

PATENTE DE INVENCION  
===== 5-777-100

FMC Nº 1388



301 138

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento electrolítico para la obtención de peroxidifosfato potásico"

-----

*Solicitante* FMC CORPORATION,  
entidad norteamericana, residente en  
633 Third Avenue, New York, New York,  
EE. UU. de A.

-----

Esta invención se refiere a la producción de peroxidifosfato de potasio por la electrólisis de una solución de fosfato de potasio.

La preparación de peroxidifosfato de potasio en el laboratorio por métodos electrolíticos es cono-

5.

**POOR  
QUALITY**



- cida. Investigadores anteriores han informado sobre la producción de peroxidifosfato de potasio al colocar una solución de fosfato de potasio, fluoruro de potasio y cromato de potasio en un crisol de platino, insertar un tubo o alambre de platino dentro de la solución y electrolizar la solución al usar el crisol de platino como el ánodo y el tubo o alambre como el cátodo. Esto es informado por F. Fichter y E. Gutzwiller, Helv. Chim. Acta 11, 323-337 (1928). Este procedimiento es aplicable a la formación de solo cantidades propias para usarse en laboratorio de peroxidifosfato de potasio en virtud de la incapacidad de hacer mayor un procedimiento hasta para una producción comercial. El producto resultante es muy higroscópico y no sujeto a secado con aire. Además, los investigadores anteriores no han podido eliminar las impurezas que contienen cromo del producto terminado, y esto es de deseable porque estas impurezas actúan como un catalizador de descomposición para el peroxidifosfato. Además, solo pueden usarse densidades bajas de corriente de ánodo, de otra manera, el rendimiento baja a menos del 20%. Además, normalmente se requieren temperaturas inferiores a 15°C, y el peroximonofosfato de potasio, que producido como un sub-producto, debe eliminarse periódicamente con el fin de obtener el peroxidifosfato de potasio.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Como resultado, ha sido imposible producir el peroxidifosfato de potasio sobre una base comercial en virtud de la falta de un procedimiento efectivo que sea eficiente, barato y de como producto pe-

30.



peroxidifosfato de potasio de alta pureza.

- De acuerdo con la presente invención puede producirse peroxidifosfato de potasio, con buenos rendimientos, al introducir una mezcla acuosa conteniendo iones potasio, fosfato y fluoruro dentro del compartimiento anódico de una célula electrolítica como anolito, teniendo el anolito una concentración de ión de fosfato de 1 a 4 molar, una concentración de ión de fluoruro de 0,5 a 1,25 átomos de ión de fluoruro aproximadamente para cada ión de fosfato y una concentración de ión potasio suficiente para tener, cuando menos, un ión de potasio presente para cada ión fluoruro y además de 2 a 3 iones de potasio presentes para cada ión fosfato en la solución de anolito, introducir una mezcla acuosa que contiene iones fosfato dentro del compartimiento de cátodo de la célula electrolítica como catolito, estando separados el catolito y el anolito de la célula electrolítica por medios (de preferencia diafragmas) que permiten a los iones potasio y/o fosfato pasar libremente entre el anolito y el catolito pero que impiden que cantidades substanciales de peroxidifosfato, en el anolito, se mezclen con el catolito, pasar una corriente eléctrica por el catolito y el anolito, por medio de un cátodo, en el catolito y un ánodo en el anolito, convertir el fosfato en peroxidifosfato en el anolito a un pH de 9,7 a 14,5 aproximadamente, eliminar el anolito enriquecido en peroxidifosfato de la célula electrolítica, y precipitar y recuperar el peroxidifosfato de potasio del anolito.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



5. Se ha encontrado, además, que el anterior procedimiento puede llevarse a cabo en forma continua, al reciclar la solución principal de anolito al compartimiento de ánodo, junto con la solución de catolito eliminada e introducir una solución acuosa, fresca, que contiene iones fosfato (y de preferencia que contiene iones tanto de potasio como de fosfato en una relación molar  $K:PO_4$  de 0.5-3.1) dentro del compartimiento de cátodo como un electrolito, y continuar la electrólisis.

10.

Al llevar a cabo la presente invención, se prepara preferentemente una solución de anolito acuoso al mezclar juntos agua, hidróxido de potasio, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico. El anolito debe tener una concentración de ión fosfato de 1 a 4 molar aproximadamente y de preferencia de 2 a 3 molar aproximadamente; el ión fluoruro debe estar presente en cantidades, cuando menos, de 0,5 a 1,25 átomos aproximadamente de ión fluoruro para cada ión fosfato. En general pueden usarse concentraciones de ión fluoruro de 0,5 a 5 molar, y de preferencia de 1 a 3,6 molar. La solución de anolito debe contener un ión potasio por cada ión fluoruro presente en la solución de anolito, y además deben estar presentes iones de potasio adicionales en las cantidades de 2 a 3 iones (de preferencia 2,5 a 2,8 iones) por cada ión fosfato en la solución. Es preferible hacer la solución de anolito al mezclar  $KOH$ ,  $H_3PO_4$  y  $HF$  en una solución acuosa en virtud de que estos materiales pueden obtenerse en un estado puro, y la solución de

15.

20.

25.

30.



anolito resultante contiene un mínimo de impurezas. Sin embargo, puede asimismo prepararse un anolito a partir de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KHF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{KOH}$  y todos los hidratos de las anteriores sales, no obstante el costo generalmente más alto y el nivel de impurezas más alto en comparación con los ingredientes preferidos.

5.

La solución acuosa así preparada se pasa dentro de la sección de ánodo de una célula electro-  
lítica y se usa como anolito. La célula, asimismo,  
contiene una solución en la sección de cátodo que  
sirve como catolito. El catolito es una solución  
acuosa que contiene iones fosfato obtenidos, v.g.:

10.

al disolver un ácido fosfórico en agua, y de preferencia contiene iones tanto de potasio como de fosfato en una relación molar  $\text{K}:\text{PO}_4$  de 0.5-3:1. El equilibrio óptimo de los valores de  $\text{K}$  y  $\text{PO}_4$  se obtiene en la célula cuando la relación molar  $\text{K}:\text{PO}_4$  es 2:1.

15.

La concentración de la solución de catolito se ajusta a límites prescritos como se indica más adelante para permitir una operación de recilado continua. Por razones de pureza y costo, se prefiere preparar el catolito a partir de hidróxido de potasio y ácido fosfórico aún cuando pueden usarse sales de potasio y fosfato tales como  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  e hidratos de estas sales.

20.

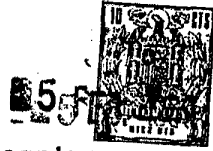
25.

Las soluciones de anolito y catolito de la célula electrolítica deben separarse de alguna forma para evitar que cantidades substanciales de los peroxidifosfatos formados en el anolito, se mezclen con el

30.



- catolito, pero sin evitar el flujo de una corriente eléctrica entre las soluciones. Es conveniente que el anolito y el catolito esten separados por un diafragma que permita el flujo de una corriente eléctrica entre el anolito y el catolito pero que impida que cantidades substanciales de los peroxidifosfatos, del anolito, se difundan dentro del catolito. El flujo de corriente entre el anolito y el catolito tiene lugar al pasar algunos iones, principalmente iones potasio y/o fosfato, a través del diafragma y es una parte necesaria del circuito electrolítico de la célula. El diafragma de la célula electrolítica puede ser cualquier membrana porosa tal como una lámina de porcelana porosa, una membrana de asbestos, una membrana de plástico, o una membrana intercambiadora de cationes. En el caso de una membrana intercambiadora de cationes, ésta permitirá el paso de iones potasio desde el catolito al anolito selectivamente sin permitir que aniones, tal como aniones de peroxidifosfato o de fosfato, pasen a través de la membrana intercambiadora de cationes.
- Luego se sumerge un electrodo en cada solución de catolito y de anolito. Estos electrodos pueden ser de cualquier material que pueda conducir una corriente eléctrica y que no reacciona con las soluciones de la célula durante la electrólisis. Generalmente, los ánodos están constituidos por metales nobles tal como platino u oro o platino reforzado con tántalo. Los cátodos pueden hacerse de plomo, grafito, acero inoxidable o de metales nobles tal como platino u oro. Los cátodos pueden tener la forma de placas, ma-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- llas de alambre o en forma de espirales o distintas configuraciones hechas de tubería hueca. Si el cátodo tiene la forma de una tubería hueca, puede pasarse una solución de enfriamiento a través del tubo que sirva para enfriar el catolito. Se establece un potencial eléctrico entre los electrodos por medio de un acumulador, un rectificador o cualquier fuente de corriente continua para completar la célula electrolítica.
- 5.
10. El potencial eléctrico que se aplica a través de los electrodos debe ser suficiente para que fluya una corriente eléctrica positiva fuera de la célula, del cátodo al ánodo, para que se genere hidrógeno gaseoso en el cátodo, y los fosfatos se convierten en peroxidifosfatos en el ánodo. Normalmente una f.e.m. de al menos 2,0 voltios, aproximadamente, es apta, pero se prefieren f.e.m. de 3 a 8 voltios aproximadamente. La conversión electrolítica de fosfatos en peroxidifosfatos puede conducirse a cualquiera
- 15.
20. temperatura desde 10°C. a 90°C. pero se prefieren temperaturas desde 10°C. a 70°C. aproximadamente. La densidad de corriente preferida en el ánodo puede ser desde 0,1 a 1 amp/cm<sup>2</sup> de superficie de ánodo, siendo la densidad óptima de 0,3 amp/cm<sup>2</sup> de superficie de ánodo.
25. Al llevar a cabo el presente procedimiento es necesario controlar el pH del anolito para obtener una conversión de iones de fosfato en iones de peroxidifosfato máxima, con una elevada eficacia de corriente. La eficacia de corriente se determina al comparar la cantidad de peroxidifosfato formado por cada unidad de elec
- 30:



10 FEB 1989

-8-

5. tricidad, con la cantidad teórica de peroxidifosfato que dicha unidad de electricidad puede producir. La eficacia de corriente es una medición separada y distinta del grado de conversión, que expresa solamente el porcentaje de iones fosfato convertidos en iones peroxidifosfato, a pesar de la cantidad de electricidad usada para efectuar la conversión.

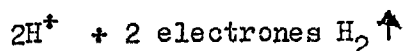
10. En general, el anolito debe mantenerse a un pH de 9,7 a 14,5 aproximadamente para obtener conversiones (iones fosfato en iones peroxidifosfato) mayores del 20% a eficacias de corriente de al menos 50%. Las conversiones más altas se obtienen cuando el pH del anolito es de 11,8 a 13,5 aproximadamente, obteniéndose conversiones óptimas a un pH de 12,2 a 12,6 aproximadamente. El pH del anolito puede controlarse con mayor facilidad al regular la concentración de hidróxido de potasio en la solución de anolito.
- 15.

20. Durante la electrólisis, el pH del anolito cambia y se hace progresivamente menos alcalino. Por consiguiente, pueden obtenerse condiciones óptimas para obtener conversión máxima por ajuste constante del pH del anolito en la célula electrolítica por la adición de KOH o por comienzo de la operación en el límite alcalino preferido y continuar la electrólisis hasta que el anolito alcanza el pH más bajo al que la operación es conveniente.
- 25.

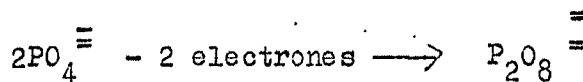
Las reacciones que se presume ocurren en cada uno de los compartimentos de la célula son como sigue:



En el cátodo:

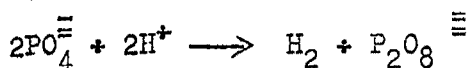


En el ánodo:



5.

La reacción total deseada de la célula electrolítica es:



En la anterior descripción de la célula

10.

electrolítica, los iones fosfato son convertidos en iones peroxidifosfato en el ánodo, mientras que iones  $\text{H}^+$  son convertidos en hidrógeno gaseoso en el cátodo.

15.

El flujo electrónico necesario para llevar a cabo estas conversiones dentro de la célula se obtiene por el paso de iones a través del diafragma. Por ejemplo, los iones potasio pueden fluir desde el compartimiento de ánodo a través del diafragma y dentro del compartimiento de cátodo, y/o iones  $\text{PO}_4^{\equiv}$ ,  $\text{HPO}_4^{\equiv}$  o  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  pueden fluir desde el compartimiento de cátodo a

20.

través del diafragma hasta el compartimiento de ánodo. Cuando se efectúa un paso substancial de iones potasio, el anolito, agotado de iones  $\text{K}^+$ , se vuelve progresivamente menos alcalino; simultáneamente el catolito se vuelve más alcalino a medida que aumenta su concentración de  $\text{K}^+$ . Además del paso de iones a

25.

través del diafragma, puede fluir algo de solución del catolito a través del diafragma dentro del anolito. Sin embargo, no es deseable tener un flujo substancial de anolito a través del diafragma dentro del catolito en virtud del paso posible y pérdida de peroxidifosfato.

30.



- La electrólisis se prosigue hasta que se obtenga la conversión deseada de iones fosfato en iones peroxidifosfato. La cantidad exacta de conversión deseada dependerá de las eficacias de corriente mínimas que pueden tolerarse, tanto si el procedimiento se efectúa de modo discontinuo o de modo continuo; las eficacias de corriente normalmente disminuyen al obtenerse conversiones elevadas. Cuando se ha obtenido la concentración deseada de peroxidifosfato, el anolito se extrae del compartimiento de ánodo de la célula y se coloca en una unidad de evaporador-cristalizador. En esta unidad, el agua se evapora de la solución, y el peroxidifosfato de potasio se cristaliza y separa de la solución principal.
- 5.3
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Quando el anolito se extrae de la celda electrolítica y se pasa al evaporador-cristalizador, el pH del anolito debe ajustarse entre 11,8 y 12,6, y de preferencia de 12 y 12,6. Esto puede hacerse por la adición de KOH si la solución tiene un pH inferior a 11,8, o por la adición de ácido fosfórico, si la solución tiene un pH superior a 12,6. Obviamente, pueden usarse otros ácidos o bases para lograr los mismos resultados, pero se prefieren los aditivos anteriores en virtud de que no introducen iones extraños al sistema. El pH del anolito se ajusta entre 11,8 y 12,6 antes de la evaporación del agua y la cristalización del producto de peroxidifosfato de potasio con el fin de facilitar la separación del producto de peroxidifosfato de potasio de la solución principal. Si el anolito tiene un pH fuera de este límite, los crista-



1969

-11-

- les resultantes de peroxidifosfato de potasio retienen cantidades excesivas de agua y se vuelven extremadamente difíciles de filtrar o separar de otra manera de la solución principal resultante. Cuando el anolito es mantenido a condiciones óptimas de pH para conversión del fosfato en peroxidifosfato, a saber un pH de 12 a 12,6 aproximadamente por la adición constante de KOH al anolito durante la electrólisis, el anolito que se extrae del compartimiento del ánodo de la célula electrolítica estará al pH apropiado para inmediata evaporación y concentración para recuperar el producto de peroxidifosfato de potasio.

- La solución principal que contiene algo de fosfato sin convertir y de potasio y de fluoruro se mezcla luego con la solución de catolito de salida y la mezcla es reciclada al compartimiento de ánodo de la célula electrolítica. De esta manera, los anolitos sucesivos se preparan a partir de la solución principal obtenida después de cristalizar el peroxidifosfato de potasio del anolito y de la solución de catolito de salida. A continuación se prepara una solución de catolito fresca, de preferencia en forma de una solución acuosa de  $K_2HPO_4$ . El catolito fresco se prepara de preferencia por mezcla de hidróxido de potasio y ácido fosfórico. En general, la concentración del catolito fresco se ajusta para que el catolito de salida desde la célula electrolítica esté a la concentración apropiada, al mezclarse con la solución principal del anolito, para proveer un anolito apropiado como se define antes. El proporcionar una solución que



-12-

5. contiene ión fosfato como catolito cumple varios propósitos. Inicialmente, sirve como un método de recolectar y reciclar cualquiera y todas las cantidades de potasio que emigran dentro del catolito desde el anolito durante la electrólisis. Adicionalmente, la presencia de iones fosfato en el compartimiento de cátodo proporciona la conductividad necesaria del catolito. Finalmente, el uso de iones fosfato (de preferencia con iones potasio en una relación molar
10.  $K:PO_4$  de 0,5-3:1) en el catolito evita que iones extraños se difundan dentro de la solución de anolito y contaminen o destruyan los peroxidifosfatos.

15. La anterior reacción de electrólisis puede conducirse de modo discontinuo o continuo. En una operación continua, las células electrolíticas deben usarse en las que se introducen electrolitos separados en un extremo de la célula y que fluyen a lo largo de lados opuestos de las membranas hasta que son extraídos de la célula en el extremo opuesto. Du-
20. rante este flujo la concentración del ión peroxidifosfato en el anolito aumenta. Posteriormente, el peroxidifosfato se recupera y el resto del anolito y el catolito de salida se reciclan al compartimiento de ánodo junto con cualesquiera sustancias químicas formadoras requeridas para obtener una composición deseada de anolito. Las soluciones pueden introducirse en otras células similares en cascada, si es deseado, para que en lugar de una sola célula, pueda usarse una pluralidad de células electrolíticas.
- 25.

30. La presente invención se describirá ahora

con referencia a los dibujos en los cuales la figura 1 es un diagrama de flujo de un ejemplo del procedimiento y la figura 2 muestra, de manera gráfica, a las eficacias de corriente como una función del pH del anolito a diferentes niveles de conversión.

5. En la figura 1 de los dibujos, la solución de anolito entra a la célula electrolítica 2 a través de la línea 4. La célula electrolítica 2 se forma en un compartimiento de ánodo 6 y un compartimiento de
10. cátodo 8, separados por el diafragma 10. En el compartimiento de ánodo 6 se conecta un ánodo 12 por un acumulador eléctrico 14 al cátodo 16 en el compartimiento de cátodo 8. El catolito se prepara, preferentemente, al mezclar hidróxido de potasio, ácido fosfórico y
15. agua en el tanque preparador de catolito 18, y la solución acuosa resultante de fosfato de potasio se pasa a través de la línea 20 dentro del compartimiento de cátodo 8. La célula electrolítica 2 se pone en funcionamiento al conectar el ánodo 12 y el cátodo 16
20. al acumulador 14. En el compartimiento de ánodo 6 los iones fosfato se convierten en iones peroxidifosfato en el ánodo 12. La corriente eléctrica fluye entre los compartimientos de ánodo y de cátodo principalmente por el paso de iones potasio junto con algunos iones hidrógeno a través del diafragma 10 desde
25. el compartimiento de ánodo 6 al compartimiento de cátodo 8. A medida que ocurre esto el anolito se vuelve menos básico, y el pH disminuye. Si el anolito está al pH óptimo de 12 a 13,3, cuando comienza la electrolisis, el pH del anolito puede mantenerse dentro
- 30.

15 FEB



de estos límites por la adición de hidróxido de potasio a través de la línea 22 y la línea 24 directamente dentro del compartimiento de ánodo 6 de la célula electrolítica. Si la introducción directa de KOH dentro del compartimiento de ánodo no es conveniente, el pH del anolito que entra al compartimiento de ánodo 6 puede mantenerse al pH alcalino inicialmente alto, v.g.: de 13 a 14, aproximadamente, y el pH puede bajar, con electrólisis continuada, a un pH de no menos de 9,7 aproximadamente. De esta manera, la electrólisis del anolito por el límite óptimo de pH tendrá lugar durante una gran parte de la electrólisis.

En el compartimiento de cátodo 8 los iones hidrógeno se convierten en el cátodo 16 en hidrógeno gaseoso que es despedido del compartimiento de cátodo 8. Los iones potasio (y algunos iones hidrógeno) que llevan la corriente eléctrica en la célula electrolítica y pasan del compartimiento de ánodo 6 a través del diafragma 10 dentro del compartimiento de cátodo 8 enriquecen el contenido de potasio del catolito. Al mismo tiempo el catolito incrementa en pH en virtud de la pérdida de iones  $H^+$ . La electrólisis se persigue hasta que se alcance la conversión deseada de iones fosfato en iones peroxidifosfato en la cámara de ánodo 6 commensurada con las eficacias de corriente permisibles. Cuando ocurre esto el anolito se extrae del compartimiento de ánodo 6 a través de la línea 26 y se trata para ajustar el pH entre 11,8 y 12,6 y de preferencia entre 12 y 12,6. Esto se hace de manera más conveniente al agregar KOH desde la lí-



nea 22 y la línea 28 directamente dentro de la solución de anolito retirada. La solución de anolito retirada de la línea 26, cuyo pH ha sido ajustado entre 11,8 y 12,6 se coloca luego en el evaporador y cristallizador 30 en donde una parte del agua del anolito es evaporada. Cuando se han evaporado cantidades suficientes de agua, el peroxidifosfato de potasio se cristaliza de la solución evaporada y se separa de la solución principal. El peroxidifosfato de potasio se extrae del evaporador y cristallizador 30 a través de la línea 32 y se recupera como producto, mientras que la solución principal es separada a través de la línea 34. El catolito se extrae asimismo del compartimiento de cátodo 8 después de terminarse la electrólisis, a través de la línea 36. El catolito de salida puede mezclarse con el anolito a través de la línea 38 antes de la evaporación y cristallización del producto de peroxidifosfato, si se desea. De manera alternativa, el catolito de salida puede mezclarse con la solución principal del evaporador y cristallizador 30 al pasar el catolito a través de las líneas 36 y 40 hasta que se mezcla con la solución principal en la línea 34. La mezcla de catolito y de solución principal se envía a través de la línea 4 de regreso al compartimiento de ánodo 6 como el anolito preparado. El pH del anolito en la línea 4 puede controlarse al agregar KOH a través de las líneas 22 y las líneas 44 para dar el límite deseado de pH, normalmente entre 9,7 y 14,3. Asimismo, se hace provisión para la adición de HF a través de la línea 46 dentro de la solución pre-



1969

-16-

5. parada de anolito en la línea 4 para reemplazar cualquier ión de fluoruro perdido en el procedimiento. La solución fresca de catolito desde el tanque preparador 18 se pasa luego dentro del compartimiento de cátodo 8 a través de la línea 20 para producción continua de peroxidifosfato de potasio.

10. En la figura 2, se muestra de manera gráfica, la relación entre las eficacias de corriente y el pH del anolito a diferentes niveles de conversión. La curva superior ilustra que para obtener eficacias de corriente de 50% aproximadamente, o más, cuando el grado de conversión de iones fosfato en iones peroxidifosfato no es más del 20%, el pH del anolito debe estar entre los límites de 9,7 a 14,3 aproximadamente.

15. La siguiente curva adyacente a la curva superior ilustra que para obtener eficiencias de corriente de 50% o más, cuando el grado de conversión es del 20 al 40%, el pH del anolito debe estar entre 10,7 y 14,2 aproximadamente. Las curvas restantes muestran la relación entre el pH del anolito y las eficacias de corriente a niveles hasta de 80% aproximadamente de conversión de iones fosfato en iones de peroxidifosfato. Como podrá observarse de la figura 2, las eficacias de corriente máximas, en cualquier nivel de conversión, se obtienen cuando el pH del anolito es

20. de 12,5 aproximadamente.

25.

30. La figura 2 asimismo ilustra que las eficacias de corriente disminuyen con el aumento de conversión de los iones fosfato en iones peroxidifosfato, a pesar del valor del pH del anolito. Esta disminución



en eficacia de corriente se debe al uso de energías superiores de corriente eléctrica para producir reacciones secundarias indeseadas en lugar de la conversión principal de iones fosfato en iones peroxifosfato.

5.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la presente invención y no se consideran como una limitación de la misma.

Ejemplo 1 -

10.

Una célula electrolítica de dos compartimientos tiene las dimensiones siguientes 10 x 12 x 20 cms. y está equipada con un ánodo de malla de platino que tiene una superficie de 14 cm<sup>2</sup> y un cátodo tubular de acero inoxidable (SS 304) enrollado que tiene una superficie de 340 cm<sup>2</sup>. Una placa de cerámica, porosa,

15.

sirvió como diafragma entre el compartimiento de cátodo y el compartimiento de ánodo y tenía una superficie de 57 cm<sup>2</sup>. Se colocó un serpentín de vidrio tubular en el compartimiento de ánodo y se conectó por una tubería hueca de hule al tubo de acero inoxidable que sirve como cátodo. Se hizo pasar agua a través del serpentín de vidrio en el compartimiento de ánodo, a través de la conexión de tubería de hule y finalmente a través del cátodo de tubería de acero en el compartimiento de cátodo para mantener la temperatura de la célula constante durante la electrólisis.

20.

Un litro de una solución de anolito fue preparado conteniendo 2 moles de ácido fosfórico, 2,4 moles de HF y 8,0 moles de KOH. La solución de anolito tenía un volumen de 0,5 litros y contenía 0,96 moles de fosfato.

25.

Un litro de una solución de anolito fue preparado conteniendo 2 moles de ácido fosfórico, 2,4 moles de HF y 8,0 moles de KOH. La solución de anolito tenía un volumen de 0,5 litros y contenía 0,96 moles de fosfato.

30.



- les de ácido fosfórico y 1,19 moles de KOH. El catolito y el anolito fueron luego agregados a sus compartimientos respectivos en la célula y las soluciones electrolizadas con una corriente de 4,2 amperes. La
5. densidad de corriente fué de 0,3 amps/cm<sup>2</sup> en el ánodo, 0,012 amp/cm<sup>2</sup> en el cátodo y 0,075 amp/cm<sup>2</sup> en el diafragma. La electrólisis se prosiguió hasta que el 60% del fosfato presente en el anolito fue convertido en peroxidifosfato. Este proceso duró 9 horas y 34 minutos.
10. La solución de anolito original que tenía un pH de 12 aproximadamente fue mantenida a este pH por la adición de 0,54 moles de KOH durante la electrólisis. Después de terminarse la electrólisis, el anolito fue removido de la celda electrolítica y evaporado en un
15. cristizador tipo vacío hasta que 0,48 moles (166 g.) de  $K_4P_2O_8$  fué precipitado y recuperado. La solución principal recuperada después de la evaporación de la solución de anolito fue mezclada con el catolito de salida y suficiente agua para completar un litro; esta
20. mezcla se colocó en el compartimiento de ánodo de la célula electrolítica. Se prepararon quinientos mililitros de una solución fresca de catolito conteniendo 0,96 moles de  $H_3PO_4$  y 1,49 moles de KOH. La electrólisis de la célula se prosiguió a continuación y
25. se llevó a cabo como se indica anteriormente hasta que el 60% de los iones fosfato presentes fueron convertidos en iones peroxidifosfato. Este proceso duró 7 horas y 40 minutos. Durante la electrólisis el pH del anolito que era de 12 aproximadamente durante el
30. comienzo de la electrólisis fue mantenido en 12 apro-



- ximadamente por la adición de 0,43 moles de KOH dentro del anolito a medida que progresaba la electrólisis. La solución de anolito, teniendo un pH de 12 a 12,6 fue extraída de la célula, parcialmente evaporada y se precipitaron y recuperaron 166 g. de peroxidifosfato de potasio. El producto resultante contenía 93% de peroxidifosfato y 1% de KF. El producto se purificó ulteriormente por recristalización en agua, y el peroxidifosfato de potasio resultante tenía, al analizarse, un 99+% de pureza, sin contenido detectable de fluoruro o cromo. Era un producto cristalino, seco, blanco, de flujo libre y estable y no era higroscópico.

Ejemplo 2 -

15. Cuatro células electrolíticas, teniendo cada una substancialmente la misma estructura que la descrita en el Ejemplo 1, fueron conectadas juntas en serie para que el catolito y el anolito de cada célula fluya dentro de la cámara de cátodo y de ánodo de las células electrolíticas sucesivas de manera continua. Se preparó a continuación una solución de anolito conteniendo 2,4 moles de HF, 2,0 moles de  $H_3PO_4$  y 8,0 moles de KOH por litro de solución. La solución fue bombeada dentro de las cámaras de ánodo de las cuatro células en serie a una proporción de 418 ml por hora. Un catolito fue formulado y pasado a través de los compartimientos de cátodo de las celdas en serie para que el equivalente de 0,4 moles por hora de  $H_3PO_4$  y 0,50 moles por hora de KOH pasasen a través de las celdas. El contenido de agua del catolito fue contro-



- lado para que la solución de catolito removida de las células y la solución principal recuperada del evaporador-cristalizador totalizaran 418 ml por hora aproximadamente. El anolito que entra a la primera
5. célula tenía un pH de 12 aproximadamente. Fue agregado hidróxido de potasio a la tercera célula de la serie a una proporción de 0,23 moles por hora aproximadamente con el fin de mantener el pH a 12 aproximadamente. Después de salir del compartimiento de ánodo,
10. el anolito fue colocado en un evaporador-cristalizador y el agua fue evaporada hasta que el 80% del peroxidifosfato de potasio de la solución precipitó y se recuperó. La solución principal recuperada del evaporador-cristalizador y el catolito que sale de la
15. última célula fueron mezclados juntos para dar una solución total de 418 ml por hora. Esta fue reciclada al compartimiento de ánodo como el anolito de reciclado, continuamente. El contenido de fluoruro de la corriente de anolito reciclado fue continuamente
20. vigilado y ajustado a 2,4 molar al agregar HF. El flujo de corriente durante la electrólisis fue de 4,2 amps. La velocidad de producción de peroxidifosfato de potasio durante esta parte de la tanda fue de 69,5 g. por hora.
25. En virtud de que el anterior sistema fue operado en ciclo continuo, las condiciones, en particular las velocidades de flujo, fueron reguladas hasta que el sistema alcanzó el equilibrio. En ese punto la solución de anolito reciclado, que es una
30. mezcla de la solución principal desde el cristaliza-



- dor y el catolito procedente de la cámara de cátodo, contaba el equivalente de 0,12 moles de  $K_4P_2O_8$ , 1,76 moles de  $H_3PO_4$ , 2,4 moles de KF y 4,93 moles de KOH por litro y fue reciclado a una velocidad de 522 ml. por hora. La solución de cátodo circuló el equivalente de 0,50 moles de  $H_3PO_4$  por hora y 0,78 moles por hora de KOH pasó a través de los compartimientos de cátodo de las células. Se agregó suficiente agua al catolito para que después de mezclar el efluente de cátodo con la solución principal que sale del evaporador-cristalizador, la velocidad de flujo total de la corriente resultante de anolito reciclado fue de 522 ml por hora. Bajo estas condiciones de equilibrio, el 80% del peroxidifosfato presente en la solución de anolito fue precipitado en el evaporador-cristalizador, dando un rendimiento de 86,8 gramos por hora de  $K_4P_2O_8$ . Cuando se alcanzó el equilibrio, la eficacia de corriente en el anterior ejemplo fue de 80% a una densidad de corriente de ánodo de 0,3 amp/cm<sup>2</sup>. La conversión de fosfato en peroxidifosfato por pasada a través de las células de ánodo fue 70%, y la extracción de peroxidifosfato de potasio en el cristalizador por pasada fue de 80%.

N O T A

25. 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. También se hace constar que el invento
- 30.



- corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. Nº 688.525 de 6 de diciembre de 1.967 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
5. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO ELECTROLITICO PARA LA OBTENCION DE PEROXIDIFOSFATO POTASICO"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento electrolítico para la obtención de peroxidifosfato potásico, caracterizado porque comprende introducir una mezcla acuosa que contiene iones potasio, fosfato y fluoruro dentro del compartimiento de una célula electrolítica como anolito,
15. teniendo el anolito una concentración de ión fosfato desde 1 a 4 molar aproximadamente, una concentración de ión de fluoruro de al menos 0,5 a 1,25 átomos aproximadamente de ión fluoruro por cada ión fosfato y una concentración de ión potasio suficiente para tener
20. al menos un ión potasio presente por cada ión fluoruro y además de 2 a 3 iones potasio presentes por cada ión fosfato en la solución de anolito, introducir una mezcla acuosa que contiene iones fosfato dentro del compartimiento del cátodo de la célula electrolítica como catolito, estando separados el catolito y el
25. anolito de la célula electrolítica por medios que permiten pasar libremente a los iones entre el anolito y el catolito pero que impiden que cantidades substanciales de peroxidifosfato del anolito se mezclen con el catolito;
30. pasar una corriente eléctrica a través del



catolito y el anolito por medio de un cátodo en el catolito y un ánodo en el anolito, convertir el fosfato en peroxidifosfato en el anolito a un pH de desde 9,7 a 14,5 aproximadamente, extraer el anolito enriquecido en peroxidifosfato de la célula electrolítica, y precipitar y recuperar peroxidifosfato de potasio del anolito.

- 5.
- 2<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la concentración de los iones potasio en el catolito queda aumentada por la migración de iones potasio desde el anolito al catolito, se extrae el anolito, enriquecido en peroxidifosfato, de la célula electrolítica y se concentra para precipitar los peroxidifosfato de potasio, se separa el peroxidifosfato de potasio precipitados y se recupera de la solución principal de anolito, se recicla la solución principal de anolito al compartimiento de ánodo junto con la solución de catolito enriquecida con potasio y se introduce una mezcla fresca acuosa que contiene iones fosfato dentro del compartimiento de cátodo como catolito.
- 10.
- 15.
- 20.

3<sup>a</sup> - Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la solución de anolito tiene un pH de 11,8 a 12,6 antes de la precipitación de la misma del peroxidifosfato de potasio.

4<sup>a</sup> - Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catolito es una mezcla acuosa que contiene esencialmente potasio y fosfato en una relación molar  $K:PO_4$  de 0,5 a 3:1.

5<sup>a</sup> - Procedimiento según las reivindicaciones

25.

30.



- 5. l a 3, caracterizado porque el anolito tiene una concentración de iones fosfato de 2 a 3 aproximadamente molar, una concentración de fluoruro de 1 a 3,6 molar aproximadamente y una concentración de iones potasio suficiente para tener un ión de potasio presente por cada ión fluoruro y además de 2,5 a 2,8 iones potasio presentes por cada ión fosfato en la solución de anolito; y el catolito es una mezcla acuosa que contiene esencialmente potasio y fosfato en una relación molar de  $K:PO_4$  de 2:1 aproximadamente.
- 10.

6ª - Procedimiento electrolítico para la obtención de peroxidifosfato potásico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

- 15. Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
 EMC CORPORATION,

5 FEB. 1969

GOMEZ ACEBO Y MODEY  
 p. p. Firmado: I. Hernández Ruiz



FIG. 1

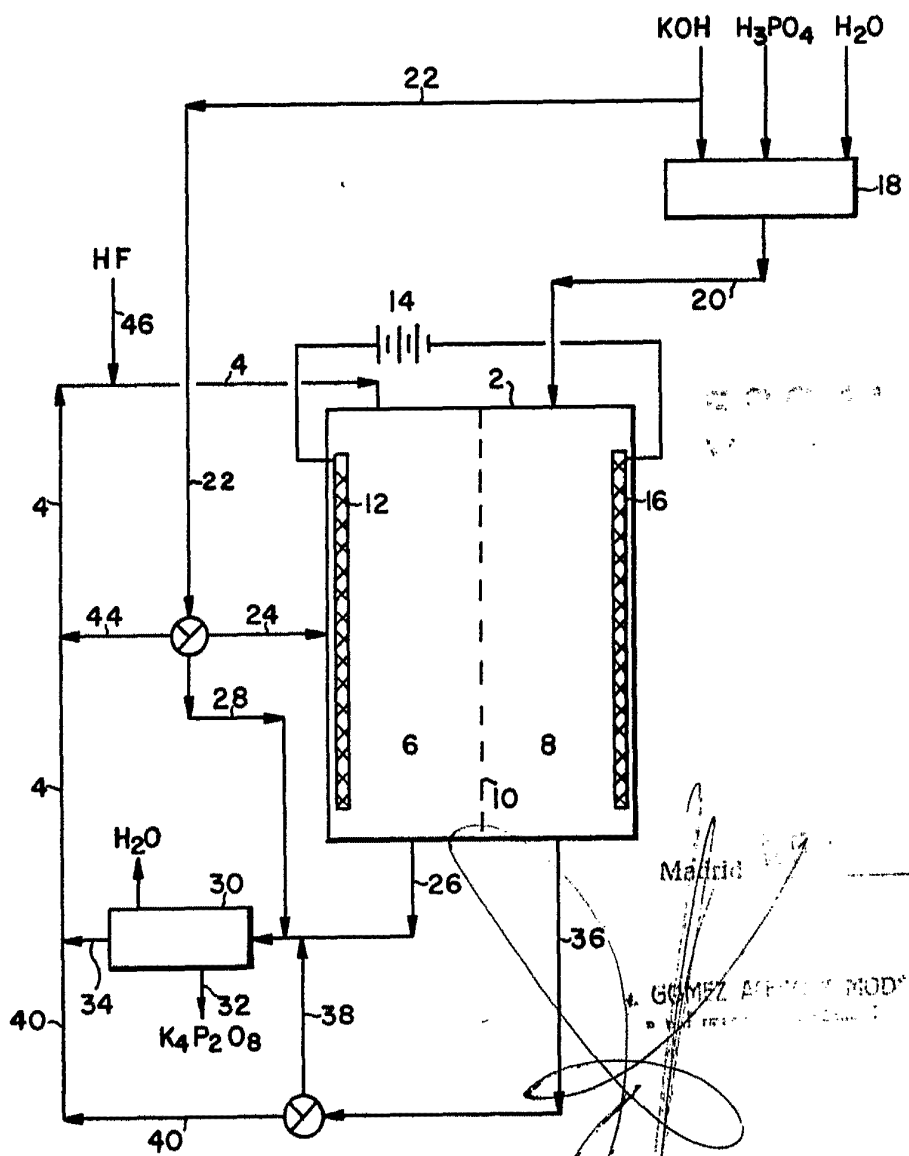
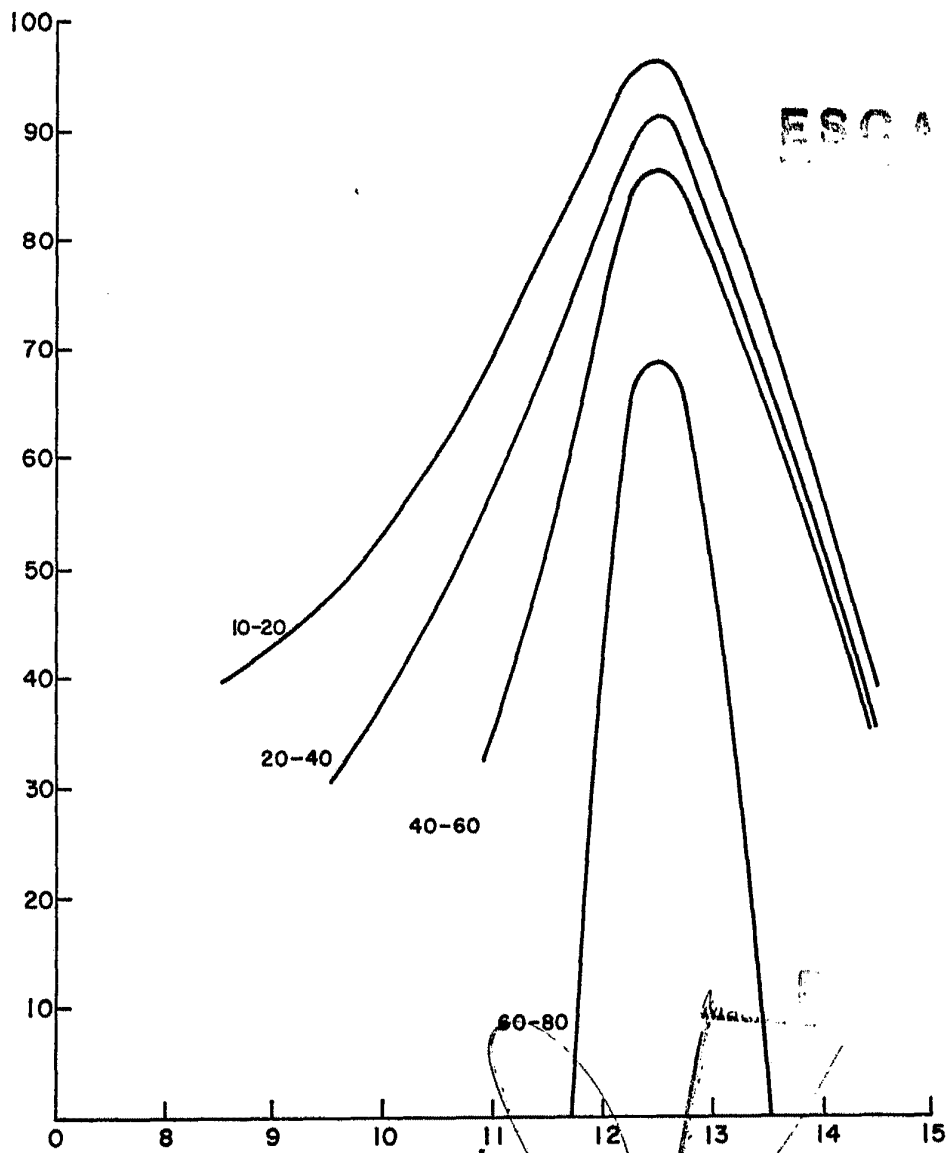




FIG. 2



PH

2. GOM...