



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(12) AT
	483.640	
	(13) FECHA DE PRESENTACION	
	25-8-1.979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos suministrados en la presente solicitud y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

AI 483.640 — C 25 B 1/46

(14) PRIORIDADES:	(15) FECHA	(16) PAIS
(14) NUMERO		
P 28 37 313.9	26-8-78	Rep. Federal Alemana

(17) FECHA DE PUBLICIDAD	(18) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(19) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 25 B 1/46	

(20) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTROLISIS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE HALOGENUROS DE METALES ALCALINOS"

(21) SOLICITANTE (S)

METALLGESSELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT (Nr. 6572)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main, República Federal Alemana.

(22) INVENTOR (ES)

Dipl.-Ing. Karl LOHRBERG

(23) TITULAR (ES)

(24) REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P. - 72.537)

BAD ORIGINAL

1 La invención se refiere a un procedimiento pa  
ra la electrolisis de soluciones acuosas de halogenuros de  
metales alcalinos en celdas con membrana a valores de pH su-  
periores a 1,0 en el recinto anódico, conduciéndose la solu-  
5 ción de halogenuro de metal alcalino a través del recinto  
anódico así como de zonas para concentrar con halogenuro de  
metal alcalino y para ajustar el valor de pH.

Hasta época recantísima estaban a disposición  
para la electrolisis de soluciones de halogenuros de metales  
10 alcalinos, especialmente soluciones de cloruro de sodio, en  
lo esencial dos procedimientos, a saber el procedimiento de  
amalgama y el de diafragma. El procedimiento de amalgama tie  
ne la ventaja de permitir la preparación de lejía alcalina  
altamente concentrada de elevada pureza, pero requiere gas-  
15 tos elevados para la protección del medio ambiente a causa  
de la utilización de mercurio. El procedimiento de diafrag-  
ma no exige tales gastos, pero sólo hace posible la prepara-  
ción de lejía alcalina de concentración considerablemente  
menor, que tiene además considerables contenidos de haloge-  
20 nuro de metal alcalino.

Después de que se hubo conseguido crear las  
llamadas membranas intercambiadoras de iones, que son quími-  
camente resistentes, hidráulicamente impermeables y en lo  
esencial sólo permeables a los cationes, los procedimientos  
25 de membrana adquirieron importancia creciente. Hay que pensar  
que el procedimiento de membrana ha de ser el procedimiento  
del futuro.

En el caso del procedimiento de membrana el  
recinto anódico y el catódico de la celda de electrolisis  
30 están separados por una membrana intercambiadora de iones,

1 a través de la cual sólo pueden pasar en lo esencial los io-  
nes de metales alcalinos. Estos son neutralizados eléctrica-  
mente en el cátodo y forman con agua en el recinto anódico  
lejía alcalina e hidrógeno. Los iones halógeno no pueden pa-  
5 sar a través de la membrana y por lo tanto se liberan exclu-  
sivamente en el recinto anódico en forma de halógeno gaseoso.

Por el contrario, en caso de utilización de  
las membranas intercambiadoras de iones actualmente conoci-  
das no se puede evitar que una parte de los iones OH forma-  
10 dos en el recinto catódico se desplace a través de la membra-  
na al recinto anódico. Por ejemplo, en el caso de la electro-  
lisis de cloruro de sodio, aproximadamente  $2/3$  de las pérdi-  
das de grado de rendimiento de 5 hasta 20 %, obtenidas de-  
pendiendo de la calidad y duración de funcionamiento de la  
15 membrana, han de atribuirse a la entrada de los iones OH en  
el recinto anódico. Aquí los iones OH forman con halógeno  
gaseoso - según el valor de pH del anólito - oxácidos/clora-  
dos o sus sales, especialmente hipoclorito y clorato, que só-  
lo pueden ser destruidos por adición de ácido.

20 La formación de los oxácidos clorados o de  
sus sales es también finalmente responsable de que disminu-  
ya la solubilidad del halogenuro de metal alcalino. Debido  
a ello el potencial de separación se hace menos noble - en  
el caso extremo en aproximadamente 50 mV.

25 Para solventar el inconveniente descrito an-  
teriormente, es sabido realizar la electrolisis en la celda  
de membrana con anólito ácido, añadiéndose a la salmuera tan-  
ta cantidad de ácido clorhídrico que se neutralicen precisa-  
mente los iones OH que penetran (D. Bergner, "Elektrolytische  
30 che Chlorerzeugung nach dem Membran-Verfahren", Chemiker-Zei-

1 tung 101 (1977), páginas 433 a 447). También es sabido dosi-  
ficar la adición de ácido de tal manera que el valor de pH  
del anólito se encuentre en el margen de aproximadamente 1  
hasta 5, preferentemente de 3,0 hasta 4,0 (DE-OS 24 09 193)  
5 o en aproximadamente 2 (DE-OS 26 31 523). En el caso del pro-  
cedimiento conforme a la memoria de patente de los Estados  
Unidos 3 948 737 el valor de pH del anólito no debe encon-  
trarse por encima de 4,5, preferentemente debe estar entre  
2,5 y 4,0, siendo admitidos también valores de pH = 1 y más  
10 bajos.

Aun cuando se recomienda el ajuste de valores  
de pH más bajos en atención a la destrucción de los oxácidos  
clorados o de sus sales, es desventajoso que en el caso de  
ajustarse concentraciones de iones hidrógeno éstos se des-  
15 placen a través de la membrana al recinto catódico y reduzca  
allí el rendimiento de corriente de lejía por reacción con  
la lejía alcalina. Por consiguiente se mejora ciertamente  
el rendimiento de corriente de halógeno, pero al mismo tiem-  
po se empeora el rendimiento de corriente de lejía (D. Ber-  
20 gner, lugar citado).

Misión de la invención es presentar un proce-  
dimiento que sea sencillo en la realización, evite los incon-  
venientes de los procedimientos conocidos y conduzca a resul-  
tados ventajosos en lo que se refiere tanto al rendimiento  
25 de halógeno como también al rendimiento de lejía.

La misión se resuelve realizando el procedi-  
miento del tipo mencionado al comienzo conforme a la inven-  
ción, ajustando por lo menos una corriente parcial de la so-  
lución concentrada, a temperatura elevada, a un valor de pH  
30 inferior a 1,0 y después de ello elevándola a un valor de

1 pH en el margen de 1,0 hasta 6,0.

Fundamentalmente es posible ajustar la totalidad de la solución de halogenuro de metal alcalino a un valor de pH inferior a 1 y a continuación llevar al valor de  
5 pH más elevado mediante adición de lejía.

Sin embargo, es especialmente ventajoso tratar solamente una corriente parcial de como máximo 20 %, preferentemente de 8 hasta 15 %, y en tal caso elegir la adición de ácido de tal manera que después de la reunión con la  
10 corriente principal se consiga el valor de pH pretendido. que se encuentra en el margen de 1,0 hasta 6,0.

Así, por ejemplo, a partir de la solución de halogenuro de metal alcalino, que resulta habitualmente con un valor de pH de aproximadamente 11 de las zonas de la saturación con halogenuro de metal alcalino y de la precipitación y filtración de las impurezas, debe separarse una corriente parcial de 8 % y ajustarse a  $\text{pH} = 0,4$ , si después de la reunión se pretende un valor final de pH de 1,5. En condiciones, por lo demás iguales, una corriente parcial de  
15 15 % ha de ajustarse por el contrario sólo a un valor de pH de 0,67. Una corriente parcial de 10% ha de llevarse a un valor de pH de 0,6, si, después de la reunión con la corriente principal, se desea un valor final de pH de 1,7.

En atención a obtener una destrucción lo más  
25 cuantitativa posible de los oxácidos halogenados o sus sales y una disminución del peligro de formación de  $\text{ClO}_2$  es ventajoso ajustar la corriente parcial a un valor de pH inferior a 0,8 y elegirla correspondientemente pequeño dependiendo del valor final de pH pretendido.

30 El ajuste del valor de pH por debajo de 1 se

1 efectúa preferentemente a una temperatura superior a  $70^{\circ}\text{C}$ , especialmente en el margen de 80 hasta  $90^{\circ}\text{C}$ , dado que de este modo se favorece la descomposición.

5 El procedimiento conforme a la invención produce dos clases de efectos:

Por medio de la acidificación, especialmente de una corriente parcial, por debajo de un valor de pH 1, preferentemente 0,8, se destruyen prácticamente de forma cuantitativa los oxácidos halogenados o sus sales.

10 A causa del ajuste del anolito a un valor de pH en el margen de 1,0 hasta 6,0 se efectúa sólo una limitada formación de oxácidos halogenados o sus sales, que no repercuten desventajosamente sobre el rendimiento de corriente. Se consiguen condiciones especialmente favorables, si en  
15 otra realización ventajosa de la invención el valor de pH del electrolito que ha de ser introducido en la cámara anódica se ajusta a un valor en el margen de 1 hasta 2,5.

En la realización preferida de la invención se deriva de esta corriente de nuevo una corriente parcial para  
20 la destrucción prácticamente completa de los oxácidos halogenados o de sus sales, de tal manera que se ajusta a fin de cuentas un estado estacionario, en el que se destruye por medio del tratamiento de la corriente parcial tanta cantidad de oxácidos halogenados como la que se forma de ellos en el  
25 recinto anódico. Por ejemplo, en el caso de separación de una corriente parcial de 10 %, ajuste del valor de pH a 0,6 y con un valor de pH del anolito después de la reunión de 1,7, se mantiene un contenido de oxácido clorado o de sus sales de 20 g/l (calculado como clorato de sodio).

30 Otra realización ventajosa de la invención con

1 siste en no desgasificar - tal como es habitual por lo gene-  
ral - el electrolito, que sale del recinto anódico de la cel-  
da de membrana, antes de reforzar y concentrar con halogenu-  
ro de metal alcalino, sino ajustar a un valor de pH de apro-  
5 ximadamente 7 hasta 10 mediante adición de lejía alcalina.  
De este modo el halógeno gaseoso disuelto, presente en can-  
tidades limitadas se transforma en oxácidos halogenados o  
sus sales, que son eliminados de todos modos en una parte pre-  
dominante por la acidificación que se efectúa después de la  
10 saturación y eliminación de las impurezas.

La celda de membrana propiamente dicha tiene los elementos constructivos conocidos en sí. Como material de membrana son adecuados poli(hidrocarburos fluorados) con grupos que intercambian cationes, tales como por ejemplo gru-  
15 pos ácido sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), ácido carboxílico ( $\text{COOH}$ ) y ácido fosfónico ( $\text{PO}_3\text{H}_2$ ). En tal caso átomos de flúor individuales pueden estar reemplazados por otros átomos de halógeno, especialmente átomos de cloro. En lo que se refiere a materia-  
les adecuados de membrana véase también D. Bergner, lugar  
20 citado, página 441, columna derecha y siguientes.

Los ánodos que han de utilizarse en la reali-  
zación del procedimiento conforme a la invención pueden con-  
sistir en grafito. Sin embargo, son especialmente ventajoso  
electrodos de titanio, niobio o tantalato recubiertos con me-  
25 tal noble u óxido de metal noble o los llamados ánodos de  
dimensiones estables, en los que el efecto electrocatalíti-  
co parte de óxidos mixtos de metales nobles y metales forma-  
dores de película, especialmente titanio.

Como material de cátodo es especialmente ade-  
30 cuado acero y níquel, níquel en forma de los llamados cáto-

1 dos porosos de doble esqueleto.

El procedimiento conforme a la invención en su realización preferida con separación de corrientes parciales, establece por medio de adecuada dosificación de su cantidad y de su valor de pH la posibilidad de modificar el valor de pH del anolito durante el funcionamiento de la celda de membrana. Especialmente pueden compensarse fenómenos de envejecimiento de la membrana con disminución del valor de pH del anolito. También se pueden abastecer con anolitos de diferentes valores de pH diversas celdas de membrana por medio de dosificación diferente de las corrientes parciales y principal.

La invención se explica a modo de ejemplo y más detalladamente por medio del esquema de flujo y del ejemplo de realización.

Con el signo 1 se designan los recintos anódicos de dos celdas de membrana para la electrolisis de cloruro de sodio. Cloro gaseoso se retira a través de la conducción 20. El electrolito, empobrecido en cuanto a cloruro de sodio, llega a través de las conducciones 2 y 3 al recinto de tratamiento 4, se mezcla allí con lejía de sosa introducida a través de la conducción 5 y se ajusta a un valor de pH de 7 hasta 10. En tal caso el cloro gaseoso disuelto es transformado en hipoclorito, del que, dependiendo del pH, de la temperatura y del tiempo, resulta parcial o totalmente clorato de sodio.

A continuación la solución llega al saturador 6 y juntamente con la sal común aportada a través de 7 se lleva a una concentración de aproximadamente 310 g/l. En el dispositivo 8 dispuesto a continuación se efectúa la precipi-

1 tación de las impurezas, especialmente de los iones calcio y  
magnesio, por adición de lejía de sosa por encima de 9 hasta  
un valor de pH de aproximadamente 11. Después del tratamien-  
to en el dispositivo de filtración 10 y de descarga de las  
5 impurezas precipitadas a través de la conducción 11 la solu-  
ción llega a la conducción 12 y se reparte en una corriente  
parcial 13 y una corriente principal 14. Mientras que la co-  
rriente principal 14 circula en dirección de los recintos  
anódicos 1, la corriente parcial 13 en el dispositivo 15 por  
10 adición de ácido clorhídrico concentrado a través de la con-  
ducción 16 es llevada a un valor de pH inferior a 1,0 prefe-  
rentemente inferior a 0,8. En tal caso se destruyen amplia-  
mente oxácidos clorados o sus sales, con formación de cloro.  
El cloro gaseoso es reunido con el cloro gaseoso procedente  
15 de los recintos anódicos 1 de las celdas de membrana con uti-  
lización de una conducción 21.

La solución sale luego a través de la conduc-  
ción 17 y se introduce en los recintos anódicos 1 - mezclada  
con la solución de la corriente principal 14 - a través de  
20 la conducción 18 ó 19. Mediante incorporación de válvulas re-  
guladoras adecuadas pueden ajustarse proporciones variables  
de mezcla y por consiguiente diferentes valores de pH en las  
soluciones que circulan a través de las conducciones 18 ó 19.

#### Ejemplo de realización

25 Para la realización de la electrolisis sirvie-  
ron dos celdas de membrana con cátodos de acero y ánodos de  
dimensiones estables a base de titanio. Las membranas consta-  
ban de Nafion<sup>R</sup> modificado con etilendiamina (un producto  
de la firma Du Pont). La tensión de celda aplicada fue de  
30 3,8 voltios.

1 Los recintos anódicos 1 de las celdas de mem-  
brana fueron cargados con una salmuera, que contenía 310 g/  
de NaCl y poseía un valor de pH de 1,7 y una temperatura de  
85°C. El tiempo de permanencia del anolito en los recintos  
5 anódicos 1 se dosificó en tal caso de manera tal que la dis-  
minución de NaCl era de 25 g/l. En el espacio de este tiempo  
se formaron aproximadamente 2 g/l de oxácidos clorados (cal-  
culados como NaClO<sub>3</sub>).

La solución de electrolito que sale de los re-  
10 cintos anódicos 1 se ajustó a pH 8 en el recinto de tratamien-  
to 4 con lejía de sosa, luego se reforzó de nuevo en el sa-  
turador 6 hasta una concentración de NaCl de 310 g/l y en el  
dispositivo 8 se llevó a pH 11 con más cantidad de lejía de  
sosa, siendo precipitada la impureza. Después de filtración  
15 en el dispositivo de filtro 10, el electrolito se ajustó a  
pH 1,7 en la fase inicial del procedimiento y se introdujo  
de nuevo en los recintos anódicos. Después de que la concen-  
tración de oxácido clorado se hubo elevado a 22 g/l (calcu-  
lado como NaClO<sub>3</sub>), se condujo una corriente parcial que cons-  
20 tituye 10% de la salmuera pura que sale del dispositivo de  
filtro 10, a través de la conducción 13 al dispositivo 15 y  
allí se ajustó a pH 0,6 mediante adición de ácido clorhídrico.  
Por medio de esta medida el contenido de oxácido clorado en  
la corriente parcial fue disminuido a 2 g/l. El cloro gaseo-  
25 so formado en tal caso fue llevado a través de la conducción  
21 a la conducción 20.

Después de reunión de la corriente parcial  
ampliamente liberada de oxácido clorado con la corriente  
principal de salmuera pura conducida a través de la conduc-  
30 ción 14 se conservó por una parte un valor de pH de la mez-

1 cla de 1,7 y por otra parte una concentración media de oxá-  
cidos clorados de 20 g/l (calculado como  $\text{NaClO}_3$ ). Esta concen-  
tración pudo mantenerse durante todo el transcurso del proce-  
dimiento.

5 Si, en contra de esto, se elevara la salmue-  
ra pura que sale del dispositivo filtrador solamente a un va-  
lor de pH de 1,7, la concentración de oxácido clorado llega-  
ría a 140 g/l después de una duración de funcionamiento com-  
parativamente corta. De este modo disminuiría la solubilidad  
10 de NaCl a 270 g/l, lo que estaría ligado con un aumento del  
potencial de separación en 50 m/V. La aparición de reaccio-  
nes secundarias debida a ello tendría como consecuencia un  
considerable empeoramiento del rendimiento de corriente.

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la electrolisis de soluciones acuosas de halogenuros de metales alcalinos en células de membrana con valores de pH superiores a 1,0 en el recinto anódico, conduciéndose la solución de halogenuro de metal alcalino a través del recinto anódico así como de zonas para la concentración con halogenuro de metal alcalino y para el ajuste de valor de pH, caracterizado porque se ajusta por lo menos una corriente parcial de la solución concentrada a temperatura elevada a un valor de pH inferior a 1,0 y después de ello se la eleva a un valor de pH en el margen de 1,0 hasta 6,0.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se ajusta una corriente parcial de como máximo 20 %, preferentemente de 8 hasta 15 %, a un valor de pH inferior a 1,0 tal que, después de la reunión con la corriente principal, se consigue el valor de pH pretendido, que está en el margen de 1,0 hasta 6,0.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se ajusta la corriente parcial a un valor de pH inferior a 0,8.

30 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

1 nes 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque se efectúa el ajuste  
a un valor de pH inferior a 1,0 a una temperatura superior  
a 70°C, preferentemente en el margen de 30 hasta 90°C.

5 5ª.- Procedimiento según una o varias de las  
reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque se ajusta  
el valor de pH del electrolito que se ha de introducir en  
la cámara anódica a un valor en el margen de 1,0 hasta 2,5.

10 6ª.- Procedimiento según una o varias de las  
reivindicaciones 1ª hasta 5ª, caracterizado porque se ajusta  
el electrolito que sale del recinto anódico a un valor de  
pH de 7 hasta 10.

7ª.-"PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTROLISIS DE  
SOLUCIONES ACUOSAS DE HALOGENUROS DE METALES ALCALINOS".

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y og  
ra los fines que se han especificado.

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

Madrid, 13.SEI.1979

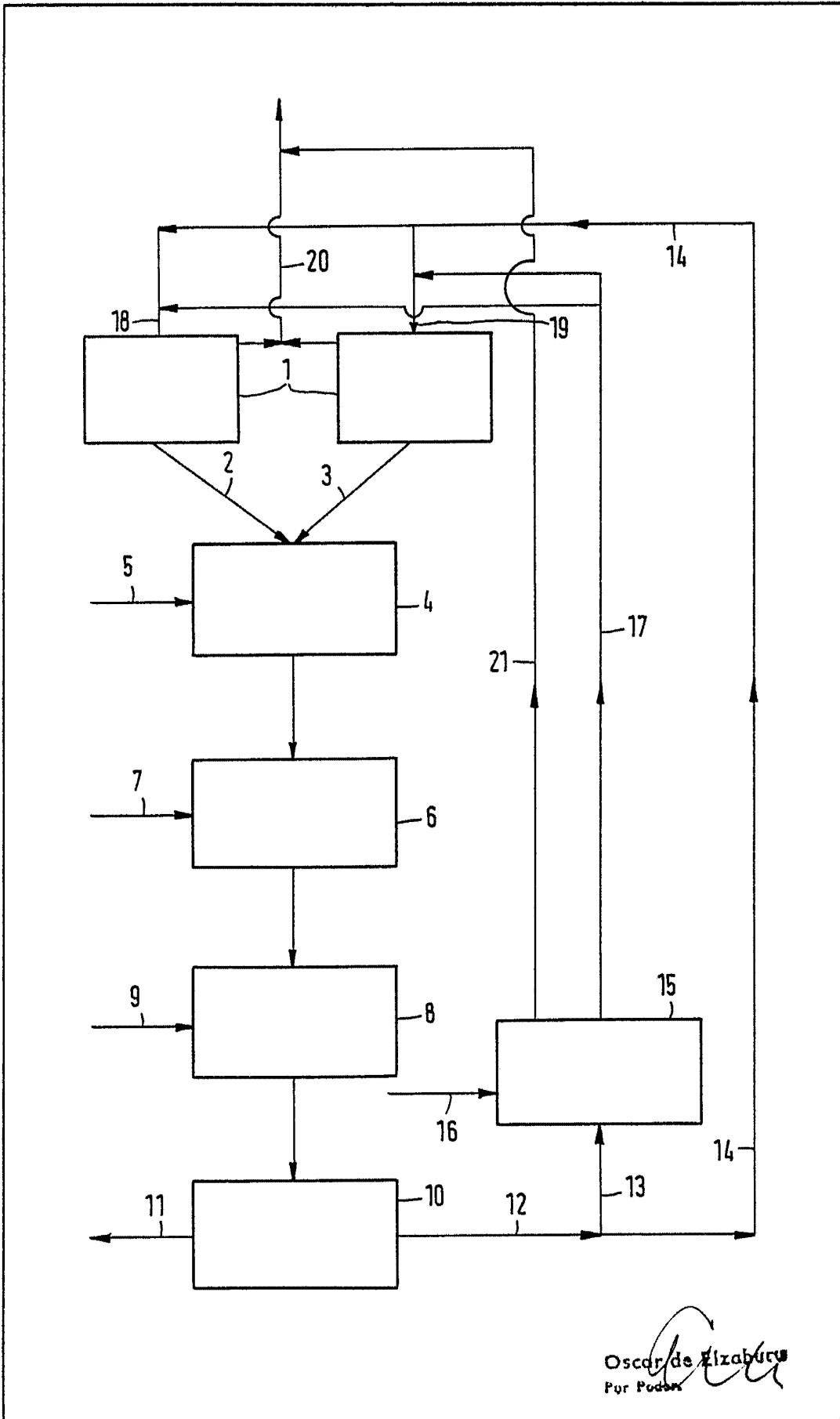
P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poderes

20

25

30



Oscar de Lizaburu  
Por Poder