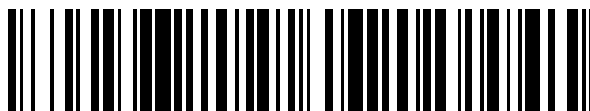


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 642**

51 Int. Cl.:

C25B 1/28 (2006.01)

C25B 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2012 PCT/EP2012/063783**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13007816**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2012 E 12737524 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2732073**

54 Título: **Celda de electrólisis no dividida y su uso**

30 Prioridad:

14.07.2011 EP 11173916

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.07.2017

73 Titular/es:

UNITED INITIATORS GMBH (100.0%)

Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3

82049 Pullach, DE

72 Inventor/es:

MÜLLER, MICHAEL;

KELLER, PATRICK y

SCHIERMEIER, MARKUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 626 642 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celda de electrólisis no dividida y su uso

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un peroxodisulfato de amonio o de metal alcalino.

10 En el estado de la técnica se conoce la producción de peroxodisulfato de metal alcalino y de amonio mediante la oxidación anódica de una disolución acuosa que contiene el sulfato o hidrogenosulfato correspondiente y la obtención de la sal generada a este respecto mediante cristalización a partir del anolito. Dado que en este procedimiento la tensión de descomposición se encuentra por encima de la tensión de descomposición de la formación de oxígeno anódica a partir de agua, para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno (sobretensión de oxígeno) se utiliza, en un ánodo de platino usado habitualmente, un denominado promotor, habitualmente tiocianato, como tiocianato de sodio o de amonio.

15 Rossberger (documento US 3915816 (A)) describe un procedimiento para la producción directa de persulfato de sodio. A este respecto, como celdas de electrólisis se describen celdas no divididas con ánodos a base de titanio recubiertos con platino. Los rendimientos de corriente expuestos se basan en la adición de un promotor que aumenta el potencial.

20 Según el documento DE 27 57 861 se produce peroxodisulfato de sodio con un rendimiento de corriente en torno a del 70 al 80% en una celda de electrólisis con un cátodo protegido por un diafragma y un ánodo de platino, electrolizando una disolución de anolito acuosa neutra con un contenido inicial del 5 al 9% en peso de iones sodio, del 12 al 30% en peso de iones sulfato, del 1 al 4% en peso de iones aluminio, del 6 al 30% en peso de iones peroxodisulfato y un promotor que aumenta el potencial, tal como en particular tiocianato, usando una disolución de ácido sulfúrico como catolito a una densidad de corriente de al menos 0,5 a 2 A/cm². Tras la cristalización y la separación de peroxodisulfato del anolito se mezcla la lejía madre con el producto de cátodo, se neutraliza y se suministra de nuevo al ánodo.

30 Desventajas de este procedimiento son:

1. Para reducir la generación de oxígeno es necesaria la utilización de un promotor.
- 35 2. Para conseguir los altos rendimientos de corriente descritos, se requiere que el ánodo y el cátodo estén separados espacialmente mediante la utilización de una membrana adecuada. Las membranas requeridas para ello son muy sensibles a la abrasión.
3. El requisito de una alta densidad de corriente y con ello de un alto potencial anódico, para obtener un rendimiento de corriente económicamente aceptable.
- 40 4. Los problemas asociados con la producción del ánodo de platino en particular en cuanto a la obtención de una vida útil larga del ánodo y un rendimiento de corriente aceptable para fines técnicos. A modo de ejemplo puede mencionarse en este caso la erosión de platino continua, que puede producirse en hasta 1 g/t de producto en el persulfato. Esta erosión de platino actúa por un lado de manera que contamina el producto y conduce por otro lado al consumo de una materia prima valiosa, con lo que no hay que olvidar que también aumentan los costes del procedimiento.
- 45 5. La producción de persulfatos con un producto de solubilidad bajo, esencialmente persulfato de potasio y de sodio, sólo es posible así en una dilución extremadamente alta. Esto hace necesario un aporte de energía elevado durante la formación de cristales.
- 50 6. En el caso de usar el denominado procedimiento de conversión, los persulfatos producidos tienen que recristalizarse en una disolución de persulfato de amonio. De esto resulta por regla general una pureza reducida o incluso insuficiente del producto.

55 El documento EP-B 0 428 171 da a conocer una celda de electrólisis de tipo filtro-prensa para la producción de peroxocompuestos, entre ellos peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio y peroxodisulfato de potasio. Como ánodos se usan en este caso láminas de platino aplicadas de manera isostática en caliente sobre un metal de válvula. Como anolito se utiliza una disolución del sulfato correspondiente que contiene un promotor y ácido sulfúrico. Este procedimiento también presenta los problemas mencionados anteriormente.

60 En el procedimiento según el documento DE 199 13 820 se producen peroxodisulfatos mediante la oxidación anódica de una disolución acuosa que contiene sulfato de amonio neutro. Con el propósito de la producción de peroxodisulfato de sodio o de potasio se hace reaccionar la disolución obtenida de la oxidación anódica, que contiene peroxodisulfato de amonio, con lejía de sosa o lejía de potasio. Tras la cristalización y separación del peroxodisulfato de metal alcalino correspondiente se recicla la lejía madre en mezcla con el catolito generado

durante la electrólisis. También en este procedimiento, la electrólisis tiene lugar en presencia de un promotor en un electrodo de platino como ánodo.

5 Aunque ya se obtienen peroxodisulfatos desde hace décadas a escala técnica mediante oxidación anódica en un ánodo de platino, a estos procedimientos van asociadas además desventajas graves (véase también la enumeración más adelante). Siempre se necesita una adición de promotores, también denominados polarizadores, para aumentar la sobretensión de oxígeno y mejorar el rendimiento de corriente. Como productos de oxidación de estos promotores, que se producen forzosamente como subproductos en la oxidación anódica, llegan sustancias tóxicas al gas de escape de ánodo y tienen que eliminarse en un lavado de gas. Altos rendimientos de corriente requieren además una separación de anolito y catolito. Los ánodos cubiertos habitualmente por toda su superficie con platino requieren siempre una alta densidad de corriente. De este modo se produce una carga de corriente del volumen de anolito, del separador y del cátodo, con lo que resultan necesarias medidas adicionales para la reducción de la densidad de corriente catódica mediante una estructuración tridimensional de la celda de electrólisis y una activación. A esto le acompaña una alta carga térmica de la disolución de peroxodisulfato lábil. Para minimizar esta carga tienen que tomarse medidas constructivas, y el esfuerzo de enfriamiento aumenta adicionalmente. Debido a la evacuación limitada de calor tiene que limitarse la superficie de electrodo, y con ello aumenta el esfuerzo de instalación por unidad de celda. Para superar la alta carga de corriente, por regla general tienen que usarse adicionalmente materiales de soporte de electrodo con elevadas propiedades de transmisión de calor, que a su vez son propensos a la corrosión y caros.

10 P.A. Michaud *et al.* enseñan en *Electro Chemical and Solid-State Letters*, 3(2) 77-79 (2000) la producción de ácido peroxodisulfúrico mediante la oxidación anódica de ácido sulfúrico usando un electrodo de capa delgada de diamante dopado con boro. Este documento enseña que tales electrodos presentan una mayor sobretensión para el oxígeno que los electrodos de platino. Sin embargo, la publicación no aporta ninguna indicación sobre la producción técnica de peroxodisulfatos de amonio y de metal alcalino usando electrodos de capa delgada de diamante dopado con boro. A este respecto, se conoce concretamente que el ácido sulfúrico por un lado y los hidrogenosulfatos, en particular sulfatos neutros, por otro lado se comportan de manera muy diferente durante la oxidación anódica. A pesar de la sobretensión aumentada del oxígeno en el electrodo de diamante dopado con boro la reacción secundaria principal es, además de la oxidación anódica de ácido sulfúrico, la generación de oxígeno y adicionalmente de ozono.

15 En el curso de su invención descrita en la patente EP 1148155 B1, Stenner y Lehmann ya descubrieron en 2001 que en el caso del uso de una celda de electrólisis dividida recubierta con diamante para la producción de persulfatos no es necesario ningún promotor adicional para obtener a pesar de todo rendimientos de corriente tan altos. La desventaja de este procedimiento es, debido sobre todo a los separadores sensibles, tal como ya se describió anteriormente, que la producción de persulfatos con un producto de solubilidad bajo, esencialmente persulfato de potasio y de sodio, sólo es posible con una dilución extremadamente alta, es decir por debajo del límite de solubilidad, lo que requiere un elevado aporte de energía durante la formación de cristales y la descarga de sal en el transcurso de la evaporación y el secado.

20 De manera correspondiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento técnico para la producción de peroxodisulfatos de amonio y de metal alcalino, que evite las desventajas de los procedimientos conocidos o al menos sólo las presente en un grado menor y permita la utilización de una celda no dividida, recubierta con diamante, para la producción de persulfatos, en particular aquéllos con un potencial de solubilidad bajo en suspensiones de electrolito o disoluciones de electrolito que contienen sulfato y ácido sulfúrico, para, además de las ventajas electroquímicas indicadas en el curso de esta invención, hacer uso en particular también de las propiedades mecánicas y abrasivas ya conocidas de otras aplicaciones de un soporte recubierto con diamante también para la oxidación electroquímica de sulfatos en suspensiones, tal como se expuso anteriormente.

25 Para alcanzar este objetivo, la presente solicitud proporciona de manera correspondiente un procedimiento para la producción de un peroxodisulfato de amonio o de metal alcalino, que comprende una oxidación anódica de un electrolito acuoso que contiene una sal de la serie sulfato de amonio, sulfato de metal alcalino y/o del hidrogenosulfato correspondiente en una celda de electrólisis, que comprende al menos un ánodo y un cátodo, usándose como ánodo una capa de diamante dispuesta sobre un soporte conductor y dopada con un elemento de tri- a pentavalente, comprendiendo la celda de electrólisis una celda tubular con un espacio de electrolito no dividido entre el ánodo y el cátodo y no conteniendo el electrolito acuoso ningún promotor para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno.

30 La sal utilizada para la oxidación anódica de la serie sulfato de amonio, sulfato de metal alcalino y/o de los hidrogenosulfatos correspondientes puede ser cualquier sulfato de metal alcalino o hidrogenosulfato correspondiente. Sin embargo, en el contexto de la presente solicitud se prefiere especialmente el uso de sulfato de sodio y/o de potasio y/o del hidrogenosulfato correspondiente.

35 Un "promotor" o también "polarizador" en el sentido de la presente invención es cualquier agente aleatorio, que conozca el experto como aditivo en la realización de una electrólisis para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno o para mejorar el rendimiento de corriente. Un ejemplo de un promotor de este tipo usado en

el estado de la técnica es tiocianato, tal como por ejemplo tiocianato de sodio o de amonio. Según la invención no se emplea un promotor de este tipo. En otras palabras, el electrolito en el procedimiento según la invención presenta una concentración de promotor de 0 g/l. Al prescindir de un promotor durante el procedimiento se suprimen por ejemplo los requisitos de purificación al respecto de los gases de electrólisis típicos que se producen.

5 En el procedimiento según la invención se utiliza un ánodo, que comprende una capa de diamante dispuesta sobre un soporte conductor y dopada con un elemento tri- o pentavalente. Una ventaja de esta característica radica en la resistencia al desgaste muy alta del recubrimiento de diamante. Ensayos a largo plazo dieron como resultado que tales electrodos alcanzan una vida útil mínima de más de 12 años.

10 A este respecto, puede usarse cualquier material de soporte de ánodo conocido por el experto. En una forma de realización preferida en la presente invención, el material de soporte se selecciona del grupo que consiste en silicio, germanio, titanio, circonio, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos y/o aluminio o combinaciones de los elementos.

15 Sobre este material de soporte se aplica la capa de diamante dopada con un elemento tri- o pentavalente. Por consiguiente, la capa de diamante dopada es un conductor n o un conductor p. A este respecto se prefiere que se utilice una capa de diamante dopada con boro y/o dopada con fósforo. La cantidad de dopado se ajusta de tal manera que se alcanza la conductividad deseada, por regla general exactamente la suficiente. Por ejemplo, en el caso de un dopado con boro la estructura cristalina puede contener hasta 10000 ppm de boro.

La capa de diamante puede aplicarse por toda la superficie o por secciones, tal como por ejemplo exclusivamente sobre el lado delantero o exclusivamente sobre el lado trasero del material de soporte.

25 El experto conoce procedimientos para la aplicación de la capa de diamante. La producción de los electrodos de diamante puede tener lugar en particular en dos procedimientos de CVD (técnica de deposición química en fase vapor) especiales. Se trata del procedimiento de CVD por plasma de microondas y el de CVD de alambre caliente. En ambos casos se produce la fase gaseosa, que se activa mediante la irradiación con microondas o térmicamente mediante alambres calientes para dar plasma, a partir de metano, hidrógeno y dado el caso aditivos adicionales, en particular un compuesto gaseoso del agente de dopado.

30 Mediante el uso de un compuesto de boro, tal como trimetilboro, puede proporcionarse un semiconductor p. Utilizando un compuesto de fósforo gaseoso como agente de dopado se obtiene un semiconductor n. Mediante la deposición de la capa de diamante dopada sobre silicio cristalino se obtiene una capa especialmente densa y libre de poros – habitualmente es suficiente un grosor de película de 1 μm . A este respecto, la capa de diamante se aplica preferiblemente en un grosor de película de aproximadamente 0,5 μm a 5 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,8 μm a aproximadamente 2,0 μm y de manera particularmente preferible de aproximadamente 1,0 μm sobre el material de soporte de ánodo utilizado según la invención.

40 Alternativamente a la deposición de la capa de diamante sobre un material cristalino, la deposición también puede tener lugar sobre un metal autopasivante, tal como por ejemplo titanio, tántalo, tungsteno o niobio. Para la producción de una capa de diamante dopada con boro especialmente adecuada sobre un monocristal de silicio se remite al artículo mencionado anteriormente de P.A. Michaud.

45 En el contexto de la presente invención se prefiere especialmente el uso de un ánodo que comprende un soporte de niobio o de titanio con una capa de diamante dopada con boro, en particular una capa de diamante dopada con boro en la estructura cristalina de hasta 10000 ppm.

50 El cátodo utilizado en el procedimiento según la invención está configurado preferiblemente por plomo, carbono, estaño, platino, níquel, aleaciones de estos elementos, circón y/o aceros inoxidables resistentes a los ácidos, tal como los conoce el experto. Desde el punto de vista espacial el cátodo puede estar configurado de cualquier manera.

55 En la celda de electrólisis utilizada según la invención, el espacio de electrolito entre ánodo y cátodo no está dividido, es decir entre el ánodo y el cátodo no hay ningún separador. El uso de una celda no dividida posibilita disoluciones de electrolito con concentraciones de sólidos muy altas, con lo que a su vez se reduce el coste energético durante la obtención de la sal, esencialmente la cristalización y la evaporación de agua, de manera directamente proporcional al aumento del porcentaje de sólidos claramente, pero al menos hasta el 25% del de una celda dividida.

60 El uso según la invención de una geometría tubular, es decir de una celda tubular, compuesta por un tubo interno como ánodo, preferiblemente de niobio recubierto con diamante, y un tubo externo como cátodo, preferiblemente de acero inoxidable resistente a los ácidos representa, con al mismo tiempo costes de material reducidos, una construcción ventajosa. Se prefiere el uso de un intersticio anular como espacio de electrolito común y éste conduce a un flujo uniforme y con ello con poca pérdida de flujo y con ello a un elevado aprovechamiento de las superficies

65

de electrólisis disponibles, lo que a su vez significa un alto rendimiento de corriente. Los costes de fabricación de una celda de este tipo son bajos en comparación con los de una denominada celda plana.

5 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención se agrupan varias celdas de electrólisis, preferiblemente en forma de un paquete bitubular o de manera bidimensional.

El electrolito utilizado en el procedimiento según la invención presenta preferiblemente un valor de pH ácido, preferiblemente de ácido sulfúrico, o neutro.

10 En una forma de realización preferida adicional de la invención, el electrolito se hace circular durante el procedimiento por la celda de electrólisis. De este modo se evita en la celda una temperatura de electrolito alta que acelera la descomposición de los persulfatos y por consiguiente no deseada.

15 En una forma de realización preferida adicional, el procedimiento comprende una descarga de disolución de electrolito desde la circulación de electrolito. Esto puede tener lugar en particular para la obtención del peroxodisulfato generado. Por tanto, una forma de realización preferida adicional se refiere a la obtención de peroxodisulfatos generados mediante cristalización y separación de los cristales a partir de la disolución de electrolito formándose una lejía de electrolito, descargándose la disolución de electrolito antes preferiblemente desde la circulación de electrolito. Una forma de realización preferida adicional comprende una recirculación de la lejía madre de electrolito, en particular cuando se separaron los peroxodisulfatos generados anteriormente, con un aumento del contenido en ácido, sulfato y/o hidrogenosulfato a la celda de electrólisis.

20 La oxidación anódica se realiza según la invención preferiblemente a una densidad de corriente anódica de 50-1500 mA/cm² y más preferiblemente de aproximadamente 50-1200 mA/cm². Una densidad de corriente usada de manera especialmente preferible se encuentra en el intervalo de 60-975 mA/cm².

25 El electrolito utilizado en el procedimiento según la invención presenta preferiblemente un contenido de sólidos totales de aproximadamente 0,5 a 650 g/l. El electrolito (de trabajo) contiene preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 g/l de persulfato, más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 g/l de persulfato y lo más preferiblemente 250-400 g/l de persulfato. Por consiguiente, el procedimiento según la invención permite en particular altas concentraciones de sólidos en la disolución de electrolito, sin la adición de un promotor o un agente que aumenta el potencial y los requisitos que resultan de ello en cuanto a tratamiento del gas de escape y de las aguas residuales con al mismo tiempo altos rendimientos de corriente en la producción de peroxodisulfato.

30 Además, la disolución de electrolito contiene preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,5 moles de ácido sulfúrico por litro (l) de disolución de electrolito, más preferiblemente 1-3 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito y lo más preferiblemente 2,2-2,8 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito.

35 Resumiendo, en el procedimiento según la invención se usa de manera particularmente preferible un electrolito con la siguiente composición: por litro de electrolito de 150 a 500 g de persulfato y de 0,1 a 3,5 moles de ácido sulfúrico por mol de disolución de electrolito. El contenido de sólidos total asciende preferiblemente a de 0,5 g/l a 650 g/l, más preferiblemente a 100-500 g/l y lo más preferiblemente a 250-400 g/l, fluctuando a este respecto la proporción de sulfato. La proporción de promotor es de 0 g/l.

Se describe además una celda de electrólisis no dividida constituida por componentes individuales, un dispositivo de electrólisis constituido por varias de tales celdas de electrólisis y su uso para la oxidación de un electrolito.

40 Por "electrólisis" se entiende una modificación química provocada por el paso de corriente a través de un electrolito, que se refleja en una conversión directa de energía eléctrica en energía química mediante los mecanismos de las reacciones de electrodo y la migración de iones. La conversión electroquímica técnicamente más importante es la electrólisis de solución salina, en la que se produce lejía de sosa y gas cloro. La producción de peróxidos inorgánicos también se realiza hoy en día a gran escala en celdas de electrólisis.

45 En los procesos a gran escala es deseable en particular que las reacciones puedan realizarse a altas concentraciones de eductos y de manera correspondiente de productos. Altas concentraciones de productos garantizan un fácil procesamiento del producto final, dado que en el caso de los productos de reacción que se encuentran en disolución tiene que eliminarse el disolvente. Por consiguiente, con la electrólisis de electrolitos muy concentrados puede disminuirse también el coste energético del procesamiento posterior de los productos de electrólisis.

50 Sin embargo, las aplicaciones con muy altas proporciones de sólidos plantean altos requisitos para los componentes de la celda de electrólisis debido a la acción abrasiva del electrolito. En particular el diafragma, que en las celdas de electrólisis divididas impide un mezclado de los productos de reacción del espacio de ánodo y de cátodo, no resiste de manera duradera los procesos de electrólisis a altas concentraciones. Por tanto, en el caso de altas proporciones

de sólidos puede realizarse una electrólisis sólo en celdas no divididas, en las que el espacio de ánodo y el espacio de cátodo no tienen que estar separados espacialmente mediante la utilización de una membrana adecuada. Tales celdas no divididas se utilizan en particular cuando ni los eductos ni los productos, que se producen en el ánodo o el cátodo, se modifican de manera perturbadora mediante el en cada caso otro proceso de electrodo ni reaccionan entre sí.

Por lo demás, también los materiales de ánodo y de cátodo tienen que cumplir los requisitos mecánicos a altas concentraciones de sólidos y por tanto ser extremadamente resistentes al desgaste.

Para diseñar la electrólisis de la manera más económica posible, las celdas de electrólisis tienen que estar diseñadas de tal manera que la electrólisis pueda realizarse con densidades de corriente lo más altas posible. Esto sólo es posible cuando el ánodo y el cátodo presentan una buena conductividad eléctrica y son químicamente inertes con respecto al electrolito. Habitualmente, como material de ánodo se usa grafito o platino. Sin embargo, estos materiales tienen la desventaja de que a altas concentraciones de sólidos no presentan una resistencia a la abrasión suficiente.

La producción de electrodos desde el punto mecánico extremadamente estables e inertes se da a conocer en el documento DE 199 11 746. A este respecto, los electrodos se recubren con una capa de diamante eléctricamente conductora, aplicándose la capa de diamante mediante un procedimiento de deposición química en fase gaseosa (CVD).

El objetivo era proporcionar una celda de electrólisis, que permita un proceso de electrólisis continuo y optimizado a altas concentraciones de sólidos (hasta aproximadamente 650 g/l) y a altos intervalos de densidad de corriente (hasta aproximadamente 1500 mA/cm²). La celda de electrólisis debe adaptarse a las reacciones electroquímicas que van a realizarse y los componentes individuales deben poder cambiarse fácilmente, sin que se destruya el verdadero cuerpo de celda.

Sorprendentemente, el objetivo pudo alcanzarse mediante una celda de electrólisis que comprende los componentes:

(a) al menos un cátodo tubular,

(b) al menos un ánodo en forma de varilla o tubular, que comprende un soporte conductor recubierto con una capa de diamante conductora,

(c) al menos un tubo de entrada,

(d) al menos un tubo de salida y

(e) al menos un dispositivo de distribución.

Preferiblemente, en la celda de electrólisis el ánodo y el cátodo están dispuestos concéntricamente uno con respecto al otro, de modo que el espacio de electrolito se forma preferiblemente como intersticio anular entre el ánodo que se encuentra en el interior y el cátodo que se encuentra en el exterior. Por tanto, en esta forma de realización el diámetro del cátodo es mayor que el del ánodo.

En una forma de realización preferida, el espacio de electrolito no contiene ninguna membrana o ningún diafragma. En este caso se trata de una celda de electrólisis con un espacio de electrolito común, es decir la celda de electrólisis no está dividida.

Preferiblemente, la distancia entre la superficie externa del ánodo y la superficie interna del cátodo se encuentra entre 1-20 mm, más preferiblemente entre 1-15 mm, aún más preferiblemente entre 2-10 mm y lo más preferiblemente entre 2-6 mm.

El diámetro interno del cátodo asciende preferiblemente a entre 10-400 mm, más preferiblemente entre 20-300 mm, aún más preferiblemente entre 25-250 mm.

En una forma de realización preferida, el ánodo y el cátodo tienen en cada caso independientemente entre sí una longitud de entre 20-120 cm, más preferiblemente entre 25-75 cm.

La longitud del espacio de electrolito asciende preferiblemente a al menos 20 cm, más preferiblemente a al menos 25 cm y como máximo preferiblemente a 120 cm, más preferiblemente a 75 cm.

El cátodo es preferiblemente de plomo, carbono, estaño, platino, níquel, aleaciones de estos elementos, circón y/o aleaciones de hierro, en particular de acero inoxidable, en particular acero inoxidable resistente a los ácidos. En una forma de realización preferida el cátodo es de acero inoxidable resistente a los ácidos.

El material de base del ánodo en forma de varilla o tubular, preferiblemente tubular, es preferiblemente silicio, germanio, titanio, circón, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos y/o aluminio, o combinaciones de los elementos.

5 El material de soporte de ánodo puede ser idéntico al material de base de ánodo o ser diferente. En una forma de realización preferida el material de base de ánodo actúa como soporte conductor. Como soporte conductor puede usarse cualquier material conductor conocido por el experto. Materiales de soporte especialmente preferidos son silicio, germanio, titanio, circón, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos y/o aluminio, o combinaciones de los elementos. De manera especialmente preferible, como soporte conductor se usa silicio, titanio, niobio, tántalo, tungsteno o carburos de estos elementos, más preferiblemente niobio o titanio, aún más preferiblemente niobio.

15 Sobre este material de soporte se aplica una capa de diamante conductora. La capa de diamante puede estar dopada con al menos un elemento del grupo principal o secundario trivalente o al menos uno pentavalente. Por consiguiente, la capa de diamante dopada es un conductor n o un conductor p. A este respecto se prefiere que se utilice una capa de diamante dopada con boro y/o dopada con fósforo. La cantidad de dopado se ajusta de tal manera que se consiga la conductividad deseada, por regla general exactamente la suficiente. Por ejemplo, en el caso de un dopado con boro la estructura cristalina puede contener hasta 10000 ppm, preferiblemente de 10 ppm a 2000 ppm, de boro y/o fósforo.

La capa de diamante puede aplicarse por toda la superficie o por secciones, preferiblemente por toda la superficie externa del ánodo en forma de varilla o tubular. Preferiblemente, la capa de diamante conductora está libre de poros.

25 El experto conoce procedimientos para la aplicación de la capa de diamante. La producción de los electrodos de diamante puede tener lugar en particular en dos procedimientos de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) especiales. Se trata del procedimiento de CVD por plasma de microondas y el de CVD de alambre caliente. En ambos casos se produce la fase gaseosa, que se activa mediante la irradiación con microondas o térmicamente mediante alambres calientes para dar plasma, a partir de metano, hidrógeno y dado el caso aditivos adicionales, en particular un compuesto gaseoso del agente de dopado.

35 Mediante el uso del compuesto de boro, tal como trimetilboro, puede proporcionarse un semiconductor p. Utilizando un compuesto de fósforo gaseoso como agente de dopado se obtiene un semiconductor n. Mediante la deposición de la capa de diamante dopada sobre silicio cristalino se obtiene una capa especialmente densa y libre de poros. A este respecto, la capa de diamante se aplica preferiblemente en un grosor de película de aproximadamente 0,5-5 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,8-2,0 μm y de manera particularmente preferible de aproximadamente 1,0 μm sobre el soporte conductor usado según la invención. En otra forma de realización, la capa de diamante se aplica preferiblemente en un grosor de película de 0,5-35 μm , preferiblemente de 5-25 μm , lo más preferiblemente de 10-20 μm , sobre el soporte conductor usado según la invención.

40 Alternativamente a la deposición de la capa de diamante sobre un material cristalino, la deposición también puede tener lugar sobre un metal autopasivante, tal como por ejemplo titanio, tántalo, tungsteno o niobio. Para la producción de una capa de diamante dopada con boro especialmente adecuada sobre un monocristal de silicio se remite a P.A. Michaud (*Electrochemical and Solid State Letters*, 3(2) 77-79 (2000)).

45 En el contexto de la presente invención se prefiere especialmente el uso de un ánodo que comprende un soporte de niobio o de titanio con una capa de diamante dopada con boro, en particular con una capa de diamante dopada con boro de hasta 10000 ppm.

50 Los electrodos recubiertos con diamante se caracterizan por una resistencia mecánica y una resistencia a la abrasión muy altas.

55 Preferiblemente, están conectados el ánodo y/o el cátodo, más preferiblemente el ánodo y el cátodo, aún más preferiblemente el ánodo a través del dispositivo de distribución con la fuente de corriente. Para el caso en el que el ánodo y el cátodo estén conectados a través del dispositivo de distribución con la fuente de corriente tiene que garantizarse que el dispositivo de distribución esté aislado eléctricamente de manera correspondiente. En cualquier caso, debe prestarse atención a un buen contacto eléctrico entre el ánodo y/o el cátodo y el dispositivo de distribución.

60 El dispositivo de distribución se encarga además de una alimentación homogénea del electrolito desde el tubo de entrada al espacio de electrolito. Después de que el electrolito haya pasado por el espacio de electrolito, se acumula el electrolito convertido (producto de electrólisis) de manera eficaz con ayuda de al menos un dispositivo de distribución que se encuentra aguas arriba y se evacúa a través de un tubo de salida.

Los dispositivos de distribución están compuestos independientemente entre sí preferiblemente de silicio, germanio, titanio, circón, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos y/o aluminio o combinaciones de los elementos, de manera particularmente preferible de titanio.

5 Los dispositivos de distribución presentan preferiblemente al menos un punto de conexión para al menos un tubo de salida o de entrada y un punto de conexión para el ánodo. El punto de conexión para el ánodo forma un cilindro hueco dado el caso cerrado, que termina a nivel con el tubo o la varilla de ánodo. En el caso de ánodos tubulares, el cilindro hueco en los dispositivos de distribución puede terminar de manera hermética el tubo de ánodo, de modo que nada de electrolito pueda llegar al interior del ánodo. Alternativamente, el punto de conexión del dispositivo de distribución puede presentar en el ánodo una perforación de descarga al tubo de ánodo. De este modo se evita que en el caso de presiones demasiado altas en el elemento de distribución pueda fluir electrolito al tubo de ánodo.

15 El cilindro hueco dado el caso cerrado del dispositivo de distribución puede colocarse sobre el material de soporte del ánodo o también directamente sobre el soporte recubierto con diamante. Por tanto, en el último caso el soporte y el dispositivo de distribución se separan uno de otro mediante la capa de diamante conductora. En una forma de realización especialmente preferida, el dispositivo de distribución está unido de manera irreversible con el ánodo, de manera especialmente preferible soldado. Esto es ventajoso en particular cuando se trabaja a altas intensidades de corriente. Por ejemplo, el ánodo y el dispositivo de distribución pueden soldarse mediante soldadura por difusión, soldadura por haz de electrones o soldadura láser.

20 Por el perímetro del cilindro hueco del dispositivo de distribución están distribuidas perforaciones radiales. Preferiblemente, el dispositivo de distribución presenta 3, más preferiblemente 4 y aún más preferiblemente 5 perforaciones radiales. Mediante las perforaciones radiales en el dispositivo de distribución puede distribuirse el electrolito en el espacio de electrolito de manera homogénea y de manera favorable para el flujo y tras pasar por el espacio de electrolito evacuarse el producto de electrólisis de manera eficaz.

25 El electrolito se suministra preferiblemente a través del tubo de entrada a la celda de electrólisis y en particular al dispositivo de distribución. El producto de electrólisis se evacúa preferiblemente a través del tubo de salida desde la celda de electrólisis, en particular después de que se haya acumulado el producto de electrólisis en el dispositivo de distribución.

30 En una forma de realización preferida, el dispositivo de distribución está configurado de tal manera que también termina de manera hermética el cátodo tubular, de modo que no pueda salir nada de electrolito o de producto de electrólisis del cátodo.

35 El dispositivo de distribución cumple, independientemente entre sí, varios objetivos:

- sellar el ánodo tubular, de modo que no pueda entrar nada de electrolito en el espacio interno del ánodo o regular la presión mediante la perforación de descarga en el espacio de ánodo y/o
- establecer el contacto eléctrico del ánodo y/o cátodo con la fuente de corriente y/o
- distribuir de manera favorable para el flujo y homogénea el electrolito al espacio de electrolito (distribución hidráulica óptima por toda la superficie de intercambio) y/o
- evacuar de manera eficaz el producto de electrólisis del espacio de electrolito y/o
- sellar el cátodo tubular y/o
- reducir las pérdidas de corriente.

Los componentes ánodo, cátodo, dispositivo de distribución, tubo de entrada y de salida pueden ensamblarse para dar una celda de electrólisis mediante dispositivos de montaje correspondientes conocidos por el experto.

55 Debido al modo constructivo modular a partir de ánodo, cátodo, dispositivo de distribución, tubo de entrada y de salida, los componentes individuales pueden estar configurados de diferentes materiales y en caso de daño cambiarse o sustituirse individualmente. Por consiguiente se consigue unir entre sí de manera sencilla el ánodo de diamante según la invención y los otros componentes, que están producidos a partir de materiales más económicos, para dar una celda de electrólisis con un modo constructivo muy compacto.

60 La celda de electrólisis tubular se caracteriza además por una alta resistencia con al mismo tiempo una utilización de material reducida. Las piezas, que se desgastan con el tiempo por ejemplo debido al electrolito con acción abrasiva, pueden cambiarse individualmente, de modo que también en este sentido se garantiza una utilización de material económica. En la celda de electrólisis tubular se alimenta el espacio de electrolito de manera favorable para el flujo, con lo que se evitan pérdidas de corriente y se aprovecha de manera óptima la superficie para el intercambio de

sustancias electroquímico. Un proceso de electrólisis continuo y homogéneo a altas concentraciones de sólidos e intervalos de densidad de corriente es posible debido a los materiales de electrodo y la disposición de electrodos.

5 Un aspecto adicional es un dispositivo de electrólisis, que comprende al menos dos celdas de electrólisis, atravesando el electrolito las celdas de electrólisis sucesivamente y haciéndose funcionar las celdas de electrólisis conectadas en paralelo electroquímicamente. Por consiguiente, los rendimientos de la instalación pueden ejecutarse de manera flexible y sin límites.

10 La celda de electrólisis o el dispositivo de electrólisis es adecuado en particular para la oxidación de un electrolito. Tal como se expuso anteriormente, la celda de electrólisis no dividida es adecuada en particular para la oxidación de un electrolito, cuando ni el electrolito ni el producto de electrólisis, que se producen o se convierten en el ánodo o el cátodo, se modifican de manera perturbadora mediante el en cada caso otro proceso de electrodo ni reaccionan entre sí.

15 Las celdas de electrólisis pueden hacerse funcionar con una densidad de corriente de entre 50-1500 mA/cm², preferiblemente de 50-1200 mA/cm², más preferiblemente de 60-975 mA/cm² y por consiguiente posibilitan procesos a gran escala y económicos.

20 Las celdas de electrólisis/dispositivos de electrólisis según la invención pueden utilizarse además en cantidades de sólidos muy altas de entre 0,5-650 g/l, preferiblemente de 100-500 g/l, más preferiblemente de 150-450 g/l y aún más preferiblemente de 250-400 g/l.

25 Las celdas/dispositivos de electrólisis son adecuados en particular para la oxidación anódica de sulfato para dar peroxodisulfato.

Las celdas de electrólisis/dispositivos de electrólisis han dado en particular buen resultado para la producción de peroxodisulfatos.

30 En el estado de la técnica se conoce la producción de peroxodisulfato de metal alcalino y de amonio mediante la oxidación anódica de una disolución acuosa que contiene el sulfato o hidrogenosulfato correspondiente y la obtención de la sal generada a este respecto mediante cristalización a partir del anolito. Dado que en este procedimiento la tensión de descomposición se encuentra por encima de la tensión de descomposición de la formación de oxígeno anódica a partir de agua, para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno (sobretensión de oxígeno) se utiliza, en un ánodo de platino usado habitualmente, un denominado promotor o polarizador, habitualmente tiocianato, como tiocianato de sodio o de amonio.

40 Rossberger (US 3915816 (A)) describe un procedimiento para la producción directa de persulfato de sodio. A este respecto, como celdas de electrólisis se describen celdas no divididas con ánodos a base de titanio recubiertos con platino. Los rendimientos de corriente expuestos se basan en la adición de un promotor que aumenta el potencial.

45 Según el documento DE 27 57 861 se produce peroxodisulfato de sodio con un rendimiento de corriente en torno a del 70 al 80% en una celda de electrólisis con un cátodo protegido por un diafragma y un ánodo de platino, electrolizando una disolución de anolito acuosa neutra con un contenido inicial del 5 al 9% en peso de iones sodio, del 12 al 30% en peso de iones sulfato, del 1 al 4% en peso de iones amonio, del 6 al 30% en peso de iones peroxodisulfato y un promotor que aumenta el potencial, tal como en particular tiocianato, usando una disolución de ácido sulfúrico como catolito a una densidad de corriente de al menos 0,5 a 2 A/cm². Tras la cristalización y la separación de peroxodisulfato del anolito se mezcla la lejía madre con el producto de cátodo, se neutraliza y se suministra de nuevo al ánodo.

50 Las desventajas de este procedimiento son:

1. Para reducir la generación de oxígeno es necesaria la utilización de un promotor.
- 55 2. Para conseguir los altos rendimientos de corriente descritos, se requiere que el ánodo y el cátodo estén separados espacialmente mediante la utilización de una membrana adecuada. Las membranas requeridas para ello son muy sensibles a la abrasión.
3. El requisito de una alta densidad de corriente y con ello de un alto potencial anódico, para obtener un rendimiento de corriente económicamente aceptable.
- 60 4. Los problemas asociados con la producción del ánodo de platino en particular en cuanto a la obtención de una vida útil larga del ánodo y un rendimiento de corriente aceptable para fines técnicos. A modo de ejemplo puede mencionarse en este caso la erosión de platino continua, que puede producirse en hasta 1 g/t de producto en el persulfato. Esta erosión de platino actúa por un lado de manera que contamina el producto y conduce por otro lado al consumo de una materia prima valiosa, con lo que no hay que olvidar
- 65 que también aumentan los costes del procedimiento.

5. La producción de persulfatos con un producto de solubilidad bajo, esencialmente persulfato de potasio y de sodio, sólo es posible así con una dilución extremadamente alta. Esto hace necesario un aporte de energía elevado durante la formación de cristales.

5 6. En el caso de usar el denominado procedimiento de conversión, los persulfatos producidos tienen que recristalizarse en una disolución de persulfato de amonio. De esto resulta por regla general una pureza reducida o incluso insuficiente del producto.

10 El documento EP-B 0 428 171 da a conocer una celda de electrólisis de tipo filtro-prensa para la producción de peroxocompuestos, entre ellos peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio y peroxodisulfato de potasio. Como ánodos se usan en este caso láminas de platino aplicadas de manera isostática en caliente sobre un metal de válvula. Como anolito se utiliza una disolución del sulfato correspondiente que contiene un promotor y ácido sulfúrico. Este procedimiento también presenta los problemas mencionados anteriormente.

15 En el procedimiento según el documento DE 199 13 820 se producen peroxodisulfatos mediante la oxidación anódica de una disolución acuosa que contiene sulfato de amonio neutro. Con el propósito de la producción de peroxodisulfato de sodio o de potasio se hace reaccionar la disolución obtenida de la oxidación anódica, que contiene peroxodisulfato de amonio, con lejía de sosa o lejía de potasio. Tras la cristalización y separación del peroxodisulfato de metal alcalino correspondiente se recicla la lejía madre en mezcla con el catolito generado durante la electrólisis. También en este procedimiento, la electrólisis tiene lugar en presencia de un promotor en un electrodo de platino como ánodo.

25 Aunque ya se obtienen peroxodisulfatos desde hace décadas a escala técnica mediante oxidación anódica en un ánodo de platino, a estos procedimientos van asociadas además desventajas graves (véase también la enumeración más adelante). Siempre es necesaria una adición de promotor, también denominado polarizador, para aumentar la sobretensión de oxígeno y mejorar el rendimiento de corriente. Como productos de oxidación de estos promotores, que se producen forzosamente como subproductos en la oxidación anódica, llegan sustancias tóxicas al gas de escape de ánodo y tienen que eliminarse en un lavado de gas. Altos rendimientos de corriente requieren además una separación de anolito y catolito. Los ánodos cubiertos habitualmente por toda su superficie con platino requieren siempre una alta densidad de corriente. De este modo se produce una carga de corriente del volumen de anolito, del separador y del cátodo, con lo que resultan necesarias medidas adicionales para la reducción de la densidad de corriente catódica mediante una estructuración tridimensional de la celda de electrólisis y una activación. A esto le acompaña una alta carga térmica de la disolución de peroxodisulfato lábil. Para minimizar esta carga tienen que tomarse medidas constructivas, y el esfuerzo de enfriamiento aumenta adicionalmente. Debido a la evacuación limitada de calor tiene que limitarse la superficie de electrodo, y con ello aumenta el esfuerzo de instalación por unidad de celda. Para superar la alta carga de corriente, por regla general tienen que usarse adicionalmente materiales de soporte de electrodo con elevadas propiedades de transmisión de calor, que a su vez son propensos a la corrosión y caros.

40 P.A. Michaud *et al.* enseñan en *Electro Chemical and Solid-State Letters*, 3(2) 77-79 (2000) la producción de ácido peroxodisulfúrico mediante la oxidación anódica de ácido sulfúrico usando un electrodo de capa delgada de diamante dopado con boro. Este documento enseña que tales electrodos presentan una mayor sobretensión para el oxígeno que los electrodos de platino. Sin embargo, la publicación no aporta ninguna indicación sobre la producción técnica de peroxodisulfatos de amonio y de metal alcalino usando electrodos de capa delgada de diamante dopado con boro. A este respecto, se conoce concretamente que el ácido sulfúrico por un lado y los hidrogenosulfatos, en particular sulfatos neutros, por otro lado se comportan de manera muy diferente durante la oxidación anódica. A pesar de la sobretensión aumentada del oxígeno en el electrodo de diamante dopado con boro la reacción secundaria principal es, además de la oxidación anódica de ácido sulfúrico, la generación de oxígeno y adicionalmente de ozono.

55 En el curso de su invención descrita en la patente EP 1148155 B1, Stenner y Lehmann ya descubrieron en 2001 que en el caso del uso de una celda de electrólisis dividida recubierta con diamante para la producción de persulfatos no es necesario ningún promotor adicional para obtener a pesar de todo rendimientos de corriente tan altos. La desventaja de este procedimiento debido sobre todo a los separadores sensibles, tal como ya se describió anteriormente, es que la producción de persulfatos con un producto de solubilidad bajo, esencialmente persulfato de potasio y de sodio, sólo es posible con una dilución extremadamente alta, es decir por debajo del límite de solubilidad, lo que requiere un elevado aporte de energía durante la formación de cristales y la descarga de sal en el transcurso de la evaporación y el secado.

60 La sal utilizada para la oxidación anódica de la serie sulfato de amonio, sulfato de metal alcalino y/o de los hidrogenosulfatos correspondientes puede ser cualquier sulfato de metal alcalino o hidrogenosulfato correspondiente. Sin embargo, en el contexto de la presente solicitud se prefiere especialmente el uso de sulfato de sodio y/o de potasio y/o del hidrogenosulfato correspondiente.

65

En la celda de electrólisis utilizada según la invención el espacio de electrolito entre ánodo y cátodo no está dividido, es decir entre el ánodo y el cátodo no hay ningún separador. El uso de una celda no dividida posibilita disoluciones de electrolito con concentraciones de sólidos muy altas, con lo que a su vez se reduce el coste energético durante la obtención de la sal, esencialmente la cristalización y la evaporación de agua, de manera directamente proporcional al aumento del porcentaje de sólidos claramente, sin embargo al menos hasta el 25% del de una celda dividida. Según la invención tampoco es necesario el uso de un promotor.

Un "promotor" en el sentido de la presente invención es cualquier agente aleatorio, que conozca el experto como aditivo en la realización de una electrólisis para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno o para mejorar el rendimiento de corriente. Un ejemplo de un promotor usado en el estado de la técnica de este tipo es tiocianato, tal como por ejemplo tiocianato de sodio o de amonio.

El electrolito utilizado presenta preferiblemente un valor de pH ácido, preferiblemente de ácido sulfúrico, o neutro.

El electrolito puede hacerse circular durante el procedimiento por la celda de electrólisis. De este modo se evita en la celda una temperatura de electrolito alta que acelera la descomposición de los persulfatos y por consiguiente no deseada.

Una descarga de disolución de electrolito desde la circulación de electrolito tiene lugar para la obtención del peroxodisulfato generado. El peroxodisulfato generado puede obtenerse mediante cristalización y separación de los cristales a partir de la disolución de electrolito formándose una lejía de electrolito.

El electrolito utilizado presenta preferiblemente al principio de la electrólisis un contenido de sólidos totales de aproximadamente 0,5 a 650 g/l. El electrolito contiene al comienzo de la conversión preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 g/l de sulfato, más preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 450 g/l de sulfato y lo más preferiblemente 250-400 g/l de sulfato. Por consiguiente, el uso de la celda/dispositivo de electrólisis según la invención posibilita altas concentraciones de sólidos en la disolución de electrolito, sin la adición de un promotor o agente que aumenta el potencial y los requisitos que resultan de ello en cuanto al tratamiento de gas de escape y de las aguas residuales con al mismo tiempo altos rendimientos de corriente en la producción de peroxodisulfato.

Además, la disolución de electrolito contiene preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3,5 moles de ácido sulfúrico por litro (l) de disolución de electrolito, más preferiblemente 1-3 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito y lo más preferiblemente 2,2-2,8 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito.

Resumiendo, en el procedimiento según la invención se usa de manera particularmente preferible un electrolito con la siguiente composición: por litro de electrolito de partida de 150 a 500 g de sulfato y de 0,1 a 3,5 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito. El contenido de sólidos total asciende preferiblemente a de 0,5 g/l a 650 g/l, más preferiblemente a 100-500 g/l y lo más preferiblemente a 250-400 g/l. La proporción de promotor es de 0 g/l.

Figuras

Figura 1: Rendimientos de corriente en comparación con diferentes tipos de celdas con y sin rodanida (promotor).

Figura 2a: Corriente / tensión en electrodos de Pt/HIP y de diamante.

Figura 2b: Corriente / rendimiento en electrodos de Pt/HIP y de diamante.

Figura 3: Celda de electrólisis – vista en planta

Figura 4: Sección transversal de una celda de electrólisis

Figura 5: Componentes individuales de la celda de electrólisis

Figura 6: Dispositivo de distribución

La figura 3 muestra una posible forma de realización de una celda de electrólisis según de la presente invención.

Una sección transversal de este modelo se representa esquemáticamente en la figura 4. Mediante el tubo de entrada (1), el electrolito llega al dispositivo de distribución (2a) y se suministra desde allí de manera favorable para el flujo al espacio de electrolito (3). El espacio de electrolito (3) está formado por el intersticio anular entre la superficie externa del ánodo (4) y la superficie interna del cátodo (5). El producto de electrólisis se acumula mediante el dispositivo de distribución (2b) y se transfiere al tubo de salida (6). Juntas de sellado (7) cierran el espacio de electrolito entre el tubo de entrada o de salida y la superficie interna del cátodo.

En una forma de realización preferida, el dispositivo de distribución (2) puede estar configurado de tal manera que el dispositivo de distribución asume al mismo tiempo el sellado del espacio de electrolito.

5 La figura 5 muestra los componentes individuales de la celda de electrólisis. La numeración es análoga a la de la figura 4. En la figura 5 se muestran, pero sin número, componentes adicionales para sellar la celda de electrólisis y para el montaje. Estos componentes los conoce el experto y pueden cambiarse de manera arbitraria.

10 La figura 6 es una representación ampliada del dispositivo de distribución (2). El dispositivo de distribución presenta un punto de conexión (21) para un tubo de salida o de entrada y un punto de conexión (22) para el ánodo (4). El punto de conexión para el ánodo forma un cilindro hueco, que termina a nivel con el tubo o la varilla de ánodo (4).

15 Por el perímetro del cilindro hueco del dispositivo de distribución están distribuidas perforaciones radiales (23). A través de las perforaciones radiales (23) en el dispositivo de distribución puede alimentarse el electrolito de manera homogénea al espacio de electrolito y tras pasar por el espacio de electrolito evacuarse de manera eficaz. Preferiblemente, el dispositivo de distribución presenta 3, más preferiblemente 4 y aún más preferiblemente 5 perforaciones radiales.

Ejemplo

20 La producción de los diferentes peroxodisulfatos tiene lugar según los siguientes mecanismos:

Peroxodisulfato de sodio:

25 Reacción del ánodo: $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$
 Reacción del cátodo $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$
 Cristalización: $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8\downarrow$
 Total $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\uparrow$

Peroxodisulfato de amonio:

30 Reacción del ánodo: $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$
 Reacción del cátodo $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$
 Cristalización: $2\text{NH}_4^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\downarrow$
 Total $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\uparrow$

Peroxodisulfato de potasio:

35 Reacción del ánodo: $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$
 Reacción del cátodo $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$
 Cristalización: $2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\downarrow$
 Total $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\uparrow$

A continuación se describe a modo de ejemplo la producción según la invención de peroxodisulfato de sodio.

45 Para ello se usó por un lado una celda bidimensional y por otro lado una tridimensional, compuestas por un ánodo de niobio recubierto con diamante dopado con boro (ánodo de diamante según la invención).

Composición inicial del electrolito:

50 Temperatura: 25°C
 Contenido de ácido sulfúrico: 300 g/l
 Contenido de sulfato de sodio: 240 g/l
 Contenido de persulfato de sodio: 0 g/l

55 Superficie de ánodo activa en los tipos de celdas usadas:

- celda tubular con ánodo de platino-titanio: 1280 cm²
- celda tubular con ánodo de diamante-niobio: 1280 cm²
- 60 - celda plana con ánodo de diamante-niobio: 1250 cm²

Material de cátodo: acero inoxidable resistente a los ácidos: 1,4539
 Límite de solubilidad (persulfato de sodio) del sistema aproximadamente 65 - 80 g/l.

Densidades de corriente:

El electrolito se concentró de manera correspondiente mediante guiado circular (véanse las figuras 1 y 2).

Resultados:

5 A partir de la evolución del rendimiento de corriente en función del contenido de persulfato de sodio variable (figura 1) puede observarse claramente que el ánodo de diamante usado consigue por todo el intervalo de trabajo razonable para esta celda de aproximadamente 100 g/l a aproximadamente 350 g/l, también sin adición de un promotor, rendimientos de corriente claramente mayores que los conocidos de ánodos de titanio recubiertos con platino convencionales con promotor añadido.

15 A partir de la evolución del rendimiento de corriente en función de la densidad de corriente en la producción de peroxodisulfato de sodio usando un ánodo de platino (ejemplos comparativos) con la adición de un promotor correspondiente y en un ánodo de diamante dopado con boro que debe usarse según la invención, en cada caso incorporado en una celda de electrólisis no dividida (figuras 2a + 2b), se deduce que a una densidad de corriente de 100 - 1500 mA/cm² puede obtenerse un rendimiento de corriente de más del 75%.

20 Sin embargo, los ensayos también mostraron en cambio que los ánodos de titanio recubiertos con una lámina de Pt convencionales, a pesar de la adición de una disolución de rodanida de sodio como promotor, sólo alcanzan dentro de este intervalo de trabajo rendimientos de corriente de como mucho el 60 - 65%. Por el contrario, sin la adición de un promotor sólo se alcanzan rendimientos de corriente de aproximadamente el 35%, lo que confirma la presente invención.

25 Resumiendo, puede confirmarse que el rendimiento de corriente de un ánodo de niobio recubierto con diamante también sin adición de un agente que aumenta el potencial es aproximadamente un 10% mayor que en el caso de una celda con ánodo de platino-titanio convencional y con adición de un agente que aumenta el potencial y aproximadamente un 40% mayor que en el caso de una celda con ánodo de platino-titanio convencional sin adición de un agente que aumenta el potencial.

30 La caída de tensión en un ánodo recubierto con diamante es aproximadamente 0,9 voltios más alta que en el caso de una celda comparable con un ánodo de platino-titanio. Además se mostró que el rendimiento de corriente en el caso de un electrodo de diamante que debe usarse según la invención sin la adición de un promotor con un contenido total creciente de peroxodisulfato de sodio en el electrolito sólo disminuye lentamente – en las condiciones de ensayo por ejemplo con un rendimiento de corriente de igual a o más del 65% pueden obtenerse disoluciones de electrolito con un contenido de peroxodisulfato de sodio de aproximadamente 400 - 650 g/l.

35 En cambio, usando un ánodo de platino convencional y con el uso conjunto de un promotor en el electrolito pueden obtenerse sólo concentraciones de peroxodisulfato igual de altas de aproximadamente 300 g/l, concretamente con un rendimiento de corriente de aproximadamente el 50%.

40 Estudios puntuales en un sistema similar con iones potasio de sulfato de potasio ofrecieron resultados similarmente buenos.

45 Resulta sorprendente para el experto que el procedimiento según la invención pueda realizarse en el caso de altas conversiones con densidades de corriente que pueden manejarse técnicamente bien sin la separación espacial de anolito y catolito y sin la utilización de un promotor con al mismo tiempo un alto rendimiento de corriente con al mismo tiempo altas concentraciones de persulfato y de sólidos en celdas de electrólisis no divididas sin la adición de un promotor.

50 En el curso de los estudios con respecto a esta invención se estableció que la producción de peroxodisulfatos de amonio y esencialmente de metal alcalino con alto rendimiento de corriente también es así pues posible en una celda no dividida, usando como ánodo un electrodo de capa delgada de diamante dopado con un elemento tri- o pentavalente. Sorprendentemente, la celda también puede utilizarse razonablemente de manera rentable con un contenido de sólidos muy alto, esencialmente contenido de peroxodisulfato, y al mismo tiempo prescindirse completamente de la utilización de un promotor y la electrólisis puede realizarse a una alta densidad de corriente, de lo que resultan ventajas adicionales, en particular en cuanto a los costes de instalación y de adquisición.

Sumario:

60 El uso de una celda no dividida posibilita disoluciones de electrolito con concentraciones de sólidos muy altas, con lo que a su vez se reduce el coste energético durante la obtención de la sal, esencialmente la cristalización y la evaporación de agua, de manera directamente proporcional al aumento del porcentaje de sólidos claramente, al menos hasta el 25% del de una celda dividida.

A pesar de eliminar la utilización de un promotor, y con ello eliminar las medidas de purificación del gas de electrólisis necesarias, pueden obtenerse conversiones mayores y concentraciones de persulfato mayores en el electrolito evacuado.

- 5 La densidad de corriente de trabajo puede reducirse claramente con respecto a los ánodos de platino con la misma cantidad de producción, con lo que se producen menos pérdidas óhmicas en el sistema y con ello se reduce el esfuerzo de enfriamiento y se aumenta el grado de libertad en el diseño de las celdas de electrólisis y de los cátodos.
- 10 Al mismo tiempo, con una densidad de corriente creciente puede aumentarse el rendimiento de corriente y con ello la cantidad de producción.

Debido a la excelente resistencia a la abrasión del ánodo recubierto con diamante, en comparación con un ánodo de Pt constituido constructivamente de manera similar pueden usarse velocidades de flujo mucho mayores.

15

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de un peroxodisulfato de amonio o de metal alcalino, que comprende
- 5 la oxidación anódica de un electrolito acuoso que contiene una sal seleccionada de sulfato de amonio, sulfato de metal alcalino y/o del hidrogenosulfato correspondiente en una celda de electrólisis, que comprende al menos un ánodo y un cátodo,
- 10 en el que como ánodo se usa una capa de diamante dispuesta sobre un soporte conductor y dopada con un elemento de tri- a pentavalente,
- caracterizado porque como celda de electrólisis se usa una celda tubular, que comprende un espacio de electrolito no dividido entre el ánodo y el cátodo y el electrolito acuoso no contiene ningún promotor para aumentar la tensión de descomposición del agua para dar oxígeno.
- 15 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sulfato de metal alcalino y/o el hidrogenosulfato correspondiente se selecciona de sulfato de sodio y/o de potasio y/o del hidrogenosulfato correspondiente.
- 20 3.- El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el material de soporte de ánodo se selecciona del grupo que consiste en silicio, germanio, titanio, circonio, niobio, tántalo, molibdeno, tungsteno, carburos de estos elementos y/o aluminio.
- 25 4.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se usa una capa de diamante dopada con boro y/o dopada con fósforo, dopada preferiblemente en la estructura cristalina con hasta 10000 ppm.
- 5.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la capa de diamante presenta un grosor de película de aproximadamente 0,5 μm a aproximadamente 5,0 μm , preferiblemente de aproximadamente 0,8 μm a aproximadamente 2,0 μm y de manera particularmente preferible de aproximadamente 1,0 μm .
- 30 6.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como ánodo se usa una capa de diamante dopada con boro sobre un soporte de niobio o de titanio.
- 7.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el cátodo está configurado por plomo, carbono, estaño, platino, níquel, aleaciones de estos elementos, circonio y/o aceros inoxidable resistentes a los ácidos.
- 35 8.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque varias celdas de electrólisis están agrupadas, preferiblemente en forma de un paquete bitubular o de manera bidimensional.
- 40 9.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el electrolito presenta un valor de pH ácido o neutro.
- 10.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el electrolito se hace circular durante el procedimiento por la celda de electrólisis.
- 45 11.- El procedimiento según la reivindicación 10, que comprende una descarga de disolución de electrolito desde la circulación de electrolito.
- 50 12.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, que comprende la obtención de los peroxodisulfatos generados mediante cristalización y separación de los cristales de la disolución de electrolito formándose una lejía madre de electrolito, y que comprende preferiblemente una recirculación de la lejía madre de electrolito con un aumento del contenido en ácido, sulfato y/o hidrogenosulfato a la celda de electrólisis.
- 55 13.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la oxidación anódica se realiza a una densidad de corriente anódica de aproximadamente 50 a aproximadamente 1500 mA/cm^2 , preferiblemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 1350 mA/cm^2 , más preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 1200 mA/cm^2 .
- 60 14.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el electrolito presenta un contenido de sólidos totales de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 650 g/l.
- 15.- El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el electrolito presenta de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 g/l de persulfato y/o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 65 3,5 moles de ácido sulfúrico por l de disolución de electrolito.

Figura 1
Densidades de corriente:
El electrolito se concentró de manera correspondiente mediante guiado circular.

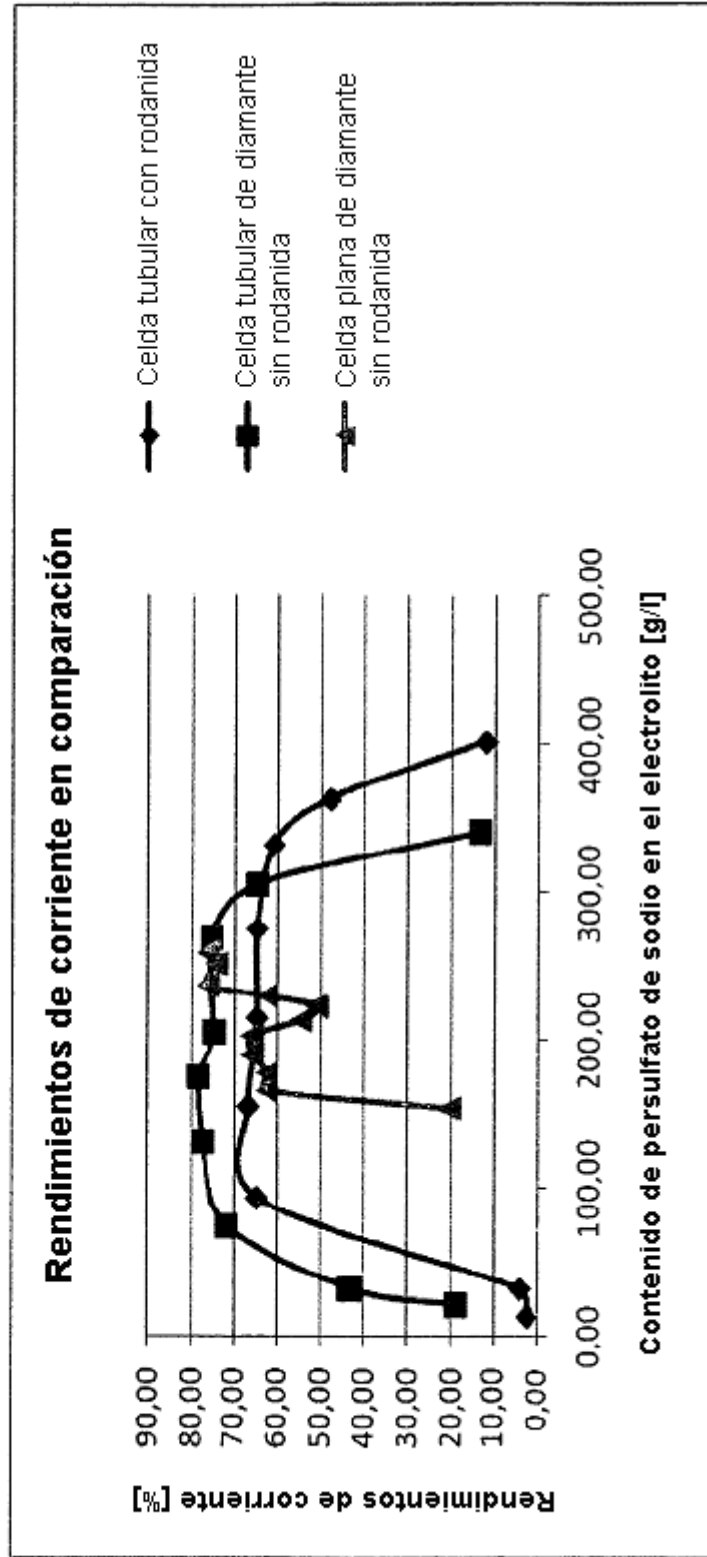
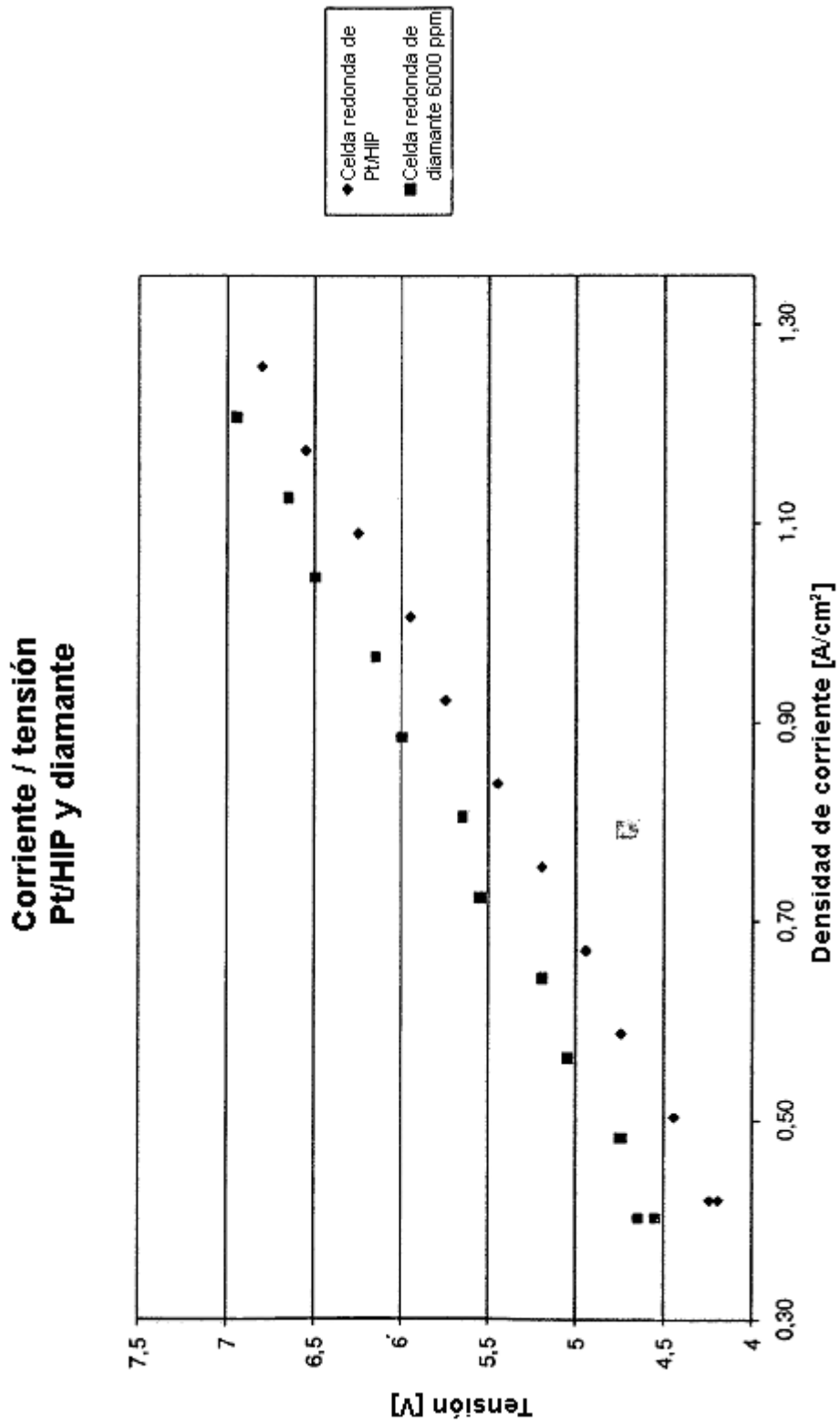
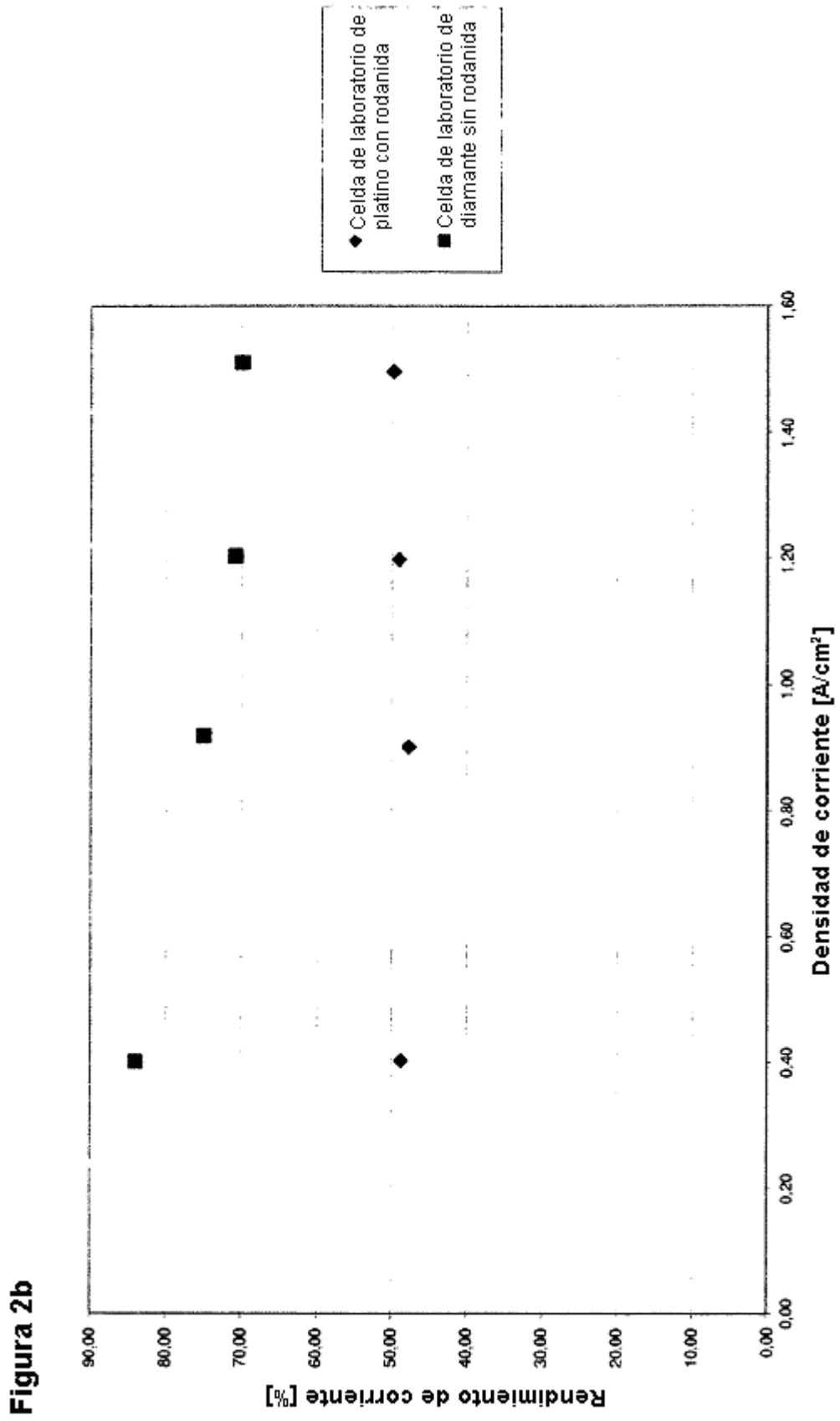


Figura 2a





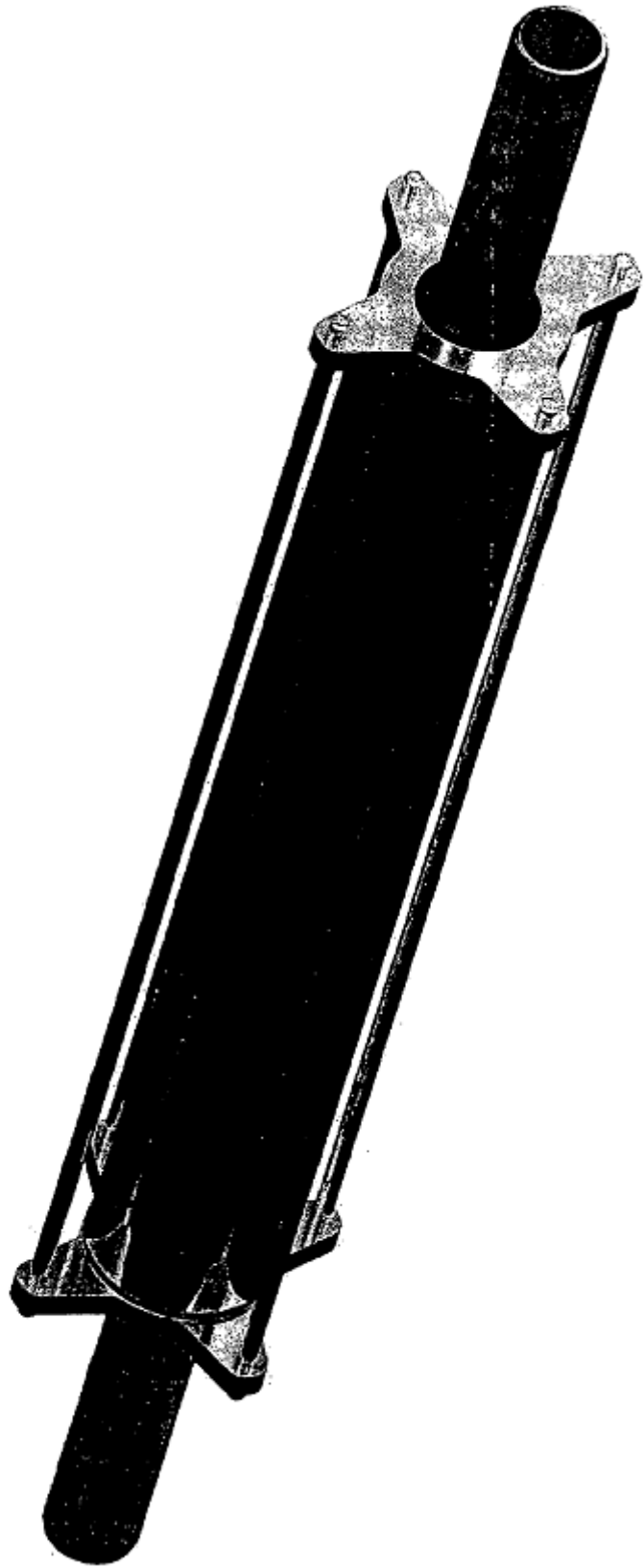


Figura 3

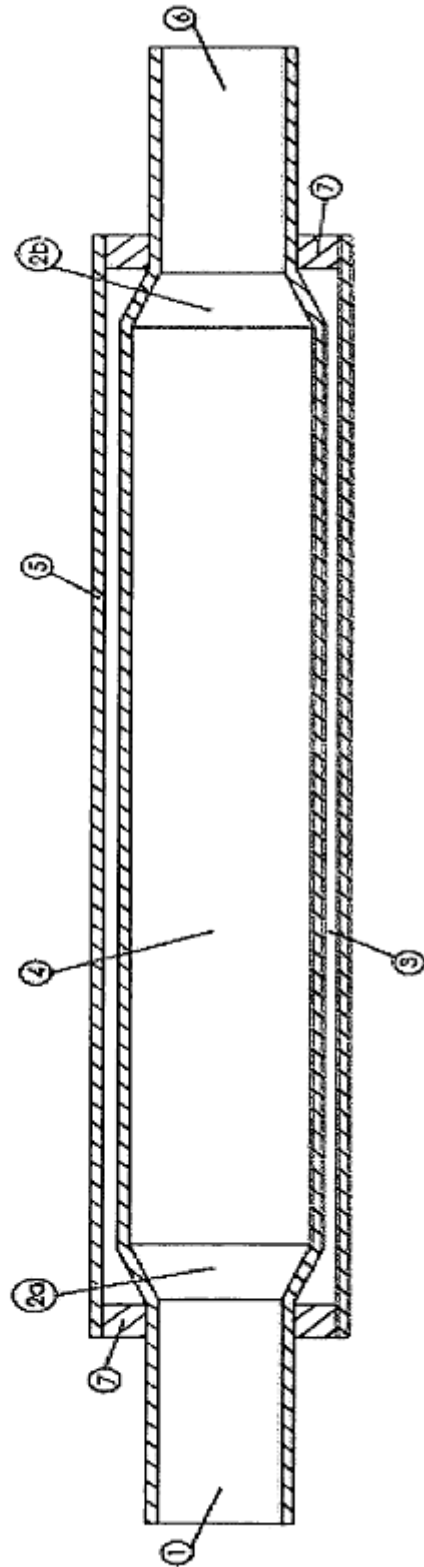


Figura 4

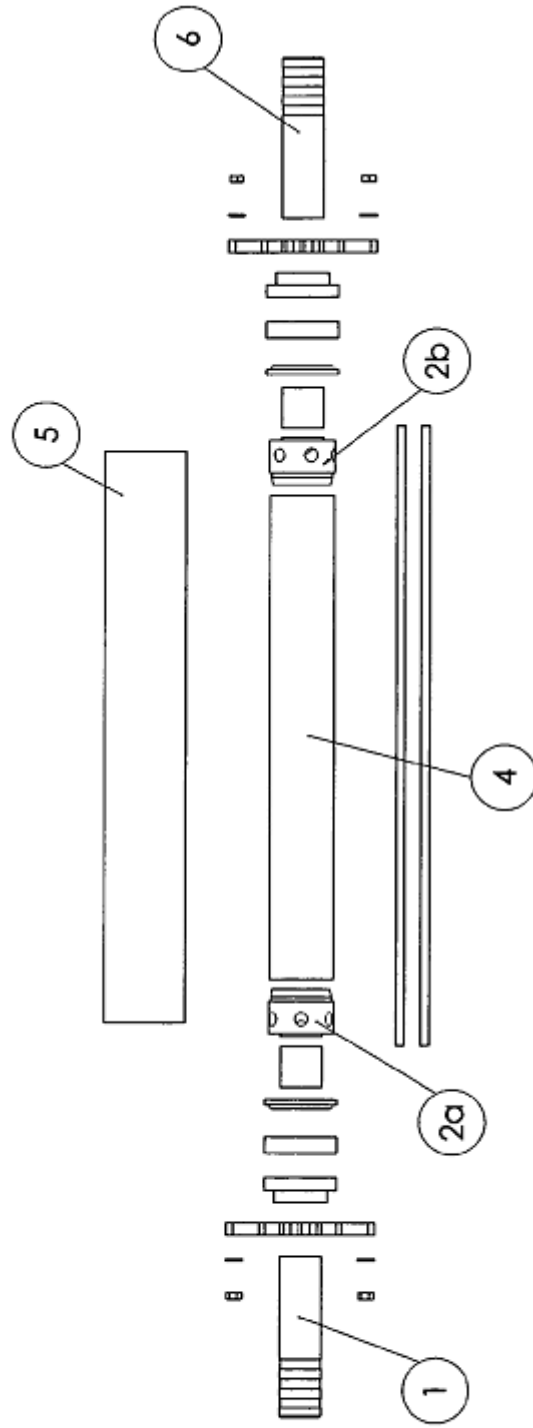


Figura 5

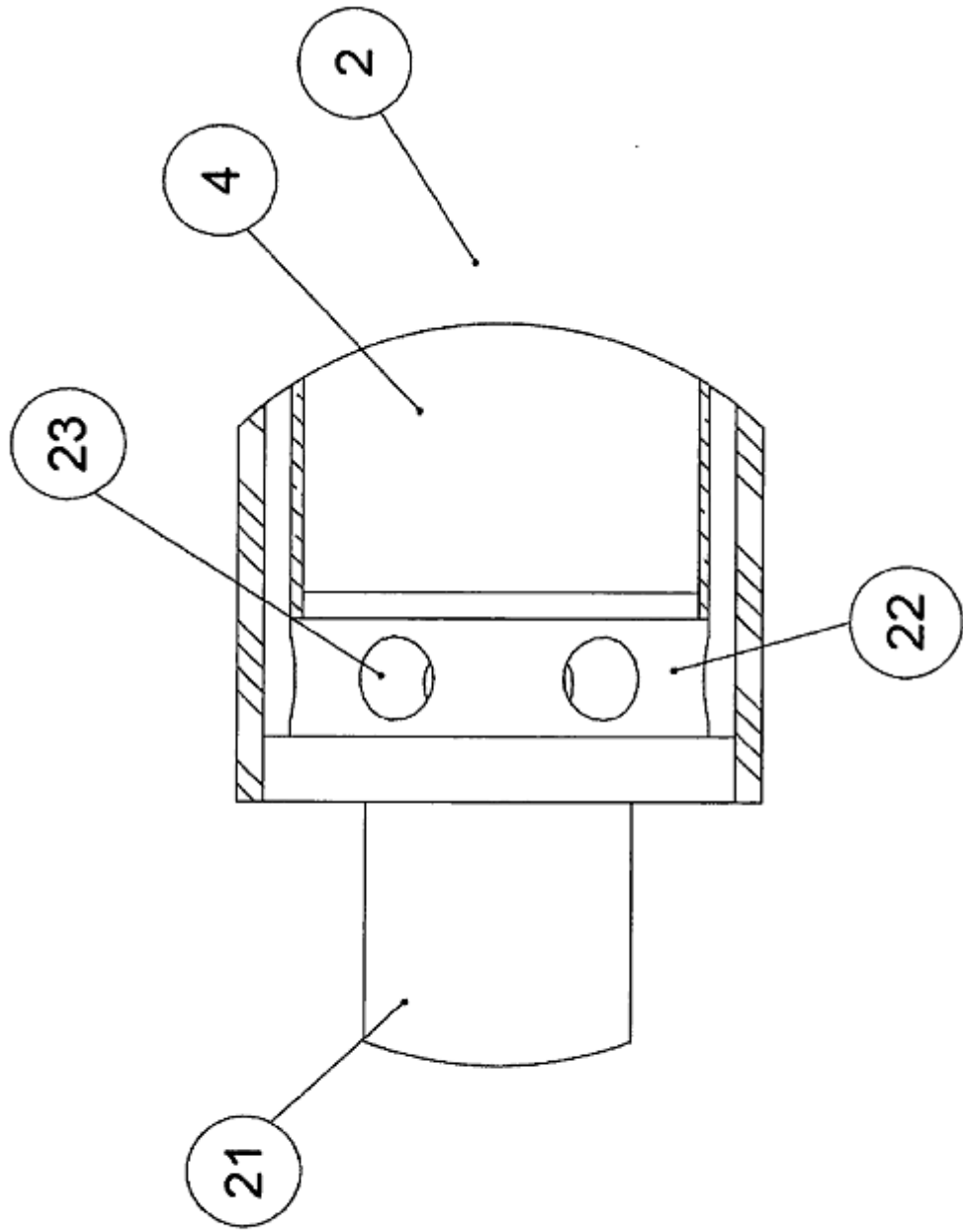


Figura 6