

171033

171033

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



171033

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita por todo el territorio español, sus dominios, colonias y protectorado, a favor de D. KAZIMIERZ DANIELLOWICZ, de nacionalidad polaca y residente en Barcelona, calle de Azucena nº 2, por «NUEVO PROCEDIMIENTO QUIMICO INDUSTRIAL, QUE PARTIENDO DEL CLO-RURO DE SODIO Y DEL SULFATO DE BARIO, COMO MATERIAS PRIMAS BASICAS, PERMITE MEDIANTE UN CICLO CERRADO DE REACCIONES QUIMICAS, LA OBTENCION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO A ELEVADO GRADO DE CONCENTRACION».

=====

171033

MEMORIA DESCRIPTIVA



171033

5 En la industria química, se tiende principal-
mente en sus procesos industriales, a la transformación de
los productos o materias primas, que se encuentren abundan-
tes, en otros que por su escasez o excesiva utilización son
objeto de importación de otros países mas ricos en ellos,
tendiendo con ello a evitar o disminuir las citadas importa-
ciones que siempre redundan en manifiesto perjuicio sobre
la economía nacional.

10 Tal ocurre, por ejemplo, con el cloruro de Ba-
rio (Cl_2 Ba), perborato sódico $B O_3 Na$, y peróxido de hidró-
geno $H_2 O_2$, que si bien se producen en algunas cantidades
en nuestro país, no llega a nivelarse ésta producción con
el consumo normal que de ellos se hace. Además los proce-
15 dimientos que se siguen para su obtención, son realmente an-
tieconómicos, ya que en muchos casos, y para la obtención de
algunos de ellos se requiere el empleo de otros que a su vez
escasean en el mercado con el consiguiente aumento de precio
de producción.

20 En otros casos, se requiere el empleo de gran
cantidad de energía, redundando ésto en perjuicio de su pre-
cio resultante. Tal ocurre, por ejemplo, con el sistema que
se sigue en la actualidad, para la obtención del peróxido
de hidrógeno, que por efectuarse por electrolisis, requiere
el empleo de grandes cantidades de energía eléctrica y así
25 mismo la instalación de grandes maquinarias y aparatos es-
peciales de gran coste y que en la mayoría de los casos,
son objeto de importación del extranjero.

171033



171088

5 El otro procedimiento que se sigue en la industria química al mismo objeto, se basa en reacciones químicas pero empleando como materias primas, el peróxido de sodio o de bario y un ácido. Pero éste sistema tiene el inconveniente que los citados productos, por no fabricarse en España, han de ser objeto de importación y además por tratarse de reacciones exotérmicas, no permite la obtención del citado peróxido de hidrógeno a gran concentración.

10 Con objeto de no hacer excesivamente extensa la presente memoria, no citaremos más ejemplos, aunque realmente existen infinidad de casos análogos a los indicados y todos ellos son debidos a no haberse encontrado hasta ahora el procedimiento adecuado a cada caso que permite la obtención del producto deseado y al mismo tiempo el aprovechamiento
15 directo en el mismo ciclo de los productos secundarios o intermedios resultantes de las reacciones, todo ello, partiendo de materias primas, que por su abundancia, no exista la posibilidad de escasez, y al mismo tiempo sean económicas, con lo cual los productos resultantes, saldrían a menor precio.
20

25 Con objeto de subsanar, éstos inconvenientes y proporcionar a la industria química un procedimiento, que partiendo de materias primas muy abundantes en el mercado, y por ello de muy bajos precios, permita, no sólo la obtención del peróxido de hidrógeno a elevado grado de concentración, sino que al mismo tiempo se producen, total y directamente dentro del ciclo, los productos o materias que con caracter básico intervienen en las transformaciones sucesivas que permiten la obtención del producto final, sin que ésto impida

171033



171033

su aprovechamiento fuera del ciclo como productos secundarios o intermedios: el recurrente, Ingeniero Industrial, especializado en la industria química, y después de muy laboriosas investigaciones y experiencias, ha ideado y experimentado, con buen éxito, el NUEVO PROCEDIMIENTO QUÍMICO INDUSTRIAL, QUE PARTIENDO DEL CLORURO DE SODIO Y DEL SULFATO DE BARIO, COMO MATERIAS PRIMAS BÁSICAS, PRIMITIVAS, MEDIANTE UN CICLO CERRADO DE REACCIONES QUÍMICAS, LA OBTENCIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO A ELEVADO GRADO DE CONCENTRACIÓN, a que se contrae la presente solicitud de Patente de Invención por veinte años.

Como queda indicado, éste nuevo procedimiento permite no sólo la obtención del peróxido de hidrógeno, (producto éste de gran apreciación en el mercado y máxime cuando se trata de obtenerlo a grandes concentraciones hasta hoy no conseguidas) sino que se logra éste fin aprovechando los productos secundarios o intermedios obtenidos en el transcurso de las reacciones químicas que constituyen este procedimiento en ciclo cerrado, tales como el cloruro y peróxido de bario, perborato sódico y otros. (estos pueden, desde luego, aprovecharse industrialmente también fuera del ciclo) con la consiguiente ventaja económica sobre el coste de ellos, y del producto final o sea peróxido de hidrógeno, y así mismo sobre la economía nacional, ya que los citados productos en su mayor parte, se importan actualmente del extranjero y por ello son caros y escasos.

Además y como quiera que las materias primas que se emplean en el procedimiento a que se refiere la pre-



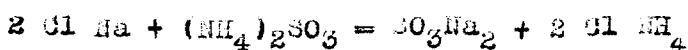
171033

5 sente memoria son de tan abundancia y economía y al mismo tiempo no se requiere la disposicion de grandes instalaciones industriales ni de aparatos o instrumentos que pueden ser objeto de importaciones extranjeras, redanda esto en el mayor beneficio sobre la total economia nacional.

10 Como queda indicado, las materias primas basicas son, el cloruro de sodio, en forma de sal marina, que no creemos necesario hacer recalcar su abundancia y bajo precio, por tratarse de un producto de tan divulgado empleo y asi mismo conocidissima su procedencia, y por otro lado del sulfato de bario que abunda en el subsuelo español y que al igual que el anterior es de precio reducidisimo.

15 El citado procedimiento, esta basado en el siguiente proceso industrial químico:

20 En primer lugar se dispondrá en un recipiente adecuado una solución a la concentración apropiada, de sal marina (cloruro de sodio Cl Na) y a través de esta solución se hace pasar por burbujeo cierta cantidad de anhídrido sulfuroso S O₂, y gas amoníaco N H₃ simultaneamente, produciendose entonces la siguiente reacción química; el sulfato amonico SO₃(NH₄)₂ que se forma en el acto por la reacción mutua de los citados gases y que también puede prepararse independientemente entra en reacción con el cloruro sodico Cl Na, produciendo el sulfato sodico SO₃Na₂ que se precipita y el cloruro amonico Cl (NH₄), que se queda en solución,



25 Este cloruro amonico Cl NH₄, obtenido, se pone en contacto con hidroxido de calcio Ca (OH)₂, produciendose

EN LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

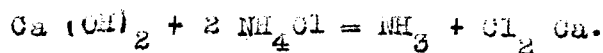


17 103 3

171033

gas amoniacal NH_3 , el cual nos sirve para obtener la descomposición de una nueva carga de sal marina, y al mismo tiempo produce la precipitación del cloruro de calcio $Cl_2 Ca$, según la siguiente reacción química:

5



El citado cloruro de calcio servirá como producto básico para otra fase ulterior del procedimiento que se describe.

10

Este ciclo queda cerrado y precisa únicamente la renovación de la carga de sal marina, del hidróxido de calcio y del cuerpo generador del anhídrido sulfuroso o sea pirita o análogo, productos estos de bajo precio y de gran abundancia en el mercado español.

15

El citado cuerpo generador se lo someterá a la tostación en un horno adecuado con abundante acceso de aire a fin de obtener por descomposición los gases de anhídrido sulfuroso necesarios para la reacción indicada.

20

El sulfato sódico, $SO_2 Na_2$, que queda sin su utilización directa, en los ciclos descritos a continuación constituye un subproducto interesante y de fácil venta el cual puede además ser fácilmente convertido en bisulfato sódico $SO_3 H Na$, de aun más valor industrial. Utilizando además la pirita para la generación de anhídrido sulfuroso, obtenemos como residuo el sesqui-óxido de hierro $Fu_2 O_3$ de superior valor industrial que el producto antes citado.

Residuo

25

171033



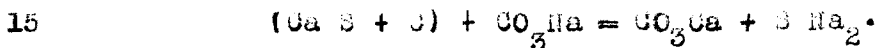
171033

El cloruro calcico $Cl_2 Ca$, obtenido en el ciclo antes descrito lo ponemos en contacto con el sulfato de bario $SO_4 Ba$, pulverizado y mezclado con carbón en polvo. Esta mezcla la sometemos a una tostación en determinadas condiciones de temperatura y escasez de aire.

La reacción que tiene lugar en estas condiciones es la siguiente:



separamos por lixiviación el cloruro de bario, fácilmente soluble, de los restantes cuerpos, evaporamos la solución y dejamos cristalizar el producto sometiendo los residuos lixiviación compuestos de sulfuro de calcio y de carbón, a la reacción con carbonato de sosa, obtendremos otro valioso subproducto, el sulfuro de sodio, según la reacción:



El cloruro de bario como queda dicho anteriormente puede cristalizarse y emplearlo en éste estado, visto la gran demanda que hay para este producto en el mercado español y elevadas cantidades que se importan del extranjero.

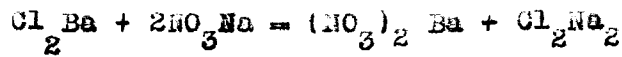
No obstante, este cuerpo sirve aún mas valiosamente para la obtención de peróxido de bario, materia prima excelente para la elaboración del peróxido de hidrógeno. Sea dicho de paso que en España no se fabrica absolutamente nada de peróxido de bario.

Para conseguir la transformación del cloruro de bario en peróxido de éste mismo metal, ponemos en primer

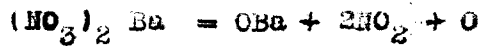


1 1133

término en reacción la solución de cloruro de bario con la solución de nitrato de sodio y obtenemos el nitrato de bario según la reacción:

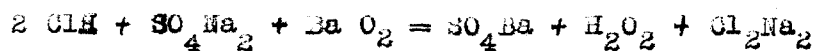


5 El nitrato de bario sometido a la tostación se transforma en óxido de bario OBa, según la reacción:



los gases nitrosos que escapan durante esta operación, al ser pasados por la solución de carbonato de sosa CO_3Na_2 . nos dan de nuevo el nitrato de sodio NO_3Na , el cual utilizamos de nuevo para la primera fase del ciclo.

10 El óxido de bario BaO, así obtenido en masa porosa, se presta perfectamente a la tostación en corriente de oxígeno o aire, absorbiendo en determinadas condiciones y adecuada temperatura el oxígeno y convirtiéndose en peróxido de Bario Ba O_2 , añadiendo el peróxido de bario así obtenido a la solución, del sulfato de sosa cristalizado, en el ácido clorhídrico, obtenemos el peróxido de hidrógeno, de diez a doce volúmenes de concentración, el sulfato de bario, precipitado y la sal común, según la reacción:



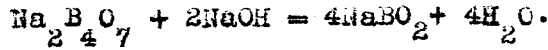
Este peróxido de hidrógeno de baja concentración (3% aproximadamente) lo aprovecharemos en la siguiente fase del ciclo para la obtención del perborato de sodio BO_3Na , el cual obtendremos preparando primero el metaborato sódico

9 1033

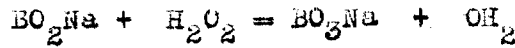


17 1083

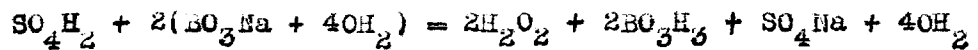
BO Na, poniendo en reacción el borato sódico $Na_2B_4O_7$, y el hidróxido de sodio Na OH, según la reacción:



5 Este metaborato sódico en solución, vertido en la solución anteriormente obtenida de peróxido de hidrógeno al 3%, provoca la formación del perborato sódico, el cual se precipita en forma de polvo cristalino (con cuatro moléculas de agua de cristalización) según la reacción:



10 Preparando ahora una solución de ácido sulfúrico SO_4H_2 a la concentración adecuada, y añadiéndole a esta, la cantidad conveniente de perborato sódico, (en presencia de cierta cantidad de alcoholes mono y poliatómicos y sus sales etéreas, actuando una parte de es-
15 tos cuerpos como catalizador y otra como estabilizador) presenciamos un fenómeno de reacción endotérmica la cual permite alcanzar concentraciones muy elevadas de peróxido de hidrógeno H_2O_2 según el proceso:



20 precipitándose el ácido bórico BO_3H_3

En el proceso que se describe, será susceptible de introducir todas aquellas modificaciones que la experiencia y la práctica puedan aconsejar, tanto en lo que se refiere al orden de las reacciones, simultaneidad o separación de las mismas, y en general todo aquello
25 que en esencia no cambie alvère o modifique la idea fundamental del presente invento.

171033



171033

N O T A
= = = =

Se declaran de novedad, propiedad y utilidad para todo el territorio español, sus colonias, dominios y protectorado, las siguientes:

5

RESUMEN DE LAS INVENCIONES

10

15

20

1ª.- NUEVO PROCEDIMIENTO QUÍMICO INDUSTRIAL, QUE PARTIENDO DEL CLORURO DE SODIO Y DEL SULFATO DE BARIO, COMO MATERIAS PRIMAS BÁSICAS, PERMITE MEDIANTE UN CICLO CERRADO DE REACCIONES QUÍMICAS, LA OBTENCIÓN DEL PEROXIDO DE HIDRÓGENO A ELEVADO GRADO DE CONCENTRACIÓN, caracterizado porque el ciclo referido está constituido por una serie tal de reacciones químicas que permite la transformación de las citadas materias primas básicas, en unión de otras auxiliares sucesivamente en cloruro amónico; cloruro de calcio; gas amoniac; cloruro de Bario; Nitrato de sodio; Nitrato de Bario; Oxido de Bario; Peróxido de Bario; Perborato sódico y Peróxido de Hidrógeno a gran concentración, permitiendo también la utilización industrial de los citados productos fuera del ciclo y produciéndose asimismo, sulfito de sódio, sulfuro de sódio; sulfato de Bario precipitado sesquioxido de Hierro, como productos residuarios que tienen su aprovechamiento industrial.

25

2ª.- El procedimiento indicado se caracteriza porque como primera operación de este, se hará reaccionar en una solución de cloruro de sódio Cl Na, en el

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

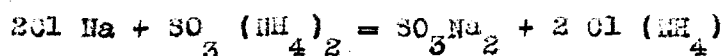


171088

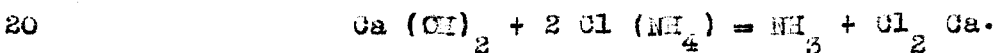
171033

5 grado de concentración corriente, el sulfito amónico que se produce instantaneamente por la reacción del anhídrido sulfuroso (SO_2) con el gas amoniaco (NH_3) al ser introducidos simultaneamente y por burbujeo o forma análoga, en ésta solución, (pudiéndose también preparar previamente y por separado la solución acuosa del sulfito amónico $SO_3(NH_4)_2$, poniendo en contacto con el agua, por cualquier procedimiento, el anhídrido sulfuroso (SO_2) y el gas amoniaco (NH_3) simultaneamente poniéndolo luego en reacción con la solución del cloruro de sodio) teniendo lugar la siguiente reacción química que producirá el sulfito sodico (SO_3Na_2) y el cloruro amónico ($Cl NH_4$)

10



15 3ª.- El mismo procedimiento se caracteriza también porque el cloruro amónico obtenido según se indica en la nota precedente se le hace reaccionar con hidróxido de calcio ($Ca (OH)_2$) produciéndose gas amoniaco y cloruro de calcio según la siguiente reacción química



empleándose el citado gas amoniaco para la reacción indicada en la nota reivindicatoria primera, previa renovación de la carga de cloruro de sodio.

25 4ª.- Es también característica fundamental del proceso que se describe, que para concluir la primera ta se del ciclo, se procederá a la renovación del hidróxido



171033

17 1 08 8

5

de calcio y del cuerpo generador del anhídrido sulfuroso, que en este caso será la pirita, o producto análogo, tostándolo con este fin en determinadas condiciones de temperatura y con abundante acceso de aire en un horno apropiado, siendo producto residuario de esta tostación el sexquioxido de hierro $Fe_2 O_3$ considerandose terminado con esto la primera fase del ciclo.

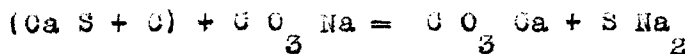
10

5ª.- Es también característica del objeto de las anteriores reivindicaciones, que el cloruro de calcio obtenido según se ha indicado, tostándolo con sulfato de bario y carbón, ambos pulverizados al abrigo del aire se producirá la siguiente reacción química:



15

Produciéndose el cloruro de bario que será separado por lixiviación, y mediante una nueva reacción de los residuos con el carbonato de sosa, se obtendrá el sulfuro de sodio, según la reacción:



20

6ª.- Otra de las características fundamentales del proceso que se describe y reivindica, es que una vez separado el cloruro de bario, como se indica anteriormente, y para transformarlo en peróxido de dicho metal, se hará reaccionar en disolución, con nitrato sodico, produciéndose el nitrato de bario según la reacción:

25





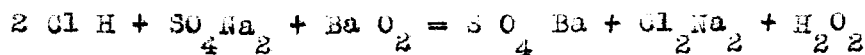
17 1 03 3

171033

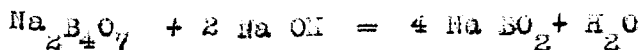
5 procediéndose seguidamente a la tostación del citado nitrato de bario que se transformará en óxido de bario y gases nitrosos que se harán pasar por una solución de carbonato de sosa, la cual quedará transformado en nitrato de sodio, producto este, que se utiliza en la fase del ciclo indicada al principio de esta nota reivindicatoria.

10 El citado óxido de bario se oxidará tostándolo en una corriente de oxígeno o aire en determinadas condiciones de temperatura quedando transformado en peróxido de bario.

15 Ya.- Es también característica del proceso indicado, la preparación de una solución clorhídrica de sulfato de sosa cristalizado, la cual se hará reaccionar con el peróxido de bario obtenido, produciéndose el peróxido de hidrógeno a diez o doce volúmenes de concentración (3% aproximadamente) sulfato de bario precipitado, y cloruro de sodio, según la siguiente reacción:



20 el citado peróxido de hidrógeno, se emplea para la obtención del perborato sódico, lo cual se consigue partiendo del metaborato sódico, que se forma mediante la reacción del borato sódico con el hidróxido de sodio, según la siguiente reacción:

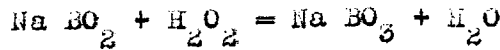


25 y que al ser mezclado con el citado peróxido de hidrógeno

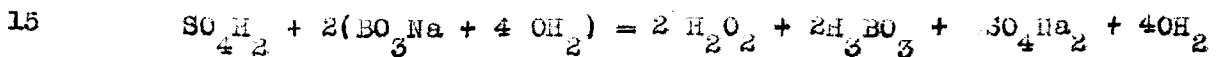


171033 17,1088

al 3% provoca la formación del perborato sódico que se precipita según la siguiente reacción:



8^a.- El objeto que se describe se caracteriza también porque para obtención del peróxido de hidrógeno a elevada concentración se adicionará al ácido sulfúrico a concentración conveniente la cantidad necesaria del perborato sódico en presencia de cierta cantidad de alcoholes mono y poliatómicos y de sus sales etéreas, actuando una parte de estos cuerpos como catalizador y la otra como estabilizador, provocando de esta forma la reacción endotérmica, la cual da como resultado la obtención del peróxido de hidrógeno a elevado grado de concentración y la precipitación del ácido bórico, según la reacción:



Debiendo continuar la adición del perborato sódico obtenido según se indicó en la nota reivindicatoria 7^a hasta conseguir la neutralización en grado conveniente.

9^a.- NUEVO PROCEDIMIENTO QUÍMICO INDUSTRIAL, QUE PARTIENDO DEL CLORURO DE COBIO Y DEL SULFATO DE BARIO, COMO MATERIAS PRIMAS BÁSICAS, PERMITE MEDIANTE UN CICLO CERRADO DE REACCIONES QUÍMICAS, LA OBTENCIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO A ELEVADO GRADO DE CONCENTRACIÓN.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas foliadas

171033

171088



y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 19 de Septiembre 1.945

J. Gonzalez Vaz

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL