



148502

148502

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR, DE UN MODO CONTINUO,  
SALES DE PLOMO", a favor de Don Benjamín Harrison Marsh,  
de nacionalidad norteamericana, residente en Oakland,  
California, Estados Unidos de América.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento cí-  
clico para la fabricación de varios compuestos de plomo  
conocidos, directamente a base de plomo metálico.

5. En la actualidad, la fabricación de los compuestos  
precipitados insolubles de plomo queda supeditada general-  
mente al empleo de litargirio, acetato de plomo o nitrato  
de plomo soluble como materiales iniciales. Se produce  
vb. gr. un acetato de plomo salpicándose de ácido acético  
de alta concentración una cantidad de plomo desmenuzado,  
10. por lo general contenida en una torre. Bajo condiciones

148502

- corrientes, el ácido acético recuperado después del proceso resulta demasiado diluído para poder ser utilizado nuevamente como reactivo, no quedando pues otro remedio que darlo por perdido o volver a concentrarlo. Por otra parte,
15. el proceso descrito requiere el uso de litargirio, lo que hace subir el precio de producción, ya que el precio del litargirio está siempre más elevado que el del plomo metálico. Es un hecho conocido el poderse obtener sales de plomo solubles disolviéndose el plomo metálico en ácidos
20. determinados, con o sin admisión de aire, y que se le pueden agregar ácidos precipitantes propios para formar las sales de plomo deseadas, pero con pérdidas muy grandes de ácido. Hemos descubierto que produciendo las reacciones en un medio alcalino o neutro en presencia de plomo
25. metálico sumergido en este medio, así como de un agente oxidante, las reacciones pueden llevarse a cabo cíclicamente y sin pérdida alguna o con pérdidas escasas de ácido. Las características cíclicas y económicas de este procedimiento se asientan sobre el descubrimiento de que promovándose las reacciones mientras que el plomo esté sumergido en un disolvente de plomo y en presencia de un oxidante, hemos conseguido producir la sal de plomo insoluble deseada en un proceso cíclico con escasas pérdidas de ácido disolvente si agregamos los agentes precipitantes a una
30. velocidad controlada para permitir a la solución de plomo que se conserve en su estado básico durante el proceso.
- 35.

El procedimiento objeto del presente invento es particularmente adaptado a operaciones cíclicas. Es posible, por lo tanto, promover un ciclo de operaciones utilizándose como disolvente un líquido madre que servirá nueva-

40.

148502



mente un gran número de veces, y hasta indefinidamente.

El procedimiento objeto de este invento es también aplicable a la fabricación integral de varios compuestos de plomo sin modificarlo de un modo apreciable, puesto

45. que en el decurso del proceso se obtiene una solución conteniendo sal soluble de plomo y sal básica de plomo, pudiéndose recuperar el compuesto de plomo insoluble deseado si se emplean agentes precipitantes apropiados.

De un modo general, el invento tiene el objeto de

50. dar a conocer un procedimiento sencillo y muy económico y de fácil vigilancia para la fabricación de compuestos de plomo apropiados para varios ramos industriales, a base de plomo metálico y en una operación cíclica.

Otro objeto de la presente invención consiste en

55. un procedimiento cíclico para la fabricación de compuestos de plomo a base de plomo metálico, y mayormente la producción cíclica de compuestos insolubles de plomo a base de plomo metálico crudo, plomo de horno, plomo viejo y plomo de otras clases en trozos grandes, con un oxidante, un

60. disolvente para el óxido de plomo formado y un agente precipitante que se agrega a una velocidad controlada y que produce la precipitación de la sal básica de plomo formada por la reacción. Hemos encontrado vb.gr. que, si se agrega dióxido de carbono en un ritmo controlado para precipitar

65. la sal básica de plomo contenida en la solución, obtenemos una forma superior de carbonato de plomo básico directamente del plomo metálico crudo, en una operación cíclica.

La presente invención tiene, además, por objeto

70. indicar un procedimiento mediante el cual se pueden fabri-

148502

car, en escala comercial, compuestos de plomo en un proceso cíclico y sumamente económico.

75. Para el logro de estas y otras finalidades, la invención depara un proceso cíclico para la fabricación de compuestos de plomo insolubles, sometién dose simultáneamente plomo metálico a una oxidación producida por un gas oxidante y a la acción de un disolvente del óxido de plomo que se ha formado, para la precipitación de un compuesto de plomo insoluble con recuperación simultánea del disolvente. El término de "cíclico" se emplea aquí en el sentido de que durante el curso del proceso los ácidos agentes de la precipitación o el dióxido de carbono, son suministrados a un ritmo controlado para que la solución de plomo conserve su estado básico o por lo menos neutro, en cuyo estado no ocurren pérdidas de ácido disolvente por ser el proceso decididamente cíclico. Se viene formando, vb. gr., arseniato de plomo ácido como sal insoluble de ácido arsénico por la reacción del ácido arsénico sobre la sal de plomo básica contenida en la solución, en presencia de plomo metálico y de la mezcla reactiva, durante la fase de la oxidación.
- 80.
- 85.
- 90.

- Expresándonos en forma sucinta podemos decir que el procedimiento objeto de esta invención abarca la oxidación de plomo metálico, la disolución casi simultánea del óxido de plomo que se ha formado, la precipitación de sales de plomo insolubles de disolvente y el empleo repetido varias veces de este mismo disolvente para disolver nuevamente sales de plomo, el plomo metálico hallándose sumergido en el disolvente y expuesto a la oxidación. La reacción puede provocarse sin discontinuar, puesto que el
- 95.
- 100.



148502

disolvente viene usándose cíclicamente. La formación de óxido de plomo y la disolución de óxido de plomo pueden efectuarse como fases distintas de la operación total, o bien simultáneamente.

105. En conformidad con un método determinado para poner en práctica el procedimiento objeto de la invención, el plomo metálico se suspende en un recipiente adecuado lleno del disolvente alcalino o neutro. Este recipiente puede ser de un tipo cerrado para admitir una presión más
110. elevada que la del aire atmosférico, o bien de tipo abierto. El plomo puede revestir cualquier forma que se desee, pudiéndose usar trozos de plomo viejo o de horno sin necesidad de triturarlos, por más que también el plomo triturado sirve para el procedimiento. El plomo se coloca dentro del recipiente en una forma permitiendo al aire u otro
115. gas conteniendo oxígeno que se haga pasar o se sople a través de la solución contenida en el recipiente y entrar muy bien en contacto con el plomo metálico sumergido, a fin y efecto de facilitar y acelerar la oxidación. Simul-
120. táneamente con la formación del óxido de plomo y mientras el plomo esté sumergido, éste se disuelve en el disolvente. Los disolventes más apropiados para esta operación son el ácido acético, el ácido nítrico, el ácido fórmico, las soluciones de acetato de plomo, el cloruro, el nitrato y
125. el formiato. Estos materiales tienen una potencia considerable como disolventes del óxido de plomo, sobre todo cuando éste reviste la forma de masicote. De esta manera es posible vb. gr. llevar soluciones de acetato de plomo de 1,5 Baumé muy rápidamente a 5 Baumé.

130. Un aparato sencilló pero eficaz está formado de

148502

un recipiente corriente de madera o de Pachuca a doble fondo, perforado o provisto de una espiral por donde se introduce a soplos el gas conteniendo oxígeno que asciende, a través del disolvente conteniendo el plomo metálico sumergido. La corrosión del plomo se opera rápidamente y, al ser agregado el agente precipitante, el disolvente queda libre para disolver más óxido.

Al mismo tiempo de producirse la disolución de la película de óxido en el disolvente, un agente precipitante se agrega para precipitar el plomo contenido en el disolvente. Este suministro de un precipitante se hace convenientemente de un modo continuo, aunque ello no sea absolutamente necesario, pues el precipitante puede también suministrarse de un modo intermitente o periódico. Si se hace uso de un disolvente conteniendo un tanto por ciento de cuerpos alcalinos, las mermas de ácido o de disolvente causadas por volatilización son poco apreciables.

La alcalinidad del disolvente se gradúa de un modo continuo o bien de vez en cuando durante los procesos de oxidación y precipitación para mantener el grado de concentración entre el 6'5 y el 11'0 %. El disolvente se conserva intacto durante el proceso gracias a su alcalinidad, y por regla general puede servir indefinidamente en consecuencia de las medidas adoptadas para este fin durante la oxidación que hacen posible que el disolvente sea utilizado otra vez sin añadirle material fresco. En la práctica, se han empleado con éxito como productos precipitantes, los ácidos orto-arsénico, sulfúrico, clorhídrico, carbónico, crómico y oxálico.

Es preferible dar al agente precipitante, si es



148502

que se le suministra en forma líquida, la mayor concentración posible, ya que empleándose ácidos diluidos el agua que contienen no sirve más que para diluir en grado mayor el líquido madre. Los agentes precipitantes para precipitar la sal básica se agregan convenientemente a una velocidad controlada. El proceso puede tener lugar a temperaturas distintas, habiéndose efectuado con éxito en temperaturas desde 15 a 100°C.

165. Como ejemplo característico de la aplicación práctica del procedimiento, elegimos la producción de carbonato básico de plomo en un aparato provisto de un grupo de dos recipientes, uno de los cuales contiene el plomo metálico sumergido y otro el disolvente en forma de una solución acuosa alcalina de nitrato o acetato de plomo. El disolvente se transporta, por medio de bomba, de un recipiente a otro, pasando por el plomo metálico, de un modo ininterumpido hasta que contenga la cantidad deseada de sal básica de plomo; después de lo cual se introduce una corriente de dióxido de carbono en el recipiente conteniendo el disolvente y la sal básica de plomo, controlándose el suministro que produce una reacción entre el dióxido de carbono y la sal básica de plomo en solución. La sustancia producida por esta reacción conserva un estado alcalino o casi alcalino durante todo el curso de la operación.

170. Este líquido se transporta por medio de bomba u otro medio conveniente, otra vez al recipiente en el cual se está introduciendo dióxido de carbono rozando la superficie del plomo metálico, los dos recipientes estando llenos de disolvente y compuesto insoluble de plomo. Después de haberse obtenido la cantidad deseada de carbonato de plomo

175.

180.

185.

190.

148502

básico, la circulación se interrumpe y la cantidad necesaria de dióxido de carbono se admite hasta que una prueba con tornasol demuestre una ligera acidez de la solución, lo que denota que toda la sal de plomo básica contenida en la solución ha sido precipitada. El pigmento se filtra y se lava, y el líquido conteniendo el disolvente se utiliza otra vez.

Hay muchas clases de aparatos prestándose a la ejecución de esta invención. Entre ellos, se puede destacar como ejemplo, un aparato compuesto de un grupo de recipientes, uno de los cuales conteniendo el plomo metálico sumergido y otro el disolvente. Este está unido a una bomba destinada a transportar la solución a través del recipiente conteniendo el plomo metálico. El recipiente para el plomo sumergido puede o no contener una cantidad regular de disolvente, que regresa al recipiente del disolvente en el cual se introducen los ácidos precipitantes, por su propio peso o por medio de una bomba. Es conveniente dotar al recipiente del disolvente de un aparato agitador o removedor.

Otro tipo de aparato comprende un recipiente montado dentro de otro, el exterior para el plomo metálico sumergido y el interior exclusivamente para el disolvente. El recipiente interior está provisto de un aparato propulsor montado convenientemente para producir una corriente orientada hacia abajo a través de un fondo perforado, y otra dirigida hacia arriba en torno de las partículas de plomo metálico en el recipiente exterior. El disolvente se desborda y vuelve de esta manera a entrar en el recipiente interior en donde le son agregados los ácidos precipitantes, preferentemente de un modo ininterrumpido. Du-

148502



rante la circulación, la sal de plomo soluble queda expuesta al aire lo suficiente para absorber la cantidad necesaria de oxígeno. El oxígeno disuelto es transportado cada vez hacia el plomo metálico.

225. Quedan por mencionar otros sistemas, como por ejemplo, uno que consiste en hacer ascender las soluciones de sal de plomo soluble por medio de una bomba a través de recipientes conteniendo plomo metálico sumergido en el disolvente; o bien, el plomo metálico se suspende en una especie de jaula y se pone en contacto, de un modo intermitente, con la solución de sales de plomo solubles.

230. Para formar arseniato de plomo, se añade ácido arsénico a la solución de plomo hasta que la cantidad deseada de arseniato insoluble haya sido precipitada. La solución se transporta entonces hacia el lado de los ácidos, hasta que tinte de un 5 % poco más o menos de azul el papel tornasol. Esta última fase sirva para la producción de arseniato de plomo ácido; si se desea puede suprimirse.

235. El carbonato de plomo básico producido equivale, tanto por sus propiedades físicas como químicas, al mejor albayalde en el comercio y puede fabricarse según el sistema formando el objeto de esta patente, en mejores condiciones de baratura y con menos capital, por ser el dióxido de carbono el material empleado como precipitante.

240. Una de las características del presente invento es la posibilidad de utilizar un disolvente muy diluido. Hemos empleado, vb. gr., con éxito una solución de nitrato de plomo tan diluida que su peso específico no pasaba de 1'01. En el decurso de la reacción, el volumen y la concentración del disolvente quedan esencialmente constan-
- 245.
- 250.

148502 148502

tes; no es menester añadir nuevas cantidades de disolvente, pues el producto de la reacción no disminuye ya que constituye solamente un vehículo para transformar plomo en estado de óxido al estado bajo el cual se ha de producir, finalmente, su precipitación.

255.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declara como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

260. 1. Procedimiento para fabricar de un modo continuo, sales de plomo, caracterizado por exponerse de un modo continuo plomo metálico a la oxidación por medio de un gas oxidante para formar óxido de plomo, y a la acción de un disolvente de un volumen y una concentración esencialmente constantes mientras que dicho plomo se encuentra sumergido en dicho solvente, y por agregarse, también de un modo continuo, a dicho disolvente durante la oxidación un ácido que precipita de dicho disolvente una sal de plomo materialmente insoluble, con regeneración simultánea del disolvente.
- 265.
270. 2. Procedimiento para fabricar de un modo continuo, sales de plomo, caracterizado por exponerse de un modo continuo plomo metálico a la oxidación por medio de un gas oxidante para formar óxido de plomo, y a la acción de un disolvente de un volumen y una concentración esencialmente constantes mientras que dicho plomo se encuentre
- 275.



148502

- sumergido en dicho solvente, y por agregarse, también de un modo continuo, a dicho disolvente durante la oxidación un ácido que precipita de dicho disolvente una sal de plomo materialmente insoluble, con regeneración simultánea del disolvente, dicho ácido teniendo que agregarse al disolvente a una velocidad tal que la proporción de dicho disolvente mientras que se esté operando la oxidación, se mantenga relativamente constante entre el 6'5 y el 11 %.
- 280.
3. Procedimiento para fabricar de un modo continuo, sales de plomo, caracterizado por exponerse de un modo continuo plomo metálico a la oxidación por medio de un gas oxidante para formar óxido de plomo, y a la acción de un disolvente de un volumen y una concentración esencialmente constantes mientras que dicho plomo se encuentre sumergido en dicho disolvente; este disolvente perteneciendo a la clase comprendiendo acetato de plomo, cloruro, nitrato y formiato, y agregándose de un modo continuo a dicho disolvente durante dicha oxidación un ácido para precipitar de dicho disolvente una sal de plomo sensiblemente insoluble con regeneración simultánea de dicho disolvente, manteniéndose éste durante el proceso en una proporción del 6'5 al 11'0 %, dicho ácido formando una sal de plomo menos soluble que una sal de la clase mencionada en primer lugar.
- 285.
- 290.
- 295.
- 300.
- 305.
4. Procedimiento para fabricar de un modo continuo, sales de plomo, caracterizado por exponerse de un modo continuo plomo metálico a la oxidación por medio de un gas oxidante para formar óxido de plomo, y a la acción de un disolvente de un volumen y una concentración esencialmente constantes, mientras que dicho plomo se encuentre

148502

310. sumergido en dicho disolvente; este disolvente perteneciendo a la clase comprendiendo acetato de plomo, cloruro, nitrato y formiato, y agregándose de un modo continuo a dicho disolvente durante dicha oxidación un ácido para precipitar de dicho disolvente una sal de plomo sensiblemente insoluble con regeneración simultánea de dicho disolvente, manteniéndose éste durante el proceso en una proporción del 6'5 al 11 %, dicho ácido perteneciente al grupo compuesto de los ácidos orto-arsénico, sulfúrico, clorhídrico, crómico, oxálico y carbónico, dicho ácido formando una sal de plomo de menor solubilidad que una sal de la clase mencionada en primer lugar.

320. 5. Procedimiento para fabricar de un modo continuo, sales de plomo, caracterizado por exponerse de un modo continuo plomo metálico a la oxidación por medio de un gas oxidante para formar óxido de plomo, y a la acción de un disolvente de un volumen y una concentración esencialmente constantes mientras que dicho plomo se encuentre sumergido en dicho disolvente, y agregándose de un modo continuo al disolvente durante la operación un ácido para precipitar de dicho disolvente una sal de plomo esencialmente insoluble con la regeneración simultánea del disolvente substancialmente entre el 6'5 y el 11 %, dicho ácido perteneciente al grupo de los ácidos orto-arsénico, sulfúrico, clorhídrico, crómico, oxálico y carbónico.

330. 6. Procedimiento para la fabricación, de un modo continuo, de carbonato básico de plomo, caracterizado esencialmente por exponerse de un modo continuo plomo metálico a una oxidación y por el empleo de un disolvente para el óxido de plomo que se ha formado, y por aplicarse



48502

340. dióxido de carbono a través de la disolución obtenida, el plomo quedando sumergido en el disolvente; la solución teniendo una concentración del 7 al 11 %, para precipitar carbonato básico de plomo con la regeneración simultánea del disolvente cuyo volumen y concentración permanecen esencialmente constantes durante el proceso.

345. 7. Un procedimiento para la fabricación, de un modo continuo, de arseniato de plomo, caracterizado por exponerse de un modo continuo plomo metálico a la oxidación por medio de un gas oxidante, y a la acción de un disolvente produciendo la disolución de dicho óxido, mientras que el plomo quede sumergido en el disolvente, y por introducirse de un modo esencialmente continuo ácido arsénico en la solución para lograr la precipitación de arseniato de plomo y la regeneración del disolvente.

355. 8. Un procedimiento para la fabricación, de un modo continuo, de arseniato de plomo, caracterizado por exponerse de un modo continuo plomo metálico a la oxidación por medio de un gas oxidante, y a la acción de un disolvente produciendo la disolución de dicho óxido, mientras que el plomo quede sumergido en el disolvente, y por introducirse de un modo esencialmente continuo ácido arsénico en la solución para lograr la precipitación de arseniato de plomo y la regeneración del disolvente, y finalmente para acidificar dicha solución con dicho ácido y para recuperar el arseniato de plomo, el volumen y la concentración de dicho disolvente manteniéndose esencialmente constantes durante el proceso.

365. 9. Procedimiento para la fabricación, de un modo continuo, de una sal de plomo, caracterizado por exponer-

148502

370. se plomo metálico a la oxidación por un gas oxidante para formar óxido de plomo, y a la acción de un disolvente de volumen y concentración esencialmente constantes, mientras que el plomo se encuentre sumergido en el disolvente, por agregar al disolvente un ácido precipitando del disolvente una sal de plomo esencialmente insoluble con la regeneración simultánea del disolvente.

10. Procedimiento para fabricar, de un modo continuo, sales de plomo.

375. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a 17 de julio de 1939. Año de la Victoria.

Benjamin Harrison MARSH,

p.a. JAIME ISERN

D. B.

