

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

(11) NUMERO	465.324
(22) FECHA DE PRESENTACION	22-12-1977

(10) A1

20 JUL. 1978
PATENTE DE INVENCION

Δ1 465.324 780916 C 25 B 1/28

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
753.756	23-12-1976	EE.UU.
753.758	23-12-1976	"
839.538	5-10-1977	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C25B//C23GjH05K	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
 "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION ELECTROLITICA DIRECTA DE PEROXIDISULFATO DE SODIO"

(71) SOLICITANTE (S)
 FMC CORPORATION (O.L. No.1737)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 2000 Market Street Filadelfia, Pensilvania 19103, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)
 Kenneth John Radimer y Michael Joseph McCarthy

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
 DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-67.639)

Esta invención se refiere a la producción electro-
lítica de persulfato de sodio usando una disolución de ali-
mentación anolítica neutra.

5 Las sales de ácido peroxidisulfúrico, particular-
mente el peroxidisulfato de amonio y el peroxidisulfato de
sodio, son productos químicos que se han encontrado parti-
cularmente útiles en la industria de circuitos impresos co-
mo los mejores materiales disponibles para limpiar el cobre
antes de las operaciones de chapado y de soldadura. El pe-
10 roxidisulfato de amonio, llamado comúnmente persulfato de
amonio, se produce fácilmente por procedimientos electrolí-
ticos. No obstante, el persulfato de amonio introduce iones
amonio en las disoluciones usadas en la limpieza del cobre,
iones que son perturbadores porque pueden conducir a la for-
15 mación de complejos con cobre, que hacen difícil eliminar
el cobre de las corrientes residuales; ésto causa la conta-
minación de las corrientes por cobre. Además, el nitrógeno
fijo en forma de sales de amonio es ecológicamente indesea-
ble en las corrientes residuales porque constituye un ferti-
20 lizante para las algas.

El peroxidisulfato de sodio, llamado también co-
rrientemente persulfato de sodio, limpia muy bien el cobre
y evita los problemas causados cuando se usa persulfato de
amonio para limpiar el cobre. Contrariamente al persulfato
25 de amonio, el persulfato de sodio no se fabrica por electró-
lisis fácilmente, y aunque se ha hecho mucho esfuerzo para
desarrollar procedimientos electrolíticos para producir per-
sulfato de sodio, hasta ahora no se ha desarrollado un pro-
cedimiento eficaz adecuado. Es conocido el producir persul-
30 fato de sodio por reacción, en una disolución acuosa, de

persulfato de amonio e hidróxido de sodio en condiciones controladas de temperatura y presión. El persulfato de sodio resultante se recupera generalmente por secado por pulverización o cristalización a vacío. Este procedimiento desprende amoníaco en forma de gas que como es sabido forma mezclas explosivas con el oxígeno, disponible del aire o de la descomposición del persulfato.

El persulfato de sodio se ha preparado por electrólisis directa. Usualmente, la electrólisis requería una disolución acuosa de sulfato de sodio y ácido sulfúrico como disolución de alimentación o de partida. Se ha descrito la electrólisis de disoluciones que contienen inicialmente sulfato de sodio y sulfato de amonio y ácido sulfúrico, en la que las cantidades relativamente pequeñas de sulfato de sodio se usaban para facilitar la obtención de concentraciones superiores de persulfato disuelto. Los intentos de preparar persulfato de sodio puro por electrólisis directa han sido generalmente ineficaces, sin embargo, porque se obtenían bajas eficacias de corriente, del orden del 30%.

Se ha sugerido el uso de polarizadores en electrolitos de sulfatos ácidos que contienen o bien cationes sodio o cationes amonio (pero no ambos) para aumentar la eficacia de corriente. Sin embargo, la historia de la preparación directa por electrólisis de persulfato de sodio está llena de dificultades y fallos por las bajas eficacias de corriente obtenidas, y la falta de conocimiento suficiente de los diagramas de fase requeridos para manejar adecuadamente la producción electrolítica de persulfato de sodio.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación electrolítica directa de persul

de sodio, con altas eficacias de corriente, en una cuba electrolítica que tiene un cátodo protegido, por electrólisis directa de una disolución de alimentación de anolito acuosa y neutra en la que se disuelve inicialmente una cantidad

5 suficiente de una mezcla de sulfatos y peroxidisulfatos de sodio y amonio, para dar una disolución de alimentación de anolito que contiene en peso de 5 a 9% de iones sodio, 12 a 30% de iones sulfato, 1 a 4% de iones amonio, una cantidad eficaz de un polarizante, y opcionalmente hasta 20% de iones peroxidisulfato. En un procedimiento discontinuo, el contenido de sulfato de la disolución de alimentación de anolito ha de ser tan alta como sea posible. El catolito de la cuba es una disolución de ácido sulfúrico, que puede contener Na^+ y NH_4^+ , y la densidad de corriente eléctrica es al

10 menos de 0,5 amperios por centímetro cuadrado de superficie de ánodo cuando el ánodo es de platino. Podían usarse densidades de corriente del ánodo muy altas, de $1,5 \text{ amp/cm}^2$ ó superiores, pero el coste de energía sería excesivo y se encontrarían problemas físicos, tales como el "aislamiento gaseoso" del cátodo por hidrógeno gaseoso.

15

20

El procedimiento de la presente invención puede emplearse como procedimiento cíclico continuo para la preparación electrolítica directa de peroxidisulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), con altas eficacias de corriente, en una pluralidad de cubas electrolíticas que tienen cátodos protegidos, por la electrólisis directa, usando disoluciones de alimentación de anolito acuosas neutras, en las que hay disuelta una cantidad suficiente de una mezcla de sulfatos y peroxidisulfatos de sodio y amonio, para proporcionar una disolución de anolito neutra que contiene, en peso, al menos 50%

25

30

de agua, 18-30% de sulfatos totales, de los que al menos el 35% del sulfato total es sulfato de amonio, y una cantidad eficaz de un polarizante. Las conversiones (véase pág. 7) del procedimiento se mantienen en un nivel del 65-80%, y la utilización de corriente se varía para obtener las conversiones en este intervalo. La utilización de corrientes eléctricas de 43959 amp. hora por 1.000 kgs de disolución produjo una conversión de 80%. El catolito de la cuba es una disolución de ácido sulfúrico, y la densidad de corriente empleada para obtener la conversión deseada es al menos de 0,5 amperios por centímetro cuadrado de superficie de platino del ánodo. Podrían usarse densidades de corriente muy altas, de 1,5 ó 2 amp/cm² o más altas, pero el coste energético sería excesivo, y se encontrarían problemas físicos, tales como el "aislamiento gaseoso" del cátodo por hidrógeno gaseoso. El persulfato de sodio se recupera típicamente evaporando agua para hacer que el persulfato de sodio cristalice, y los cristales se recuperan por medios convencionales, típicamente centrifugando la suspensión de cristales. Estas técnicas de cristalización a vacío y centrifugación son corrientes en los procedimientos químicos industriales. El líquido separado, llamado aguas madres, se mezcla con el producto del cátodo y se neutraliza con hidróxido de sodio. Esta disolución neutralizada se recircula al lado del ánodo de las cubas electrolíticas como disolución de alimentación anódica acuosa neutra.

La disolución de alimentación de anolito neutro (que no contiene acidez libre) se prepara inicialmente a partir de sales tales como sulfato de sodio, sulfato de amonio, peroxidisulfato de amonio, y otras sales pueden proporcionar

los iones sodio, amonio, sulfato, y opcionalmente peroxi-
disulfato, necesarios. Las disoluciones de alimentación de
anolito neutra recirculadas contienen generalmente algunos
iones peroxidisulfato. Las sales pueden emplearse hasta
5 aproximadamente sus límites de solubilidad en la disolución
de alimentación, pero en un procedimiento cíclico se usan
generalmente en cantidades de alrededor de 30-50% en peso,
dependiendo de la temperatura de la disolución y de las
características de solubilidad de las sales seleccionadas.
10 Pueden usarse disoluciones diluídas, pero son económicamen
te desventajosas.

La electrólisis se efectúa en una cuba electrolí-
tica que tiene un cátodo protegido. Un cátodo protegido es
un cátodo que está separado de las disolución de anolito
15 por medio de un material dieléctrico poroso. El tipo prefe-
rido de cuba está dividido en dos compartimentos por un dia-
fragma hecho de un material poroso no conductor. Se usan
materiales cerámicos porosos tales como el Alundum (marca
de fábrica) (óxido de aluminio cristalino), plástico, u otros
20 materiales dieléctricos porosos, para separar el anolito
del catolito. Los ánodos son materiales químicamente resis-
tentes tales como platino, óxido de plomo, carburo de sili-
cio, carburo de cromo, etc., siendo el platino el ánodo pre-
ferido. El cátodo preferido es de plomo, aunque son satis-
25 factorios el carbono y metales tales como estaño, aluminio,
circonio, platino, níquel y sus aleaciones.

El anolito de alimentación neutro puede contener
un agente reductor, tal como un compuesto de sulfito, para
destruir el permonosulfato de sodio, llamado también Caroa-
30 to. El anolito de alimentación, una vez que está en la cuba

electrolítica, ha de contener un polarizante para lograr las mejores eficacias de corriente anódica. Los polarizantes proporcionan generalmente iones cianuro, tiocianato, cianato, fluoruro, ferrocianuro, ferricianuro, cloruro o perclorato. La cianamida, la urea y la tiourea son también polarizantes útiles. Los mejores polarizantes son el tiocianato de amonio y la cianamida. Cuando se emplea un polarizante de un tipo que forma cianuro, puede ser aconsejable separar el cianuro del anolito saliente, por aireación por ejemplo, antes de neutralizar el anolito. Es posible controlar la eficacia de corriente del ánodo y añadir más polarizante según sea preciso para mantener la eficacia de corriente.

En el procedimiento cíclico de esta invención se electrolizan un catolito de alimentación de ácido sulfúrico y un anolito de alimentación neutro que contiene iones sodio, amonio, sulfato y persulfato, y un polarizante, y si se desea un compuesto reductor, en cubas con cátodos protegidos, generalmente cubas de diafragma. El anolito saliente puede neutralizarse antes o después de cristalizar el persulfato de sodio del anolito saliente por evaporación de agua. El fluido líquido de los cristalizadores, llamado frecuentemente aguas madres, se combina con el catolito saliente ácido; esta mezcla se neutraliza, generalmente con hidróxido de sodio, y se recircula a las cubas electrolíticas como anolito de alimentación. Así pues, las materias primas para el procedimiento cíclico son principalmente ácido sulfúrico e hidróxido de sodio.

La temperatura de trabajo de la cuba electrolítica ha de ser tan baja como pueda emplearse económicamente

sin causar cristalización en las cubas. La temperatura a la que la cristalización empieza a ocurrir depende de las concentraciones de sales en el anolito de alimentación. Las temperaturas por debajo de 10°C son innecesariamente bajas, y las superiores a 40°C son indeseablemente altas porque hay una descomposición excesiva del producto. Son intervalos de temperatura útiles típicos desde alrededor de 20°C a 35°C. Las temperaturas bajas minimizan la hidrólisis del peroxidisulfato de sodio al indeseable permonosulfato de sodio, pero mantener unas temperaturas bajas en la cuba es costoso. El producto de peroxidisulfato de sodio es más soluble en agua que los materiales de partida tales como el sulfato de sodio; por lo tanto, la temperatura durante la primera parte de la electrólisis ha de mantenerse más alta que durante la última parte de la misma.

La expresión "conversión", tal como se usa en esta memoria descriptiva de patente y en las reivindicaciones se refiere a la fracción o tanto por ciento del azufre en disolución que está presente en forma de persulfato.

Al comienzo de una electrólisis discontinua con un anolito que contiene sulfato como único anión, las eficacias de corriente de la conversión de sulfato en persulfato en el ánodo serán ligeramente mayores que después de haberse convertido una parte sustancial del sulfato en persulfato. Esto ocurre porque la concentración de sulfato disminuye durante la electrólisis discontinua, y se oxida agua, en lugar de sulfato, en un grado creciente. A medida que disminuye la eficacia de corriente para la producción de persulfato, primero de forma gradual y después más rápidamente, la concentración de persulfato va aumentando sin

embargo, primero de modo muy cerca de proporcional a la duración de electrólisis, y después a una velocidad que empieza a disminuir ligeramente como resultado de la disminución de la eficacia de corriente. El tanto por ciento de eficacia de corriente desciende y el tanto por ciento de conversión asciende desde cero; finalmente los dos tantos por ciento se hacen iguales, tras lo cual el tanto por ciento de conversión excede al de la eficacia de corriente. El tanto por ciento en que la conversión es igual al de la eficacia de corriente se ha llamado "cruce"; lo más deseable es que este cruce sea tan grande como sea posible, para asegurar buenas eficacias de corriente en anolitos que ya contienen persulfato, cuyas concentraciones de sulfato se han reducido por la electrolisis.

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más esta invención. Las proporciones en los ejemplos y a lo largo de la memoria son en peso, y las temperaturas en grados C, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplos 1-5 en una sóla cuba. Operación discontinua

En estos ejemplos se usó una cuba electrolítica hecha de plástico de poli(metacrilato de metilo) transparente.

Los compartimentos del ánodo y el cátodo de las cubas estaban separados por un material de diafragma de alundum poroso que se fijó en su posición usando un compuesto de calafateo de caucho de silicona. Cada compartimento estaba provisto de un refrigerante de tubo de vidrio, a través del cual se circulaba agua fría. La agitación de los

electrolitos se proporcionó inicialmente por medio de agitadores mecánicos; después se introdujo aire a través de rociadores de vidrio sinterizado para agitar los electrolitos. Los volúmenes de los compartimentos del ánodo y el cátodo se ajustaron lo necesario por inserción de bloques de plástico inerte.

El conjunto del ánodo constaba de una malla de platino de 6,6 cm por 5,7 cm, y el área del platino en el ánodo era de 17,6 cm². Frente a los 37,62 cm² de malla de platino del ánodo, y al otro lado del diafragma, había un cátodo de plomo de 42,8 cm² por el lado del plomo situado frente al ánodo, no incluyendo el área de las conexiones. Los conjuntos del ánodo y el cátodo estaban colocados en lados opuestos del diafragma, y a alrededor de 0,5 cm del diafragma. Se obtuvo corriente continua para el funcionamiento de la cuba por medio de un rectificador variable.

Las composiciones iniciales del catolito y las composiciones iniciales del anolito eran disoluciones acuosas cuyas composiciones se muestran en las Tablas I y II. También se muestran en las Tablas I y II las condiciones de trabajo de la cuba, la eficacia anódica calculada y el tanto por ciento de conversión. Los ejemplos de la invención se indican por los números 1 a 5 de la Tabla II, y los ejemplos de comparación están indicados por las letras A a B de las Tablas I y II.

Las Tablas I y II muestran cronológicamente las condiciones experimentales usadas para electrólisis discontinuas, y los resultados obtenidos. De la Tabla I, yendo de izquierda a derecha, pueden sacarse diversas conclusiones. En primer lugar, se obtienen eficacias de corriente

muy deficientes usando inicialmente anolitos de sulfato de sodio neutros. La adición de ácido sulfúrico aumenta las eficacias de corriente, pero no lo suficiente, y la adición de HF (un polarizante conocido) al anolito causa muy poca mejora. Un anolito neutro de sulfato de sodio que contenía fluoruro de sodio dió una eficacia de corriente muy baja. El uso de un anolito de sulfato de sodio, sulfato de amonio y ácido sulfúrico en el mismo aparato produjo una mejora muy notable. La vuelta a anolitos neutros de sulfato de sodio y sulfato de amonio fué acompañada de un deterioro de la eficacia de corriente. La comparación del Experimento G con los experimentos 1-5 inmediatamente siguientes muestra que el uso de un polarizante tal como fluoruro de sodio, tiocianato de amonio o tiourea mejora las eficacias de corriente en alrededor de un 50%.

Se ve pues que para obtener eficacias de corriente aceptables el anolito tiene que contener un catión tal como amonio además de sodio, y un polarizante. Se observa que el sodio disminuye la eficacia de corriente, particularmente en ausencia de ión amonio, y la eficacia de corriente disminuída persiste durante algún tiempo aunque se use un anolito exento de sodio. De modo similar, una vez que un ánodo está polarizado y produce persulfato con alta eficacia de corriente, su eficacia de corriente persiste algún tiempo aun en un anolito que contiene sólo sulfato de sodio.

Los efectos de los polarizantes en las eficacias de corriente son también similares con respecto a la persistencia de altas eficacias del ánodo; es notable, sin embargo, que un polarizador parece ser capaz de elevar las

eficacias de corriente deficientes inmediatamente, siempre que haya presente ión amonio juntamente con ión sodio en el anolito. Casi invariablemente, las eficacias de corriente en los experimentos en cubas en régimen discontinuo aumentan ligeramente al comienzo de la electrólisis, probablemente porque se está completando la polarización del ánodo durante ese tiempo. Los tantos por ciento de conversión aumentan de modo aproximadamente lineal con el tiempo hasta que alcanzan valores a los que las eficacias de corriente descenden bruscamente, después de lo cual la curva de conversión se acerca a 100% de modo asintótico.

Ejemplos 6, 7 y 8

15 Electrólisis continua en cuba múltiple (Serie de 8 cubas)

Se diseñaron ocho cubas y se hicieron de polimetacrilato de metilo transparente. Los compartimentos del ánodo y el cátodo en cada una de las cubas estaban separados por material de diafragma de Alundum poroso, que se fijó en su posición usando un compuesto de fijación de caucho de silicona. Cada compartimento estaba provisto de un refrigerante de tubería de vidrio. La agitación del electrolito se proporcionó introduciendo aire a través de rociadores de vidrio sinterizado. Los volúmenes de los compartimentos de ánodo y cátodo se ajustaron lo necesario por inserción de bloques de plástico. El conjunto del ánodo constaba de dos tiras de malla fina de platino de 33 mm de diámetro y 57 mm de altura; el área del platino en cada malla del ánodo era de 8,8 cm². Situado frente a los 37,62 cm² de

5 malla fina de platino del par de ánodos, y al otro lado del diafragma, había un cátodo de plomo con un área de 65 cm^2 del plomo situado frente a los ánodos, no incluyendo el área de las extremidades de plomo de los cátodos, que se usaron como conductores de entrada. Los conjuntos de ánodos y de cátodos estaban situados en lados opuestos del diafragma y a alrededor de $1/2 \text{ cm}$ de éste. Para el funcionamiento de las cubas se obtuvo corriente continua de un rectificador variable.

10 Las cubas se conectaron en serie, de modo que los electrolitos podían fluir de cuba a cuba por gravedad, en una disposición en cascada. Una vez montada completamente la cascada de ocho cubas, conteniendo cada cuba dos ánodos de malla conectados uno con otro eléctricamente por fuera de cada cuba, y un sólo cátodo de plomo de 2 mm con 65 cm^2 de superficie enfrentada a los ánodos (excluyendo el área del terminal de $2,5 \text{ cm}$ del cátodo, usado como conductor de entrada), y, en cada compartimento, un refrigerante de vidrio tubular, un rociador y un termómetro, se midieron los volúmenes de los compartimentos de ánodo y cátodo. Con un flujo cero a través de la cascada, se comprobó que el volumen medio por compartimento anódico era de 243 mililitros y el volumen medio por compartimento catódico de 258 mililitros . El anolito de alimentación, preparado en un bidón de polietileno de $113,55 \text{ litros}$, se bombeó a un depósito de vidrio de cuatro litros, de altura hidrostática constante, desde el que el exceso de anolito volvía por gravedad al depósito de $113,55 \text{ litros}$. La altura constante de anolito producía un flujo ajustable de anolito a través de un capilar, cuya posición vertical determinaba el valor del

flujo. El flujo constante deseado de catolito de alimentación se obtuvo de modo similar. Después de atravesar la primera de las ocho cubas en cascada, las corrientes de anolito y catolito rebosaban por gravedad, entrando en la segunda cuba, y de este modo salía finalmente de la octava cuba. El anolito y el catolito fluían a la primera cuba a través de embudos de separación calibrados, y los caudales se determinaron con un cronómetro. Se encontró que el flujo de ácido sulfúrico al 20% variaba alrededor del 2% por cada grado centígrado cuando se usaba un sistema de dosificación capilar; por lo tanto se usaron un baño de temperatura constante y cambiadores de calor para mantener los electrolitos que pasaban por los capilares a una temperatura de entre 29,5° y 30°C.

Las temperaturas de las cubas se mantuvieron satisfactoriamente bajas haciendo pasar agua de enfriamiento a 14°C a través de los refrigerantes de vidrio en cada compartimento de las cubas. Se usaron dos sistemas independientes idénticos para suministrar agua de refrigeración a cubas alternadas, para minimizar los efectos de un fallo de cualquiera de los sistemas de suministro de agua.

En las cubas de persulfato se genera hidrógeno en el cátodo. Para eliminar este hidrógeno se dispuso una campana, y se tomaron precauciones de seguridad para asegurar que no se alcanzaban concentraciones peligrosas de hidrógeno.

La composición inicial del catolito, la composición de alimentación inicial de anolito neutro, las condiciones de trabajo de la cuba, la eficacia calculada del ánodo, los tantos por ciento de conversiones, y otras variables

y los resultados del ejemplo 6, se indican también en la Tabla III. En la Tabla IV se indican datos similares de los ejemplos 7 y 8.

5

EJEMPLO 9

El proceso se repitió en grandes cubas electro-
líticas de diafragma que contenían ánodos de malla de pla-
tino y catodos de chapa de plomo separados por diafragma
de Alundum cerámicos. Se empleó una densidad de corriente
en el ánodo de 0,8 amp. por centímetro cuadrado de super-
ficie transversal de platino, es decir el área de platino
enfrentada con el cátodo. La alimentación anódica eran
4536 kg por hora de disolución que contenía 23% en peso de
sulfatos de sodio y de amonio, en los que el 38% es sulfa-
to de amonio; la disolución tenía 55% de agua. En el pro-
cedimiento se emplearon 199.400 amp hora que atravesaban
la disolución anódica para hacer 635,04 kg de persulfato
de sodio por hora. La conversión de azufre en peroxidisul-
fato fué de 80%. El producto del ánodo se hizo pasar a un
cristalizador a vacío en el que se evaporaron 907,2 kg de
agua por hora, dando 635,04 kg por hora de producto crista-
lino de peroxidisulfato de sodio. La alimentación catódica
al proceso era de 1134,0 kg por hora de una disolución de
ácido sulfúrico al 45% (45% de ácido sulfúrico y 55% de
agua). Las aguas madres recuperadas del cristalizador se
mezclaron con el producto del cátodo y se neutralizaron
con 426,84 kg de disolución de hidróxido de sodio al 50%,
produciendo un material de alimentación anódico que se de-
volvió al comienzo del procedimiento cíclico.

30

TABLA I

Composición inicial del anolito	A	B	C	D	E	F
% Na ₂ SO ₄	21,9%	15,3%	14,7%	11,5%	19,7%	25,1%
% (NH ₄) ₂ SO ₄					12,7	13,6
% Na ₂ S ₂ O ₈						
% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈						
% H ₂ SO ₄ (94.6)		28,5	27,4		24,0	
% NaF				1,7		
% 49 % HF			1,9			
% NH ₄ SCN						
% SC (NH ₂) ₂						
Peso total de anolito (g)	324,9	359,5	374,2	321,9	465,9	429,2
Composición inicial del catolito						
% H ₂ SO ₄	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0	44,0
Peso de H ₂ SO ₄ (g)	349,0	349,0	346,0		356,5	380,6
Potencial de la cuba (voltios)	6,7	5,9	5,7	8,0	6,3	7,3

TABLA I (continuación)

	A	B	C	D	E	F
Corriente de la cuba (amperios)	14	14	14	14	14	14
Tiempo total de electrólisis (min)	85	87	88	44	151	100
Temperatura de la cuba, °C	31	27	27	30	24	30
Eficacia de corriente del ánodo (%) durante el período indicado en paréntesis (min)	0,5(0-85)	23,9(0-87)	26,7(0-88)	3,5(0-44)	72,0(0-60) 69,7(60-120) 64,1(120-151)	37,9 (0-30) 40,4 (30-60) 39,2 (60-80) 36,2 (80-100)
% de conversión tras electrólisis durante los tiempos en paréntesis (min)	0,6 (85)	11,6 (87)	13,2 (88)	4,2 (44)	16,8 (60) 33,1 (120) 40,8 (151)	8,0 (30) 16,4 (60) 21,7 (80) 26,5 (100)

TABLA II

	F	1	2	3	4	5
Composición inicial del anolito	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	11,6
% Na ₂ SO ₄	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	8,5
% (NH ₄) ₂ SO ₄						16,2
% Na ₂ S ₂ O ₈						
% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈						
% H ₂ SO ₄ (94.6%)						
% NaF		0,25				
% 49% HF						
% NH ₄ SCN			0,04	0,04		0,04
% SC(NH ₂) ₂					0,027	
Peso total de anolito (g)	1145	1124	1182	1205	1109	1823
Composición inicial de catolito						
% H ₂ SO ₄	33,2	30,0	30,0	30,0	30,0	25,0
Peso de H ₂ SO ₄ (g)	953,5	1285	1265	1310	1233	1219
Potencial de la cuba (voltios)	7,1	7,7 { 0-2hrs } 7,2 { 2-6hrs }	8,3	7,6	7,5	7,15
Corriente de la cuba (amp.)	19	19	14	14	14	14
						17

Hoja núm.

TABLA II (Continuación)

	F	1	2	3	4	5
Tiempo total de electrólisis (min)	360	360	120	400	363	275
Temperatura de la cuba °C	34(0-2hrs) 24(2-6hrs)	24	23,5	28	28	28
Eficacia de corriente del ánodo durante el periodo indicado en paréntesis (min)	43,2(0-15) 43,5(15-30) 40,3(30-60) 37,2(60-122) 41,9(122-180) 44,2(180-240) 75,2(240-300) 72,8(300-360)	81,1(0-15) 79,4(15-30) 80,8(30-60) 78,8(60-120) 69,8(120-182) 64,0(182-240) 48,3(240-300) 35,7(300-360)	76,2(0-15) 89,0(15-30) 78,8(30-60) 88,0(60-120)	87,7(0-25) 86,9(25-30) 94,1(30-60) 89,5(60-91) 95,8(91-120) 91,7(120-180) 90,9(180-243) 74,0(243-313)	83,8(0-15) 95,0(15-34) 93,6(34-61) 93,0(61-121) 95,1(121-180) 85,0(180-241) 75,2(241-300) 20,1(300-363)	75,6(0-31) 90,5(31-60) 80,8(60-120) 88,1(120-181) 69,7(181-242) 63,5(242-275)
% de conversión tras electrólisis durante los tiempos en paréntesis (min)	2,6(15) 5,2(30) 10,0(60) 19,1(122) 29,6(180) 40,1(240) 58,1(300) 68,2(360)	5,0(15) 9,7(30) 19,5(60) 38,7(120) 56,0(182) 71,1(240) 82,8(300) 91,5(360)	3,2(15) 7,0(30) 13,7(60) 28,7(120)	6,1(25) 7,4(30) 15,1(60) 22,9(91) 30,7(120) 45,9(180) 61,8(243) 76,3(313)	3,9(15) 9,3(34) 16,8(61) 33,7(121) 50,7(180) 66,4(241) 79,7(300)	48,1(0) 52,0(31) 56,5(60) 64,7(120) 73,8(181) 81,0(242) 84,6(275)

TABLA IIIELECTROLISIS CONTINUA EN CUBAS MULTIPLES. CASCADA DE OCHO CUBAS.

5	Voltaje en la cascada de ocho cubas	47,8
	Intensidad a través de cada cuba (amp.)	14,0
	Velocidad de alimentación de anolito (ml/min)	40,5
	Peso específico de la alimentación de anolito	1,300
10	Velocidad de obtención de producto del ánodo (ml/min)	39,0
	Peso específico del producto del ánodo	1,301
	Velocidad de alimentación de catolito (ml/min)	15,2
	Peso específico de la alimentación de catolito	1,137
	Velocidad de obtención de producto del cátodo (ml/min)	16,0
15	Peso específico del producto del cátodo	1,126
	Alimentación de anolito, % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	16,67
	Alimentación de anolito, % de Na_2SO_4	11,63
	Alimentación de anolito, % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8,43
	Alimentación de anolito, % de HSO_5^- (como % de NaHSO_5)	0
20	Alimentación de anolito, % de H_2O_2	0,03
	Acidez de la alimentación de anolito (como % de H_2SO_4)	0,09
	Producto del ánodo, % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	28,38
	Producto del ánodo, % de Na_2SO_4	2,20
	Producto del ánodo, % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	6,66
25	Producto del ánodo, % de HSO_5^- (como % de NaHSO_5)	0,33
	Producto del ánodo, % de H_2O_2	0,03
	Acidez del producto del ánodo (como % de H_2SO_4)	1,19
	Producto del cátodo, % de Na	2,9
	Producto del cátodo, % de NH_3	1,56
30	Acidez del producto del cátodo (meg/g)	0,826

TABLA III (cont.)

	% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \%$ de Na_2SO_4 :	
	en la alimentación del ánodo	41,77
5	en el producto del ánodo	62,94
	Conversión (%)	
	en la alimentación del ánodo	48,86
	en el producto del ánodo	74,77
	Eficacia de corriente (%)	70,70
10	% de corriente iónica transportado por	
	H^+	15,26
	NH_4^+	23,74
	Na^+	32,62
	SO_4^-	28,38
15	Moles de H_2O /Faraday a través del diafragma	0,784

TABLA IV

		Ejemplo	
		<u>7</u>	<u>8</u>
20	Intensidad a través de cada cuba (amp.)	13,8	14,0
	Velocidad de alimentación de anolito		
	(ml/min)	33,67	36,76
	Peso específico de la alimentación		
25	de anolito	1,357	1,360
	Velocidad de obtención de producto		
	en el ánodo (ml/min)	32,75	33,90
	Peso específico del producto del ánodo	1,358	1,359
	Velocidad de alimentación de catolito		
30	(ml/min)	9,12	12,88

TABLA IV (Continuación)

		Ejemplo	
		<u>7</u>	<u>8</u>
	Peso específico de la alimentación		
5	de catolito	1,318	1,1744
	Velocidad de obtención de producto		
	de cátodo (ml/min)	10,03	13,45
	Peso específico del producto del cátodo	1,267	1,160
	Alimentación de anolito: % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	21,66	18,15
10	Alimentación de anolito, % de Na_2SO_4	13,20	13,29
	Alimentación de anolito, % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	9,50	9,63
	Alimentación de anolito, % de HSO_5^-		
	(como % de NaHSO_5)	0,13	0,12
	Alimentación de anolito, % de H_2O_2	0,01	0,02
15	Actividad de la alimentación de anolito		
	(como % de H_2SO_4)	0,06	0,10
	Producto del ánodo, % de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	35,32	30,67
	Producto del ánodo, % de Na_2SO_4	1,77	3,94
	Producto del ánodo, % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	7,75	8,54
20	Producto del ánodo, % de HSO_5^-		
	(como % de NaHSO_5)	0,46	1,08
	Producto del ánodo, % de H_2O_2	0,01	0,01
	Acidez del producto del ánodo		
	(como % de H_2SO_4)	1,25	1,41
25	Producto del cátodo, % de Na	4,05	3,60
	Producto del cátodo, % de NH_3	1,84	1,45
	Acidez del producto del cátodo (meg/g)	3,33	1,151
	% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / % de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + % de (Na_2SO_4) :		
30	en la alimentación del ánodo	41,70	41,75

TABLA IV (cont.)

		Ejemplo	
		<u>7</u>	<u>8</u>
5	en el producto del ánodo	68,41	58,48
	Conversión (%)		
	en la alimentación del ánodo	52,23	47,50
	en el producto del ánodo	77,27	69,08
	Eficacia de corriente (%)	74,12	69,98
10	% de corriente iónica transportada por:		
	H ⁺	14,86	12,70
	NH ₄ ⁺	20,04	19,11
	Na ⁺	32,60	35,07
	SO ₄ ⁼	32,50	33,12
15	Moles de H ₂ O/Faraday a través del diafragma	0,859	0,776

Reivindicaciones

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes.

10 1ª. Un procedimiento para la producción electrolítica directa de peroxidisulfato de sodio con altas eficacias de corriente, en una cuba electrolítica que tiene un cátodo protegido, caracterizado por electrolizar directamente una disolución de alimentación de anolito acuosa y neutra (que no contiene acidez libre) que contiene en peso inicialmente de 5 a 9% de iones sodio, de 12 a 30% de iones sulfato, de 15 1 a 4% de iones amonio, y una cantidad eficaz de un polarizante, usando una disolución de ácido sulfúrico como catolito de la cuba, y una densidad de corriente eléctrica de al menos 0,5 amperios por centímetro cuadrado de superficie del ánodo.

20 2ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ánodo es de platino.

3ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además por usar una disolución inicial de anolito que contiene de 6 a 30% de iones peroxidisulfato.

25 4ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polarizante es un tiocianato o cianamida.

30 5ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de sales disueltas en disolución está entre 10 y 50% del peso de la disolución.

6ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura está entre 10 y 40°C.

5 7ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de la cuba se mantiene entre 20 y 35°C.

8ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la densidad de corriente está entre 0,5 y 2 amperios por centímetro cuadrado de superficie del ánodo.

10 9ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cátodo es de plomo.

15 10ª. Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el procedimiento se efectúa en forma de un proceso cíclico continuo en una pluralidad de cubas electrolíticas que tienen un cátodo protegido, en presencia de una cantidad eficaz de un polarizante, que comprende preparar una disolución que contiene una cantidad suficiente de una mezcla de sulfatos y peroxidisulfatos de sodio y amonio para dar una disolución neutra de anolito que contiene, 20 en peso, al menos 50% de agua, 18-30% de sulfatos totales de los que al menos el 35% es sulfato de amonio, electroli- zar el anolito mientras va atravesando en serie de cubas electrolíticas, a una temperatura de 10 a 40°C, usando una disolución de ácido sulfúrico como catolito, y usando una 25 densidad de corriente equivalente a al menos 0,5 amperios por centímetro cuadrado de platino sobre la superficie del ánodo, recuperar el peroxidisulfato de sodio del anolito, mezclar el líquido de la recuperación de peroxidisulfato con el producto del cátodo, neutralizar esta disolución con 30 un compuesto básico de sodio, y recircular esta disolución

neutra al lado del ánodo de las cubas electrolíticas.

11ª. Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque la temperatura se mantiene en las cubas entre 20º y 30º C.

5 12ª. Un procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque la densidad de corriente está entre 0,5 y 1,5 amperios por centímetro cuadrado de superficie del ánodo.

10 13ª. "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION ELECTROLITICA DIRECTA DE PEROXIDISULFATO DE SODIO"

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 04 ENE 1978

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poderes

