

164450

P. 3.221 :

Case 10106/10108

164450

BUENA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



20 ENE. 1944

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años
a nombre de AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LOS PROCEDIMIENTOS
Y SISTEMAS DE PURIFICACION DE FLUIDOS".

Este invento se refiere a un procedimiento y a un sistema para purificar fluidos por medio de mate-



164450

20 ENE. 1944

riales activos de iones.

5 Los procedimientos anteriores de purificar fluidos por medio de materiales activos de iones solo han obtenido éxitos medianos. Ha sido difícil obtener fluidos tales como agua a un pH relativamente constante durante el ciclo de purificación. Así, por ejemplo, los fluidos tales como el agua han contenido en general una concentración relativamente alta de bióxido carbónico y en algunos casos sustancias amoniacales disueltas en el fluido. Para separar el bióxido carbónico y otras impurezas volátiles ha sido costumbre en general airear el agua. Esto supone una desventaja muy manifiesta, ya que el agua debe volverse a trasladar a bomba después de la aireación. Además, el pH del agua durante el ciclo de purificación oscila en general desde unos 10 a unos 4.

10
15 Para obtener agua virtualmente neutra por los procedimientos de la técnica anterior es necesario des- echar grandes volúmenes de agua relativamente pura al comienzo del ciclo. Análogamente, el ciclo debe suspen- derse antes que el material activo de iones esté comple- tamente exhausto, pues de otro modo se obtendrá agua de bajo pH.

20 Otra gran pérdida en la producción de agua puri- ficada por los procedimientos anteriormente usados es la del agua de enjuagado. Así, si el agua a purificar tiene gran contenido de mineral, las capas del material activo de iones deben enjuagarse después de la activación con



16 4450

20 1944

parte del agua purificada. En algunos casos sería necesario emplear meramente para el enjuagado todo el rendimiento de una unidad especial. Por consiguiente, una unidad ordinaria del material de cambio de iones no puede usarse para producir agua purificada en tales circunstancias.

Otra desventaja de los anteriores procedimientos de purificar fluidos es que el fluido purificado tiene un contenido relativamente grande de los sólidos ionizables que se han de separar si el sistema ha de funcionar con arreglo a los procedimientos económicos ordinarios. En otros términos, no sería posible producir un fluido altamente purificado como el agua por un procedimiento usado previamente salvo en sistemas tan grandes que resultarían impracticables y antieconómicos.

Los sistemas de purificación de fluidos previamente empleados utilizan en general un lecho de un material activo de cationes y un lecho de un material activo de aniones. Hacia el final del ciclo de purificación el material activo de cationes se vuelve gradualmente menos eficaz en la separación de los cationes y éstos pasan al través del lecho de material activo de aniones al fluido que sale al parecer purificado. No hay medios conocidos de determinar rápidamente cuándo ocurre esto, y por consiguiente no se obtiene con facilidad un producto uniforme.

Por tanto, un objeto de nuestro invento es ofrecer un procedimiento y un sistema para la purifi-

20



164450

cación de fluidos, tales como agua y soluciones acuosas, que virtualmente evita todas las dificultades arriba citadas.

5 Un objeto específico de nuestro invento es producir fluidos purificados virtualmente neutros.

Otro objeto específico de nuestro invento es ofrecer fluidos no neutralizados virtualmente neutros.

10 Otro objeto específico de nuestro invento es ofrecer un procedimiento y un sistema para producir agua virtualmente libre de cationes y aniones.

Otro objeto específico de nuestro invento es ofrecer un procedimiento de purificar fluidos que virtualmente reduce la pérdida normal de agua de enjuagado.

15 En los dibujos adjuntos, que representan por vía de ejemplo dos realizaciones del invento, la figura 1 es un diagrama de paso que representa una realización del procedimiento, y la figura 2 es una modificación del sistema empleado para realizar el procedimiento.

20 El agua bruta o no tratada u otros fluidos a purificar penetran al través de un lecho de material activo de cationes C1 y desde allí pasan por un lecho de material activo de aniones A1. El fluido que sale del lecho A1 puede pasar a otro lecho de material activo de cationes, C2, o puede pasar por una o más series de
25 lechos de materiales activos de cationes y uniones, tales como lechos de C1 y A1. Esto se indica por la in-



164450

20

5

10

terrupción de las líneas de paso entre el lecho A1 y el lecho C2. El fluido que pasa al lecho C2 debe tener un bajo contenido de los sólidos ionizables a separar. El líquido del lecho C2 pasa por un lecho de material activo de aniones que se ajusta o neutraliza de manera que el pH del fluido que sale del mismo sea de unos 7.5 o de cualquier otro punto deseado. Gas tal como CO₂, que puede quedar libre durante el proceso de purificación en el lecho de resina de aniones neutralizada A2, puede hacerse salir a intervalos convenientes de tiempo, y una parte, o si se quiere, todo el fluido del lecho de resina activa de aniones neutralizada A2, pasa por una pila de ensayo.

15

20

25

La pila de ensayo incluye un elemento que responde a la presencia de materiales ionizables, y puede, por ejemplo, contener un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia que accionan un medidor de pH o cualquier otro indicador adecuado, por ejemplo, calibrado en un contenido aproximado de sólidos de agua que tiene el pH del líquido que fluye. Otro tipo de elemento que puede estar contenido en la pila de ensayo es un par de electrodos que a su vez están conectados con un puente de Wheatstone y un potenciómetro que indica la conductancia o resistividad del agua. Cuando la conductancia del agua se vuelve mayor que la deseada o cuando el pH del agua viene a ser mayor o menor que el deseado, uno de los lechos de materiales activos de



164450

206

iones en el sistema de purificación necesita regeneración. Por medio de nuestro sistema, la necesidad de regenerar uno o mas lechos se hace visible para el operador inmediatamente despues de caer el agua bajo cierta calidad previamente determinada.

La pila de ensayo puede incluir elementos que respondan a la presencia de materiales ionizables, además de los mencionados arriba. Por ejemplo, se puede añadir un indicador al líquido que fluye. En la pila de ensayo puede colocarse una célula fotoeléctrica con un rayo de luz que pasa por el medio que fluye y se dirige a dicha célula. Cuando el indicador cambia de color o se colorea, la célula fotoeléctrica hace funcionar el indicador, el mecanismo de control o ambos. Otro tipo de elemento para su uso en la célula de ensayo sería uno que funcionara al cambiar la capacitancia en el fluido que pasa por la pila. Otro elemento más que podría emplearse sería un espectrofotómetro.

En lugar o además del indicador accionado por un elemento en la pila de ensayo, puede disponerse también una unidad de control. Así, por ejemplo, una válvula accionada por un solenoide y que a su vez puede ser controlada por medio de relais dispuestos para funcionar cuando la conductancia o pH del agua llegue a un valor previamente determinado, puede cortar el paso del fluido por el sistema de purificación y, si se desea, pueden también ponerse en acción otras válvulas que

20



164450

regenerarán uno o mas de los lechos de material activo de iones, y a elección lavarán también la solución regeneradora de los lechos de resina.

5 El indicador puede tener la forma de una alarma visual. En otros términos, el mecanismo puede establecerse de manera que se encienda una luz de color cuando la conductancia o el pH del líquido que pase por la pila llegue a un punto determinado. Además, pueden accionarse de igual manera otras alarmas, tales como timbres o zumbadores.

10

La figura 2 representa una modificación del sistema arriba descrito, en la cual una parte del fluido del tipo ordinario de sistema de purificación de dos lechos, esto es, del lecho de resina de aniones A1, pasa al través de un lecho relativamente pequeño de material activo de cationes activado por hidrógeno C2, y luego por un pequeño lecho de un material de aniones A2 que se ajusta o neutraliza de tal manera que el pH del fluido que sale del mismo esté entre 6 y 8 aproximadamente o en cualquier otro punto deseado determinado previamente. El fluido de este pequeño lecho de material activo de aniones A2 pasa por una pila de ensayo que contiene un elemento que coopera con dicho fluido y que accionará indicadores o mecanismos de control en la forma arriba descrita. El paso del fluido por los pequeños lechos de materiales activos de iones C2 y A2 se regula de modo que actúen de igual manera que si todo el

15

20

25



164450

5 fluido desde el lecho A1 pasara por los lechos C2 y A2, aproximadamente de igual tamaño que los lechos C1 y A1, como en el sistema descrito arriba y representado en la figura 1. En otros términos, el paso por los lechos en comparación con el paso principal estará en cierta proporción con los tamaños relativos de los lechos. Esta proporción no es en general exacta, por la diferencia de características de paso, esto es, las canalizaciones y similares en los lechos pequeños en relación con los grandes.

10 Nuestro sistema es especialmente adecuado para obtener agua de la calidad de agua destilada o de una excelente agua potable. El sistema que empleamos tiene la importante ventaja de que es posible saber inmediatamente que uno o más de los lechos de material activo de iones está agotado, y, si se desea, controlar el funcionamiento del sistema por un elemento que responda a los materiales iónicos que aparecen cuando se agotan uno o más de los lechos de dichos materiales.

20 Puede emplearse en nuestro sistema cualquier material activo de cationes que pueda ser activado por hidrógeno y que podría llamarse "zeolitos de hidrógeno", y cualquier resina activa de aniones.

25 Los objetos de este invento se alcanzan tratando un fluido tal como agua o una solución acuosa con bajo contenido de cationes y aniones, por ejemplo, menos de unas 20 P.P.M. (partes por millón) de los sólidos ioni-

20 EN 1944



164450

zables a separar con un material activo de cationes ac-
tivado con hidrógeno, y luego con un material activo
de aniones que se ha tratado con un reactivo para po-
ner el pH de los fluidos que salen a cualquier punto
5 deseado. Así, por ejemplo, si se desea una solución
acuosa virtualmente neutra o agua virtualmente neutra,
el material activo de aniones se neutraliza con un reac-
tivo que pone el pH del agua que fluye a unos 7,5 o a
cualquier otro punto comprendido entre 6 y 8. Ejemplos
10 de reactivos adecuados son: bióxido carbónico, una so-
lución acuosa de una mezcla de carbonato metálico alcali-
no y un bicarbonato metálico alcalino etc. Pueden
emplearse otros reactivos para ajustar el pH a cualquier
otro valor deseado.

15 Los siguientes ejemplos, en los cuales las
proporciones son de partes de peso, salvo que se indi-
que lo contrario, se dan por vía de ilustración y no
con caracter limitativo.

E J E M P L O I

20 Unos 0.0566 m³ de una resina activa de aniones
(por ejemplo, una resina preparada con arreglo al ejem-
plo 1 de la patente de los Estados Unidos de América nú-
mero 2.285.750), se cargan en sendas columnas de unos
255 mm. de diámetro y unos 2.44 m. de alto. De modo
25 análogo, aproximadamente la misma cantidad de un mate-
rial activo de cationes (por ejemplo, resina "C") se
carga en los lechos de igual tamaño. Los lechos activos



de cationes son activados por tratamiento con una solución ácida. A elección, el material se puede tratar previamente con una solución diluida de una sal de un metal alcalino, como el cloruro sódico. Este tratamiento previo es preferible para reactivar materiales activos de cationes después de haber sido usado en un ciclo anterior para separar metales alcalinotérreos. Uno de los lechos de resina activa de aniones A1 es activado en la forma corriente, por tratamiento con una solución acuosa diluida de un álcali, por ejemplo carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, etc. La segunda resina activa de aniones A2 se activa de igual modo y luego se somete a un tratamiento especial de manera que el pH del agua que sale del lecho es de unos 7.5. Este tratamiento puede realizarse de diversas maneras. Convenientemente se hace tratando el lecho activado con dióxido carbónico. Este tratamiento se puede realizar haciendo pasar suficiente dióxido carbónico por el lecho lleno de agua, de manera que el pH del fluido sea de 7.5 cuando se hace pasar por él agua (de bajo contenido de sólidos). El lecho se puede tratar con una solución diluida de bicarbonato sódico mezclado con hidróxido sódico o carbonato sódico u otra base para regularlo de manera que el pH del agua que fluye sea de unos 7.5. Los cuatro lechos están conectados juntos con el suministro de agua, como se representa en la hoja de paso de los dibujos ad-



16 4450

20

juntos. El agua de alimentación entra en el lecho C1 y el fluido que sale del mismo pasa al lecho A1. El fluido que sale del lecho A1 pasa por el lecho C2 y luego por el lecho A2.

5

Una agua de suministro que arroja el análisis indicado en el cuadro de abajo se hace pasar, por un sistema descrito arriba, a una velocidad como de 6.80 litros por minuto. La conductividad del agua purificada que sale del último lecho A2 varia entre aproximadamente 1×10^{-5} a aproximadamente $1 - 2 \times 10^{-6}$ mhos por cc. Este sistema puede hacerse funcionar durante unos seis días, tiempo en el cual el pH del agua baja desde unos 7.5 a unos 7. Luego el pH cae con relativa rapidez a unos 6.5-6, tiempo en el cual el procedimiento se interrumpe y los lechos de material activo se reactivan en la forma aquí descrita. El cuadro siguiente muestra el análisis y pH del agua al principio, durante y despues del paso por el sistema:

10

15

20

25

	Total de Sólidos sólidos P.P.M.	Sólidos no volátiles P.P.M.	CO ₂ P.P.M.	Silice como SiO ₂ P.P.M.	pH
Agua de alimentación	50	37	14	5	6.6
Agua despues de C1	21	6	20	6	3.5
Agua despues de A1	--	--	3	0.9	10.5
Agua despues de C2	--	--	5	--	4.5
Agua despues de A2	4	1	1	0.7	7.5-6

E J E M P L O 2

Un procedimiento análogo al del ejemplo 1 se realiza con agua de pozo con los resultados que se ven



20 ENL 1944

164450

en el cuadro siguiente:

	Total de sólidos no volátiles P.P.M.	Sólidos volátiles P.P.M.	Sílice como SiO ₂ P.P.M.
5 Agua de alimentación	280	219	32
Agua despues de A2	6	4	2.3

10 Durante el funcionamiento del sistema con esta agua de pozo usamos el agua bruta para preparar nuestras soluciones activantes, así como para agua de enjuagado despues de estar activados los lechos. El lecho C1 se enjuaga con una cantidad de agua bruta aproximadamente igual a su volumen, desechándose esta agua de enjuagado. El lecho A1 se enjuaga con un volumen de fluido del lecho C1, igual a su volumen, y también se desecha. El lecho C2 se enjuaga con el fluido del lecho A1, desechándose un volumen, y el lecho A2 se enjuaga con el fluido del lecho C2 y se enjuaga hasta que el agua alcanza las condiciones deseadas. Usualmente se desecha de una a seis veces el volumen de un solo lecho de resina del agua que sale del lecho A2, despues de lo cual el agua es adecuada para el consumo. Este ejemplo muestra que nuestro sistema de cuatro lechos permite producir una agua de alta calidad partiendo de agua de pozo que contiene una alta proporción de materia mineral. También muestra que no se necesitan los grandes volúmenes de agua de enjuagado usualmente necesarios en el sistema ordinario de dos lechos.



164450

5 Durante el procedimiento de purificación se separa bióxido carbónico por el último lecho activo de aniones A2, y algo del mismo se recoge en la parte superior del lecho. Por consiguiente es deseable disponer un escape en la parte superior del lecho para que el gas bióxido carbónico pueda extraerse periódicamente.

10 Ahora se verá claro que, por nuestro procedimiento, podemos producir una agua purificada que tiene aproximadamente la misma calidad que el agua destilada y que no contiene la alta proporción de sílice y bióxido carbónico característica del agua purificada por otros procedimientos conocidos que utilizan materiales activos de iones. Hasta el presente no hemos podido formular una explicación exacta del mecanismo por el cual el último lecho de resina activa de aniones separa bióxido carbónico del agua. Parece ser esencial que el pH del agua que pasa por el lecho sea de unos 7.5 después del tratamiento con bióxido carbónico o una solución que contenga una mezcla de un bicarbonato y una base tal como carbonato sódico o hidróxido sódico, para obtener buenos rendimientos de agua de alta calidad.

25 Nuestro procedimiento puede realizarse de tal manera que el pH del fluido que sale del primer lecho de material activo de cationes esté comprendido entre 3 y 5, estando el pH del fluido del primer lecho activo de aniones entre 10 y 5, el pH del fluido del segundo lecho de material activo de cationes entre unos 3.5 y 5.5



164450

5 y el pH del fluido del segundo lecho activo de aniones entre 7.5 y 6.5. Si se quiere, el sistema se puede hacer funcionar hasta que el pH del fluido del último lecho de resina activa de aniones baje a 6 o aproximadamente.

EJEMPLO 3

10 Una solución de glucosa bruta que contiene como un 50 % de azúcar, de un pH de 2.2 aproximadamente, con un peso específico de 30° B_é, y que contiene como un 0.12 % de ácido clorhídrico (referido al contenido de glucosa) se diluye con agua hasta 25 % aproximadamente de glucosa.

15 Unos 250 cc de una resina activa de aniones (por ejemplo, una resina preparada según el ejemplo 1 de la patente de los Estados Unidos Nº 2.285.750) se cargan en cada una de dos columnas. De modo análogo, aproximadamente la misma cantidad de una material activo de cationes (por ejemplo, resina "C") se carga en otros dos lechos. Los lechos activos de cationes se activan por tratamiento con una solución ácida. Si se quiere, el material se puede tratar previamente con una solución diluida de una sal de un metal alcalino, como cloruro sódico. Este tratamiento previo es preferible para reactivar materiales activos de cationes después de haberlos empleado en un ciclo anterior para separar metales alcalinotérreos. Uno de los lechos de resina activa de aniones A1 se activa en la forma corriente



164450

5 por tratamiento con una solución acuosa diluida de un álcali. El segundo lecho de resina activa de aniones A2, se activa de igual manera y luego se somete a un tratamiento especial, de manera que el pH del agua que fluye del lecho sea de 6 aproximadamente, o de cualquier otro valor deseado. Este tratamiento se puede realizar de muchas maneras. Convenientemente se hace tratando un lecho activado con bióxido carbónico. Este tratamiento debe realizarse haciendo pasar suficiente bióxido carbónico por el lecho lleno de agua, de manera que el pH del fluido que sale sea de 6 aproximadamente cuando se hace pasar por él agua o una solución de azúcar, (contenido bajo de sólidos ionizables). El lecho se puede tratar con una solución diluida de bicarbonato sódico mezclada con hidróxido sódico o carbonato sódico u otra base para regularlo de manera que el pH del agua que sale sea de 6 aproximadamente. Los cuatro lechos se conectan juntos con el suministro, como se representa en la hoja de paso de los dibujos adjuntos.

10 La solución de azúcar entra en el lecho C1 y el fluido que sale de él pasa al lecho A1. El fluido del lecho A1 pasa por el lecho C2 y luego por el lecho A2.

15 La mencionada solución diluida de glucosa se hace pasar por el sistema que se acaba de describir. Durante el paso de aproximadamente 1.000 cc de solución, el pH de la solución que sale del primer lecho de material activo de cationes es de unos 1.5 a 1.6, el



164450

pH del fluido que sale del primer lecho de material activo de aniones es de unos 8.5 al principio, y de unos 4.5 al final, y el pH del fluido que sale del segundo lecho activo de cationes varía entre unos 2.7 aproximadamente y unos 2.2 aproximadamente. El pH del fluido que sale del último lecho activo de aniones es de unos 6 al comienzo del ciclo y de unos 6.1 al final del ciclo, y es de un blanco de agua. El análisis de la solución diluida primitiva mostró un contenido de impurezas inorgánicas (ceniza) de 0.074 % aproximadamente, al paso que un análisis del producto mostró un contenido de impurezas inorgánicas de solo 0.0049 % aproximadamente.

Una parte de la misma solución diluida arriba mencionada se hace pasar por un sistema de dos lechos que comprende un lecho de material activo de cationes y un lecho de material activo de aniones activado en la forma ordinaria arriba descrita. Durante el paso de unos 1.300 cc de solución, el pH del fluido que sale del lecho activo de cationes bajó desde unos 7.6 a unos 4.2 después del paso de unos 1.000 cc. y unos 3.6 después del paso de los 1.300 cc. El producto mostró un contenido de impurezas inorgánicas (ceniza) de 0.011 % aproximadamente y el producto era de color de limón pálido. Así, es evidente que nuestro sistema de cuatro lechos tiene manifiestas ventajas sobre el de dos lechos. En primer lugar, el pH del producto permanece virtualmente constante. En segundo lugar por el siste-



164450

ma de cuatro lechos se obtiene un producto blanco como
agua, al paso que por el sistema de dos lechos se ob-
tiene un producto de color amarillo claro. Finalmen-
te el sistema de cuatro lechos produce una solución que
5 contiene considerablemente menos de la mitad de las im-
purezas inorgánicas contenidas en el producto del siste-
ma de dos lechos.

EJEMPLO 4

Se preparan unos 10 litros de una solución acuosa
10 que contenga 50 % de azúcar bruto. Esta solución es
de color moreno muy oscuro, completamente turbia y tie-
ne un pH de unos 6.5. Esta solución puede, si se quie-
re, hacerse pasar por un filtro para separar el mate-
rial suspendido. La solución se calienta con prefe-
15 rencia a unos 65° C para reducir su viscosidad. La so-
lución se hace pasar por 1 litro aproximadamente de un
material activo de cationes (por ejemplo resina "C"),
que se carga en un lecho y se activa en la forma descrita
en el ejemplo 1. El fluido que sale de este lecho tiene
20 un pH de unos 1.5 y el mismo varía poco desde el princi-
pio al fin del ciclo. El fluido de los lechos activos
de cationes se hace pasar por un litro aproximadamente
de resina activa de aniones (por ejemplo, una resina pre-
parada según el ejemplo 1 de la patente de los Estados
25 Unidos de América Nº 2.285.750). El fluido que sale
de la resina activa de aniones tiene un pH de unos 10 a
unos 8. El primer medio litro es blanco como agua, el

20 ENC



164450

segundo medio litro es solo ligeramente coloreado, y el fluido entero tiene un color amarillo de limón claro.

5 El fluido que sale del lecho de resina activa de aniones obtenido con arreglo a la anterior descripción se hace ahora pasar por un lecho de resina activa de aniones del tipo arriba descrito, luego por un lecho de resina activa de cationes, y finalmente por un lecho de resina activa de aniones que se ha tratado con una solución de bicarbonato sódico despues de la activación con una solución de hidróxido sódico para neutralizar la solución de azúcar que sale a un pH de unos 7. La solución de azúcar obtenida del baño ri-
10 nal de resina activa de aniones neutralizada tiene un pH que varia solo ligeramente de 7.

15 El fluido inicial que sale es de blancura de agua, al paso que todo el fluido es de un color amarillo de limón muy pálido.

20 Un análisis del azúcar original demostró que contenía un 0.2 % aproximadamente de impurezas inorgánicas (cenizas), que el fluido del primer lecho de resina activa de aniones contenía como un 0.02 % de impurezas inorgánicas (cenizas) (referido al contenido de azúcar), y que el fluido del último lecho de resina
25 activa de aniones neutralizado contenía solo 0.004 % de impurezas inorgánicas (cenizas) (referido al contenido de azúcar).

El color residual contenido en el fluido del

20



164450

lecho final de resina se separa fácilmente por tratamiento con carbón vegetal decolorante o por tratamiento con negro animal u otros materiales decolorantes.

5 Nuestro procedimiento es aplicable a la purificación de muchos líquidos diferentes. Así es especialmente adaptado para purificar soluciones de sacarosa. Estas soluciones pueden derivarse de azúcar de caña o de azúcar de remolacha. Además, nuestro procedimiento puede utilizarse para purificar soluciones de azúcar que se
10 obtienen disolviendo azúcar bruto en agua, con arreglo a la práctica general, seguida con el azúcar de caña importado, no refinado y cristalino.

Nuestro invento es también aplicable a la purificación de varias clases de azúcar. Así, por ejemplo,
15 nuestro procedimiento se puede emplear para purificar azúcar de arce, azúcar invertido, azúcar de malta, azúcar de leche, dextrosa, fructosa etc, así como mono-, di-, tri-, tetra-, y poli-sacaruros naturales y sintéticos.

20 Los zumos o soluciones de azúcar se tratan usualmente a temperaturas que oscilan entre unos 40° C y unos 80° C aunque el invento se propone purificar soluciones de azúcar a temperaturas tan bajas como 20° C. El tratamiento de jarabes de azúcar con materiales activos de iones con arreglo a nuestro procedimiento es
25 suficiente para purificar del todo el azúcar, pero nuestro procedimiento puede ir precedido o seguido de otros tratamientos, tales como coagulación o floculación, tra-



164450

tamiento con negro animal, tratamiento con tierra de diatomáceas, bauxita, agentes oxidantes, carbón vegetal decolorante, etc.

5 Si las soluciones de azúcar se han de hacer pasar por filtros de negro animal o por carbón vegetal decolorante, puede ser deseable en algunos casos hacer pasar dichas soluciones por materiales activos de iones, con arreglo a nuestro procedimiento, antes del tratamiento decolorante. De esta manera se obtienen a veces mejores resultados en el paso por los filtros de negro animal, ya que en muchos casos las sales que están presentes estabilizan las materias colorantes coloidales. Una vez separadas las sales, los colorantes se separarán mucho más fácilmente en tales casos. Si se desea un producto de calidad en extremo alta, las soluciones de azúcar se pueden tratar por nuestro procedimiento antes y después de su paso por la materia decolorante, aunque en general, esto no es necesario.

10

15

Nuestro invento se propone también el uso de un sistema de purificación de dos lechos corriente, antes o después del tratamiento decolorante al paso que nuestro sistema de cuatro lechos está en el lado opuesto del material decolorante con relación al sistema de dos lechos. En algunos casos puede ser deseable colocar el carbón vegetal decolorante o columnas de negro animal en el primer lecho de material activo de cationes y el primer lecho de material activo de aniones en nuestro sistema de

20

25



E. 1944

164450

cuatro lechos, o entre el primer lecho de material activo de aniones y el segundo lecho de material activo de cationes.

5

Nuestro invento se propone la separación virtualmente completa de cationes y aniones partiendo de soluciones que en estado puro son virtualmente neutras. En muchos casos nuestro método de purificación puede aplicarse a soluciones ácidas o soluciones ligeramente básicas como las que tienen un pH comprendido entre unos 3 y unos 9.

10

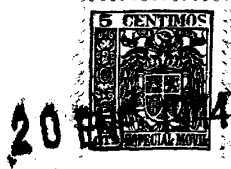
15

Las soluciones acuosas de las siguientes sustancias pueden purificarse según nuestro procedimiento: gomas solubles en agua (por ejemplo goma de habas curbaril, musgo de Irlanda, alginatos, agar, tragacanto, goma arábiga, etc). proteínas solubles en agua (por ejemplo, albúmina de huevo, suero de la sangre, gelatina, etc)., urea, pectina de manzanas, jarabe de granos, tintes, acrilonitrilo, cianohidrina etilénica, alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, los butanoles, alcohol bencílico, glicol etilénico, glicerina, los ésteres monoalcoólicos de glucol etilénico o de glicol dietilénico, etc)., así como tras muchas sustancias.

20

25

Nuestro invento es especialmente adaptable a la purificación de ésteres, por ejemplo, oxalato etílico y metílico, monoacetato glicólico, triacetina, cistrato etílico, gluconato etílico, mucato metílico, hidracrilato etílico, glicolato etílico, glicerinato metílico,



164450

etc. En muchos casos nuestro procedimiento evita la totalidad o parte de la hidrólisis que sobreviene normalmente en la purificación de ésteres por medio de materiales activos de iones.

5 Nuestro procedimiento puede utilizarse para la purificación de aminoácidos, y es especialmente a propósito para producir soluciones de aminoácidos en su punto isoeléctrico sin sales u otras impurezas contaminadoras. Para producir los aminoácidos en su punto isoeléctrico, el
10 hecho final de resina activa de aniones se neutraliza a un pH aproximadamente igual al punto isoeléctrico de los aminoácidos. Esto se hace eligiendo un reactivo con arreglo a los principios físico-químicos bien conocidos, y tratando el lecho de resina activa de aniones con
15 el agente seleccionado de manera que el fluido del lecho tenga el debido valor pH. Ejemplos de aminoácidos que pueden purificarse son: glicina, alfa o beta alanina, guanadina, ácido acético, glicociamina, creatina, orestinina, etc.

20 Aminas solubles en agua, tales como el carbonato de trietanolamina, los carbonatos de metáminas, etc., pueden purificarse por medio de nuestro procedimiento. En este caso, la resina final activa de aniones se neutraliza al pH de la solución amínea, que será, por supuesto, ligeramente alrededor de 7.
25

Los ácidos orgánicos solubles en agua pueden purificarse con arreglo a nuestro procedimiento, por ejemplo, ácido cítrico, ácido alfa-hidroxi-isobutílico, ácido



20 EN 5

164450

5
láctico, ácido tártrico, ácido acético, etc., Cuando se purifican materiales ácidos el lecho final de resina activa de aniones se neutraliza por el lado ácido mediante un reactivo ácido adecuado que de el pH debido. Este reactivo es con preferencia ácido carbónico, estando el ácido purificado, o cualquier otro ácido que esté tan ionizado o más que el ácido que se purifica.

10
Las soluciones acuosas de formaldehído son otro grupo importante de soluciones que pueden purificarse según nuestros métodos. Es deseable tener soluciones neutras de formaldehído que no estén neutralizadas y nuestro procedimiento está especialmente destinado a la producción de estas soluciones de formaldehído. Sin embargo, las soluciones de formaldehído generalmente producidas de metanol tiene un pH aproximadamente de 3.2 a 3.5. Si es deseable producir un formaldehído del formaldehído sintético obtenido de la oxidación de hidrocarburos que tienen las mismas características y especificaciones que el formaldehído producido de metanol, esto se puede realizar por medio de nuestro procedimiento usando el lecho final de material activo de aniones neutralizado. En este caso el lecho final de resina activa de aniones se neutraliza con un reactivo ácido adecuado para producir una solución de formaldehído del pH deseado.

25
Si la solución o el agua de alimentación contienen una cantidad muy alta de sólidos, puede ser deseable emplear un juego adicional de materiales activos de

20 ENE.



16 4 4 5 0

aniones antes del paso de la solución por el último lecho activo de cationes y por el lecho activo de aniones neutralizado. En general, nuestro sistema da resultados completamente satisfactorios si el tamaño de cada uno de los lechos de material activo se regula a cualquier agua o fluido especial que haya de tratarse, según los principios bien conocidos en la técnica.

La resina activa de aniones empleada en todos menos el último lecho del sistema se activa en la forma ordinaria por tratamiento con una solución diluida de un material alcalino, por ejemplo, una solución al 0.1-10 % de hidróxido sódico, carbonato sódico y las correspondientes sales potásicas, etc. El lecho activo de aniones neutralizado se activa primero de igual manera y luego se trata con el reactivo para neutralizarlo al punto deseado. En otros términos, se elige un reactivo que dé una solución acuosa que salga del lecho al pH deseado. Si se desea un producto virtualmente neutro, el lecho puede regularse de manera que el pH del fluido que sale sea de unos 7.5, haciendo pasar suficiente dióxido carbónico por el lecho lleno de agua o tratando el lecho de resina con una solución diluida de bicarbonato sódico mezclado con hidróxido sódico o carbonato sódico.

Ejemplos de resinas activas de aniones que pueden emplearse son: los productos de condensación de aldehído de diamina m-fenilénica, biguanida, guanilurea, guanidinas sustituidas, tales como metil-guanidina, biguanidas sustituidas tales como fenil-biguanida, poliaminas,

20



16 4450

con preferencia las poliaminas polietilénicas, etc.

Estos productos de condensación son con preferencia productos de condensación de formaldehído, aunque si se quiere pueden emplearse otros productos de condensación de aldehídos. Ejemplos de otros aldehídos son furfural, acroleína, benzaldehído, etc. Las resinas activas, tales como las preparadas de guanidina, guanil-urea, biguanida y otros materiales que no forman productos de condensación suficientemente insolubles con formaldehído para la mayoría de los fines prácticos, se insolubilizan preferentemente con materiales de reactivos de formaldehído adecuados, por ejemplo, urea, tiourea, las amino-triazinas (especialmente melamina y las guanaminas que reaccionan con formaldehído para producir productos insolubles), etc.

Las resinas activas de aniones preparadas de guanidina, guanil-urea, biguanida, etc., pueden prepararse en la misma forma general que se describe en las patentes de los Estados Unidos de América números 2.251,234 y 2.285.750. Usualmente es conveniente usar las sales de las bases, pero también pueden usarse las bases libres. Ejemplos de sales adecuadas para su uso en la preparación de resinas activas de aniones son: carbonato de guanidina, sulfato de guanidina, sulfato de biguanida, nitrato de biguanida, sulfato de guanil-urea, nitrato de guanil-urea, carbonato de guanil-urea, etc.

PREPARACION DE LA RESINA "C".

Unas 570 partes de agua y unas 2.45 partes de



1944

164450

5 hidróxido sódico (97 %) se agitan en una caldera por medio de un agitador mecánico para formar la solución de un pH de 11.8 aproximadamente. Una mezcla de unas 104.4 partes de acetona y 181 partes de furfural se añade lentamente durante un periodo de 1 hora aproximadamente, durante el cual la temperatura se mantiene aproximadamente a la de la habitación y la mezcla de reacción se agita. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora más, después de lo cual se añade una solución de unas 3.06 partes de ácido sulfúrico (99.5 %) y 3.06 partes de agua para poner el pH a unos 7. Se añaden unas 187,2 partes de bisulfito sódico y la mezcla de reacción se calienta hasta unos 95° C durante un periodo de unos 30 minutos. Sobreviene una reacción exotérmica, que hace subir la temperatura a 100° C. Una vez que cesa la reacción exotérmica la mezcla de reacción se vuelve clara y entonces se hace refluir durante media hora aproximadamente. El producto se enfría a unos 50° C y se añade una solución de 122.4 partes de ácido sulfúrico y 194 partes de agua, seguidas de la adición de 271.8 partes de furfural.

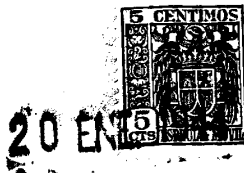
10

15

20

25

La mezcla de reacción se agita durante unos 70 minutos, durante los cuales la temperatura se mantiene a unos 50-55° C. La solución resultante se descarga en moldes donde geliza al cabo de unos 50 minutos. El gel se envejece durante unas 16-18 horas y se granula para que pase por un tamiz de 8 mallas. La resina granulada se esparce en bandejas y se coloca en una estufa mantenida a 50° C durante 2-4 horas aproximadamente, elevados a unos



16 4 4 5 0

100°-135° C durante un periodo como de 1 hora, y se mantiene a 100° C-135° durante 4-9 horas aproximadamente. El producto tiene una capacidad para la absorción de cationes equivalente a unos 1.100 gramos de carbonato cálcico por 28,3 dm³ de resina, y una densidad de carga de unos 10-12 Kgs. por 28.3 dm³.

Otros ejemplos de materiales activos de cationes adecuados que pueden hacerse funcionar en el ciclo de hidrógeno son productos de condensación polihídricos de fenol-aldehído, tales como los productos de condensación del catecoltanin-formaldehído, productos de condensación aromáticos de ácido sulfónico y formaldehído (como se describen en la patente de los Estados Unidos de América nº 2.204.539), las zeolitas carbonáceas, esto es, los materiales carbonáceos sulfatados o sulfonados tales como el carbón, turba, lignito, etc. Cualquiera de estos materiales se puede someter a tratamiento en el ciclo de hidrógeno y son por tanto adecuados para su uso según nuestro invento. Hablando en general, estas sustancias pueden llamarse "zeolitas de hidrógeno". Se dice que los materiales activos de cationes se hacen funcionar en el ciclo de hidrógeno o se describen como "activados por hidrógeno" cuando intercambian ion hidrógeno en el proceso de purificación.

Los materiales activos de cationes pueden regenerarse haciendo pasar por el lecho soluciones de ácido diluidas, por ejemplo, al 0,10-10 % de ácido clorhídrico.



164450

co, ácido sulfúrico, etc y lavando despues con agua hasta que queden virtualmente libres del ácido usado.

Entonces se dice que las resinas activas de cationes están "activadas por hidrógeno". Si el agua y otro fluido que pasa al lecho activo de cationes Cl contiene una alta concentración de calcio, puede ser deseable activar el lecho con una solución de sal, tal como una solución acuosa de cloruro sódico, antes de la activación con el ácido.

Una de las ventajas prominentes de nuestro invento es que no parece haber ningún límite superior a la concentración de sólidos en la solución de alimentación a purificar. Así, una alta concentración de sal, por ejemplo, 5 %, se puede purificar fácilmente por nuestro procedimiento. Esto es de importancia en la producción de agua potable en regiones en que el agua tiene una cantidad de sólidos en extremo alta.

Nuestro procedimiento es especialmente adecuado para producir agua de la calidad del agua destilada a una agua potable de alta calidad. El sistema que empleamos tiene la importante ventaja de que se necesita una cantidad muy pequeña de agua de enjuagado en el proceso de regeneración, y ofrece una agua neutra virtualmente libre de sustancias volátiles sin aireación.

Aunque en general es conveniente separar los materiales ionizables por medio de un lecho de material activo de cationes y un lecho de material activo de anio-

20 ENE 1942



16 4 4 5 0

nes tal como los lechos C1 y A1, es posible obtener agua que no tenga mas de 20 P.P.M. aproximadamente de materiales ionizables a separar por cualquier otro medio deseado. Por ejemplo, puede usarse la destilación cruda en lugar de los primeros dos lechos del material activo de iones. Similarmente, el agua de lluvia que no contiene una cantidad de material ionizable mayor de unos 20.P.P.M., puede usarse para alimentar un lecho activo de cationes y luego un lecho activo de aniones neutralizados. Las palabras "sólidos ionizables" o "materiales ionizables" incluyen materiales inorgánicos volátiles y no volátiles. La mayor parte de estos sólidos son inorgánicos, pero pueden incluirse algunas sustancias orgánicas. Estos "sólidos ionizables" son impurezas en el sentido de que no son deseables en mezcla con el fluido a purificar, aunque pueden ser por sí mismas materiales valiosos o deseables. Evidentemente pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones en nuestros procedimientos y composiciones sin apartarse del espíritu y finalidad del invento según se definen en las reivindicaciones anexas.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de octubre de 1942, bajo el número 461.094, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



164450

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5
10
1º - Mejoras introducidas en los procedimientos de purificar un fluido, caracterizadas por que dicho fluido, que contiene menos de 20 P.M.M. de los sólidos ionizables a separar, se trata con un material activo de cation activado con hidrógeno, y luego con un material activo de aniones que se ha tratado con un reactivo para poner a un valor predeterminado el pH del fluido que sale.

15
2º - Mejoras en los procedimientos según se reivindican en el punto 1º., caracterizadas por el hecho de que se emplea un material activo de aniones que se ha tratado con un reactivo para poner a unos 7.5 el pH del fluido que sale.

20
3º - Mejoras en los procedimientos según se reivindica en los puntos 1º o 2º., caracterizadas por el hecho de que para tratar el material activo de aniones se emplea una solución acuosa de una sal débilmente



164450

alcalina con un pH de unos 7.5-8.5.

4º - Mejoras en los procedimientos según se reivindican en los puntos 1º o 2º., caracterizadas por el hecho de que el material activo de aniones se trata con una solución acuosa de un carbonato y un bicarbonato que tiene un pH de 7.5 aproximadamente.

5º - Mejoras en los procedimientos según se reivindica en los puntos 1º o 2º., caracterizadas por el hecho de que el material activo de aniones se trata con un óxido carbónico suficiente para ajustar a unos 7.5 el pH del líquido que sale.

6º - Mejoras en los procedimientos de purificar un fluido acuoso según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 5º., caracterizadas por el hecho de que el fluido contiene gelatina.

7º - Mejoras en los procedimientos según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 5º., caracterizadas por el hecho de que el fluido contiene alcohol.

8º. - Mejoras en los procedimientos según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 5º., caracterizadas por el hecho de que el fluido es una solución acuosa de formaldehído.

9º - Mejoras en los sistemas para purificar fluidos, caracterizadas por uno o más lechos de material activo de cationes activado por hidrógeno y uno o más lechos de un material activo de aniones, y una serie de lechos de materiales activos de iones conectada con uno de los lechos antes mencionados y que comprende otro lecho



164450

de material activo de cationes activado por hidrógeno y un lecho de material activo de aniones neutralizado que se ha tratado con un reactivo para ajustar su fluido saliente a un pH predeterminado, con lo cual los pequeños cambios en la concentración de iones hidrógeno del fluido del primer lecho mencionado de material activo de aniones se aumentan en su paso por dichas series de lechos con lo cual dicho cambio es suficiente para ser perceptible inmediatamente de llegar a un punto predeterminado en el funcionamiento de dicho sistema.

10^o - Mejoras en los sistemas para purificar fluidos según se reivindica en el punto 9^o., caracterizadas por la disposición de un elemento en que hace contacto por lo menos una parte del fluido que sale del lecho neutralizado de material activo de aniones, elemento que responde a la presencia de materiales iónicos, con lo cual los pequeños cambios en la concentración de 15 10^o 20 25
ión hidrógeno en el fluido del primer lecho del material activo de aniones se aumentan al pasar por dichas series de lechos, y con lo cual dicho cambio es suficiente para influir perceptiblemente en dicho elemento después de llegar a un punto predeterminado en el funcionamiento de dicho sistema.

11^o - Mejoras en los sistemas según se reivindica en el punto 10^o., caracterizadas por un indicador accionado por dicho elemento.

12^o - Mejoras en los sistemas según se reivindica en los puntos 9^o o 10^o/, caracterizadas por la



1944

16 4450

disposición de una o mas válvulas que controlan el paso del fluido por dicho sistema y son accionadas por dicho elemento.

5 13º - Mejoras introducidas en los procedimientos y sistemas de purificación de fluidos.

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

10 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

20 ENE 1944

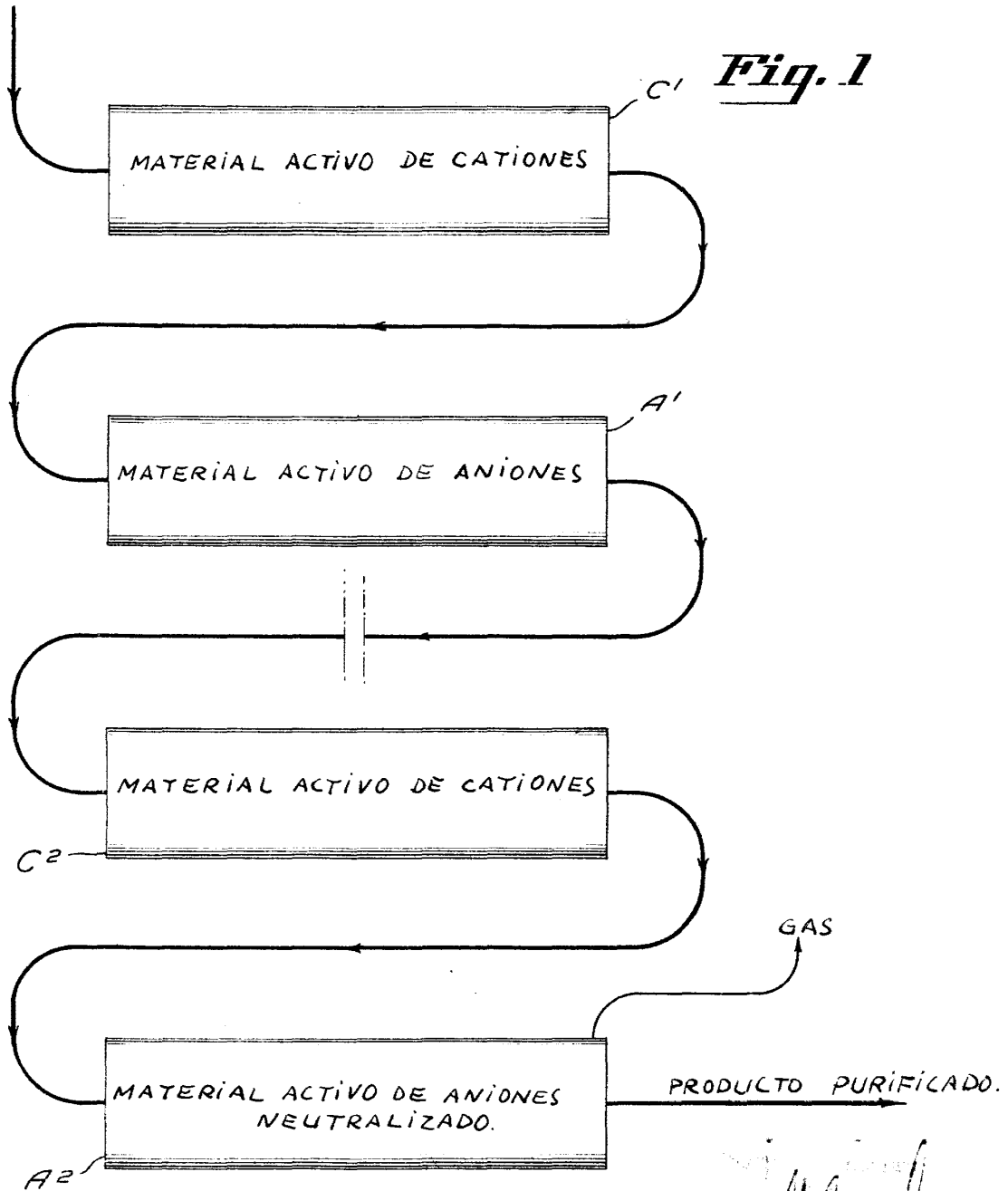
P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

168450



ALIMENTACIÓN



164450

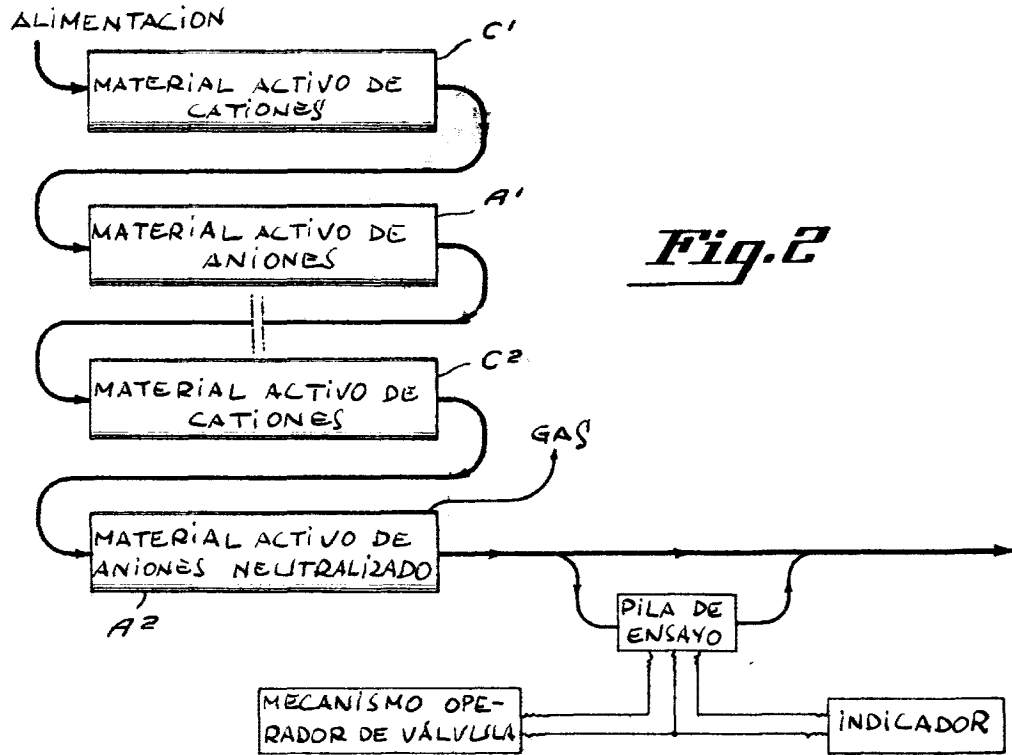


Fig. 2

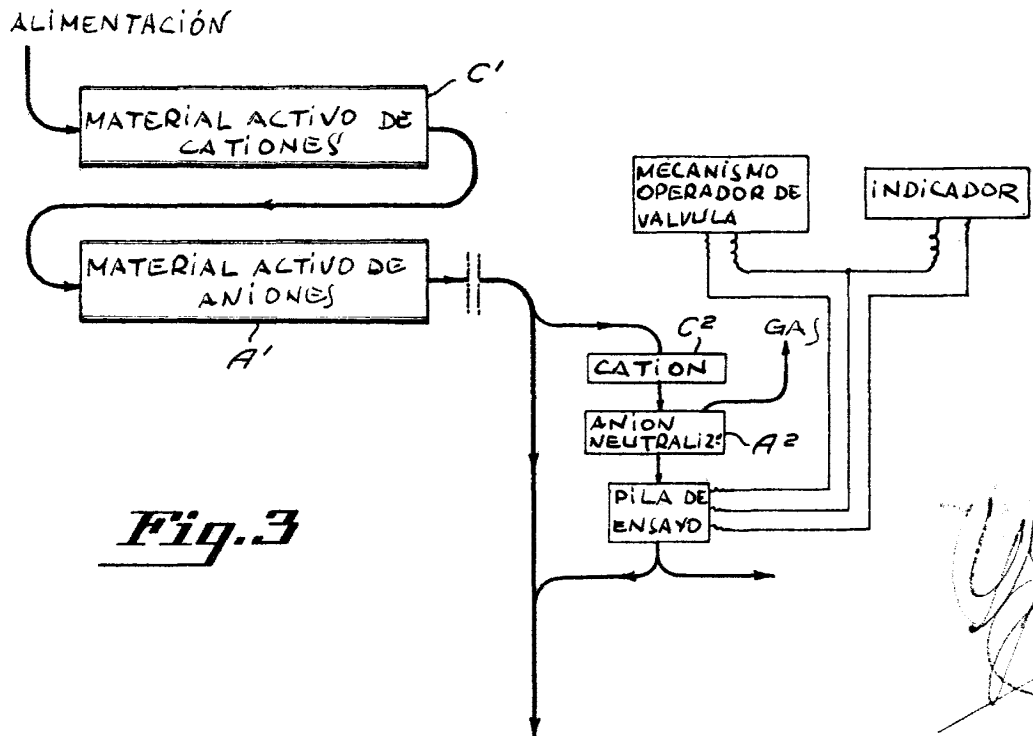


Fig. 3