

403382

403382



P.- 51.109

No 2035 Case Wright Lab 4 & 5

Int. Cl. ² : <u>CO1B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de H. DUDLEY WRIGHT

de nacionalidad norteamericana

residente en Route de la Capite, 91; 1223 Cologny, Ginebra,
Suiza.

por: UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PEROXIDO DE HIDROGENO
ACUOSO"

(Clase Internacional CO1b)

=====

17.6.72.

27 JUN 1972
BEX 878

403382

La presente invención se refiere a la producción de peróxido de hidrógeno. Más en particular, la invención trata de la producción de soluciones acuosas diluidas de peróxido de hidrógeno de bajo coste, por reducción catódica de oxígeno. En un aspecto más particular, la invención se refiere a una membrana semipermeable de carbono dispersado en un polímero de fluorocarbono, la cual es útil como cátodo para la producción de peróxido de hidrógeno por medios electroquímicos.

Se ha sabido desde hace mucho que el peróxido de hidrógeno tiene propiedades que le hacen de uso potencial para el control del medio ambiente, en particular desinfección (véase, por ejemplo, W.C. Schumb y otros, "Hydrogen Peroxide" (Peróxido de hidrógeno), Rheinhold, Nueva York (1955), y W. Machu, "Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen" (El peróxido de hidrógeno y el enlace per), Springer, Viena (1961)). La mayoría de estos usos se basan en el hecho, establecido desde hace mucho, de que el peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante (véase, por ejemplo, H.J.H. Fenton, J.Chem.Soc. 65, 899 (1894), O. Masson, J.Chem.Soc. 91, 1449 (1907)), el cual posee también excelentes propiedades bactericidas, particularmente en presencia de cantidades catalíticas de iones de metal pesado tales como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , etc. (véase, por ejemplo, H.R. Ditmar y otros, J. Bacteriol.

25
17.6.72.



403382

19, 203 (1930), L.Colbert y otros, Ann.Inst.Pasteur 102,
278 (1962).

5 El peróxido de hidrógeno parece particularmente útil para eliminar diversas formas de impurezas orgánicas, incluyendo fenoles del agua, y es muy eficaz para la destrucción de cianuros. Debido a sus excelentes propiedades desinfectantes se han discutido frecuentemente sus aplicaciones en la industria del tratamiento de alimentos, por ejemplo granjas lecheras, mataderos, etc, así como sus usos para esterilización de agua potable y de piscinas.

15 Una de las principales ventajas del uso del peróxido de hidrógeno en los problemas de control del medio ambiente es que solo deja agua como producto de su propia descomposición, tras la reacción de oxidación. Ello es una importante ventaja sobre el cloro, el agente más frecuentemente aplicado para la purificación y desinfección del agua. Por disolución en agua, el cloro forma ácidos hipocloroso y clorhídrico:



En contacto con una sustancia oxidable, o bajo la influencia de la luz solar, el ácido hipocloroso se descompone según:

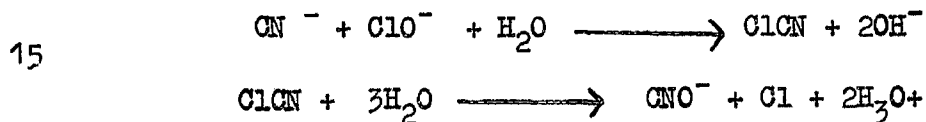




403382

La disminución de pH debida a la formación de HCl es ina
ceptable para muchas aplicaciones, por ejemplo en pisci-
nas. Incluso aunque se corrija el valor del pH por adi-
ción de una base, aún hay iones cloruro presentes en el
5 agua. Estos iones corroen rápidamente a muchos metales,
en particular el hierro y acero, y por tanto son indesea-
bles.

Además, la cloración de los efluentes de
aguas residuales es una operación muy complicada, y puede
10 conducir a la formación de compuestos tóxicos de cloro.
Por ejemplo, si los desechos que contienen iones cianuro
son tratados con cloro, tienen lugar las siguientes reac-
ciones:



El ClCN es un producto intermedio de corta vida a temperaa
tura ambiente y a pH de 9 ó más. Si la concentración de
iones cianuro es mayor que 1 g/litro, el calor de reac-
20 ción hace que la temperatura aumente y se forme cloruro
de cianógeno libre, compuesto muy venenoso. El mismo efecto
tiene lugar si se deja que la acidez del sistema disminu
ya por debajo de pH 9.

Frecuentemente hay pequeñas trazas de di-
versos fenoles presentes en el agua freática de los dis-
25
17.6.72.

403382

27 JUN



tritos industrializados. Por tratamiento con cloro, estos compuestos forman fenoles clorados que, incluso en dilución de 1 parte por billón dan al agua un desagradable sabor medicinal.

5 Pese a lo que antecede, el peróxido de hidrógeno no ha hallado amplio uso como alternativa del cloro, primordialmente debido al coste, siendo el precio de las cantidades a granel de peróxido de hidrógeno aproximadamente de 3 a 4 veces el del cloro. Además, aunque el
10 cloro es muy venenoso y ha de ser manipulado con gran cuidado, no es ni de cerca tan peligroso como el peróxido de hidrógeno, que no es tóxico pero que se descompone fácilmente en agua y oxígeno, produciendo un autocalentamiento y un rápido aumento de la presión en recipientes cerrados,
15 con la posibilidad de explosiones. La descomposición puede ser catalizada por iones disueltos, en particular aquellos de los metales de transición, por la superficie de sólidos, en particular los óxidos o hidróxidos de hierro, plomo, mercurio, etc. Comercialmente, el peróxido de hidrógeno está disponible usualmente en forma de solución
20 acuosa que contiene 3 H₂O₂. Incluso esta solución es tan inestable que se han de observar precauciones especiales al manipularla, tal como una extremada limpieza del equipo, que ha de estar construido con materiales especiales, usualmente plásticos o aluminio. Son los costes y las di-

25
17.6.72.

403382

27



ficultades asociados con la manipulación del peróxido de hidrógeno lo que ha hecho que el peróxido de hidrógeno sea usado raramente para aplicaciones de control del medio ambiente.

5 El ozono es otro agente oxidante que solo deja un producto secundario inofensivo tras su reducción, concretamente oxígeno. A primera vista, parece sorprendente que el ozono, que es incluso menos estable que el peróxido de hidrógeno, se haya convertido en un agente importante en el tratamiento de aguas. Sin embargo, los problemas de manipulación y transporte del ozono han sido eliminados en gran medida por el desarrollo de generadores que forman ozono por oxidación de oxígeno en el punto de aplicación.

15 El ozono es un excelente germicida y un poderoso agente oxidante, pero tiene varias desventajas evidentes. Es caro de preparar; para producir 1 kg de ozono se han de usar aproximadamente 20 Kwh de electricidad, de manera que, sin contar mano de obra, amortización de capital, etc, el precio de 1 kg de ozono será aproximadamente 20 centavos de dólar EE.UU., lo que es aproximadamente tres veces el precio del cloro. Además, el ozono es un gas con moderada solubilidad en agua, de manera que se necesita equipo especial para asegurar su eficaz disolución en agua. Finalmente, y esta es la desventaja más importante

25
17.6.72.

403382



te, el ozono tiene un tiempo de permanencia tan corto que el agua tratada con él no tiene prácticamente ninguna protección residual.

5 El peróxido de hidrógeno no tiene ninguna de estas desventajas. Se obtiene como solución en agua, y es razonablemente estable en baja concentración, de manera que da al agua una protección residual considerable.

10 Dado que la amplia aplicación del peróxido de hidrógeno a los problemas de protección del entorno parece haber sido estorbada principalmente por las dificultades implicadas en su transporte y manipulación, hay una decidida necesidad de disponer de generadores que produzcan peróxido de hidrógeno por un procedimiento sencillo y barato, en el punto en que se le pretenda usar. Des
15 graciadamente, los procedimientos industriales comunes para producir peróxido de hidrógeno, concretamente el procedimiento de la antraquinona (véase, por ejemplo, la patente EE.UU. 2.059.569), por el que se produce ahora prácticamente todo el peróxido de hidrógeno, o el antiguo pro
20 cedimiento electroquímico, que se basaba en la oxidación anódica de ácido sulfúrico, y que fue muy importante hasta aproximadamente 1953, son difíciles, si no imposibles, de miniaturizar de tal manera que puedan ser manejados por personal que no esté muy entrenado.

25
17.6.72.

También se ha sabido desde hace mucho que



403382

el peróxido de hidrógeno podía ser producido por técnicas
electrolíticas empleando reducción catódica de oxígeno. En
uno de los procedimientos más antiguos, que está expuesto
por Fischer en la patente EE.UU. nº 1.128.966, expedida
5 el 16 de febrero de 1915, un electrolito, preferiblemente
ácido, es saturado de oxígeno o aire a presiones elevadas
(por ejemplo 100 atm). Se decía que el oxígeno reacciona-
ba con el hidrógeno formado en el cátodo, que deseablemen-
te es un cátodo de amalgama de oro, formando peróxido de
10 hidrógeno. Subsiguientemente se empleaba una diversidad
de otros cátodos metálicos. Más recientemente, Berl, en
la patente EE.UU. nº 2.000.815, propuso el uso de cátodos
constituídos por carbono activado depositado sobre un miem-
bro poroso conductor, tal como grafito o metal porosos, y
15 hacer pasar oxígeno a través del electrodo, del que se de-
cía que reaccionaba con el hidrógeno formado en la super-
ficie del cátodo, en contacto con el electrolito. Aún más
recientemente, Grangaard, en la patente EE.UU. nº 3.454.477,
expedida el 8 de julio de 1969, señaló que es necesario
20 impregnar el cátodo tipo Berl con una resina redox que
tenga repetidas unidades hidroquinoideas, para proporcio-
nar rendimientos adecuados de peróxido de hidrógeno.

Estas técnicas electrolíticas conocidas
hasta ahora padecen de uno o más inconvenientes. En parti-
25 cular, la consecución de procedimientos comerciales de
17.6.72.

403382



éxito ha sido estorbada por la incapacidad de desarrollar un cátodo adecuado. Por ejemplo, en algunos casos, notablemente en aquellos que emplean cátodos de metal noble o grafito, el material catódico cataliza la descomposición de peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno, reduciendo así el rendimiento. En otros casos, particularmente cuando se emplean cátodos de plomo o de carbono sin tratar, el peróxido de hidrógeno destruye el cátodo. En aún otros casos, el cátodo puede ser desactivado por absorción de impurezas sobre la superficie del electrodo. Finalmente, las elevadas presiones de oxígeno requeridas en algunas cubas tienen como resultado una tensión considerable sobre la estructura del cátodo.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un medio mejorado para producir peróxido de hidrógeno.

Otro objeto de la invención es proporcionar un método electrolítico mejorado para producir peróxido de hidrógeno.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un aparato mejorado adaptado a producir peróxido de hidrógeno.

Otro objeto de la invención es proporcionar un material catódico mejorado que puede ser usado para la producción electrolítica de peróxido de hidrógeno.

17.6.72:

27 JUN 1972

403382

Otro objeto de la invención es proporcionar medios para producir económicamente soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno.

5 Otro objeto de la invención es producir peróxido de hidrógeno capaz de ser usado para aplicaciones de protección del medio ambiente y de desinfección.

10 Según la presente invención, se proporciona una cuba electrolítica que tiene un ánodo, un cátodo y un electrolito alcalino adecuado. El cátodo comprende una membrana semipermeable compuesta por carbono activado y un polímero fluorado. Se suministra oxígeno al cátodo para reducirlo electroquímicamente, reaccionando la especie reducida, con agua o con un hidróxido de metal alcalino, para formar una solución acuosa de peróxido de hidrógeno o de una sal de metal alcalino del mismo.

15 La presente invención se puede entender más completamente por referencia a las figuras 1 a 4, en las que:

20 La figura 1 es una vista en perspectiva de una realización de una cuba construida según la invención.

La figura 2 es una vista en sección transversal longitudinal de la cuba de la figura 1, tomada según la línea 2-2.

25 La figura 3 es una vista en sección transversal horizontal de la cuba de la figura 1, tomada según
17.6.72.



403382

la línea 3-3. Y

La figura 4 es un diagrama esquemático de un sistema para generar soluciones de peróxido de hidrógeno, para uso en aplicaciones de control del medio ambiente.

La cuba, según se muestra en las figuras 1 a 3, comprende un cátodo 1 cilíndrico cuyos extremos están encerrados por unos miembros 2 y 3 extremos impermeables no conductores, un ánodo 4 montado axialmente, unos medios 5 de entrada de electrolito y unos medios 6 de retirada de electrolito. En una forma preferida, la cuba está provista de un separador 7 anular entre y separado del cátodo 1 cilíndrico y el ánodo 4 axial. El ánodo 4 se extiende a través de un miembro extremo, por ejemplo el miembro 2, y hacia, pero sin tocar, el miembro extremo opuesto, por ejemplo el miembro 3. El separador 7 está en contacto con el miembro 3 extremo opuesto, y se extiende hacia, pero sin tocar, el primer miembro 2 extremo. El miembro 3 extremo opuesto está también provisto de una entrada 5 axial de electrolito y una pluralidad de salidas 6 de electrolito dispuestas radialmente. Así, el electrolito es introducido en la cuba por la entrada 5, atraviesa un espacio anular anódico entre el ánodo 4 y el separador 7, y luego a través del espacio anular catódico entre cátodo 1 y separador 7, y sale por las salidas 6. La parte

25
17.6.72.

403382

27 JUN 1972



exterior del cátodo 1 está expuesta a oxígeno gaseoso, que se difunde a través del cátodo 1 para ser reducido a peróxido de hidrógeno.

5 Debe observarse que aunque se prefiere la realización de la figura 1, se pueden emplear aún otras disposiciones sin salir del espíritu de la invención. Por ejemplo, se pueden emplear cubas del tipo expuesto por Berl y Grangaard.

10 La cuba puede ser puesta en contacto con oxígeno puro o con mezclas gaseosas que comprendan oxígeno, tales como el aire. La presión del gas puede ser mayor o menor que la presión atmosférica; sin embargo, una ventaja del cátodo de la invención es que se emplea fácilmente aire a presión atmosférica.

15 El peróxido de hidrógeno que contiene electrolito es retirado por la salida 6 y es usado como tal, o es tratado para concentrar o purificar el peróxido de hidrógeno. Cuando se emplee un electrolito alcalino, el peróxido se obtiene como sal. El peróxido de hidrógeno libre es generado fácilmente por técnicas adecuadas, tal como intercambio de iones con una resina ácida de intercambio de cationes.

20 La estructura y composición de los elementos de la cuba, aparte del cátodo, no forman parte de la invención y son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo,
25
17.6.72.

403382

27 JUN



se puede formar el ánodo con cualquier sustancia conductora de la electricidad adecuadamente inerte, tal como níquel revestido con una capa de óxido de níquel conductor, u otro metal adecuado, y el separador es de cualquier material poroso adecuado a través del cual pueda pasar la electricidad con un mínimo de transporte de agua, tal como membranas de intercambio de iones. Las condiciones especiales de este sistema están dadas por la presión de un agente oxidante en un electrolito alcalino. Se halló que las membranas de poli(ácido fluorosulfónico) vendidas por Dupont bajo la marca registrada "Nafion" permitían un mínimo de transporte de H_2O y H_2O_2 , y tenían excelente estabilidad química combinada con baja resistencia óhmica. Los miembros extremos pueden ser cualquier material químicamente inerte, no conductor y físicamente resistente.

El cátodo es el elemento clave que permite la producción eficaz de peróxido de hidrógeno a bajo coste, según la invención, y es una membrana impermeable a líquidos pero permeable a gases, constituida por carbono finamente dividido, muy poroso, dispersado en un polímero de fluorocarbono químicamente inerte e hidrófobo.

El carbono poroso finamente dividido que se emplea para formar esta membrana según la invención tiene generalmente un tamaño de partícula comprendido entre aproximadamente 0.1 y 10 micrómetros.



403382

ximadamente 10 y aproximadamente 500 milimicras, y tiene una porosidad (o área superficial) de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 m²/g. Son ilustrativos de tales carbonos el negro de humo y el carbón orgánico activado en polvo del comercio. Un negro de humo preferido es el negro de acetileno que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 40 a aproximadamente 45 milimicras, y un área superficial de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 m²/g. Sin embargo, no se puede emplear el carbono grafito, ya que cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Los polímeros de fluorocarbono que son útiles según la invención son polímeros de fluoruro de vinilideno y otros monómeros que contienen flúor, de fórmula general $RR^1C = CF_2$, donde cada uno de R y R¹ es hidrógeno o halógeno, preferiblemente flúor, y R puede ser también trifluorometilo. Son monómeros preferidos aquellos de fórmula $R^2CF = CF_2$, donde R² es flúor, cloro o trifluorometilo. Entre los monómeros ilustrativos se incluyen el fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, monoclorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno. Entre los polímeros adecuados se incluyen los homopolímeros o copolímeros de estos monómeros, o copolímeros con fluoruro. El peso molecular y la estructura de estos polímeros no son críticos para la invención, con tal de que el polímero tenga la integridad.

25
17.6.72.

27 JUL 1972

403382

dad estructural suficiente para permitir su uso como mem-
brana catódica. Se prefiere el politetrafluoroetileno,
vendido por Dupont bajo la marca registrada Teflon. Son
también muy deseables las membranas formadas por mezclas
5 de politetrafluoroetileno y polimonoclorotrifluoroetileno.
El polímero de fluorocarbono está en forma de sólido fina-
mente dividido, preferiblemente que tenga un tamaño de par-
tícula no mayor que aproximadamente 0,5 micras, cuando es
mezclado con el carbono.

10 La proporción entre carbono y polímero de
fluorocarbono en la membrana catódica de la invención no
es estrechamente crítica, y dependerá de las característi-
cas concretas deseadas. En general, la conductividad eléc-
trica y la porosidad de la membrana aumentan, y la resis-
tencia a la tracción de la membrana disminuye, al aumen-
15 tar el contenido de carbono, y las membranas útiles pue-
den contener de aproximadamente 5 a aproximadamente 90%
en peso de polímero de fluorocarbono y de aproximadamente
95 a aproximadamente 10% en peso de carbono. Las membra-
20 nas que tienen un equilibrio óptimo de porosidad, conduc-
tividad y resistencia se obtienen con partes en peso apro-
ximadamente iguales de carbono y polímero, es decir, de
aproximadamente 45 a 55% en peso de polímero y de aproxi-
madamente 55 a aproximadamente 45% en peso de carbono.

25
17.6.72.

La membrana se forma mezclando el carbono

403382



finamente dividido y las partículas finamente divididas del polímero entre sí, formando una mezcla homogénea, y sinterizando luego las partículas de polímero para formar la membrana porosa, que tenga deseablemente un espesor de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 mm, y de preferencia de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 mm.

En una técnica preferida, el carbono es mezclado con una dispersión acuosa del polímero de fluorocarbono, formando una suspensión homogénea. Luego se da forma de hoja a la suspensión, y la hoja es calentada para expulsar el agua y sinterizar el polímero. Por ejemplo, cuando se emplea una emulsión, disponible en el comercio, de politetrafluoroetileno al 60% en agua (Teflon 30N), se forma a temperatura ambiente una suspensión que contiene partes iguales de carbono y polímero, en base seca, y luego se lamina para formar una hoja. Deseablemente, la hoja es sometida a una presión suficiente para expulsar algo del agua. Son útiles las presiones de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 kg/cm², prefiriéndose las presiones del extremo superior de este intervalo (es decir, por encima de aproximadamente 10 kg/cm²).

Luego se efectúa un segundo procedimiento de laminación a temperaturas moderadamente elevadas, por ejemplo a temperaturas de aproximadamente 80°C a 120°C, y

25
17.6.72.

403382

preferiblemente a aproximadamente 90°C, para expulsar agua adicional. Finalmente, la hoja es calentada a temperaturas de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C, de preferencia a aproximadamente 120°C, para completar el procedimiento de secado, y luego es sometida brevemente a temperaturas de aproximadamente 325°C a aproximadamente 375°C, de preferencia a aproximadamente 350°C, para fundir o sintetizar las partículas de polímero. El producto resultante es una hoja flexible resistente que tiene una densidad comprendida entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,8 g/cc, que es permeable al oxígeno pero es impermeable al agua.

La membrana puede ser usada como tal, particularmente con los mayores contenidos de carbono. Sin embargo, se prefiere hacer contacto eléctrico con la membrana con un material poroso conductor de la electricidad. Entre los miembros de contacto adecuados se incluyen las telas metálicas, mallas y similares, el grafito poroso u otros miembros porosos. La resistencia estructural de la membrana puede ser reforzada incorporando materiales fibrosos tales como fibras de vidrio o polímeras, dentro de la propia membrana.

El electrolito que se emplea es un electrolito acuoso alcalino, y preferiblemente es una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino (por ejemplo hidróxido de sodio).

25
17.6.72.

27 JUN 1972

403382

dróxido sódico, potásico o de litio) o un carbonato de me
tal alcalino (por ejemplo carbonato sódico o potásico),
prefiriéndose los hidróxidos y carbonatos de sodio y pota
sio. La concentración del electrolito no es parte de la
5 invención, y las concentraciones suficientes para conse-
guir una conductividad adecuada son conseguidas fácilmen-
te por los ordinariamente expertos en la técnica. Un elec-
trolito especialmente preferido es el hidróxido sódico 1N.
Cuando se emplean tales electrolitos, la mayoría del pe-
10 róxido de hidrógeno será producida en forma de su monosal
de metal alcalino, por ejemplo sal monosódica o monopotá-
sica. El peróxido de hidrógeno puede ser recuperado de es-
tas sales por técnicas conocidas, tal como tratando el
electrolito que contiene peróxido con una resina ácida de
15 intercambio de cationes. Alternativamente, cuando se pue-
de emplear la sal de metal alcalino de peróxido de hidró-
geno, se puede prescindir de tales métodos de eliminación
de sal.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos.

20 Todas las partes y tantos por ciento son en peso.

Ejemplo 1

Un negro de acetileno que tenía un tamaño
de partícula de 40 a 50 milimicras es mezclado con una dis-
persión acuosa de politetrafluoroetileno al 60% (Teflon
25 30N) y agua adicional, en proporciones suficientes para
17.6.72.



403382

proporcionar una suspensión que contiene 1 parte de cada uno de los componentes negro de humo y politetrafluoroetileno, y 10 partes de agua. Luego se lamina la suspensión a temperatura ambiente, formando una hoja, bajo una presión de 10 kg/cm². Se repite el método de laminación a aproximadamente 90°C, y luego se calienta la hoja a 120°C durante aproximadamente 2 horas. Finalmente, la hoja es calentada a 350°C durante 3 min, y es enfriada hasta temperatura ambiente. La membrana resultante es un material flexible, tipo cuero, que tiene una densidad de 0,5 g/cc y que es permeable al oxígeno pero impermeable al agua. Luego se comprime una tela metálica sobre un lado de la membrana, para que sirva como contacto eléctrico. El metal debe ser uno que tenga buena resistencia a la corrosión ante una combinación de peróxido de hidrógeno y solución de álcali cáustico, tal como, por ejemplo, níquel y acero inoxidable.

Con la membrana resultante se forma un cilindro, estando la tela de níquel sobre la superficie exterior, y se emplea como cátodo de una cuba tal como la ilustrada por las figuras 1 a 3. El ánodo es un electrodo de níquel poroso. El separador es un tubo de membrana de intercambio de iones que tiene un diámetro exterior de 3 cm y un espesor de 0,05 mm. La distancia entre el borde exterior de este tubo y el borde interior de la membrana

17.6.72.

403382



de carbono es de 3 mm.

El electrolito es una solución 1M de hidróxido potásico en agua. La longitud total del reactor es 25 cm, y el electrolito es transferido a través del mismo con un caudal de 125 ml/hora.

Se conecta a los electrodos un suministro de energía de corriente continua, y a una tensión aplicada de 2,4 V atraviesa el sistema una corriente total de 5 amp. La superficie exterior del cátodo está expuesta al aire ambiente, y el oxígeno del aire se difunde en los poros del cátodo y entra en contacto con el electrolito.

El oxígeno del aire es reducido a peróxido de hidrógeno en la interfase aire/electrodo/electrolito, y el peróxido de hidrógeno, como tal o como sal monopotásica, se difunde en la masa del compartimento catódico y es transportado desde allí, con el electrolito, a la salida del dispositivo. La solución que sale del reactor tiene una concentración de peróxido de hidrógeno de 2,4%, lo que es equivalente a una eficacia de corriente del 94,6%.

Ejemplo 2

Se repite el experimento del ejemplo 1, salvo en que el electrolito es una solución 5M de carbonato potásico en agua, que queda estacionaria dentro del reactor.

25
17.6.72.

El peróxido de hidrógeno se forma con una



403382

5 eficacia de corriente inicial del 100%, que disminuye al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno, hasta que se consigue una concentración de 10 g de peróxido de hidrógeno por 100 g de agua. Después, la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno es igual a la velocidad de formación.

Ejemplo 3

10 Se repite el experimento del ejemplo 1, salvo en que la tela metálica usada como contacto catódico es reemplazada por una membrana constituida por 5 partes de grafito dispersado en 95 partes de politetrafluoroetileno, preparada por un método similar al empleado para formar la membrana catódica, con resultados similares.

Ejemplo 4

15 Se repite el experimento del ejemplo 1, salvo en que la membrana catódica se prepara con carbón orgánico activado (Darco G60, vendido por Darco Division de Atlas Chemical Industries, Inc.), y tiene una densidad de 0,7 g/cc, obteniéndose resultados similares.

20 La esencia de la invención es que la membrana catódica sea porosa. Por esta razón es por lo que se emplea la sinterización del polímero en partículas. Cuando el diámetro de poro es suficientemente pequeño, la naturaleza hidrófoba del polímero impide la penetración del electrolito acuoso en el poro. Los poros de la membrana ten-

25
17.6.72.

403382



drán diámetros tanto por encima como por debajo de este tamaño de poro, permitiendo así que tanto el electrolito como el oxígeno penetren y entren en contacto dentro del cuerpo de la membrana. Sin embargo, se desea que la porosidad de la membrana sea tal que sea impermeable al agua. Así, la membrana debe estar exenta de poros grandes que se extiendan completamente a través de ella, lo que permitiría la transferencia de electrolito a través de la membrana. Esta porosidad equilibrada se consigue fácilmente por el método de sinterización que se ha descrito.

Como se ha indicado anteriormente, la cuba expuesta e ilustrada antes puede ser empleada en un sistema útil para control del medio ambiente o para fines de desinfección. Como se ha ilustrado en la figura 4, tal sistema comprende medios 10 para proporcionar agua desmineralizada, medios 12 para hacer básica al agua desmineralizada, medios 14 para generar peróxido de hidrógeno, tal como una cuba de la presente invención, medios 16 para eliminar la sal de la solución de peróxido de hidrógeno producida en los medios 14 de generación, y medios para poner a la solución resultante de peróxido de hidrógeno en contacto con el lugar a tratar.

La naturaleza de los medios 10 de desmineralización no es crítica para la invención, con tal de que sean eficaces para reducir la concentración de sales mi-

25
17.6.72.

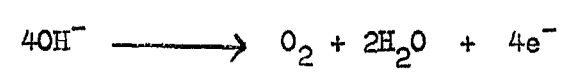


403382

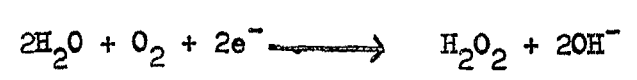
nerales hasta un nivel que no interfiera materialmente con la subsiguiente generación de peróxido de hidrógeno. Las técnicas ordinarias de intercambio de iones son adecuadas para la mayoría de las aplicaciones.

5 En los medios de mezcla, que pueden ser un depósito de mezcla, o una bomba, o simplemente una unión de dos tuberías, se mezcla una sustancia alcalina con el agua desmineralizada, para hacerla básica. Como se ha indicado antes, el electrolito usado en el generador 14 es
10 un electrolito acuoso alcalino.

En el generador 14, los iones hidróxido son consumidos en el ánodo por la reacción:



15 mientras que en el cátodo se generan iones hidróxido por la reacción:



Así, para evitar que se agote el electrolito en el ánodo, es esencial asegurar un rápido transporte de iones hidroxilo desde el cátodo al ánodo. Ello puede ser facilitado bombeando el electrolito alcalino cáustico, primero a través del ánodo y luego a través del compartimento catódico.

25 La naturaleza de los medios 16 de elimina-
17.6.72.

403382

27



ción de sal no es crítica para la invención, y se pueden
emplear procedimientos de eliminación de sal que son bien
conocidos en la técnica. Entre los procedimientos desarro-
llados para este fin se incluyen, por ejemplo, intercambio
5 de iones, ósmosis inversa, electrodiálisis, y similares.
Se conocen y se pueden usar diversos sistemas que son re-
sistentes a los agentes oxidantes y a las soluciones alca-
linas. El método preferido de eliminación de sal es un
procedimiento en el que los iones alcalinos son transferi-
10 dos a través de una membrana como resultado de la aplica-
ción de energía eléctrica, es decir, la electrodiálisis
(véase, por ejemplo, S. B. Tuwiner, "Diffusion and Membra-
ne Technology" (Tecnología de la difusión y membranas),
Reinhold Publishing Corp., Nueva York, Nueva York 1962).
15 Se obtuvieron buenos resultados con membranas de poli(áci-
do fluorosulfónico) (Naflion) de 0,05 mm de espesor. El
espesor de las membranas debe ser el menor posible, para
reducir las resistencias óhmicas y, con ello, las pérdi-
das de energía que conducen al calentamiento del sistema
20 y a una estabilidad reducida del peróxido de hidrógeno.

La solución de peróxido de hidrógeno así
producida es puesta luego en contacto con el lugar a tra-
tar. Las condiciones de contacto variarán ampliamente,
dependiendo del tratamiento a efectuar. Estas condicio-
nes no forman parte de la presente invención. En muchos

25
17.6.72.

403382



casos son bien conocidas o son fácilmente determinables por simple experimentación. En muchas áreas de uso, puede ser deseable vigilar la eficacia del tratamiento, con obtención adecuada de información para ajustar la corriente al generador 14, para generar la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en el tratamiento de agua contaminada se puede vigilar la concentración de peróxido de hidrógeno o la concentración del contaminante, y ajustar correspondientemente la velocidad de generación de peróxido de hidrógeno (es decir, para conseguir una concentración deseada de peróxido de hidrógeno o de contaminante). Se conocen disposiciones de obtención de información y dispositivos de vigilancia adecuados, y no forman parte de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran el uso de soluciones de peróxido de hidrógeno, producidas según la invención, en diversas aplicaciones de control del medio ambiente.

Ejemplo 5

Como modelo de desechos efluentes se usó una solución acuosa de 50 mg/litro de fenol. Tras ajustar el pH de la solución a 3, con tampón normal de acetato, olía fuertemente a fenol. En este líquido se introdujeron 2 ml de una solución de peróxido de hidrógeno al 3%, producida como se ha descrito antes, junto con 1 ml de una

17.6.72.

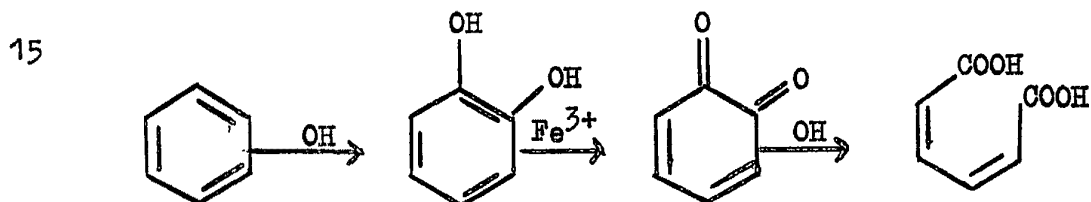
403382

27 JUN. 1972

solución que contenía 100 g/litro de cloruro ferroso. Por análisis espectroscópico se mostró que en 2 min la concentración de fenol había disminuido a 3 mg/litro, y tras 5 min no se podía detectar fenol y la solución había perdido completamente su olor característico. Se cree que en este caso la mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal ferrosa actúa como agente oxidante por formación de radicales libres hidroxilo, según la ecuación:



H.R. Eisenhauer ha sugerido en J. Water Pollution Control Federation 36, 1116-1128 (1964) que el mecanismo de la oxidación del fenol puede ser representado por:



20 El último compuesto (ácido mucónico) no tiene olor concreto, y parece no tener propiedades fisiológicas adversas.

Ejemplo 6

Los iones cianuro pertenecen a los compuestos más tóxicos conocidos, y han de ser rigurosamente

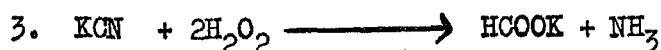
25
17.6.72.

403382



eliminados de los efluentes industriales. La concentración permisible en el agua de desecho es aproximadamente de 0,01 a 0,1 mg/litro. Los cianuros son contaminantes comunes en los desechos de las industrias de coquización y del tratamiento superficial de metales, en particular de la galvanoplastia. Como modelo de un efluente residual que contiene iones cianuro, se usó una solución acuosa que tenía 3 g/litro de KCN. Se añadieron a 1 litro de esta solución 80 ml de una solución de peróxido de hidrógeno al 5%. Se halló que en 9 min el 50% de los iones cianuro había reaccionado, y el 99% tras 1 hora. Tras 2 horas ya no se podían detectar más iones cianuro.

Una investigación más detallada de la reacción entre peróxido de hidrógeno y cianuro potásico reveló que parecían tener lugar las siguientes reacciones:



Se halló que el 80% del KCN se convierte en $\text{K}(\text{NH}_4)\text{CO}_3$, y el resto reacciona según la ecuación 3, estando catalizada esta reacción por el peróxido de hidrógeno. Se halló que la velocidad de estas reacciones se reducía considerablemente si se dejaba que el pH de la solu-

25
17.6.72.

403382

27



ción fuese menor que 7 ó mayor que 9.

En todo momento fue necesario trabajar con un exceso de peróxido de hidrógeno; de lo contrario, se halló que la reacción transcurría según la ecuación 1 solamente. Ya que se sabe que el ión cianato es tóxico por sí mismo, se ha de asegurar siempre, por tanto, que se aplique a este procedimiento un gran exceso de H_2O_2 (al menos el doble del teóricamente necesario).

Ejemplo 7

Se ha sabido desde hace mucho que el peróxido de hidrógeno es un agente desinfectante eficaz (véase, por ejemplo, E. Ungermann, Hygien. Rundschau 23, 1137 (1913). Sus propiedades bactericidas han sido investigadas de nuevo recientemente, en detalle, y se mostró que por adición de catalizadores homogéneos adecuados, por ejemplo iones Fe^{2+} , la velocidad de destrucción de gérmenes patógenos puede ser ajustada a valores que son comparables con la del cloro (L. Colbert y otros, Ann.Inst. Pasteur 101, 278 (1962); Y. Peloux y otros, Ann.Inst. Pasteur 101, 6 (1962)). Para poner en evidencia la estabilidad del peróxido de hidrógeno en agua, y con ello la capacidad para dar protección residual, se hicieron experimentos en una piscina, como sigue:

El agua de una piscina al aire libre, con un volumen total de $7 m^3$, fue tratada con peróxido de hidrógeno.

25
17.6.72.

27 JUL 1972

403382

drógeno durante un período de 2 meses, durante el cual
tiempo la piscina fue usada un total de 23 horas por adul-
tos y 8 horas por niños. Se ha señalado (F. Steinbrunn en
"Chemie und Praxis der Schwimmbadpflege" (Química y prác-
tica del cuidado de piscinas), y en "Vom Wasser" (Del
5 agua), ed. W. Husmann, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergs-
trasse (1971)), que de 3 a 4,5 mg/litro sería una concen-
tración adecuada de H_2O_2 para el tratamiento del agua de
piscinas. Cuando se ajustó el nivel de H_2O_2 a aproximada-
10 mente 50 mg/litro, se halló que la concentración disminuía
en aproximadamente 5 mg/litro por día. Durante el período
del experimento, la temperatura del agua cambió desde un
valor máximo de 24°C al principio hasta un valor mínimo de
14°C al final. El nivel de peróxido de hidrógeno en una
15 piscina de este tamaño podía ser mantenido constante uti-
lizando un generador de peróxido de hidrógeno en forma de
cilindro de 25 cm de altura con un diámetro de la base de
5 cm, durante 2 horas al día, con una tensión aplicada de
3 voltios y una corriente de 8 amperios. El agua de esta
20 piscina fue de calidad extraordinaria, estuvo completa-
mente exenta de olor y sabor, y no tuvo lugar irritación
de ojos ni piel.

El uso del equipo descrito por la inven-
ción no se reduce en modo alguno al tratamiento de aguas
residuales solamente. Hay muchas posibilidades de aplica-
25
17.6.72.

403382



ción de soluciones acuosas que contienen peróxido de hidrógeno en la industria de tratamiento de alimentos, y en las granjas. Una aplicación común es la esterilización de recipientes y otro equipo, así como la limpieza y desinfección de establos y animales, lo que es particularmente importante para los métodos acelerados de las granjas.

Además, hay numerosos casos en que se ha recomendado el tratamiento directo de productos alimenticios con soluciones de peróxido de hidrógeno, por ejemplo para mejorar la capacidad de almacenamiento de cosechas en un medio ambiente de gran humedad (Patente EE.UU. 3.445.246, expedida el 14 de abril de 1970), para eliminar el olor, sabor y agua residual de la harina de pescado (patente holandesa 6.512.234, publicada el 23 de marzo de 1967), para el tratamiento de productos de huevo para protección contra infecciones por Salmonella (Arch. Gefluegelk, 28, 326-341 (1964), para la preparación de leche con bajo recuento bacteriano (Dairy Sci. Abstr. 28, 517 (1966), etc. Para todas estas aplicaciones, y otras similares, puede aplicarse convenientemente el equipo descrito en la invención. La salida del eliminador 16 de sal habrá de estar conectada entonces a un recipiente apropiado de tratamiento.

Otra aplicación importante del equipo descrito en la invención es en el campo del control de la contaminación.

25
17.6.72.

403382

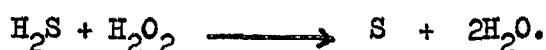
27



taminación del aire. Un procedimiento común para el tratamiento de aire contaminado es el lavado con un líquido que tiene, disueltos o dispersados, diversos medios que reaccionan con el contaminante (véase, por ejemplo, S. Calvert en "Air Pollution" (Contaminación del aire), ed. A.C. Stern, Academic Press, Nueva York, vol. III, 457 (1968)). Se pueden usar soluciones acuosas de H_2O_2 para lavar gases que contienen SO_2 , H_2S , NO (véase, por ejemplo, Khim.Tekhnol. 13, 77-81 (1968) (Ruso)) y cualquier otro sistema que reaccione con H_2O_2 . Reacciona, por ejemplo, con SO_2 , formando H_2SO_4 :



y con H_2S formando azufre:



Para esta aplicación, la salida del eliminador 16 de sales conectada a un lavador, lo que tiene como resultado la inyección de una solución acuosa de H_2O_2 en la corriente de gas.

Ejemplo 8

Para demostración, se usó un lavador de aire con un volumen total de aproximadamente 20 litros, que estaba lleno de espirales de plomo. Se inyectó líquido en la parte superior del lavador, con ayuda de una ca-

25
17.6.72.

403382

beza de pulverización de boquilla (Jato D215, con 5 boqui-
llas DIII, tamaño 5), en cantidad de 18 litros/min. Se pre-
paró una mezcla de SO₂ en aire que contenía 1,19% de SO₂.
Esta mezcla gaseosa fue soplada a través del lavador, con
5 ayuda de un ventilador, a la velocidad de 72 m³/hora. El lí-
quido era una solución de 0,1% de H₂O₂ en H₂SO₄ al 20%. Se
halló que a la salida del lavador el contenido de SO₂ en
el aire se había reducido a 0,11%, es decir, el 92% del
SO₂ había sido eliminado. Si se prescindió de H₂O₂ en la
10 solución, se halló que no se eliminaba nada de SO₂ de la
mezcla gaseosa.

La presente solicitud que corresponde a la
presentada en los Estados Unidos de América, el 2 de Ju-
nio de 1971, bajo el Nº 149.194, se acoge a los benefi-
15 cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
19
17.6.72.



403382

guientes:

1.- Procedimiento para producir peróxido de hidrógeno acuoso que comprende hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito acuoso, entre un anodo y un cátodo constituido por una membrana permeable a los gases e impermeable a los líquidos, estando en contacto con dicho electrolito solo una superficie de dicho cátodo, y suministrar oxígeno a la otra superficie de dicho cátodo.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la membrana está constituida por carbono finamente dividido de gran área superficial, uniformemente dispersado en partículas sólidas finamente divididas sinterizadas de un polímero hidrófobo de un monómero de fórmula $RR^1C = CF_2$, donde cada uno de R y R^1 pueden ser hidrógeno o halógeno, y R puede ser también trifluorometilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la membrana contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 90% en peso de dicho polímero, y de aproximadamente 95 a aproximadamente 10% de dicho carbono.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, en donde dicho carbono tiene un tamaño de partícula comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 milimicras, y un área superficial de aproximadamente 10 a

25
17.6.72.



27 JUN 1972



403382

aproximadamente 100 m²/g.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en donde dicho polímero es de un monómero de fórmula R²CF = CF₂, donde R² es cloro, flúor o trifluorometilo.

5

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en donde dicho carbono tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 40 a aproximadamente 55 milimicras, y un área superficial de aproximadamente 40 a aproximadamente 70 m²/g.

10

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la membrana contiene de aproximadamente 45 a aproximadamente 55% en peso de polímero y de aproximadamente 55 a aproximadamente 45% en peso de carbono.

15

8.- Un procedimiento para producir peróxido de hidrógeno acuoso.

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

20

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

Madrid, 27 JUN. 1972

P. A.

Afirmado
Por Poderes

G.D.S.
17.6.72.

403382

27 JUN 1977



P-51.109

EXPLICACION DE LAS LEYENDAS DE LA FIGURA 4 DE LOS

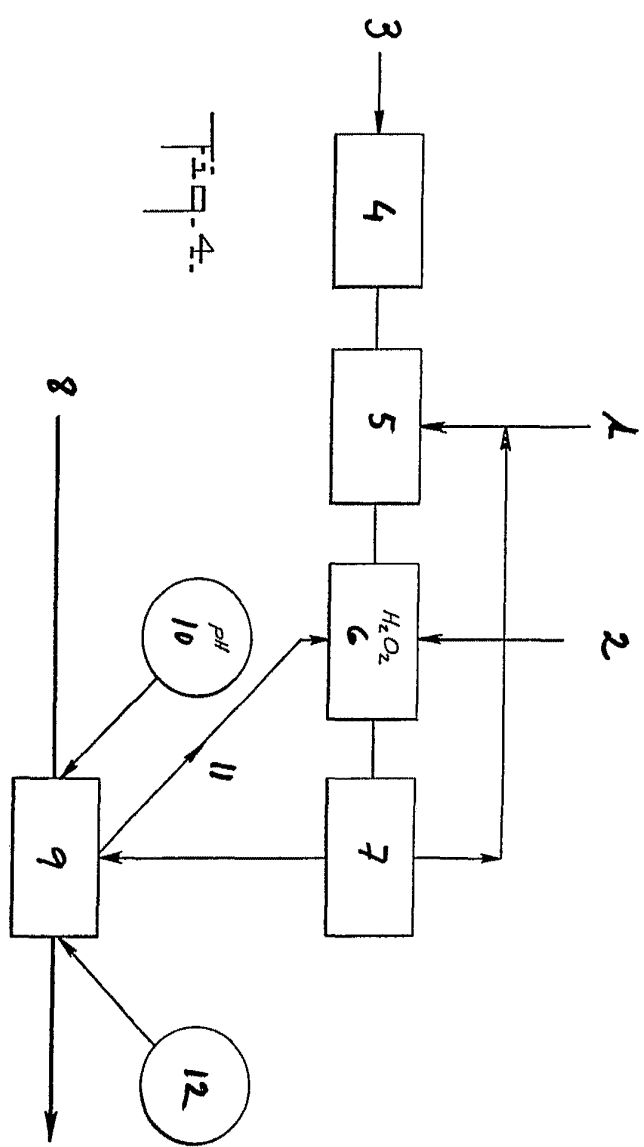
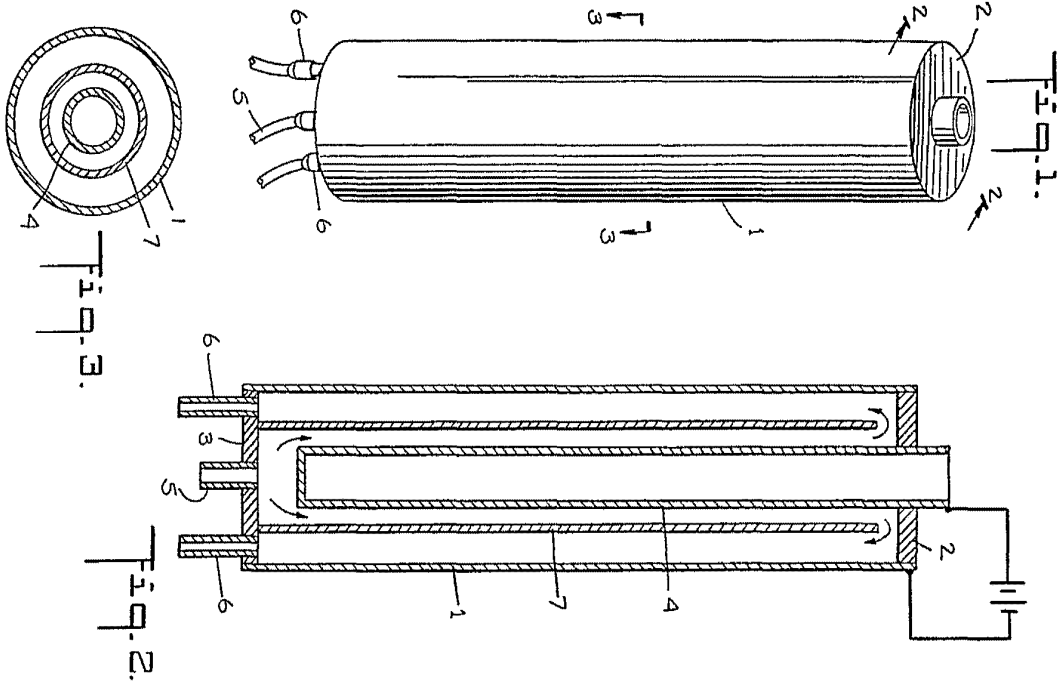
DIBUJOS

- 1.- Base
- 2.- Oxígeno (Aire)
- 3.- Agua limpia
- 4.- Desmineralizador
- 5.- Mezclador
- 6.- Generador de H_2O_2
- 7.- Desalinización
- 8.- Agua residual
- 9.- Tratamiento
- 10.- Ajuste del pH
- 11.- Alimentación de retroceso
- 12.- Adición de catalizador.

403382

403382

27 11/15/72



Alberto de Lizasoain
Por Redu

403302

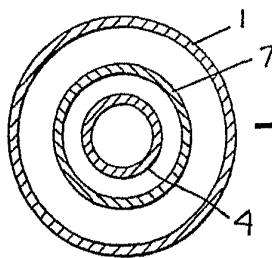
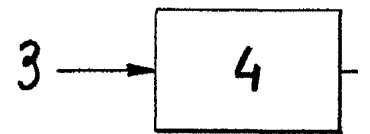
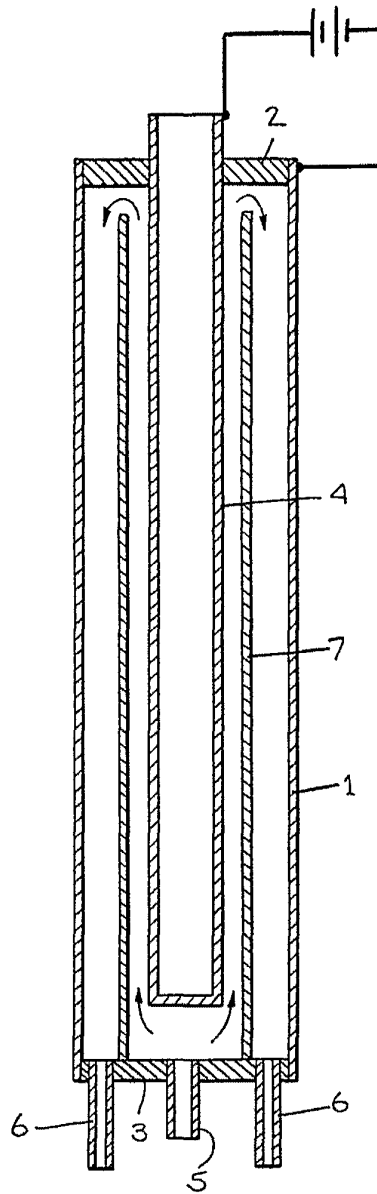
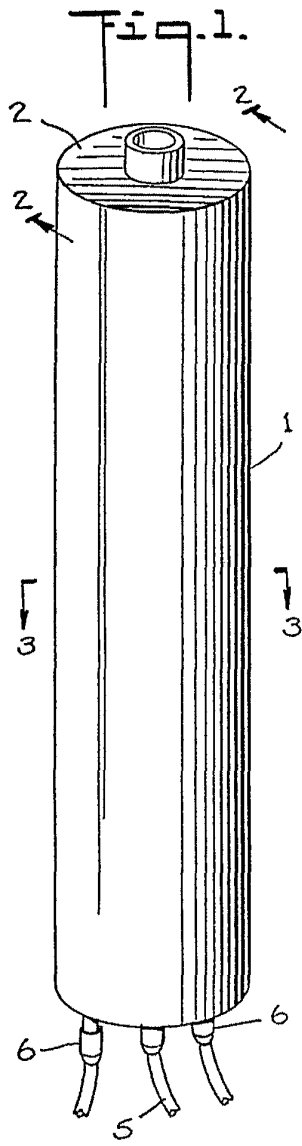


Fig. 3.

Fig. 2.

Fig. 4.

403382

27 JUN 1972

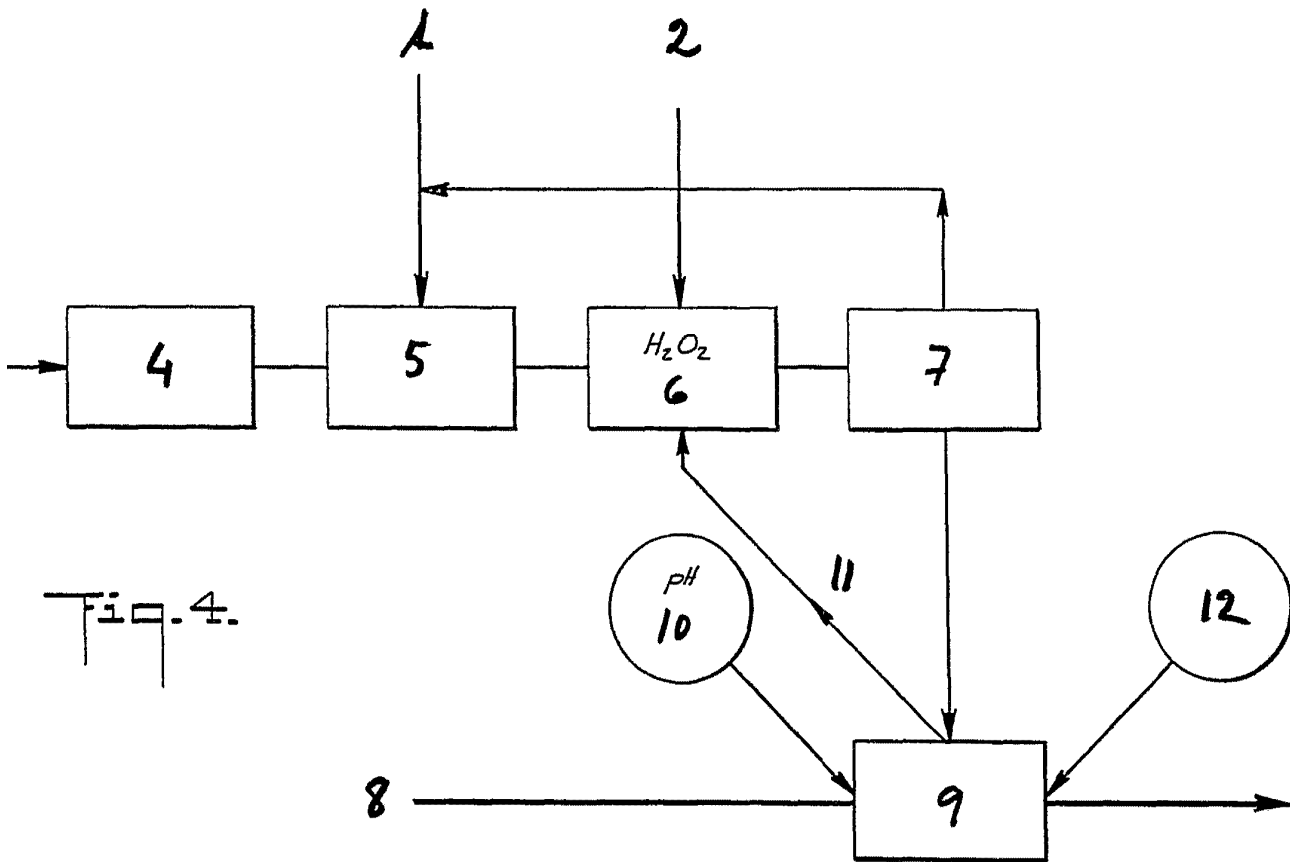


Fig. 4.

Alberio de Lizaso
Por Poder