

A1 422348 760401 Col B. 15/08/88



Int. Cl.²: C 25 B

422348

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PEROXID-CHEMIE GMBH

RESIDENCIA: 8023 Höllriegelskreuth, bei München

Alemania Federal.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION

ELECTROLITICA DIRECTA DE SODIO PEROXIDI

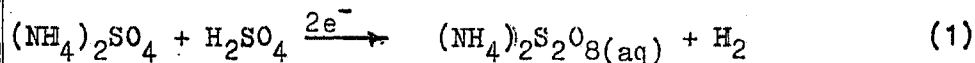
SULFATO A PARTIR DE HIDROSULFATO SODICO"

Prioridad: Patente Alemana nº P 23 46 945.6 del 18.9.73



1 Han sido descritos ya diversos ensayos para, mediante
electrólisis directa, obtener sodio peroxidisulfato, desig-
nado a continuación como persulfato sódico. Ahora bien, es-
tos procedimientos no han podido llegar a imponerse en la
5 práctica. Es verdad que en la electrólisis de, por ejemplo,
soluciones de hidrosulfato sódico, se obtienen al comienzo
de la electrólisis rendimientos de corriente relativamente
altos, de aproximadamente 80 % y más; no obstante se observa
prontamente, es decir, en el transcurso de unas horas, un
10 descenso creciente del rendimiento de corriente que -obtenido
por medio de cálculos- puede conducir hasta valores negati-
vos. Diversas medidas como han sido descritas en la biblio-
grafía, por ejemplo, el empleo de mercurio en calidad de cá-
todo, no han proporcionado resultados aprovechables. Este
15 desalentador estado de cosas ha sido interpretado en parte
como efecto del ion Na^+ sobre el proceso anódico de oxida-
ción. Por ello existe la opinión generalizada de que la elec-
trólisis directa para la obtención de persulfato sódico, em-
pleando sulfato sódico, no es posible técnicamente, o bien
20 es antieconómica.

Para la obtención técnica de persulfato sódico se emplea
por lo tanto un proceso de cuatro etapas, que puede ser des-
crito por medio de las ecuaciones siguientes:

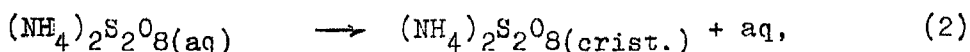


25 Mediante electrólisis se forma a partir de una solución de
bisulfato amónico una solución de persulfato amónico con ren-
dimientos de corriente de por término medio 70 %, así como
hidrógeno y oxígeno. Las células de electrólisis empleadas
para ello deben poseer en el lado del cátodo, por ejemplo,
30 mediante recubrimiento con cordón de amianto o similares, un



1 dispositivo aparativo contra la afluencia por difusión de
los aniones, con objeto de mantener dentro de ciertos lími-
tes o respectivamente impedir la reducción de los iones de
persulfato. Una precipitación de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ es a este par-
5 ticular por lo general perturbadora y origina una elevación
considerable de la tensión de la celda y, con ello, del con-
sumo de energía.

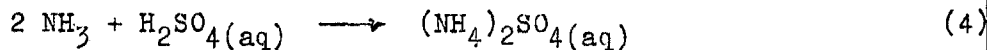
De la solución de persulfato amónico, producida conforme
a la ecuación (1), lo más exenta posible de ácido, se obtie-
10 ne por evaporación o precipitación la sal en forma cristali-
zada



que se separa con ayuda de grupos de separación apropiados,
y seguidamente se seca. Seguidamente se hace reaccionar con
15 hidróxido sódico o respectivamente lejía sódica, conforme a

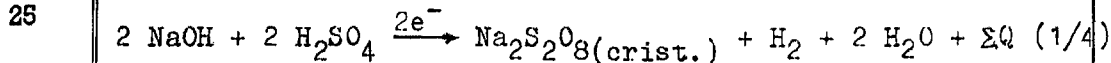


Esta reacción tiene que ser llevada a cabo bajo aportación
de calor y bajo presión disminuida, debiendo evacuarse NH_3 y
 H_2O en forma de gas o respectivamente de vapor. El amoniaco
20 producido debe ser absorbido en un colector con H_2SO_4



y ser devuelto al proceso de electrólisis (1).

La ecuación-balance de este proceso puede ser represen-
tada por consiguiente de la manera siguiente:



Adicionalmente al dispositivo de electrólisis para el proce-
so parcial (1), se requieren gastos considerables en cuanto
a paratos, sobre todo para los procesos combinados (3 + 4).

30 Al mismo tiempo hay que observar exactamente ciertas condi-

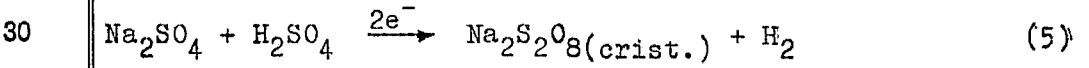


1 ciones, sobre todo en cuanto a temperatura y presión. Se
consigue entonces una conversión según (3) de 95 a 98 %, es
decir, que las pérdidas de oxígeno activo son soportables
desde el punto de vista económico. Precisamente en este pro-
5 ceso parcial hay que cuidar además concienzudamente de que
no existan catalizadores de descomposición en la solución.
Su presencia origina disminuciones del rendimiento y repre-
senta un peligro para la explotación; en un caso extremo,
la descomposición catalítica origina la explosión con conse-
10 cuencias devastadoras para la instalación y el personal.

Como materias primas en este procedimiento técnico sir-
ven la lejía sódica y el ácido sulfúrico. El invento se ha
propuesto por lo tanto crear un procedimiento para la obten-
ción electrolítica directa de persulfato sódico, procedimien-
15 to que sea apropiado para la puesta en práctica a gran esca-
la, y en el que el producto formado pueda ser obtenido a ser
posible sin procesos térmicos de cristalización y sin opera-
ciones de concentración por evaporación.

De acuerdo con el invento se resuelve este problema me-
20 diante un procedimiento para la obtención electrolítica di-
recta de sodio peroxidisulfato a partir de hidrosulfato só-
dico, procedimiento que está caracterizado por el hecho de
que, a 0,3 a 1,2 A/cm², se electroliza una solución que con-
tiene Na₂SO₄ y H₂SO₄ en cantidades tales, que la solubilidad
25 del sodio peroxidisulfato ascienda a menos de 0,6 moles/l,
y que la concentración de Na₂SO₄ y H₂SO₄ se mantenga cons-
tante durante la electrólisis.

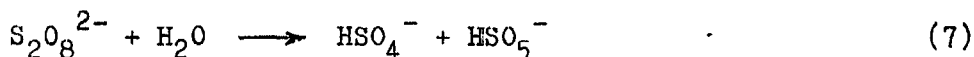
El procedimiento del invento puede ser reproducido por
la ecuación siguiente:





1 Sustancial para la puesta en práctica con éxito del
procedimiento electrolítico conforme a la ecuación (5), ha
demostrado ser el conocimiento de que la concentración del
persulfato sódico disuelto en el electrolito debe mantenerse
5 lo más baja posible, con objeto de que las pérdidas por re-
ducción del $S_2O_8^{2-}$ en el cátodo (inversión de la ecuación 5)
se mantengan dentro de límites tolerables. Por otra parte se
fomenta la oxidación anódica del ácido sulfúrico en concen-
traciones altas de iones HSO_4^- (esquemáticamente conforme a)
10 $2 HSO_4^- \longrightarrow 2 H^+ + S_2O_8^{2-} + 2 e^-$ (6).

Ahora bien, en las condiciones conforme al invento, resulta
que, ante la natural sorpresa, el efecto negativo que era de
esperar de los iones H^+ formados conforme a la ecuación (6),
apenas se pone de manifiesto en el sentido de una hidrólisis
15 del ion persulfato conforme a



Para la puesta en práctica del procesos de electrólisis
se emplea una solución que contiene

2,6 a 3,1 moles de Na_2SO_4 por litro, y

20 2,8 a 3,5 moles de H_2SO_4 por litro.

En este electrólito tiene el $Na_2S_2O_8$ una solubilidad de 0,2
a 0,6 moles. Durante la electrólisis, las materias utiliza-
das tienen que ser agregadas en tal medida, que la concen-
tración de ácido, sulfato y iones de sodio permanezca lo más
25 constante posible. El persulfato sódico nuevo formado preci-
pita entonces (después de alcanzado el límite de saturación
en la fase inicial de la electrólisis) inmediatamente en for-
ma cristalizada, sustrayéndose con ello a nuevas reacciones.
Convenientemente se separa en una corriente parcial de mane-
30 ra continua con ayuda de grupos de separación apropiados.



1 Después de lavar y de secar, se obtiene una sal muy pura.

Para conseguir un rendimiento óptimo, ha demostrado ser favorable mantener dentro de determinados límites la canti-
dad total de persulfato sódico disuelto, ya que la cantidad
5 de persulfato expuesta a hidrólisis según la ecuación (7),
que se pierde para el proceso, permanece relativamente pe-
queña. Las cantidades de electrólito empleadas en una ins-
talación de electrólisis no deben, correspondientemente,
sobrepassar valores de aproximadamente 200 l por kA, con re-
10 lación a la intensidad de corriente instalada. Preferente-
mente se trabaja en una gama de 80 a 160 l/kA.

Como material para el ánodo se emplea preferentemente
platino puro en forma de láminas, alambres o cintas, o bien
como recubrimiento sobre substratos apropiados. Estos subs-
15 tratos sirven además como transmisión de la corriente al
platino, único activo electroquímicamente.

La densidad de corriente anódica necesaria para la oxi-
dación anódica del ion de hidrosulfato asciende a por lo me-
nos $0,3 \text{ A/cm}^2$; puede ser aumentada hasta $1,2 \text{ A/cm}^2$, si se
20 procura una refrigeración suficiente. La temperatura del elec-
trólito puede alcanzar hasta aproximadamente 28° C , e in-
clusive más durante corto tiempo. Los mejores rendimientos
se obtienen no sobrepassando sustancialmente los 22° C . Una
adición de compuestos elevadores de la polarización, tales
25 como, por ejemplo, cloruro, borato, cianuro, rodanuro, etcé-
tera, resulta preferente para resultados óptimos. Si se --
agregan tales compuestos, entonces también su concentración
se mantiene convenientemente constante.

El procedimiento conforme al invento será explicado con
30 más detalle a base de los ejemplos siguientes y del dibujo:



1 Ejemplo 1

Un electrólito consistente en 3,0 moles de $\text{Na}_2\text{SO}_4/1$,
3,3 moles de $\text{H}_2\text{SO}_4/1$ y 0,5 g de NaCl + 0,8 g de $\text{NaCN}/1$, fué
hecho pasar desde el recipiente 4, con ayuda de una bomba 5,
a través de la celda de electrólisis 1, donde se desarrolla
el proceso electroquímico conforme a la ecuación (5), se se-
para en el recipiente 2 de la mezcla de gases de la electró-
lisis, y se devuelve de nuevo al recipiente 4. Desde éste se
condujo una corriente parcial al recipiente de saturación 6,
donde se vierten continuamente las materias primas en forma
dosificada de acuerdo con la conversión electroquímica. La
electrólisis fué llevada a cabo en una celda de paso, con
una densidad de corriente de $0,5 \text{ A/cm}^2$ y un consumo de co-
rriente de 60 A, siendo el tiempo de permanencia del electró-
lito en la celda de 0,37 segundos, y su temperatura, de 20°
C; el volumen del electrólito fué de 8 l. Al cabo de un tiem-
po de servicio de aproximadamente 6 horas, comenzó a preci-
pitar del electrólito $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ cristalizado, resultando un
rendimiento estacionario de corriente de 62 %. La parte de
corriente eliminada para la formación de oxígeno fué a este
particular de 10 %. Después de otras 6 horas de duración de
la electrólisis, se separó la sal de persulfato (?) mediante
centrifugación.

20 Ejemplo 2

25 En la disposición descrita en el ejemplo 1 se electro-
lizó un electrólito consistente en 2,8 moles de $\text{Na}_2\text{SO}_4/1$,
3,1 moles de $\text{H}_2\text{SO}_4/1$ y 0,4 g de $\text{NaSCN}/1$, a $0,6 \text{ A/cm}^2$. Resul-
taron rendimientos de corriente estacionarios de aproximada-
mente 60 % a lo largo de 6 días de duración del ensayo. La
30 tensión de la celda fué de 5,1 voltios. De ello resulta una



1 necesidad de energía para la electrólisis, de aproximadamen-
te 1,9 kWh por kilo de persulfato sódico.

Comparativamente hay que calcular 1,5 a 2,0 kWh/kg pa-
ra la obtención de persulfato amónico por los procedimientos
5 técnicos de electrólisis hoy en día usuales o respectivamen-
te conocidos. A esto se viene a sumar todavía el gasto de
energía para las reacciones conforme a las ecuaciones (3) y
(4), de modo que el gasto total alcanza los 3 kWh/kg. El
procedimiento conforme al invento, a pesar de sus etapas
10 sustancialmente más sencillas, hace posible por lo tanto
----- una reducción muy considerable del consumo de energía.
Además evita el invento las instalaciones de vacío y tempe-
raturas elevadas necesarias en el procedimiento químico cono-
cido, en la etapa correspondiente a la ecuación (3). También
15 desde el punto de vista de la técnica de seguridad existe
por lo tanto un progreso frente a este procedimiento técnico
conocido.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes:

20 - REIVINDICACIONES -

1. Un procedimiento para la obtención electrolítica
directa de sodio peroxidisulfato a partir de hidrosulfato
sódico, caracterizado porque, a 0,3 a 1,2 A/cm², se electro-
liza una solución que contiene Na₂SO₄ y H₂SO₄ en tal canti-
25 dad, que la solubilidad del sodio peroxidisulfato formado
asciende a menos de 0,6 moles/l, y que la concentración de
Na₂SO₄ y H₂SO₄ se mantiene constante durante la electrólisis.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación
1, caracterizado porque se electroliza una solución con 2,6
30 a 3,1 moles/l de Na₂SO₄ y 2,8 a 3,5 moles/l de H₂SO₄, que

Re
30



1 contiene un exceso de ácido sulfúrico de por lo menos 0,1 moles con relación al sulfato sódico.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se agregan materias elevadas del potencial, tales como cloruro, borato, cianuro o rodanuro, y se mantiene constante su concentración.

4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se electroliza a 0,4 a 0,7 A/cm².

10 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el electrólito es conducido parcial o totalmente en ciclo.

6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el tiempo de permanencia del electrólito en la celda se mantiene en 1,0 segundos o menos.

7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque fuera de la celda se separa en ciclo sodio peroxidisulfato sólido disperso.

20 8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura del electrólito se mantiene por debajo de 28° C, con preferencia entre 16 y 22° C.

9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el volumen de electrólito requerido por el consumo de corriente de la instalación de electrólisis se mantiene inferior a 200 l/kA.

10. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION ELECTROLITICA DIRECTA DE SODIO

Rey
30



1974

1 PEROXIDISULFATO A PARTIR DE HIDROSULFATO SODICO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de diez páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 16 de Enero de 1974

BERNARDO UNGRIA

p.p.

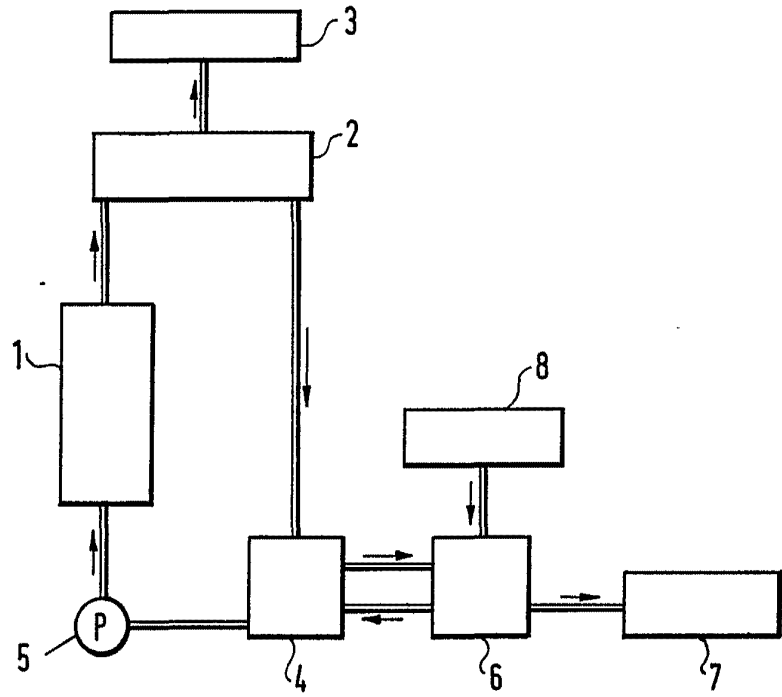
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Márid, 16 de Enero de 1974
BERNARDO UNGRIA
p.p.