

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 676**

51 Int. Cl.:

**B01D 61/46** (2006.01)

**C25B 1/16** (2006.01)

**C25B 1/22** (2006.01)

**C25B 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2012 E 12712625 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2691559**

54 Título: **Célula para electrodiálisis despolarizada de disoluciones salinas**

30 Prioridad:

**29.03.2011 IT MI20110500**

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

**21.08.2015**

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)**

**Via Bistolfi 35  
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**FAITA, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 543 676 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 para electrodiálisis despolarizada de disoluciones salinas

## 5 Campo de la invención

La invención se refiere a una célula de electrodiálisis de disoluciones salinas despolarizada por medio de electrodos de difusión de gas.

## 10 Antecedentes de la invención

La electrodiálisis de disoluciones salinas destinada a obtener el ácido y la base relevantes puede llevarse a cabo en células electroquímicas de tres compartimentos, con un compartimento central separado del compartimento anódico y el compartimento catódico por medio de dos membranas de intercambio iónico, respectivamente una membrana de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico. Las especies iónicas que proceden de la disociación de la sal alimentada al compartimento central migran a través de la membrana respectiva bajo el efecto del campo eléctrico, provocando la generación del ácido relevante en el compartimento anódico y de la base respectiva en el compartimento catódico. El compartimento anódico también está dotado de un ánodo, sobre cuya superficie tiene lugar el desprendimiento de oxígeno, mientras que el compartimento catódico está dotado de un cátodo sobre el que tiene lugar el desprendimiento de hidrógeno. Una de las posibles aplicaciones de esta tecnología es por ejemplo la electrodiálisis de disoluciones de sulfato de sodio con producción de ácido sulfúrico y sosa cáustica, como alternativa de la producción más común de sosa cáustica mediante electrólisis de salmuera de cloruro de sodio. Este proceso puede aplicarse por ejemplo en sitios de consumo de sustancias cáusticas que no usan cloro (que en este caso constituiría un subproducto difícil de manipular y almacenar) o siempre que sea deseable una producción de cloro y sosa cáustica independientes entre sí. No obstante, el consumo eléctrico asociado con el proceso es muy alto, debido a la tensión asociada con la reacción neta global (que corresponde a la electrólisis del agua con producción de hidrógeno y oxígeno) y a la alta caída óhmica en los diversos componentes, con referencia particular a la membrana de intercambio aniónico. El problema del consumo eléctrico excesivo se mitigó en el pasado reemplazando el ánodo que desprende oxígeno por un electrodo de difusión de gas polarizado anódicamente, alimentado con hidrógeno: de esta forma, la reacción neta global tiene una tensión reversible mucho menor, que corresponde a la diferencia de potencial entre el desprendimiento catódico de hidrógeno en entorno alcalino y el consumo anódico de hidrógeno en un entorno sustancialmente ácido. Además, este tipo de tecnología no encuentra sin embargo el éxito esperado, por una parte porque los diversos componentes de sobretensión que se añaden en el proceso conducen en cualquier caso a un notable consumo de energía, por otra parte debido a la dificultad de controlar el proceso, que se caracteriza por fluctuaciones de tensión operativa incluso a densidad de corriente reducida (por debajo de  $2 \text{ kA/m}^2$ ) asociadas con la dificultad para humidificar el flujo de hidrógeno alimentado al compartimento anódico de manera regular. Una humidificación de hidrógeno irregular puede conducir a un secado de la membrana relevante (con el aumento consiguiente, en ocasiones excesivo, de la tensión operativa debido al efecto óhmico) o a una inundación parcial del electrodo de difusión de gas, con el aumento consiguiente de la tensión operativa debido a la transferencia de masas inadecuada del hidrógeno suministrado. En los casos más graves de inundación, la tensión eléctrica aplicada a los polos de la célula puede conducir a la imposibilidad de soportar la reacción anódica de consumo de hidrógeno y al comienzo repentino del desprendimiento de oxígeno, con efectos destructivos para el electrodo de difusión de gas que no está diseñado específicamente para resistir la acción oxidante del oxígeno nascente. Esta situación puede conducir además a la formación de mezclas explosivas en el compartimento anódico, tal como resultará evidente para un experto en la técnica.

Por tanto, existe la necesidad de proporcionar un nuevo dispositivo para la electrodiálisis de disoluciones salinas de eficiencia energética superior y al mismo tiempo de operación más fácil y más segura.

## 50 Sumario de la invención

Diversos aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

En una realización, la presente invención se refiere a una célula electrolítica para electrodiálisis de disoluciones salinas que se compone de tres o más cámaras, concretamente una cámara anódica delimitada por una mitad de carcasa anódica externa y por un ánodo de difusión de gas alimentado con un gas combustible que contiene hidrógeno; al menos una cámara intermedia alimentada con un electrolito de proceso que consiste en una disolución que contiene un ácido y/o una sal; una cámara catódica delimitada por una membrana de intercambio iónico y una mitad de carcasa catódica, que contiene un cátodo de difusión de gas alimentado con un gas oxidante que contiene oxígeno, estando las dos mitades de carcasa externas o bien mutuamente cortocircuitadas o bien conectadas a través de un circuito eléctrico que comprende un rectificador de corriente de baja potencia. En este último caso, el

polo positivo del rectificador está conectado a la mitad de carcasa anódica y el polo negativo a la mitad de carcasa catódica. La reacción global efectuada por la célula de electrodiálisis según la invención es una recombinación de hidrógeno y oxígeno para dar agua, de manera similar a lo que ocurriría en una célula de combustible, con la diferencia de que la fuerza electromotriz de las dos reacciones, anódica y catódica, no se usa para producir energía eléctrica, sino sólo para realizar el proceso de electrodiálisis. Hasta una determinada densidad de corriente (por ejemplo hasta 2 kA/m<sup>2</sup>) un proceso de este tipo puede continuar sin suministro externo de electricidad (célula cortocircuitada), mientras que a densidad de corriente superior se requiere un suministro de energía eléctrica, aunque a una tensión extremadamente inferior a la que requerirían las células de la técnica anterior. Los inventores observaron que con este tipo de configuración, la célula puede operarse de una forma intrínsecamente segura: las posibles ineficiencias debidas a un secado parcial de la membrana o a la inundación de los electrodos de difusión de gas conduciría de hecho en este caso a fenómenos temporales de densidad de corriente y por tanto de disminución de producción, sin posibilidad de que se produzcan fenómenos peligrosos de desprendimiento de oxígeno sobre la superficie de ánodo de difusión de gas, en ausencia (o en presencia de una cantidad moderada) de corriente eléctrica imprimida externamente a la célula. El ánodo y el cátodo de difusión de gas pueden consistir en un material conductor rígido, por ejemplo un papel carbón o malla metálica, que se hace opcionalmente hidrófobo, por ejemplo mediante la ayuda de una suspensión de polímero fluorado, relleno con una composición adecuada para favorecer la difusión de los reactivos gaseosos (por ejemplo una mezcla de negro de carbón o polvo metálico y de aglutinante de polímero fluorado) y activado sobre al menos una superficie externa mediante una composición catalítica, que contiene opcionalmente un metal noble del grupo del platino.

En una realización, la célula de electrodiálisis comprende una sola membrana de intercambio catiónico y una sola cámara intermedia delimitada por el ánodo de difusión de gas y la membrana de intercambio catiónico. Una disolución que contiene la sal que va a procesarse se alimenta opcionalmente a la parte inferior de la cámara, se enriquece con ácido generado por el ánodo de difusión de gas y se extrae de la parte superior como disolución ácida que contiene cantidades variables de sal residual. Alternativamente, la cámara contiene un percolador que consiste en un elemento plano poroso: en este caso, la disolución que contiene la sal se alimenta a la parte superior de la cámara y fluye hacia la parte inferior, de la que se retira tras enriquecerse con ácido generado por el ánodo de difusión de gas. El percolador permite homogeneizar la presión en la columna de líquido formada por el electrolito anulando prácticamente la altura piezométrica relevante, eliminando por tanto cualquier posibilidad de inundación del cuerpo interno del ánodo de difusión de gas, garantizándose de ese modo su funcionamiento más fiable. En esta realización, la disolución alcalina que constituye uno de los productos se forma en virtud de la combinación de cationes, que migran desde la cámara intermedia a través de la membrana de intercambio catiónico, y la alcalinidad generada por el cátodo de difusión de gas, percolando entonces a través de la estructura del cátodo de difusión de gas o de una capa hidrófila interpuesta entre la membrana y el cátodo de difusión de gas, para recogerse en la parte inferior de la cámara catódica de la que se retira.

En una realización, la célula de electrodiálisis de la invención comprende, además de las cámaras anódica y catódica, una sola membrana de intercambio iónico de tipo o bien aniónico o bien catiónico y dos cámaras intermedias distintas. Una disolución que contiene una base o sal diluida o una mezcla de las mismas puede alimentarse a la parte inferior de la primera cámara intermedia, adyacente a la cámara catódica y delimitada por el cátodo de difusión de gas y la membrana de intercambio iónico; la disolución se enriquece en alcalinidad generada por el cátodo de difusión de gas y al salir de la parte superior de la cámara puede contener por tanto cantidades variables de sal. Alternativamente, la primera cámara intermedia está dotada de un percolador: de esta forma, la disolución electrolítica se alimenta a la parte superior mientras que la disolución enriquecida en álcali sale de la parte inferior. La segunda cámara intermedia, adyacente a la cámara anódica y delimitada por el ánodo de difusión de gas y la membrana de intercambio iónico, se alimenta con un electrolito de proceso que consiste en una disolución que contiene un ácido y/o una sal que, al fluir hacia la salida, se enriquece con ácido generado por el ánodo de difusión de gas; la disolución ácida retirada puede contener cantidades variables de sal. También en este caso, la segunda cámara intermedia puede alimentarse desde el fondo o puede dotarse de un percolador y alimentarse desde la parte superior, con la salida en la parte inferior.

En una realización, la célula de electrodiálisis comprende tres cámaras intermedias distintas. La primera cámara intermedia, adyacente a la cámara catódica y delimitada por el cátodo de difusión de gas y por la primera membrana de intercambio iónico se alimenta, o bien desde la parte inferior o bien desde la parte superior mediante la ayuda de un percolador, con una disolución que contiene una base y/o una sal, que al fluir a través de la cámara se enriquece con alcalinidad generada por el cátodo de difusión de gas: la disolución alcalina producto tomada en la salida de cámara puede contener cantidades variables de sal. La segunda cámara intermedia, adyacente a la cámara anódica y delimitada por el ánodo de difusión de gas y por la segunda membrana de intercambio iónico, se alimenta con electrolito de proceso que, al fluir hacia la salida, se enriquece con ácido generado por el ánodo de difusión de gas. La disolución ácida producto puede contener cantidades variables de sal. Además, la segunda cámara intermedia puede alimentarse desde el fondo o desde la parte superior mediante la ayuda de un percolador. La tercera cámara intermedia dispuesta en una posición central y delimitada por la membrana de intercambio iónico primera y segunda, contiene un espaciador con el fin de mantener una distancia preestablecida entre las dos membranas y de garantizar un determinado nivel de turbulencia útil para evitar fenómenos de dilución local. La tercera cámara intermedia se

alimenta con una disolución salina, por ejemplo desde el fondo, retirando la disolución empobrecida de la parte superior de la cámara.

5 El electrolito de proceso alimentado a la célula puede contener sales alcalinas, por ejemplo sulfatos, cloruros, carbonatos o bicarbonatos de sodio o potasio, con la ventaja de producir sosa cáustica o potasa por un lado, y ácidos minerales fácilmente reutilizables tales como ácido clorhídrico o sulfúrico, o dióxido de carbono que sale del sistema en forma gaseosa, por otro lado.

10 El gas combustible alimentado al ánodo puede consistir en una mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono que procede de un reformado con vapor de agua u oxidación parcial de hidrocarburos o alcoholes ligeros. En una realización, el gas oxidante alimentado al compartimento de cátodo consiste en aire ambiental, que tiene la ventaja de ser extremadamente económico a pesar de una determinada disminución de eficiencia energética en la reacción catódica en comparación con el oxígeno puro. En otra realización, el gas oxidante alimentado al compartimento catódico consiste en aire enriquecido, por ejemplo aire con un contenido en oxígeno llevado al 50% por medio de un sistema de PSA económico conocido, que tiene la ventaja de proporcionar una eficiencia catódica muy próxima a la del oxígeno puro frente a un coste muy inferior. En varias plantas químicas que tienen hidrógeno y/u oxígeno económico disponible como subproductos de otros procesos, se demuestra que es más conveniente operar la electrodiálisis con reactivos puros en lugar de con mezclas.

20 Según otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de electrólisis despolarizada de disoluciones salinas, llevado a cabo en una célula tal como se describió anteriormente en el presente documento, que comprende alimentar la disolución salina que va a someterse a electrodiálisis, opcionalmente un cloruro, sulfato, carbonato o bicarbonato de sodio o potasio, a la entrada de una de las cámaras intermedias que retiran la disolución de escape en la salida relevante, alimentar un gas combustible que contiene hidrógeno en la entrada de cámara anódica y un gas oxidante que contiene oxígeno a la entrada de cámara catódica, retirando los gases de escape de las salidas relevantes, y conectar eléctricamente las mitades de carcasa anódica y catódica de manera recíproca. La conexión de mitades de carcasa puede ser o bien un simple cortocircuito, con inserción opcional de un amperímetro para mantener la densidad de corriente bajo control o de otros instrumentos de proceso, o puede incluir la inserción de un rectificador de baja potencia para suministrar una corriente continua; esto puede tener la ventaja de facilitar el ajuste de densidad corriente del procedimiento frente a un consumo de energía de pequeña entidad.

35 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento de electrólisis despolarizada de disoluciones salinas llevado a cabo en una célula equipada con dos cámaras intermedias, que comprende alimentar un electrolito de proceso, que contiene opcionalmente cloruro o sulfato de sodio o potasio, a la entrada de la cámara intermedia adyacente al compartimento catódico, retirando un gas de escape enriquecido en álcali de la salida relevante; alimentar una disolución ácida a la entrada de la cámara intermedia adyacente al compartimento anódico, retirando un gas de escape enriquecido en ácido de la salida relevante; alimentar un gas combustible que contiene hidrógeno a la entrada de cámara anódica y un gas oxidante que contiene oxígeno a la entrada de cámara catódica, retirando los gases de escape de las salidas relevantes, y conectar eléctricamente las mitades de carcasa anódica y catódica de manera recíproca. También en este caso, la conexión de mitades de carcasa puede ser o bien un simple cortocircuito, con inserción opcional de un amperímetro para mantener la densidad de corriente bajo control o de otros instrumentos de proceso, o puede incluir la inserción de un rectificador de baja potencia para suministrar una corriente continua.

45 Breve descripción del dibujo

El dibujo muestra una vista en sección transversal esquemática de una posible realización de célula de electrodiálisis según la invención del tipo que comprende dos compartimentos intermedios, antes del apriete final.

50 Descripción detallada del dibujo

En el dibujo se muestra una realización de una célula de electrodiálisis delimitada por la mitad 1 de carcasa catódica, la mitad 5 de carcasa anódica, que consiste en cuatro cámaras, concretamente la cámara A catódica, la primera cámara B intermedia adyacente a la cámara A catódica, la segunda cámara C intermedia adyacente a la cámara D anódica y la cámara D anódica.

60 La cámara A catódica está delimitada por la membrana 12 de intercambio iónico y la mitad 1 de carcasa catódica, y comprende una pluralidad de elementos para transmitir corriente eléctrica, en este caso en forma de tiras 2, un colector de corriente foraminoso, en este caso obtenido superponiendo una lámina 3 expandida de malla grande hasta una estera 4 elástica, un cátodo 10 de difusión de gas y una tela 11 hidrófila que separa el cátodo 10 de difusión de gas de la membrana 12 de intercambio iónico. La cámara D anódica está delimitada a su vez por la mitad

5 de carcasa anódica y el ánodo 9 de difusión de gas, y comprende una pluralidad de elementos para transmitir corriente eléctrica, en este caso en forma de tiras 6, y un colector de corriente foraminoso, en este caso obtenido superponiendo una lámina 7 expandida de malla grande y una lámina 8 expandida de malla más estrecha.

5 La primera cámara B intermedia está delimitada por las membranas 12 y 14 de intercambio iónico, que pueden ser respectivamente una membrana catiónica y una membrana aniónica, que tienen un espaciador 13 dispuesto entre medias, que puede consistir en una malla tridimensional compuesta de material polimérico.

10 La segunda cámara C intermedia adyacente a la cámara D anódica está delimitada por el ánodo 9 de difusión de gas y la membrana 14 de intercambio iónico, que tiene un percolador 15 dispuesto entre medias, que puede consistir en una malla tridimensional compuesta de material polimérico.

Los dos compartimentos A y D están conectados de manera recíproca en cortocircuito a través de un amperímetro.

15 Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se presentan en los ejemplos siguientes, que no se pretende que sean limitativos del alcance de la invención.

### EJEMPLO 1

20 Se montó una célula experimental según el esquema mostrado en la figura. La célula se componía de una mitad 1 de carcasa catódica compuesta por acero inoxidable AISI 310, sobre la que se sujetaron tiras 2 de pared: a su vez, sobre las tiras 2 se sujetó un colector 3 de corriente, compuesto por una lámina expandida de 1 mm de grosor con aberturas romboidales que tienen diagonales de 5 y 10 mm. Las tiras 2 y el colector 3 de corriente también estaban compuestos por acero inoxidable AISI 310. El colector de corriente se puso en contacto con una estera 4 elástica formada mediante un conjunto de espiras de hilo metálico de níquel de 0,3 mm de diámetro, que entraban en contacto a su vez con un conjunto que consistía en un cátodo 10 de difusión de gas (GDC) y una capa 11 hidrófila porosa. El GDC estaba compuesto por papel carbón grafitizado, que se impermeabilizó sumergiéndolo en una suspensión de politetrafluoroetileno seguido por un tratamiento térmico de sinterización llevado a cabo a 350°C: sobre la superficie del papel carbón opuesta a la que está en contacto con la estera 4, se había aplicado previamente una película catalítica, que consistía en una mezcla de partículas de PTFE y de platino soportada sobre carbono de alta superficie específica (60% de platino sobre carbono Vulcan XC-72/Cabot Corporation). La superficie catalizada del GDC fue de 20 x 20 cm<sup>2</sup>. El colector 3 de corriente y la estera 4 se recubrieron ambos con una película de plata de 5 µm de grosor dirigida a minimizar la resistencia eléctrica de contacto.

35 La pared de la mitad 1 de carcasa y la membrana 12 de intercambio catiónico (Neosepta CM-2/Astom Corp.) delimitaban una cámara A catódica alimentada con oxígeno puro. En una prueba diferente, se reemplazó el oxígeno por aire enriquecido que contiene el 60% de oxígeno.

40 La mitad 5 de carcasa anódica de titanio se equipó con tiras 6 de titanio tras lo cual se sujetó un colector de corriente, que consistía en una primera lámina 7 expandida de titanio de 1 mm de grosor con aberturas romboidales que tenían diagonales de 5 y 10 mm y una segunda lámina 8 expandida de 0,5 mm de grosor compuesta por titanio que contenía el 0,2% de paladio, con aberturas romboidales que tenían diagonales de 3 y 5 mm. El colector de corriente se mantuvo en contacto con el ánodo 9 de difusión de gas (GDA) compuesto por papel carbón grafitizado, que se impermeabilizó sumergiéndolo en una suspensión de politetrafluoroetileno seguido por tratamiento térmico de sinterización llevado a cabo a 350°C. La pared de la mitad 5 de carcasa y el GDA delimitaban una cámara D anódica alimentada con hidrógeno puro.

50 Sobre la superficie del papel carbón opuesta a la que estaba en contacto con la lámina 8 se había aplicado previamente una película catalítica, que consistía en una mezcla de partículas de PTFE y de platino soportada sobre carbono de alta superficie específica (60% de platino sobre carbono Vulcan XC-72/Cabot Corporation). Para minimizar la resistencia eléctrica de contacto entre la lámina 8 y el GDA, se aplicó una película de platino de 0,2 µm de grosor sobre la lámina 8 mediante electrodeposición.

55 La superficie catalizada del GDA tenía 20 x 20 cm<sup>2</sup> y se mantenía en contacto con una primera malla 15 de polietileno de 1 mm de grosor, en contacto a su vez con una membrana 14 de intercambio aniónico (Neosepta AMX/Astom Corp.): la malla 15 tenía la finalidad de garantizar un hueco preestablecido y uniforme entre el GDA y la membrana 14, cuyas superficies delimitaban la cámara C intermedia (segunda cámara intermedia anterior) atravesada por una disolución de ácido clorhídrico de concentración ajustada durante la fase de pruebas de entre el 1 y el 5%.

60

En una prueba diferente, la cámara C intermedia se alimentó con una disolución que contenía cloruro de sodio a una concentración que variaba entre 100 y 200 g/l.

5 La membrana 14 se mantuvo en contacto con una segunda malla 13 de polietileno también de 1 mm de grosor, en contacto a su vez con la membrana 12 de intercambio catiónico: la cámara B intermedia (primera cámara intermedia anterior) delimitada por dos membranas 12 y 14 se alimentó desde el fondo hasta la parte superior con una disolución de cloruro de sodio cuya concentración varió durante la prueba entre 100 y 200 g/l. La disolución de cloruro de sodio se recicló a través de un recipiente de recogida. En otra prueba, la disolución de cloruro de sodio no se recicló sino que se alimentó a la cámara C intermedia donde se generó una mezcla con ácido clorhídrico.

10 La célula se montó apretando con varillas de conexión adecuadas las mitades 1 y 10 de carcasa con los elementos 4, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 9 interpuestos junto con las juntas de estanqueidad periféricas relevantes (no mostradas) requeridas para evitar que los diversos fluidos escapasen al entorno externo. Tras el apriete de las dos mitades de carcasa, se comprimió la malla 4 elástica, garantizado una presión de contacto adecuada entre las diversas partes del conjunto.

15 Entonces se conectaron las cámaras de la célula a los circuitos de alimentación y extracción relevantes, en particular:

20 - la cámara A catódica con circuitos de alimentación de oxígeno puro o aire enriquecido y circuitos de extracción de gas oxidante de escape. Una tubería de descarga desde la que se extrajo sosa cáustica que percoló a través de la capa 11 porosa hidrófila se conectó a la parte inferior de la cámara. Se ajustó la concentración de sosa cáustica entre el 10 y el 20% variando la concentración de disolución de cloruro de sodio alimentada a la cámara B intermedia entre 100 y 200 g/l;

25 - la cámara B intermedia con circuitos de alimentación (parte inferior) de cloruro de sodio 100-200 g/l y circuitos de extracción (parte superior) de cloruro de sodio empobrecido;

30 - la cámara C intermedia con circuitos de alimentación (parte inferior) de ácido clorhídrico diluido y circuitos de extracción (parte superior) de ácido clorhídrico producto (1-5%);

- la cámara D anódica con circuitos de alimentación de hidrógeno usado como reactivo y circuitos de extracción de hidrógeno de escape.

35 La célula, termostatzada a 70°C mediante el control de la temperatura de las disoluciones alimentadas a las cámaras intermedias B y C, tenía una tensión de circuito abierto de 0,4 V. Tras cortocircuitar las mitades 1 y 10 de carcasa, se estabilizó la corriente de circulación, medida mediante un amperímetro insertado en el circuito eléctrico, a 80 A, que correspondía a una densidad de corriente de 2 kA/m<sup>2</sup> con una alimentación de oxígeno puro, y a 68 A, que correspondía a una densidad de corriente de 1,7 kA/m<sup>2</sup> con una alimentación de aire enriquecido que contenía el 60% de oxígeno, siendo ambos valores adecuados para aplicaciones industriales. A una concentración de cloruro de sodio de 100 g/l de disolución alimentada a la cámara B intermedia, la sosa cáustica tuvo una concentración del 15-17%. El rendimiento de producción de ácido clorhídrico y sosa cáustica fue de aproximadamente el 85%.

45 En una prueba posterior, se usó la disolución de cloruro de sodio tomada a la salida de la cámara B intermedia como alimentación de la cámara C intermedia. El producto en la salida de la cámara C intermedia contuvo en este caso ácido clorhídrico al 1-5% y cloruro de sodio 100-200 g/l.

## EJEMPLO 2

50 Se usó la misma célula del ejemplo 1, reemplazando sólo la membrana 14 de intercambio aniónico por una membrana de intercambio catiónico (Neosepta CM-2): en este caso una fracción de ácido excesiva producida en la cámara C intermedia migró a través de tal membrana a la cámara B intermedia. Se observó que una parte principal de esta pérdida se recuperaba cuando la disolución de cloruro de sodio que salía de la cámara B intermedia se enviaba a la entrada de la cámara C intermedia, en lugar de reciclarse: de este modo, de hecho, la cantidad de ácido clorhídrico efectivamente perdida se limitó a la fracción que migraba a través de la membrana 12. Esta fracción resultó ser sorprendentemente pequeña: el efecto favorable se atribuyó a la acción de los iones sodio formados por la disociación del cloruro de sodio, que redujo significativamente el índice de acidez de la transferencia. En particular, se obtuvo una corriente de cortocircuito de 84 A, que correspondía a una densidad de corriente de 2,1 kA/m<sup>2</sup>, y un rendimiento de producción de ácido y sosa cáustica de aproximadamente el 80%.

**EJEMPLO 3**

5 Se modificó la célula del ejemplo 1 reemplazando la capa 11 porosa hidrófila por una malla de polietileno de 0,5 mm de grosor equivalente a las mallas 13 y 15. Además, se alimentó la disolución diluida de ácido clorhídrico a la parte superior de la cámara C intermedia y se percoló hacia la salida colocada en la parte inferior. De una manera totalmente similar, la malla instalada reemplazando la capa 11 porosa hidrófila se alimentó desde la parte superior con una disolución de sosa cáustica diluida que se enriqueció con la percolación a la parte inferior de la que se extrajo. Se sometió a prueba este tipo de alimentación ya que reduce notablemente la altura piezométrica aplicada a GDA y GDC haciendo factible la construcción de células industriales con una altura vertical superior a 1 metro. La estructura de la célula de los ejemplos 1 y 2, por el contrario, somete a GDA y GDC a una altura piezométrica superior que corresponde a la carga hidráulica neta a la que se añaden los efectos dinámicos asociados con la disolución de flujo que sale de las cámaras intermedias B y C. Esta situación limita la altura máxima de la célula a aproximadamente 50-70 cm, de lo contrario la estructura interna de los electrodos de difusión de gas se inundaría con la pérdida consiguiente de rendimiento. La corriente de cortocircuito fue de 75 A, que corresponde a una densidad de corriente de aproximadamente  $1,9 \text{ kA/m}^2$ .

**EJEMPLO 4**

20 Se duplicó la prueba del ejemplo 1 tras simplificar la estructura de la célula eliminando la membrana 14 y la malla 13, operando con una sola cámara intermedia delimitada por el GDA 9 y la membrana 12. En este caso, se obtuvo un rendimiento de producción de ácido y de sosa cáustica de aproximadamente el 75%, todavía considerado aceptable para aplicaciones industriales, siempre que la cámara intermedia restante se alimente con un único paso de disolución de cloruro de sodio de una concentración por encima de 200 g/l a pH neutro. La corriente de cortocircuito fue de 92 A, que corresponde a una densidad de corriente de  $2,3 \text{ kA/m}^2$ .

**EJEMPLO 5**

30 Se duplicó la prueba del ejemplo 1 usando una disolución de sulfato de sodio con producción del 10% de ácido sulfúrico y del 15% de sosa cáustica. Los resultados obtenidos, en lo que se refiere al rendimiento de producción y a la corriente de cortocircuito, fueron sustancialmente equivalentes a los descritos para la producción de ácido clorhídrico y de sosa cáustica a partir de disoluciones de cloruro de sodio.

35 La descripción anterior no pretende limitar la invención, que puede usarse según diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de las mismas, y cuya extensión se define de manera unívoca por las reivindicaciones adjuntas.

40 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y variaciones del mismo tales como "que comprende" y "comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

45 La discusión de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente para el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se representa que cualquiera o todas estas materias formaran parte de la base de la técnica anterior ni que fueran conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

**REIVINDICACIONES**

1. Célula electrolítica para electrodiálisis de disoluciones salinas delimitada por una mitad de carcasa anódica y una mitad de carcasa catódica, que comprende:
- 5
- una cámara anódica delimitada por dicha mitad de carcasa anódica y por un ánodo de difusión de gas alimentado con un gas combustible que contiene hidrógeno;
  - al menos una cámara intermedia alimentada con un electrolito de proceso que consiste en una disolución que contiene un ácido y/o una sal, estando dicha al menos una cámara intermedia delimitada por dicho ánodo de difusión de gas y por una membrana de intercambio iónico;
  - una cámara catódica delimitada por dicha membrana de intercambio iónico y dicha mitad de carcasa catódica, que contiene un cátodo de difusión de gas alimentado con un gas oxidante que contiene oxígeno; estando la mitad de carcasa anódica y la mitad de carcasa catódica o bien mutuamente cortocircuitadas o bien conectadas a través de un rectificador de corriente con el polo positivo conectado a la mitad de carcasa anódica y el polo negativo conectado a la mitad de carcasa catódica.
- 10
- 15
2. Célula según la reivindicación 1, en la que dicha al menos una cámara intermedia comprende un percolador adecuado para alimentarse desde la parte superior con dicho electrolito de proceso, interpuesto entre dicho ánodo de difusión de gas y dicha membrana de intercambio iónico.
- 20
3. Célula según la reivindicación 1, que comprende dos cámaras intermedias, concretamente una primera cámara intermedia alimentada con una disolución salina y delimitada por dicha primera membrana de intercambio iónico y dicha segunda membrana de intercambio iónico y una segunda cámara intermedia alimentada con dicho electrolito de proceso que consiste en una disolución que contiene un ácido y/o una sal y delimitada por dicha segunda membrana de intercambio iónico y dicho ánodo de difusión de gas, en la que dicha primera membrana de intercambio iónico es preferiblemente una membrana catiónica y dicha segunda membrana de intercambio iónico es preferiblemente una membrana aniónica.
- 25
- 30
4. Célula según la reivindicación 3, en la que dicha segunda cámara intermedia comprende un primer percolador adecuado para alimentarse desde la parte superior con dicho electrolito de proceso que consiste en una disolución que contiene un ácido y/o una sal, estando interpuesto dicho primer percolador entre dicho ánodo de difusión de gas y dicha segunda membrana de intercambio iónico.
- 35
5. Célula según la reivindicación 3, en la que la alimentación de dicha segunda cámara intermedia está conectada a la salida de dicha primera cámara intermedia.
- 40
6. Célula según la reivindicación 3, en la que dicha primera cámara intermedia contiene un espaciador.
7. Célula según una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha cámara catódica contiene la disolución alcalina generada por el cátodo de difusión de gas.
- 45
8. Célula según la reivindicación 1, que comprende tres cámaras intermedias, concretamente una primera cámara intermedia alimentada con una disolución que contiene una base y/o una sal y delimitada por dicha membrana de intercambio iónico y por dicho cátodo de difusión de gas, una segunda cámara intermedia alimentada con dicho electrolito de proceso que consiste en una disolución que contiene un ácido y/o una sal y delimitada por una segunda membrana de intercambio iónico y por dicho ánodo de difusión de gas y una tercera cámara intermedia alimentada con una disolución salina.
- 50
9. Célula según la reivindicación 8, en la que dicha primera cámara intermedia comprende un percolador adecuado para alimentarse desde la parte superior con dicha disolución que contiene una base y/o una sal.
- 55
10. Célula según la reivindicación 8 ó 9, en la que dicha tercera cámara intermedia contiene un espaciador.
11. Célula según una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha disolución que contiene un ácido y/o una sal contiene un cloruro, sulfato, carbonato o bicarbonato de álcali.

12. Célula según una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha disolución que contiene un ácido y/o una sal contiene ácido clorhídrico o sulfúrico.

5 13. Célula según una de las reivindicaciones 1 a 13, en la que dicha conexión eléctrica externa es un circuito eléctrico que comprende un rectificador de corriente que tiene el polo positivo conectado a dicha mitad de carcasa anódica y el polo negativo conectado a dicha mitad de carcasa catódica.

14. Procedimiento de electrodiálisis de una disolución salina en una célula según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas simultáneas o secuenciales:

10 - alimentar el electrolito de proceso en la entrada de al menos una de dichas cámaras intermedias y retirar el gas de escape relevante en la salida respectiva;

15 - alimentar un gas combustible que contiene hidrógeno en la entrada de la cámara anódica y retirar el gas combustible empobrecido en hidrógeno en la salida respectiva;

- alimentar un gas oxidante que contiene oxígeno en la entrada de la cámara catódica y retirar el gas oxidante empobrecido en oxígeno en la salida respectiva;

20 - conectar eléctricamente entre sí las mitades de carcasa anódica y catódica, alimentando opcionalmente una corriente eléctrica continua a través de dicho rectificador,

en el que dicho electrolito de proceso contiene preferiblemente un cloruro, sulfato, carbonato o bicarbonato de álcali.

25 15. Procedimiento de electrodiálisis de una disolución salina en una célula según una de las reivindicaciones 3 a 11, que comprende las siguientes etapas simultáneas o secuenciales:

- alimentar el electrolito de proceso a una o más cámaras intermedias y retirar un gas de escape que contiene álcali en la salida respectiva;

30 - alimentar una disolución ácida en la entrada de dicha segunda cámara intermedia y retirar un gas de escape enriquecido en ácido en la salida respectiva;

35 - alimentar un gas combustible que contiene hidrógeno en la entrada de la cámara anódica y retirar el gas combustible empobrecido en hidrógeno en la salida respectiva;

- alimentar un gas oxidante que contiene oxígeno en la entrada de la cámara catódica y retirar el gas oxidante empobrecido en oxígeno en la salida respectiva;

40 - conectar eléctricamente entre sí las mitades de carcasa anódica y catódica, alimentando opcionalmente una corriente eléctrica continua a través de dicho rectificador,

en el que dicho electrolito de proceso y dicha disolución ácida alimentada a dicha segunda cámara intermedia contienen preferiblemente el mismo anión, opcionalmente cloruro o sulfato.

45

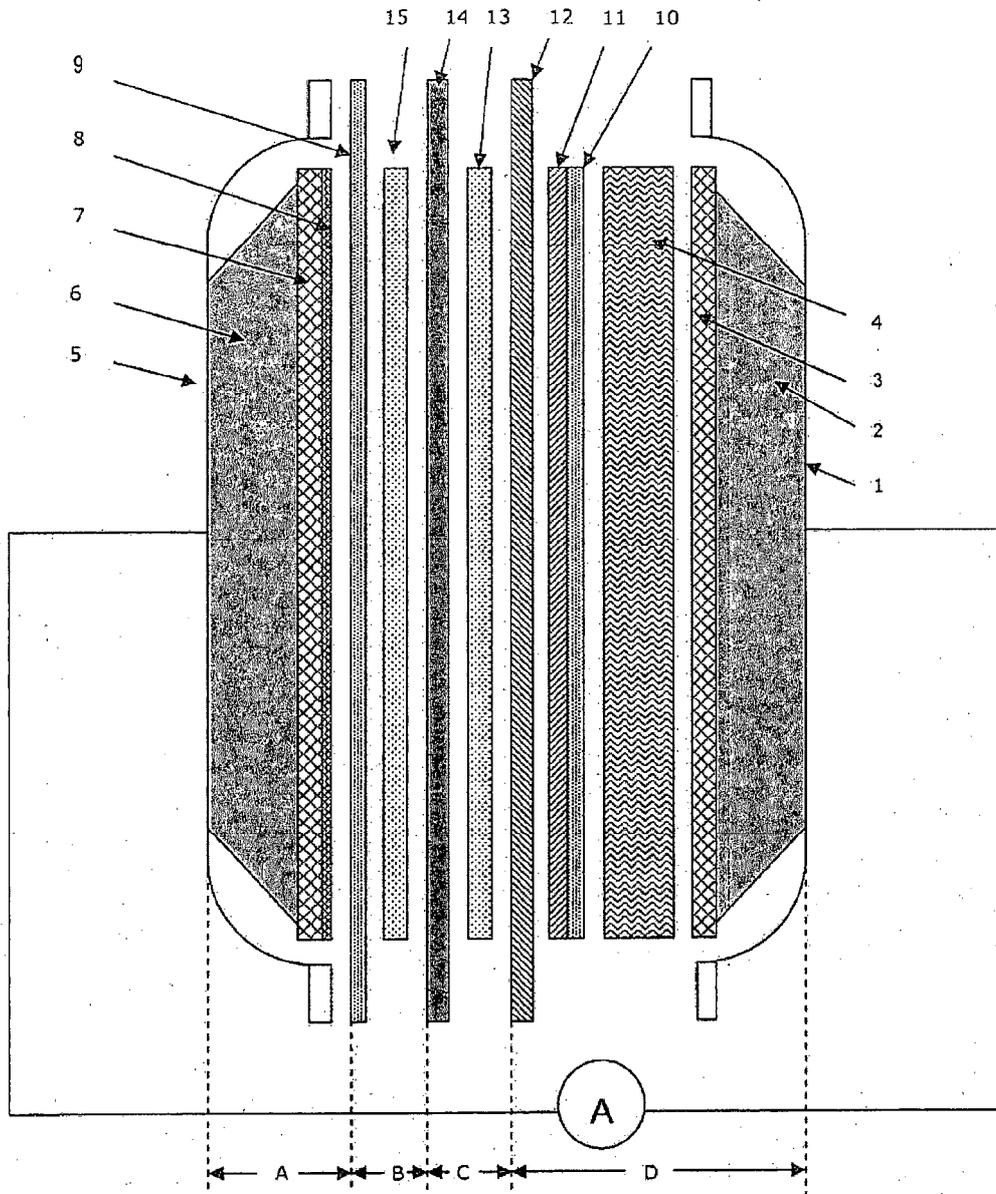


FIG. 1