

7  
mo/

202625

Caso 3.

9.09.625

14 MA



CERTIFICADO DE ADICION

a la patente nº. 202.176, Caso 2,  
a favor de

SOCIEDAD ELECTRO QUIMICA DE FLIX y D. LUIS MUNTADAS S. PRIM,  
de nacionalidad española - domiciliados en Paseo de Gracia,  
nº 56 - BARCELONA, la primera y c/ Iradier, nº 9, el segundo,

por:

" Mejoras en el objeto de la patente principal nº 202.176,  
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LEJIAS DE ALTA  
CONCENTRACION EN HIDRATOS ALCALINOS "

====:OO:====



M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

5           La patente principal nº 202.176 tiene por objeto un procedimiento para la obtención de lejías de alta concentración en hidratos alcalinos, especialmente sosa cáustica, si preciso en estado de químicamente puros, partiendo de los respectivos sulfatos alcalinos, ya se hallen estos en forma sólida o contenidos en lejías, de cualquier procedencia natural o artificial que sean, por reacción  
10           con el hidrato de bario.

          Dicho procedimiento consiste esencialmente en mezclar en medio acuoso el sulfato alcalino con el hidrato de bario, someter esta mezcla en caliente a agitación durante un corto período de tiempo en el que se desarrolla la reacción, y someter el resultado de la misma a un enfriamiento, si es preciso, y a un filtrado seguido de un lavado, o bien  
15           a una centrifugación, para separar la lejía alcalina del precipitado de sulfato de bario formado.

          En este procedimiento se obtiene, pués, como producto secundario el sulfato de bario, el cual no tiene un gran valor industrial, ya que prácticamente no se emplea más que como carga en determinadas fabricaciones.

          El presente certificado de adición se refiere a ciertas operaciones complementarias al procedimiento objeto de la patente principal, que tienen como fin el aprovechamiento de dicho sulfato de bario, para transformarlo  
25           en nuevas cantidades de hidróxido de bario, que pueden introducirse en la reacción principal, o en otros productos de mayor valor que el sulfato de bario, pudiéndose efectuar estas transformaciones en ciclo cerrado.  
30

          Este aprovechamiento del sulfato de bario repre-

174MA



senta, como ya se comprende, una notable mejora en el rendimiento económico del procedimiento de la patente principal, con el consiguiente descenso del coste de fabricación de la sosa caústica.

5 Las mejoras objeto de este certificado de adición consisten en esencia en someter el sulfato de bario obtenido como producto secundario en el procedimiento de la patente principal, a una reducción para transformarlo en sulfuro de bario, el cual sufre luego una oxidación escalonada en presencia de agua con formación progresiva de los polisulfuros de bario  $S_nBa$ , y con separación del hidróxido de bario a cada aumento en una unidad del  $n$  del polisulfuro, pasando este hidróxido bórico como primera materia a la reacción principal para la obtención de la sosa caústica.

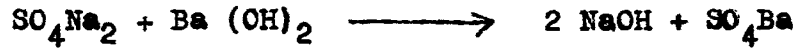
15 Por su parte los polisulfuros obtenidos pueden beneficiarse directamente pero, preferiblemente, se transforman por oxidación ulterior en tiosulfato de bario. Por último, por doble descomposición entre este tiosulfato de bario y sulfato sódico, que puede ser de cualquier procedencia incluso recuperado de líquidos residuales, se produce tiosulfato sódico y sulfato bórico, el cual pasa a ser reducido a sulfuro recomenzando nuevamente el ciclo para beneficiar nuevas cantidades de hidróxido bórico.

25 Ya se comprende, por tanto, la ventaja económica que supone en la obtención de sosa caústica por el procedimiento de la patente principal, poder transformar un producto secundario de escaso valor en una de las materias primas empleadas en el procedimiento, o en otras de valor más elevado.

30 En la práctica, para fabricar industrialmente la sosa caústica con las mejoras objeto de este certificado de



adición, se ejecuta íntegramente el procedimiento de la patente principal, en el que tiene lugar la reacción:



5 y una vez separado el precipitado de sulfato de bario formado, de la lejía de sosa caústica, se somete este sulfato de bario, ya directamente, ya previo briqueteado, a tratamiento en un horno idoneo, con carbón u otro combustible, raduciéndose a sulfuro de bario.

10 Este sulfuro de bario pasa luego a una oxidación escalonada por aire u oxígeno, según el método descrito en otra patente anterior de los mismos solicitantes por "Procedimiento para la obtención de hidrato y de otros compuestos de bario". En este proceso de oxidación, el sulfuro de bario se transforma en varias fases sucesivas en hidrato de bario y polisulfuros de bario  $\text{S}_n\text{Ba}$ , en los que  $n$  vá aumentando a cada fase oxidativa, pudiendo ser igual a 2, 3, 4 o más átomos de azufre por átomo de bario, separándose por cristalización en cada una de estas fases el hidróxido de bario, según la reacción:

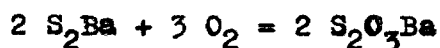


El hidróxido de bario así obtenido pasa a alimentar la producción de sosa caústica por su reacción con nuevas cantidades de sulfato de sodio, mientras que los polisulfuros pueden beneficiarse directamente para su transformación en otros productos clásicos, o bien, pueden pasar a la siguiente fase de oxidación para dar nuevamente hidróxido de bario y un polisulfuro superior.

30 Sin embargo, en el caso de que no interese el aprovechamiento de estos polisulfuros, puede limitarse la



oxidación a la primera fase en que se produce la proporción estequiometrica 1 Ba(OH)<sub>2</sub> y 1 S<sub>2</sub>Ba, separando el hidróxido en forma cristalina, y someter luego el bisulfuro de bario a una nueva oxidación con mayor proporción de oxígeno que la que interviene en la primera fase para la formación de hidróxido, obteniéndose ahora el tiosulfato de bario:



ofreciendo este tiosulfato la posibilidad de la doble descomposición con el sulfato de sodio, ya sea en forma sólida ya en solución, pudiéndose recuperar de los líquidos residuales que lo contienen producidos en algunas industrias, verificándose la reacción de doble descomposición:



en la que el tiosulfato de sodio puede beneficiarse como producto comercial, mientras que el sulfato de bario se lleva junto con el resultante del proceso de obtención de la sosa cáustica, a la primera operación del ciclo de aprovechamiento para su reducción a sulfuro de bario y poder así beneficiar nuevas cantidades de hidróxido de bario el cual, a su vez, pasará como primera materia a la obtención de la sosa cáustica.

Como ya se ha dicho, los polisulfuros obtenidos en cualquiera de las fases oxidativas del proceso, pueden destinarse a otras reacciones industriales sin transformarlos obligatoriamente en hidróxido o en tiosulfato bórico, ya que el objeto de las mejoras a que se refiere este certificado de adición consiste en elevar el rendimiento económico en la obtención de sosa cáustica según el procedimiento de la patente principal, por transformación del sulfato de bario obtenido como producto secundario de escaso valor en otros pro-



ductos de mayores aplicaciones industriales.

-----: N O T A :-----

5

Se reivindica como objeto de este certificado de adición:

10

15

20

1.- Mejoras en el procedimiento para la obtención de lejías de alta concentración en hidratos alcalinos, objeto de la patente principal, especialmente aplicables a la obtención de sosa caústica, caracterizada por transformar, por reducción, el sulfato de bario obtenido como producto secundario en dicho procedimiento de la patente principal, en sulfuro de bario, someter este sulfuro de bario a un proceso oxidativo del que se obtiene hidróxido de bario, que pasa como primera materia al procedimiento para la obtención de la sosa caústica, y otros productos beneficiables directamente o transformables, por la ulterior oxidación y reacción con sulfato sódico, en sulfato de bario con el que se comienza un nuevo ciclo de aprovechamiento reduciéndolo a sulfuro de bario.

25

2.- Mejoras en el procedimiento objeto de la patente principal, según la reivindicación anterior, caracterizadas porque la reducción del sulfato de bario a sulfuro de bario se efectúa, ya directamente, ya previo briquetado, en un horno apropiado con carbón u otro combustible.

30

3.- Mejoras en el procedimiento objeto de la patente principal, según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el sulfuro de bario se somete a una oxidación escalonada por aire u oxígeno, en la que se transforma, en varias fases sucesivas, en hidrato de bario y en polisulfuros de bario  $S_nBa$  en los que  $n$  vá aumentando a cada



14 MAR

fase oxidativa, pudiendo ser igual a 2, 3, 4 o más átomos de azufre por átomo de bario, separándose por cristalización en cada una de estas fases el hidrato de bario.

5 4.- Mejoras en el procedimiento objeto de la patente principal según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque en cualquiera de las fases oxidativas del sulfuro de bario, se somete el polisulfuro de bario obtenido a una nueva oxidación con mayor proporción de oxígeno para obtener el tiosulfato de bario, del cual, por doble descomposición con sulfato sódico, se obtiene tiosulfato sódico y sulfato de bario que pasa a ser reducido a sulfuro para recomenzar el ciclo.

15 5.- Mejoras en el procedimiento objeto de la patente principal según las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque en cualquiera de las operaciones para el aprovechamiento del sulfato de bario, los productos intermedios como son los polisulfuros y el tiosulfato de bario, pueden beneficiarse directamente para su aplicación a otras reacciones industriales con las que pueda obtenerse un mejoramiento del rendimiento económico del procedimiento principal.

20 6.- Mejoras en el objeto de la patente principal nº 202.176, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LEJIAS DE ALTA CONCENTRACION EN HIDRATOS ALCALINOS".

25 Esta memoria consta de siete páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA, 14 MAR 1952  
P.A.