

143568

Certificado de adición a la patente principal presentada en 17 de Diciembre de 1936. por "Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica".

Sr. D. Henry William Plucker.

143568

D. Henry William PLUCKER, ciudadano belga, residente en Bruselas (Bélgica) Avenida de la Toison d'Or nº 1, solicita certificado de adición a la patente presentada el 17 Diciembre 1936, por "Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" Clase 40, grupo 4.

Inventor Henri LAWARREE.

Con prioridad del certificado de adición presentada en Francia el 9 Julio 1936.



El invento según la patente principal se refiere a un procedimiento de fabricación de sosa cáustica, saliendo de una sal soluble de sodio, como, por ejemplo, el cloruro.

5            Según el procedimiento descrito en la patente principal, el principio del invento consiste esencialmente en el hecho de poner en presencia de una solución de la sal sódica inicial, conteniendo un alcalí volátil como por ejemplo una solución de cloruro de sodio, que lleva amoniaco, un oxalato metálico soluble en dicha solución y que las sales solubles del metal sean susceptibles de una doble descomposición para el oxalato de calcio.

10           De preferencia se prevee en la patente principal la utilización del oxalato cúprico.

15           Por su presencia se forma un precipitado de oxalato de sodio y una solución de cloruro de cobre amoniacal.

20           El oxalato de sodio se caustifica por la cal con formación de sosa cáustica y oxalato de calcio que se elimina por filtración. Este oxalato de calcio es neutralizado en una cantidad pequeña de agua por el ácido clorhídrico, que forma de su parte con el calcio de cloruro del calcio soluble.

25           El oxalato neutro de calcio así obtenido se introduce en una solución de cloruro de cobre amoniacal. Esta sal de cobre dá en una descomposición doble con el oxalato de calcio, el cloruro de calcio soluble y el oxalato de cobre que es así regenerado pudiendo servir otra vez para otra operación.

Simultaneamente se recupera el alcali volatil que puede ser introducido igualmente en el ciclo. Por el procedimiento descrito se obtiene la sosa cáustica requerida y el cloruro de calcio que es expulsado.

30

Ahora bien el certificado de adición objeto de esta solicitud, presenta en primer lugar un medio particular para la recuperación del amoniaco ó de otro alcalí volátil utilizado.

Este medio consiste en la utilización de vapor para la recuperación del amoniaco.

35

La inyección de vapor a la solución conteniendo el amoniaco podrá acompañarse ó no de una concentración por arrastramiento de agua.

Según el presente perfeccionamiento se prevee ademas diversos modos operativos para la ejecución del procedimiento. Estos modos operativos comprenden, de una parte, la utilización de los diversos productos empleados bajo una forma física particular, presentando de otra parte, diferentes particularidades relativas a la orden de sucesión de las operaciones en cada una de los diferentes grados esenciales del procedimiento tal como se ha descrito anteriormente.

40



45

Cuando se inyecta por ejemplo, vapor en la solución de la sal metálica amoniacal con recuperación de amoniaco y precipitación de la sal metálica insoluble que se elimina por filtración y que se disuelve en un ácido como HCl que forma con el calcio una sal soluble, y en vista de haberla reaccionar con el oxalato de calcio, se puede añadir este oxalato de calcio en presencia de dicha sal metálica, ya sea antes, ya sea durante, ya sea despues del tratamiento con el ácido clorhídrico.

50

Otros detalles y particularidades del perfeccionamiento se comprenderán por los diferentes ejemplos que se presentan mas adelante y que indican claramente los diferentes modos operatorios.

55

#### EJEMPLO 1

138 partes de peso de oxalato cúprico seco 2 ( $\text{Cu C}_2\text{O}_4$ )  $\text{H}_2\text{O}$  son trituradas con 385 partes de peso de salmuera al 26% introduciéndose amoniaco gaseoso através de dicha solución hasta que la absorción llega a 88 partes de peso, teniendo cuidado que la temperatura no pase de los 50° C.

60

Durante la absorción la mezcla se espesa por lo cual deberá ser sometida a una agitación. A medida de que la reacción progresa, la mezcla adapta un color azulado intenso y se precipita el oxalato de sodio cristalino.

65

La filtración se efectúa despues de un enfriamiento a 15°C. El oxalato de sodio se lava mediante la menor cantidad posible

70 de agua para quitarle el color azul del cobre hasta donde sea factible.

75 El filtrado y las aguas del lavado reunidos que forman en peso aproximadamente 1.150 partes, son calentados y se introduce el vapor hasta que la liberación del amoniaco cese practicamente y que se haya separado el cobre bajo la forma de un sólido verde azulado.

80 El peso llega aproximadamente a 600 partes. Despues de haber la dejado reposar se decanta el licor que flota por encima, de manera que quede casi completamente retirado. Se utiliza aproximadamente 106 partes de una solución de ácido clorhídrico al 32% para disolver la masa sólida y cuando la disolución es terminada, se agrega oxalato de calcio húmedo que se obtiene por la caustificación del oxalato de sodio, correspondiendo a un peso de 126 partes secas. Cuando se comprueba que la solución contiene practicamente todo el calcio, entonces se enfría y se filtra la mezcla. El oxalato de cobre sólido, es lavado hasta que las aguas del lavado queden exentas de cloro y entonces se le seca ó bien se conserva en esta húmedo para otra nueva operación.



90 El oxalato de sodio resultando de la primera operación, podrá ser seco, si se desea, podrá formar una especie de bloque húmedo.

El rendimiento en estado seco se eleva a 109 partes en peso.

95 Para la operación de caustificación se apagan 63 partes de peso de cal viva en aproximadamente 550 partes de peso de aguas de lavado obtenidas mas adelante, haciendo hervir la lechada de cal así obtenida.

100 Entretanto se trata un exceso de oxalato de sodio mediante 550 partes de peso de las aguas de lavado antes mencionadas calentando la mezcla despues y filtrandola finalmente. El filtrado obtenido así se hace hervir introduciendolo bajo agitación en la lechada de cal hirviente. Despues de dejarlo hervir durante diez minutos se deja depositar el precipitado hasta que 105 700 partes del peso del licor claro flotando por encima, podrán ser decantadas.

El líquido decantado se satura de nuevo mediante oxalato de sodio, se filtra despues y se vuelve a meter a la mezcla de caustificación.

110 De esta manera se hace la reacción con la cal de 100 partes de peso de oxalato de sodio en solución.

115 La mezcla se hierve nuevamente agitándola durante media hora; despues se hace enfriar a 5°C agitándola continuamente. El precipitado del oxalato de calcio y el exceso de cal se elimina por filtración y el bloque de filtración, sin lavarlo, es tratado mediante una solución filtrada que se compone de 1.000 partes en peso de agua y de 60 partes en peso de oxalato de sodio.

120 Despues de hervir durante una hora, la mezcla que es vuelta por agitación ó de otra manera cualquiera, se enfría a 15°C y se filtra entonces sin enfriarla mas nuevamente.

125 El filtrado resultante constituye las aguas de lavado de las que se ha hablado anteriormente y que se emplean para apagar la cal y para la extracción del oxalato de sodio. El bloque de filtración es lavado en la cantidad mínima del agua necesaria para extraer practicamente toda la sosa cáustica y el oxalato de sodio que contiene y finalmente con los licores ácidos proviniendo de la filtración del oxalato de cobre.

130 El oxalato de calcio resultante exento de sosa cáustica y de carbonato de calcio es utilizado sin lavarlo para el tratamiento del producto de desamonización.



135 El filtrado de la caustificación del oxalato de sodio es concentrado mediante el lechado de cal, hasta que el contenido en sosa cáustica se eleva a 40% en peso. Entonces se deja enfriar y reposar la solución, hasta que todo el oxalato sódico, que pudiera estar presente, se haya separado completamente.

El producto final es obtenido por decantación, centrifugación ó filtración a traves de plaquitas de carbono ó de tela metálica apropiada.

#### EJEMPLO 2

140 138 partes de peso de oxalato de cobre se disuelven en 373 partes de peso de licor amoniaco en un contenido de 23,6% de amoniaco.

145 Se agrega entonces 100 partes de sal sólida en pequeñas cantidades a la vez y con suficiente enfriamiento para mantener la temperatura a 45°C ó mas baja. Al terminar el añadimiento de la sal las operaciones subsiguientes se efectuarán como en el ejemplo 1.

#### EJEMPLO 3

150 El amoniaco es recuperado independientemente del filtrado obtenido despues de la eliminación del oxalato de sodio mediante la destilación bajo el vacio a unos 60° C.

El residuo del recipiente de destilación es utilizado como se ha descrito en el ejemplo 1.

#### EJEMPLO 4.

155 El amoniaco es recuperado independientemente del filtrado

por evaporación hasta cerca de  $\frac{3}{8}$  del volumen inicial bajo vacío, y la última cantidad de amoniaco se recupera mediante vapor vivo.

160 El residuo del recipiente de destilación es utilizado como se ha descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5

165 Como variación en el modo operatorio descrito en los ejemplos 1 y 3, se aditamenta el oxalato de calcio (126 partes secas del peso) obtenido por la caustificación de una carga precedente de oxalato de sodio, a 1.150 partes de peso del filtrado resultante de la eliminación de oxalato de sodio. Se separa entonces el amoniaco y el licor residuario es acidulado y tratado como se describe en el ejemplo 1.

EJEMPLO 6

170 El procedimiento se efectua según cualquiera de los metodos indicados anteriormente, pero en lugar de utilizar 106 partes de peso de ácido clorhídrico a 32% se utilizará 80 partes de peso de ácido nítrico, de peso específico 1,40. La mezcla ácida es tratada de la manera indicada anteriormente.

EJEMPLO 7

175 Se prepara el oxalato de sodio como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1 y el filtrado resultante es acidulado mediante ácido nítrico, (peso específico 1,40) sin recuperarse antes el amoniaco.

Se aditamenta enseguida oxalato de calcio y el procedimiento se continua como descrito en el ejemplo 1 utilizándose los licores residuales para la fabricación de nitrato amónico.

EJEMPLO 8

180 Según otra variación se prepara el oxalato de sodio según se describe en el ejemplo 1, y el amoniaco es recuperado, en parte, fuera del filtrado así obtenido. El líquido residuario es acidulado mediante un exceso de ácido nítrico (peso específico 1,40). Se aditamenta el oxalato de calcio y se continua el procedimiento hasta su terminación. Los licores residuarios se utilizan nuevamente para la fabricación de nitrato amónico.

EJEMPLO 9

185 El procedimiento se efectúa como en el ejemplo 1, pero el producto restante despues de la separación del amoniaco es adicentado, sin decantación y el licor ácido es tratado como el oxalato de calcio correspondiendo a un peso de 126 partes secas.

190 El procedimiento sigue entonces hasta su terminación como se describe en el ejemplo 1.

EJEMPLO 10

Las primeras fases del procedimiento se efectúan como se



195 ha descrito en los ejemplos precedentes. pero para la causti-  
ficación del oxalato de sodio, se pasa al estado de lechada de  
cal y se hace hervir 63 partes de cal y 1.020 partes de peso  
del filtrado obtenido como mas abajo se describirá. Durante  
una media hora se aditamentan 70 partes de peso de oxalato de  
200 sodio seco, por pequeñas cantidades. Al terminarse el adita-  
mento, la mezcla es enfriada por agitación. El procedimiento  
se termina entonces según ejemplo 1 y se trata el bloque obte-  
nido por filtración de dicha mezcla mediante 1.060 partes de  
peso de una solución acuosa de oxalato de sodio conteniendo  
60 partes en peso de oxalato.

205 El filtrado resultante constituye el medio antes mencio-  
nado para la preparación de la lechada de cal.



1937

EJEMPLO 11

210 El procedimiento se efectúa, según ejemplo 1, pero para la  
operación de caustificación se prepara una pasta ó lodo com-  
prendiendo cerca de 1.030 partes de peso de una solución satura-  
da, conteniendo 70 partes de peso de oxalato de sodio en sus-  
pensión. La pasta es calentada hasta su punto de ebullición y  
es agitada durante el aditamento de 63 partes de peso de cal.  
Al estar completa la unión se deja enfriar la mezcla agitándo-  
la y el procedimiento es completado según el ejemplo 1.

EJEMPLO 12

215 El procedimiento se efectúa según se ha descrito en cualquier  
ejemplo precedente, pero despues de la caustificación del oxa-  
lato de sodio, la mezcla obtenida es filtrada sin enfriamiento  
y/ó refrigeración previa. El bloque y el filtrado son tratados  
220 enseguida según el ejemplo 1.

EJEMPLO 13

225 El procedimiento se efectua como se ha descrito en el ejem-  
plo 1, pero para la caustificación 1100 partes de una pasta,  
consistiendo en 70 partes de peso de oxalato de sodio suspendida  
en 1.030 partes de peso de una solución saturada de este pro-  
ducto a 15° C, son tratados en un molidor a balas con 63 partes  
de peso de cal. Despues de molerla durante 3 horas la mezcla  
es filtrada y el filtrado es concentrado como en el ejemplo 1.

230 El bloque de filtrado se trata otra vez, sin lavados, en  
un molidor a balas, con 1.060 partes de peso de una pasta com-  
puesta de 1.030 partes de peso de una solución saturada de oxa-  
lato de sodio a 15°C y que contiene 30 partes de peso de este  
producto en suspensión.

235 Despues de molida durante 3 horas, la mezcla es filtrada  
y el filtrado constituye el producto para la preparación de la  
pasta para la primera operación descrita arriba.

Se sobreentiende que el procedimiento descrito no se limita a los ejemplos dados a título puramente explicativo y que modificación pueden ser aportadas al modo operatorio, sin salirse de la idea del perfeccionamiento.

240 Según sus principios el perfeccionamiento consiste en la preparación de oxalato de sodio, la caustificación de dicho oxalato y la regeneración del oxalato inicial.

245 En el caso particular de utilizar oxalato de cobre se podrá indicar para fijar las ideas que el procedimiento comprende las cuatro operaciones siguientes:

- 1º Preparación del oxalato de sodio.
- 2º Desamoniación del filtrado.
- 3º Caustificación del oxalato de sodio.
- 4º Regeneración del oxalato de cobre inicial.

250 Estas operaciones constituyen un ciclo cerrado en el cual:

1º Se consume sal de sodio inicial, cal y un ácido como el ácido clorhídrico ó el ácido nítrico.

2º Se obtiene sosa cáustica, una sal de calcio correspondiendo al ácido de la sal sódica inicial y eventualmente una sal amoniacal correspondiendo al ácido utilizado ( $\text{HCl}$  ó  $\text{HNO}_3$ ).

255 De todas maneras se sobreentiende que el perfeccionamiento no es limitado a la utilización del oxalato de cobre sino que se podrán utilizar otros oxalatos metálicos como por ejemplo, el oxalato de cinc de níquel y análogos provistos que llenen las condiciones siguientes:

260 1º que sean solubles en la solución de alcali volátil inicial.

265 2º de que las sales solubles de los metales de estos oxalatos sean susceptibles de separarse física ó químicamente del alcali volátil utilizado y que el ciclo se efectuará con recuperación ó reutilización de dicho alcalí volátil.

3º de que las sales solubles de estos metales sean susceptibles de una doble descomposición con el oxalato de calcio.

270 4º de que la regeneración del oxalato metálico inicial se termina en presencia de un ácido cuya sal de calcio sea soluble.

275 En lugar de utilizar cloruro de sodio como sal sódica inicial, se podrán utilizar igualmente otras sales de sodio, como el nitrato etc., a condición de que el ácido de esta sal forme con el calcio una sal soluble.



N O T A

El certificado de adición cuyo privilegio se solicita para España y sus Colonias, deberá recaer en Una mejora en la patente principal presentada el 17 de Diciembre 1936, por Un nuevo procedimiento de fabricación de sosa cáustica" siendo lo que se declara como nuevo y de propia invención lo siguiente:

280

1.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que se parte de una sal soluble de sodio, por ejemplo el cloruro, poniéndose en presencia de una solución de la sal sódica inicial, conteniendo un alcali volatil, un oxalato metálico soluble en dicha solución, y que estas sales solubles de metal sean susceptibles, de una parte, de separarse física ó químicamente del alcali volatil con recuperación ó realización de este alcali y de otra parte que sean susceptibles de una doble descomposición con el oxalato de calcio y que despues siguiendo el procedimiento el oxalato de sodio asi obtenido sea eliminado por filtración del oxalato de sodio, con regeneración del oxalato metálico inicial y obtención de sosa cáustica,

285



290

2.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que para recuperar el alcali volatil, por ejemplo el amoniaco, se inyecte vapor en la solución conteniendo alcalí.

295

3.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal. caracterizado por el hecho de que antes de poner en presencia el oxalato de calcio y el filtrado del oxalato de sodio, se recupere el alcali volatil y se acidule la solución.

300

4.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la reacción entre el cloruro de sodio y el oxalato metálico, de preferencia el oxalato de cobre, es efectuada aditamentando el oxalato de cobre seco a la salmuera y haciendo entonces pasar

305

gas amoniacal.

310

5.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la reacción entre el cloruro de sodio y el oxalato de cobre en presencia de amoniaco es efectuada por aditamentar oxalato de cobre bajo forma de bloques húmedos de filtrado a la salmuera y haciendo pasar a ella gas amoniacal.

315

6.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la reacción entre el cloruro de sodio y el oxalato de cobre, en presencia del amoniaco, se efectua por aditamento de cloruro sódico en estado sólido al oxalato de cobre seco ó húmedo y agregando la solución concentrada de amoniaco.

320



EB. 1907

7.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la reacción entre el cloruro de sodio y el oxalato de cobre, en presencia de amoniaco, se efectúa agregando cloruro de sodio a una solución concentrada de amoniaco incorporando enseguida a ella el oxalato de cobre seco ó húmedo.

325

8.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la cantidad de agua utilizada no pase de la absolutamente necesaria para disolver la sal de cocina a temperatura ordinaria.

330

9.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la cantidad de amoniaco utilizada sea la menor cantidad necesaria para realizar la solubilidad del oxalato de cobre y en seguida del cloruro de cobre.

335

10.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la regeneración del oxalato de cobre es efectuada por el aditamento de oxalato de calcio en estado seco a los licores desamoniacados y adidulados.

340

345 11.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que la regeneración del oxalato de cobre es efectuada por aditamento del oxalato de calcio bajo forma de bloques húmedos del filtrado ó bajo forma de pasta ó lodo a los licores desamoniacados y acidulados.

350 12.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que para la regeneración del oxalato de cobre se utilice el ácido nítrico.

355 13.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que se agregue el oxalato de calcio al filtrado obtenido despues de la separación del oxalato de sodio antes de haber recuperado el amoniaco independientemente de este filtrado.



EB. 1937

360 14.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, caracterizado por el hecho de que el oxalato de calcio es agregado al filtrado obtenido despues de retirado el oxalato de sodio de tal manera que el amoniaco sea solamente retirado en parte independiente de dicho filtrado.

365 15.- Mejoras en el procedimiento de fabricación de sosa cáustica" según patente principal, tal como se ha descrito.  
Consta de 10 hojas mecanografiadas en una sola cara.

Barcelona 3 Febrero 1937

Juan B. Renter Ridauro

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Juan B. Renter Ridauro".