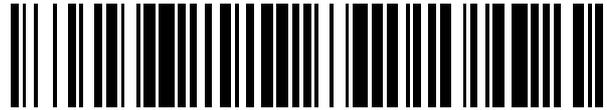


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 399**

51 Int. Cl.:

C25B 1/46

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2002 E 02798315 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 1453990**

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

30 Prioridad:

05.12.2001 DE 10159708

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

13.03.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 448 399 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 metal alcalino

La invención se refiere a un procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino.

5 La fabricación de cloro y solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo solución de hidróxido sódico (en lo sucesivo designada también como lejía de sosa), por electrólisis de una solución de cloruro de metal alcalino, por ejemplo solución de cloruro de sodio, mediante electrodos de difusión de gas como cátodos despolarizados de oxígeno es conocida. A este respecto la celda de electrólisis se compone de un semielemento de ánodo y uno de cátodo que están separados por una membrana intercambiadora de cationes. El semielemento de cátodo está constituido por una cámara de electrólito que está separada de una cámara de gas por un electrodo de difusión de gas. La cámara de electrólito está llena de una solución de hidróxido de metal alcalino. La cámara de gas se alimenta con oxígeno, aire o con aire enriquecido con oxígeno. En el semielemento de ánodo se encuentra una solución que contiene cloruro de metal alcalino.

15 Por el documento EP-A 1 067 215 se conoce un procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino usando un electrodo de difusión de gas como cátodo despolarizado de oxígeno, en el que la velocidad de circulación de la solución de hidróxido de metal alcalino en la cámara de electrólito de la semicelda de cátodo asciende a al menos 1 cm/s. Según el documento EP-A 1 067 215 la elevada velocidad de circulación de la solución de hidróxido de metal alcalino produce un buen entremezclado y con ello una homogeneización de la concentración del hidróxido de metal alcalino en la cámara de electrólito. En la electrólisis de cloruro de metal alcalino sin electrodo de difusión de gas como cátodo despolarizado de oxígeno por el contrario se renuncia a velocidades de circulación elevadas, pues el hidrógeno formado en el cátodo en el funcionamiento de la electrólisis procura un entremezclado suficiente de la solución de hidróxido de metal alcalino.

20 Un inconveniente del procedimiento conocido por el documento EP-A 1 067 215 es que el rendimiento de corriente disminuye al aumentar las velocidades de circulación de la solución de hidróxido de metal alcalino. Por otro lado la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en el semielemento de cátodo aumenta fuertemente al disminuir la velocidad de circulación.

25 Es por consiguiente objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento sencillo de manejar para la electrólisis de soluciones acuosas de cloruro de metal alcalino que trabaje con velocidades de circulación lo más bajas posible sin que afecte inconvenientemente al modo de funcionamiento de la celda de electrólisis o del electrolizador, en especial por temperaturas demasiado elevadas de la solución de hidróxido de metal alcalino en el elemento de cátodo.

30 El objetivo se consigue conforme a la invención mediante las características de la reivindicación 1.

35 Es por consiguiente objeto de la invención un procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino, en especial de cloruro de sodio, por el procedimiento de membrana con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, en especial de hidróxido sódico, como católito conforme a la reivindicación 1, en el que la temperatura de la solución de cloruro de metal alcalino en el semielemento de ánodo y/o el caudal de la solución de cloruro de metal alcalino en el semielemento de ánodo se ajustan de modo que la diferencia entre la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en la entrada al semielemento de cátodo y la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en la salida del semielemento de cátodo no ascienda a más de 15°C.

40 Sorprendentemente con el procedimiento conforme a la invención mediante la temperatura de la solución de cloruro de metal alcalino en el semielemento de ánodo así como, en tanto esté presente un circuito de anólito, es decir un circuito de la solución de cloruro de metal alcalino, mediante el caudal de la solución de cloruro de metal alcalino, se consigue regular la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en el semielemento de cátodo. Una de ambas medidas o ambas medidas juntas permiten contrarrestar un calentamiento de la solución de hidróxido de metal alcalino, en especial también a bajas velocidades de circulación de la solución de hidróxido de metal alcalino de menos de 1 cm/s. Una diferencia de temperatura mayor de 15°C, preferentemente mayor de 10°C, entre la entrada y la salida de la solución de hidróxido de metal alcalino no es por consiguiente, entre otras cosas, deseable, pues con un fuerte gradiente de temperaturas entre la entrada y la salida estaría asociado un fuerte gradiente en la conductividad de la solución de hidróxido de metal alcalino.

45 Se consigue pues enfriar la solución de hidróxido de metal alcalino en el semielemento de cátodo durante el proceso de electrólisis a un caudal dado y una temperatura de salida de la solución de cloruro de metal alcalino dada en el semielemento de ánodo mediante una temperatura de entrada de la solución de cloruro de metal alcalino más baja o a una temperatura de entrada dada y una temperatura de salida dada de la solución de cloruro de metal alcalino mediante un mayor caudal de la solución de cloruro de metal alcalino, de modo que la solución

de hidróxido de metal alcalino en el semielemento de cátodo no sobrepase la diferencia de temperatura precisa. Ambas medidas pueden combinarse entre sí. El caudal de la solución de cloruro de metal alcalino se regula mediante la cantidad de recirculación por bombeo de la solución de cloruro de metal alcalino.

5 Una ventaja del procedimiento conforme a la invención radica en que la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino no debe regularse mediante una elevada velocidad de circulación de al menos 1 cm/s en el semielemento de cátodo. Como con mayores velocidades de circulación disminuye el rendimiento de corriente, se trabaja a bajas velocidades de circulación de menos de 1 cm/s.

10 Como alternativa, la regulación de la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino podría realizarse también mediante un intercambiador de calor preconectado al semielemento de cátodo. Sin embargo esto no es necesario en el procedimiento conforme a la invención y ahorra por consiguiente el despliegue adicional de aparatos que se produciría con la incorporación de un intercambiador de calor.

En una forma de realización preferida del procedimiento conforme a la invención la temperatura de la solución de cloruro de metal alcalino en la salida del semielemento de ánodo y la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en la salida del semielemento de cátodo asciende a 80°C a 100°C, preferentemente a 85°C a 95°C.

15 La velocidad de circulación de la solución de hidróxido de metal alcalino en el semielemento de cátodo asciende a menos de 1 cm/s.

20 Preferentemente el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo utilizando un electrodo de difusión de gas como cátodo. La solución de cloruro de metal alcalino como anólito y la solución de hidróxido de metal alcalino como católito derivan del mismo metal alcalino, p.ej. sodio o potasio. Preferentemente se trata en el caso de la solución de cloruro de metal alcalino de una solución de cloruro de sodio y en el caso de la solución de hidróxido de metal alcalino de una solución de hidróxido de sodio.

25 El caudal de la solución de cloruro de metal alcalino en el semielemento de ánodo depende de la densidad de corriente con la que se haga funcionar el electrolizador. A una densidad de corriente de 2,5 kA/m² el caudal en cada elemento debería ascender a de 0,02 a 0,1 m³/h. A una densidad de corriente de 4 kA/m² a de 0,11 a 0,25 m³/h.

El procedimiento conforme a la invención puede hacerse funcionar con densidades de corriente de 2 a 8 kA/m².

Ejemplos

30 La electrólisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino correspondiente a los siguientes ejemplos descritos se llevó a cabo con un electrolizador constituido por 15 celdas de electrólisis. Como cátodos se utilizaron en las respectivas celdas de electrólisis electrodos de difusión de gas, ascendiendo la distancia del electrodo de difusión de gas a la membrana intercambiadora de iones a 3 mm y la longitud del intersticio entre la membrana intercambiadora de iones y el electrodo de difusión de gas a 206 cm. Como ánodos se utilizaron ánodos de titanio que estaban recubiertos con óxidos de rutenio-iridio. La superficie de los ánodos ascendió a 2,5 m². Como membrana intercambiadora de iones se utilizó una Nafion® NX 981 de la firma DuPont. La concentración de la solución de cloruro de sodio (NaCl) ascendió en la salida del semielemento de ánodo a 210 g/l. La concentración de lejía de sosa (NaOH) en el semielemento de cátodo ascendió a entre 30 y 33% en peso. En el caso en que en los siguientes ejemplos no se indique explícitamente, la densidad de corriente ascendió a 2,45 kA/m² y el caudal de lejía de sosa a 3 m³/h. Lo último corresponde a una velocidad de la lejía de sosa en el intersticio entre la membrana intercambiadora de iones y el electrodo de difusión de gas de 0,85 cm/s.

40 Los resultados de los ejemplos están resumidos en la Tabla 1, 2 y 3.

Ejemplo 1

45 En las condiciones anteriormente indicadas se escogió un caudal de la solución de cloruro de sodio en el semielemento de ánodo de 1,0 m³/h. La temperatura de la solución de cloruro de sodio en la entrada ascendió a 50°C, en la salida a 85°C. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de un semielemento de ánodo ascendió por lo tanto a 35°C. La lejía de sosa se alimentó al semielemento de cátodo a una temperatura de 80°C y se evacuó de nuevo a 85°C. El rendimiento de corriente se determinó como del 96,20%.

Ejemplo 2

50 En las condiciones anteriormente indicadas se escogió un caudal de la solución de cloruro de sodio en el semielemento de ánodo de 1,1 m³/h. La temperatura de la solución de cloruro de sodio en la entrada ascendió a 50°C, en la salida a 86°C. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de un semielemento de ánodo

ascendió por lo tanto a 36°C. La lejía de sosa se alimentó al semielemento de cátodo a una temperatura de 79°C y se evacuó de nuevo a 85°C. El rendimiento de corriente se determinó como del 96,09%.

Ejemplo 3

5 En las condiciones anteriormente indicadas se escogió un caudal de la solución de cloruro de sodio en el semielemento de ánodo de 1,2 m³/h. La temperatura de la solución de cloruro de sodio en la entrada ascendió a 51°C, en la salida a 85°C. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de un semielemento de ánodo ascendió por lo tanto a 34°C. La lejía de sosa se alimentó al semielemento de cátodo a una temperatura de 76°C y se evacuó de nuevo a 83°C. El rendimiento de corriente se determinó como del 96,11%.

Ejemplo 4

10 En las condiciones anteriormente indicadas se escogió un caudal de la solución de cloruro de sodio en el semielemento de ánodo de 1,3 m³/h. La temperatura de la solución de cloruro de sodio en la entrada ascendió a 55°C, en la salida a 86°C. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de un semielemento de ánodo ascendió por lo tanto a 31°C. La lejía de sosa se alimentó al semielemento de cátodo a una temperatura de 77°C y se evacuó de nuevo a 83°C. El rendimiento de corriente se determinó como del 95,63%.

15 **Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)**

20 En las condiciones anteriormente indicadas se escogió un caudal de la solución de cloruro de sodio en el semielemento de ánodo de 1,3 m³/h. La densidad de corriente ascendió a 2,5 kA/m². La temperatura de la solución de cloruro de sodio en la entrada ascendió a 85°C, en la salida a 86°C. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de un semielemento de ánodo ascendió por lo tanto a 1°C. El caudal de la lejía de sosa en el semielemento de cátodo ascendió a 10,5 m³/h, correspondiente a una velocidad de la lejía de sosa en el intersticio entre la membrana intercambiadora de iones y el electrodo de difusión de gas de 2,95 cm/s. La lejía de sosa se alimentó al semielemento de cátodo a una temperatura de 80°C y se evacuó de nuevo a 86°C. El rendimiento de corriente se determinó como del 95,4%.

Ejemplo 6

25 La densidad de corriente ascendió aquí a 4 kA/m². Se escogió un caudal de la solución de cloruro de sodio de un semielemento de ánodo de 2,08 m³/h. La temperatura de la solución de cloruro de sodio en la entrada ascendió a 77°C, en la salida a 86°C. La diferencia de temperatura entre la entrada y la salida de un semielemento de ánodo ascendió por lo tanto a 9°C. El caudal de la lejía de sosa en el semielemento de cátodo ascendió a 3 m³/h, correspondiente a una velocidad de la lejía de sosa en el intersticio entre la membrana intercambiadora de iones y el electrodo de difusión de gas de 0,85 cm/s. La lejía de sosa se alimentó al semielemento de cátodo a una temperatura de 82°C y se evacuó de nuevo a 87°C. El rendimiento de corriente se determinó como del 96,1%. Esto muestra que el procedimiento conforme a la invención también puede hacerse funcionar a mayores densidades de corriente con buenos rendimientos de corriente.

Tabla 1: Valores de medición en el semielemento de ánodo

Ejemplo	Temperatura del NaCl en la entrada [°C]	Temperatura del NaCl en la salida [°C]	Diferencia de temperatura del NaCl [°C]	Caudal del NaCl [m ³ /h]
1	50	85	35	1
2	50	86	36	1,1
3	51	85	34	1,2
4	55	86	31	1,3
5	85	86	1	1,3
6	77	86	9	2,08

35

Tabla 2: Valores de medición en el semielemento de cátodo

Ejemplo	Temperatura del NaOH en la entrada [°C]	Temperatura del NaOH en la salida [°C]	Diferencia de temperatura del NaOH [°C]	Caudal del NaOH [m ³ /h]
1	80	85	5	3
2	79	85	6	3
3	76	83	7	3
4	77	83	6	3
5	80	86	6	10,5
6	82	87	5	3

Tabla 3: Densidad de corriente y rendimiento de corriente

Ejemplo	Densidad de corriente [kA/m ²]	Rendimiento de corriente [%]
1	2,45	96,20
2	2,45	96,09
3	2,45	96,11
4	2,45	95,63
5	2,5	95,40
6	4,0	96,10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino, en especial de cloruro de sodio, por el procedimiento de membrana con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, en especial de hidróxido sódico, como católito, caracterizado porque la temperatura de la solución de cloruro de metal alcalino en el semielemento de ánodo y/o el caudal de la solución de cloruro de metal alcalino en el semielemento de ánodo se ajustan de modo que la diferencia entre la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en la entrada al semielemento de cátodo y la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en la salida del semielemento de cátodo no ascienda a más de 15°C y porque la velocidad de circulación de la solución de hidróxido de metal alcalino en el semielemento de cátodo asciende a menos de 1 cm/s.
- 10 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la solución de cloruro de metal alcalino en la salida del semielemento de ánodo y la temperatura de la solución de hidróxido de metal alcalino en la salida del semielemento de cátodo asciende a 80°C a 100°C, preferentemente a 85°C a 95°C.
3. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como cátodo se utiliza un electrodo de difusión de gas.