

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 081**

51 Int. Cl.:  
**C25B 1/46** (2006.01)  
**C25B 1/26** (2006.01)  
**C25B 15/02** (2006.01)  
**C25B 15/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04764639 .3**  
96 Fecha de presentación: **31.08.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1664386**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro alcalino**

30 Prioridad:  
**12.09.2003 DE 10342148**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.04.2012**

73 Titular/es:  
**Bayer MaterialScience AG**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:  
**GESTERMANN, Fritz;**  
**MALCHOW, Richard;**  
**HANSEN, Walter y**  
**SENGSTOCK, Gaby**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 379 081 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 electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro alcalino

La invención se refiere a un procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro alcalino mediante un electrodo de difusión de gas como cátodo.

5 La electrólisis de soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) y soluciones acuosas de cloruro alcalino puede realizarse electrolíticamente empleando electrodos de difusión de gas como cátodos de consumo de oxígeno. A este respecto, se suministra a la región catódica de la celda electrolítica oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno en exceso. Mediante el empleo de cátodos de consumo de oxígeno, se reduce la tensión electrolítica aprox. un 30% en comparación con las electrólisis de ácido clorhídrico o cloruro alcalino convencionales.

10 Es conocido un procedimiento para la electrólisis de ácido clorhídrico, por ejemplo, por el documento US-A 5.770.035. Se rellena con ácido clorhídrico una región anódica con un ánodo adecuado compuesto, por ejemplo, por un sustrato de una aleación de titanio-paladio, que está recubierto por un óxido mixto de rutenio, iridio y titanio. El cloro formado en el ánodo escapa de la región anódica y se alimenta a un procesamiento adecuado. La región anódica está separada de la región catódica por una membrana de intercambio catiónico comercial. Sobre el lado  
15 catódico se encuentra un electrodo de difusión de gas (cátodo de consumo de oxígeno) sobre la membrana de intercambio catiónico. El cátodo de consumo de oxígeno se encuentra a su vez sobre un distribuidor de corriente. En el cátodo de consumo de oxígeno, se hace reaccionar el oxígeno alimentado a la región catódica.

Es conocido por el documento EP-A 1.067.215 un procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro alcalino que usa un cátodo de consumo de oxígeno. La celda electrolítica se compone de un semielemento  
20 anódico y un semielemento catódico, que están separados entre sí por una membrana de intercambio catiónico. El semielemento catódico está compuesto por una región electrolítica y una región gaseosa, estando separada la región electrolítica de la región gaseosa por un cátodo de consumo de oxígeno. La región electrolítica está rellena con solución de hidróxido alcalino. Se suministra oxígeno a la región gaseosa. La región anódica se rellena con solución que contiene cloruro alcalino.

25 Generalmente, la formación de hidrógeno en los cátodos de consumo de oxígeno está totalmente suprimida. Entre otras cosas, debido a reacciones competitivas, pero también porque con un suministro de oxígeno suficiente, se forman trazas de hidrógeno. El hidrógeno se extrae de la región catódica junto con el oxígeno en exceso. Según los procedimientos actuales, el oxígeno se libera con el gas residual después de una depuración de los gases de escape, ya que en el reciclado existe el peligro de concentración del hidrógeno por encima del límite de explosión de  
30 4% en vol. En adelante, se designa también simplificando al oxígeno o al aire alimentado al semielemento catódico, que está eventualmente enriquecido en oxígeno, como oxígeno.

Es conocido por el documento CA-A 2.466.498 un procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro alcalino usando un cátodo de consumo de oxígeno en el que el hidrógeno se oxida catalíticamente.

35 El objetivo de la presente invención consiste en reciclar el oxígeno utilizado en exceso de modo económico. Debe proporcionarse un procedimiento en el que el oxígeno en exceso del proceso de electrólisis pueda ponerse a disposición repetidas veces.

Es objeto de la invención un procedimiento según la reivindicación 1 para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro alcalino en una celda electrolítica, compuesta por al menos un semielemento anódico y un ánodo, un semielemento catódico y un electrodo de difusión de gas como cátodo, una membrana de  
40 intercambio catiónico para la separación del semielemento anódico y el semielemento catódico, en el que se alimenta al semielemento catódico un gas que contiene oxígeno y se descarga un gas que contiene oxígeno en exceso del semielemento catódico, que se caracteriza porque el gas que contiene oxígeno en exceso descargado del semielemento catódico se somete a una oxidación catalítica del hidrógeno.

45 El gas que contiene oxígeno que se suministra en exceso al semielemento catódico es, por ejemplo, oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno. Con ayuda de la oxidación catalítica del hidrógeno, que está presente en el gas que contiene oxígeno en exceso a la salida del semielemento catódico, se reduce el contenido de hidrógeno, particularmente como máximo a 2% en vol. Esto posibilita alimentar de nuevo el oxígeno utilizado en exceso de la semicelda catódica, sin que con el reciclado múltiple exista el peligro de enriquecimiento hasta el límite de explosión de la mezcla de oxígeno-hidrógeno.

50 Para la oxidación catalítica del hidrógeno, se conduce en una forma de realización preferida el exceso de gas que contiene oxígeno para oxidación del hidrógeno a un catalizador, compuesto por al menos un cuerpo de soporte de cerámica o metal, preferiblemente cerámica, y un recubrimiento que contiene un metal noble catalíticamente activo.

55 El cuerpo de soporte del catalizador es preferiblemente monolítico. El cuerpo de soporte monolítico del catalizador posee preferiblemente una alta superficie específica. Sin embargo, pueden utilizarse también como cuerpos de soporte cuerpos de relleno para conseguir una alta superficie específica. El cuerpo de soporte monolítico presenta preferiblemente una pluralidad de canales que pueden tener cualquier sección transversal. El cuerpo de soporte

monolítico puede estar constituido, por ejemplo, por canales esencialmente paralelos que no están unidos entre sí transversalmente en dirección de la corriente. Sin embargo, puede estar compuesto, por ejemplo, también por canales de corriente cruzada o por una espuma. El cuerpo de soporte puede ser, por ejemplo, en forma de panel.

5 El grosor de pared de los canales de catalizador debería ser pequeño para alcanzar una resistencia a la corriente mínima del bloque catalizador a la sección transversal pretendida. El grosor de pared mínimo en cuerpos de soporte cerámicos asciende aprox. a 0,3 mm. Por debajo de este grosor de pared, pueden aparecer daños térmicos y mecánicos en cuerpos de soporte cerámicos. Un cuerpo de soporte metálico posibilita un grosor de pared mínimo menor. Puede ascender aprox. a 0,05 mm. El diámetro de los canales asciende, por ejemplo, a 0,5 cm. Por el grosor de pared reducido, se calienta rápidamente el cuerpo de soporte y está rápidamente operativo en el arranque del dispositivo.

10 Un cuerpo de soporte cerámico se prepara, por ejemplo, mediante extrusión. Para la preparación de un cuerpo de soporte metálico, se bobina, por ejemplo, lámina metálica similar a un cartón ondulado, compuesta por dos láminas metálicas planas con una lámina metálica ondulada dispuesta en medio.

15 Los metales preferidos para el cuerpo de soporte son, por ejemplo, titanio y acero inoxidable. Un cuerpo de soporte cerámico preferido está compuesto, por ejemplo, por óxido de aluminio.

El cuerpo de soporte está dotado de un recubrimiento que contiene al menos un metal noble catalíticamente activo, por ejemplo, platino o rodio. Preferiblemente, el recubrimiento contiene platino. El recubrimiento puede contener también platino y rodio, por ejemplo en una relación en peso de 5:1. La cantidad de recubrimiento asciende, por ejemplo, a 1,4 a 1,8 mg/cm<sup>3</sup>. También es posible una cantidad de recubrimiento superior de aprox. 2,7 mg/cm<sup>3</sup>.

20 Adicionalmente, puede depositarse entre el cuerpo de soporte y el recubrimiento al menos una capa intermedia, que esencialmente sirve para aumentar la superficie específica del catalizador. La capa intermedia está compuesta, por ejemplo, por óxido de aluminio, con lo que la superficie específica es aprox. 5000 veces mayor que sin capa intermedia.

25 Para el procedimiento según la invención, pueden utilizarse como catalizadores, por ejemplo, catalizadores de depuración de gases de escape comerciales, como se utilizan para motores Otto y diésel, o catalizadores de oxidación como se usan para camiones o autobuses accionados por diésel (por ejemplo, HJS-Kat 2000 de la compañía HJS Fahrzeugtechnik GmbH Co., Alemania).

En lugar de un único catalizador, pueden conectarse también varios catalizadores en paralelo, para oxidar por ejemplo corrientes de gas con alta proporción de hidrógeno y al mismo tiempo mantener baja la pérdida de presión.

30 El exceso de gas que contiene oxígeno se conduce al catalizador a una temperatura de 120 a 300°C, preferiblemente de 150 a 180°C. Esto puede suceder mediante el calentamiento del oxígeno antes de la entrada al catalizador, por ejemplo con ayuda de un intercambiador de calor, o mediante el calentamiento del catalizador mismo. Por ejemplo, un catalizador metálico puede calentarse inductivamente. El catalizador puede estar dotado también de una camisa de calentamiento para la alimentación de calor.

35 La pérdida de presión al atravesar el catalizador asciende preferiblemente a menos de 10 kPa, con especial preferencia a menos de 1 kPa. Dependiendo del tamaño del catalizador elegido, ha de limitarse la corriente volumétrica de oxígeno si debe garantizarse un modo operativo del catalizador sin pérdida de presión apreciable. Es desventajoso un aumento de presión en el catalizador al aumentar la corriente volumétrica para el procedimiento electrolítico, particularmente para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. Como es conocido por el documento DE-A 10.138.215, se mantiene la semicelda anódica en la electrólisis de ácido clorhídrico a una presión mayor que la semicelda catódica. Mediante la presión elevada en la semicelda anódica, la membrana de intercambio catiónico presiona sobre el electrodo de difusión de gas y éste a su vez sobre el distribuidor de corriente. Si aparece entonces una pérdida de presión demasiado alta en el catalizador, se elevaría la presión en la semicelda catódica y por tanto el electrodo de difusión de gas se separaría del distribuidor de corriente por compresión.

40 Para el reciclado de grandes corrientes de oxígeno, es por tanto ventajosa la conexión en paralelo de varios catalizadores o la elección de un catalizador correspondientemente grande para evitar presiones demasiado altas en el catalizador. Como alternativa, la presión del lado anódico debería elevarse simultáneamente a la pérdida de presión por el lado catódico, manteniendo por tanto la diferencia de presión entre la región catódica y anódica.

45 El gas que contiene oxígeno en exceso se alimenta de nuevo al semielemento catódico después de la oxidación catalítica del hidrógeno. Para poner a disposición un exceso de oxígeno constante, se alimenta adicionalmente oxígeno o aire o aire enriquecido en oxígeno al semielemento catódico. El oxígeno recién alimentado se mezcla, por ejemplo antes de la entrada al semielemento catódico, con la corriente de oxígeno depurado.

50 Con el procedimiento según la invención, es posible, por ejemplo, depurar solo con un catalizador un exceso de oxígeno (corriente de gas de escape de oxígeno) de aprox. 70 a 100 m<sup>3</sup>/h de un electrolizador con una producción de cloro de aprox. 10.000 tpa sin un aumento de presión apreciable.

55

A continuación, se ilustra detalladamente la invención mediante la Figura 1. La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una forma de realización del procedimiento según la invención como se ha utilizado en el siguiente ejemplo con fines de ensayo.

**Ejemplos**

5 Se descarga una corriente de gas de escape de oxígeno 2 de 2 a 6,5 m<sup>3</sup>/h de la región catódica de un electrolizador piloto 1 con 5 elementos de una superficie de 0,88 m<sup>2</sup> cada uno, que está saturada con vapor de agua y presenta una temperatura de aprox. 50°C. La corriente de gas de escape 2 se sumerge aprox. a 30 cm de profundidad en un recipiente 3 en el que se recoge el agua de reacción 4 drenada por una salida separada (el agua de reacción o condensado catódico está compuesto por un ácido clorhídrico fuertemente diluido, aprox. al 1% en peso).

10 Se alimentan cantidades de hidrógeno dosificadas desde una fuente de hidrógeno 6 a la corriente de gas de escape de oxígeno 2 que escapa del recipiente 3. Como fuente de hidrógeno 6, servía una celda electrolítica de laboratorio para la electrólisis de agua en la que se formaba hidrógeno catódico. La corriente de gas de escape de oxígeno 2 mezclada con hidrógeno se lleva por un conducto de acero inoxidable que está calentado externamente con una cinta calefactora 5 de 750 W de rendimiento térmico, y se calienta así a aprox. 150 a 180°C. A continuación, se conduce la corriente de gas de escape 2 a través de un catalizador 7, aquí un catalizador estándar PKW de tipo HJS VW 80/Coupe de tipo 81 de la compañía HJS Fahrzeugtechnik GmbH Co., Alemania.

20 Tanto el conducto que lleva al catalizador 7 como el catalizador 7 mismo, están termoaislados. En el catalizador 7, tiene lugar la reacción del gas hidrógeno eventualmente presente con el gas de escape de oxígeno 2 hasta agua. El catalizador 7 está dispuesto verticalmente, de modo que la corriente de gas de escape de oxígeno 2 atraviesa el catalizador 7 de arriba a abajo. El agua formada en el catalizador 7 puede fluir por tanto, en caso de no estar presente como vapor de agua y por tanto entrar al catalizador 7 en forma de gas, hacia abajo desde el catalizador.

El gas de escape de oxígeno 12 que abandona el catalizador 7 está casi exento de hidrógeno al mantenerse una temperatura de trabajo de al menos 150 a 180°C, y presenta una concentración de hidrógeno máxima de aprox. 10 ppm en vol.

25 La corriente de gas de escape 12 libre de hidrógeno se mezcla mediante una tobera 10, por ejemplo una tobera Venturi, con oxígeno reciente 11 y se alimenta al semielemento catódico del electrolizador.

30 En la siguiente tabla, se exponen las concentraciones de hidrógeno (conc. de H<sub>2</sub>) en ppm en vol. antes y después de la oxidación catalítica en el catalizador 7, así como las temperaturas de las corrientes de gas de escape de oxígeno 2 y 12 antes y después del catalizador 7. La concentración de hidrógeno se midió antes del catalizador 7 mediante una celda de medida catalítica de la compañía Zellweger y después del catalizador 7 con un cromatógrafo de gases móvil de la compañía Agilent. La concentración de hidrógeno antes del catalizador 7 corresponde esencialmente a la cantidad de hidrógeno que se alimentó a la corriente de gas de escape de oxígeno 2 mediante la fuente de hidrógeno 6. Además, se midió la corriente volumétrica del oxígeno recién alimentado 11, que se mezcla antes de la entrada de la corriente de gas oxígeno al electrolizador 1 mediante una tobera 10 con la corriente de gas de escape de oxígeno 12 liberada de hidrógeno.

35 Los ensayos muestran la dependencia de la descomposición de hidrógeno de la temperatura de la corriente de gas de escape de oxígeno 2 antes del catalizador. A una temperatura de 198°C, se reduce la concentración hidrógeno a pesar de una alta concentración de partida a menos de 10 ppm en vol.

Conc. de H <sub>2</sub> (ppm) antes del catalizador	Conc. de H <sub>2</sub> (ppm) después del catalizador	Temperatura (°C) antes del catalizador	Temperatura (°C) después del catalizador	Corriente volumétrica de oxígeno reciente (m <sup>3</sup> /h)
766	13	158	128	3,6
2039	12	155	123	3,6
3994	12	155	127	3,6
6000	7	198	147	3,0
100	10	147	123	3,6

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro alcalino en una celda electrolítica compuesta por al menos un semielemento anódico y un ánodo, un semielemento catódico y un electrodo de difusión gaseosa como cátodo, una membrana de intercambio catiónico para la separación del semielemento anódico y el semielemento catódico, en el que se alimenta un gas que contiene oxígeno al semielemento catódico y se descarga un gas que contiene oxígeno en exceso del semielemento catódico, **caracterizado porque** el gas que contiene oxígeno en exceso e hidrógeno descargado del semielemento catódico se somete a una oxidación catalítica del hidrógeno, porque el gas en exceso se conduce a una temperatura de 120 a 300°C a un catalizador y porque el gas tratado se recicla en el semielemento catódico.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador está compuesto por al menos un cuerpo de soporte de cerámica o metal, preferiblemente cerámica, y un recubrimiento que contiene un metal noble catalíticamente activo.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el recubrimiento contiene platino.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el recubrimiento contiene platino y rodio.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** entre el cuerpo de soporte y el recubrimiento se encuentra una capa intermedia que contiene óxido de aluminio.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, **caracterizado porque** el oxígeno y el gas que contiene oxígeno e hidrógeno se conducen a una temperatura de 150 a 180°C a través del catalizador.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado porque** la pérdida de presión al atravesar el catalizador asciende a menos de 10 kPa, preferiblemente a menos de 1 kPa.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, **caracterizado porque** el exceso de oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno se alimenta de nuevo al semielemento catódico después de la oxidación catalítica del hidrógeno.

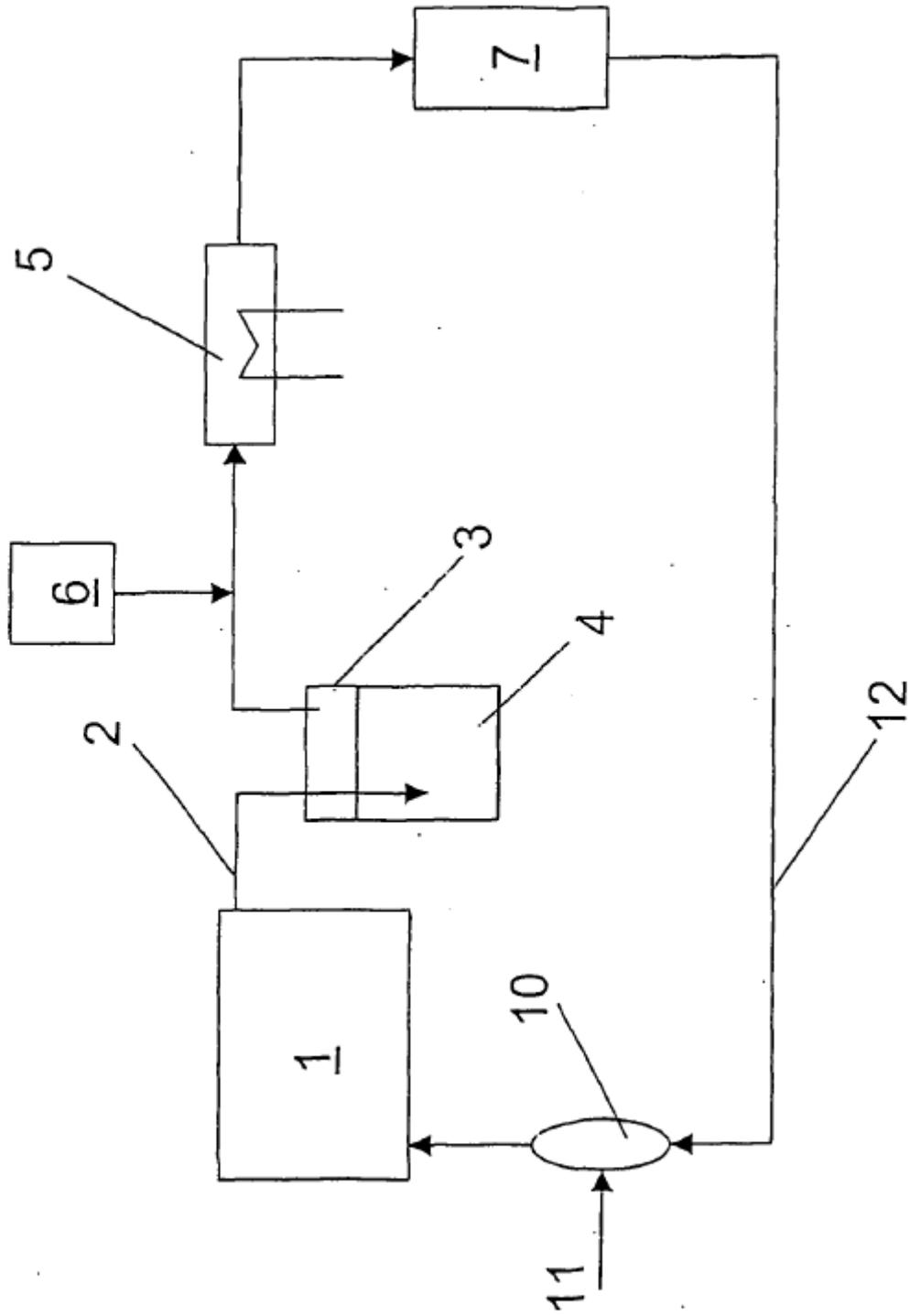


Fig. 1