

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 508**

51 Int. Cl.:

C25B 1/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2002 E 02016239 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1283281**

54 Título: **Procedimiento para la producción electroquímica de cloro a partir de soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno**

30 Prioridad:

03.08.2001 DE 10138215

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.03.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**BULAN, ANDREAS;
GESTERMANN, FRITZ;
PINTER, HANS-DIETER y
SPEER, GERD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 397 508 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 producción electroquímica de cloro a partir de soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno

La invención se refiere a un procedimiento para la producción electroquímica de cloro a partir de soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno en una celda de electrólisis.

5 Se obtienen soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico), por ejemplo, como productos secundarios en la producción de compuestos de cloro orgánicos por cloración con cloro elemental. Muchos de estos compuestos de cloro orgánicos son productos intermedios de la producción a gran escala de plásticos. Las soluciones acuosas obtenidas de cloruro de hidrógeno se deben aprovechar. Preferiblemente el aprovechamiento se realiza de modo que se produce de nuevo cloro a partir de las soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno, que se puede usar, por ejemplo, para otras cloraciones.

10 La conversión en cloro puede realizarse, por ejemplo, mediante electrólisis de las soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno en un cátodo de difusión de gas. Se conoce un procedimiento correspondiente de los documentos US-A-5 770 035 y US-A-6149782. La electrólisis se realiza según el documento US-A-5 770 035 en una celda de electrólisis con un espacio anódico, con un ánodo adecuado, por ejemplo, de un electrodo de titanio recubierto o dopado con metal precioso, que se rellena con la solución acuosa de cloruro de hidrógeno. El cloro formado en el ánodo se escapa del espacio anódico y se alimenta para un acondicionamiento adecuado. El espacio anódico está separado de un espacio catódico por una membrana de intercambio de cationes comercial. En la parte del cátodo se encuentra un electrodo de difusión de gas sobre la membrana de intercambio de cationes. Detrás del electrodo de difusión de gas se encuentra un distribuidor de corriente. En el espacio anódico se introduce normalmente un gas que contiene oxígeno u oxígeno puro.

15 El espacio anódico se mantiene a una presión mayor que el espacio catódico. De este modo se presiona la membrana de intercambio de cationes sobre el cátodo de difusión de gas y este presiona a su vez el distribuidor de corriente. La regulación de la presión se puede conseguir, por ejemplo, mediante una inmersión de líquido, de modo que se conduce el gas cloro formado a la cámara anódica.

20 El procedimiento conocido por el documento US-A-5 770 035 presenta la desventaja de que a altas densidades de corriente, entendiéndose por esto densidades de corriente mayores de 4000 A/m^2 , se forma en el cátodo de difusión de gas una cantidad comparativamente alta de hidrógeno. Sin embargo son necesarias elevadas densidades de corriente en la realización industrial del procedimiento por motivos económicos. Además con altas densidades de corriente acompaña una tensión comparativamente alta, que condiciona un elevado consumo de energía.

25 El documento US 6 149 782 A da a conocer un procedimiento para la producción electroquímica de cloro a partir de soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno en una celda de electrólisis, que comprende una cámara anódica y una cámara catódica. La cámara anódica está separada por una membrana de intercambio de cationes, Nafion 324, de la cámara catódica. La cámara anódica contiene un ánodo y la cámara catódica contiene un cátodo de consumo de oxígeno, que contiene un catalizador de un compuesto de rodio. A la cámara anódica se conduce una solución acuosa de cloruro de hidrógeno y a la cámara catódica se conduce oxígeno. La presión parcial del oxígeno es de 4,5 a 5,0 kPa (45 a 50 mbar), encontrándose por tanto la presión en la cámara catódica por encima de 105 kPa (1,05 bar).

30 Es objetivo de la invención la preparación de un procedimiento para la producción electroquímica de cloro a partir de soluciones acuosa de cloruro de hidrógeno, siendo posible la formación de menos hidrógeno en la operación con altas densidades de corriente y ajustando una tensión lo más baja posible.

35 Es objeto de la invención un procedimiento según la reivindicación 1 para la producción electroquímica de cloro a partir de soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno en una celda de electrólisis, que comprende al menos una cámara anódica y una cámara catódica, estando la cámara anódica separada por una membrana de intercambio de cationes de la cámara catódica, la cámara anódica contiene un ánodo y la cámara catódica un cátodo de consumo de oxígeno, y se conduce a la cámara anódica la solución acuosa de cloruro de hidrógeno y a la cámara catódica un gas que contiene oxígeno, alcanzando la presión absoluta en la cámara catódica de al menos 105 kPa (1,05 bar).

40 Mediante la presión ligeramente elevada de acuerdo con la invención en la cámara catódica se evita la formación de hidrógeno en el cátodo de consumo de oxígeno y se consigue además una tensión de electrólisis inferior, que en la realización de la reacción a presión normal, que corresponde a la presión del entorno en la cámara catódica. Es sorprendente y casi inesperado que ya un aumento comparativamente menor de la presión en la cámara catódica condujese a una reducción clara del desprendimiento de hidrógeno no deseado en el cátodo de consumo de oxígeno y a tensiones de electrólisis menores, lo que es ventajoso en lo referente al consumo de energía.

45 Como gas que contiene oxígeno se puede usar, por ejemplo, oxígeno puro, una mezcla de oxígeno y gases inertes, de forma particular nitrógeno, o aire. Se prefiere usar como gas que contiene oxígeno, oxígeno puro, de forma particular de

ES 2 397 508 T3

una pureza de al menos 99% en volumen.

El dato de la presión en la cámara catódica se trata de un valor absoluto. Preferiblemente la presión en la cámara catódica es de 105 a 150 kPa (1,05 a 1,5 bar), de forma particular preferiblemente de 105 a 130 kPa (1,05 a 1,3 bar).

5 La regulación de la presión en la cámara catódica a un valor de acuerdo con la invención de al menos 105 kPa (1,05 bar) se puede conseguir, por ejemplo, acumulando el gas que contiene oxígeno alimentado a la cámara catódica por un dispositivo presionizador. Un dispositivo presionizador adecuado es, por ejemplo, un dispositivo compresor de líquido, con el que se presiona la cámara catódica. Un alivio por válvulas representa igualmente un procedimiento adecuado para la regulación de la presión en la cámara catódica.

10 Para asegurar un contacto suficiente entre la membrana de intercambio de cationes y el cátodo de consumo de oxígeno se regula en la cámara anódica una presión que es de 20 a 50 kPa (200 a 500 kPa) mayor que la presión en la cámara catódica.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una densidad de corriente de al menos 5000 A/m².

La temperatura de la solución acuosa alimentada de cloruro de hidrógeno es preferiblemente de 30 a 80° C, de forma particular de 50 a 70° C.

15 Preferiblemente la concentración del ácido clorhídrico en el electrolizador en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención es de 5 a 20% en peso, con especial preferencia de 10 a 15% en peso. El ácido clorhídrico consumido en el electrolizador puede complementarse con un ácido clorhídrico alimentado al electrolizador en el intervalo de concentración de 8 a 36% en peso.

20 El gas que contiene oxígeno se alimenta preferiblemente en una cantidad tal que el oxígeno referido a la cantidad necesaria teórica se encuentra en exceso. Es especialmente preferido de 1,2 a 1,5 veces en exceso de oxígeno.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una celda electroquímica (celda de electrólisis), cuya cámara anódica está separada por una membrana de intercambio de cationes de la cámara catódica, conteniendo la cámara catódica un cátodo de consumo de oxígeno.

25 La celda de electrólisis puede comprender, por ejemplo, los siguientes componentes: un ánodo en una cámara anódica, una membrana de intercambio de cationes, que se presiona hidrostáticamente sobre un cátodo de consumo de oxígeno (SVK), que se apoya a su vez en un distribuidor de corriente por el lado del cátodo y contacta de este modo eléctricamente, así como una cámara de gas que da al cátodo (cámara catódica).

La solución acuosa del cloruro de hidrógeno se introduce en la cámara anódica, el gas que contiene oxígeno en la cámara catódica.

30 La elección del cátodo de consumo de oxígeno no es crítica. Se pueden usar los cátodos de consumo de oxígeno conocidos y en parte comercialmente disponibles. Preferiblemente se usan sin embargo cátodos de consumo de oxígeno que contienen un catalizador del grupo de platino, preferiblemente de platino o rodio.

35 Como membrana de intercambio de cationes son adecuadas, por ejemplo, aquellas de perfluoroetileno, que contienen como centros activos grupos ácido sulfónico. Son adecuadas tanto membranas de una capa que presentan por ambos lados grupos ácido sulfónico con pesos equivalentes iguales, como también membranas que presentan por ambos lados grupos ácido sulfónico con pesos equivalentes distintos. Se pueden plantear igualmente membranas con grupos carboxilo por el lado el cátodo.

Son ánodos adecuados, por ejemplo, ánodos de titanio, de forma particular con un recubrimiento resistente a ácidos, que desprenden cloro.

40 El distribuidor de corriente que da al cátodo puede estar compuesto, por ejemplo, de metal estirado de titanio o titanio recubierto con metal precioso.

Una celda de electrólisis adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se representa esquemáticamente en la figura 1.

45 La celda de electrólisis 1 está dividida por una membrana de intercambio de cationes 6 en una cámara catódica 2 con cátodo de consumo de oxígeno 5 y una cámara anódica 3 con ánodo 4. El cátodo de consumo de oxígeno 5 se encuentra por la parte del cátodo sobre la membrana de intercambio de cationes 6. Tras el cátodo de consumo de oxígeno 5 se encuentra un distribuidor de corriente 7. Mediante la mayor presión en la cámara anódica 3 se presiona la membrana de intercambio de cationes 6 sobre el cátodo de consumo de oxígeno 5 y esta presiona a su vez sobre el distribuidor de

corriente 7. De este modo el cátodo de consumo de oxígeno 5 contacta eléctricamente suficientemente y suministra corriente. La regulación de la presión en la cámara catódica 2 y la cámara anódica 3 se realiza respectivamente mediante un dispositivo presionizador 8. Por una entrada de HCl 12 se conduce una solución acuosa de cloruro de hidrógeno a la cámara anódica 3, formándose cloro en el ánodo 4, que fluye por el dispositivo presionizador 8 y se evacua por la salida de Cl₂ 13 de la cámara anódica 3. Por una entrada de O₂ 9 se conduce gas que contiene oxígeno a la cámara catódica 2, donde se hace reaccionar en el cátodo de consumo de oxígeno 5 con formación de agua con protones, que difunden desde la cámara anódica 3 al cátodo de consumo de oxígeno 5. El agua formada se separa junto con el gas que contiene oxígeno en exceso por el dispositivo presionizador 8 de la cámara catódica 2, retirándose el agua formada por una salida de H₂O 11 y el gas que contiene oxígeno por una salida de O₂ 10. Es también posible realizar la alimentación de oxígeno desde abajo y/o que se lleve a cabo la separación del agua formada y gas que contiene oxígeno respectivamente por un dispositivo presionizador separado.

En los ejemplos siguientes se aclara más detalladamente el procedimiento de acuerdo con la invención, entendiéndose los ejemplos como no limitativos del planteamiento general de la invención.

Ejemplo 1 (comparativo)

La electrólisis se llevó a cabo en una celda de electrólisis 1 dividida en una cámara catódica 2 y una cámara anódica 3, como se representa esquemáticamente en la figura 1 y se aclara más detalladamente anteriormente. Como ánodo 4 se tiene en cuenta el uso de un ánodo de titanio activado con un tamaño de 10 cm * 10 cm. A la cámara anódica 3 se alimentó una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. La temperatura de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno fue de 60° C, la concentración de 12 a 15% en peso. En la cámara catódica 2 se localizaba como cátodo de consumo de oxígeno 5 un electrodo de difusión de gas de la compañía E-TEK, tipo ELAT, que suministra directamente a un distribuidor de corriente 7 en forma de un metal estirado de titanio activado. La cámara catódica 2 y la cámara anódica 3 se separaron por una membrana de intercambio de cationes 6 de la compañía DuPont, tipo Naflon® 324. En la cámara catódica 2 se introdujo oxígeno puro con un contenido de más de 99% en volumen con una temperatura de 20° C.

La electrólisis se llevó a cabo a una presión en la cámara anódica 3 de 140 kPa (1,4 bar), abs., y una presión en la cámara catódica 2 de 100 kPa (1 bar), abs., a una tensión de 1,67 v y una densidad de corriente de 6000 A/m². El gas que contiene oxígeno en exceso se eliminó junto con el agua formada en la cámara catódica 2. Se determinó la concentración en hidrógeno en este gas mediante cromatografía de gases. La concentración de hidrógeno fue tras una duración de la electrólisis de 10 minutos de 700 ppm, aumentó en el transcurso de la electrólisis y se encontraba tras una duración de la electrólisis de 3 horas en 1600 ppm.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se llevó a cabo una electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno como se describe en el ejemplo 1, la presión en la cámara anódica 3 alcanzó 115 kPa (1,15 bar), abs. La concentración de hidrógeno alcanzó después de 10 minutos de duración de la electrólisis 700 ppm, aumentó en el transcurso de la electrólisis constantemente y se encontraba después de 3 horas en 1600 ppm.

Ejemplo 3

Se llevó a cabo una electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno como se describe en el ejemplo 1, la presión en la cámara anódica 2 alcanzó 106 kPa (1,06 bar, abs.) y con una densidad de corriente de 6000 A/m² se fijó una tensión de 1,62 v. La concentración de hidrógeno fue de 300 ppm y se mantuvo constante durante el periodo de tiempo de la electrólisis de varios días.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Se llevó a cabo una electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno como se describe en el ejemplo 1, la presión en la cámara anódica 2 alcanzó 140 kPa (1,4 bar), abs., la presión en la cámara catódica 2 100 kPa (1 bar), abs., la tensión 1,82 v y la densidad de corriente 7000 A/m². Ya tras una duración de la electrólisis de 3 minutos se midió una concentración de hidrógeno de 8000 ppm.

Ejemplo 5

Se llevó a cabo una electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno como se describe en el ejemplo 4, la presión en la cámara catódica 2 alcanzó 112 kPa (1,12 bar), abs. y con una densidad de corriente seleccionada de 7000 A/m² se fijó una tensión de 1,74 v. La concentración de hidrógeno fue de 600 ppm y se mantuvo constante durante el periodo de tiempo total de la electrólisis de varios días.

50

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción electroquímica de cloro a partir de soluciones acuosas de cloruro de hidrógeno en una celda de electrólisis, que comprende al menos una cámara anódica y una cámara catódica, estando la cámara anódica separada por una membrana de intercambio de cationes de la cámara catódica, conteniendo la cámara anódica un ánodo y la cámara catódica un cátodo que consume oxígeno, y se conduce a la cámara anódica la solución acuosa de cloruro de hidrógeno y a la cámara catódica un gas que contiene oxígeno, **caracterizado porque** la presión en la cámara catódica es de al menos 105 kPa (1,05 bar), siendo la presión en la cámara anódica de 20 kPa a 50 kPa (200 a 500 mbar) mayor que la presión en la cámara catódica, y el procedimiento se lleva a cabo con una densidad de corriente de al menos 5000 A/m².
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la presión en la cámara catódica es de 105 a 150 kPa (1,05 a 1,5 bar).
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el cátodo que consume oxígeno usado contiene un catalizador del grupo de platino, preferiblemente platino o rodio.
- 15 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se usa una membrana de intercambio de cationes de perfluoroetileno, que contiene como centros activos preferiblemente grupos de ácido sulfónico.

Fig. 1

