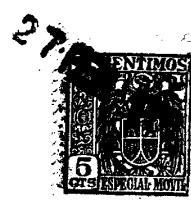


PATENTE DE INVENCION



Le. A. 1791

226946

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Dispositivo para la obtención de ácido crómico"

SOLICITANTE: FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft, entidad
alemana, domiciliada en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

- La oxidación electrolítica de soluciones de sal crómica ácidas, especialmente soluciones de sulfato crómico, a ácido crómico, se efectúa en escala técnica hasta ahora exclusivamente en celdas con diafragmas en posición vertical,
5. tal y como está descrito en la patente alemana 103.860. Con esta disposición se origina durante la electrolisis en la cámara catódica, debido a la traslación de SO_3 a cámara anódica, un empobrecimiento en SO_3 del catolito y un enriquecimiento del anolito en SO_3 . El contenido de óxido de
10. cromo del catolito no se puede oxidar porque el óxido de



- cromo como catión en la disposición vertical de los diafragmas no puede llegar a la cámara anódica. En el transcurso de la electrolisis se origina un desplazamiento de la concentración en el sentido de que en la cámara anódica se obtiene un ácido crómico fuertemente enriquecido con ácido sulfúrico mientras que en la cámara catódica se obtiene una solución de sulfato crómico que está empobrecida en ácido sulfúrico. Esta desventaja se quiere contrarrestar disponiendo varias celdas una detrás de la otra en forma de cascada y dejando penetrar alternativamente al catolito empobrecido en SO_3 en la cámara anódica, mientras que en la cámara catódica se deja penetrar solución de cromosulfato fresco. En el anolito se efectúa ahora la oxidación a ácido crómico y al mismo tiempo se alimenta desde el catolito el ácido sulfúrico que falta. Determinadas dificultades consisten en que la construcción en forma de cascada resulta muy cara. Las células fabricadas totalmente de plomo son pesadas, lo que implica una inversión relativamente elevada de plomo. La construcción especial de la celda implica una tensión de bornas relativamente elevada de 3,5-4 V, el consumo en kW para 100 kg. de ácido crómico se encuentra comprendido entre 380-430 kW. No han faltado ensayos para eliminar por medidas especiales, las dificultades que presenta el desplazamiento de la concentración.
15. un ácido crómico fuertemente enriquecido con ácido sulfúrico mientras que en la cámara catódica se obtiene una solución de sulfato crómico que está empobrecida en ácido sulfúrico. Esta desventaja se quiere contrarrestar disponiendo varias celdas una detrás de la otra en forma de cascada y dejando penetrar alternativamente al catolito empobrecido en SO_3 en la cámara anódica, mientras que en la cámara catódica se deja penetrar solución de cromosulfato fresco. En el anolito se efectúa ahora la oxidación a ácido crómico y al mismo tiempo se alimenta desde el catolito el ácido sulfúrico que falta. Determinadas dificultades consisten en que la construcción en forma de cascada resulta muy cara. Las células fabricadas totalmente de plomo son pesadas, lo que implica una inversión relativamente elevada de plomo. La construcción especial de la celda implica una tensión de bornas relativamente elevada de 3,5-4 V, el consumo en kW para 100 kg. de ácido crómico se encuentra comprendido entre 380-430 kW. No han faltado ensayos para eliminar por medidas especiales, las dificultades que presenta el desplazamiento de la concentración.
20. En el anolito se efectúa ahora la oxidación a ácido crómico y al mismo tiempo se alimenta desde el catolito el ácido sulfúrico que falta. Determinadas dificultades consisten en que la construcción en forma de cascada resulta muy cara. Las células fabricadas totalmente de plomo son pesadas, lo que implica una inversión relativamente elevada de plomo. La construcción especial de la celda implica una tensión de bornas relativamente elevada de 3,5-4 V, el consumo en kW para 100 kg. de ácido crómico se encuentra comprendido entre 380-430 kW. No han faltado ensayos para eliminar por medidas especiales, las dificultades que presenta el desplazamiento de la concentración.
25. Determinadas dificultades consisten en que la construcción en forma de cascada resulta muy cara. Las células fabricadas totalmente de plomo son pesadas, lo que implica una inversión relativamente elevada de plomo. La construcción especial de la celda implica una tensión de bornas relativamente elevada de 3,5-4 V, el consumo en kW para 100 kg. de ácido crómico se encuentra comprendido entre 380-430 kW. No han faltado ensayos para eliminar por medidas especiales, las dificultades que presenta el desplazamiento de la concentración.
30. No han faltado ensayos para eliminar por medidas especiales, las dificultades que presenta el desplazamiento de la concentración.
35. Por ejemplo, en la patente alemana 117.949 se propone evitar el desplazamiento de la concentración regulando las intensidades de corriente en la cámara catódica y anódica, de tal manera, que la electrolisis y la hidrodifusión están equilibradas. De acuerdo con la patente alemana nº 138.441 se puede aumentar el efecto igualador de la difusión desconec-
- 40.



tando totalmente la corriente durante cierto tiempo. La velocidad de la difusión es, sin embargo, tan reducida, que no se logra el efecto deseado. Si se desconecta temporalmente la corriente, entonces la corriente de polarización que se forma, reduce una parte del ácido crómico que ya se ha formado. Además, se originan daños en el ánodo de plomo por la formación de sulfato de plomo. Por estas razones no se ha logrado imponer este procedimiento. Lo mismo sucede con el procedimiento según la patente inglesa 19.029 del año 1900.

45. En la patente alemana nº 199.248 se describe un procedimiento exento de diafragmas donde la reducción catódica se debe eliminar mediante aditivo de sulfatos alcalinos o acetatos alcalinos. La ulterior comprobación ha demostrado que de ninguna manera se elimina la reducción catódica y que, además, la adición de acetatos causa pérdidas de corriente que conducen a la destrucción de las placas anódicas.

55. También se conoce desarrollar los catodos en forma de barras que están rodeadas con diafragmas de amianto. El espacio entre la barra catódica y el diafragma está relleno con tierra silicea, etc. Con soluciones fuertes de sulfato crómico ácido sulfúricas, el tejido de amianto se destruye relativamente deprisa. La tensión resulta con elevada 3,5 hasta 3,6 V. Debido a la mayor abertura de los poros del tejido de amianto se presentan procesos de difusión, de manera que el rendimiento medio de corriente solamente alcanza 65 a 70%.

60. El procedimiento según la patente alemana nº 182.287 introduce, en lugar de diafragmas en posición vertical,

70.



paredes separadoras porosas, en posición vertical, que no llegan hasta el fondo. El electrolito penetra desde el fondo en la cámara catódica, y es empujado por el electrolito, que sigue fluyendo hacia la cámara anódica en tal forma, que primeramente se pasan los lugares que presentan la mayor intensidad de corriente y en las corrientes verticales ascendentes finalmente los lugares de intensidad de corriente más baja. La tensión es de 3,5 hasta 4 V, el rendimiento de corriente de 78-83 %, Para 100 kg. de CrO_3 se consumen 370-400 kWh.

Con la patente alemana 251 694 se ha dado a conocer un procedimiento sin diafragmas que esencialmente consiste en que se utiliza un anodo que se compone de una base de plomo sobre la que se encuentra lana o desperdicios de plomo. El electrolito atraviesa el anodo forzándosele así una vía de oxidación larga. La tensión del baño es de 3,2 W, el rendimiento de corriente es de 80%. Debido a la falta de diafragmas la celda resultará muy lábil durante el servicio. Las corrientes dentro de la celda, como se originan fácilmente por el desarrollo de gas, pueden conducir a que el catolito no oxidado sea evacuado mezclado con anolito oxidado.

La patente alemana 303. 165 describe un procedimiento para la oxidación libre de diafragmas que se caracteriza porque la oxidación se efectúa en presencia de sales cupríferas. Mientras que en todos los procedimientos sin diafragma, hasta ahora descritos, el hidrógeno nascente que se presenta en el catodo actúa en forma reductora sobre el ácido crómico ya formado, en este ahora se precipita cobre en el cátodo. El procedimiento presupone una cantidad de



cobre utilizada equivalente a la cantidad de corriente implicada.

105. Nuevas proposiciones consisten en que, o bien se aumentan las intensidades de corriente catódica a 1,7-10 amp/cm² reduciendo así la reducción, o bien utilizar como material catódico wolfram o molibdeno o sus óxidos de superficie o bien, finalmente, añadir a los electrolitos o, en caso de celdas de diafragmas, al catolito ácido de wolfram o de molibdeno en cantidades de 0.1 %. En el primer caso solamente se obtiene un rendimiento de corriente de 68-72 %. Al aplicar mayores densidades de corriente catódica (aproximadamente 10-13 amp/cm²) aumenta la tensión en las bornas a 5,5 V. En el segundo caso la utilización de alambres de wolfram o de molibdeno resulta demasiado cara con relación a catodos de plomo. En el tercer caso la adición de ácido de wolfram o de molibdeno causa también gastos adicionales.

120. Para la ejecución técnica de procedimientos de electrolisis, por ejemplo para la electrolisis de sulfato de cinc, tal y como se describe en la patente alemana nº 259.151 o también para la electrolisis de cloruro alcalino con catodo rezumante, como se describe en la patente alemana 407.87 se hace uso de celdas de electrolisis con diafragmas horizontales o inclinados; asimismo para electrolisis de soluciones de sulfato de sodio según el procedimiento de amalgama, como está descrito en las patentes austriacas 60968 y 151940. El caso es idéntico para la obtención de plata pura de una aleación de oro y plata en un electrolito de nitrato de cobre-nitrato de plata, según el procedimiento de la patente americana 2.250.937, o en la oxidación electro-



lítica y reducción de compuestos orgánicos según el procedimiento de la patente americana nº 2.427.433.

135. El objeto de la presente solicitud es una celda electrolítica para la obtención de ácido crómico, por oxidación electrolítica de solución de sal crómica, ^{ácida} compuesta de una celda separada por un diafragma en posición horizontal o inclinada, en una cámara catódica superior, que contiene el cátodo, y en una cámara anódica inferior, que contiene el ánodo, estando la cámara catódica provista con una entrada para electrolito y una salida para el hidrógeno y la cámara anódica con una salida para el electrolito y otra para el oxígeno, y el fondo de la cámara anódica está conectado conductoramente con un electrodo perforado mediante barras distanciadoras y la conexión de corriente se encuentra en el fondo. El cátodo se compone de una aleación de plomo-antimonio, preferentemente con 4% de antimonio mientras que el ánodo se compone de plomo blando.
140. En la celda se ha compensado el volumen del ánodo con la carga de corriente en forma tal, que la duración de la estancia del anolito en la cámara anódica es 1-4 veces la carga teórica de amperios-hora para una oxidación al 100%.
145. El fondo de plomo de la cámara anódica está unido conductoramente por barras distanciadoras con un electrodo de plomo y la conexión de corriente se ha colocado en el fondo de plomo de manera que, tanto el fondo de la celda como el electrodo de plomo perforado, conductoramente unido a él, hacen de ánodos. La corriente se reparte entonces sobre ambos ánodos de acuerdo con la ley de
- 150.
- 155.
- 160.



165. Kirchheff y la intensidad de corriente anódica es, en cada anodo, mas reducida que como sería el caso utilizando un solo anodo. La reducción de la intensidad de corriente anódica tiene un efecto favorable sobre el rendimiento de corriente anódica. La solución de sulfato crómico, que pasa a través del diafragma, tropieza primeramente sobre el anodo superior perforado donde se oxida la mayor parte del sulfato crómico en ácido crómico. La parte no oxidada tropieza en su camino posterior con el segundo anodo que tambien tiene reducida intensidad de corriente y se oxida aquí. Por
170. la disposición de dos anodos con espacio intermedio se crea aquí una zona de reposo o de sosiego. No se forman corrientes turbulentas que son las responsables de la hidrofusión. Las corrientes ascendentes se encuentran con el segundo
175. anodo donde son frenadas. Finalmente, la reducción de la intensidad de la corriente tiene el efecto de bajar la tensión, de manera, que el consumo de energía es más reducido que en las celdas de construcción acostumbrada. La nueva construcción de celda evita, por lo tanto, todas las
180. desventajas adheridas a las celdas de ácido crómico hasta ahora conocidas con diafragmas horizontales o ligeramente inclinados.

185. Preferentemente, se subdivide la celda en dos partes, es decir, en una cámara catódica con un revestimiento de una aleación de plomo y antimonio con , convenientemente, 4% de antimonio y una cámara anódica con un revestimiento de plomo blando, uniéndose ambas partes entre sí, aisladas a la corriente.

190. De acuerdo con la invención se elimina el origen del desplazamiento de la concentración en el electrolito,



- dejando que el electrolito, bajo la influencia de la fuerza de gravedad caiga continuamente a través de un diafragma horizontal o ligeramente inclinado a la cámara anódica a tal velocidad que no se puedan originar los desplazamientos de concentración por conducción eléctrica y difusión.
195. La velocidad de caída se regulará convenientemente de tal manera, que de acuerdo con la carga de corriente de la cámara anódica fluya un anolito oxidado en un 80 - 85% . Ensayos sobre este respecto han demostrado que bajo
200. estas condiciones se pueden oxidar continuamente soluciones de sulfato crómico con un grado de oxidación de 80 - 87 % con un rendimiento de corriente de 85-78% en flujo continuo. La tensión de las bornas es entonces de 3,0 - 3,2 V y el consumo de kWh para 100 kg de CrO_3 de 350-325. Esto significa,
205. con relación a los procedimientos hasta ahora conocidos y utilizados un ahorro de 60-70 kWh/100 kg. de CrO_3 .
- Entre las muchas formas de ejecución que se pueden idear para esta celda, y cuyo principio consistirá siempre en que el catolito fluye con una velocidad exactamente regulable, por la fuerza de gravedad, a través de un diafragma a la cámara anódica dejándola salir de ésta, describamos con más detalle la forma de ejecución mostrada en la ilustración o dibujo adjunto.
210. La celda está compuesta de dos partes, La parte inferior, la artesa a) representa la cámara anódica. Se compone del recipiente de hierro forjado que está emplomado homogéneamente con plomo blando y tiene bridas. El fondo está inclinado hacia el centro. En el punto más bajo se encuentra el tubo de salida b) para el anolito
215. que sale de la celda a través de un sifón. El fondo de
- 220.



225. la artesa está directamente conectado a la alimentación de corriente. Sobre el emplomado homogéneo, se han soldado barras distanciadoras de plomo que soportan el verdadero anodo de plomo perforado e). El lado del anodo de plomo dirigido hacia el diafragma d) contiene, a su vez, tiras distanciadoras que están revestidas de tejido de cristal, que llevan el diafragma d) compuesto de cuarzo sinterizado o silicato de tierra arcillosa. El diafragma puede estar en posición horizontal, convenientemente sin embargo,
230. con una inclinación de 10 - 45°. Sobre el diafragma se encuentran tiras de material sintético aislante, por ejemplo, de cloruro polivinílico reblandecido, sobre las que se ha colocado el cátodo e) que, a su vez, está soldado al bastidor de cátodo f) homogéneamente emplomado con plomo duro.
235. El bastidor del cátodo está embridado en forma aislada a la artesa anódica. La cámara catódica está finalmente cerrada por la tapa g) que está provista de aberturas de entrada h) para el electrolito y un tubo de salida i) para el hidrógeno que se desarrolla. Debajo del diafragma en
240. la cámara anódica se encuentra la tubería de salida de gas k) para el oxígeno que se desarrolla en cantidades reducidas.

245. Se ha demostrado ser conveniente utilizar plomo blando como material para el anodo. Según aumentan los contenidos de antimonio se reducen los rendimientos de corriente, para llegar a su mínimo con un contenido de 4% de antimonio en el plomo. Si se aumenta el contenido de antimonio se obtiene una ligera mejora del rendimiento de corriente que finalmente vuelve a bajar según se aumenta el contenido de antimonio. Como material para el catodo
- 250.



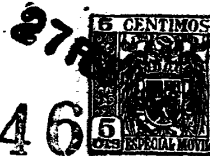
se utiliza convenientemente una aleación de antimonio al 4% que solamente tiene un efecto reductor muy reducido, mientras que plomo blando y aleaciones con más de 4% de antimonio muestran mayores efectos reductores.

255. Las intensidades de corriente anódica no deberán sobrepasar convenientemente los 0,03 amp/cm². Las densidades de corriente catódica se deberán mantener todo lo elevadas que sea posible para evitar una reducción de sal de cromo. Convenientemente no se bajará por debajo de una intensidad de corriente de 0,03 amp/cm².
260. La cámara anódica se mantendrá convenientemente tan grande que el tiempo de estancia del electrolito en ella sea superior al tiempo que, medido en la carga Ah, sea necesario para obtener una oxidación teórica. La dimensión favorable se encuentra en 1 - 4 veces el volumen de electrolito.
- 265.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Dispositivo para la obtención de ácido crómico";
270. caracterizándose por lo siguiente:
- 275.

- 1º.- Dispositivo para la obtención de ácido crómico, caracterizándose por una celda electrolítica para la obtención de ácido crómico por oxidación electrolítica de solución de sal crómica ácida, compuesta de una celda separada por un diafragma en posición horizontal o incli-
- 280.



- nada en una cámara catódica superior, que contiene el cátodo, y en una cámara anódica inferior, que contiene el ánodo, estando la cámara catódica provista con una entrada para electrolito y una salida para el hidrógeno y la cámara anódica, con una salida para el electrolito y otra para el oxígeno, y el fondo de la cámara anódica está conectado conductoremente con un electrodo perforado mediante barras distanciadoras y la conexión de corriente se encuentra en el fondo.
- 285.
290. 2º.- Dispositivo, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el cátodo se compone de una aleación de plomo-antimonio, preferentemente con aproximadamente 4% de antimonio.
295. 3º.- Dispositivo, según reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizándose porque el ánodo se compone de plomo blando.
300. 4º.- Dispositivo, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizándose porque el volumen anódico está compensado con la carga de corriente de manera tal que la duración de la estancia del anolito en la cámara anódica es 1 - 4 veces la carga teórica de amperios-hora, para una oxidación al 100%.
305. 5º.- Dispositivo, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizándose porque la celda electrolítica está subdividida en dos partes, la cámara catódica con un revestimiento de una aleación de plomo antimonio con, convenientemente, 4% de antimonio y la cámara anódica con un revestimiento de plomo blando y ambas partes están unidas entre sí en forma aislada a
310. .la corriente.

27 FEB



6ª .- Dispositivo para la obtención de ácido crómico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

315.

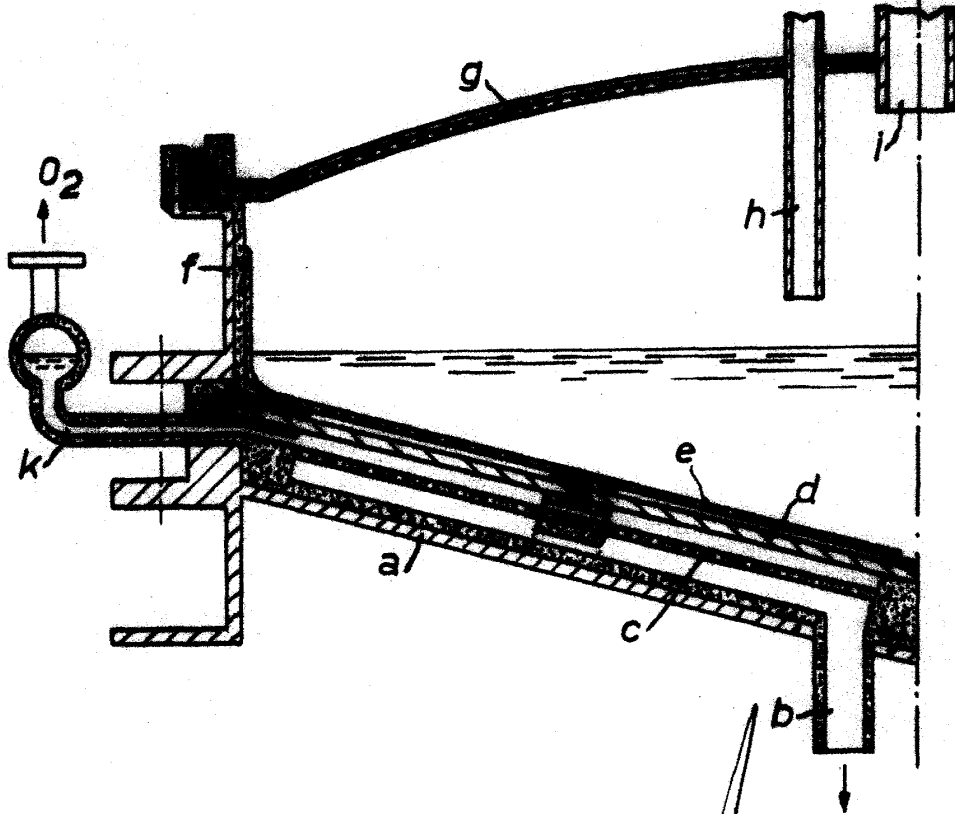
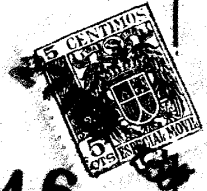
Madrid, 27 de febrero de 1956.

FARBENFABRIKEN BAYER Aktiengesellschaft.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
A.P.

BSCALA VARIABLE.

226946



Madrid, 7 FEB. 1938

J. GOMEZ ACEVEDO Y MOREY
P. P.