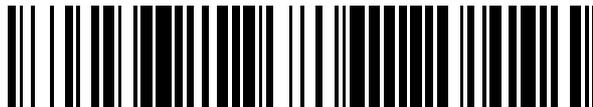


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 387**

51 Int. Cl.:

C25B 9/08 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02701293 .9**

96 Fecha de presentación: **22.02.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1362133**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2003**

54 Título: **CÉLULA DE ELECTRÓLISIS CON ELECTRODO DE DIFUSIÓN DE GAS QUE FUNCIONA A PRESIÓN CONTROLADA.**

30 Prioridad:
23.02.2001 IT MI20010036

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.12.2011

73 Titular/es:
UHDENORA S.p.A
VIA BISTOLFI 35
20134 MILANO, IT

72 Inventor/es:
FAITA, Giuseppe y
FEDERICO, Fulvio

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

ES 2 370 387 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

Célula de electrólisis con electrodo de difusión de gas que funciona a presión controlada

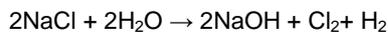
5 Varios procesos industriales se llevan a cabo en células electroquímicas, tales como por ejemplo electrólisis cloroalcalina para obtener gas cloro y sosa cáustica o potasa, electrólisis del agua para obtener principalmente hidrógeno, la electrólisis de sales para obtener los correspondientes ácidos y bases, por ejemplo sosa cáustica y ácido sulfúrico a partir de sulfato de sodio, deposición de metales, principalmente cobre y zinc. El problema fisiológico que afecta a todos estos procesos es el consumo de energía, que habitualmente constituye una parte sustancial del coste de producción global. Como el coste de energía eléctrica muestra, en todas las áreas geográficas, una tendencia constante a aumentar, es clara la importancia de disminuir el consumo de energía en los procesos electroquímicos mencionados anteriormente. El consumo de energía en un proceso electroquímico depende principalmente de la tensión de la célula: por tanto pronto resulta evidente que los esfuerzos dirigidos a una mejora del diseño de la célula, con el uso de más electrodos catalíticos y con la disminución de las caídas óhmicas en la propia estructura de la célula y en los electrolitos, por ejemplo disminuyendo la separación entre electrodos.

15 En la siguiente descripción se hará referencia al proceso de electrólisis cloroalcalina que mantiene una indudable importancia industrial, pero se entiende que todo lo tratado como el estado de la técnica anterior y la mejora del mismo según las enseñanzas de la presente invención se aplica en cualquier caso también a los demás procesos electroquímicos.

20 En el caso de electrólisis cloroalcalina convencional, se alimenta una disolución de cloruro de sodio, con menos frecuencia de cloruro de potasio, a una célula que contiene un ánodo, en la que se desprende gas cloro, mientras que en el cátodo se desprende hidrógeno con la corriente paralela de hidróxido de sodio (sosa cáustica, hidróxido de potasio cuando se alimenta la célula con cloruro de potasio). En el tipo más avanzado de célula, la sosa cáustica cerca del cátodo se mantiene separada de la disolución de cloruro de sodio presente en la zona anódica mediante una membrana compuesta por un polímero perfluorado que contiene grupos aniónicos, por ejemplo grupos sulfónicos o carboxílicos. Dichas membranas se comercializan por diversas empresas, tales como por ejemplo DuPont/USA, Asahi Glass y Asahi Chemical/Japan. El diseño de este tipo de célula se ha estudiado exhaustivamente y puede decirse que la tecnología está hoy en día en la fase óptima en lo que se refiere al consumo de energía. Un ejemplo de esta clase de diseño se ilustra en la solicitud de patente internacional WO 98/55670. Un análisis del coste de producción de cloro y sosa cáustica obtenidos con estos tipos avanzados de células, sin embargo, indica que el impacto de consumo de energía todavía es notable. Esta consideración ha producido una serie de propuestas de mejoras adicionales, cuyo elemento común es el uso de un electrodo de gas, específicamente un cátodo alimentado con oxígeno (como tal o como aire enriquecido, o simplemente aire libre de dióxido de carbono) en lugar del cátodo de desprendimiento de hidrógeno usado en la tecnología tratada anteriormente.

35 Una célula de electrólisis cloroalcalina que comprende un cátodo alimentado con un gas que contiene oxígeno tiene un consumo de energía que es notablemente menor desde el punto de vista fisiológico que el típico de la tecnología convencional. El motivo para este resultado es esencialmente de naturaleza termodinámica, ya que las dos células, la convencional y la que contiene el cátodo de oxígeno, se caracterizan por dos reacciones globales distintas:

- Célula convencional



40 - Célula de cátodo de cátodo de oxígeno



45 En la práctica, se observa que una célula de membrana de intercambio catiónico convencional que funciona a una densidad de corriente de 4 kA/m², tiene una tensión de célula de aproximadamente 3 voltios, mientras que una célula equipada con una membrana de intercambio catiónico y un cátodo de oxígeno, que funciona en las mismas condiciones, tiene una tensión de aproximadamente 2-2,2 voltios. Tal como puede observarse, el consumo de energía así logrado está en el intervalo del 30% (la falta de producción de hidrógeno, que se usa habitualmente como combustible, tiene una importancia secundaria). Sin embargo hasta la fecha no se encuentra aplicación industrial de las células de electrólisis que incorporan cátodos de oxígeno. El motivo para esta situación reside en la estructura del cátodo de oxígeno y en los requisitos impuestos por las condiciones de funcionamiento para garantizar una buena eficiencia del cátodo. El cátodo de oxígeno está compuesto sustancialmente por un soporte poroso, preferiblemente conductor, al que se ha aplicado una capa microporosa compuesta por un conjunto de partículas electrocatalíticas estabilizadas mecánicamente mediante un aglutinante resistente a las condiciones de funcionamiento. Esta capa puede comprender una película adicional que también incorpora partículas preferiblemente conductoras pero no electrocatalíticas, y un aglutinante. Seleccionando adecuadamente las

dimensiones de las partículas y la naturaleza química del aglutinante, puede controlarse adecuadamente la hidrofobicidad/hidrofilicidad del cátodo. La capa porosa pueden consistir en una malla, una lámina perforada de forma diversa, tela de grafito/carbono, papel de grafito/carbono o materiales sinterizados. Se describe un electrodo este tipo, con el método de producción relevante, en la patente estadounidense n.º 4.614.575. Cuando se usa un electrodo como el descrito anteriormente como cátodo de consumo de oxígeno para electrólisis cloroalcalina, en una posición paralela con respecto a la membrana catiónica, en contacto directo o a una distancia limitada de la misma, de manera indicativa de 2-3 mm, la sosa cáustica producida por la reacción de oxígeno sobre las partículas electrocatalíticas debe descargarse de alguna manera para evitar un llenado progresivo de la microporosidad de la capa. De hecho, si se produjera un llenado completo, no podría difundir el oxígeno a través de los poros para alcanzar las partículas catalíticas, en las que tiene lugar la reacción. La descarga de la sosa cáustica producida puede obtenerse esencialmente de dos maneras, o bien hacia la membrana cuando el cátodo es paralelo y está a una determinada distancia de la membrana catiónica, o bien hacia la atmósfera de oxígeno, en el lado opuesto con respecto a al que da a la membrana, en el caso en que el cátodo está en contacto con la membrana. En el primer caso, una película de líquido, de 2-3 mm de grosor como ya se mencionó, se mantiene normalmente en circulación ascendente (las células están equipadas con electrodos dispuestos verticalmente) tanto para retirar la sosa cáustica producida de la célula así como para eliminar el calor producido por la reacción, y finalmente para controlar la concentración de la sosa cáustica dentro de límites predeterminados que permiten prolongar la vida útil de la membrana de intercambio iónico: esta situación crea un gradiente de presión entre la sosa cáustica y el oxígeno en los dos lados del cátodo, que actúa realmente como pared de separación. Este gradiente puede ser positivo (presión de la sosa cáustica mayor que la oxígeno) y en este caso aumenta desde la parte superior hacia la inferior debido a la carga hidráulica. A la inversa, el gradiente puede ser negativo (presión de oxígeno mayor que la de sosa cáustica) y en este caso disminuye desde la parte superior hacia la inferior una vez más debido a la carga hidráulica de sosa cáustica. Con los materiales disponibles hoy en día y los métodos de producción conocidos, es posible obtener cátodos que pueden resistir diferencia de presión en el intervalo de 30 cm (pretendido como columna de agua). Como consecuencia, para el funcionamiento óptimo de los cátodos de oxígeno, las células adecuadas para el alojamiento de los mismos no pueden tener una altura superior a 30 cm. Con mayores alturas, el cátodo o bien se inunda por completo con el llenado total de la porosidad por sosa cáustica con diferencial positivo o bien se llena por completo de gas con una fuerte pérdida de oxígeno en la sosa cáustica en el caso de un diferencial negativo. Este hecho se drásticamente negativo en el caso de plantas de un determinado tamaño, ya que el número global de células, cada una de pequeñas dimensiones, debe ser extremadamente alto con costes adicionales notables para el equipo auxiliar (conexiones eléctricas, tuberías, bombas). También debe tenerse en cuenta que las células industriales del tipo convencional, que está equipado con cátodos de desprendimiento de hidrógeno, tienen normalmente alturas en el intervalo de 1-1,5 metros. Para superar la inconveniencia descrita anteriormente, se sabe cómo recurrir a una estructura en la que el cátodo se mantiene separado 2-3 mm de la membrana, la altura global es todavía de 1-1,5 metros pero la célula se divide en varias subunidades, teniendo cada una, una altura de aproximadamente 30 cm. Este diseño implica una notable complejidad para los tubos de conexión entre las diversas subunidades, y en su conjunto una complejidad en el funcionamiento y un coste no aceptable para aplicaciones industriales. Se describe una estructura adicional en la patente estadounidense n.º 5.693.202. El diseño prevé una estructura unitaria para la célula que está equipada con cátodos de oxígeno cortados en tiras. La presión del oxígeno que se alimenta a cada tira se controla automáticamente aprovechando la carga hidráulica de sosa cáustica mediante un sistema de burbujeo.

Se da a conocer una realización adicional del mismo concepto en la publicación internacional WO 98/21384.

En el segundo caso de funcionamiento, que es con el cátodo de oxígeno en contacto directo con la membrana, como por ejemplo en el documento US 4.578.159, la única posibilidad de descargar sosa cáustica es hacia la atmósfera de oxígeno en el lado del cátodo opuesto al lado en contacto con la membrana. En este caso, surge una serie de problemas, tal como se ilustrará posteriormente en el presente documento:

- La sosa cáustica que se fuerza a fluir a través del cátodo tiende a llenar la porosidad, dificultando la difusión de oxígeno. Para evitar esta inconveniencia, es necesario que la estructura del cátodo se dote de dos clases de poros, respectivamente hidrófobos, disponibles para la difusión de oxígeno, e hidrófilos, dirigidos para facilitar el flujo de sosa cáustica. Además, para facilitar adicionalmente la liberación de sosa cáustica y minimizar el riesgo de oclusión total de la porosidad, se ha propuesto cortar los cátodos en tiras con un elemento poroso interpuesto entre la membrana y las tiras de cátodo, pudiendo liberarse parte de la sosa cáustica producida a lo largo de las mismas.

- La sosa cáustica liberada en el lado de atmósfera de oxígeno tiene una fuerte tendencia a inundar la pared trasera formando una película continua que de nuevo dificulta la difusión de oxígeno. Para impedir este efecto negativo, es necesario que el lado trasero del cátodo sea fuertemente hidrófobo, hecho que puede disminuir la conductividad eléctrica de la superficie con las consiguientes complicaciones para el contacto eléctrico necesario para alimentar la corriente eléctrica.

- La concentración de la sosa cáustica producida es necesariamente la generada por la reacción y no es posible un control dentro de límites predeterminados, como sucede a la inversa en el primer caso de cátodo de oxígeno en el

que se aplica circulación forzada. El valor de concentración de la sosa cáustica producida es de aproximadamente el 37-45% dependiendo de la cantidad de agua transportada a través de la membrana, una cantidad que depende del tipo de membrana y de las condiciones de funcionamiento de densidad de corriente, temperatura y concentración de la disolución de cloruro alcalino.

5 Las membranas de intercambio iónico disponibles en el mercado se dañan de manera irreversible cuando están en contacto, incluso durante tiempos relativamente cortos, con sosa cáustica a una concentración superior al 35%. Por tanto, se ha sugerido hacer funcionar la célula equipada con un cátodo de oxígeno en contacto directo con la membrana con disoluciones diluidas de cloruro alcalino, ya que se conoce que la cantidad de agua transportada aumenta a medida que disminuye la concentración de cloruro alcalino. Sin embargo, la flexibilidad de funcionamiento permitida por este factor está limitada ya que las concentraciones de cloruro alcalino demasiado bajas afectan negativamente a la eficiencia de la membrana, aumentan el contenido de oxígeno en el cloro y pueden disminuir la vida útil de funcionamiento de los ánodos. Por estos motivos, se ha propuesto, como medida adicional, saturar el oxígeno con agua a temperaturas próximas a las temperaturas de funcionamiento; la difusión de vapor de agua a través de los poros del cátodo permite disminuir adicionalmente la concentración de sosa cáustica hacia valores aceptables para la membrana. Esta medida, sin embargo, sólo es parcialmente eficaz ya que parte del vapor de agua se absorbe por la sosa cáustica liberada por el lado trasero del cátodo.

La comparación entre las características de los dos casos, que es el cátodo de difusión de oxígeno separado de la membrana y el cátodo de difusión de oxígeno en contacto directo con la membrana indica claramente que en el primer caso, el proceso es sencillo y los problemas son esencialmente de naturaleza mecánica o de construcción relacionados con la necesidad de introducir sistemas de burbujeo complejos realmente en el interior de la estructura de la célula, mientras que en el segundo caso el proceso es complicado y las dificultades, en particular la necesidad de garantizar una vida útil adecuada de la membrana, parecen no ser fáciles de superar.

Un intento para simplificar la estructura descrita en el documento US 5.693.202 y en el documento WO 98/21384 se da a conocer en la solicitud de patente DE 19954247 A1, en la que la presión de oxígeno en correspondencia con las diversas tiras del cátodo de difusión de oxígeno se regula mediante una restricción o mediante una válvula. De esta manera, la conexión entre las cámaras de oxígeno correspondientes a cada tira requiere un diseño menos complicado.

Sin embargo, el documento DE 19954247 A1 no presenta aún una solución de construcción que se aplique eficazmente en la práctica ya que el diseño propuesto se ve afectado negativamente por dos problemas de gravedad sustancial.

El primero de estos problemas se produce cuando una célula industrial fabricada según estas enseñanzas se hace funcionar bajo cargas variables, es decir, con diferentes densidades de corriente con el fin de producir cantidades variables de cloro y sosa cáustica para cumplir con las peticiones del mercado. En este caso, también debe regularse la velocidad de flujo de oxígeno y esto implica un cambio de presión producido por la restricción. Por tanto, ya no se observa compensación de presión y el diferencial de presión entre la sosa cáustica y el oxígeno varía enormemente con consecuencias negativas sobre los rendimientos y la estabilidad mecánica del cátodo de difusión de oxígeno.

La única manera de superar este problema es claramente manteniendo una velocidad de flujo de alimentación oxígeno constante también bajo una densidad de corriente eléctrica baja, una situación que no es aceptable desde un punto de vista industrial debido a los costes.

El segundo problema está relacionado con el hecho de que los cátodos de difusión de gas dejan que se filtren pequeñas cantidades de sosa cáustica en el lado de gas o dan lugar a la condensación de parte del vapor de agua contenido en el oxígeno. En cualquier caso, siempre hay una formación pequeña pero no despreciable de una fase líquida que debe eliminarse de manera continua para evitar la inundación de las cámaras de oxígeno correspondientes a cada tira de cátodo de difusión de gas.

El dispositivo ilustrado en el documento DE 19954247 A1 no permite la eliminación de las fases condensadas y, por tanto, su rendimiento está vinculado a estropearse con el tiempo.

La invención pretende dar a conocer el diseño de una célula de electrólisis que contiene un electrolito líquido y al menos un electrodo de difusión de gas con una superficie en contacto con el electrolito líquido y la superficie opuesta conectada con al menos dos cámaras de gas, en la que dichas cámaras están dotadas de dispositivos caracterizados por una caída de presión dinámica, tal como por ejemplo rotámetros, y la conexión entre dos cámaras posteriores se proporciona mediante dichos dispositivos. El diseño se caracteriza por el hecho de que dichos dispositivos mantienen una presión constante en dichas cámaras incluso con fuertes variaciones del flujo de gas.

De esta manera, el diferencial de presión entre el electrolito líquido y el lado de gas del electrodo de difusión de gas se mantiene sin variar a medida que varía la velocidad de flujo de gas, que por tanto puede optimizarse libremente dependiendo de la carga eléctrica impuesta por las necesidades de producción. Además, el diseño de célula propuesto prevé que cada cámara de gas se dote de al menos un elemento de descarga para el líquido acumulado. Dicho elemento, que aprovecha el diferencial de presión entre dos cámaras posteriores, permite el flujo de la fase líquida desde una cámara a la posterior hasta que se descarga en el flujo de electrolito líquido que sale de la célula.

Descripción de las figuras

La invención se ilustra en las siguientes figuras:

Figura 1 – Vista lateral, en sección transversal de la célula de la invención del tipo separado por una membrana de intercambio iónico, en la que se ilustran tanto el compartimento anódico como el catódico así como el ánodo, el cátodo de difusión de gas, los dispositivos de caída de presión dinámica de la invención y los elementos de descarga de fase de condensado.

Figura 2 - Vista frontal en sección transversal en el lado de membrana del compartimento catódico que ilustra el armazón de soporte del cátodo de difusión de gas.

Figura 3 - Vista frontal en sección transversal del lado externo (opuesto a la membrana) del compartimento catódico de la célula de la figura 1 que ilustra las cámaras de gas dotadas de los dispositivos de caída dinámica y los elementos de descarga de fase de condensado.

Figura 4 - Realización de un rotámetro con la curva de presión/velocidad de flujo de gas relevante.

Figura 5 – Perfil de presión de las cámaras de gas en comparación con el generado por la carga hidráulica de sosa cáustica y la diferencia entre la sosa cáustica y la presión de gas en función de la altura de la célula.

Figura 6 - Elemento de descarga de fase de condensado entre una cámara de gas y la adyacente situada encima.

Descripción detallada de la invención

Se ilustra una realización preferida del dispositivo de la invención en la figura 1, que esquematiza una vista lateral en sección transversal de una célula industrial que incorpora al menos un electrodo de difusión de gas. En una aplicación industrial, se ensambla una multiplicidad de células como las de la figura 1, no necesariamente divididas por una membrana de intercambio iónico u otro diafragma, para formar un conjunto conocido como electrolizador, normalmente según una configuración preferida denominada filtro prensa. En la siguiente descripción, se hará referencia a la electrólisis cloroalcalina con cátodos de difusión de aire, y más particular oxígeno. Sin embargo, esto no ha de considerarse una limitación de la invención ya que pueden preverse fácilmente otras varias aplicaciones, por ejemplo para electrólisis de ácido clorhídrico, sulfato de sodio y el campo electrometalúrgico.

En la figura 1, los componentes principales de la célula de electrólisis se identifican mediante números, tal como se indica a continuación en el presente documento:

1 es la cuba anódica que junto con la membrana 2 de intercambio iónico define el compartimento 3 anódico. El compartimento 3 anódico contiene un ánodo 4 compuesto por lámina perforada, o una malla de hilos entretejidos, o metal expandido, fijado a la cuba 1 mediante soportes 5 conductores.

En el caso de electrólisis cloroalcalina, el material de construcción de la cuba 1, de los soportes 5 y del ánodo 3 es titanio. Además, tal como se conoce en la técnica, la superficie 3 de ánodo está dotada de una película catalítica y eléctricamente conductora para el desprendimiento de cloro.

La cuba 1 de ánodo está dotada adicionalmente de boquillas 31 para alimentar la disolución de cloruro de sodio y 32 para retirar el cloro producido y la disolución diluida.

El número 6 identifica la cuba catódica que junto con la membrana 2 de intercambio iónico define el compartimento 7 catódico. Las juntas 8 periféricas, compuestas por material elastomérico químicamente resistente, proporcionan el sellado hidráulico y neumático entre la cuba 1 anódica, la membrana 2 de intercambio iónico y la cuba 6 catódica. 9 representa el cátodo de difusión de oxígeno, que se mantiene a una distancia constante separado de la membrana. Fluye sosa cáustica al espacio 10 entre la membrana 2 y el cátodo 9. Con membranas de intercambio iónico comerciales, tales como Nafion (R), Flemion (R) y Aciplex (R) producidas por DuPont (EE.UU.), Asahi Glass (Japón) y Asahi Chemical (Japón) respectivamente, la concentración de sosa cáustica que permite obtener rendimientos óptimos se mantiene habitualmente entre el 30 y el 35% en peso.

El cátodo de difusión de gas (oxígeno en el presente caso) se fija sobre un armazón, identificado por 11 en la figura 2, mediante diversos métodos, por ejemplo mediante un método puramente mecánico con tornillos o de forma metalúrgica mediante soldadura, preferiblemente soldadura por láser. Esta conexión realiza dos funciones: transmisión de corriente eléctrica al cátodo de difusión de gas y sellado entre la sosa cáustica y el oxígeno, para evitar o bien la penetración de sosa cáustica en el lado posterior del compartimento del cátodo, lleno de oxígeno, la inundación del mismo, o bien, a la inversa, burbujeo de oxígeno en la sosa cáustica alterando la uniformidad de flujo e impidiendo el paso de corriente eléctrica. Por este motivo, pueden insertarse juntas, no mostrada en la figura, entre el cátodo de difusión de oxígeno y el armazón 11.

El armazón 11 se fija a la cuba 6 de cátodo por medio de soportes 12 conductores. Estos soportes conductores están compuestos por tiras de láminas fijadas, por ejemplo mediante soldadura lineal, preferiblemente del tipo por láser, a la cuba 6 de cátodo y al armazón 11 a lo largo de todo su perímetro. De esta manera, el conjunto cuba 6 catódica - soportes 12 - armazón 11 - cátodo 9 de difusión define cámaras 13 aisladas entre sí, tres de ellas en el caso específico de la figura 1. Obviamente, puede obtenerse un número diferente de cámaras en la práctica. Cada cámara está equipada con al menos un dispositivo 14 de caída de presión dinámica y al menos un elemento 15 de descarga para el líquido acumulado, según la presente invención. En cada cámara, el líquido puede acumularse con el tiempo como resultado tanto de una filtración moderada de electrolito (sosa cáustica en el presente caso) a través de microdefectos del cátodo de difusión como de la condensación de al menos parte del vapor de agua contenido en el oxígeno.

El oxígeno alimentado a través de la boquilla 16, que cruza la primera cámara inferior en la dirección longitudinal tal como se esquematiza mediante la flecha en la figura 3, reacciona parcialmente en el cátodo 9 de difusión que constituye la pared de la cámara en el lado de membrana. La cantidad residual de oxígeno cruza entonces el primer dispositivo 14 que permite establecer una diferencia de presión entre la primera cámara que acaba de cruzar y la posterior. En la cámara posterior, se repite la situación ilustrada anteriormente: flujo longitudinal, reacción parcial en el cátodo de difusión, cruce del segundo dispositivo. Se produce la misma situación en las cámaras posteriores. Entonces se descarga el oxígeno residual a través de la boquilla 17.

En la realización preferida de la invención basada en el uso de rotámetros que actúan como el dispositivo 14, se notifica la relación de presión/velocidad de flujo de gas en la figura 4 para el caso específico del diseño esquematizado. Tal como puede observarse, con la excepción de la región estrecha con velocidades de flujo muy pequeñas que no son de interés práctico, el diferencial de presión, que es se establece aguas arriba y aguas abajo del rotámetro, por tanto, en las dos cámaras conectadas al propio rotámetro, es prácticamente independiente de la velocidad de flujo de gas. Un comportamiento de este tipo permite mantener un diferencial de presión entre dos cámaras adyacentes que resulta constante también cuando se varían la carga eléctrica y, por tanto, la velocidad de flujo de oxígeno.

Usando rotámetros con características de presión/flujo de gas equivalente, es posible fijar el mismo diferencial de presión en cada cámara con respecto a la cámara posterior para todas las cámaras. La obtención de la misma relación de presión/flujo de gas es relativamente sencilla ya que es suficiente seleccionar rotámetros que tienen las mismas características geométricas (diámetro, longitud, mismo grado de apertura de la sección cónica de difusión de gas).

Además, con rotámetros que tienen las mismas características, el valor del diferencial de presión está definido por el peso del flotador, que puede regularse a su vez añadiendo elementos adecuados o ajustando las dimensiones geométricas y/o la densidad del material usado para la construcción. Se proporcionan indicaciones tanto sobre la teoría en que se basa el funcionamiento de los rotámetros como sobre el tipo de posibles diseños en el manual "Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7ª edición, McGraw - Hill" - en las páginas 10 -18 y sig. Cualquiera que sea el material seleccionado para la construcción del rotámetro, puede ser ventajoso que tanto el cuerpo como el flotador se recubran con material hidrófobo y químicamente inerte: esta última característica tiene el fin de impedir la formación de una película de líquido debido al posible atrapamiento de microgotas en el gas con posibles anomalías en el funcionamiento.

Indicando con dP el diferencial de presión producido por el rotámetro individual, resulta la presión P_n en la cámara número n , medida partiendo de la boquilla de descarga de oxígeno (17 en la figura 1), definida por:

$$P_n = P(\text{descarga}) + n \times dP$$

El perfil 33 de presión de las cámaras 13, que resulta de esta relación, se facilita en la figura 5, junto con el perfil de presión ejercido por la carga 34 hidrostática de sosa cáustica y con la diferencia 35 de presión entre la sosa cáustica y el oxígeno en función de la altura de la célula.

El fin de dividir el espacio ocupado por el oxígeno en un determinado número de cámaras es variar, aunque de manera discontinua, la presión de oxígeno en la dirección vertical, que es en la misma dirección en la que varía

también la presión ejercida por la carga hidrostática de sosa cáustica. Más particularmente, el fin del diseño es mantener un bajo valor de diferencial de presión entre la sosa cáustica y el oxígeno en cada punto a lo largo de la pared representada por la película porosa que constituye el cátodo de difusión de gas.

5 El motivo para mantener esta diferencia en un valor bajo se deriva de la necesidad de minimizar la tensión mecánica sobre el cátodo de difusión para evitar la deformación y el rasgado y para impedir la filtración de sosa cáustica en el lado de oxígeno y el burbujeo de oxígeno en el espacio 10 entre la membrana de intercambio iónico y el cátodo de difusión de gas.

10 En general, los cátodos de difusión de gas de la técnica anterior no toleran diferenciales de presión superiores a más o menos 30 - 40 cm de columna de agua. Si, sin introducir limitaciones a la invención, la altura de cada cámara es de 30 cm y si el rotámetro situado fuera de la salida de cada cámara proporciona una presurización de gas igual a 30 cm de columna de agua o ligeramente más, entonces la diferencia de presión entre la sosa cáustica y el gas resulta ser aproximadamente nula en la parte inferior de la cámara e igual a 30 cm o ligeramente más en la parte superior de la cámara, por tanto ciertamente dentro de los límites de tolerancia para el cátodo de difusión. Esta situación caracteriza la primera cámara superior con la hipótesis de que la presión de descarga de sosa cáustica y oxígeno es la misma.

15 La situación no cambia en la cámara adyacente (segunda cámara) situada bajo la primera: de hecho, si es cierto que la presión ejercida por la sosa cáustica, cuya carga hidrostática es de 60 cm en la base de la segunda cámara, se duplica, también es cierto que la presión de oxígeno se duplica debido a la presurización adicional debida al segundo rotámetro. Si los dos rotámetros situados en las salidas de dichas dos cámaras, tienen características equivalentes, entonces la presurización adicional es de 30 cm y se añade a la presurización análoga previa para un total de 60 cm: como consecuencia el diferencial de presión en la totalidad del cátodo de difusión es de nuevo sustancialmente nulo en la base también de la segunda cámara e igual a aproximadamente 30 cm en la parte superior.

20 Se repite el escenario descrito anteriormente sin variar en todas las cámaras situadas por debajo de las dos cuyo comportamiento se acaba de ilustrar.

25 Aunque en la descripción anterior, se lleva a cabo el control de la presurización de cada cámara preferiblemente por medio de rotámetros, obviamente resulta evidente que pueden usarse también otros dispositivos, siempre que puedan garantizar una presurización en el intervalo de decenas de cm de columna de agua y sustancialmente independiente de la velocidad de flujo de gas. Por ejemplo, los dispositivos compuestos por un tubo, cuyo extremo superior se cierra mediante un obturador móvil mantenido en su sitio por un muelle de retorno son probablemente adecuados para lograr las ventajas de la invención.

30 El tipo ilustrado de regulación de presión de cada cámara de oxígeno, que tiene el fin de mantener la diferencia de presión entre la sosa cáustica y el oxígeno a lo largo del cátodo de difusión dentro de límites moderados para toda la extensión vertical de la célula, se define, tal como se mencionó anteriormente, como un sistema de compensación de presión compensación.

35 La cuba 6 catódica está dotada de boquillas 18 de alimentación de sosa cáustica y boquillas 19 de descarga, cada una conectada a un tubo perforado interno, 20 y 21 respectivamente, cuyo fin es garantizar una distribución homogénea. Penetra sosa cáustica en el interior del espacio 10 entre la membrana y el cátodo de difusión de oxígeno a través de una abertura 22 obtenida en la parte inferior del armazón 11 y abandona el espacio a través de una abertura 23 adicional realizada en la parte superior del armazón 11.

40 El espacio 10 puede vaciarse o llenarse con un espaciador (no mostrado en la figura 1), por ejemplo una malla de gran tamaño u otra estructura, preferiblemente elástica, por ejemplo un colchón de hilos entretrejidos. Con esta última solución, la membrana de intercambio iónico se presiona contra la superficie 3 de ánodo y el cátodo de difusión de oxígeno contra el armazón 11 que en este caso está dotado de una malla (no mostrada en la figura 2) para garantizar una superficie de soporte.

45 El diseño de construcción de las cámaras de oxígeno ilustradas en la figura 1 obviamente no es el único aplicable. Por ejemplo, las cámaras pueden prefabricarse como cajas independientes y dotarse de una pestaña plana periférica para permitir la fijación mediante soldadura, preferiblemente soldadura por láser, al armazón 11. El conjunto de armazón – cajas se fija entonces en el interior de la cuba 6 catódica a los soportes 12 ya descritos. Como alternativa, las partes inferiores de las cajas pueden soldarse directamente a la pared de la cuba catódica, y en este caso los soportes 12 ya no son necesarios.

50 En una realización adicional, la periferia del armazón 11 se extiende para formar una pestaña plana. Sobre el armazón 11, así modificado, se fijan las cajas independientes tal como se mencionó anteriormente. El conjunto así obtenido, dotado de las boquillas ilustrada anteriormente necesarias, pueden usarse directamente como cuba

catódica.

5 En el caso de electrólisis cloroalcalina, tomada como ejemplo de las aplicaciones de la presente invención, el material de construcción de la cuba 6 catódica, los soportes 12, el armazón 11, los rotámetros 14 y, una de las posibles alternativas de construcción, de las cajas para el alojamiento de las cámaras de oxígeno es níquel. Algunas de estas partes pueden platearse, para garantizar una liberación reducida adicionalmente de níquel, por ejemplo el armazón 11, y la malla que puede aplicarse al armazón 11 para mantener la mejor distribución de corriente al cátodo de difusión de oxígeno.

10 Un aspecto de la presente invención es que las cámaras de oxígeno pueden liberar las fases líquidas que se recogen en la parte inferior mediante la acumulación de líquido debida tanto a pequeñas fugas de sosa cáustica a través de microdefectos del cátodo como a la condensación al menos parcial del vapor de agua contenido en el oxígeno. El elemento de descarga de la fase líquida, identificado por 15 en las figuras 1, 3 y 6, está compuesto por un tubo 24 fijado al techo 25 de la cámara con el extremo 26 superior prácticamente en contacto con el propio techo y un extremo 27 inferior ligeramente separado de la parte 28 inferior de la propia cámara. Cuando el nivel 29 del líquido, que se recoge en la parte inferior de la cámara, alcanza un extremo 27 inferior del tubo 24, el diferencial de presión entre las dos cámaras (generado por el rotámetro en conexión) produce el flujo ascendente del líquido hasta el extremo 26 superior.

20 Durante todos esos periodos en los que la fase líquida está ausente o está presente en una cantidad insuficiente para llegar al extremo 27 inferior, el tubo 24 vacío, representa una trayectoria para oxígeno en paralelo al rotámetro 14. Para evitar que el funcionamiento del rotámetro se estropee sustancialmente y en particular para evitar que el valor de presurización pueda verse afectado, es necesario que la velocidad de flujo de gas a través del tubo 24 represente una parte minoritaria del flujo global de gas.

25 Con tamaños de célula correspondientes a los de uso industrial habitual, el flujo global de gas de la alimentación de oxígeno es de aproximadamente $3 \text{ m}^3/\text{hora}$ y se reduce de manera indicativa hasta $1 \text{ m}^3/\text{hora}$ en la salida. En estas condiciones, suponiendo que el flujo de gas a través del tubo 24 no es superior al 10% de la velocidad de flujo en el rotámetro 14, se obtiene un valor de $0,1 - 0,3 \text{ m}^3/\text{hora}$. Como consecuencia, el tubo 24 debe tener un diámetro muy pequeño, en cualquier caso no superior a 1 mm, con el posible riesgo de atasco debido a los micropolvos liberados por el material de construcción del cátodo de difusión de gas.

30 Una realización alternativa y más fiable se basa en el uso de un tubo 24 que tiene a sustancialmente mayor diámetro que contiene en el interior un material químicamente resistente, hidrófilo y poroso, tal como por ejemplo un material 30 de fibra prensada, tal como fibras de óxido de zirconio. Este material preferiblemente se satura con agua durante el montaje y proporciona una barrera eficaz hacia el paso de gas. En el otro extremo, la naturaleza hidrófila del relleno del tubo 24 facilita la absorción de la fase líquida separada sobre la parte inferior de cada célula, en particular cuando el material hidrófilo está en contacto con la parte inferior de la cámara.

35 Mediante dicho elemento 15 de descarga, el diferencial de presión que existe entre cada par de cámaras adyacentes permite el paso de la fase líquida separada desde la cámara inferior inicial hasta la cámara superior final a través de las diversas cámaras intermedias. El líquido recogido en la última cámara se descarga finalmente en la sosa cáustica que abandona la célula o alternativamente en el flujo de oxígeno residual aguas abajo el último rotámetro 14.

40 Son adecuadas otras formas de construcción para producir el elemento 15: por ejemplo el elemento 15 puede consistir en una pieza corta de tubo 24, que contiene las fibras 30 hidrófilas que se prolongan casi hasta la parte 28 inferior de cada cámara, por ejemplo llegando a una distancia de algunos milímetros desde la parte inferior, o encontrándose en la propia parte inferior. En este caso, el líquido asciende a lo largo de las fibras por capilaridad hasta la pieza de tubo 24 en la que se presiona el haz de fibras y debido a la diferencia de presión, se transfiere hacia arriba.

45 Otra realización está representada por el uso de barras de material cerámico poroso, por ejemplo óxido de zirconio sinterizado, fijadas a través de un collar adecuado a un orificio en el techo 25 de cada cámara.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Célula de electrólisis que contiene un electrolito líquido y al menos un electrodo de difusión de gas que tiene una superficie en contacto con dicho electrolito y la superficie opuesta conectada con al menos dos cámaras que contiene dicho gas, siendo dichas cámaras del tipo de compensación de presión, caracterizada porque cada una de dichas cámaras está dotada de, un dispositivo de descarga de dicho gas del tipo de caída de presión dinámica que puede garantizar, en el interior cada una de dichas cámaras, un valor de presión sustancialmente independiente de la velocidad de flujo de dicho gas.
2. Célula según la reivindicación 1, en la que dichas cámaras se conectan entre sí por medio de dichos dispositivos de descarga.
- 10 3. Célula según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicho al menos un dispositivo de descarga es un rotámetro.
4. Célula según la reivindicación 3, en la que las superficies internas de dicho rotámetro son hidrófobas.
5. Célula según la reivindicación 1, en la que dicho al menos un dispositivo de descarga comprende un obturador móvil conectado a un muelle de retorno.
- 15 6. Célula según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la diferencia entre la carga hidráulica del electrolito y la presión de gas en el interior de dichas cámaras se mantiene dentro de un límite de 30 - 40 cm de columna de agua a lo largo de la altura de dicha célula, correspondiendo preferiblemente dicho límite a aproximadamente 30 cm de columna de agua.
- 20 7. Célula según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada además porque al menos una de dichas cámaras está dotada de al menos un dispositivo de retirada para el líquido recogido sobre la parte inferior.
- 25 8. Célula según la reivindicación 7, en la que dicho dispositivo de retirada está compuesto por un tubo que tiene un diámetro no superior a 1 mm fijado al techo de dicha al menos una cámara con el extremo superior sustancialmente en contacto con dicho techo y un extremo inferior próximo a la parte inferior de dicha al menos una cámara pero sin estar en contacto con la misma, o en la que dicho dispositivo de retirada está compuesto por un tubo que contiene un material resistente químicamente, hidrófilo y poroso, fijándose dicho tubo al techo de dicha al menos una cámara con el extremo superior sustancialmente en contacto con dicho techo y un extremo inferior cerca de la parte inferior de dicha célula pero sin estar en contacto con la misma.
- 30 9. Célula según la reivindicación 8, en la que dicho material poroso consiste en un haz de fibras prensadas, siendo dichas fibras preferiblemente óxido de zirconio.
- 35 10. Célula según la reivindicación 9, en la que dicho haz de fibras está en contacto con la parte inferior de dicha cámara.
11. Célula según la reivindicación 7, en la que dicho dispositivo de retirada está compuesto por un tubo fijado al techo de dicha al menos una cámara con el extremo superior sustancialmente en contacto con dicho techo y un extremo inferior sustancialmente separado de la parte inferior de dicha cámara, conteniendo dicho tubo un material hidrófilo, poroso y químicamente resistente, teniendo material poroso o bien una longitud suficiente para salir de dicho tubo llegando a una determinada distancia no superior a algunos milímetros desde dicha parte inferior o bien una longitud suficiente para entrar en contacto con dicha parte inferior.
- 40 12. Célula según la reivindicación 11, en la que dicho material poroso es un haz de fibras, preferiblemente un haz de fibras de óxido de zirconio.
13. Célula según la reivindicación 7, en la que dicho dispositivo de retirada está compuesto por un collar que se fija al techo de dicha al menos una cámara y soporta una barra de material cerámico poroso, siendo preferiblemente dicho material cerámico óxido de zirconio sinterizado.
14. Célula de electrólisis según las reivindicaciones anteriores, en la que dicha electrólisis es electrólisis cloroalcalina y dicho electrodo de difusión de gas es un cátodo de difusión de oxígeno o aire.

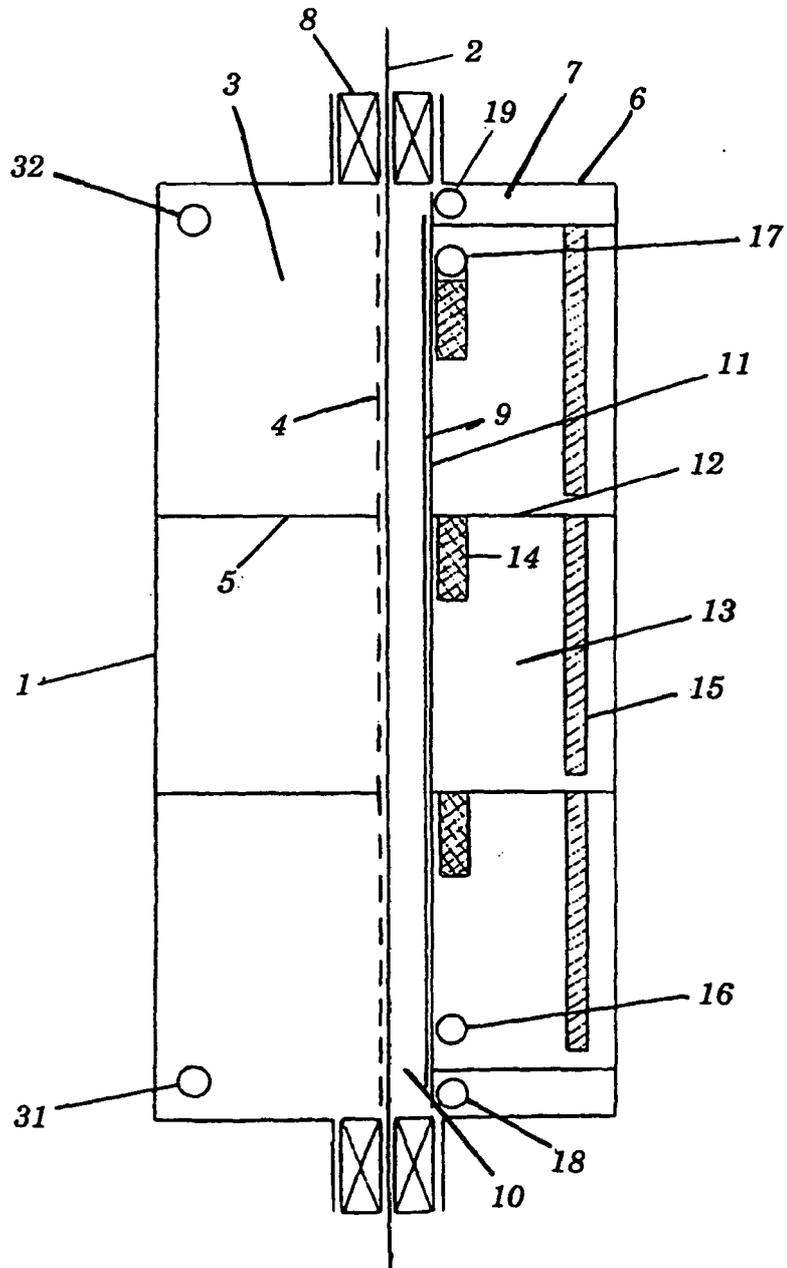


Fig. 1

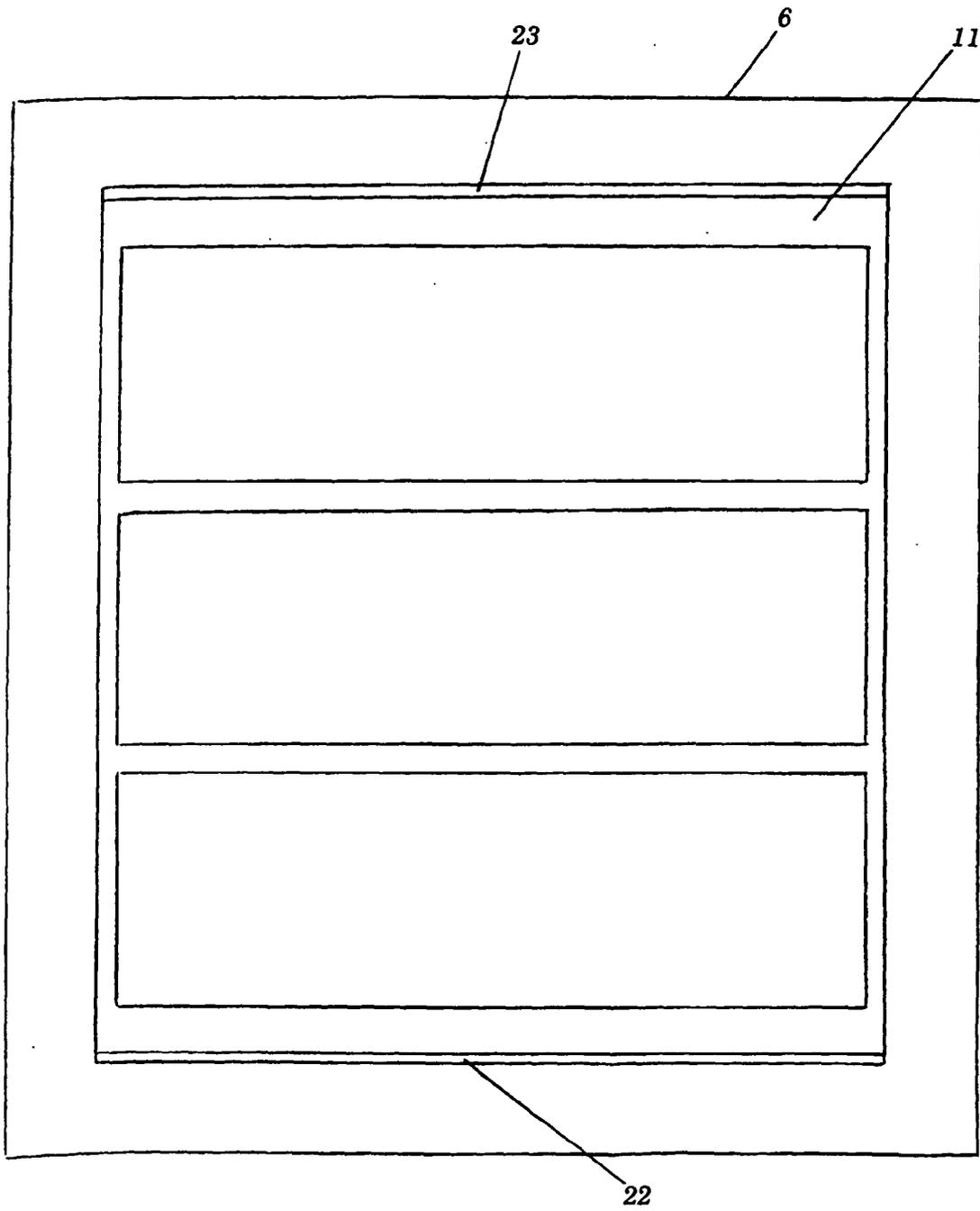


Fig. 2

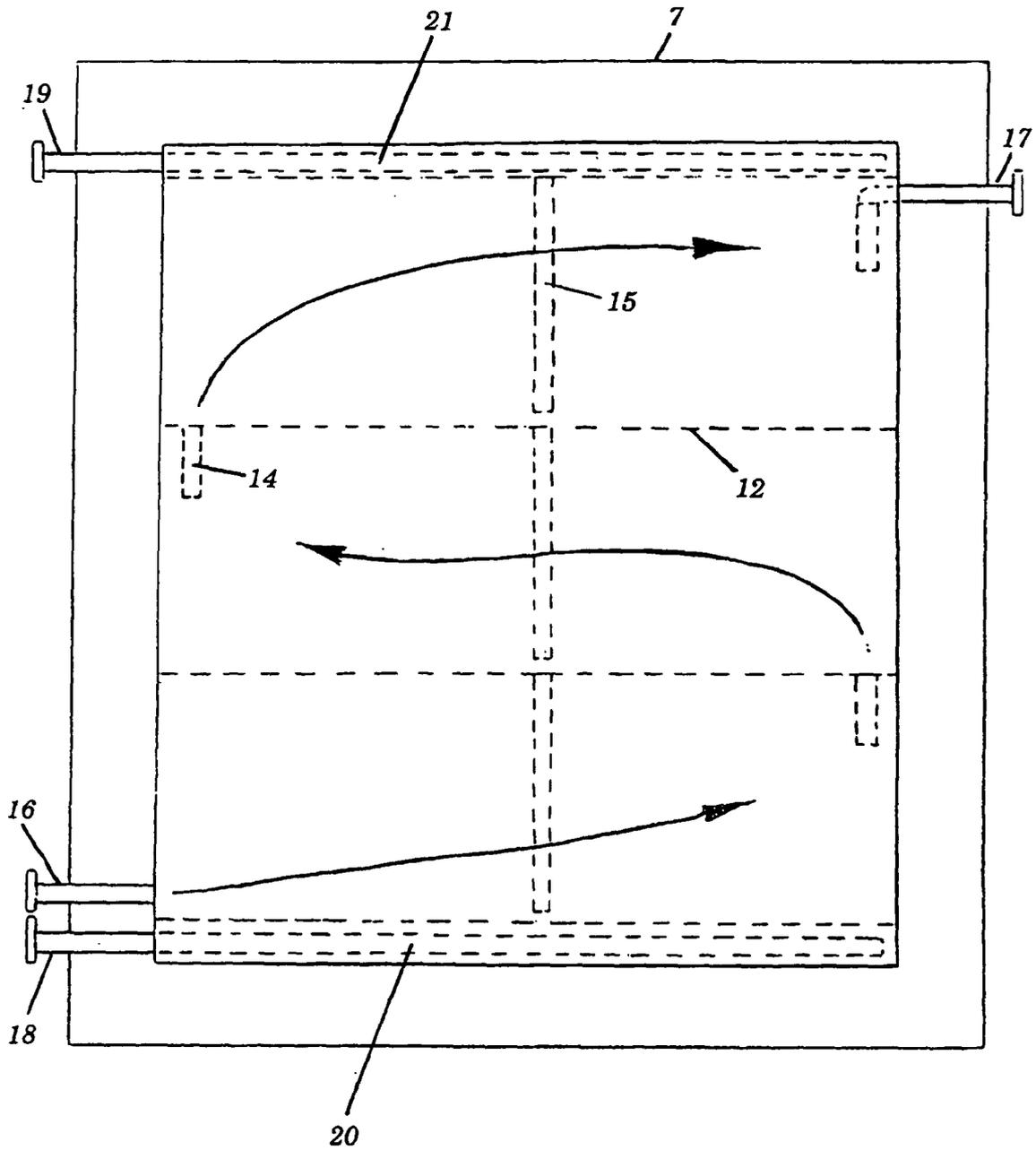


Fig. 3

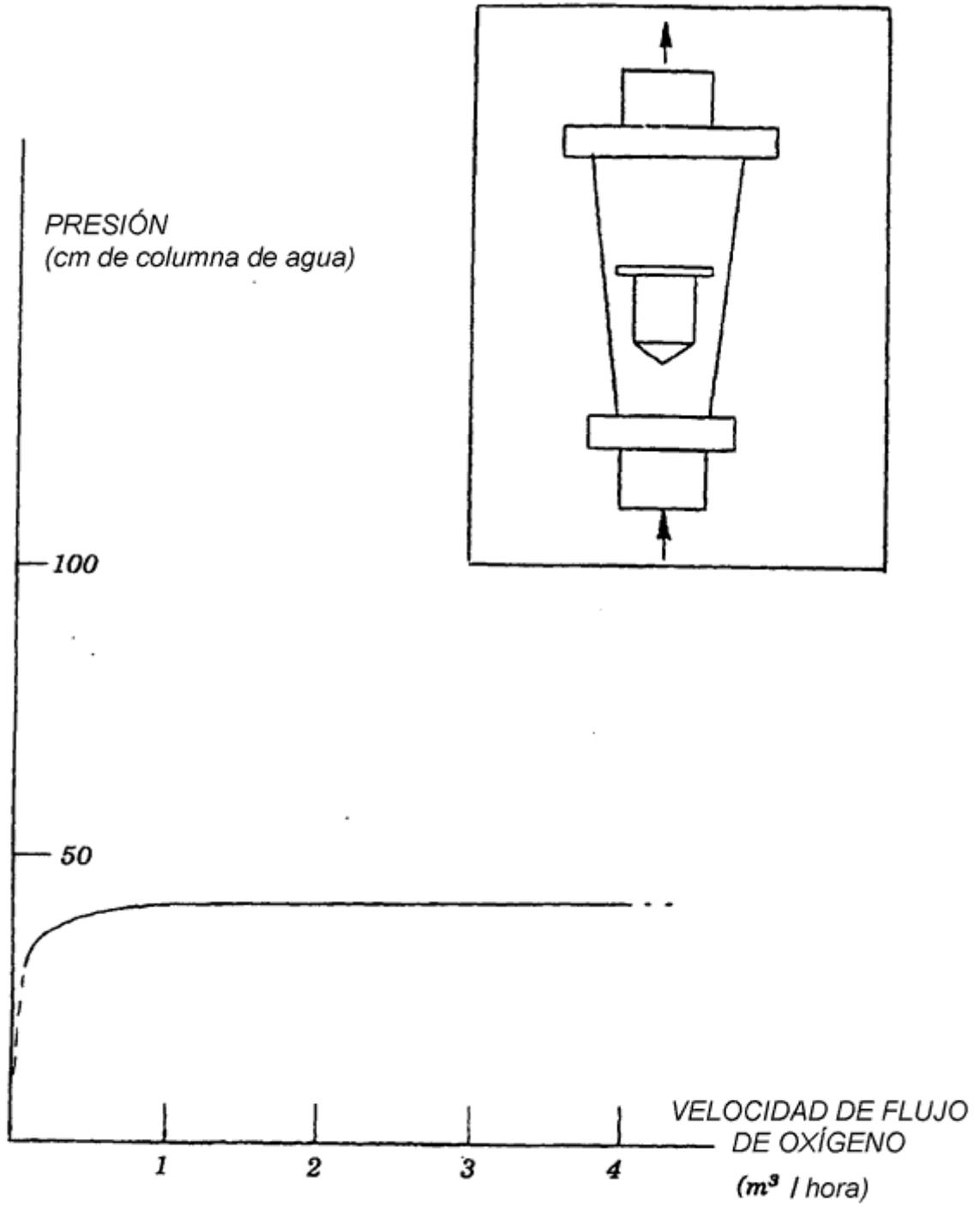


Fig. 4

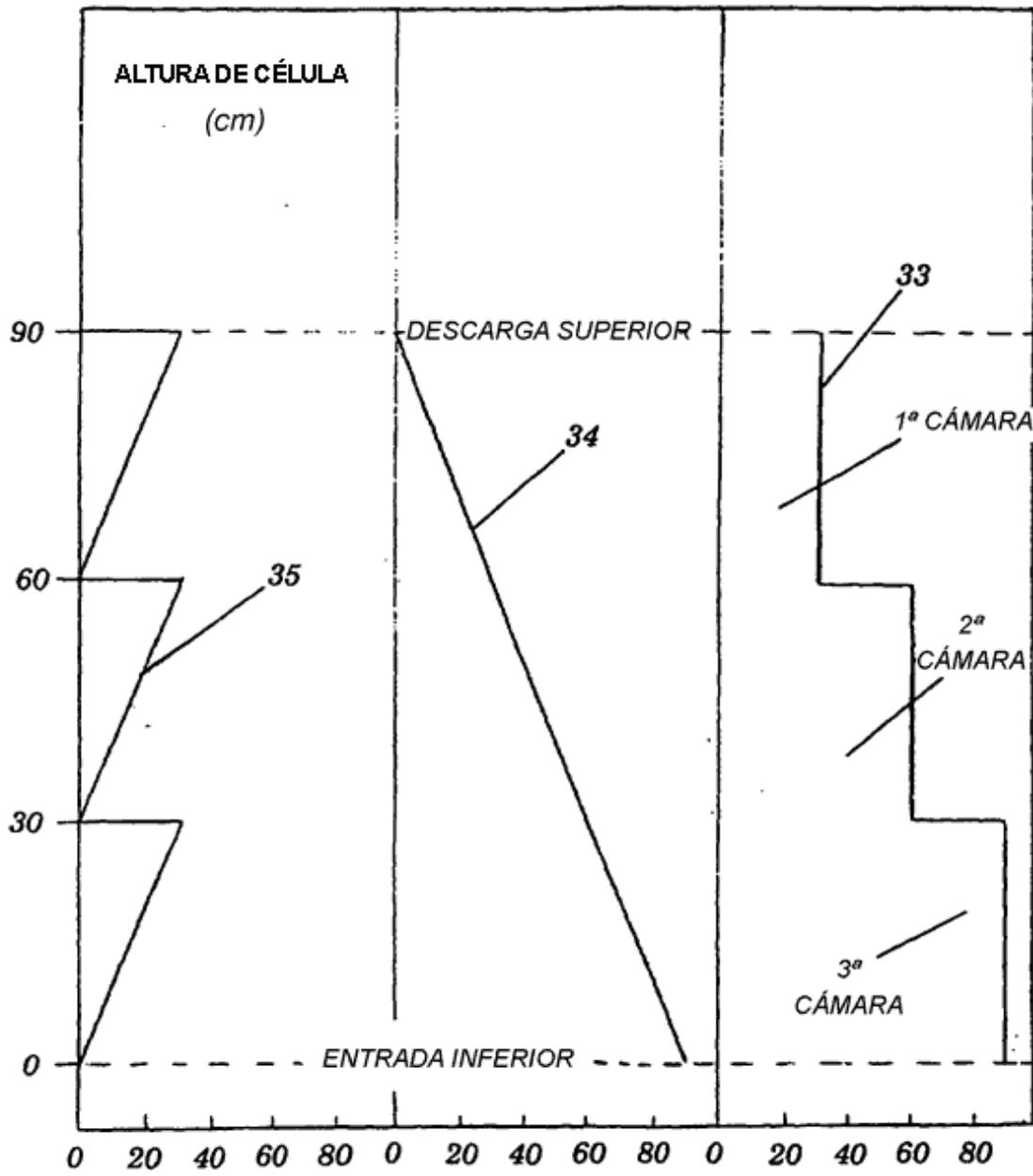


Fig. 5

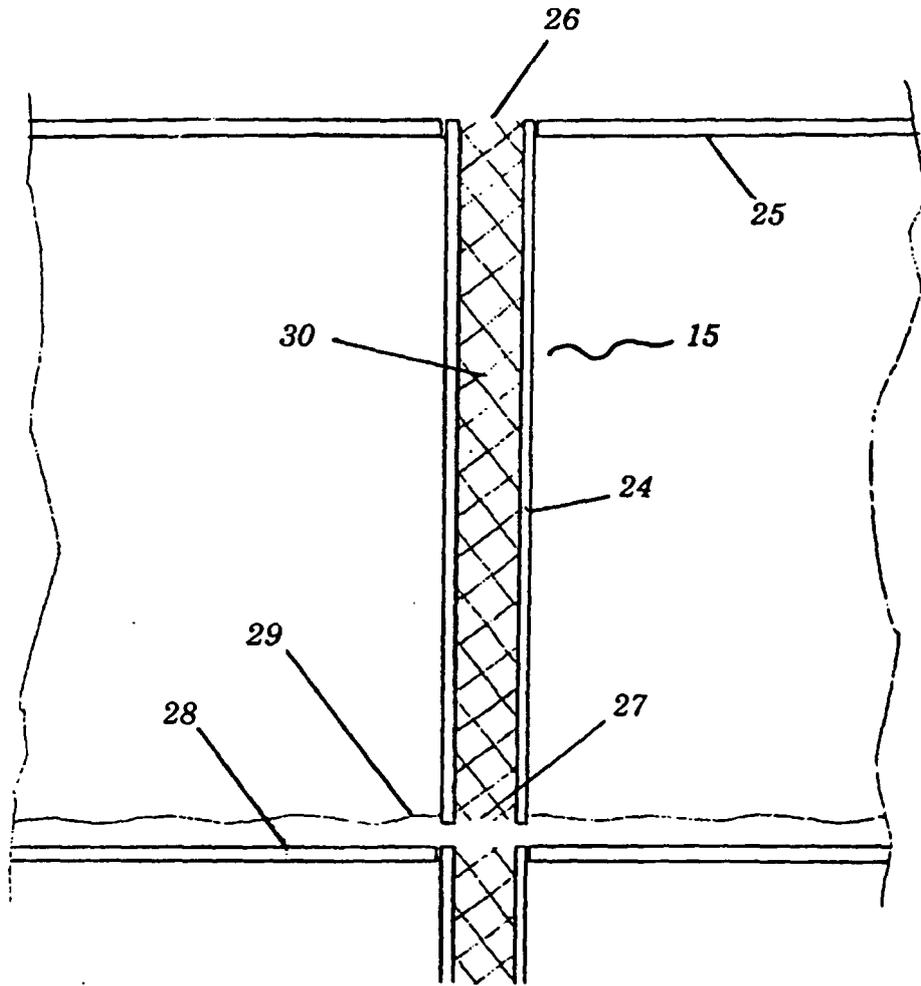


Fig. 6