du-
rante el funcionamiento de la celda básica de clorálcali,
ya bien conocidas en la técnica. Estos materiales compren-
den, por lo general, pero sin que ello deba tomarse en
sentido limitativo, materias metálicas tales como el ace-
20 ro, el níquel, el titanio y otros metales, además de los
plásticos como el cloruro de polivinilo, el polietileno,
el polipropileno, la fibra de vidrio y otros que resulta-
ría prolijo enumerar. Los metales comprenden el aluminio,
el molibdeno, el niobio, el titanio, el tungsteno, el
25 circonio y sus aleaciones.

Se observará en el dibujo que la celda electrolíti-
ca 12 que se ha representado tiene un ánodo 14, un sepa-
rador 16 y un cátodo 18 de tal manera que dentro de la
celda electrolítica se han formado tres compartimientos
30 distintos, que son, principalmente, el compartimiento del

1 ánodo 20, el compartimiento del cátodo 22 y el comparti-
miento del oxígeno 24.

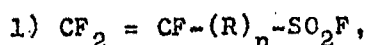
5 El ánodo 14 se construye generalmente de una sustan-
cia metálica, si bien podría usarse carbón grafitico como
en los electrodos antiguos, que en la actualidad han sido
descartados en gran parte por la industria. Estos ánodos,
sobre todo si se van a usar en una celda de clorálcali 12,
serían por lo general de un material activo resistente al
anolito, digamos por ejemplo un metal propio para válvulas.
10 Un metal propio para válvulas, que se prefiere teniendo en
cuenta su costo, su disponibilidad y sus propiedades quí-
micas eléctricas, es el titanio. Hay varias formas que un
substrato de titanio puede tomar en la manufactura de un
electrodo, incluyendo, por ejemplo, un material laminado
15 de metal sólido, un material en forma de malla de material
dilatado con un elevado porcentaje de área descubierta y
un titanio poroso de una densidad de 30 a 70% de titanio
puro, que se puede producir comprimiendo en frio el polvo
de titanio. Parece ser que en la actualidad el titanio
20 poroso es el que se prefiere, debido a sus características
de larga vida juntamente con su integridad estructural re-
lativa. Si se desea, el titanio poroso podrá reforzarse
con una armadura de titanio en el caso de electrodos gran-
des.

25 Generalmente, los materiales del substrato tienen
un recubrimiento de superficie con el fin de proteger el
material contra la pasivación haciendo de él lo que gene-
ralmente se conoce en la técnica con el nombre de ánodo di-
mensionalmente estable. La mayoría de estos recubrimien-
30 tos contienen un metal precioso, un óxido de metal precioso

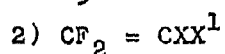
1 ya sea solo o en combinación con un óxido de metal propio
para válvulas, u otros materiales electrocátalicamente
activos y resistentes a la corrosión. Estos ánodos, lla-
mados dimensionalmente estables, son ya bien conocidos
5 y se utilizan extensamente en la industria. Un tipo de
recubrimiento, por ejemplo, sería un recubrimiento de ti-
po Beer, que se describe en las patentes norteamericanas
números 3.236.756; 3.623.498; 3.711.385; 3.751.296 y
3.933.616. Otro tipo de revestimiento que se emplea es
10 del tipo en que para el recubrimiento de la superficie se
utilizan óxidos de estaño, titanio y rutenio, según se
describe en las patentes norteamericanas números 3.776.834
y 3.855.092. Otros dos ejemplos de revestimientos de su-
perficie incluyen óxido de estaño, antimonio, titanio y
15 rutenio, según se describe en la patente norteamericana
número 3.875.043, y un recubrimiento de óxido de tántalo-
iridio, según se describe en la patente norteamericana
número 3.878.083. Naturalmente, hay otros revestimientos
al alcance de los expertos en la técnica y que pueden em-
20 plearse en celdas de clorálcali así como en otras aplica-
ciones en que se necesitarían electrodos para las reac-
ciones electrólíticas.

Hay varios materiales que se pueden emplear en el
separador 16, representado en los dibujos. Cierta tipo
25 de materiales, desde luego, implica el uso de algo que sea
una sustancia hidráulicamente impermeable, o una membrana
de intercambio de cationes, como es ya bien sabido en la
técnica. Un tipo de membrana de intercambio de cationes,
hidráulicamente impermeable, que se puede emplear en el
30 aparato de esta invención, consiste en una tenue película

1 de copolímero fluorado, que lleva grupos ácido sulfónico
suspendidos. El copolímero fluorado deriva de monómeros
de fórmulas:

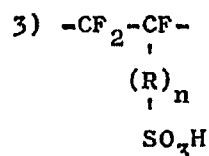


5 en que los grupos suspendidos de $-SO_2F$ se convierten en
grupos $-SO_3H$, y de monómeros de la fórmula :

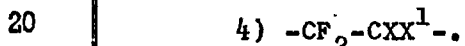


donde R representa el grupo $-CF-CF_2-O-$ ($-CFY-CF_2-O-$)_m,
10 en el cual R¹ es flúor o fluoralquilo de 1 a 10 átomos
de carbono; Y es flúor o trifluormetilo; m es 1, 2 ó 3;
n es 0 ó 1; X es flúor, cloro o trifluormetilo, y X¹ es
X ó CF_3 (CF_2)_aO-, donde a es 0 ó un número entero de 1 a
5.

15 Esto da como resultado copolímeros que llevar las
unidades estructurales recurrentes:



y



25 En el copolímero deberá haber un número suficiente
de unidades recurrentes, conforme a la fórmula (3) ante-
riormente indicada, para dar un peso equivalente de $-SO_3H$
aproximadamente de 800 a 1600. Se prefieren los materia-
les que tienen una absorción de agua del 25% aproximada-
mente, porque se necesita un voltaje superior en la cel-
da, a una densidad de corriente determinada, para los ma-
teriales que poseen menos absorción del agua. De modo
30 semejante, los materiales que tienen un espesor en la
película (no laminado) de 0,02 cm o más exigen un volta-

1 je superior en la celda, lo cual se traduce en una eficacia de potencia inferior.

5 Típicamente, debido a las grandes áreas de superficie que tiene la membrana en las celdas comerciales, el material de la película del substrato se lamina y se impregna a un miembro inerte de refuerzo, hidráulicamente permeable y eléctricamente no conductor, digamos, por ejemplo, una tela tejida o no y hecha de fibras de asbesto, vidrio, Teflon y semejantes. En los materiales compuestos de película y tela, se prefiere que la laminación produzca una superficie ininterrumpida de la resina de la película por lo menos en uno de los lados de la tela para evitar escapes a través del material de la película del substrato.

15 Los materiales de esta clase se describen detalladamente en las siguientes patentes, que se incorporan a la presente solicitud a modo de referencia: patentes norteamericanas números 3.041.317; 3.282.875; 3.624.053; y 3.784.399, y patente británica número 1.184.321. Los materiales de substrato de la clase anteriormente expuesta han sido puestos a la venta por la E.I. duPont de Nemours and Co., con el nombre comercial de NAFION.

20 Se pueden también fabricar materiales poliméricos conforme a las fórmulas 3 y 4, en que el grupo de intercambio de iones, en vez de ser un grupo de intercambio de ácido sulfónico, sea de cualquier otra clase de estructura. Una clase especial de estructura consiste en un grupo carboxilo que termina en un ácido, en un éster o en una sal, para formar un grupo de intercambio de iones semejante al del ácido sulfónico. En este grupo,

25

30

1 en vez de llevar SO_2F , podría haber en su lugar COOR^2 ,
donde R^2 podrá estar seleccionado entre el grupo formado
por hidrógeno, un grupo de metal alcalino o un radical
orgánico. Estos materiales poliméricos han sido puestos
5 a la venta por E.I. DuPont de Nemours and Co. Se ha
visto, además, que un material de substrato como el NA-
FION, que lleva un grupo de intercambio de iones o un
grupo funcional capaz de convertirse en un grupo de inter-
cambio de iones o un grupo funcional en que se puede in-
10 troducir fácilmente un grupo de intercambio de iones, in-
cluiría grupos tales como oxiácidos, sales o ésteres de
carbono, nitrógeno, silicón, fósforo, azufre, cloro, ar-
sénico, selenio o telurio.

15 Un segundo tipo de material de substrato tiene una
cadena de copolímeros de tetrafluoretileno y hexafluor-
propileno e, injertada en esa cadena, una mezcla (50:50)
de estireno y α -metilestireno. Posteriormente, esos in-
jertos podrán sulfonarse o carbonarse para conseguir las
características de intercambio de iones. Esta clase de
20 substrato tiene grupos suspendidos diferentes y posee
una cadena fluorada tal que su resistividad química es
razonablemente elevada.

25 Otro tipo de material de película de substrato se-
ría el constituido por sustancias poliméricas que llevan
grupos de ácido carboxílico o sulfónico suspendidos, en
que la cadena polimérica procede de la polimerización de
un componente aromático del polivinilo con un componente
aromático de monovinilo en un disolvente inorgánico, en
condiciones que impiden la evaporación del disolvente y
30 que dan como resultado una sustancia generalmente copoli-

1 mérica, si bien se puede preparar un compuesto aromático polivinílico cien por cien, que resulta satisfactorio.

5 El componente aromático polivinílico podrá seleccionarse entre el grupo que comprende: bencenos divinílicos, toluenos divinílicos, naftalenos divinílicos, difenilos divinílicos, éteres divinil-fenilvinílicos, sus derivados alquilo sustituidos como los dimetil-divinilbencenos y compuestos aromáticos polimerizables semejantes que son polifuncionales con respecto a los grupos vinilo.

10 El componente aromático monovinílico, consistente por lo general en las impurezas presentes en las calidades comerciales de compuestos aromáticos polivinílicos, incluye: estireno, toluenos vinílicos isoméricos, naftalenos vinílicos, etilbencenos vinílicos, clorobencenos vinílicos, xilenos vinílicos y sus derivados alquilo α -sustituidos, como el α -metil-vinil-benceno. En casos en que se emplean los compuestos aromáticos polivinílicos de alta pureza, puede ser conveniente agregar compuestos aromáticos monovinílicos de manera que el compuesto aromático polivinílico constituya del 30 al 80% molar de material polimerizable.

15 Los disolventes apropiados en que el material polimerizable podrá disolverse antes de la polimerización deberán ser inertes a esta última (en cuanto que no reaccionen químicamente con los monómeros o el polímero). Asimismo, deberán tener un punto de ebullición superior a 60°C y deberán ser miscibles con el medio de la sulfonación.

25 La polimerización se lleva a cabo por alguno de los medios ya conocidos, digamos por ejemplo calor, presión y 30

1 aceleradores catalíticos, y se prosigue hasta que se forme un gel insoluble e infusible, sustancialmente en todo el volumen de la solución. Las estructuras del gel resultante se sulfonan después en estado solvatado y hasta 5 el punto de que no haya más de cuatro equivalentes de grupos de ácido sulfónico formados por cada mol de compuesto aromático polivinílico en el polímero y no menos de un equivalente de grupos de ácido sulfónico formados por cada 10 moles de compuesto aromático polivinílico y monovinílico. Al igual que en el caso del material del tipo del NAFION, posiblemente esos materiales requieran 10 refuerzo de materiales semejantes.

15 Los materiales de película del substrato de este tipo se describen detalladamente en las siguientes patentes, que se incorporan a la presente solicitud por referencia: patentes norteamericanas números 2.731.408, 2.731.411 y 3.887.499. Estos materiales pueden obtenerse de la Ionics Inc. con el nombre comercial IONICS CR6.

20 Se han investigado diversos medios para mejorar estos materiales de substrato y uno de los más eficaces es el tratamiento químico de la superficie del substrato mismo. Por lo general, estos tratamientos consisten en hacer reaccionar los grupos suspendidos, con sustancias que den menos unión polar, absorbiendo así menos moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno. Esto da lugar a estrechar las aberturas de los poros a través de las cuales avanzan los cationes, de tal manera que se 25 transmitirá menos agua de hidratación con los cationes a través de la membrana. Un ejemplo de esto consistiría en hacer reaccionar la etilendiamina con los grupos sus- 30

1 pendidos, para unir entre sí dos de los grupos suspendi-
dos mediante los dos átomos de nitrógeno de la etilendia-
mina. Generalmente, en un espesor de película de 0,018 cm
5 el tratamiento de la superficie se lleva a cabo en una
profundidad aproximada de 0,005 cm en un lado de la pelí-
cula, controlando para ello el tiempo de la reacción.

Esto da como resultado una buena conductividad eléctrica
y una trasmisión de cationes satisfactoria, con una menor
retromigración de los iones hidróxido y del agua asociada.

10 El separador 16 podría ser también un diafragma po-
roso hecho de cualquier material compatible con el medio
ambiente del licor de las celdas, con la adecuada presión
de las burbujas y con las características de conductivi-
dad eléctrica. Ejemplo de este material es el asbesto,
15 que podrá emplearse ya sea en forma de hoja o de fibras
depositadas a vacío. Otra modificación podrá llevarse a
cabo agregando sustancias poliméricas, generalmente fluora-
das, a la lechada de la cual se forma el diafragma. Asi-
mismo, los materiales poliméricos mismos podrán tornarse
20 porosos hasta el punto de que presenten las característi-
cas operacionales de un diafragma. Los expertos en la
técnica comprenderán fácilmente la extensa variedad de
materiales que actualmente pueden conseguirse para usar-
se como separadores en las celdas de clorálcali.

25 El tercer componente principal de estas celdas, que
habrá de emplearse conforme a los métodos de la inven-
ción, consiste en un cátodo 18, como podrá verse en los
dibujos. El cátodo 18, para que pueda utilizarse confor-
me a los métodos de esta invención, tendrá que ser nece-
sariamente un cátodo de oxígeno. Un electrodo de oxígeno
30

1 o cátodo de oxígeno puede definirse como un electrodo pro-
visto de un fluido que contiene oxígeno molecular, para
hacer disminuir el voltaje por debajo del que se necesita
para la evolución del hidrógeno. El soporte básico de un
5 cátodo de oxígeno en lo general incluye un colector de co-
rriente que podría construirse de un metal básico, si bien,
también podría usarse negro de humo. La expresión "metal
básico" se emplea aquí para designar metales no costosos
del tipo que se vende en el comercio para construcción or-
10 dinaria. Los metales básicos se caracterizan por su bajo
costo, su fácil asequibilidad y su adecuada resistencia a
la corrosión química cuando se los emplea como cátodo en
las celdas electrolíticas. Entre los metales básicos es-
tarían, por ejemplo, el hierro, el níquel, el plomo y el
15 estaño. Están también entre los metales básicos aleacio-
nes tales como aceros dulces, acero inoxidable, bronce,
metales monel e hierro vaciado. El metal básico es, prefe-
rentemente, químicamente resistente al católito y tiene
una alta conductividad eléctrica. Además, ese material
20 es por lo general un material ligeramente poroso (una ar-
madura, por ejemplo) cuando se le emplea en la construc-
ción de un cátodo de oxígeno. Un metal que se prefiere
en base a su costo, su resistencia al católito y los vol-
tajes que se pueden utilizar, es el níquel. Entre otros
25 colectores de corriente están el tántalo, el titanio, la
plata, el oro y los metales básicos chapeados. Sobre uno
de los lados de este material básico de soporte hay un
revestimiento de un material poroso ya sea comprimido a
modo de adherirse al soporte de níquel o sostenido por
30 algún tipo de sustancia de unión para dar un material po-

1 roso. Un material poroso que se prefiere en base a su
costo es el carbono. Anclado a la porción porosa del
cátodo de oxígeno hay un catalizador cuyo objeto es ca-
5 talizar la reacción en que el oxígeno molecular se com-
bina con las moléculas del agua para producir grupos hi-
dróxido. Estos catalizadores se basan generalmente en
un metal del grupo de la plata o el platino, como el pa-
ladio, el rutenio, el oro, el iridio, el rodio, el osmio
o el renio, pero también pueden basarse en un metal semi-
10 precioso o no precioso, aleaciones, óxidos de metales o
complejos organometálicos. Por lo general, estos electro-
dos contienen un material hidrófobo con el fin de impar-
tir impermeabilidad a la humedad a la estructura del elec-
trodo. Naturalmente, los expertos en la técnica compren-
15 derán que la porosidad del material de carbono, la canti-
dad y el tipo del material catalítico afectarán los vol-
tajes y la eficiencia de corriente de la correspondiente
celda electrolítica así como su duración. El cátodo que
se prefiere 18 podrá construirse conforme a los princi-
20 pios de la patente norteamericana número 3.423,247, cuya
descripción se incorpora a esta solicitud como referencia.

Como podrá verse en los dibujos, utilizando un ánodo 14, un separador 16 y un cátodo de oxígeno 18, según lo expuesto anteriormente, se obtendrá una celda electro-
25 lítica 12 de tres compartimientos, básicamente: un compartimiento del ánodo 20, un compartimiento del cátodo 22 y un compartimiento del oxígeno 24. En estos tres compartimientos, en una celda de clorálcali por ejemplo, habría una solución de haluro de metal alcalino en el compartimiento del ánodo 20, llevada a su interior a través de
30

1 la entrada 26 de la solución de haluro de metal alcali-
no. La solución de haluro de metal alcalino, de prefe-
rencia, sería del tipo que generara cloro gaseoso, por
ejemplo, cloruro de sodio o cloruro de potasio. En el
5 compartimiento del cátodo 22 habría una solución acuosa
que se llevaría a su interior a través de la entrada 28
de la solución acuosa. La solución acuosa debe conte-
ner un número suficiente de moléculas de agua que puedan
desintegrarse para formar los grupos hidróxido neces-
10 rios para la reacción. En el compartimiento del oxígeno
24 penetraría, a través de la entrada del oxígeno 30, un
fluido que contuviera una cantidad suficiente de oxígeno
molecular que permitiera conseguir las características
operacionales de la celda. Esta sustancia sería general-
15 mente un gas y, de preferencia, aire con dióxido de car-
bono eliminado, humectado, u oxígeno molecular puro pre-
viamente humectado. Los productos de la reacción como
el cloro gaseoso se eliminarían del compartimiento del
ánodo 20 a través de la salida de halógeno 32 y el NaOH
o KOH acuoso se eliminarían del compartimiento del cáto-
do 22 a través de la salida 34 de hidróxido de metal alcali-
lino y el fluido del que se hubiera agotado el oxígeno,
ya sea en forma de oxígeno puro residual o de aire, se
eliminaría por la salida 36 de fluido agotado.

25 En la celda 12 de tres compartimientos del tipo a
que se refiere la descripción que antecede, que es una
celda de clorálcali despolarizada con gas de oxidación,
se aplica un diferencial de presión en el cátodo poroso
18, de tal modo que la presión en el compartimiento del
30 oxígeno 24 es mayor que la del compartimiento del cátodo

1 22. La presión aumentada, que podrá ser de calibre cero
para burbujear, pero que, debido a la carga electrolíti-
ca, puede ser negativo absoluto, coadyuva en la transfe-
5 rencia de masa del gas de oxidación, como el oxígeno por
ejemplo, al cátodo 18, impidiendo así que el oxígeno se
vacíe en la zona de reacción dentro del cátodo 18 y pro-
duciendo una vida más larga en el cátodo 18. No debe ol-
vidarse que este diferencial de presión se basa en la
10 presión parcial del oxígeno presente si se emplea menos
del 100% de oxígeno.

El aumento del flujo total del gas de despolariza-
ción en el compartimiento 24 aumenta también la transfe-
rencia de masa del oxígeno en los puntos de reacción del
cátodo 18. Esto adquiere mayor importancia cuando se em-
15 plea menos O_2 del 100% puro. El oxígeno molecular se con-
sume por la reacción que tiene lugar en los puntos cata-
líticos del material poroso del cátodo de oxígeno 18. A
medida que se consume el oxígeno, es necesario disponer
continuamente de cantidades adicionales, las que, por
20 consiguiente, deberán suministrarse de forma continua al
compartimiento de oxígeno 24. El total que se prefiere
para los flujos está comprendido entre 0 y 10 veces su-
perior a la cantidad estequiométrica teórica del oxígeno
que se necesita para la reacción. Un flujo 2,5 veces su-
25 perior, aproximadamente, es el mejor.

Al compartimiento del oxígeno 24 se puede suminis-
trar oxígeno gaseoso puro, pero también se podrá utili-
zar aire puesto que éste contiene más o menos el 25% de
oxígeno molecular libre en peso. Pero en el caso del
30 aire, habrá que eliminar de él el dióxido de carbono antes

1 de suministrárselo al compartimiento de oxígeno 24. Se
ha comprobado que el dióxido de carbono favorece la for-
mación de ciertos depósitos de carbonatos en el cátodo,
lo cual acorta considerablemente su vida y su eficacia de
5 potencia, aumentando al mismo tiempo el voltaje. Eliminando la porción principal del dióxido de carbono, se superó también en gran parte el problema.

Los solicitantes han observado que la presencia de
nitrógeno en el aire crea ciertos problemas, porque ac-
10 túa como diluyente haciendo disminuir así la concentración del oxígeno presente en el compartimiento 24 de la celda electrolítica 12. Las moléculas de nitrógeno penetran por los poros del cátodo 18 y habrá que expulsarlas de esos poros puesto que no se utilizan en la reacción.
15 Esto provoca una falta de actividad en las áreas catalíticas porosas del cátodo del oxígeno 18, que reduce la eficacia de potencia y aumenta el voltaje necesario para hacer funcionar la celda. Los solicitantes han comprobado, además, que este problema puede reducirse al mínimo incrementando el flujo total para suministrar suficiente oxígeno al compartimiento 24, reduciéndose así al mínimo el voltaje necesario para hacer funcionar la celda, pero aumentando al máximo la posible eficacia de potencia de la celda electrolítica 12.

25 Los solicitantes han descubierto, además, que la evaporación y la transferencia de masa plantean un problema con los cátodos de oxígeno 18, como puede notarse en las celdas electrolíticas 12. Este problema, según han comprobado, pudo eliminarse incrementando la humedad
30 relativa del oxígeno o del aire que habrán de suministrar-

1 se al compartimiento del oxígeno 24, haciendo burbujear
el gas a través de agua a una temperatura de 40 a 70°C,
para crear una humedad relativa dentro de una escala del
5 85%. Esto, a su vez, reduce la evaporación y el secado
de los cátodos, cosa que puede provocar la deslaminación
del material poroso del soporte sólido del cátodo de oxí-
geno 18 y aumenta la transferencia de masa por las super-
ficies porosas. La temperatura del gas, al suministrár-
selo al compartimiento de oxígeno 24, estuvo por lo ge-
10 neral en una escala de 40 a 90°C y, por consiguiente, se
saturó. Además, la humectación parece tener otro efecto.
Principalmente, la fuerza de impulsión evaporativa, que
provoca la transferencia de masa del agua del comparti-
miento del cátodo 22 a la estructura del cátodo 18, hace
15 que la cristalización del electrolito forme sólidos que
acortan gravemente la vida del cátodo 18, porque los só-
lidos obturan los poros. Mediante la humectación del gas
suministrado al compartimiento del oxígeno 24, ese pro-
blema disminuye prácticamente al eliminarse la fuerza de
20 impulsión evaporativa que hay al transferirse el electró-
lito líquido del compartimiento del cátodo 22.

Se ha observado, sin embargo, que si el punto de
saturación del gas es mayor que la temperatura de la cu-
bierta del cátodo, tiene lugar una condensación en la su-
25 perficie de este último. Cuando tal cosa sucede, los
puntos de transferencia de masa de oxígeno se obturan,
reduciendo notablemente el rendimiento de un cátodo de
oxígeno 18. Por consiguiente, se ajustó el punto de sa-
turación de la corriente del gas para compensar los dos
30 efectos nocivos antes descritos y más concretamente para

1 mantener el punto de saturación unos cuantos grados por
debajo de la temperatura de la envoltura del cátodo, pe-
ro manteniendo la humedad relativa dentro de la escala
necesaria para eliminar la fuerza de impulsión evapora-
5 tiva implicada en el caso. Debe observarse que las tem-
peraturas de operación más elevadas hacen disminuir el
voltaje de la celda, pero pueden acortar la vida del cá-
todo 18. Se considera óptima una temperatura situada
dentro de una escala de 60 a 85°C.

10 Con el fin de que los expertos en la técnica puedan
comprender con mayor facilidad este invento, así como
ciertos aspectos que se prefieren para poderlo llevar a
la práctica, proporcionamos los siguientes ejemplos con-
cretos.

15 E j e m p l o 1:

Un cátodo de oxígeno elaborado conforme a la paten-
te norteamericana número 3.423.245, se instaló en una
celda electrolítica de tal modo que el lado del carbono
quedara vuelto hacia el compartimiento del oxígeno, en
20 tanto que el lado del níquel diera hacia el compartimiento
del cátodo, en que se colocó un electrolito. Un ánodo
dimensionalmente estable, provisto de una capa catalítica
compuesta de óxidos de tántalo e iridio, se instaló apro-
ximadamente a 7 cm. de distancia y paralelamente al cá-
25 todo de oxígeno. Se hizo penetrar en el compartimiento
de oxígeno de la celda un flujo de aire exento de dióxi-
do de carbono, a un índice aproximado de 790 cm³ por mi-
nuto, lo cual equivale aproximadamente a una cantidad
21 veces superior a la estequiométrica teórica que se
30 necesita cuando la celda se hace funcionar a 0,15 ampe-

1 rios/cm² de densidad de corriente. La presión del compartimiento del oxígeno se ajustó aproximadamente a 110 gramos/cm² por encima de la presión atmosférica, restringiendo para ello el flujo que procedía de la salida 36. La
5 presión se mantuvo a ese nivel durante el ensayo. A continuación, se agregó al compartimiento del cátodo 22 un electrolito consistente más o menos en 400 gramos de NaOH por litro, y se agitó continuamente mediante un aparato de agitación magnética.

10 Hecho lo anterior, el cátodo se acondicionó operando aproximadamente durante 1 día la celda a 60°C y a una densidad de corriente, más o menos, de 0,05 amperios/cm². Una vez hecho el acondicionamiento, la densidad de corriente se aumentó aproximadamente a 0,15 amperios/cm².
15 El flujo del aire, la presión, la temperatura y la densidad de corriente se mantuvieron constantes durante el resto de la prueba. Debe hacerse notar que estas pruebas se hicieron únicamente con un electrolito de hidróxido de sodio y se hizo uso de celdas de clorálcali. Sin embargo,
20 los resultados que se obtuvieron deberían correlacionarse estrechamente con los que se obtendrían empleando celdas de clorálcali, puesto que el tipo del ánodo o el espaciamiento entre el ánodo y el cátodo no constituyen factores críticos, si bien el ánodo debe ser estable en una solución de hidróxido de sodio.

25 Los cátodos se acondicionaron a la densidad de corriente reducida porque se pensó que la capa de platino catalítico se oxida parcialmente durante el período en que los cátodos permanecen almacenados antes de su uso. El
30 proceso de acondicionamiento restaura la capa catalítica

1 a una alta actividad sin provocar el deterioro de la calidad del cátodo. Sin embargo, un lento acondicionamiento en el caso de catalizadores menos preciosos podría resultar dañino.

5 La conexión eléctrica se hizo por el lado del níquel del cátodo porque resultó más fácil establecer un buen contacto eléctrico por el lado del níquel que por el del carbono. El voltaje de referencia del cátodo, medido frente a una celda de electrodo de referencia de mercurio/óxido mercúrico, cambió de -0,31, el primer día, a
10 -1,03 el día número 98, cuando se consideró terminada la prueba. La vida de este cátodo, en las condiciones de prueba a que nos referimos, fué de 2350 horas.

E j e m p l o 2:

15 Se llevó a cabo la prueba del cátodo del modo descrito en el ejemplo 1, salvo que el índice del flujo de aire se redujo de 790 cm^3 por minuto a 220 cm^3 por minuto (aproximadamente 6 veces más que la cantidad estequiométrica teórica necesaria para la reacción). El voltaje
20 de referencia cambió de -0,43 el primer día a -2,27 el día número 52. La vida del cátodo fué de 1240 horas en esta prueba en comparación con las 2350 horas del caso en que se empleó en el ejemplo 1, un mayor flujo del aire. Esto demuestra que, cuando aumenta el flujo total, los
25 potenciales son más bajos y se prolonga el tiempo de vida.

E j e m p l o 3 :

30 Se hizo la prueba del cátodo del modo descrito en el ejemplo 1, salvo que se utilizó un índice de flujo de oxígeno de 150 cm^3 por minuto, en vez de los 790 cm^3 por

1 minuto. El índice de flujo de oxígeno fué aproximadamen-
te 19 veces superior, al flujo estequiométrico teórico que
se necesita a $0,15$ amperios/cm² de densidad de corriente
para el funcionamiento de la celda. En esta prueba, la
5 conexión eléctrica se hizo por el lado del carbono del
cátodo. El cátodo se acondicionó haciendo funcionar
la celda a una densidad de corriente de $0,05$ amperios/cm²,
aproximadamente durante $24 \frac{1}{2}$ horas, aumentándola a
 $0,1$ amperios/cm², aproximadamente durante 24 horas, y
10 aumentándola finalmente a $0,15$ amperios/cm², aproximada-
mente, valor que se mantuvo durante el resto de la prue-
ba. El voltaje de referencia cambió de $-0,38$ del segun-
do día, a $-0,42$ el día número 293. La prueba se inte-
rrumpió el día número 293, porque tuvo lugar la deslamina-
15 ción del cátodo. La vida del cátodo fué aproximadamente
de 7030 horas. Esto, a su vez, demuestra que, cuando
aumenta el flujo total en términos de cantidades este-
quiométricas de oxígeno disponible, la vida se prolonga
a potenciales más bajos.

20 E j e m p l o 4 :

Se hizo una prueba del cátodo de oxígeno conforme
al ejemplo 1, a una temperatura de operación aproximada
de 85°C , a una densidad de corriente, más o menos, de
 $0,3$ amperios/cm² y con 300 gramos/litro de una solución
25 de NaOH. Además, la membrana que se empleó en esta prue-
ba fué de NAFION normal. Esta celda experimental se hizo
funcionar empleando diversos tipos de cátodos. Se obtu-
vieron en la celda voltajes comparativos para los dife-
rentes cátodos, como sigue:

30

1	Tipo de cátodo	Voltaje de la celda promedio	Ahorro de voltaje promedio sobre el hidrógeno generado, en voltios (% de diferencia)
	Armadura de acero	4,335	-
5	Electrodo de oxígeno con catalizador de platino, empleando oxígeno puro	3,039	1,296 (30%)
	Electrodo de oxígeno con catalizador de plata, empleando oxígeno puro	3,306	1,029 (24%)
10	Electrodo de oxígeno con catalizador de plata empleando aire de alimentación	3,536	0,799 (18%)

Como podrá verse por los resultados que preceden, cada uno de estos cátodos, cuando se le compara con un cátodo normal de armadura de acero, en que se genera hidrógeno, acusa un rendimiento mejor mediante la aplicación de los métodos a que esta invención se refiere.

Ejemplo 5 :

Se hizo una prueba de un cátodo de oxígeno conforme a lo explicado en el ejemplo 1, y el ensayo se hizo con aire no exento de dióxido de carbono. El cátodo se acondicionó con oxígeno y luego se cambió a aire. El fallo se presentó a menos de 48 horas después de cambiar el aire. Este comportamiento fué típico de los cátodos abastecidos de aire que contienen dióxido de carbono, con lo cual se demuestra la necesidad de eliminar el dióxido de carbono durante la vida de un cátodo de oxígeno. Las condiciones básicas fueron las que se dan en los experimentos llevados a cabo conforme a los ejemplos 1 a 3 y la tabla que sigue muestra los voltajes de la celda y el voltaje de referencia juntamente con las observaciones del

1

caso.

SEP vs Hg/HgO

Voltaje de la celda	Voltaje de referencia	Observaciones
1,168	0,255 a 0,05 amp/cm ²	en oxígeno para el acondicionamiento.
1,044	0,124	
0,995	0,112	
1,790	0,222 a 0,15 amp/cm ²	
1,768	0,212	
1,944	0,354	cambio a aire comprimido
1,940	0,347	
2,034	0,461	
2,120	0,490	
2,745	1,066	falló el cátodo

5

10

15

Ejemplos 6 a 12 :

Se hicieron pruebas del cátodo de oxígeno conforme a lo explicado en el ejemplo 1. Se modificó el índice de flujo del aire configurado, conforme a la figura 2 de los dibujos, variando también la presión. Como podrá verse en la figura 2, el potencial del cátodo disminuyó al aumentar los índices de flujo. Disminuyó también al aumentar la presión. En cada caso, el aire suministrado estaba libre de dióxido de carbono y humectado.

20

25

Las pruebas del cátodo que se ilustran en los ejemplos que preceden terminaron en cada caso cuando el voltaje de referencia llegó a -1,00 o cuando ocurrió la deslaminación de las diversas capas del cátodo. El flujo del aire (o del oxígeno) se registró en las hojas de datos de las pruebas de duración del cátodo, como la altura

30

1 (en mm) de la bola de acero, en el medidor de flujos Ma-
theson número 601, (salvo en lo tocante al ejemplo 3, pa-
ra el cual se utilizó un medidor de flujos Matheson núme-
ro 602). Estas lecturas se convirtieron después a $\text{cm}^3/\text{minuto}$
5 haciendo referencia a las curvas de calibración
apropiadas. Los ejemplos dan los resultados de las prue-
bas del cátodo cuando la presión varía dentro de una es-
cala de 100 gramos/cm^2 . El término "diferencial de pre-
sión" se refiere a la presión neta ejercida entre los dos
10 lados del cátodo. En este caso la diferencia entre la
presión del compartimiento de gas de oxidación (100 gra-
 mos/cm^2 por encima de la presión atmosférica) y la pre-
sión hidrostática media ejercida por el electrolito en
el otro lado del cátodo (10 gramos/cm^2) es aproximadamente
15 de 100 gramos/cm^2 . La presión hidrostática se calcula
multiplicando la densidad del electrolito (1,33) por la
altura media que hay por encima del cátodo y que es de
7,6 cm. Según un cálculo al respecto, la escala útil del
diferencial de presiones probablemente se halla entre
20 $0,25$ y 500 gramos/cm^2 . Se cree que los cátodos en que se
utiliza la presión atmosférica o en que no se permite
que la presión del compartimiento del gas sea superior a
la presión atmosférica, tendrían menos de 1240 horas de
vida (v.gr., ejemplo 2). Pero debe hacerse notar que
25 todos los ejemplos dan los resultados de pruebas en que
se utilizó únicamente el electrolito de NaOH. No se em-
plearon celdas de clorálcali puesto que en la actualidad
no hay cátodos porosos en uso comercial. Todas las
pruebas arriba descritas se llevaron a cabo a $0,15 \text{ ampe-}$
30 rio/cm^2 , lo cual se escogió únicamente con fines de

1 comprobación y normalización, y no debería tomarse como va-
lor máximo posible. Se cree que podrían utilizarse densida-
des de corriente situadas dentro de la escala de 0,3 ampe-
rios/cm² o más. Las pruebas que se ilustran en los ejemplos
5 1 a 3 se llevaron a cabo a 60°C, temperatura que se eligió
simplemente como una temperatura conveniente con fines de
normalización.

Así, por la descripción que precede de las rea-
lizaciones referidas es evidente que los métodos de opera-
10 ción de un cátodo de oxígeno en una celda electrolítica (mé-
todos que aquí se presentan y se describen) consiguen rea-
lizar los propósitos de la invención y resuelven los proble-
mas que acompañan la metodología para su aplicación en una
celda electrolítica de clorálcali en que se utiliza un cá-
15 todo de oxígeno.

En resumen, la Patente de Invención que se soli-
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1.- Un método y su correspondiente celda para
operar en una celda electrolítica de clorálcali que tiene
un compartimiento para el ánodo, un compartimiento para el
cátodo separado del compartimiento del ánodo mediante un -
separador, y un compartimiento para el oxígeno, separado del
compartimiento del cátodo mediante un electrodo de oxígeno;
25 cuyo método comprende los pasos siguientes: llevar una so-
lución de haluro de metal alcalino al interior del compar-
timiento del ánodo; llevar una solución acuosa al interior
del compartimiento del cátodo; llevar un fluido que contie-
ne oxígeno molecular al interior del compartimiento de oxí-
30 geno a una presión manométrica positiva, para conseguir

1 un índice de flujo total superior a la cantidad estequiométrica teórica del oxígeno que se necesita para la reacción; aplicar un potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo de la celda electrolítica; extraer el halógeno gaseoso producido en la reacción electroquímica del compartimiento del ánodo; extraer hidróxido de metal alcalino producido en la reacción electroquímica del compartimiento del cátodo, y extraer del compartimiento de oxígeno un fluido en que se ha agotado el oxígeno, pero manteniendo al mismo tiempo la presión manométrica positiva en el interior del compartimiento del oxígeno.

5
10 2.- Un método según la reivindicación 1, donde la presión manométrica positiva se halla dentro de una escala de 0,25 a 500 gramos/cm².

15 3.- Un método según la reivindicación 2, donde la presión manométrica positiva se halla dentro de la escala de 5 a 250 gramos/cm².

20 4.- Un método según la reivindicación 3, donde la presión manométrica positiva se halla dentro de la escala de 100 a 200 gramos/cm².

25 5.- Un método según la reivindicación 1, donde el índice total de flujo se halla dentro de una escala de 1,5 a 10 veces superior a la cantidad estequiométrica teórica de oxígeno.

6.- Un método según la reivindicación 5, donde el índice total de flujo se halla dentro de la escala de 1,5 a 5 veces superior a la cantidad estequiométrica teórica de oxígeno.

30 7.- Un método según la reivindicación 1, donde el fluido que contiene oxígeno es aire del que se ha elimi-

1 nado el dióxido de carbono.

5 8.- Un método según la reivindicación 1, donde el fluido que contiene oxígeno es un gas del que se ha eliminado el dióxido de carbono y que contiene oxígeno molecular y posee un alto contenido de humedad; y en la última etapa se extrae del compartimiento del oxígeno el gas humectado del que se ha eliminado el oxígeno.

10 9.- Un método según la reivindicación 8, donde el gas que contiene oxígeno y que posee una alta humedad se satura a una temperatura de 40 a 70°C y se introduce en el compartimiento del oxígeno mientras se halla dentro de una escala de temperatura de 40 a 90°C.

15 10.- Una celda para llevar a cabo el método, según la reivindicación 1, que comprende un compartimiento para el ánodo, adaptado para contener un anolito que contiene un cloruro de metal alcalino; un compartimiento para el cátodo adaptado para contener un católito que contiene un hidróxido de metal alcalino, y dividido del compartimiento del ánodo mediante un separador; un separador; un compartimiento
20 para el oxígeno, adaptado para recibir un fluido que contiene oxígeno, libre de dióxido de carbono y humectado, a una presión manométrica positiva, a un flujo total positivo de 1,5 a 10 veces superior a la cantidad estequiométrica de oxígeno; un electrodo de oxígeno que divide el compartimen-
25 to del cátodo del compartimiento del oxígeno; medios para controlar el contenido de humedad de la sustancia que contiene oxígeno; medios para controlar la presión de la sustancia que contiene oxígeno, dentro del compartimiento del oxígeno; medios para controlar el índice total del flujo
30 del fluido que contiene oxígeno, dentro del compartimiento

1 del oxígeno; medios para eliminar el cloro del compartimien-
to del ánodo; medios para eliminar el hidróxido de metal -
alcalino del compartimiento del cátodo; medios para suminis-
5 trar cloruro de metal, alcalino al compartimiento del ánodo
y medios para suministrar una energía eléctrica electroli-
zante al ánodo y al cátodo.

11.- Una celda según la reivindicación 10, donde
el separador es un diafragma.

10 12.- Una celda según la reivindicación 10, donde
el separador es una membrana de intercambio de cationes.

13.- Una celda según la reivindicación 12, donde
la membrana de intercambio de cationes es de NAFIO.

15 14.- Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
por: UN METODO Y SU CORRESPONDIENTE CELDA ELECTROLITICA DE
CLORALCALI.

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

Madrid, 13 de marzo de 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25

30

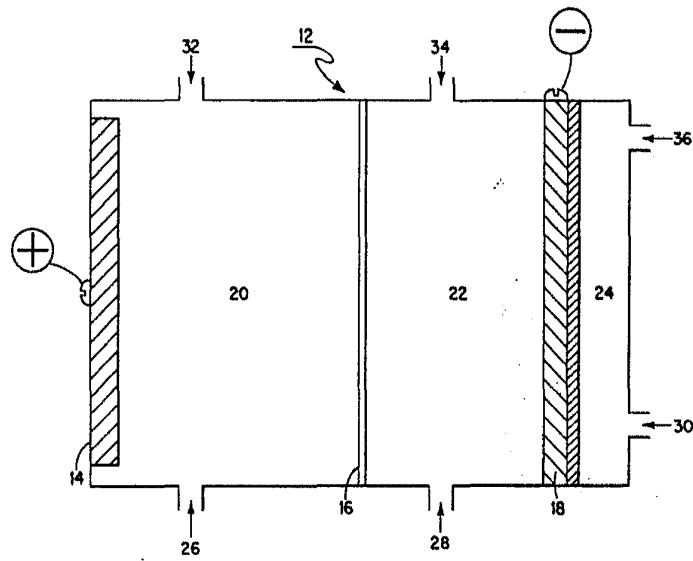


Fig 1

ESCALA VARIABLE
Madrid, 13 marzo 1.979
BERNARDO UNGRIA
P.P.

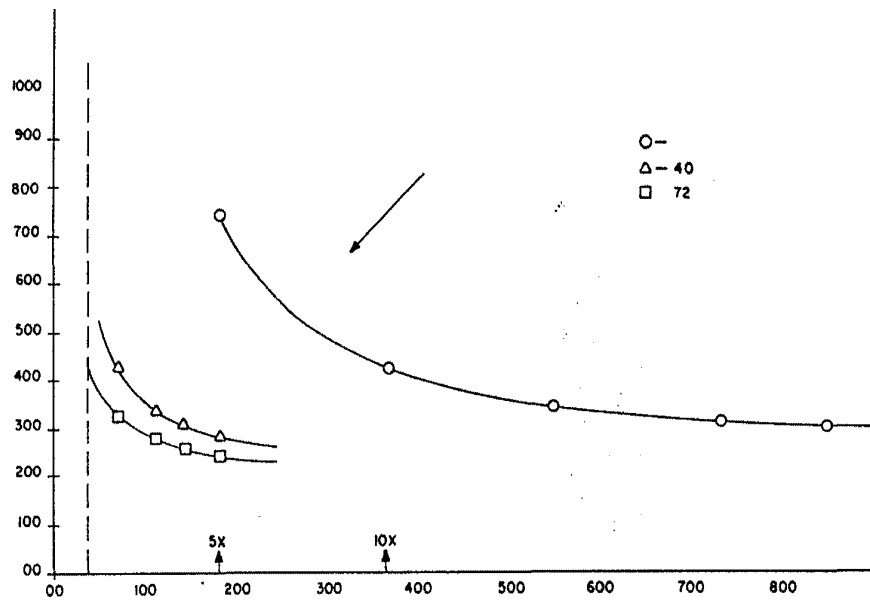


Fig.2

ESCALA VARIABLE
Madrid, 13 marzo 1979
BERNARDO UNCELA
P.P.