

4 1 1 4 9 7

14 F



**ANULADO**  
MEMORIA DESCRIPTIVA  
Y LA CERTIFICACION  
Y LA CERTIFICACION  
P. 7-53.980  
1-982  
EN 720453

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

A nombre de L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ETUDE  
ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS GEORGES CLAUDE

entidad francesa

establecida en 75, Quai d'Orsay 75007, París, Francia

por: "NUEVO PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PERSULFATO  
DE METALES ALCALINOS O DE AMONIO"

(Clase Internacional C01b)



La presente invención tiene por objeto un procedimiento nuevo de preparación continua de persulfatos de metales alcalinos o de amonio por electrolisis, y se refiere igualmente a las células para la puesta en práctica de este procedimiento de fabricación de persulfatos así como a los cátodos de que están provistas estas células.

Se conoce preparar los persulfatos de metales alcalinos y de amonio por electrolisis de soluciones acuosas de bisulfatos, más o menos ricas en ácido sulfúrico, y, en general, se emplea a este fin un ánodo de platino, siendo el cátodo o bien de plomo o bien de grafito, impregnado o no.

Cuando es de plomo, el cátodo es atacado en medio oxidante, y también es preciso separar el ánodo del cátodo, por ejemplo con ayuda de un diafragma para que el compartimiento anódico no contenga persulfato. En el caso en que se empleen instalaciones industriales continuas, esta sujeción conduce a dispositivos complicados, con circuitos separados de líquidos (anolito y catolito) y a una pérdida importante de rendimiento debida a la necesidad de destruir el anión  $S_2O_8 =$  a la entrada del circuito catódico.

Cuando es de grafito, se sabe que el cátodo puede ser atacado por una mezcla concentrada de ácido



sulfúrico y persulfato amónico y es necesario pulimentar periódicamente la superficie del cátodo si se quiere conservar un rendimiento energético conveniente. Además, el desprendimiento de hidrógeno catódico acaba por arrastrar partículas de materia, lo que disminuye la calidad del cátodo e introduce una impureza en el electrolito. El comportamiento del grafito frente a la corrosión oxidante ha permitido no obstante concebir células de electrolisis que no poseen más que un solo circuito líquido (anolito), estando constituido el compartimiento catódico por una fase líquida estacionaria que rodea al cátodo y delimitada por un diafragma constituido por el arrollamiento de un cordón de amianto en torno de la barra cilíndrica de grafito que sirve de cátodo.

15 El amianto que forma el diafragma debe tratarse previamente por lavado ácido con objeto de eliminar el hierro que contiene, lo que provoca una fuerte disminución de su resistencia mecánica y hace frágil el diafragma.

20 La presente invención tiene por objeto subsanar los inconvenientes de los procedimientos y dispositivos conocidos. Permite obtener un comportamiento frente a la corrosión química en los medios considerados (bisulfatos más o menos ácidos y persulfatos) excelente, incluso a 25 densidades de corriente catódica más elevadas que aquellas



que pueden resistir el plomo y el grafito; además permite el empleo de densidades de corriente catódicas superiores a las utilizadas con los materiales clásicos y, finalmente, permite la fabricación industrial de persulfatos alcalinos y de amonio, en solución o cristalizados, en células sin necesitar diafragmas. Por último hace posible la reducción del consumo de energía y del bloqueo necesario con relación a los procedimientos clásicos y ofrece una flexibilidad de utilización sin igual.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de persulfatos de metales alcalinos o de amonio por electrolisis a partir de bisulfato, caracterizado porque se emplea un cátodo formado por zirconio o por una aleación a base de zirconio, y eventualmente un diafragma, siendo el ánodo preferentemente de platino.

Conforme a un modo de realización de la invención, la aleación a base de zirconio es una de las aleaciones que pertenece al grupo que consta de zirconio hafniado, aleaciones de Zr-Cu, Zr-Cu-Mo, Zr-Nb, Zr-Fe-Cr, y las aleaciones conocidas con las denominaciones de Zircalloy 2, Zircalloy 4 y Ozenitte.

Conforme a otro modo de realización de la invención, la densidad de corriente catódica está comprendida entre 5 y 80 A/dm<sup>2</sup> de cátodo y de preferencia entre



30 y 80 A/dm<sup>2</sup>.

El cátodo puede ser una placa o un cilindro hueco o macizo y puede ser empleado simultáneamente para permitir el paso de un líquido refrigerante.

5                    Conforme a otro modo de realización, el diafragma se asocia al cátodo y está constituido por un cordón, tejido o fieltro de material textil sintético a base de poli(cloruro de vinilo), polímeros acrílicos o poliolefinas.

10                    Según una forma de ejecución del procedimiento de la invención, el diafragma está formado por el arrollamiento en espiras que están en contacto por los bordes en torno al cátodo, que está constituido de preferencia por un tubo hueco, de un cordón de poli(cloruro de vinilo).

15                    Según otra forma de ejecución del procedimiento de la invención, la electrolisis se verifica en el interior del cátodo, sin diafragma.

20                    Según aún otra forma de ejecución de la invención, la concentración de la corriente es de 500 a 5000 A/litro y el tiempo de permanencia del electrolito es inferior, en general, a 10 segundos y de preferencia a 5 segundos.

25                    La presente invención tiene por objeto igualmente una célula, para llevar a cabo el procedimiento según



la invención, formada por un tubo denominado tubo catódico que contiene, depositado o fijado sobre una guía coaxial, de preferencia cilíndrica, maciza o hueca y conductora o no, el metal anódico, en general el platino.

5                    Conforme a un modo de realización de la invención el volumen útil de la célula es del orden de un litro o inferior.

                  Conforme a otro modo de realización de la invención, la guía coaxial es utilizada como cambiador de calor interno para regular la temperatura de electrolisis.

10

                  Conforme a un modo de realización de la invención, el electrolito circula por el interior del tubo y la atraviesa de abajo a arriba. De preferencia, los gases que se forman son evacuados por la parte superior del tubo.

15

                  Conforme a otra forma de ejecución de la invención, el tubo catódico está formado por zirconio o por una aleación a base de zirconio y un diafragma está eventualmente asociado al cátodo, estando constituido este diafragma por una materia sintética a base de poli(cloruro de vinilo), polímeros acrílicos o poliolefinas. El zirconio y sus aleaciones presentan con respecto al grafito muchas ventajas; son compuestos metálicos cuyo coeficiente de resistividad eléctrica es mucho más débil que el

20

25



del grafito:  $44 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$  u  $\Omega \text{ cm}$  para el metal pu-  
ro, contra unos  $1000 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2/\text{cm}$  u  $\Omega \text{ cm}$  para el  
grafito. Asimismo, cátodos de Zr, incluso de espesor pe-  
queño, y por tanto de pequeña sección, tienen resisten-  
5 cias menores que barras de grafito macizo. Además, se ha  
comprobado que la sobretensión de polarización del Zr  
era muy próxima a la del grafito.

En la preparación de persulfato de sodio por  
electrolisis directa, con el fin de obtener los rendi-  
10 mientos eléctricos óptimos, se debe operar con una super-  
ficie catódica suficientemente pequeña, correspondiente  
a densidades de corriente elevadas en la superficie del  
cátodo y un desprendimiento de hidrógeno importante por  
unidad de superficie del cátodo. En tales condiciones,  
15 los cátodos de grafito se desmoronan rápidamente; estos  
cátodos no resisten más de algunas horas; los cátodos de  
zirconio son prácticamente inatacables.

La misma ventaja del zirconio sobre el grafito  
se encuentra en la preparación electrolítica de persul-  
20 fatos de amonio y de potasio.

El comportamiento frente a la corrosión del  
zirconio y sus aleaciones es asimismo excelente bajo  
una fuerte tensión eléctrica catódica; por tanto se pue-  
de considerar de forma económica la realización de una  
25 preparación electrolítica de persulfatos de amonio, de



potasio y de sodio en una célula sin diafragma, lo que no era posible anteriormente más que utilizando el pltino como cátodo.

5 La figura 1 presenta una célula conforme a la invención.

Las figuras 2, 3 y 4 presentan células montadas respectivamente en serie, en paralelo y en haz.

10 La figura 5 indica los valores de las intensidades obtenidas en función de las tensiones para un cátodo macizo de grafito y para otro conforme a la invención.

15 La célula de la figura 1 está formada por un tubo externo 2 denominado tubo catódico que contiene depositados o fijados sobre una guía coaxial 3, de preferencia cilíndrica, maciza o hueca y conductora o no, los elementos, en general de platino, del sistema anódico 4. El electrolito 5 circula por el interior del tubo y le atraviesa de abajo a arriba. La guía coaxial 3 constituye o sirve de soporte al sistema anódico. Permite  
20 por elección de su diámetro regular la intensidad del campo eléctrico así como el volumen útil de la célula de electrolisis. Las distancias ánodos-cátodos utilizadas son de algunos milímetros, del orden de 2 a 15 mm en particular.

25 El volumen útil de la célula es muy pequeño,



del orden del litro o menos. Teniendo en cuenta las densidades de corriente autorizadas por el zirconio y sus aleaciones, las concentraciones de corriente obtenidas pueden ser muy superiores a las que se utilizan en las  
5 células clásicas donde no se sobrepasa nunca 150 A/litro (en general 10 a 50 A/litro). La célula descrita trabaja normalmente entre 500 y 5000 A/litro, lo que es muy favorable en el caso de la fabricación de persulfatos por electrolisis. Los tiempos de permanencia del electrolito  
10 en la célula son también muy pequeños; siempre inferiores a 10 segundos; son en general inferiores a 5 segundos. El fenómeno de reducción catódica está muy limitado por tanto.

Cuando es necesario, y si la elección de los  
15 tiempos de permanencia en la célula no basta, la guía coaxial se utiliza como cambiador de calor interno para regular la temperatura de electrolisis.

El desprendimiento gaseoso puede ser evacuado por la parte superior del tubo, pero es más interesante  
20 cerrar esta parte superior y efectuar la eliminación de gases hacia afuera de la célula. Esta disposición cerrada permite suprimir el problema del "trepado" de las sales y simplifica mucho la ventilación de las salas de electrolisis ya que se puede, entonces, en cierta medida,  
25 da, localizar los puntos de aspiración.



La célula es de forma particularmente simple: es un tubo. Puede utilizarse solo o en un conjunto que posee un número suficiente de tubos montados en paralelo o en serie líquida (Fig. 2 y 3).

5 La figura 4 da un montaje interesante. Los tubos de electrolisis están montados en haz como en un cambiador tubular. El electrolito llega a la parte inferior del haz, pasa por los tubos de electrolisis y se recoge en la caja superior. Se pueden poner en serie tantos de  
10 estos montajes tubulares como sean necesarios para alcanzar la concentración deseada en el electrolito.

La novedad de esta célula reside en el hecho de que ella reúne por su forma y la calidad de los materiales utilizados para el cátodo, la mayor parte de las  
15 condiciones favorables para la explotación de una unidad de fabricación de persulfato por electrolisis, o de productos que requieran las mismas condiciones:

1.- Los rendimientos energéticos (Kwh/Kg de producto) son mejores que en las células clásicas, incluso con diafragma, puesto que el gas  
20 energético es siempre inferior a 2 Kwh/Kg de persulfato ya sea de potasio, de sodio o de amonio.

(Estos resultados son debidos a la ausencia  
25 de diafragma y a la asociación de las condi-



ciones siguientes, hechas posibles por la forma de la célula y el comportamiento del zirconio puro o aleado:

5

- a) campo eléctrico muy elevado debido a la pequeña distancia ánodo-cátodo.
- b) concentración de corriente muy fuerte: 500 a 5000 A/litro.
- c) tiempos de permanencia muy cortos: < 5 segundos).

10

2.- Los bloques son reducidos y el mantenimiento simplificado con respecto a las células clásicas:

15

- a) el cátodo sirve de cuba de electrolisis,
- b) las densidades de corriente catódica utilizadas con el zirconio disminuyen mucho (más de 5 veces) la superficie catódica, y por tanto la cantidad de materia,

20

- c) los tubos son fáciles de aprovisionar y de poner en funcionamiento,
- d) no hay diafragma, lo que elimina una fuente de molestias frecuentes. Los arrollamientos de cordón de amianto o de materia plástica se engrasan a la larga. Los diafragmas de cerámica porosa son frágiles y gravesos.

25



1973

Otros objetos y ventajas de la presente inven  
ción aparecerán de la lectura de los ejemplos que siguen  
y de las figuras, dados con fin no limitativo.

5 Por Zircalloy 2, Zircalloy 4 y Ozenitte se en  
tienden respectivamente las siguientes aleaciones:

Zircalloy 2 : aleación Zr, Sn (1,2 a 1,7%), Fe  
(0,007 a 0,2%), Ni (0,03 a 0,08%),  
Cr (0,05 a 0,15%)

10 Zircalloy 4 : aleación Zr, Sn (1,2 a 1,7%), Fe  
(0,18 a 0,24%), Cr (0,07 a 0,13%)

Ozenitte : aleación Zr, Sn (0,18 a 0,22%), Fe  
(0,09 a 0,11%) y Ni (0,09 a 0,11%).

#### EJEMPLO 1

15 Estudio del comportamiento a la corrosión del  
zirconio y sus aleaciones.

Se someten placas de muestra de 30 cm<sup>2</sup> aproxi  
madamente a ensayos de corrosión en las condiciones si-  
guientes: la placa provista de un fieltro diafragma se  
20 coloca en un baño de bisulfato de sodio o de amonio de  
5-6 moles por litro. Por otra parte se colocan ánodos  
constituídos por varillas de cobre recubiertas de plati  
no; se alimenta una corriente continua bajo 4-5 voltios  
de tal modo que la densidad de corriente sobre el cátodo  
25 ensayado sea de 10 A/dm<sup>2</sup>; cada 25 horas se renueva la



solución alternando bisulfato de amonio y bisulfato de sodio. Después de 1000 horas de este tratamiento no se comprueba, como muestra la tabla I siguiente, más que un ligero aumento de peso de las muestras y un oscurecimiento de su superficie.

TABLA I

	Aumento de pesos	Modificación del aspecto
- Zr	$8.10^{-3} \%$	ennegrecimiento
- Zr-Cu (1,6%)	$7,4.10^{-3} \%$	ligera coloración tostada
- Zr-Cu (0,6%)-Mo (0,55%) (ATR)	$20.10^{-3} \%$	ligera coloración tostada
- Aleación Zr-Sn (1,2-1,7%), Fe, Ni, Cr vendida con la marca comercial "Zircalloy 2"	$20.10^{-3} \%$	ligera coloración tostada
- Aleación Zr-Sn (1,2-1,7%), Fe, Cr vendida con la marca comercial "Zircalloy 4"	$21.10^{-3} \%$	ligera coloración tostada

Cátodos de grafito, impregnado o no impregnado (cilindros de 30 mm de diámetro provistos de un diafragma arrollado de cordón de poli(cloruro de vinilo)), sometidos a un tratamiento análogo (densidad de corriente más pequeña de  $8A/dm^2$  aproximadamente) en un baño de bisulfato de sodio, dejan escapar después de sólo 30 horas de funcionamiento un gran número de partículas negras,



lo que indica una fuerte desagregación del material.

#### EJEMPLO II

5 Estudio comparativo de un cátodo de aleación de zirconio-estaño (1,2-1,7%) vendida con la marca comercial "Zircalloy 2" y de un cátodo de grafito.

Se utiliza una célula paralelepípedica de sección cuadrada que contiene:

- 10 - 4 ánodos tubulares recubiertos de platino dispuestos en los cuatro vértices de un cuadrado.
- 1 cátodo cilíndrico en el centro del cuadrado.
- 1 dispositivo de enfriamiento.

15 El electrolito es una solución de 4,8 moles/litro. Se mide la tensión en las bornas del dispositivo así realizado, en función de la intensidad de corriente. Se opera lo suficientemente rápido para que la composición del electrolito utilizado no tenga tiempo de modificarse.

20 Se obtienen los resultados de la figura 5 que presenta los valores obtenidos por un cátodo macizo de grafito y por un cátodo constituido por un tubo de "zircalloy 2" de 1 mm de espesor.

25 Se llevan en abscisas las tensiones y en ordenadas las intensidades: se comprueba que los dos materiales tienen un comportamiento análogo; en particular la



extrapolación de las curvas a corriente nula que es una medida de las tensiones de polarización, da valores muy próximos.

### EJEMPLO III

5

Preparación de persulfato de amonio.

Se utiliza una célula de electrolisis constituida por:

- 10 - un recipiente de poli(cloruro de vinilo) de volumen útil de 11,8 litros.
- una placa cátodo (400 x 240 x 2 mm) en aleación (Zr-Cu-Mo).
- 8 ánodos tubulares. Los ánodos están dispuestos simétricamente en una y otra parte de la placa.
- 15 - el diafragma: dos arrollamientos superpuestos de una cuerda de poli(cloruro de vinilo) de 3 mm de diámetro en torno a la placa cátodo,
- enfriamiento por circulación de agua en tubos de vidrio sumergidos en el electrolito, de una parte y otra de los ánodos al exterior del espacio interpolar.
- 20 - el electrolito es agitado con una bomba de recirculación.

Con tal célula y operando en las condiciones siguientes:

25

Temperatura: 30°C

14 FEB 1973

distancia interpolar: 20 mm

densidad de corriente anódica: 50 A/dm<sup>2</sup>

densidad de corriente catódica: 7,3 A/dm<sup>2</sup>

tensión de electrolisis: 5,5 V inicialmente

5

6,1 V al final de la operación

electrolito:  $\text{HNH}_4\text{SO}_4$  en solución acuosa de 5 moles/litro.

adición cada hora de 3 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  al 50%,

10

se obtiene en 8 horas una solución que contiene 294 g/litro de persulfato de amonio, lo que corresponde a un rendimiento farádico global de 71,4%, siendo éste de 83,4% después de la primera hora de funcionamiento.

EJEMPLO IV

15

Preparación de persulfato de amonio.

Se construye la célula de electrolisis siguiente:

te:

20

- 1 recipiente rectangular de poli(cloruro de vinilo) de 6,45 l de volumen útil
- 1 fila de 4 cátodos constituidos por tubos de Zircalloy 2 (dimensiones L= 400, diámetro = 25, espesor = 1 mm);
- 2 filas laterales de 3 ánodos idénticos a los del ejemplo 3,

25



- distancia interpolar : 20 mm,
- l diafragma : cordón arrollado con espiras que se tocan por los bordes, de un solo espesor, en torno a cada cá todo,
- 5 - l refrigerante de tubo de vidrio entre las filas de ánodos y las paredes del recipiente.

Se opera en las mismas condiciones de temperatura, electrolito inicial, densidad de corriente anódica y adición de SCN que en el ejemplo III, siendo la densi  
10. dad de corriente catódica de  $9 \text{ A/dm}^2$ .

Después de 7 horas de funcionamiento se obtiene una solución de 394 g/litro de persulfato, que corresponde a un rendimiento farádico global de 78,2%; después de una hora de funcionamiento éste es de 88,3%. La tensión de electrolisis varía de 5,6 voltios a 6,9 voltios. El consumo de energía global es de 2 kWh/kg de persulfato fabricado.  
15.

#### EJEMPLO V

20 Preparación de persulfato de sodio.

En una célula análoga a la del ejemplo 4, pero más pequeña (4 ánodos, 3 cátodos), se electroliza una solución de  $\text{HNaSO}_4$  de 5,55 moles por litro en presencia de una pequeña cantidad de sulfocianuro de sodio.

25 La densidad anódica es de  $50 \text{ A/dm}^2$ , la densi-

14 FEB 1973

dad catódica de  $8 \text{ A/dm}^2$ , la temperatura de  $35-40^\circ\text{C}$ ; la tensión de electrolisis inicial es de 6,6 voltios y se convierte en 11,5 voltios al final de la operación. La concentración final de persulfato de sodio es de 242 g/litro; esta concentración se obtiene después de 7 horas de funcionamiento. El rendimiento farádico global es de 44,3%; el consumo de energía por kg de producto fabricado es de 4,7 kWh.

#### EJEMPLO VI

10

##### Preparación de persulfato de sodio.

Se efectúa el mismo ensayo sobre una solución que contiene 5,45 moles/litro de  $\text{NaHSO}_4$  y 0,5 moles por litro de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pero se refrigera el baño de electrolisis estableciendo una circulación de agua por el interior de los cátodos. Se mantiene de este modo la temperatura entre  $25-30^\circ\text{C}$ . La diferencia de potencial entre ánodo y cátodo es de 11 voltios al comienzo y de 15,5 voltios al final de la electrolisis. Al cabo de 3 horas de funcionamiento, se obtiene una solución de 173 g/litro de persulfato, lo que corresponde a un rendimiento farádico de 73,2% y un consumo de energía de unos 4 kWh/kg de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

15

20

#### EJEMPLO VII

25



### Preparación de persulfato de sodio.

Se emplea el mismo aparato que en el ejemplo 6, pero se afloja ligeramente el diafragma (espiras que no se tocan por los bordes). Se opera sobre una solución inicial que contiene 4,5 moles/litro de  $\text{NaHSO}_4$  y 0,5 moles/litro de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se obtiene de este modo en ocho horas una solución que contiene 161 g/litro de persulfato con un rendimiento farádico global de 26%, pero una tensión en las bornas de 5,3 - 5,5 voltios solamente y que permanece casi constante durante todo el periodo de duración de la electrolisis. El consumo de energía por kg de producto fabricado es de 4,7 kWh/kg.

### EJEMPLO VIII

15 Preparación de persulfato de potasio.

Se hace funcionar continuamente una célula tubular sin diafragma de grafito impregnado, en una instalación de producción de persulfato de potasio que comprende un cristizador y un sistema de reposición al título de las aguas madres de recristalización.

20 Las densidades de corriente catódicas están comprendidas entre 10 y 15 A/dm<sup>2</sup>, siendo los tiempos de permanencia de 8 segundos.

La solución electrolizada contiene 2,3 moles/litro de bisulfato de potasio y muy ligero exceso de sul



fúrico y pasa de 8 a 15 g/litro en persulfato de potasio.  
La tensión de funcionamiento es de 5 a 5,2 V.

El consumo de energía (corriente continua) es de 1,80 kWh/kg en las mejores condiciones.

5. Al cabo de 1 a 2 meses, el grafito del cátodo comienza a deteriorarse y el circuito líquido se carga de partículas de carbono.

#### EJEMPLO IX

10. En la misma instalación que anteriormente (ejemplo VIII) se emplean células tubulares sin diafragma, de zirconio hafniado.

Las densidades de corriente catódica están comprendidas entre 40 y 60 A/dm<sup>2</sup> y el tiempo de permanencia es inferior a 5 segundos.

La solución electrolizada contiene 2,3 moles/litro de bisulfato de potasio y pasa de 8 a 24 g de persulfato de potasio.

20. El consumo de energía (corriente continua) es de 1,3 a 1,4 kWh/kg y no se observa deterioro alguno de los tubos de zirconio, incluso después de varios meses.

#### EJEMPLO X

25. En las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo IX, se utilizan 3 células tubulares en serie,

14 FEB 1973



estando estas células sin diafragma y siendo el cátodo de Zircalloy 2.

Se hace variar la concentración en bisulfato de potasio del electrolito entre 1,8 y 2,8 moles/litro.

5 Los consumos energéticos están comprendidos entre 1,5 y 1,2 kWh/kg y no se nota deterioro alguno de los cátodos incluso después de varios meses.

#### EJEMPLO XI

10 En una célula tubular de cátodo de zirconio hafniado, se electrolizan soluciones de bisulfato de amonio de concentración 5,3 y 6 moles/litro de bisulfato. Las densidades de corriente catódica están comprendidas entre 20 y 30 A/dm<sup>2</sup>.

15 El tiempo de permanencia es inferior a 5 segundos.

Las concentraciones de corriente son del orden de 500 A/litro. En estas condiciones el consumo de energía eléctrica es de 1,5 a 1,6 kWh/kg de persulfato de amonio, trabajando las soluciones entre 80 y 250 g/litro de persulfato de amonio.

20

#### EJEMPLO XII

Una solución de 5,2 moles/litro de bisulfato de sodio se electroliza en una célula tubular de cátodo

25



de zirconio hafniado.

Las densidades de corriente catódicas están comprendidas entre 20 y 30 A/dm<sup>2</sup>.

El tiempo de permanencia es inferior a 5 segundos y las concentraciones de corriente de 500 A/litro.

A la concentración más elevada en persulfato de sodio (≠ ≠ 250 g/litro en estas condiciones), por consiguiente en el nivel más desfavorable, el consumo de energía es todavía inferior a 1,8 kWh/kg.

10

#### EJEMPLO XIII

Se utiliza una batería de electrolisis que comprende 3 filas de 11 cátodos de zirconio, alternados con 2 filas de 10 ánodos de platino.

15

Los cátodos son tubos de zirconio hafniado de 30 mm de diámetro exterior y de 600 mm de largo.

20

Su parte útil está rodeada de un diafragma constituido por una cuerda de poli(cloruro de vinilo) de 2 mm arrollada en espiras que se tocan por los bordes.

Los ánodos son varillas recubiertas de platino.

25

El enfriamiento se hace mediante una circulación de agua por tubos de vidrio colocados entre los electrodos.

14 FEB 1973

Se opera con una solución de bisulfato de amonio de 5,5 moles/litro que circula a través de la célula con un gasto próximo a 700 litros/hora, siendo la densidad de corriente anódica de 75 amperios por decímetro cuadrado.

La densidad de corriente catódica es próxima a 7,5 amperios por decímetro cuadrado.

Después de una subida de concentración en circuito cerrado, se introduce en el circuito una solución de bisulfato de 5,5 moles/litro y se elimina una solución de persulfato a la concentración estudiada, lo que tiene por efecto mantener fija la concentración.

Esta célula después de funcionamiento a diferentes concentraciones durante 120 horas condujo a los resultados reseñados en la tabla II:

TABLA II

Persulfato de amonio	130	180	240
Voltios	6	6,1	6,3
Rendimiento	73%	66%	55,7%
kWh/kg	1,87	2,10	2,56

EJEMPLO XIV



Se utiliza una batería de electrolisis que comprende 4 filas de 8 cátodos de zirconio, alternados con 3 filas de 7 ánodos de platino.

Los cátodos, los ánodos, el enfriamiento, la solución de bisulfato y el modo operatorio son semejantes a los que han sido descritos en el ejemplo XIII. Los resultados obtenidos están resumidos en la Tabla III que figura a continuación.:

TABLA III

10

Persulfato de amonio	80	130	180	240
Voltios	6	6	6,2	6,4
Rendimiento	79%	72%	65%	56%
1.5 kWh/kg	1,80	1,92	2,15	2,60

1.5

EJEMPLO XV

20

Se utiliza una batería de electrolisis en la que los cátodos están dispuestos en los vértices de hexágonos regulares y los ánodos en el centro de estos hexágonos. La refrigeración está asegurada por agua que circula por un refrigerante grueso.

25

Los cátodos y los ánodos son semejantes a los descritos en el ejemplo XIII. Las soluciones de bisulfa



to y el modo operatorio son igualmente semejantes a los descritos en el citado ejemplo XIII.

Los resultados obtenidos están resumidos en la tabla IV:

5

TABLA IV

10

Persulfato de amonio	80	130	180	240
Voltios	6,2	6,3	6,5	6,8
Rendimiento	78%	72%	66%	55%
KWh/kg	2	2,15	2,30	2,80

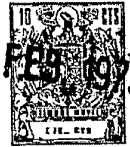
15

Ha de entenderse que la invención no se limita en modo alguno a los ejemplos dados anteriormente; es susceptible de otras numerosas variantes, accesibles a los expertos en la técnica, siguiendo las aplicaciones consideradas y sin separarse por ello del espíritu de la invención.

20

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 11 de Febrero de 1972, bajo el Número EN 72 045 98, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25



5

- REIVINDICACIONES -

10 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  
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento de preparación de persul-  
fatos de metales alcalinos o de amonio por electrolisis  
de soluciones de bisulfato, caracterizado porque se em-  
plea un cátodo formado por zirconio o por una aleación  
a base de zirconio, siendo el ánodo, de preferencia, de  
platino.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación  
1ª, caracterizado porque la aleación a base de zirconio  
es una de las aleaciones que pertenecen al grupo que  
consta de zirconio hafniado, aleaciones Zr-Cu, Zr-Cu-Mo,  
Zr-Nb, Zr-Fe-Cr y las aleaciones conocidas bajo las de-  
25 nominaciones de Zircalloy 2, Zircalloy 4 y Ozenitte.



3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la densidad de corriente catódica está comprendida entre 5 y 80 A/dm<sup>2</sup> de cátodo y, de preferencia, entre 30 y 80 A/dm<sup>2</sup>.

5 4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el cátodo es una placa o un cilindro hueco o macizo y puede ser empleado simultáneamente para que permita el paso de un líquido refrigerante.

10 5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplea un diafragma.

15 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el diafragma está asociado al cátodo y está constituido por un cordón, tejido o fieltro de textil sintético a base de poli(cloruro de vinilo), polímeros acrílicos o poliolefinas.

20 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el diafragma está formado por el arrollamiento en espiras que se tocan por los bordes, en torno al cátodo constituido de preferencia por un tubo hueco, de un cordón a base de policloruro de vinilo.

8<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la electrolisis se efectúa en el interior del cátodo, sin diafragma.

25 9<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación

1ª, caracterizado porque la concentración de corriente es de 500 a 5000 A/litro y el tiempo de permanencia del electrolito es inferior en general a 10 segundos y, de preferencia, a 5 segundos.

5                    10ª.- Una célula para llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque está formada por un tubo denominado tubo catódico que contiene, depositado o fijo sobre una guía coaxial, de preferencia cilíndrica, maciza o hueca y conductora  
10                    o no, el metal en general de platino, que forma el ánodo.

                      11ª.- Una célula para llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el volumen de la célula es del orden de un litro o infe  
15                    rior.

                      12ª.- Una célula según la reivindicación 10ª, caracterizada porque la guía coaxial es utilizada como cambiador de calor interno para regular la temperatura de electrolisis.

20                    13ª.- Una célula según la reivindicación 10ª, caracterizada porque el electrolito circula por el interior del tubo y le atraviesa de abajo a arriba.

                      14ª.- Una célula según la reivindicación 10ª, caracterizada porque los gases que se forman son evacuados  
25                    dos hacia la parte superior del tubo catódico.



15ª.- Una célula según la reivindicación 10ª,  
caracterizada porque el cátodo está formado por zirco-  
nio o por una aleación a base de zirconio y porque un  
diafragma está asociado eventualmente al cátodo, estando  
5 constituido este diafragma por una materia sintética a  
base de poli(cloruro de vinilo), polímeros acrílicos o  
poliolefinas.

16ª.- Nuevo procedimiento de preparación de  
persulfito de metales alcalinos o de amonio.

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

Esta Memoria consta de veintinueve hojas es-  
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 FEB. 1973

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Per Páden



8.2.73/RTA.-

74

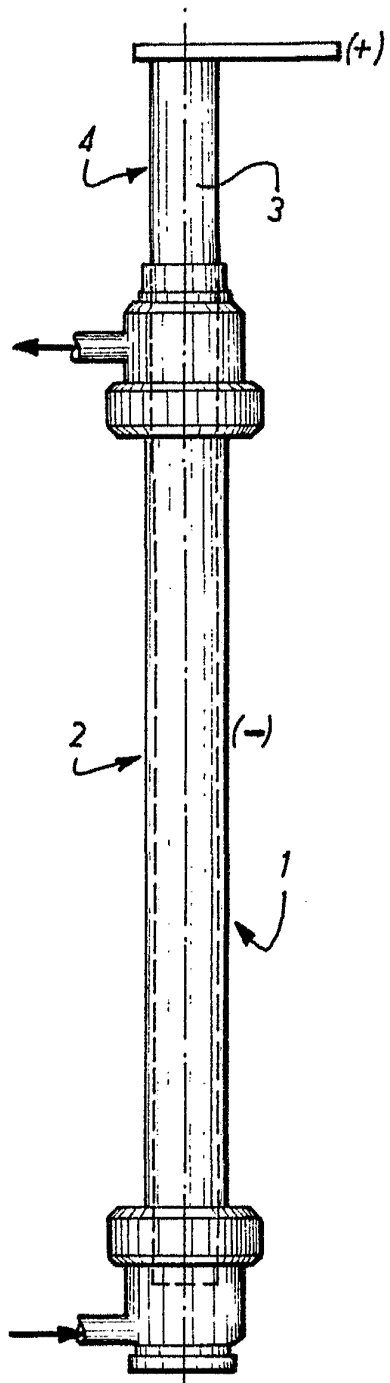


FIG. 1

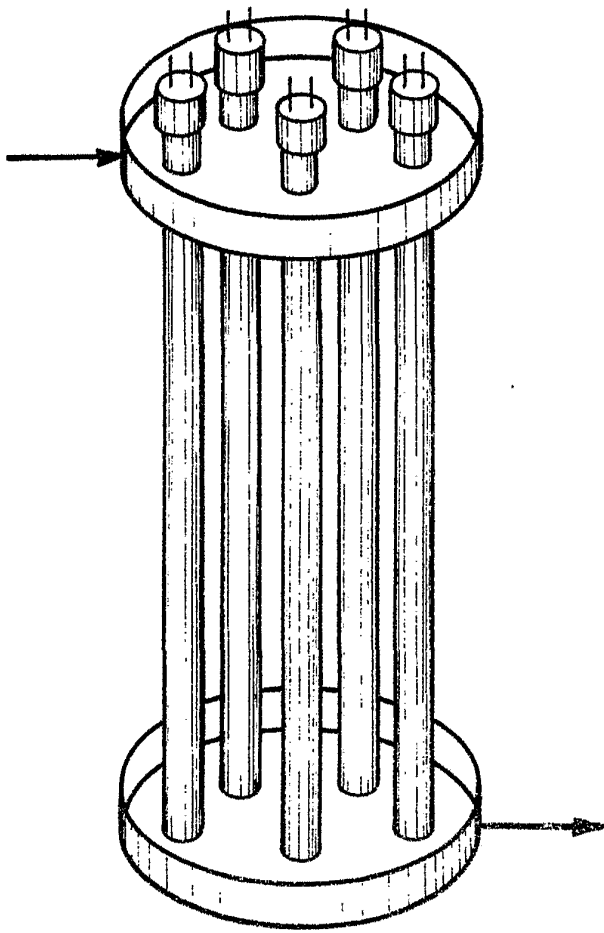


FIG. 4

Alberto de Lizzburg  
Per Poder.



14

FIG. 2

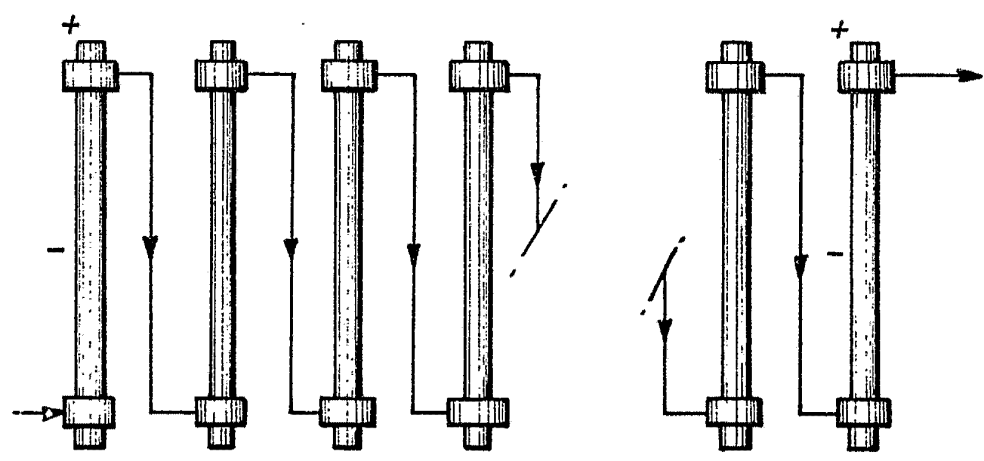
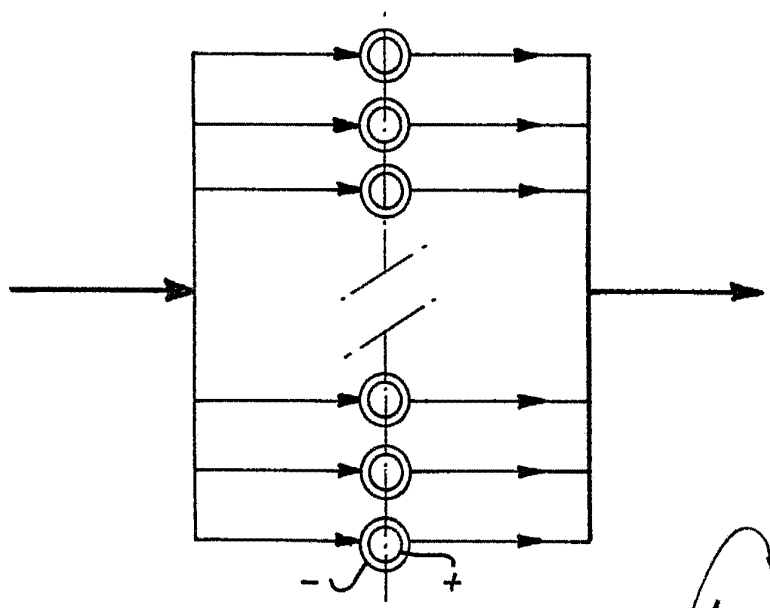


FIG. 3



Albert de Lill  
Fer Fedes.

