



625B

430360

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

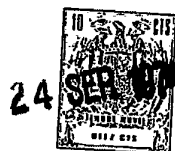
## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25, Boulevard de l'Amiral Bruix,  
PARIS 16ème, Francia

ENUNCIADO: PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION  
DEL CLORATO SODICO POR ELECTROLISIS  
DE UNA SOLUCION ACUOSA DE CLORURO SO  
DICO.

Prioridad: Patente francesa n.º 73 34248 del 25.9.73



1           Esta invención se refiere a un perfeccionamiento en  
la fabricación de clorato sódico por electrolisis y más espe-  
cialmente a un medio de remediar los inconvenientes produci-  
dos por la presencia de cationes alcalino-térreos en el elec-  
5           trolito.

La fabricación industrial de clorato sódico se efec-  
túa esencialmente por electrolisis de una solución de cloru-  
ro sódico. El cloruro sódico industrial y el agua industrial  
empleados contienen prácticamente siempre cationes de meta-  
10          les alcalino-térreos, como el calcio. Estos cationes calcio  
se depositan en el cátodo en estado de carbonato en el caso  
en que se empleen ánodos de grafito y en estado esencialmen-  
te de hidróxido cálcico en el caso de que se empleen ánodos  
metálicos. La formación de costras catódicas es tanto más  
15          rápida cuanto más elevadas son la temperatura de trabajo y  
la densidad de corriente eléctrica.

Estos depósitos, que presentan una textura compacta  
fuertemente adherente al cátodo, tienden a aislar eléctrica-  
mente el cátodo y, por consiguiente, requieren un aumento de  
20          la tensión eléctrica total en los bornes de la célula para  
que se mantenga una intensidad eléctrica constante.

Otro efecto perjudicial de los cationes alcalino-  
térreos se produce en el caso de que se empleen ánodos cons-  
tituidos por un metal de soporte y una capa superficial  
25          electroquímicamente activa. Los cationes alcalino-térreos  
pueden facilitar la acumulación de depósitos anódicos per-  
judiciales para el buen funcionamiento del ánodo.

La presencia de cationes alcalino-térreos en el elec-  
trolito de preparación del clorato sódico conduce por lo  
30          tanto, por una parte, a un aumento del consumo específico



1 de energía y, por otra parte, a la necesidad de proceder a  
limpiezas periódicas de los cátodos y células, tanto más  
frecuentes cuanto más elevadas sean la temperatura de tra-  
bajo y la densidad de corriente eléctrica.

5 Estas limpiezas deben ser efectuadas muy frecuente-  
mente en el caso de que se utilicen ánodos constituídos por  
un soporte metálico y una capa superficial, cuyo interés ma-  
yor es precisamente permitir una electrolisis a alta tempe-  
ratura y bajo una gran densidad de corriente.

10 Las limpiezas comprenden las fases siguientes:

- detención de la electrolisis
- vaciado de la célula
- decapado de los ánodos
- enjuagado de la célula
- 15 - reintroducción del electrolito
- puesta en marcha de la célula.

Por lo tanto, son muy costosos tanto por la inte-  
rrupción de la explotación de la célula como por la necesi-  
dad de una mano de obra considerable y por el riesgo de de-  
terioro de los ánodos.

20 Un medio que permite evitar los múltiples inconve-  
nientes debidos a la presencia de los cationes alcalino-  
térreos en el proceso de electrolisis del cloruro sódico pa-  
ra fabricar clorato sódico resultaría, por lo tanto, muy in-  
teressante desde el punto de vista industrial.

25 Esta invención responde a este objeto y proporciona  
una mejora de los procedimientos de preparación de clorato  
sódico por electrolisis de cloruro sódico, que consiste en  
agregar al electrolito una cantidad determinada de un agente  
30 complejante apropiado de los cationes alcalino-térreos.



1 Los agentes complejantes utilizables según esta in-  
vención son los polifosfatos alcalinos o hidrógeno y los de-  
rivados fosforados susceptibles de producir polifosfatos al-  
calinos o hidrógeno, en las condiciones de la electrolisis  
5 considerada.

El término "polifosfato" alcalino o de hidrógeno  
tal como se utiliza aquí se entiende en un sentido amplio.  
Designa a cualquier polifosfato de fórmula general  
 $P_n O_{3n+1} M_{n+2}$  (n es un número entero superior o igual a 1 y  
10 M es H o un metal alcalino), así como a cualquier metafos-  
fato alcalino o de hidrógeno  $(PO_3H)_n$ , o  $(PO_3Na)_n$ , (n' es un  
número entero superior o igual a 1). Entre los polifosfatos  
utilizables de acuerdo con la invención, se puede citar el  
15 ácido metafosfórico, el metafosfato sódico, los tripolifos-  
fatos de sodio (n = 3), los pirofosfatos de sodio o el ácido  
pirofosfórico (n = 2), los ortofosfatos de sodio o el ácido  
ortofosfórico (n = 1).

Entre los derivados fosforados susceptibles de pro-  
ducir polifosfatos en las condiciones de la electrolisis,  
20 podemos citar a título de ejemplo:

a) todos aquellos susceptibles de oxidarse anódica-  
mente o químicamente para producir los polifosfatos antes ci-  
tados entre los cuales, a título de ejemplo, figuran las sus-  
tancias siguientes:

- 25 - derivados del fósforo con un grado de oxidación -3:  
fosfuro de hidrógeno,
- derivados del fósforo con un grado de oxidación 0:  
fósforo elemental,
- 30 - derivados del fósforo con un grado de oxida-  
ción +1: ácido hipofosforoso o hipofosfitos alca-





1 nica corriente, apenas convienen porque se oxidan química  
y electroquímicamente y de esta forma se destruyen. Los poli-  
fosfatos de esta invención así como sus precursores no impi-  
den de hecho totalmente el depósito cálcico sobre el cátodo  
5 o los cátodos o en la célula. Sin embargo, permiten obtener  
costras catódicas mucho menos compactas y mucho menos adhe-  
rentes que no provocan una elevación de la tensión eléctri-  
ca, así como precipitados cálcicos de origen más puramente  
químico que eliminan una gran parte de los cationes alcalino-  
10 térreos presentes en la solución incluso durante la electro-  
lisis.

En condiciones generales de electrolisis dadas, des-  
de el punto de vista esencialmente de la temperatura y de la  
densidad de corriente y según los contenidos de los diver-  
15 sos cationes alcalino-térreos (esencialmente calcio y magne-  
sio) y las relaciones entre estos contenidos, se puede ac-  
tuar sobre la dosis de polifosfato, sobre el pH de la elec-  
trolisis y sobre la agitación del electrolito para facilitar  
la acción de los polifosfatos y orientarla ya sea hacia la  
20 precipitación química de los cationes alcalino-térreos ya  
sea hacia su depósito catódico.

La dosis de polifosfato a agregar al electrolito se-  
gún esta invención puede oscilar entre 0,5 y 10 veces la  
cantidad estequiométrica necesaria para formar complejos con  
25 los cationes alcalino-térreos. Esta dosis es determinada te-  
niendo en cuenta diversos parámetros de la electrolisis ta-  
les como la temperatura, el pH, la densidad de corriente,  
la naturaleza del ánodo, etc.

El pH del electrolito que debe seleccionarse para  
30 conseguir el efecto óptimo de anulación de los efectos



1 nocivos de los cationes alcalino-térreos depende igualmente de los diversos parámetros de la electrolisis, principalmente debido a las estrechas interacciones que existen entre los dos grupos principales de transformación.

5 polifosfato (en sen ) } depósitos elec- } de fosfatos o polifos-  
 tido amplio) de pre } troquímicos y/o } fatos simples o com-  
 cursor + alcalino- } precipitados } plejos (más o me-  
 térreo + agua even- } químicos. } nos básicos) alcali-  
 tualmente } } no-térreos

10 Una ventaja muy importante de la utilización de los polifosfatos o de sus precursores según esta invención reside en el hecho de que se pueden retirar completamente del electrolito que circula en el conjunto del proceso de fabricación de clorato sódico, los cationes alcalino-térreos que precipitan químicamente. Para ello es suficiente una sencilla filtración del electrolito entre la m<sup>a</sup> y la (m + 1)<sup>a</sup> célula, para tomar el ejemplo del caso más frecuente de células montadas en serie para la alimentación del electrolito. Si se ajusta de forma apropiada la dosis de polifosfato o de precursor, el pH, la agitación del electrolito, etc., el precipitado de las combinaciones alcalino-térreas se obtiene en forma de un sedimento denso, en partículas bastante gruesas, que se decantan muy bien por sí mismos y esto incluso para un electrolito cuya masa volumétrica permanezca tan elevada como 1,3-1,4 g/cm<sup>3</sup> y se prestan a una filtración fácil desde el paso por la primera célula (n = 1).

25 Los ácidos organofosforados como los mencionados más arriba también convienen para detener la acción funesta de los cationes alcalino-térreos. Su intervención se parece a la del tripolifosfato sódico, pero al parecer menos orien-

30



1           tada hacia la precipitación puramente química.

5           Las ventajas aportadas por el empleo de los agentes complejantes de esta invención (polifosfatos o sus precursores y ácidos organofosforados) son numerosas. Pueden resumirse en los puntos siguientes:

          - eliminación definitiva de una gran parte de los cationes alcalino-térreos por simple precipitación química al estado de sólidos fáciles de filtrar,

10           - depósito de la cantidad esencial del resto de los cationes alcalino-térreos en el cátodo, pero bajo una forma poco compacta, poco adherente que no provoca ninguna subida de tensión eléctrica,

15           - depósito catódico fácil de desprender ya que es suficiente una simple proyección de agua sobre los cátodos,

          - reducción considerable de la frecuencia de las limpiezas necesarias de los cátodos ya que el depósito no conduce a la elevación de la tensión eléctrica y sólo concierne a una fracción escasa de los cationes alcalino-térreos.

20           El ejemplo siguiente ilustra la invención.

EJEMPLO

          Se realizó una fabricación electrolítica de clorato sódico en las condiciones siguientes:

25           Electrolito conteniendo:

cloruro sódico	100 a 140 g/l
clorato sódico	450 a 600 g/l
hipoclorito sódico	3 g/l aproximadamente
bicromato sódico	5 a 7 g/l
pH	región de 6 a 7

30



1074

1 Electrolisis a una temperatura de 40 a 80°C,  
bajo 10 a 30 A/dm<sup>2</sup>,  
ánodo de titanio con revestimiento a base de bióxido de ru-  
tenio,  
5 volumen del electrolito con relación a la intensidad eléc-  
trica del orden de 40 a 70 cm<sup>3</sup>/A,  
electrolito que circula esencialmente gracias al efecto as-  
censional de los gases producidos por la electrolisis (hi-  
drógeno).

10 El rendimiento Faraday para la producción de clora-  
to sódico se sitúa alrededor de 95-96 %.

15 El electrolito que entra en la célula contiene al-  
rededor de 60 a 100 ppm de calcio pero el experimentador  
añade alrededor de 0,5 a 2 g de tripolifosfato sódico por  
kilogramo de electrolito.

20 Después del paso por una sola célula de electrolisis,  
el electrolito filtrado no contiene más que 5 a 10 ppm de  
calcio,  
el calcio obtenido en el precipitado aislado representa  
aproximadamente del 20 al 40 % del calcio total introducido,  
el resto del calcio que se deposita en el cátodo (alrede-  
dor del 50-70 % del calcio total introducido) no provoca nin-  
gún aumento de la tensión de electrolisis después de más de  
1000 horas de funcionamiento.

25 El calcio obtenido en el precipitado químico aisla-  
do representa aproximadamente del 20 al 80 % del calcio to-  
tal introducido y el resto del calcio que se deposita en el  
cátodo (alrededor del 80 al 20 % del calcio total introduci-  
do) no provoca ningún aumento de la tensión de electrolisis

30



1 después de más de 1000 horas de funcionamiento.

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

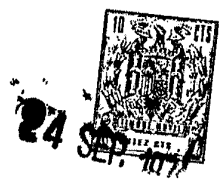
REIVINDICACIONES

5 1. Perfeccionamientos en la preparación del clorato sódico por electrolisis de una solución acuosa de cloruro sódico que consisten en agregar al electrolito una cantidad apropiada de un cuerpo seleccionado entre los polifosfatos alcalinos y de hidrógeno de fórmula  $P_n O_{3n+1} M_{n+2}$ , donde  
10 M es un metal alcalino o un átomo de hidrógeno y n es un número entero superior o igual a 1, los metafosfatos alcalinos y de hidrógeno de fórmula  $(PO_3M)_n$ , donde M tiene el significado anterior y n' es un número entero superior o igual a 1  
15 y los derivados fosforados susceptibles de producir los polifosfatos y los metafosfatos en las condiciones de electrolisis.

20 2. Perfeccionamientos en la preparación de clorato sódico por electrolisis de una solución acuosa de cloruro sódico, que consisten en agregar al electrolito una cantidad apropiada de un cuerpo seleccionado entre los ácidos fosforados orgánicos tales como el ácido etilendiaminotetrametileno-fosfónico, el ácido aminotrimetanofosfónico y el ácido hidroxietanodifosfónico.

25 3. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DEL CLORATO SODICO  
POR ELECTROLISIS DE UNA SOLUCION ACUOSA DE CLORURO SODICO.

30



1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de once páginas  
mecanografiadas.

Madrid, 24 setiembre 1.974

5                    BERNARDO UNGRIA  
P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Bernardo Ungria", written below the typed name.

10

15

20

25

30

Handwritten initials or a signature in the bottom left margin of the page.