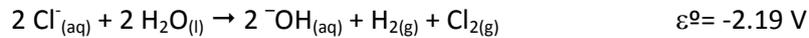


**Electrolisis industrial**○ Síntesis Cl<sub>2</sub> / NaOH

- El proceso de producción electrolítica más importante en países desarrollados



- El *voltaje teórico* necesario para la electrolisis es 2.19 V. En realidad, se utiliza un voltaje mayor debido a la resistencia interna de la célula y a los sobrepotenciales en los electrodos

- Usos del Cl<sub>2</sub>:

- Potabilización de aguas
- Cloruro de vinilo (VCM), monómero del PVC
- Producción de TiO<sub>2</sub>
- Blanqueo de celulosa en la industria del papel
- ...

- Usos del NaOH:

- Producción de aceites, jabones y detergentes
- Regeneración de resinas de intercambio iónico
- Blanqueo de celulosa en la industria del papel

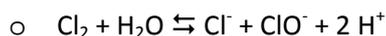
- Existen 3 procesos industriales diferentes:

- Celda de Hg
- Celda de diafragma
- Celda de membrana

- Los tres comparten la misma reacción anódica:



- En todos los casos la materia prima es una disolución de NaCl a pH < 4 para evitar la hidrólisis del Cl<sub>2</sub>, es decir para evitar que ocurra esto:



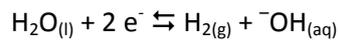
- En los 3 procesos la reacción anódica (síntesis de Cl<sub>2</sub>) se enfrenta a una reacción competitiva que está termodinámicamente favorecida



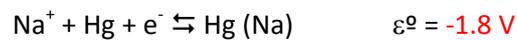
- Se evita por electrocatálisis, empleando ánodos de Ti / RuO<sub>2</sub> para los que el sobrepotencial correspondiente a la reacción anterior se maximiza mientras que el de formación de Cl<sub>2</sub> se minimiza
- A veces como ánodo también se utiliza grafito por las mismas razones

### Celda de Hg (67% de la producción mundial)

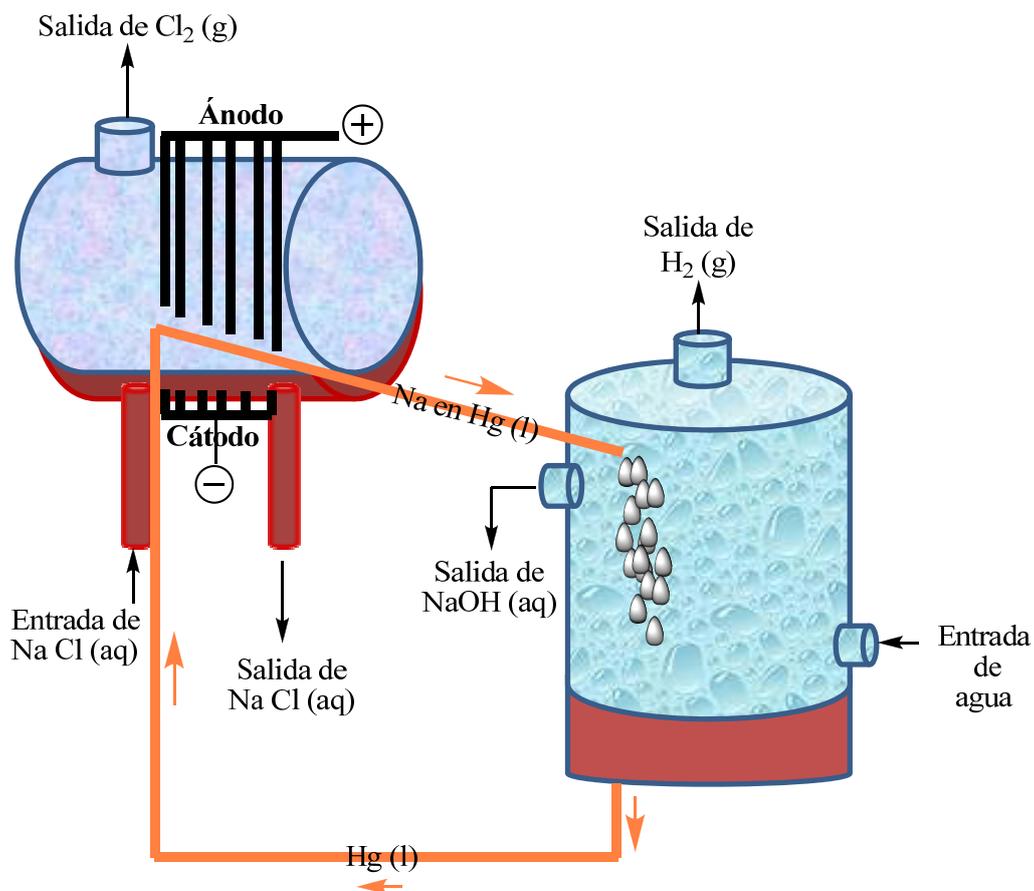
- El fundamento de este método reside en el hecho de que el sobrepotencial para la reducción del agua es muy elevado cuando se emplea un cátodo de mercurio:



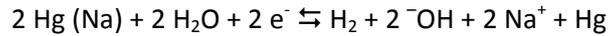
- Por lo tanto la reacción que tiene lugar en el cátodo es:



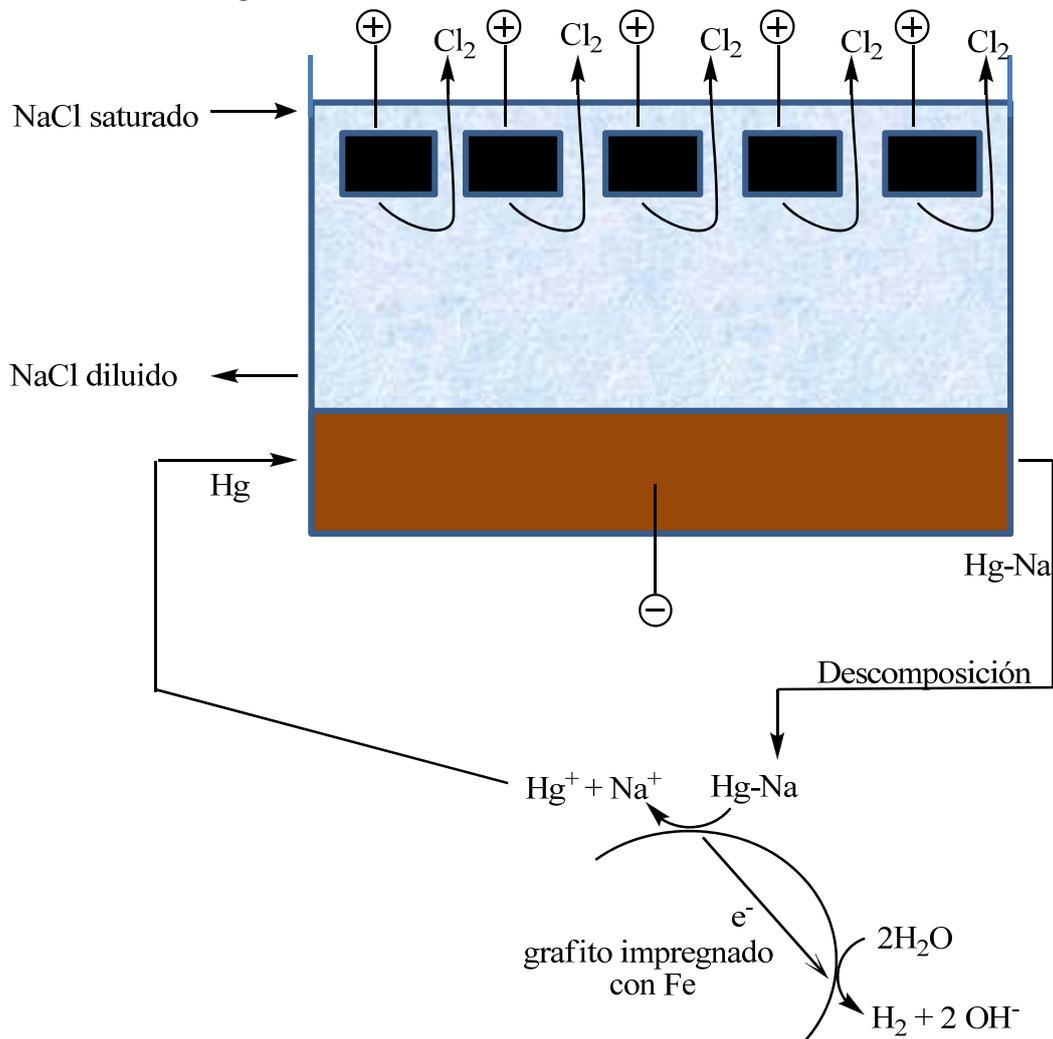
- El cátodo es un lecho de Hg ligeramente inclinado
- La amalgama Hg (Na) (aleación Hg-Na) se va concentrando a lo largo de la caída



La amalgama accede a un reactor secundario que contiene bolas de acero, sobre cuya superficie tiene lugar la reducción del H<sub>2</sub>O para obtener NaOH:

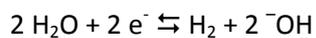


- Obteniendo NaOH en otro compartimento, evitamos que suba el pH y por tanto, la pérdida de Cl<sub>2</sub> por hidrólisis
- Con este procedimiento se obtiene una disolución de NaOH al 50%
- El potencial de trabajo es de aproximadamente 4.5 V
- Esta técnica industrial requiere un tratamiento específico de aguas residuales debido a la alta toxicidad del Hg



**Celda de diafragma (27% de la producción mundial) y celda de membrana (6%)**

- La reacción catódica en ambos casos es

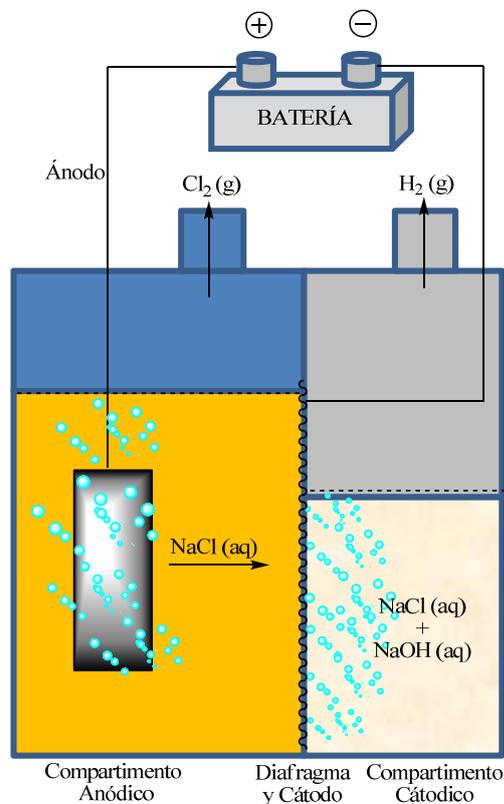


- El cátodo es de Ni por tener un valor bajo de sobrepotencial para la obtención de H<sub>2</sub>
- Cl<sub>2</sub> y NaOH se producen en el mismo reactor
- El potencial a aplicar es inferior al aplicado en la celda de Hg, por lo que el coste eléctrico de la obtención de Cl<sub>2</sub> y NaOH es inferior al del proceso en celda de Hg
- No requieren procesos de purificación de aguas y fangos residuales
- Como la reacción catódica aumenta el pH, favorece la hidrólisis del Cl<sub>2</sub>

$$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + 2 \text{H}^+$$
- Para evitarla, las especies Cl<sub>2</sub> y OH<sup>-</sup> deben separarse mediante el uso de
  - un separador físico: Diafragma
  - un separador selectivo: Membrana

#### Celda de Diafragma:

- El diafragma y el cátodo se fabrican generalmente como una unidad compuesta, formada por asbesto o una mezcla de polímero y asbesto depositada sobre una red de alambre de acero



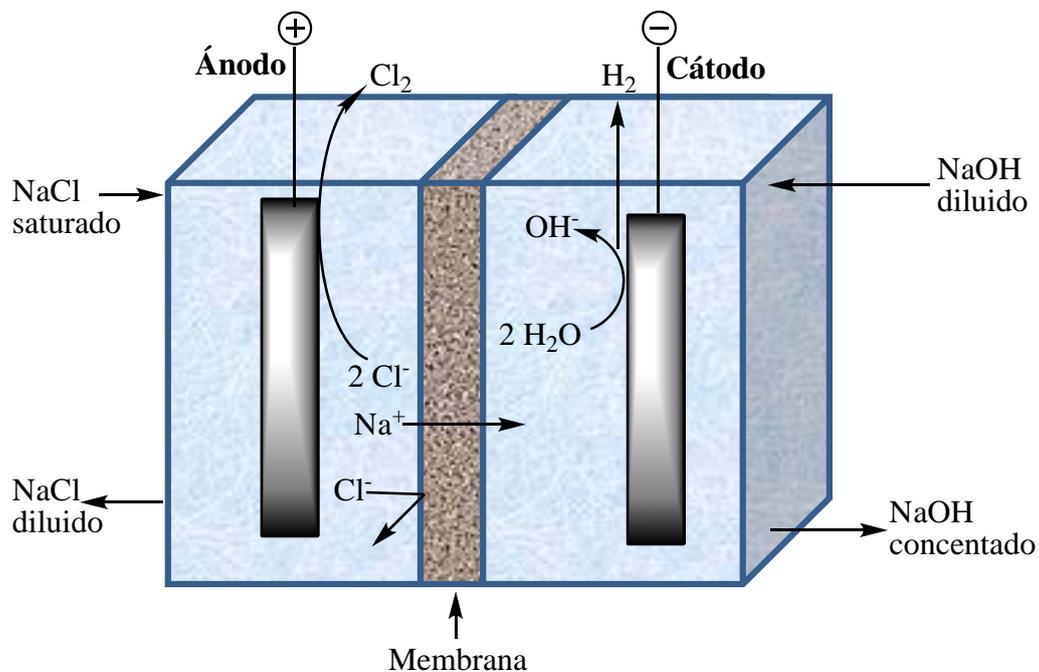
- El NaCl (aq) del compartimento anódico se mantiene a un nivel ligeramente superior al del compartimento catódico. Esto origina un flujo gradual de NaCl (aq)

entre ambos compartimentos y reduce el flujo de NaOH (aq) hacia el compartimento anódico

- El voltaje aproximado de trabajo es de 3.5 V (sustancialmente inferior al requerido para trabajar en la celda de mercurio)
- El diafragma dificulta pero no impide el paso de  $\text{OH}^-$  hacia el ánodo
- La concentración de NaOH en el catolito no puede aumentar mucho (10 - 15%) para evitar su difusión hacia el ánodo
- Para obtener una concentración del 50%, se debe incluir una etapa de concentración que genera un aumento del coste

### Celda de Membrana:

- Parecida a la celda de diafragma, donde se sustituye el diafragma poroso por una membrana intercambiadora de cationes (generalmente hecha con un polímero fluorocarbonado)
- La membrana permite el paso entre los compartimentos anódico y catódico de los cationes hidratados ( $\text{Na}^+$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), pero restringe en gran medida el flujo de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$
- La concentración de NaOH en el catolito puede alcanzar el 30-35%, por lo que se alcanza la concentración del 50% a un coste inferior que en el proceso de diafragma



- En algunos países (Japón) la tecnología del Hg está prohibida y en muchos otros está siendo sustituida lentamente por la tecnología de membrana que, siendo más cara, no produce contaminación por metales pesados.