

P - 4169.-



1945

169868

169868

12 MAYO 1945

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE CONSOLIDATED MINING AND SMELTING COMPANY
OF CANADA, LIMITED, entidad canadiense, establecida en
215 St. James Street West, Montreal, Quebec, Canadá,
por:

"UN PROCEDIMIENTO ELECTROLITICO PARA LA
PRODUCCION DE HIDROGENO Y OXIGENO".-

=====

Este invento se refiere a la electrolisis
del agua para la producción de hidrógeno y oxígeno, usan-
do un electrolito acuoso de álcali cáustico en una pila
electrolítica, y se propone especialmente ofrecer un



1945

169868

agente de adición que tiene la propiedad de reducir en forma importante el voltaje de funcionamiento que se requiere normalmente para efectuar dicha electrolisis.

5 El invento se propone ofrecer un agente de adición para electrólitos acuosos de álcali caústico empleados para la producción electrolítica de hidrógeno y oxígeno, que comprende una sustancia soluble en el electrolito y cada molécula de la cual contiene por lo menos un átomo de vanadio, como componente esencial.

10 La descomposición del agua para la producción comercial de hidrógeno y oxígeno implica el uso de una pila electrolítica y un electrolito formado habitualmente por una solución acuosa de álcali caústico en la cual este álcali, tal como hidróxido sódico o hidróxi-
15 do potásico, está presente para aumentar la conductibilidad eléctrica del electrolito.

En general las pilas electrolíticas, que son del tipo de tanque o de filtro-prensa, emplean cátodos de acero o hierro dulces y ánodos de hierro niquelado. El
20 diseño de la pila y sus partes asociadas es con preferencia tal que se reduzcan al mínimo los voltajes de contacto.

En el funcionamiento de una pila electrolítica, es deseable que el voltaje entre los electrodos se mantenga todo lo bajo que razonablemente se pueda para
25 hacer funcionar la pila con un bajo consumo de energía para obtener el mayor rendimiento de ésta, compatible con



1945

169868

otras consideraciones económicas.

El agente de Adición del presente invento comprende, en general, una sustancia soluble en un electrolito acuoso de álcali caústico, y cada molécula de la cual contiene por lo menos un átomo de vanadio como componente esencial. Se ha descubierto que la introducción de este agente de adición en un electrolito acuoso de álcali caústico empleado para la producción de hidrógeno y oxígeno, incluso en pequeñas cantidades, tiene por efecto reducir el voltaje normal de funcionamiento de la pila.

También se ha descubierto que la presencia de impurezas tales como cinc, plomo, estaño, germanio o talio, incluso en pequeñas concentraciones en el electrolito de álcali caústico, da frecuentemente por resultado un aumento en el voltaje que debe suministrarse para hacer funcionar la pila, reduciendo así el rendimiento de la energía y aumentando el coste del funcionamiento de la pila.

Como ejemplo específico del efecto de la presencia de cinc, se hizo funcionar una pila a una intensidad de corriente de unos 7,2 amperios por cm^2 de superficie catódica, y el cinc que se depositaba en los cátodos determinó un aumento en el voltaje entre los electrodos de 0.30 voltios desde los 2.28 voltios primitivos a 2.58 voltios.

Se ha descubierto que el tratamiento del



169868

electrolito con el presente agente de adición determina una importante reducción del voltaje de funcionamiento.

5 También se ha descubierto que la reducción
del voltaje de funcionamiento es tal que se contrarresta
un aumento de voltaje, si lo hubiere, debido a la presencia de impurezas como las citadas anteriormente. Aunque el invento es por completo independiente de consideraciones teóricas en cuanto a la manera de producirse estos resultados por el agente de adición, una explicación posible puede ser la de que los átomos de vanadio contenidos en el agente de adición, se depositan probablemente combinados en su mayor parte con átomos de otro elemento por lo menos, como una película sobre los cátodos,
10 con el resultado de que las superficies catódicas tienen un supervoltaje mas bajo con respecto al hidrógeno cuando se reviste con la película que cuando esta película no existe. Esta explicación puede también aplicarse a la reducción de voltaje obtenida cuando hay impurezas
15 presentes en el electrolito, porque el depósito que contiene los átomos de vanadio puede cubrir parcial o totalmente las impurezas depositadas, con el resultado de que se contrarreste parcial o totalmente el defecto indeseable de dichas impurezas.

25 El agente de adición contiene átomos de vanadio y es tal que al disolverse el electrolito, se obtienen átomos de vanadio en solución en el mismo. Los



1945 169808

átomos de vanadio pueden introducirse en el electrolito por disolución en el mismo de vanadio elemental, tal como por disolución anódica de aleación de ferrovanadio, o pueden añadirse en la forma de una combinación de vanadio que sea soluble en el electrolito de álcali cáustico. Por ejemplo, el agente de adición puede añadirse directamente al electrolito como pentóxido de vanadio o como un vanadato, tal como el metavanadato sódico o potásico, o en forma de sales de vanadio, tales como el cloruro o el sulfato, con la consiguiente mejora en el voltaje de funcionamiento. El vanadio se emplea con preferencia en la forma de una combinación que pueda disolverse convenientemente en el electrolito de álcali cáustico para formar una solución que luego se puede añadir al electrolito de la pila.

Los ejemplos siguientes sirven para ilustrar los mejores resultados de funcionamiento obtenidos por el uso del agente de adición del presente invento.

Ejemplo 1.— En un ensayo de laboratorio, una pila, que funcionaba con una solución de potasa cáustica al 25% como electrolito y a la temperatura de unos 70°C, mostró un voltaje de funcionamiento de 1.98 voltios. La adición de 100 mg de cinc por litro al electrolito aumentó el voltaje de funcionamiento a 2.31 voltios. En este punto, se descubrió que la adición de vanadio en forma de pentóxido vanádico en la medida de unos 500 mg de V_2O_5 por litro de electrolito rebajó el voltaje a 1.93



1945

169868

voltios. Después de la adición de vanadio, ulteriores adiciones de cinc hasta un total de 200 mg por litro de electrolito no aumentaron el voltaje por encima de 1.93 voltios.

5 Ejemplo 2.- En un ensayo en escala comercial, empleando una celda para 10.000 amperios, que contenía como electrolito una solución de potasa cáustica al 25%, funcionaba a una densidad de corriente de 7,2 amperios por cm² y a temperatura de unos 70°C y contenía unos
10 200 mg de cinc por litro de electrolito como impureza, el voltaje era de 2.28 voltios. La adición al electrolito de 453 grs de pentóxido vanádico (correspondiente a una concentración inicial de unos 300 mg de vanadio por litro de electrolito) redujo el voltaje a unos
15 2.10 voltios.

Los siguientes ejemplos 3, 4, 5 y 6, son ilustrativos del efecto del agente de adición cuando como impureza existen estaño, plomo, talio o germanio. En estos ensayos se usaron pilas de laboratorio que funcionaban con una solución de potasa cáustica al 25% como
20 electrolito, a una intensidad de corriente de 7 amperios por cm² y a temperatura de 70°C.

Ejemplo 3.- La adición de 100 mg de estaño por litro de electrolito elevó el voltaje de funcionamiento de una pila desde 2.13 a 2.43 voltios. Unos 300 mg de vanadio en forma de pentóxido vanádico se añadieron por cada litro de electrolito y el voltaje de funciona-

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



169868

miento bajó a su valor original de 2.13 voltios.

Ejemplo 4.- La adición de 50 mg de plomo por litro de electrólito aumentó el voltaje de funcionamiento de una pila desde 2.02 a 2.34 voltios. Unos 300 mg de vanadio, en forma de pentóxido vanádico, se añadieron luego por litro de electrólito y el voltaje de funcionamiento bajó a 2.03 voltios.

Ejemplo 5.- La adición de talio a un electrolito de pila aumentó el voltaje de funcionamiento de 2.08 a 2.11 voltios. Unos 300 mg de vanadio en forma de pentóxido vanádico se añadieron después por litro de electrólito y el voltaje de funcionamiento cayó a 2.05 voltios.

Ejemplo 6.- La adición de germanio a un electrolito de pila aumentó el voltaje de funcionamiento de 2.03 a 2.11. Luego se añadieron unos 300 mg de vanadio en forma de pentóxido vanádico por litro de electrólito, y el voltaje de funcionamiento descendió a su valor primitivo de 2.03 voltios.

Se observará que los resultados obtenidos en los cuatro ensayos anteriores, ejemplos 3, 4, 5 y 6, son similares a los obtenidos cuando hay presente cinc como impureza en el electrolito.

Ejemplo 7.- En una pila de ensayo de laboratorio que contenía como electrólito una solución al 25% de potasa cáustica de pureza de reactivo de laboratorio y funcionaba a una densidad de corriente de 7 am-



1945 169868

perios por cm^2 y a temperatura de 70°C , la adición de 300 mg de vanadio en forma de pentóxido vanádico por litro de electrólito redujo el voltaje en 0.05 voltios.

5 Ejemplo 8.- En un ensayo en un grupo de celdas para 10.000 amperios, cada una de las cuales contenía una solución al 25% de una potasa cáustica de alto grado de pureza industrial como electrolito, y funcionaba a una intensidad de corriente de 7,2 amperios por cm^2 y a temperatura de unos 70°C , habiéndose tomado todas las precauciones posibles para evitar contaminación por impurezas, la adición a cada celda de unos 300 mg de vanadio en forma de pentóxido vanádico por litro de electrólito, bajó el voltaje de funcionamiento en promedio de 2.24 a 2.08, voltios.

10

15 Se observará, por los ejemplos 7 y 8, que se obtiene una importante reducción de voltaje por la aplicación del agente de adición del presente invento cuando se usa un electrólito de gran pureza, que contiene, a lo sumo, solo cantidades muy pequeñas de impurezas.

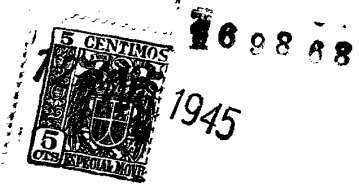
20 En la producción comercial en gran escala de hidrógeno y oxígeno, cuando se usa un electrólito de pureza comercial, el efecto del agente de adición al bajar el voltaje de funcionamiento puede reconocerse y medirse incluso cuando solo se añaden cantidades mínimas de agente de adición al electrólito, por ejemplo, cantidades equivalentes estequiométricamente a unos 3 mg de vanadio por litro de electrólito. Es difícil determinar el efec-

25



1945 169808

to de cantidades de agente de adición equivalentes a menos
de 3 mg de vanadio por litro debido a las fluctuaciones
normales del voltaje de la pila. Cantidades iniciales
mayores de agente de adición añadidas al electrólito pro-
ducen reducciones de voltaje correspondientemente mayo-
res, hasta cantidades que ofrecen concentraciones equi-
valentes a unos 300 mg de vanadio por litro. Una reduc-
ción ligeramente mayor en el voltaje de funcionamiento
puede obtenerse con cantidades de agente de adición que
ofrecen mas de 300 mg por litro, pero el aumento de la
reducción de voltaje en cualquier conjunto prescrito de
condiciones de funcionamiento parece acercarse a un lí-
mite mas allá del cual la adición de ulteriores cantida-
des de agente de adición no determina ninguna reducción
apreciable ulterior en el voltaje. Por ejemplo, las adi-
ciones de pentóxido vanádico al electrólito en cantida-
des correspondientes a unos 10 g de vanadio por litro
se han comprobado aportan solo una ligera mejora sobre
la adición de pantóxido vanádico en cantidades correspon-
dientes a unos 300 mg de vanadio por litro en pilas que
funcionaban a voltajes normales en condiciones análogas.
La magnitud de la reducción del voltaje de funcionamien-
to depende, no solo de la cantidad de agente de adición
añadido al electrolito sino tambien de otros varios fac-
tores tales como el voltaje de funcionamiento antes del
tratamiento, el tipo de impurezas que pueden estar pre-
sentes en el electrólito y la concentración en éste de



dichas impurezas. La cantidad óptima de agente de adición a añadir al electrólito puede determinarse fácilmente por experimentación, por ejemplo, pueden añadirse diferentes cantidades de agente de adición a distintas pilas, y medirse el voltaje de funcionamiento en cada pila al cabo de unos días de funcionamiento. En procedimientos en gran escala para la producción electrolítica de hidrógeno y oxígeno, es preferible mantener en el electrólito de la pila la concentración de agente adicional añadiendo al electrólito no tratado vanadio en forma de pentóxido vanádico en cantidad desde unos 100 mg a 1.000 mg aproximadamente y con preferencia de unos 500 mg de V_2O_5 por litro. Se prefiere emplear pentóxido vanádico porque es el producto comercial que mas económicamente proporciona átomos de vanadio en una forma adecuada para la conveniente adición al electrólito. Se ha comprobado que el polvo de pentóxido vanádico fundido de calidad comercial, que contiene como un 85% de V_2O_5 , es satisfactorio para su uso como agente de adición. El análisis químico del V_2O_5 de calidad comercial, es por ejemplo, el que sigue:

H_2O	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	V_2O_5	CaO
		Fe_2O_3					
1.0% Vest.		1.7% Vest.		5.8%	4.8%	84.0%	Vest.

El polvo de pentóxido vanádico puede añadirse fácilmente a las pilas electrolíticas en cantidades controladas disolviendo una cantidad medida del polvo en una so-



1945 169868

lución acuosa de álcali cáustico, tal como el electrólito de la pila. Una vez que el polvo se ha disuelto y la solución resultante se ha añadido al electrólito en una pila, se verá que el voltaje de funcionamiento de la pila se reduce en comparación con el voltaje de funcionamiento que prevalecía antes que el agente de adición se añadiera al electrólito.

Se ha indicado antes que se cree que la reducción de voltaje es determinada, por lo menos en parte, por la formación en los cátodos de una película que contiene átomos de vanadio, depositándose esta película en las superficies de los cátodos durante el funcionamiento de la pila. El funcionamiento continuo de las pilas durante un periodo de varios meses después de disolver el agente adicional en el electrólito puede dar por resultado una disminución gradual de la reducción de voltaje inicial. Esta disminución de la reducción de voltaje puede ser ocasionada por el depósito de impurezas en la película catódica que contiene átomos de vanadio, o pérdida de esta película por los cátodos. Se ha descubierto que la disminución gradual en el efecto del tratamiento inicial con el agente de adición puede vencerse por tratamiento suplementario, en la forma antes descrita, con ulteriores cantidades del agente de adición. La operación extensa del procedimiento en escala comercial puede ilustrarse con referencia al ejemplo 8. Después de un periodo de varios meses puede comprobarse que la reducción de vol-



169868

1945

taje inicialmente producida añadiendo unos 500 mg de V_2O_5 por litro de electrólito ha disminuido apreciablemente. Para asegurar una reducción de voltaje en todo el periodo de funcionamiento de la pila pueden emplearse según se requiera, por ejemplo, a intervalos de 3 a 4 meses tratamientos suplementarios con el agente de adición correspondiendo a unos 125 mg de V_2O_5 por litro de electrólito. Estos tratamientos suplementarios pueden hacerse a intervalos mas frecuentes empleando cantidades mas pequeñas de agente de adición si se desea, o el tratamiento se puede hacer continuo después de la adición inicial suministrando cantidades muy pequeñas de una solución del agente de adición diariamente al agua que se suministra a la pila.

Los análisis de los depósitos en los cátodos de pilas que se han tratado con el agente de adición revelan la presencia en el depósito de los elementos silicio, aluminio, magnesio, calcio, hierro, vanadio, carbono y oxígeno. El silicio, aluminio, magnesio y calcio parecen presentarse en los depósitos con óxidos, y probablemente proceden de otras partes de la pila, por ejemplo, los diafragmas de amianto que rodean los electrodos y que se emplean usualmente en las pilas comerciales para la producción de hidrógeno y oxígeno. La presencia de hierro explica por el uso de tanques de acero para contener el electrólito y de electrodos de hierro o de acero. Por supuesto, el vanadio se añade a la pila con arreglo al



109808

1945

5 presente invento. El carbono está presente en el depósito como carbonato, formado en el electrólito por carbonatación de la solución de álcali cáustico con el bióxido carbónico de la atmósfera. El oxígeno se combina en la forma de óxidos y sales. Depósitos que contienen los citados elementos distintos del vanadio se observan también en los cátodos de pilas que no han sido tratadas con el agente de adición, pero estos depósitos no efectúan una reducción en el voltaje de funcionamiento de las pilas.

10 La compleja naturaleza química del vanadio es bien conocida, y por causa de su complejidad no se ha determinado la forma efectiva en que se dan los átomos de vanadio en los cátodos de las pilas tratadas según el invento. Cuando se disuelve en el electrólito vanadio en forma de su pentóxido, y la pila lleva funcionando algún tiempo, se ha comprobado que la película del cátodo contiene vanadiatos y óxidos de vanadio, pero puede también haber otras formas moleculares e iónicas de vanadio. Aunque se sabe que la película catódica que contiene átomos de vanadio es la que origina por lo menos parte de la reducción del voltaje, puede ser que ejerzan alguna influencia los átomos de vanadio del electrólito o del ánodo. Sin embargo, en vista de la sencillez del procedimiento, las reacciones complicadas químicas e iónicas que pueden ocurrir con átomos de vanadio en un electrólito de álcali cáustico que sufre electrolisis no son de interés principal. El hecho im-

15

20

25

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



169868

portante en relación con el invento es que se obtiene una reducción en el voltaje de funcionamiento cuando se incluyen átomos de vanadio en el electrodo de álcali cáustico.

5 Se ha comprobado también que el uso del agente de adición en el electrólito tiene la ulterior ventaja de suprimir por lo menos una de las causas de la producción de gases mezclados de hidrógeno en los ánodos cuando se despolariza la pila. Por ejemplo, si el electrólito contiene cinc como impureza, una parte considerable del cinc presente puede depositarse en los cátodos durante el funcionamiento de la pila. Cuando las pilas están sin funcionar, el cinc depositado en los cátodos se vuelve a disolver gradualmente con formación de hidrógeno en los cátodos. Sin embargo, si una batería de pilas se despolariza conectando eléctricamente los terminales, la disolución tiene lugar más rápidamente y el desarrollo de hidrógeno tiene lugar parcial o totalmente en los ánodos. El hidrógeno producido en los ánodos se mezcla con el oxígeno que puede estar presente en el sistema colector o con el oxígeno producido cuando la pila se pone de nuevo en funcionamiento productivo. El gas recuperado de los ánodos durante los pocos minutos primeros de funcionamiento después de la despolarización puede así ser potencialmente explosivo. Otras impurezas metálicas, por ejemplo, estaño, que tiene propiedades electroquímicas comparables a las del cinc, muestran un

10

15

20

25



169868

1945

efecto similar.

Aunque el uso del agente de adición en el electrólito, probablemente por su acción correctiva sobre las impurezas del electrólito o las impurezas depositadas en los cátodos, se ha comprobado que suirine una de las fuentes de la producción de la mezcla gaseosa de hidrógeno y oxígeno en el ánodo cuando la pila se despolariza, debe entenderse que otros factores además de la presencia de impurezas pueden también ocasionar un gas mixto de hidrógeno en el ánodo cuando se inicia el funcionamiento de la pila después de la despolarización, de manera que el uso del agente de adición no asegura la eliminación de esta contingencia.

Se ha descubierto en la producción comercial de hidrógeno y oxígeno, que la inclusión del agente de adición en el electrólito de álcali cáustico por disolución en el mismo ha dado por resultado una importante reducción en el voltaje necesario para mantener una intensidad de corriente predeterminada en las pilas. Esta reducción de voltaje efectúa una reducción en el consumo de energía con un considerable ahorro en el coste de producción de hidrógeno y oxígeno o, alternativamente, por razón de la reducción de voltaje debida al tratamiento prescrito, pueden hacerse funcionar pilas adicionales para aumentar el rendimiento total de hidrógeno y oxígeno, sin aumentar el consumo de energía. En la práctica efectiva del invento con esta última alternativa, se ha



169868

1945

visto que es posible aumentar el rendimiento de hidrógeno y oxígeno como en un 5% sin ningún aumento del consumo de energía.

5 Se entenderá claramente que la práctica del invento no se limita a los ejemplos específicos arriba expuestos. Otras modificaciones pueden ser evidentes a los profesionales a la luz de las enseñanzas aquí contenidas, sin apartarse de la finalidad del invento según se define en las reivindicaciones anexas.

10

- - - - - N O T A - - - - -

- - - - -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1a. Un procedimiento electrolítico para la producción de hidrógeno y oxígeno partiendo de agua, empleando un electrólito de álcali cáustico en una pila electrolítica; caracterizado por la adición al electrólito de vanadio en forma soluble y en cantidad suficiente para reducir el voltaje de funcionamiento de la pila.

20

2a. Un procedimiento electrolítico para producir hidrógeno y oxígeno partiendo de agua según se reivindica en el punto 1a, en el cual el vanadio se añade al



169868

electrólito en forma de pentóxido de vanadio.

5 3a. Un procedimiento electrolítico para producir hidrógeno y oxígeno según se reivindica en los puntos 1a ó 2a, en el cual se añade vanadio al electrolí- te en cantidad equivalente a la obtenida añadiendo por lo menos 3 mg y hasta 500 mg de pentóxido de vanadio por litro de electrolíto.

10 4a. El procedimiento de reducir el voltaje de funcionamiento de una pila electrolítica para la electrolisis de agua empleando un electrolíto de álca- lí cáustico, que comprende añadir vanadio en forma solu- ble al electrolíto.

15 5a. Un procedimiento electrolítico para la producción de hidrógeno y oxígeno.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de diecisiete hojas es- critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1 - SEP. 1945

P.- A.-

Alberto de Elzabura