

273004



25 ENE 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N
formulada el 16 de Diciembre de 1961, con el Nº 273.004
en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de CARUS CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 1375 Eighth Street, La Salle, Illinois, Esta-
dos Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA OXIDAR ELECTROLITICAMENTE MANGANATO
POTASICO A PERMANGANATO POTASICO"

Este invento se refiere a la producción de permanganato
potásico, y particularmente, a un procedimiento mejorado y
muy eficiente de tipo continuo para la producción de perman-
ganato potásico por oxidación electrolítica de manganato po-
tásico.

5

Los métodos hasta ahora utilizados para la producción
de permanganato potásico por oxidación electrolítica de man-
ganato potásico incluyen un método de tipo discontinuo, en el

273004



que la solución de manganato potásico se agita o se pasa por gravedad en corrientes paralelas a través de grupos de células que tienen cátodos y ánodos separados. Otro método se funda en hacer pasar una solución de manganato potásico en flujo por gravedad, en serie, a través de un cierto número de células dipolares adyacentes. La solución de alimentación de manganato potásico se prepara disolviendo manganato potásico en hidróxido potásico acuoso, produciendo una solución concentrada que contiene de 100- 225 gramos por litro de manganato potásico. Esta solución se carga en una célula y se somete a electrolisis hasta que se oxida al punto final, o, en el caso de oxidación en un cierto número de células en serie, la solución se oxida parcialmente, se cristaliza el permanganato potásico producido, y se continúa la electrolisis, por una segunda pasada a través de las células. Este proceso se repite hasta que la oxidación es completa. El permanganato potásico se retira entre pasadas para evitar la cristalización en las células.

Los métodos hasta ahora utilizados tienen el inconveniente de la poca pureza de los cristales del permanganato potásico obtenido, especialmente como consecuencia de la presencia de sales dobles de permanganato potásico y manganato potásico que requieren operaciones de recristalización e implican procedimientos de recuperación. Surgen complicaciones debidas a la cristalización en las células, las eficiencias de conversión y de la célula suelen ser bajas, y el consumo de fuerza suele ser elevado. La construcción de las células electrolíticas y su funcionamiento exigen instalaciones bastante grandes e inversiones de capital considerables, mucho espacio, costes operatorios y mano de obra.

273004

25



El presente invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento mejorado para producir permanganato potásico, superando los inconvenientes que hasta ahora se venían encontrando.

5 Otro objeto es proporcionar un procedimiento nuevo y mejorado que puede funcionar de modo continuo para dar constantemente y con seguridad un producto de alta calidad.

Un objeto adicional es producir cristales de permanganato potásico, directamente, de alta pureza, sin sales dobles,
10 al mismo tiempo que se rebajan considerablemente las operaciones de acabado y recuperación.

Otro objeto es proporcionar un procedimiento que tenga elevadas eficiencias de oxidación y electrolítica.

Un objeto complementario es proporcionar un procedimiento
15 de oxidación realizado en flujo electrolítico regulado en una célula cerrada.

Otro objeto aún es proporcionar un procedimiento en el que las condiciones de electrolisis se regulan de acuerdo con la producción de oxígeno en la célula.

20 Otro objeto es proporcionar una célula electrolítica mejorada y el electrodo para la misma, especialmente adaptado para el procedimiento.

Un objeto particular es proporcionar un electrodo dipolar muy eficiente para la célula, suministrando densidades
25 de corriente elevadas al cátodo y densidades de corriente bajas al ánodo.

Estos objetos y otros, ventajas y funciones del invento se desprenderán evidentemente de la memoria descriptiva y de los dibujos que se adjuntan, en los que las partes iguales
30 se identifican por los caracteres de referencia iguales en

273004



cada uno de los dibujos, y donde,

La figura 1 es una representación esquemática de un procedimiento general preferido, que muestra un método para emplear la nueva célula y la relación del nuevo procedimiento realizado en la misma;

La Figura 2 es una perspectiva de una célula preferida o grupo de células, tal como se emplea en el invento;

La Figura 3 es una perspectiva fragmentaria ampliada y una vista en sección de la célula;

La Figura 4 es una sección fragmentaria más ampliada que ilustra el conjunto y construcción de los electrodos para formar una célula individual del grupo de células;

La Figura 5 es una vista en planta desde abajo ampliada de un electrodo, tomada sobre la línea 5-5 de la Figura 4;

La Figura 6 es una vista en planta desde arriba ampliada de un electrodo final o base, tomada sobre la línea 6-6 de la Figura 4;

La Figura 7 es una vista en planta fragmentaria más ampliada de un elemento cátodo del electrodo, que corresponde a una vista tomada sobre la línea 5-5 de la Figura 4;

La Figura 8 es una vista en alzado lateral del elemento de la Figura 7;

La Figura 9 es una vista en sección transversal ampliada de un distribuidor, tomada sobre la línea 9-9 de la Figura 5;

La Figura 10 es una vista en sección transversal ampliada que ilustra la construcción de uno de los distribuidores, tomada sobre la línea 10-10 de la Figura 5;

La Figura 11 es una vista en planta desde abajo fragmentaria, ampliada, de un electrodo terminal o de la parte



10504

25 ENE 1905

superior, tomada sobre la línea ll-ll de la Figura 3; y

La Figura 12 es un gráfico de la eficiencia del ánodo en función de la proporción de oxígeno contenido en los gases producidos en la célula.

5 El nuevo procedimiento y aparato a que aquí se alude se refieren especialmente a las Figuras 2-12 de los dibujos. La Figura 1 ilustra el uso preferido en el procedimiento general reivindicado en mi solicitud de patente de introducción española nº 273.003, presentada con esta misma fecha. El nuevo
10 procedimiento de la misma abarca proporcionar una solución de manganato potásico en solución de hidróxido potásico acuoso, mezclar o diluir la solución con solución de producto, oxidar electrolíticamente la solución resultante, y cristalizar la solución resultante para producir cristales de permanganato
15 potásico, y siendo un líquido madre la solución de producto antes mencionada. El procedimiento puede realizarse de modo continuo con la máxima ventaja. Cuando se haga referencia aquí a manganato potásico, se entenderá que se alude a la fórmula K_2MnO_4 , donde el manganeso funciona como hexavalente.

20 El resultado del nuevo procedimiento es que puede prepararse solución concentrada de manganato potásico desde el principio, lo cual es de máxima conveniencia en las operaciones de fabricación, desde el punto de vista de la solubilidad del manganato potásico en solución acuosa de hidróxido
25 potásico, y mantener volúmenes de solución dentro de límites prácticos para el manejo y elaboración. Al mismo tiempo, se ha encontrado de acuerdo con el invento que la solución de alimentación a la célula electrolítica se realiza del modo más ventajoso con solución diluida de manganato potásico. Se
30 evita la formación de sal doble, y se mejora considerablemente

27304



la pureza del permanganato.

La dilución de la solución de manganato se lleva a cabo mezclando con líquidos madre o análogos, que son productos de la electrolisis. Este mezclado sirve también para devolver el manganato potásico que queda después de la oxidación. Igualmente, es muy importante que se usa parte de los líquidos madre para obtener la solución concentrada de manganato, que proporciona una cantidad de permanganato potásico en ella en una concentración sustancial, que sirve para prevenir la hidrolisis del manganato potásico concentrado. Al mismo tiempo, el hidróxido potásico se devuelve y se utiliza de nuevo continuamente, retirándose parte del líquido madre de la circulación para eliminar el hidróxido potásico producido en el proceso.

Así, pues, el nuevo procedimiento general es preferiblemente un procedimiento cíclico para oxidar electrolíticamente manganato potásico, cristalizar el producto de oxidación para producir cristales de permanganato potásico y líquido madre, eliminar parte del líquido madre para separar el hidróxido potásico producido, añadir manganato potásico y agua al resto del líquido madre, y devolver la solución resultante a la oxidación electrolítica.

El invento que aquí se reivindica se refiere particularmente al nuevo procedimiento de oxidación electrolítica y a la nueva construcción de la célula. Las características importantes del nuevo procedimiento incluyen la oxidación en una célula cerrada, el flujo del electrolito, en corriente del mismo sentido con el flujo de los gases producidos, y la regulación de las condiciones de la electrolisis de acuerdo con la producción de oxígeno en la célula. La solu-

273004



ción de alimentación está constituida de preferencia por solución diluida de manganato potásico. La célula está compuesta por una pluralidad de células individuales dipolares cerradas, y el electrolito fluye en serie a través de las células.

5 La oxidación electrolítica de la solución de manganato potásico que contiene permanganato potásico se realiza para producir una cantidad de permanganato potásico dentro de su solubilidad en la solución o el electrolito después de oxidación. La cristalización de la última solución da cristales de 10 permanganato potásico de gran pureza, y el líquido madre que queda se usa nuevamente en el proceso, con las ventajas considerables arriba mencionadas.

La nueva construcción de célula comprende electrodos nuevos y una combinación y disposición ventajosas de las partes. La célula completa comprende una pluralidad de células 15 electrolíticas dipolares adyacentes adaptadas para aplicar a la misma un voltaje en serie y para hacer circular un electrolito a su través en serie, teniendo las células dipolares electrodos que comprenden una hoja de metal conductora que 20 forma un ánodo, elementos metálicos conductores eléctricamente conectados con la hoja y que sobresalen hacia fuera desde puntos espaciados distribuidos sobre una superficie de la misma, y material aislante que rellena los espacios entre los elementos con los extremos exteriores de los elementos descubiertos, formando los extremos descubiertos un cátodo. 25

Haciendo referencia a la Figura 1 de los dibujos, el procedimiento comienza con la preparación de una solución acuosa en hidróxido potásico de manganato potásico, en un tanque de lixiviación 1. Se suministra al sistema manganato 30 potásico fresco, y el manganato potásico recuperado y devuel-

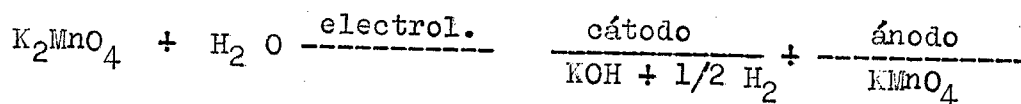
273004



25 EN

to se añade al mismo. El manganato se lixivia o se disuelve en solución acuosa de hidróxido potásico que constituye los líquidos madre del sistema, conteniendo hidróxido, manganato potásico y permanganato potásico. Para la disolución del manganato, se utilizan las aguas de lavado, incluyendo el agua de lavado de permanganato. Las aguas de lavado reemplazan al agua retirada del proceso cíclico, rebajando la concentración de hidróxido potásico de los líquidos madre al grado deseado para una elevada eficiencia de la célula.

10 La solución de lixiviación se bombea por medio de una bomba 2 desde el tanque 1 a un filtro 3, para separar los materiales insolubles. El filtrado pasa a un segundo tanque de mezclado 4, donde se diluye o se mezcla con una nueva cantidad de líquido madre producido en el proceso. En funcionamiento continuo, puede colocarse un tanque depósito, no representado en el dibujo, entre el primero y el segundo de los tanques de mezclado 1 y 4. Las cantidades de líquido madre suministradas a los tanques de mezclado primero y segundo, 1, y 4, se retiran de un cristizador subsiguiente 5, adyacente a la parte superior de la solución del mismo. Los materiales suministrados al segundo tanque de mezclado 4 se calientan con vapor vivo, pero pueden emplearse otros medios de calefacción. La solución se retira entonces y se bombea por medio de una bomba 6 a una célula electrolítica 7. La solución procedente del segundo tanque 4 constituye el electrolito de la célula, y pasa a través de dicha célula en flujo regulado para oxidación del manganato potásico a permanganato potásico de acuerdo con la siguiente ecuación:



La solución oxidada procedente de la célula 7 es conducida a un separador de gas 8, donde los gases producidos se dejan escapar de la solución y se analizan continuamente para conocer la proporción de oxígeno. La solución se lleva después a un elevador 9 conectado con el cristalizador 5, y se bombea en sentido ascendente por el elevador, junto con un gran volumen de líquido procedente del cristalizador, por medio de una bomba 10. El contenido del elevador descarga en un vaporizador 11, que se mantiene bajo presión reducida, o se evacua, por medio del condensador y equipo de vacío representado en 12. En el vaporizador tiene lugar la evaporación y enfriamiento consiguiente de la solución.

La solución enfriada contenida en el vaporizador está sobresaturada con permanganato potásico, y desciende sobre el cristalizador en 5 en un punto adyacente al fondo del mismo. La sobresaturación se relaja en el cristalizador, formando los cristales de permanganato potásico los núcleos o cristales presentes en el cristalizador. Esto da como resultado una cantidad de cristales de permanganato potásico y una masa de líquido madre saturado en el cristalizador.

Se retira líquido madre de la parte superior del cristalizador, como se ha descrito anteriormente, y se retiran cristales de permanganato potásico en forma de una papilla por la parte inferior, mediante una bomba 13. Los cristales de permanganato potásico se separan y se lavan con agua en una centrífuga 14, después de lo cual se secan por medios corrientes, que no se representan. El líquido madre procedente de la centrífuga se devuelve al cristalizador. Una porción del líquido contenido en el cristalizador 5 se retira también y se lleva a un



1 3 0 4

25

evaporador para la recuperación del hidróxido potásico producido en la oxidación electrolítica y la separación de diversas sales e impurezas, por métodos corrientes.

5 Los materiales recuperados y los subproductos se vuelven a utilizar, mientras sea posible. Así, por ejemplo, el agua de lavado del permanganato potásico se emplea en la preparación de la solución de lixiviación en el primer tanque de mezclado 1. De la evaporación del líquido, se recupera hidróxido potásico, que puede usarse en la producción de manganato potásico. 10 En la evaporación, se separan manganato potásico y permanganato potásico, y pueden suministrarse al primer tanque de mezclado.

Las unidades operatorias que se ilustran esquemáticamente en la Figura 1 son corrientes, a excepción de la célula 7, 15 que se describe a continuación. El cristalizador 5, ilustrado y empleado en el procedimiento dado aquí como ejemplo, es un recipiente de suspensión de 3,04 m. de diámetro Struthers Wells, que tiene una capacidad de unos 28.000 litros. La bomba 10 conectada al elevador 9 procedente del cristalizador tiene una 20 capacidad de 12.000 litros por minuto. El vaporizador 11 es un vaporizador Struthers Wells que tiene un diámetro de 2,59 m.

El nuevo procedimiento se realiza preferiblemente y muy ventajosamente con la nueva célula electrolítica o grupo de 25 células 7 que se ilustra en las figuras 2 a 11. La construcción y funcionamiento de la célula y el procedimiento de oxidación electrolítica constituyen el objeto de la presente solicitud.

La Figura 2 ilustra una célula completa 7 compuesta de un grupo o columna de electrodos dipolares 15 en relación lado 30 con lado y asegurados entre sí para formar una pluralidad de



3004

25

células individuales cerradas. Cada dos electrodos adyacentes forman una célula, como se verá. El grupo de células 7, en la realización ilustrada, está también dividido en tres secciones de células 16 a, 16b, y 16c. La solución de alimentación se suministra al grupo de células 7 en serie-paralelo, es decir, pasa solución de alimentación a través de las células en cada sección de células en serie, y las tres secciones de células se alimentan en paralelo. En la realización particular que se ilustra, se encuentra que la división del grupo de células 7, en tres secciones de veinte células individuales cada una, es preferible, debido a la resistencia al flujo, que se hace sustancial con más de veinte células en serie.

La solución de alimentación se suministra, pues, a través de una conducción principal o tubería 17, a tres grupos de conductos de alimentación de sección paralelos 18a, 18b y 18c, que entra en la primera célula de cada una de las secciones de veinte células. La solución oxidada sale de la célula 20 o célula última de cada sección a través de grupos paralelos de conductos 19a, 19b y 19c, desde donde son conducidos al separador de gas 8 por un conducto de descarga 20. Entre cada conducto de alimentación y conducto de salida y su respectivo múltiple, hay una sección de tubo de vidrio de 1,21 m., por ejemplo, 18aa o 19aa, para aislamiento eléctrico.

Los electrodos 15 están sujetos entre sí en unión hermética al gas por medio de varillas de unión o tirantes 21 o análogos. Los electrodos terminales o de fondo y de parte superior, 22 y 23 están aislados por láminas aislantes 24 y 25, construídas preferiblemente de amianto y ebonita. Las



barras colectoras 26 y 27 están eléctricamente conectadas a los respectivos electrodos terminales 22 y 23, junto a un extremo de los mismos, y las barras colectoras están conectadas a una fuente de corriente continua, preferiblemente de unos
5 140-170 voltios, según sea la intensidad que se desee. Las células individuales y los electrodos 15 tienen, pues, un voltaje aplicado a los mismos en serie, de manera que el potencial a través de cada 60 células es 1/60 del voltaje total. A este respecto, se deducirá evidentemente que las dimensiones de las
10 células y el correspondiente voltaje aplicado y la intensidad total están determinados por consideraciones de orden práctico y de acuerdo con la energía de que se disponga. El proceso de oxidación electrolítica realizado en la célula es fundamentalmente sólo función de la densidad de corriente en los elec-
15 trodos.

Las Figuras 4-8 ilustran detalladamente la construcción de los electrodos 15 y su conjunto. Los electrodos son dipolares, y cada uno constituye un ánodo 28 y un cátodo 29, excepto en lo que se refiere a los electrodos superior e infe-
20 rior 22 y 23, que necesariamente realizan únicamente una función. Dos electrodos adyacentes forman una célula conjuntamente, del ánodo de una y el cátodo de la otra. El electrolito de la solución que se va a oxidar y se está oxidando fluye entre el ánodo y el cátodo de electrodos adyacentes.

25 En la oxidación, es necesario que la densidad de corriente en el cátodo 29 sea mucho mayor que en el ánodo 28. La densidad de corriente tiene que ser alta en el cátodo para evitar la reducción de permanganato potásico allí. La densidad de corriente tiene que ser baja en el ánodo, de manera que sea alta
30 la eficiencia del ánodo, con buena oxidación de manganato potásico a permanganato potásico y poca producción de oxígeno.

273004

25 ENE



Antes de ahora, el ánodo estaba constituido por una lámina metálica desnuda, y el cátodo era una lámina metálica desnuda menor, o estaba cubierto por un material aislante perforado, tal como Transite, para disminuir el área efectiva del cátodo y aumentar la densidad de corriente. Igualmente, se han empleado diafragmas entre los electrodos. Pero, tales materiales perforados dieron resultados poco satisfactorios, ya que las aberturas de los mismos se atascaban pronto con sustancias sólidas. El electrodo 15 ilustrado funciona perfectamente proporcionando la densidad de corriente necesaria, y disminuyendo grandemente las interferencias producidas por depósitos de sólidos. La superficie del cátodo 29 está construída de modo que excluya dicho ensuciamiento. El ánodo necesita limpiarse solamente después de periodos de una a seis semanas para quitar los sólidos del mismo.

El electrodo 15 está construído de materiales que son resistentes a las soluciones alcalinas de manganato a las temperaturas empleadas en las condiciones de electrolisis. Así, por ejemplo, puede emplearse una lámina base 30 de acero laminado en caliente de calibre 11. La lámina base de cada uno de los electrodos superior e inferior 22 y 23 se extiende hacia fuera desde la célula en los extremos para proporcionar una porción de reborde 31 sobre cada una, para montar las barras colectoras 26 y 27.

La superficie anódica 28 del electrodo está provista de uno más tamices metálicos 32, preferiblemente de metal Monel, que están eléctricamente conectados entre sí y con la lámina base 30, por soldadura por puntos o análogo, en los bordes y en cierto número de puntos sobre la superficie del ánodo.

273004

25



En la superficie catódica 29 del electrodo, una lámina de acero laminado en frío 33, de calibre 22, está eléctricamente conectada con la lámina base 30, por ejemplo por soldadura. La lámina 33 de calibre 22 está estampada o punzonada para proporcionar elementos metálicos conductores 34 en parte separados e integrales o perpendicularmente conectados que sobresalen hacia fuera, tal como ilustran las figuras 4, 5, 7 y 8 dejando las correspondientes perforaciones o aberturas 35 en la lámina. Los espacios que quedan entre los elementos conductores 34 en la superficie catódica se llenan con un material aislante o no conductor 36, que puede ser una resina orgánica sintética u otro material que tenga la resistencia necesaria para las condiciones de electrolisis. Preferiblemente, se emplea polistireno, y da resultados muy satisfactorios. Otra resina termoplástica que entra en consideración para este uso es el polímero tetrafluoroetileno.

En la construcción del electrodo, los tamices anódicos 32 y la lámina catódica 33 están conectados a la lámina de base 30, y los espacios que quedan entre los elementos conductores 34 están llenos con polvo de moldeo de polistireno, que se calienta y plastifica para llenar completamente y cerrar los espacios. Luego, el polistireno se fresa para descubrir las puntas de acero o extremidades 37 de los elementos conductores, presentando el aspecto que se ilustra en la Figura 5.

De este modo, queda descubierta una pequeña área de cátodo, constituida por los extremos de los elementos conductores uniformemente distribuidos en puntos espaciados por la totalidad de la superficie del cátodo 29. En la realización ilustrativa, 4% de la superficie catódica es metal que corresponde a los bordes descubiertos de los elementos, y el resto es po-



3 04

listireno. El lado inverso del electrodo 15 que constituye el ánodo, tiene, preferiblemente, un área conductora considerablemente incrementada, gracias a los tamices 32 y la superficie adicional sustancial suministrada por ellos. Se emplean uno o más tamices 32, preferiblemente dos, y, si se desea, pueden emplearse más. Los tamices realizan una función beneficiosa adicional produciendo turbulencia o agitación en el electrolito que está fluyendo a través de la célula, influyendo de modo muy favorable en la eficiencia de conversión en el ánodo.

Las Figuras 5 y 6 ilustran el conjunto de una célula individual, ilustrada como la célula más inferior o primera en el grupo de células 7. En el conjunto de la célula, el electrodo según se ilustra en la Figura 5, puede imaginarse como que gira sobre la superficie del electrodo de la Figura 6, de la misma manera que se cierra un libro. En la construcción de las células, se proporcionan espaciadores de borde o margen y miembros de cierre 38 alrededor de los bordes de los electrodos, y se colocan sobre las superficies de los electrodos distribuidores de flujo 39. Al montar la célula, los espaciadores y los distribuidores se montan juntos con la superficie catódica 29, y se cierran y adhieren a la misma por uniones plásticas, por ejemplo, aplicando polistireno en un disolvente, tal como tolueno en las uniones, y evaporando el disolvente. Antes del montaje, se da un revestimiento de material alquitranoso denso 40 sobre los bordes descubiertos de las piezas de borde 38 y los distribuidores 39, para efectuar un cierre hermético cuando las placas se apilan y se sujetan o empernan entre sí. Se observará en la Figura 6 que los tamices 32 están situados sobre la superficie de la lámina base



3304

25

30 por medio de una plantilla o análogo, para dejar sin cubrir o expuestas áreas 41 sobre la superficie de la lámina base, que corresponde a las posiciones de las piezas de borde 38, y los distribuidores 39, para montar la célula con las piezas dentro.

La Figura 3 ilustra la manera de estar conectados los conductos de alimentación 18a-c y los conductos de descarga 19a-c con las células. Pasan a través de las piezas de borde terminales 38 y comunican con el interior de las células. Los conductos de alimentación y descarga son de material no conductor, preferiblemente polímero de tetrafluoroetileno. La Figura 9 ilustra la construcción ligeramente cónica de los distribuidores 39, que tiene por objeto dar mayor tolerancia a los tamices fabricados 32 al montar la célula.

La descripción más específica que aquí se da y en el ejemplo, se refieren particularmente a una célula 7 que está construída con electrodos 15 que tienen extremos de 122 cm. de ancho y lados de 244 cm. de largo, incluyendo los espaciadores de borde 38 y excluyendo las prolongaciones 31. Este área es aminorada por los espaciadores 38, que son de 5,08 centímetros de ancho, y tienen una profundidad de 3,17 cm. Los distribuidores o divisores 39 tienen una anchura de 2,54 cm. en la base y 1,27 cm. en la parte superior, y tienen una profundidad de 3,17 cm. La distancia entre el cátodo de un electrodo 15 y el ánodo del electrodo adyacente es 2,22 cm. superficie a superficie, proporcionando una corriente líquida de, aproximadamente, el mismo espesor o profundidad. Se disponen dos tamices de alambre anódicos superpuestos 32, de mallas 8 (Serie de Tamices U.S.), y metal Monel de calibre 0,047. Los extremos de elemento catódico 37 son de 0,63 cm.

de longitud, y los elementos 34 se extienden 0,47 cm. desde la superficie de la lámina catódica 33. Se disponen, aproximadamente, 5000 elementos catódicos. El área de cátodo conductora es 930 centímetros cuadrados y el del ánodo es 140.000 centímetros cuadrados (relación 1:50).

Las células funcionan preferiblemente con los ánodos 28 por debajo de los cátodos 29, pero, en principio, sus posiciones pueden invertirse. El flujo de solución que hay que oxidar o el electrolito se ilustra con referencia a los distribuidores de la Figura 5. Las Figuras 5 y 11, respectivamente, ilustran la alimentación al grupo de células 7 y la descarga desde el mismo. El líquido entra por los conductos de alimentación 18a-c por encima del primer electrodo 15 en cada sección de célula 16a-c, en el canal definido por el distribuidor extremo 39a y la pieza de borde extrema 38. El canal está aislado por una tira 29a de amianto de ebonita sobre la superficie del cátodo 29. El líquido pasa a través de la célula en corriente tortuosa alrededor de los distribuidores y sale por una abertura 42 que hay en el extremo opuesto del electrodo desde el extremo de alimentación. El líquido pasa a través de la abertura hasta la célula adyacente siguiente que está por encima de la célula precedente en el flujo en serie en la realización ilustrada. La disposición de los distribuidores 39 y el flujo líquido correspondiente, en la célula adyacente siguiente es una imagen en un espejo de la disposición ilustrada, de manera que la abertura 42 comunica con un canal duplicado del ilustrado según su forma por el distribuidor extremo 39a, y la pieza de borde 38, que está en el extremo opuesto en la célula siguiente. El flujo líquido en la célula siguiente transcurre entonces en la dirección

opuesta a la descarga a través de otra abertura análoga a la
abertura 42 en la célula primera, en el extremo opuesto del
electrodo siguiente. El flujo líquido transcurre de una a otra,
de una célula a la siguiente, en serie, hasta que el líquido pa-
5 sa a través de la célula número 20 o célula final de cada sec-
ción de células. El líquido sale luego por el mismo extremo
del grupo de células 7 como final de alimentación, a través
de los conductos 19a-c, que sobresalen en el extremo de la
célula en el área correspondiente a la abertura de descarga
10 42 que está presente en las células precedentes (véase Figu-
ra 11).

El diseño de célula y el modelo de flujo se establecen
para proporcionar flujo del mismo sentido de líquido y gases,
de manera que la célula trabaja en circulación forzada sin
15 fijación de gas. Los gases descargan uniformemente y de modo
continuo, juntos con la solución oxigenada, a través del con-
ducto de descarga 20, y la mezcla se conduce al separador de
gas 8. Los gases se dejan escapar y se analizan continuamen-
te para conocer el contenido de oxígeno, a base de cuyo aná-
20 lisis se regula la operación, como se describirá más adelan-
te. Para lograr este flujo en corriente del mismo sentido,
la base de la célula según se representa está en un ángulo
 θ con la horizontal, ilustrado como 30° en la Figura 1. Esta
vista es una representación del lado estrecho o extremo de
25 la célula. Así, pues, el espaciador 38a de cada electrodo ad-
yacente a la abertura de descarga 42 está en el borde supe-
rior, y el espaciador opuesto 38b está en el borde inferior.
En cada célula, el flujo líquido es desde el área adyacente
al borde inferior al área adyacente al borde superior con
30 el gas ascendiendo con el mismo. Como la alimentación a cada



célula entra por el borde superior 38a, se proporciona una
abertura de desviación 43 en el distribuidor extremo 39a en
su extremo superior (véase Figura 10). La abertura desvía o
deja salir el gas no conducido por el líquido desde dicho
5 área. Al proporcionar el flujo de corriente del mismo senti-
do, la célula puede también disponerse con los electrodos ex-
tendiéndose a diferentes ángulos o verticalmente.

Aun cuando se prefieren el aparato y la disposición de
las partes que se han ilustrado, se deducirá evidentemente
10 que pueden introducirse variaciones dentro del alcance del
invento.

En la realización del procedimiento, la concentración
de hidróxido potásico en el primer tanque de mezclado o li-
xivador 1 debe ser suficientemente elevada para prevenir sus-
15 tancialmente la hidrólisis del manganato potásico. No debe ser
excesivamente elevada, ya que, en las fases posteriores del
procedimiento, resultarían perjudicadas la eficiencia de la
célula y la pureza del cristal. Se prefiere que la concentra-
ción de hidróxido potásico esté comprendida, aproximadamente,
20 entre 70 y 150 gramos por litro, preferiblemente entre 80 y
120 gramos por litro.

La concentración de manganato potásico no debe ser dema-
siado elevada, ya que, de lo contrario, aumenta la hidrólisis,
con producción de permanganato y dióxido de manganeso. Como
25 concentraciones bajas de manganato, hay que manejar cantida-
des de líquido excesivas. Es preferible que la concentración
de manganato potásico sea de, aproximadamente, 100 a 200 gra-
mos por litro, y se prefiere aún mejor que sea entre 120 y
180 gramos por litro.

30 Se prefiere también proporcionar la mayor cantidad posible



213004

25 EN

de permanganato potásico en el líquido de lixiviación, para prevenir la hidrólisis del manganato concentrado. Así, por ejemplo, una solución que contenga aproximadamente 100 gramos por litro de hidróxido potásico y aproximadamente 150
5 gramos por litro de manganato potásico, se satura preferiblemente con permanganato potásico, lo que representa aproximadamente 50 gramos por litro del mismo.

La solución de lixiviación se prepara a unos 50°C a 50°C., se filtra, y luego se carga en el segundo tanque de
10 mezclado 4. Allí, la solución de lixiviación se diluye con varios volúmenes de líquido madre procedente del cristizador 5, dependiendo las proporciones de las cantidades de materiales presentes en los dos líquidos. La mezcla se calienta, por ejemplo, con vapor vivo, según sea necesario para
15 proporcionar una temperatura, preferiblemente, de unos 55 a 75° C.

La solución así preparada para oxidación electrolítica contiene preferiblemente hidróxido potásico en una concentración de 80 a 180, preferiblemente de 120 a 150 gramos por
20 litro. La concentración de manganato potásico es preferiblemente de unos 35 a 80 gramos por litro, y mejor aún, de 50 a 60 gramos por litro. El permanganato potásico es preferiblemente menos de 35 gramos por litro, aproximadamente. Las proporciones de manganato y permanganato se eligen de manera que,
25 bajo las condiciones operatorias, la cantidad de permanganato potásico producida en la célula 7 está dentro de su solubilidad, y no la exceda, en la solución o electrolito después de oxidación. En estas condiciones no hay problema de cristalización en la célula.

30 La solución se oxida a una temperatura de unos 55°C a



273.04

25 ENR

80°C. La solución inicial entra en la célula a una temperatura preferida de unos 55°C a 75°C, y la temperatura aumenta en la célula unos 3-5°C. Se evitan las temperaturas mayores porque disminuyen la eficiencia de la célula.

5 El procedimiento funciona para producir una solución oxidada, preferiblemente conteniendo, aproximadamente, 30 a 70 gramos por litro de permanganato potásico, y mejor aún, 45 a 55 gramos por litro. La concentración resultante de manganato potásico es, preferiblemente, de 15-50 gramos, aproximadamente, por litro, todavía mejor, 20-30 gramos por litro, 10 siendo sustancialmente 15-20 gramos el punto final de la oxidación electrolítica. Es preferible evitar aumentar la cantidad de manganato potásico remanente, para evitar una influencia desfavorable sobre la pureza de los cristales del producto y minimizar las segundas sales que hay que tratar. Se 15 entiende por punto final la concentración de manganato potásico a la cual la velocidad de oxidación del manganato decrece rápidamente. La concentración de hidróxido potásico aumenta en proporción a la producción de permanganato, produciéndose un 20 mol de hidróxido potásico por cada mol de permanganato obtenido. Las proporciones de los materiales después de oxidación, de acuerdo con las proporciones iniciales, son tales que el permanganato potásico está dentro de su solubilidad en la solución.

25 A este respecto, la producción de una solución de mayor concentración de permanganato potásico tiende a rebajar la eficiencia del ánodo. La producción de permanganato potásico se regula además por la cantidad presente en la solución de partida, descrita arriba. Igualmente, es preferible suministrar por lo menos unos 5°C de calor en exceso en el electroli- 30

213004



to, para prevenir la cristalización posible de permanganato en la célula debido a sobresaturación local.

La solución de alimentación se suministra a la célula 7 descrita a una velocidad de unos 160 litros-300 litros por minuto, preferiblemente, de 180 a 260 litros por minuto. El flujo es suficiente para crear turbulencia alrededor del ánodo 28, preferiblemente unos 10,16 cm- 15,24 cm. por segundo sobre el ánodo. La velocidad de flujo está también correlacionada con la velocidad de oxidación, tal como se determina por la corriente suministrada, y la temperatura de la solución, que determina su capacidad para permanganato. Así, por ejemplo, a una intensidad de 1200 amperios y producción correspondiente de 5,44 kilogramos de permanganato por minuto, con la solución a 62°C., se elige una velocidad de flujo de aproximadamente 240 l.p.m.

La densidad de corriente catódica es preferiblemente de 50 a 400 veces la densidad de corriente anódica y mejor aún, de 100 a 200: 1. Para proporcionar tales relaciones de densidad de corriente, las áreas de superficie conductora del cátodo y del ánodo guardan entre sí una relación inversa, por ejemplo, 1:50 a 400. La densidad de corriente catódica para la realización ilustrada es, preferiblemente, de 0,4 a 2,0 amperios por centímetro cuadrado, y mejor aún, 0,6 a 1,5 amperios por centímetro cuadrado. La densidad de corriente anódica es preferiblemente de 0,003 a 0,014 amperios por centímetro cuadrado y mejor aun, 0,005 a 0,009 amperios por centímetro cuadrado. La superficie catódica descubierta, representada por los extremos 37 del elemento conductor 34, y la superficie anódica descubierta representada por los tamices 32 y la superficie adyacente de la lámina base 30, están de-

terminadas para proporcionar las densidades de corriente adecuadas. El voltaje a través de cada célula está determinado por la densidad de corriente y la resistencia de la célula. En la realización ilustrada, la resistencia es pequeña, y el voltaje de célula individual está comprendido entre 2,3 y 2,8 voltios, aproximadamente.

Después de comenzada la operación, se regulan las condiciones operatorias para las condiciones de electrolisis o de la célula fundamentalmente en el invento de acuerdo con la producción de oxígeno en la célula, que es determinada por el análisis de los gases de salida. Para operar de esta manera, es necesario en primer lugar determinar la eficiencia del cátodo bajo condiciones determinadas de temperatura operatoria y de densidad de corriente. Esto se determina de la manera conocida por la producción de hidrógeno y comparando con la producción teórica. Al mismo tiempo, se determina la densidad de corriente catódica óptima.

Para una temperatura operatoria y densidad de corriente determinadas, la eficiencia catódica permanece relativamente constante cuando las condiciones de alimentación, es decir, la velocidad de flujo de la solución o la composición de la solución, varían. Para una eficiencia catódica dada se calcula la proporción de oxígeno en los gases efluyentes (H_2 y O_2) correspondiente a varias eficiencias anódicas. Se dibuja una curva que representa la eficiencia anódica en función del contenido de oxígeno para la eficiencia catódica a que trabajará la célula, tal como se ilustra en la Figura 12 de los dibujos.

Durante el funcionamiento, se mide la proporción de oxígeno en los gases descargados, a base de la cual se determina

la eficiencia anódica de acuerdo con el gráfico. El invento funciona con una eficiencia anódica próxima a 90-92%. La eficiencia disminuirá cuando el flujo de electrolito sea excesivamente bajo la concentración de manganato en la alimentación
5 excesivamente baja o se acumulen depósitos sobre el ánodo. Así, pues, si el contenido de oxígeno indica una eficiencia sustancialmente menor, acusando mayor electrolisis de agua, se aumenta la velocidad de alimentación para suministrar más manganato para oxidación y retornar a la eficiencia anódica
10 operada. El mismo resultado se consigue, alternativamente, incrementando la concentración de manganato en la alimentación.

Según otro recurso alternativo, la densidad de corriente puede rebajarse disminuyendo el voltaje, para recuperar la eficiencia anódica esperada. Cuando el cambio no es grande,
15 puede despreciarse la variación en la eficiencia catódica especialmente a eficiencia catódica elevada. También se usa una curva diferente sobre el gráfico para corresponder con la eficiencia catódica diferente resultante. Por tanto, el funcionamiento de la célula se controla sencillamente y de modo seguro de acuerdo con la producción de oxígeno en la célula.
20 Cuando los depósitos formados sobre el ánodo aumentan hasta el punto de que la operación pierde eficiencia, las células se limpian.

La solución de producto de oxidación se lleva desde el
25 separador de gas 8 hasta el elevador 9 conectado con el cristalizador 5, como se ha descrito anteriormente. La bomba 10 hace circular el líquido madre y la solución de producto nueva a una velocidad de 12.000 litros por minuto, el vaporizador está a una presión absoluta de unos 35 mm. de Hg., y la temperatura en el vaporizador 11 y en el cristalizador 5 es apro-
30

ximadamente 38°C. en la realización ilustrativa. Sin embargo, estas condiciones pueden variarse. Así, por ejemplo, puede emplearse un vacío mayor con la consiguiente evaporación incrementada y enfriamiento en el vaporizador. Entonces cristaliza en el cristalizador una cantidad mayor de permanganato potásico, y los líquidos madre contienen una concentración menor de permanganato potásico.

Los líquidos madre se hacen circular a los tanques de mezclado 1 y 4, según se ha descrito, ajustándose las proporciones para dar las composiciones anteriormente descritas. También se retira del cristalizador una cantidad de líquido para separar el hidróxido potásico formado en el proceso y para eliminar las impurezas. El permanganato potásico cristalizado producido se bombea desde el fondo del cristalizador por la bomba 13 en forma de una papilla de 30% de sólidos, aproximadamente. El resto del proceso es igual que se ha descrito anteriormente.

El siguiente ejemplo ilustra el funcionamiento del procedimiento de acuerdo con el invento, pero ha de sobrentenderse que el invento no se limita al equipo, proporciones, condiciones y procedimientos particulares aquí indicados.

Ejemplo

Se prepara una solución de lixiviación en el primer tanque de mezclado 1, a partir de manganato potásico nuevo de, aproximadamente, 82-90% de pureza, y de sales recuperadas, líquido madre del cristalizador, y aguas de lavado. La solución se prepara a 50°C -60°C y tiene la composición siguiente:



Gramos por litro

KOH	100
K_2MnO_4	150
$KMnO_4$	50

5 Se filtran 56 litros de solución por minuto a través del filtro 3 para separar impurezas y materiales insolubles, y luego se conduce al segundo tanque de mezclado 4.

En el segundo tanque de mezclado, la solución de lixiviación se mezcla continuamente en la proporción de una parte en volumen a tres partes, aproximadamente, en volumen del líquido madre procedente del cristalizador 5, estando el líquido madre a 38°C y teniendo la composición siguiente:

	<u>gr./l</u>
KOH	135
15 K_2MnO_4	25
$KMnO_4$	25

Se introduce vapor vivo en el segundo tanque hasta que la temperatura es 65° C. La solución resultante para oxidación tiene la composición siguiente:

	<u>gr./l.</u>
KOH	120
K_2MnO_4	53
$KMnO_4$	30

25 La solución se bombea continuamente desde el segundo tanque 4 por medio de la bomba 6, a la célula 7, a una velocidad de 200 litros por minuto, en tres corrientes paralelas a través de las tres secciones de células 16a-c. Se conecta la energía de corriente continua a la célula, 156 voltios y 30 1150 amperios. La densidad de corriente catódica resultante

273004



es 1,3 amperios por centímetro cuadrado, y la densidad de corriente anódica resultante es 0,009 amperios por centímetro cuadrado. La temperatura del efluente de la célula es 68-70°C.

5 La solución oxidada fluye al separador de gas 8, donde se dejan salir los gases. Los gases se analizan continuamente determinándose el oxígeno por medio de un analizador de oxígeno de Beckman, y el porcentaje de oxígeno contenido en los gases se registra continuamente. La célula debe trabajar a una eficiencia anódica de, aproximadamente, 90-92% y una eficiencia catódica de 89%, aproximadamente, que corresponde a una producción promedia de oxígeno de 4-5%, aproximadamente, según se ilustra en la Figura 12. Si el contenido de oxígeno aumenta hasta más de 5%, se aumenta el flujo de solución de lixiviación a 64 l.p.m., aproximadamente, y luego vuelve a 10 disminuir generalmente. Si no sucede así, sino que se mantiene subiendo, hay que parar la célula y limpiarla, después de lo cual su funcionamiento vuelve otra vez a la normalidad. Cuando la velocidad de flujo de la solución de lixiviación se aumenta de la manera dicha anteriormente, la cantidad de 15 líquido madre mezclada con la misma en el segundo tanque 4, se mantiene constante, como sucede con la velocidad de flujo a la célula, 7. Esto da como resultado una concentración de manganato incrementada en la solución de alimentación a la célula.

25 Operando de esta manera, el producto procedente de la célula tiene la composición promedia siguiente:

	<u>gr./l.</u>
KOH	128
K ₂ MnO ₄	24
30 KMnO ₄	53



273004

25

La solución de producto caliente se mezcla con la solución del cristalizador, que está a 38°C., y se bombea con ella hasta el elevador 9 a una velocidad de 12.000 litros por minuto. La presión absoluta en el vaporizador es, aproximadamente, 35 m. Hg., y se vaporizan aproximadamente 14 litros de agua por minuto, enfriando la solución en el elevador desde aproximadamente 38,5° hasta 37,8°C.

En el cristalizador se produce la cristalización, dejando un líquido madre que tiene aproximadamente la siguiente composición:

	<u>gr./l.</u>
KOH	135
K ₂ MnO ₄	25
KMnO ₄	25

Se devuelven continuamente 24 l.p.m. de líquido madre desde el cristalizador al primer tanque, 1, y se devuelven continuamente 44 l.p.m. de líquido madre al segundo tanque 4. Se llevan 32 l.p.m. de líquido madre desde el cristalizador a los evaporadores. Se oxidan 125 gramos de K₂MnO₄ por litro de la solución de lixiviación a 99 gramos de KMnO₄, que se recupera de la centrífuga 14 (5,2 kg producidos/min.)

Los cristales de permanganato potásico contenidos en la centrífuga 14 se lavan con agua, y el líquido de lavado se usa de nuevo para completar la solución en el tanque de lixiviación 1. Los cristales se secan por aire caliente a 120°C. El permanganato potásico así obtenido tiene una pureza de 99,40%. El rendimiento de permanganato potásico calculado sobre la base del manganato potásico consumido es aproximadamente 99% en la célula 7. El rendimiento general de permanganato potásico calculado sobre la base del manganato po-

273004



tásico nuevo suministrado al procedimiento es, aproximadamente, 98%.

5 La célula trabaja a una eficiencia electrolítica general de 82% (permanganato potásico producido en comparación con la corriente requerida). La exigencia de fuerza es pequeña; siendo de 0,25 kilowatios C.C. por cada 0,453 kg. de permanganato potásico comercial producido.

10 El invento proporciona, pues, un nuevo y mejorado procedimiento para producir permanganato potásico que se adapta bien para funcionamiento continuo o semi-continuo. El procedimiento da directamente permanganato de alta calidad con elevados rendimientos. La eficiencia electrolítica y la de conversión son altas. El aparato es compacto y grandemente simplificado, y funciona fácilmente con poco personal. Se rebajan considerablemente la inversión de capital y los costes de
15 mantenimiento y de funcionamiento.

20

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

25

1º. - Un procedimiento para oxidar electrolíticamente manganato potásico a permanganato potásico, que comprende hacer pasar una solución acuosa de hidróxido potásico y de manganato potásico a través de una celda electrolítica cerrada

273004



5 en circulación forzada en corriente del mismo sentido con el flujo de gases producido y ajustar por lo menos una de las condiciones, velocidad de alimentación del manganato potásico y densidad de la corriente, de acuerdo con la producción de oxígeno en la celda.

10 2º. - El procedimiento de oxidar electrolíticamente manganato potásico a permanganato potásico, que comprende hacer pasar una solución acuosa de hidróxido potásico y del manganato potásico en serie a través de una pluralidad de celdas electrolíticas bipolares cerradas a las que se les aplica una tensión en serie, pasando dicha solución a través de dichas celdas en circulación forzada en corriente del mismo sentido con el flujo de gases producido.

15 3º. - El procedimiento de oxidar electrolíticamente manganato potásico a permanganato potásico, que comprende hacer pasar una solución acuosa de hidróxido potásico y de manganato potásico en serie a través de una pluralidad de celdas electrolíticas bipolares cerradas a las que se aplica una tensión en serie, pasando dicha solución a través de
20 dichas celdas en circulación forzada en corriente del mismo sentido con el flujo de gases producido, y regular las condiciones de la alimentación de acuerdo con la producción de oxígeno en la celda.

25 4º. - El procedimiento de oxidar electrolíticamente manganato potásico a permanganato potásico, que comprende hacer pasar una solución de manganato potásico en hidróxido potásico acuoso a través de una celda electrolítica cerrada en circulación forzada en corriente del mismo sentido con el paso de los gases producidos, conteniendo dicha solución
30 aproximadamente 35 a 80 gramos por litro de manganato potá-

273004

sico, y oxidar electrolíticamente manganato potásico a permanganato en la celda a una temperatura de unos 55 a 80°C para producir una solución acuosa de hidróxido potásico que contiene aproximadamente 15 a 50 gramos por litro de manganato potásico y aproximadamente 30 a 70 gramos por litro de permanganato potásico, siendo tales las proporciones de materiales en la solución antes y después de la oxidación que la cantidad resultante de permanganato potásico esté dentro de su solubilidad en la solución después de la oxidación.

5
10
15
20
5º. - El procedimiento de oxidar electrolíticamente manganato potásico a permanganato potásico, que comprende hacer pasar una solución acuosa de hidróxido potásico y de manganato potásico en serie a través de una pluralidad de celdas electrolíticas bipolares cerradas que tienen una tensión aplicada a ellas en serie, estando la relación de la densidad de corriente catódica a la densidad de corriente anódica en la gama de 50 a 400:1 y siendo distribuido uniformemente el paso de corriente sobre la superficie de la solución, pasando dicha solución a través de dichas celdas en circulación forzada en corriente del mismo sentido que el flujo de gases producidos.

6º. - Un procedimiento para oxidar electrolíticamente manganato potásico a permanganato potásico.

25
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

273004

25 E



Esta Memoria consta de treinta y dos hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ENE 1962

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes

DG/

25 JAN 1962

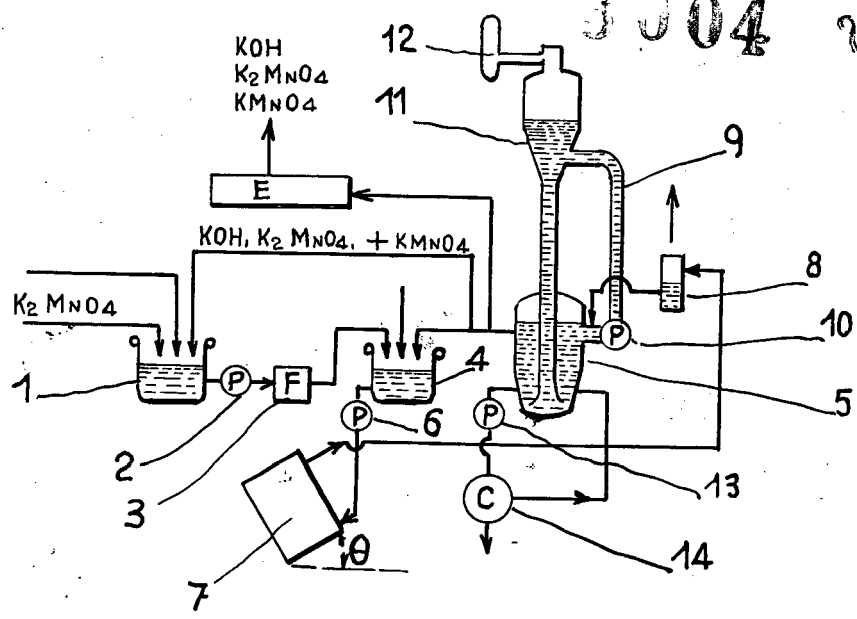


Fig: 1

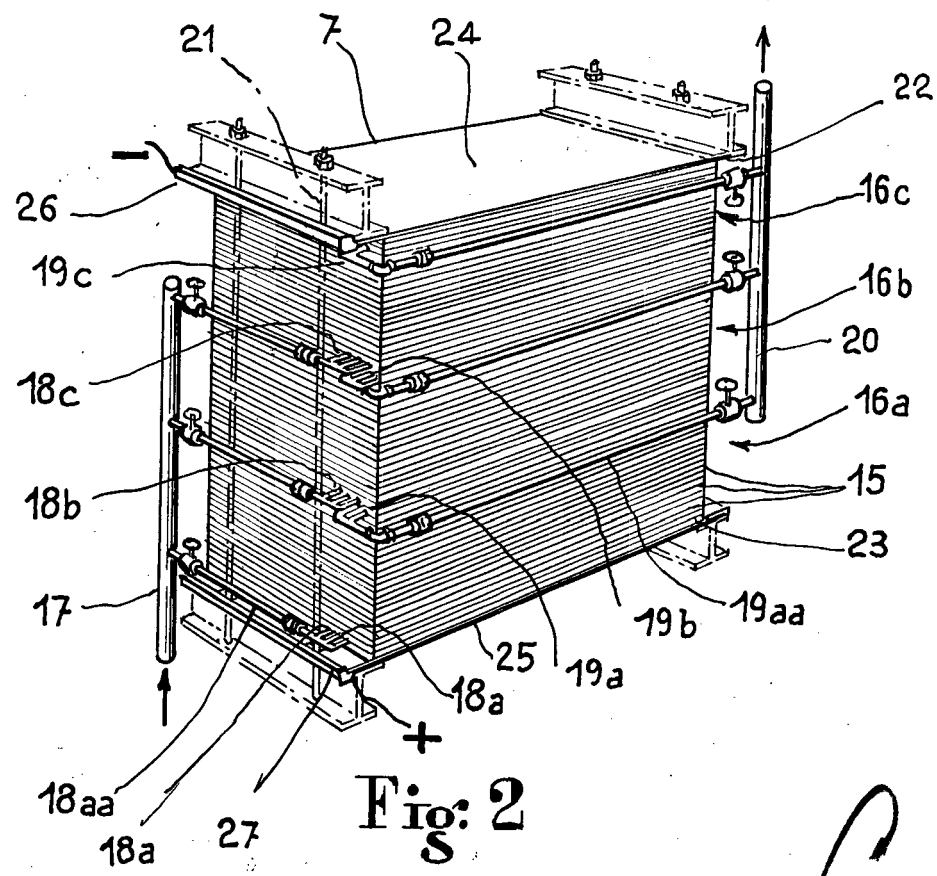
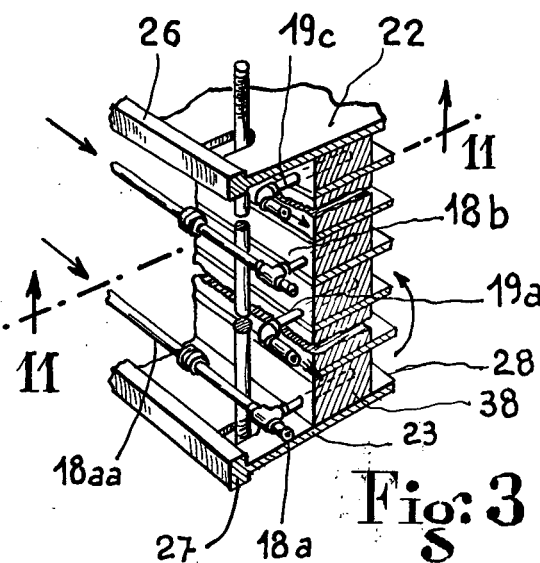
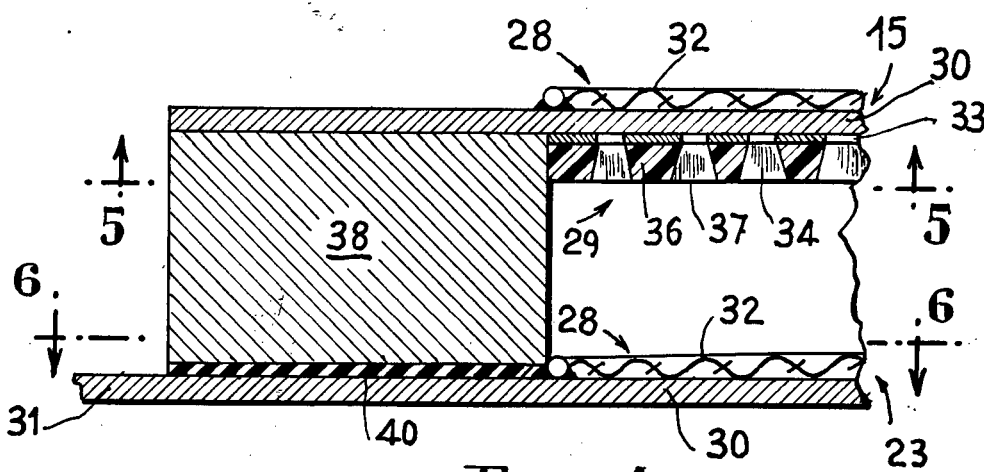
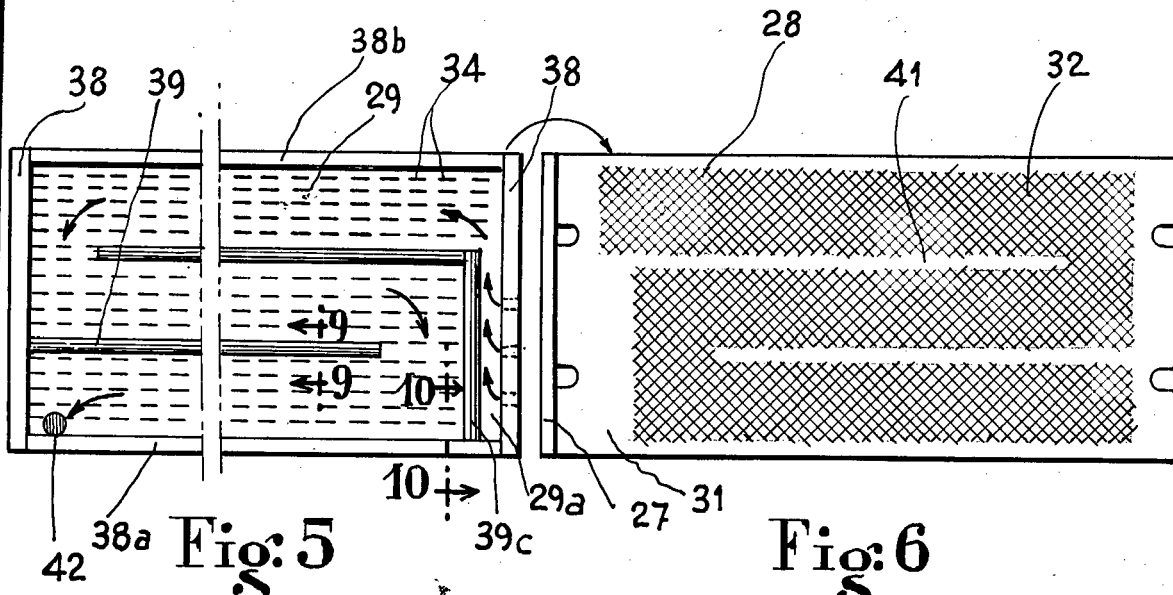


Fig: 2

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

273 04 25 EN



Albano de Elzaburu
Por Poder

273 04

25 ENF 1962
S. 618
CINCO 618

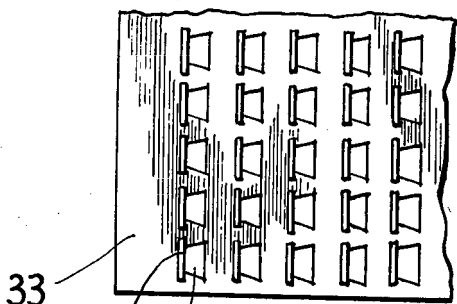


Fig: 7

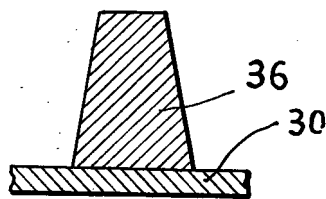


Fig: 9

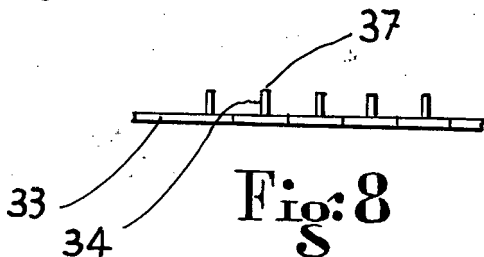


Fig: 8

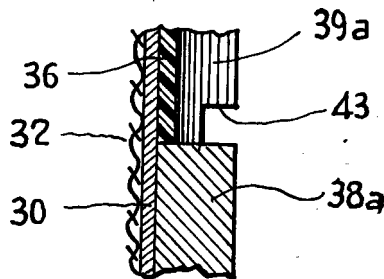


Fig: 10

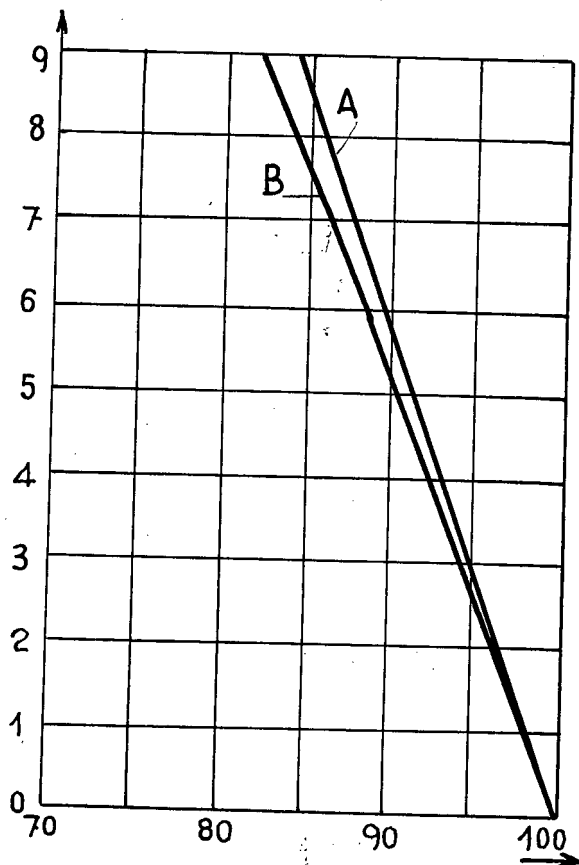


Fig: 12

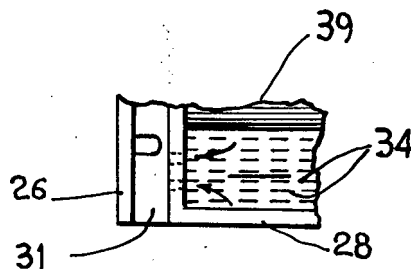


Fig: 11

Alberto de Elzaburu
Por Poder.