

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 897**

51 Int. Cl.:

H01M 8/04 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C25B 1/46 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010** **E 10724293 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014** **EP 2435605**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro de metal alcalino en una celda de electrólisis**

30 Prioridad:

30.05.2009 DE 102009023539

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

06.03.2015

73 Titular/es:

MESSER GROUP GMBH (33.3%)
Messer-Platz 1
65812 Bad Soden, DE;
MESSER AUSTRIA GMBH (33.3%) y
BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(33.3%)

72 Inventor/es:

BACHLEITNER, WALTER;
ERDMANN, CHRISTOPH;
ROHOVEC, JOACHIM;
BULAN, ANDREAS y
WEIS, MATHIAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 530 897 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 y dispositivo para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro de metal alcalino en una celda de electrólisis

5 La invención se refiere a un procedimiento para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro de metal alcalino en una celda de electrólisis que comprende un semielemento anódico con un ánodo, un semielemento catódico con un electrodo de difusión de gas como cátodo y una membrana de intercambio catiónico para la separación electrolítica del semielemento anódico y el semielemento catódico, en donde al semielemento catódico se aporta gas con contenido en oxígeno y se evacúa gas con contenido en oxígeno en exceso desde el semielemento catódico. La invención se refiere, además, a un dispositivo correspondiente.

10 La electrólisis de disoluciones acuosas de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) y disoluciones acuosas de cloruro de metal alcalino puede tener lugar electrolíticamente utilizando un electrodo de difusión de gas como cátodo despolarizado de oxígeno. En este caso en el compartimiento del cátodo de la celda de electrólisis se alimenta en exceso oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno. A través del uso de cátodos despolarizados de oxígeno la tensión de electrólisis se reduce en aprox. un 30% en comparación con las electrólisis de ácido clorhídrico o cloroalcalina convencionales. En lo que sigue, el gas rico en oxígeno aportado al semielemento catódico, así, por
15 ejemplo, oxígeno puro, aire o aire enriquecido en oxígeno, también se le denomina oxígeno, sin que a ello deba estar ligada limitación alguna de la invención.

Un procedimiento para la electrólisis de ácido clorhídrico se conoce, por ejemplo, del documento US-A 5 770 035. El objeto descrito en el mismo presenta una celda de electrólisis de membrana con un cátodo despolarizado de oxígeno, así como un compartimiento anódico con un ánodo adecuado para la producción de cloro, que están separados entre sí por una membrana de intercambio catiónico convencional. El compartimiento anódico se llena con ácido clorhídrico. En el ánodo se forma cloro que se recoge y se trata, mientras que al cátodo se aporta aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno.
20

A partir del documento EP-A 1 067 215 se conoce un procedimiento para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro alcalino utilizando un cátodo despolarizado de oxígeno. La celda de electrólisis se compone de un semielemento anódico y un semielemento catódico que están separados entre sí por una membrana de intercambio catiónico. El semielemento catódico se compone de un compartimiento de electrolito y un compartimiento de gas, entre los cuales está dispuesto un cátodo despolarizado de oxígeno. El compartimiento de electrolito está lleno de disolución de hidróxido de metal alcalino. Durante la electrólisis, el compartimiento de gas es alimentado con oxígeno.
25
30

Cuando se emplean cátodos despolarizados de oxígeno se puede producir, en virtud de reacciones competidoras, la formación de hidrógeno. Por esta razón, hasta ahora han fracasado una conducción en circuito del oxígeno en exceso en el semielemento catódico, dado que durante el reciclaje existe el riesgo de que el hidrógeno presente en la mezcla gaseosa con oxígeno se concentre por encima del límite de explosión de 4% en vol. Por tanto, el gas en exceso fue hasta ahora la mayoría de las veces purificado y entregado al aire de escape.
35

Para resolver el problema de la concentración de hidrógeno, se propone en el documento DE 103 42 148 A1, someter al gas de escape rico en oxígeno a una oxidación catalítica de hidrógeno. El gas tratado de esta manera se aporta a continuación de nuevo al semielemento catódico. A fin de proporcionar siempre un excedente de oxígeno, al semielemento catódico se aporta oxígeno adicional. El oxígeno recién suministrado se mezcla, por ejemplo antes de entrar en el semielemento catódico, con la corriente de oxígeno purificada. Mediante la reacción catalítica el contenido en hidrógeno se reduce notablemente y permite un reciclaje múltiple del oxígeno. Este objeto se ha acreditado; sin embargo, es problemático que durante la circulación en circuito se concentren eventualmente otros gases, los cuales no pueden eliminarse catalíticamente y hacen necesario un mayor intercambio con oxígeno fresco. A fin de asegurar un exceso de oxígeno suficiente en el cátodo, debe aportarse, además, oxígeno lo más puro posible, que es relativamente caro.
40
45

La misión de la presente invención consiste en crear un procedimiento alternativo que permita una circulación en circuito, al menos parcial, del oxígeno empleado en exceso en el semielemento catódico.

Este problema se resuelve en el caso de un procedimiento del tipo y la finalidad mencionados al comienzo, debido a que el gas con contenido en oxígeno, retirado del semielemento catódico, es aportado, al menos en parte, a un dispositivo para la separación de gases, en el que el gas con contenido en oxígeno es separado en una fracción rica en oxígeno y en una fracción pobre en oxígeno, y la fracción rica en oxígeno se aporta a continuación de nuevo al semielemento catódico. En el dispositivo para la separación de gases, el gas retirado del semielemento catódico se
50

descompone de una manera en sí conocida. De esta manera, la aportación de oxígeno fresco se puede reducir claramente y, con ello, se reducen los costos. En la fracción rica en oxígeno en el dispositivo para la separación de gases se produce sólo una muy pequeña proporción de gases traza tales como, p. ej., hidrógeno o argón, ya que éstos, al igual que, por ejemplo, el nitrógeno presente, se separan en el dispositivo para la separación de gases como una fracción común o varias fracciones separadas. Sin embargo, no se excluye en el marco de la presente invención una etapa de procedimiento adicional para la separación - por ejemplo, catalítica - de gases traza, en particular de hidrógeno o argón.

Por "gas rico en oxígeno", que se aporta en el lado de entrada al cátodo despolarizado de oxígeno, se entiende en este caso preferiblemente un gas con una proporción de oxígeno de al menos 90% en vol. Por un "oxígeno en exceso" que contiene gas se entiende aquí en general un gas que tiene una mayor proporción de oxígeno que el aire. A través del proceso de electrólisis en el cátodo despolarizado de oxígeno se reduce ciertamente la proporción de oxígeno del gas en el compartimiento catódico, pero la proporción de oxígeno en el lado de salida con, por ejemplo, 70-85% en vol. es todavía mucho mayor que la proporción de oxígeno en el aire. Este gas con contenido en oxígeno en exceso se aporta de acuerdo con la invención, en su totalidad o en parte, al dispositivo para la separación de gases, con el resultado de que éste produce una corriente cuantitativa correspondientemente mayor de la fracción rica en oxígeno.

Ventajosamente, el dispositivo para la separación de gases trabaja según un procedimiento de membrana, un procedimiento de adsorción o un procedimiento criogénico de separación de gases tal como, por ejemplo, descomposición de aire por rectificación. Los procedimientos de separación trabajan preferiblemente de modo que posibles trazas presentes de otros gases tales como argón o hidrógeno, que están presentes en el gas con contenido en oxígeno retirado del semielemento catódico, se separan de la fracción rica en oxígeno. De esta manera, el gas puede ser reciclado esencialmente más a menudo que lo que es posible en procedimientos de acuerdo con la técnica anterior.

La misión de la invención se resuelve también mediante un dispositivo para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro de metal alcalino en una celda de electrólisis que comprende un semielemento anódico con un ánodo, un semielemento catódico con un electrodo de difusión de gas como cátodo y una membrana de intercambio catiónico para la separación electrolítica del semielemento anódico y el semielemento catódico, una tubería de suministro de oxígeno para la aportación de un gas rico en oxígeno al semielemento catódico, y una tubería de descarga de oxígeno para la retirada de gas con contenido en oxígeno en exceso desde el semielemento catódico, y que se caracteriza porque la tubería de descarga de oxígeno está en comunicación de flujo con un dispositivo para la separación de gases, en el que el gas con contenido en oxígeno se separa en una fracción rica en oxígeno y en una fracción empobrecida en oxígeno, en donde el dispositivo para la separación de gases comprende una tubería de salida para la fracción rica en oxígeno que está conectado en comunicación de flujo con la tubería de suministro de oxígeno del semielemento catódico.

Como dispositivos preferidos para la separación de gases pasan a emplearse, en particular, una instalación de adsorción de oscilación de presión (PSA), una instalación de adsorción de oscilación de presión en vacío (VPSA) o una instalación de separación de aire criogénica (LZA). Dispositivos de este tipo son conocidos desde hace tiempo y permiten de manera fiable la producción de una fracción rica en oxígeno a base de aire suministrado con una proporción de oxígeno entre > 90% en vol. (PSA; VPSA) y > 99,998% en vol. en las instalaciones de separación criogénica de aire. En el caso de la aportación de un gas que posee una proporción de oxígeno incrementada en comparación con el aire, la pureza aumenta aún más y se mejora la rentabilidad de las instalaciones con respecto a la producción de oxígeno.

Con ayuda de los dibujos se explicará con mayor detalle un ejemplo de realización de la invención. En una vista esquemática, el único dibujo (Fig. 1) muestra el modo de trabajo de una disposición de acuerdo con la invención.

La disposición 1 para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno o una disolución acuosa de cloruro de metal alcalino comprende una celda de electrólisis que junto a un semielemento anódico que no se muestra aquí, comprende un semielemento catódico con un cátodo despolarizado de oxígeno 2 (en lo sucesivo también denominado brevemente SVK). Para hacer funcionar el SVK se aporta un gas rico en oxígeno, por ejemplo oxígeno, con una pureza de más de 90% a través de una tubería de suministro 3. Durante el proceso de electrólisis se reduce la proporción de oxígeno del gas presente en el compartimiento del gas del semielemento catódico a un valor que todavía es significativamente mayor que la proporción de oxígeno del aire. Este gas que contiene oxígeno en exceso se elabora de la manera descrita a continuación y se conduce en circuito. Para ello, el gas que contiene oxígeno en exceso se descarga a través de una tubería de descarga 4 del semi-compartimiento del cátodo. La tubería de descarga 4 desemboca, eventualmente después de recorrer un dispositivo de separación 5 catalítico para la separación de hidrógeno, en la tubería de entrada 6 de un dispositivo 7 para la separación de gas. En el caso del dispositivo 7 se trata, por ejemplo, de una instalación de adsorción del tipo PSA o VPSA, o de una instalación de descomposición criogénica de aire. El dispositivo 7 para la separación de gases descompone la corriente de gas

conducida por encima de la tubería de entrada 6 en una fracción rica en oxígeno y una o más fracciones pobres en oxígeno que contienen, por ejemplo, nitrógeno, argón o demás gases nobles, dióxido de carbono o hidrógeno. Mientras que la fracción pobre en oxígeno o bien las fracciones pobres en oxígeno se retiran del circuito a través de una tubería de gas de escape 8 y eventualmente se aporta o aportan a otro uso, la fracción rica en oxígeno se alimenta en la tubería de alimentación 3 y el SVK se aporta de nuevo 3, con lo que se cierra el circuito. A través de una tubería de alimentación de gas de nueva aportación 9 se aporta un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire u oxígeno puro, con el fin de reemplazar el oxígeno consumido electrolíticamente. Una tubería de descarga de gas 10 sirve para desacoplar del circuito, en caso necesario, gas con contenido en oxígeno en exceso, con el fin de contrarrestar, por ejemplo, un enriquecimiento de gases traza en el circuito.

- 10 Además de la producción de cloro, el empleo de electrodos de difusión de gas como cátodos despolarizados de oxígeno puede ser también conveniente en otros procesos electrolíticos, por ejemplo en la producción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Ejemplo:

- 15 Al compartimiento de cátodo de un cátodo despolarizado de oxígeno, que está conectado de acuerdo con la invención en un circuito de oxígeno con una instalación de PSA para la separación de gas, se aporta una fracción rica en oxígeno separada en la instalación de PSA con una proporción de oxígeno de 93% en vol. (1345 kg/h). Mediante el proceso de electrólisis, el contenido de oxígeno del gas presente en el compartimiento catódico se reduce a 85% en vol. De este gas se retira una corriente cuantitativa que contiene aprox. 500 kg/h de oxígeno y se mezcla con 940 kg/h de O_2 de aire fresco. El gas mixto resultante con aprox. 28% en vol. de oxígeno (1440 kg/h de O_2) se separa en la instalación de PSA en una fracción pobre en oxígeno y una fracción rica en oxígeno. La fracción pobre en oxígeno, que consiste predominantemente en nitrógeno con una proporción en oxígeno de aprox. 9,0% en vol. (95 kg/h de O_2) se descarga y después de una etapa de purificación se desvía al aire ambiente o se aporta a otro uso. Con el fin de mantener el contenido en hidrógeno en el gas del circuito de forma permanente a un valor por debajo del límite de explosión, se retira del circuito, en un lugar arbitrario, gas adicional, cuya cantidad se puede controlar en función del contenido en hidrógeno. Por lo general, para ello es suficiente una proporción de menos de 8 - 10% del gas conducido en circuito que ha de ser reemplazado por aire fresco u oxígeno. Alternativamente, o además del desacoplamiento de una corriente parcial, la proporción de hidrógeno también se puede eliminar catalíticamente.

Lista de símbolos de referencia:

- 30 1. Disposición
2. Cátodo despolarizado de oxígeno/SVK
3. Tubería de suministro
4. Tubería de descarga
5. Dispositivo de separación catalítica
- 35 6. Tubería de entrada
7. Dispositivo para la separación de gases
8. Tubería de gas de escape
9. Tubería de alimentación de gas de nueva aportación
10. Tubería de descarga de gas

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro de metal alcalino en una celda de electrólisis que comprende un semielemento anódico con un ánodo, un semielemento catódico con un electrodo de difusión de gas (2) como cátodo y una membrana de intercambio catiónico para la separación electrolítica del semielemento anódico y el semielemento catódico, en donde al semielemento catódico se aporta gas con contenido en oxígeno y se evacúa gas con contenido en oxígeno en exceso desde el semielemento catódico, caracterizado por que el gas con contenido en oxígeno en exceso, retirado del semielemento catódico, es aportado, al menos en parte, a un dispositivo (7) para la separación de gases, en el que el gas con contenido en oxígeno en exceso es separado en una fracción rica en oxígeno y en una fracción pobre en oxígeno, y la fracción rica en oxígeno se aporta a continuación al semielemento catódico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el dispositivo (7) para la separación de gases trabaja según un procedimiento de membrana, un procedimiento de adsorción o un procedimiento de separación de gas criogénico.
3. Dispositivo para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno o cloruro de metal alcalino en una celda de electrólisis que comprende un semielemento anódico con un ánodo, un semielemento catódico con un electrodo de difusión de gas (2) como cátodo y una membrana de intercambio catiónico para la separación electrolítica del semielemento anódico y el semielemento catódico, una tubería de suministro de oxígeno (3) para la aportación de un gas rico en oxígeno al semielemento catódico, y una tubería de descarga de oxígeno (4) para la retirada de gas con contenido en oxígeno en exceso desde el semielemento catódico, caracterizado por que la tubería de descarga de oxígeno (4) está en comunicación de flujo con un dispositivo (7) para la separación de gases, en el que el gas con contenido en oxígeno se separa en una fracción rica en oxígeno y en una fracción empobrecida en oxígeno, y el dispositivo (7) para la separación de gases está equipado con una tubería de salida para la fracción rica en oxígeno que está conectado en comunicación de flujo con la tubería de suministro de oxígeno (3) del semielemento catódico.
4. Dispositivo según la reivindicación 3, caracterizado por que como dispositivo (7) para la separación de gases se emplea una instalación de adsorción de oscilación de presión (PSA), una instalación de adsorción de oscilación de presión en vacío (VPSA) o una instalación de separación de aire criogénica (LZA).

