

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

ES

(1)

(21)

(22)

NUMERO

465.325

FECHA DE PRESENTACION

22-12-1977

(10) A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
753.757	23-12-1976	EE.UU.

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

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION ELECTROLITICA DIRECTA DE PEROXIDISULFATO DE SODIO O PEROXIDISULFATO DE AMONIO"

(71) SOLICITANTE (S)
FMC CORPORATION (O.L. No. 1708)

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

(72) INVENTOR (ES)
KENNETH JOHN RADIMER

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-67.640)

jga

1 Esta invención se refiere a un nuevo polariza-
dor para uso en la producción electrolítica de peroxidisul-
fato de sodio o peroxidisulfato de amonio.

5 Las sales del ácido peroxidisulfúrico, en parti-
cular el peroxidisulfato de amonio y el peroxidisulfato de
sodio son productos químicos que se han encontrado particu-
larmente útiles por la industria del circuito impreso como
los mejores materiales disponibles para la limpieza del co-
bre antes de las operaciones de chapado y soldadura. El pe-
roxidisulfato de amonio, denominado también comúnmente per-
10 sulfato de amonio, se produce fácilmente por procedimientos
electrolíticos. Recientemente, han aparecido descripciones
de procedimientos electrolíticos para la producción directa
de peroxidisulfato de sodio.

15 El persulfato de amonio y el de sodio se prepara-
ran por electrolisis directa empleando soluciones acuosas
de sulfatos y ácido sulfúrico como soluciones de partida
o de alimentación. El uso de polarizadores se conoce desde
hace mucho tiempo en los electrolitos de sulfato ácidos que
20 contienen cationes sodio o amonio para mejorar la eficacia
de corriente.

 El líquido anódico de alimentación en una célu-
la electrolítica debe de contener generalmente un polariza-
dor que proporcione iones tales como los iones cianuro, tio-
25 cianato, cianato, fluoruro, ferrocianuro, ferricianuro, clo-
ruro o perclorato. La cianamida, la urea y la tiourea son
polarizadores útiles. Generalmente, los mejores polarizado-
res han sido tiocianato de amonio y cianamida. Cuando se em-
plea el polarizador de tipo cianuro, estos polarizadores pro-
ducen concentraciones muy pequeñas de cianuros en las solu-
30 ciones.

1 ciones de producto del ánodo. Este cianuro puede separarse
de los líquidos anódicos de salida de tal modo que el mis-
mo puede concentrarse y destruirse. Sin embargo, sería de-
seable tener un polarizador que no produjera estas concen-
5 traciones inconvenientes de cianuro en las soluciones de
producto del ánodo.

De acuerdo con la presente invención, se propor-
ciona un procedimiento para la preparación electrolítica di-
recta de peroxidisulfato de sodio o de amonio con altas efi-
10 cacias de corriente, en el que el polarizador es glicocola.
La glicocola o glicina puede utilizarse como polarizador
en procedimientos de electrolisis por cargas o cíclicos con-
tinuos. La glicocola se utiliza en concentraciones desde
aproximadamente 0,002% en peso hasta aproximadamente 0,6%
15 en peso. Pueden utilizarse concentraciones mayores, pero
éstas tienen poco efecto adicional en lo que respecta a la
mejora de la eficacia de corriente de la electrolisis y no
son aconsejables económicamente.

Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar
20 adicionalmente la presente invención. Las proporciones en
los ejemplos y a todo lo largo de la memoria descriptiva
son en peso y las temperaturas se expresan en grados centí-
grados, a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLOS DE CELULA SIMPLE.- OPERACION DISCONTINUA

25 En estos ejemplos se utilizó una célula electro-
lítica construida en material plástico de poli(metacrilato
de metilo) transparente.

Los compartimientos anódico y catódico de las
células estaban separados por un material de diafragma de
30 Alundum poroso que se fijó de tal modo que hiciera cierre

1 estanco en su lugar utilizando un compuesto de taponamiento
de caucho de silicona. Cada compartimiento estaba provisto
de un refrigerante de tubo de vidrio, a través del cual se
hacía circular agua enfriada. Se proporcionó agitación por
5 introducción de aire a través de tubos borboteadores de vi-
drio sinterizado para agitar los electrolitos. Los volúme-
nes de los compartimientos anódico y catódico se ajustaron
cuando fue necesario por inserción de bloques de plástico
inertes.

10 El conjunto del ánodo estaba constituido por
una malla de platino de 6,6 cm por 5,7 cm, y el área del
platino era 17,6 cm². Frente al ánodo de 37,62 cm² de malla
de platino, y al otro lado del diafragma, se hallaba un cá-
todo de plomo con un área de 42,8 cm² en la cara del plomo
15 situada frente al ánodo, sin incluir el área de la porción
de la lámina de cátodo de plomo utilizada como tira de con-
ductor de entrada. Los conjuntos de ánodo y cátodo estaban
dispuestos en lados opuestos del diafragma y aproximadamen-
te a 0,5 cm del diafragma. La corriente continua para la
20 operación de la célula se obtuvo a partir de un rectifica-
dor variable.

La composición del líquido anódico inicial en
los ejemplos era 24,0% en peso de sulfato de sodio (Na₂SO₄),
1,167% en peso de (NH₄)₂SO₄, 11,95% en peso de (NH₄)₂S₂O₈ y
25 tenía el porcentaje de polarizador que se indica en la Ta-
bla I.

Los efectos de los polarizadores sobre las efi-
ciencias de corriente se muestran en la Tabla I. Los ejem-
plos comparativos se indican por las letras A, B, y C. Se
30 hace referencia al ejemplo de la invención como Operación

1 N° 1. Se midieron las eficacias de corriente de las células
discontinuas para la primera hora de electrolisis y se de-
terminaron las eficacias de corriente instantáneas en los
puntos en que aquéllas eran numéricamente iguales a las con-
5 versiones (la fracción del azufre del líquido anódico en la
forma de persulfato). Estos porcentajes de cruce son útiles
para comparar los resultados de unas células discontinuas
con otras.

EJEMPLO II

ELECTROLISIS CONTINUA CON CELULAS MULTIPLES

(cascada de 8 células)

Se proyectaron y se construyeron ocho (8) células
como se ha descrito arriba. Los ánodos, los cátodos, el mé-
todo de enfriamiento y la agitación y el método de ajuste
de los volúmenes de cada célula fueron como se describe en
15 el Ejemplo I. Las ocho (8) células se conectan en serie de
tal modo que los electrolitos pueden fluir de una célula a
otra por gravedad, conforme a una disposición de cascada.
Después que la cascada de las ocho (8) células estuvo total-
20 mente montada, conteniendo cada célula dos ánodos de malla
de platino conectados entre sí eléctricamente en el exterior
de cada célula, con el diafragma de alundum poroso fijado só-
lidamente en su lugar con una junta estanca de caucho de si-
licona, un cátodo de plomo simple de 2 mm con 65 cm² de su-
25 perficie enfrentada a los ánodos (con exclusión del área de
un extremo de 2,5 cm de anchura del cátodo utilizado como
conductor de entrada) y con los refrigerantes de vidrio, tu-
bos borboteadores y un termómetro, se midió el volumen de
cada compartimiento anódico y catódico. Con un flujo nulo a
30 través de la cascada, el volumen medio por compartimiento

anódico era 243 ml y el volumen medio en cada compartimien-
to catódico era 258 ml. Se preparó un volumen grande del
líquido anódico de alimentación que contenía 21,66% de
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 13,20% de Na_2SO_4 , y 9,50% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y se alma-
cenó en un bidón de polietileno de 113,55 litros, desde el
cual se alimentó por gravedad a lo largo de la disposición
de las células en cascada. Después de pasar por la primera
de las ocho (8) células de la cascada, las corrientes de los
líquidos anódico y catódico rebosaron por gravedad a la se-
gunda célula y, de este modo, con el tiempo llegaron a sa-
lir de la octava célula. La tensión en la cascada de las
ocho (8) células era de 46,2 voltios. La intensidad de la
corriente a través de cada célula era 13,8 amperios. El cau-
dal de alimentación del líquido anódico era 33,7 ml/min. La
densidad relativa de la alimentación de líquido catódico era
1,318 y el caudal de alimentación de líquido catódico era
9,12 ml/min. El régimen de producción de producto en el cá-
todo era 10,0 ml/min, y la densidad relativa del producto
del cátodo era 1,267. Las eficacias de corriente de la mini-
cascada para los diversos polarizadores ensayados se indi-
can en la Tabla II.

Los datos de la Tablas I y II muestran que la
glicocola es un polarizador moderadamente satisfactorio y es
interesante porque la misma no produce cianuro en concentra-
ciones definitivamente detectables en ninguno de los líquidos
anódicos en los que se utilizó, ni siquiera cuando se utili-
zó a la concentración del 0,4 por ciento. La glicocola no
parece, desde luego, tan efectiva en los ejemplos de célu-
las discontinuas como en la minicascada. Sorprendentemente,
otros aminoácidos ensayados, como la β -alanina, no eran po-

1 larizadores eficaces.

EJEMPLO III

La utilidad de la glicocola como polarizador en la producción electrolítica de persulfato de amonio se evaluó utilizando la cascada de ocho células (8) descrita en el Ejemplo II.

En un experimento extenso, se añadió glicocola en forma de una solución de 19,28 g de glicocola por litro de agua a un caudal de 0,871 ml/min a una corriente de 34 ml/min que contenía 26,61% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 19,68% de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, después de lo cual la mezcla entró en el primer compartimiento anódico de la primera célula de la cascada de ocho (8) células. El compartimiento catódico de la primera célula de la cascada de ocho (8) células se alimentó con 8,60 ml/min de H_2SO_4 al 45,29%. Las densidades de corriente fueron las mismas que en el Ejemplo II, haciéndose pasar 13,8 amperios a través de cada ánodo de dos piezas. La temperatura del líquido anódico se mantuvo a $30^\circ \pm 1^\circ\text{C}$. Las eficiencias de corriente se determinaron por medio de ensayos de oxígeno activo en los líquidos anódicos de alimentación y de producto. Se realizó un experimento de comparación alimentando agua al primer compartimiento de líquido anódico en lugar de la solución de glicocola; por lo demás, el experimento de comparación fue igual que el experimento descrito.

Los resultados del experimento y de la comparación se muestran en la Figura I, la cual es una gráfica de las eficiencias de corriente obtenidas durante el curso de los experimentos. La eficiencia de corriente al final de la electrolisis de comparación sin glicocola fue 70,03%, y la eficiencia de corriente al final del ejemplo de la invención

1 utilizando glicocola como polarizador fue 77,38%.

En dicha gráfica en ordenadas se representa la eficacia de la corriente en % y en abscisas el tiempo en horas desde el comienzo de la electrolisis.

5 La curva de la parte alta es con glicocola y la otra de valores inferiores de eficacia sin glicocola.

Si se utiliza una cascada de células para producir persulfato, el líquido anódico de alimentación puede contener sólo sales neutras tales como sulfatos de sodio y/o amonio, y posiblemente también persulfatos de los mismos cationes. Alternativamente, el líquido anódico de alimentación puede contener H_2SO_4 libre, además. Es evidente que un polarizador útil con un líquido anódico de alimentación neutro es también útil con líquidos anódicos de alimentación ácidos, ya que inmediatamente después del comienzo de la electrolisis de incluso una alimentación neutra el líquido anódico se vuelve ácido, haciéndose más ácido a lo largo del transcurso de la electrolisis. Los líquidos anódicos en operación son, por esta razón, todos ellos ácidos, tanto si el líquido anódico de alimentación es neutro como si es ácido. Esto sucede porque las eficacias anódicas de las células de persulfato son menores que 100%; como resultado de ello, el agua se oxida a oxígeno, y queda ion hidrógeno en el líquido anódico. La acidez se acumula, y puede alcanzar varias unidades por ciento como H_2SO_4 antes de que los líquidos anódicos salgan de las cascadas de las células de persulfato. En el ejemplo dado, el líquido anódico de salida de la cascada contenía 1,25% de H_2SO_4 .

30

30127

1

5

10

15

20

25

30
30127TABLA I

EFFECTOS DE LOS POLARIZADORES SOBRE LAS EFICACIAS DE CORRIENTE DE LAS CELULAS ELECTROLITICAS QUE PRODUCEN PERSULFATO DE SODIO

<u>OPERACION</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>CONCENTRACION</u>	<u>CELULA DISCONTINUA</u>	
			<u>CRUCE</u>	<u>EFICACIA DE CORRIENTE (0-60 MINUTOS)</u>
A	NH ₄ SCN	0,04	66,4%	92,2%
B	Na ₄ Fe(CN) ₆	0,027	70,0	75,8
C	β-alanina	0,0468	N.C.	33,3
1	Glicocola	0,0395	69,5	78,6

1

5

10

15

20

25

30

30127

TABLA II

EFFECTOS DE LOS POLARIZADORES SOBRE LAS EFICACIAS DE CORRIENTE DE LAS CELULAS ELECTROLITICAS QUE PRODUCEN PERSULFATOS DE SODIO

<u>OPERACION</u>	<u>COMPUESTO</u>	<u>CONCENTRACION</u>	<u>EFICIENCIA DE CORRIENTE DE LA MINICASCADA</u>
A	NH ₄ SCN	0,04	72
B	Na ₃ Fe(CN) ₆	0,027	70
C	Gelatina	---	Se gelifica
1	Glicocola	0,0395	67, 70
2	Glicocola	0,394	69, 70

1

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.- Procedimiento para la producción electrolítica directa de peroxidisulfato de sodio o peroxidisulfato de amonio con altas eficacias de corriente en una célula electrolítica que tiene un cátodo protegido por la electrolisis directa de una solución de alimentación de líquido anódico acuoso en presencia de un polarizador, caracterizado por el hecho de que el polarizador es glicocola.

15

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la solución de alimentación del líquido anódico está presente 0,002 a 0,6 por ciento en peso de glicocola.

20

3ª.- Procedimiento para la producción electrolítica directa de peroxidisulfato de sodio o peroxidisulfato de amonio.

25

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

Esta Memoria consta de DIEZ hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09.FEB.1978


P.A.

30

30127

VAL

Oscar de Ezaguirre
Por Poder.



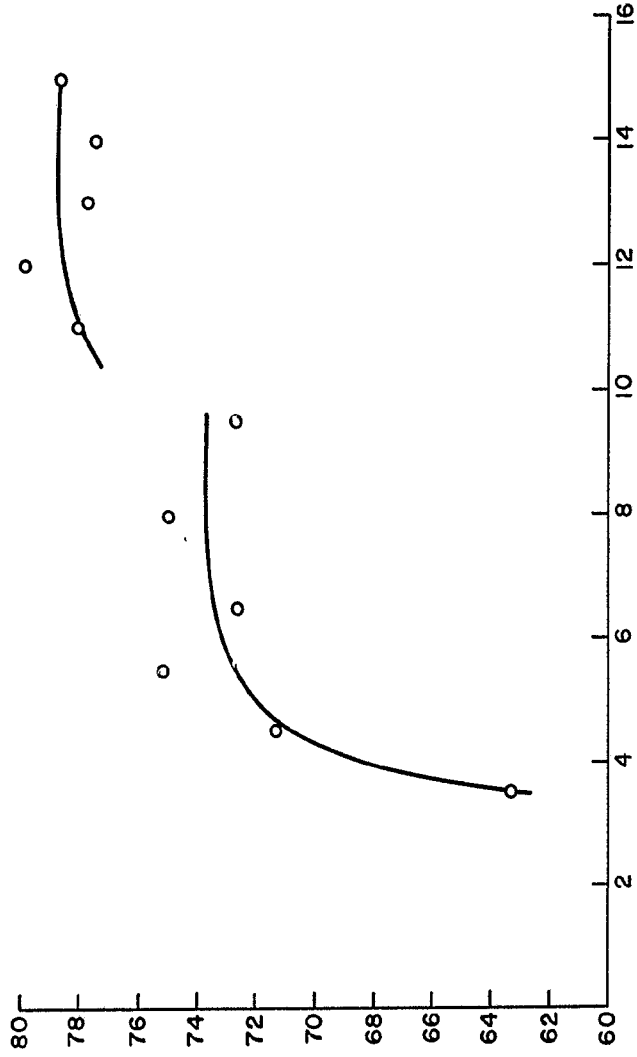
SECRET

EMC CORPORATION

I/I

67140

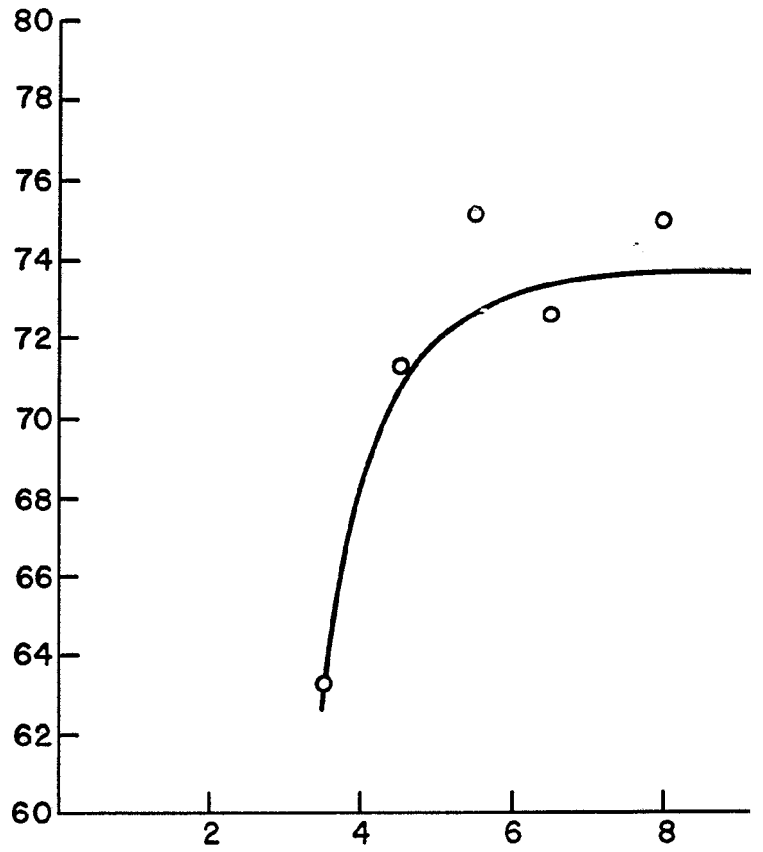
FIG. 1



Oscar de Elizabeth
Pot. Electr.

FMC CORPORATION

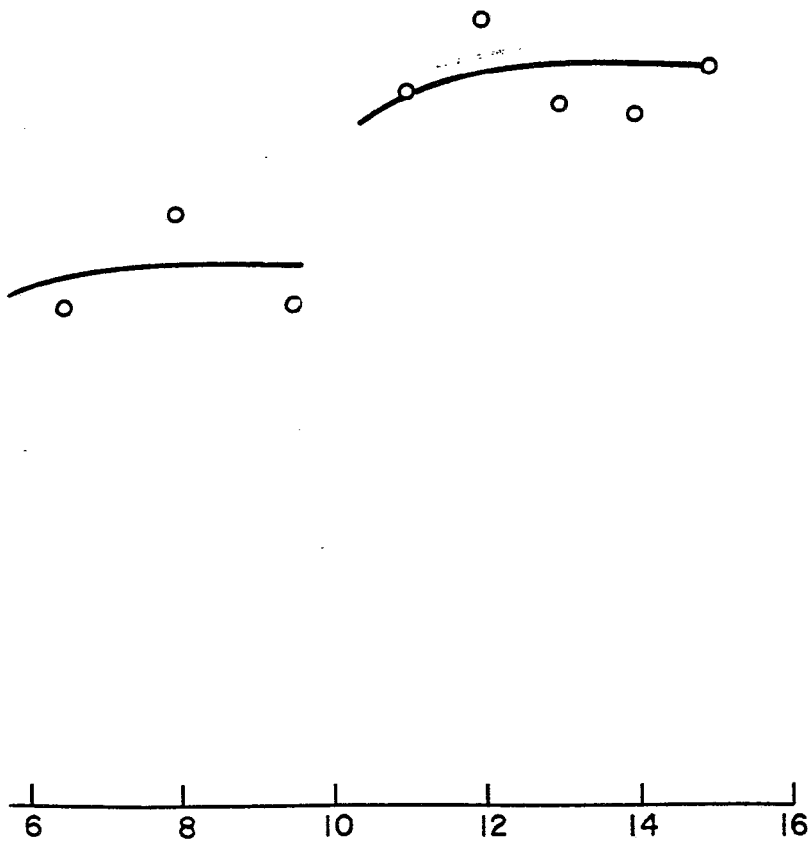
FIG. 1



SPAIN

I/I

67840



Oscar de Elzaburu
Por. B. 1948.