



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 227**

51 Int. Cl.:
C22B 26/10 (2006.01)
C22B 9/00 (2006.01)
C25C 3/02 (2006.01)
C25B 1/36 (2006.01)
C25C 7/06 (2006.01)
C22B 43/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727505 .5**
96 Fecha de presentación : **29.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004869**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de agua de amalgama metálica alcalina.**

30 Prioridad: **31.03.2006 EP 06112058**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Martin, Marc;**
Huber, Günther;
Lutz, Michael;
Kanther, Wolfgang;
Guth, Josef y
Friedrich, Holger

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 227 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la eliminación de agua de amalgama metálica alcalina.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de agua de amalgama metálica alcalina, que resulta, a modo de ejemplo, de una electrólisis de cloro-álcali según el procedimiento de amalgama. Otros componentes que llegan a la amalgama metálica alcalina, posiblemente a través de la disolución salina empleada en la electrólisis de cloro-álcali, y/o a través de procesos de envejecimiento de la instalación, se pueden eliminar igualmente de la misma con el procedimiento puesto a disposición. La invención se refiere además a un dispositivo apropiado para la puesta en práctica del procedimiento.

10 La electrólisis de cloro-álcali según el procedimiento de amalgama constituye un importante procedimiento industrial para la obtención de cloro. En este caso, por medio de energía eléctrica se disocia en cloro y metal alcalino un cloruro alcalino que se presenta como disolución salina, es decir, una disolución acuosa. El metal alcalino forma la aleación amalgama metálica alcalina con el mercurio en el cátodo. La amalgama metálica alcalina formada se puede separar de la disolución salina empobrecida debido a una diferencia de densidad marcada, arrastrándose concomitantemente cantidades reducidas de agua con la corriente de amalgama. En el caso del procedimiento de amalgama, la amalgama metálica alcalina formada se conduce habitualmente a un desintegrador, en el que se hace reaccionar con agua o alcoholes en un catalizador para dar hidróxido metálico alcalino o alcoholatos e hidrógeno, y el mercurio pobre en metal alcalino o exento de metal alcalino se devuelve a la electrólisis de cloro-álcali.

20 En la DE-A 198 59 563 se describe un procedimiento en el que se obtiene el correspondiente metal alcalino mediante electrólisis a partir del producto intermedio amalgama metálica alcalina. En este caso, la amalgama metálica alcalina se lleva en un cambiador de calor a una temperatura de operación apropiada, que se situará entre 310 y 400°C para amalgama sódica, y entre 260 y 400°C para amalgama potásica, antes de alimentarse a una electrólisis con un ánodo que contiene amalgama metálica alcalina, un electrólito sólido conductor de iones metálicos alcalinos, y metal alcalino líquido como cátodo.

25 En el caso de empleo de una amalgama metálica alcalina procedente de una electrólisis de cloro-álcali se puede llegar de nuevo a atascos y bloqueos en los conductos y las piezas de instalación, que están constituidos esencialmente por hidróxidos alcalinos. Estas incrustaciones absorben además impurezas contenidas en la corriente, como por ejemplo óxido. Para la obtención de metal alcalino a partir de amalgama metálica alcalina con el procedimiento conocido, para el electrólito sólido conductor de iones empleado se ha mostrado especialmente problemática en especial la acción de agua, presente predominantemente como vapor de agua.

30 La GB-A-1 548 071 describe un procedimiento para el accionamiento de una célula electrolítica con un cátodo de mercurio, separándose en un ciclón o una centrifugadora gotas de agua más finas y más gruesas, arrastradas concomitantemente antes de la recirculación de amalgama empobrecida o mercurio, para evitar problemas subsiguientes.

35 La US-A 4 204 937 se refiere a un procedimiento para la purificación de mercurio en la electrólisis de cloro-álcali según el procedimiento de amalgama, eliminándose impurezas metálicas de la amalgama. Se describe que la amalgama se descarga completamente de metales en una disolución acuosa para separar por vía catódica las sales metálicas disueltas.

40 La DE-A 20 20 480 se refiere a un procedimiento para la electrólisis de cloruros alcalinos según el procedimiento de amalgama, descomponiéndose la amalgama sódica formada en mercurio e hidróxido sódico en células de descomposición. El mercurio se purifica químicamente antes de la recirculación en la célula electrolítica con disoluciones acuosas, que contienen cloro y/o cloruro de hierro (III).

La SU-A 621 769 se refiere a la purificación de amalgama sódica, lavándose la amalgama con alcohol propílico o isobutílico.

45 Es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento con el que se pueda accionar una instalación bajo empleo de amalgama metálica alcalina el mayor tiempo posible sin incrustaciones bloqueantes. En especial se podrán eliminar de modo sencillo, controlable y económico, cantidades reducidas de agua y otros posibles componentes contaminantes de la amalgama metálica alcalina.

50 Esta tarea se soluciona mediante un procedimiento para la eliminación de cantidades reducidas de agua y otros posibles componentes de la amalgama metálica alcalina, poniéndose en contacto la amalgama metálica alcalina con un elemento que no es soluble en mercurio, y cataliza una reacción de agua con la amalgama metálica alcalina y los otros posibles componentes para dar hidróxidos e hidrógeno, y que es seleccionado a partir del grupo hierro, níquel, cobalto, titanio, cromo, molibdeno, aceros, que son inertes frente a mercurio, carburo de wolframio y grafito, en un dispositivo de separación.

5 Se descubrió que los depósitos que provocan atascos y bloqueos se pueden atribuir a la presencia de agua. El agua arrastrada concomitantemente con la amalgama metálica alcalina conduce en sí misma a la descomposición de la amalgama metálica alcalina, en cantidades apenas reducidas, produciéndose hidrógeno e hidróxido metálico alcalino, que forma incrustaciones y depósitos. Esta reacción se cataliza mediante presencia de determinados elementos, que no son solubles en mercurio, a modo de ejemplo hierro, grafito, níquel, cobalto, titanio, cromo, molibdeno, carburo de wolframio y otros metales o iones metálicos. Estos están presentes, entre otros, en el material de conductos y piezas de instalación.

10 Además del agua arrastrada concomitantemente, en la amalgama metálica alcalina existen otros componentes, que constituyen una impureza. Estos pueden ser partículas arrastradas concomitantemente, a modo de ejemplo partículas de hierro, que actúan igualmente como elementos de acción catalítica en una reacción de descomposición. Mediante partículas que contienen hierro arrastradas concomitantemente, que se pueden adherir a la pared, en la misma se forman incrustaciones y depósitos, que influyen sobre la circulación de la amalgama metálica alcalina. En este caso se llega a la formación de un revestimiento especialmente compacto, en el que las partículas de hierro están envueltas por una capa de hidróxidos estrechamente contigua, humectada
15 convenientemente con mercurio, que se pueden reunir para dar aglomerados mayores. Además de fenómenos de envejecimiento de piezas de instalación, a modo de ejemplo formación de óxido, la disolución salina empleada puede representar una posible fuente de componentes contaminantes. La composición de la disolución salina varía según procedencia y calidad. Impurezas de la disolución salina son sulfatos, carbonatos, silicatos y generalmente iones metálicos, que contienen hierro, calcio, estroncio, magnesio, bario, cinc, así como otros iones alcalinos y
20 alcalinotérreos.

Sorprendentemente se descubrió que ya mediante cantidades reducidas de agua arrastrada de modo concomitante y otros componentes, de acción catalítica, se provocan bloqueos y atascos que se pueden eliminar sólo con gran gasto, y tiempos de detención largos vinculados al mismo.

25 En el transcurso del tiempo de operación de una instalación se suman los depósitos y los componentes contaminantes, de modo que se puede llegar a conductos bloqueados y a mermas del desarrollo de procedimiento.

Se ha mostrado igualmente desfavorable la presencia de depósitos que contienen amalgama, que se pueden acumular como capa compacta, difícil de disolver, en superficies de conductos y piezas de instalación. Un mezclado intensivo de gotitas de agua con la amalgama metálica alcalina, a modo de ejemplo en bombas de circulación, puede favorecer la formación de la denominada mantequilla de amalgama, mediante lo cual se influye
30 negativamente sobre el desarrollo de procedimiento subsiguiente. En relación con la presente invención, se denomina mantequilla de amalgama aglomerados compactos, sólidos, de hidróxidos y amalgama.

En el procedimiento según la invención, el elemento de acción catalítica se pone a disposición de tal manera que se dispone de una superficie lo más grande posible para una reacción de descomposición de amalgama metálica alcalina o los demás componentes con el agua. Los hidróxidos formados en este caso sedimentan, mientras que el hidrógeno producido se puede descargar en un punto apropiado. El elemento de acción catalítica se puede
35 regenerar fácilmente mediante eliminación de los depósitos.

En el sentido de la presente invención se entiende por amalgama metálica alcalina una amalgama de metales alcalinos, preferentemente amalgama de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, en especial amalgama de sodio y potasio, en la mayor parte de los casos preferentemente amalgama sódica.

40 Una amalgama metálica alcalina formada en una electrólisis de cloro-álcali contiene típicamente unas 0,3 a 5 ppm de agua tras una separación de fases. La temperatura de la amalgama metálica alcalina tras la separación de fases se sitúa típicamente en 80°C. El agua puede provocar averías, a modo de ejemplo mediante formación de depósitos en cambiadores de calor. Mediante el procedimiento según la invención se pueden eliminar estas cantidades reducidas de agua.

45 Según la invención, la amalgama metálica alcalina se pone en contacto con un elemento en un dispositivo de separación que no se disuelve en mercurio y que es apropiado para catalizar una reacción correspondientemente al procedimiento según la invención. Este elemento cataliza, entre otras, la reacción de descomposición de la amalgama metálica alcalina con agua, y puede comprender hierro, níquel, cobalto, titanio, cromo, molibdeno, aceros, que son inertes frente a mercurio, otros metales o iones metálicos, grafito y carburo de wolframio.

50 En una forma de ejecución preferente, el elemento de acción catalítica se selecciona a partir del grupo que comprende hierro, titanio, molibdeno y aceros, que son inertes frente a mercurio. Aceros que son inertes frente a mercurio son, a modo de ejemplo, aceros refinados con el número de material 1.4401, 1.4541, 1.4571 según DIN 17440.

- 5 Para garantizar un contacto intensivo de la amalgama metálica alcalina, del agua, y del elemento de acción catalítica, el elemento está configurado preferentemente de tal manera que se pone a disposición una gran superficie, que es circulada y/o inundada por la amalgama metálica alcalina, sin provocar una gran pérdida de presión en la circulación de amalgama metálica alcalina. Según la invención, el elemento de acción catalítica se puede poner a disposición en forma de un tejido, una empaquetadura o un lecho de cuerpos moldeados en el dispositivo de separación. El elemento de acción catalítica es preferentemente un tejido arrollado para dar un cilindro, que está dispuesto en un dispositivo de separación formado como tubo de circulación, dentro del cual se cataliza la reacción de descomposición.
- 10 El dispositivo de separación se dimensiona preferentemente de modo que la amalgama metálica alcalina atraviesa la reacción de descomposición catalizada sin una gran pérdida de presión, pero con un tiempo de residencia suficiente para la misma. En una forma de ejecución preferente, el dispositivo de separación está configurado como tubo de circulación con un diámetro de 100 a 600 mm, y una longitud de 100 a 2000 mm.
- 15 El tejido empleado preferentemente puede estar estructurado, a modo de ejemplo, mediante surcos longitudinales, de modo que la circulación de la amalgama metálica alcalina se favorece a través del dispositivo de separación. Para mantener reducida la pérdida de presión a través del dispositivo de separación, el tejido empleado preferentemente presenta una anchura de malla que se puede atravesar sin impedimento por la amalgama metálica alcalina.
- 20 En una forma de ejecución preferente, el elemento de acción catalítica está constituido por varias capas superpuestas. Preferentemente, la anchura de capa de la primera capa es mayor que la anchura de capa de otras capas. La primera capa presenta en especial una anchura de malla de 2 mm y al menos una capa adicional presenta una anchura de malla de 100 μm . El tejido o tejidos superpuestos están arrollados preferentemente para dar un cilindro, y eventualmente están reforzados mediante elementos que recorren longitudinalmente el sentido de circulación, a modo de ejemplo nervios o puntales.
- 25 Si la amalgama metálica alcalina recorre el dispositivo de separación, en contacto con el elemento de acción catalítica se llega a la reacción de descomposición de la amalgama metálica alcalina con el agua, formándose hidrógeno e hidróxido metálico alcalino. El hidrógeno se arrastra concomitantemente en parte con la amalgama metálica alcalina, y se evacua del procedimiento en un punto apropiado. El hidróxido metálico alcalino forma sedimentos en el elemento de acción catalítica. La fracción de agua se puede reducir hasta valores de $< 0,3$ ppm, preferentemente $< 0,2$ ppm, con el procedimiento según la invención.
- 30 Se pueden separar otros componentes contaminantes de la amalgama metálica alcalina en el elemento de acción catalítica. Estos pueden ser por una parte todas las impurezas que se presentan como amalgama, y se descomponen en presencia de agua para dar hidróxidos en un elemento de acción catalítica. Por otra parte, el elemento con actividad catalítica, así como los depósitos producidos - en especial tras un cierto intervalo de tiempo - actúan en medida creciente como filtro, en el que se separan otras impurezas, a modo de ejemplo partículas sólidas.
- 35 De este modo se pueden separar, por ejemplo, impurezas de calcio, estroncio y bario. Estas se pueden encontrar como sales, es decir, como cloruros, hidróxidos, carbonatos u óxidos, en forma de partículas sólidas en la corriente de amalgama.
- 40 No obstante, durante la electrólisis los iones calcio se pueden haber transformado también en amalgama de calcio, que reacciona entonces con agua en el elemento de acción catalítica para dar el correspondiente hidróxido e hidrógeno.
- 45 El procedimiento según la invención posibilita eliminar impurezas mediante formación de depósitos dentro del dispositivo de separación y sobre el elemento de acción catalítica. Con tiempo de operación creciente, los depósitos aumentan en tal medida que la pérdida de presión de la circulación aumenta a lo largo del dispositivo de separación. Según la invención, la pérdida de presión a lo largo del dispositivo de separación pone a disposición un medio con el que se puede seguir y controlar el revestimiento. Si la pérdida de presión sobrepasa un valor determinado, el dispositivo de separación se puede regenerar eliminándose los depósitos. La regeneración se lleva a cabo preferentemente al sobrepasar una pérdida de presión de 500 mbar, en especial de 1000 mbar. El dispositivo de separación revestido con depósitos se puede regenerar mediante lavado, preferentemente con agua. En el lavado los depósitos se desprenden y se eliminan del elemento de acción catalítica. Se muestran suficientes tiempos de lavado de 30 min para disolver también los depósitos más difícilmente solubles, en especial los depósitos que contienen amalgama. A continuación se seca el dispositivo de separación mediante insuflado de una corriente gaseosa, preferentemente nitrógeno. En una forma de ejecución preferente se puede desviar una corriente gaseosa temperada a través del dispositivo de separación, para acortar el proceso de secado. La temperatura de la corriente gaseosa se sitúa en un intervalo de 20 a 150°C.
- 55 En una forma preferente de ejecución del procedimiento se disponen varios, preferentemente dos dispositivos de separación en la vía de circulación de la amalgama metálica alcalina en paralelo, que se pueden accionar alternativamente. Si la pérdida de presión de un dispositivo de separación sobrepasa un valor predeterminado, la vía

de circulación de la amalgama metálica alcalina se puede desviar al dispositivo de separación paralelo, y se regenera el primer dispositivo de separación. De este modo es posible un régimen continuo del procedimiento según la invención.

- 5 En otra forma preferente de ejecución del procedimiento se disponen en serie al menos dos dispositivos de separación, que se pueden denominar separador principal y subsiguiente. Separación principal y subsiguiente pueden presentar configuración diferente, o preferentemente idéntica, y estar dispuestos en dispositivos separados. En este caso, el separador subsiguiente tiene la función de un tramo de análisis que, mediante la pérdida de presión propia, pone a disposición una medida para completar la eliminación de agua de la amalgama en el separador principal.
- 10 En una forma preferente de ejecución del procedimiento, los dispositivos de separación se completan mediante un filtro, que impide que los depósitos que se desprendan del elemento de acción catalítica y se arrastren concomitantemente con la amalgama metálica alcalina, conduzcan a atascos y bloqueos en las siguientes piezas de instalación. Un filtro para este fin puede estar dispuesto con la corriente del dispositivo de separación, o preferentemente entre separador principal y subsiguiente.
- 15 En una forma preferente de ejecución del procedimiento, un filtro es un componente integral del dispositivo de separación, y se regenera con éste también simultáneamente. En este caso, la amalgama metálica alcalina se conduce a través del elemento catalítico dispuesto en un tubo de circulación, se lleva a un espacio que rodea el tubo de circulación, y después se conduce a través de un filtro que rodea el tubo de circulación como envoltura, antes de alimentarse a pasos de procedimiento adicionales.
- 20 En una forma preferente de ejecución del procedimiento, la pieza guía antes del dispositivo de separación se elabora a partir de un material sintético para evitar una reacción de descomposición prematura de la amalgama metálica alcalina con el agua arrastrada concomitantemente en cantidades reducidas en esta sección del recorrido.

25 Con el procedimiento según la invención es posible eliminar cantidades reducidas de agua de la amalgama metálica alcalina. El contenido en agua se puede reducir hasta un valor de $< 0,2$ ppm. Esta reducción del contenido en agua se ha mostrado suficiente para impedir por una parte bloqueos y atascos de piezas de instalación, que se provocan a través de los depósitos de hidróxido metálico alcalino y/o depósitos que contienen amalgama formados en una reacción de descomposición.

30 El procedimiento según la invención ofrece una posibilidad sencilla y económica para eliminar trazas de agua de la amalgama metálica alcalina, sin que sea necesario un tratamiento térmico o el empleo de sustancias adicionales. Además se consigue una purificación de la amalgama metálica alcalina sin gran esfuerzo, mediante la separación de componentes contaminantes. La elaboración de amalgama metálica alcalina con el procedimiento según la invención se puede integrar convenientemente en un proceso existente, sin que se afecte el régimen del procedimiento total. Simultáneamente, el tiempo de operación de una instalación se puede aumentar con el procedimiento según la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la eliminación de cantidades reducidas de agua y otros componentes posibles de la amalgama metálica alcalina, poniéndose en contacto la amalgama metálica alcalina con un elemento que no es soluble en mercurio, y cataliza una reacción de agua con la amalgama metálica alcalina y los otros posibles componentes para dar hidróxidos e hidrógeno, y que es seleccionado a partir del grupo hierro, níquel, cobalto, titanio, cromo, molibdeno, aceros, que son inertes frente a mercurio, carburo de wolframio y grafito, en un dispositivo de separación.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción de agua en la amalgama metálica alcalina se sitúa en un intervalo de 0,3 a 5,0 ppm.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el agua se reduce a una fracción de < 0,3 ppm, preferentemente a una fracción de < 0,2 ppm, en la amalgama metálica alcalina.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el elemento de acción catalítica es seleccionado a partir del grupo: hierro, titanio, molibdeno, aceros que son inertes frente a mercurio, carburo de wolframio y grafito.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los otros componentes posibles se presentan como correspondientes amalgamas.
- 15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los otros componentes posibles se presentan como partículas sólidas que contienen hierro, metales alcalinos y alcalinotérreos en la amalgama metálica alcalina, y a partir de ésta se precipitan en el elemento de acción catalítica.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el elemento de acción catalítica es un tejido, una empaquetadura o un lecho de cuerpos moldeados, que está dispuesto en el dispositivo de separación.
- 20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el elemento de acción catalítica es un tejido arrollado para dar un cilindro.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la pérdida de presión se determina a través del dispositivo de separación.
- 25 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque están dispuestos en paralelo al menos dos dispositivos de separación, que se accionan alternadamente.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el cambio del primer dispositivo de separación al segundo dispositivo de separación se efectúa al sobrepasar una determinada pérdida de presión sobre el primer dispositivo de separación.
- 30 12.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el primer dispositivo de separación se regenera tras el cambio.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el dispositivo de separación se regenera mediante lavado con agua e insuflado de una corriente gaseosa con una temperatura de 20 a 150°C.
- 35 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque están comprendidos varios dispositivos de separación dispuestos en serie, en los que están dispuestos elementos de acción catalítica de configuración idéntica o diferente.
- 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque a continuación del dispositivo de separación está dispuesto un filtro, que separa partículas disueltas del dispositivo de separación.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque en el dispositivo de separación está integrado un filtro, que se regenera simultáneamente con el dispositivo de separación.
- 40 17.- Procedimiento integrado, en el que una amalgama metálica alcalina obtenida según una de las reivindicaciones 1 a 16 se lleva en un cambiador de calor a una temperatura de operación apropiada, que se situará entre 310 y 400°C para amalgama sódica, y entre 260 y 400°C para amalgama potásica, y a continuación se alimenta a una electrólisis con un ánodo que contiene amalgama metálica alcalina, un electrólito sólido conductor de iones metálicos alcalinos, y metal alcalino líquido como cátodo.