

P.- 10.566.-

549 3

206737



MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

12 DIC. 1952

206737

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MAATSCHAPPIJ VOOR KOLENBEWERKING STAMICARBON N.V.,  
entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat,  
Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE EFECTUAR DOBLES CONVERSIONES ENTRE SOLUCIONES DE SUSTANCIAS IONOGENETICAS CON AYUDA DE UN PERMUTADOR IONICO".

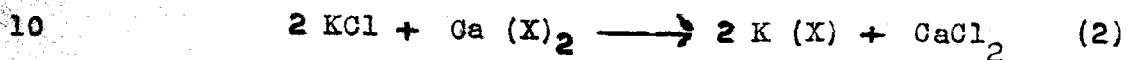
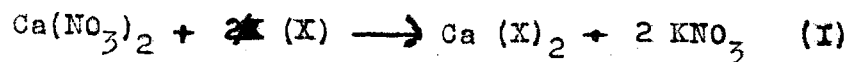
El invento se refiere a un proceso perfeccionado por efectuar dobles conversiones entre soluciones de sustancias ionogenéticas con auxilio de intercambiadores de iones. Más particularmente se refiere el invento al tratamiento necesario para el lavado del intercambiador iónico después de haber sido puesto en contacto con una solución de una sus-



206737

tancia ionogénica.

Una doble conversión entre disoluciones de sustancias ionogénicas- por ejemplo: una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y una solución de  $\text{KCl}$ - puede ser realizada (como es bien sabido) mediante el contacto de columnas llenas con un intercambiador de iones, alternativamente con las mencionadas soluciones salinas, como resultado de lo cual se forman  $\text{KNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ , de acuerdo con las ecuaciones siguientes:



representando la ecuación (I) la llamada "carga" y la ecuación (2) la llamada "regeneración" del intercambiador de iones, mientras que  $\text{K}(\text{X})$  y  $\text{Ca}(\text{X})_2$  designan el intercambiador de iones cargado con iones K e iones Ca respectivamente.

En escala industrial este proceso se efectúa con el auxilio de dos grupos de columnas, llenas con el intercambiador, hallándose dispuestas las columnas de cada grupo en serie. La carga tiene lugar en un grupo y la regeneración en el otro. Las columnas del grupo de carga están llenas con  $\text{K}(\text{X})$  y a través de estas columnas se hace pasar una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : como resultado de ello, el  $\text{K}(\text{X})$  se cambia, columna por columna sucesivamente en  $\text{Ca}(\text{X})_2$ . Las columnas del grupo regenerante contienen  $\text{Ca}(\text{X})_2$  y se hace pasar a través de estas columnas una solución de  $\text{KCl}$ ; como resultado de ello, el  $\text{Ca}(\text{X})_2$  se cambia, columna por columna sucesivamente, en  $\text{K}(\text{X})_2$ .

Periódicamente una columna se desconecta de uno

12 DIC

206737



de los grupos y se añade el otro grupo, realizándose esto desde el momento que el intercambiador de iones contenido en la mencionada columna se ha convertido desde un estado al otro.

5                   No obstante, con objeto de obtener una solución de  $\text{KNO}_3$  y una solución de  $\text{CaCl}_2$  de la más elevada pureza posible, resulta necesario en este proceso lavar primeramente con agua la columna que acaba de ser desconectada, antes de adicionarla al otro grupo.

10                   Porque una columna que ha sido desconectada del grupo de carga, contiene aun una amplia cantidad de solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , parte de la cual se halla presente, en los intersticios entre los granos del intercambiador de iones, mientras que otra parte trata de ser adsorbida por dichos granos.

15                   Del mismo modo, una columna que acaba de ser desconectada del grupo regenerante, contiene aun cierta cantidad de solución de  $\text{KCl}$ .

                    El lavado de estas columnas con objeto de separar la solución salina absorbida por el intercambiador iónico, requiere ~~ejemplo~~ de mucha agua de lavado, de suerte que las soluciones salinas obtenidas en este proceso de desadsorción resulten fuertemente diluidas.

20                   Por razones económicas, no puede permitirse que se pierdan estas soluciones diluidas; sin embargo, el aprovechamiento ulterior de las soluciones diluidas resulta costoso por motivo del elevado coste de la evaporación.

25                   Con objeto de evitar el ulterior tratamiento de

206737



las soluciones diluidas resultantes de la desadsorción, ha sido sugerido ya (Patente alemana 645.606) el efectuar la desadsorción de cada columna, recién desconectada del grupo de carga, mediante una serie de soluciones salinas de concentraciones decrecientes, recogiendo separadamente las series resultantes de líquidos y poniendo en contacto las citadas nuevas series (pero ahora en orden invertido) con las columnas regeneradas y lavadas, durante cuyo proceso parte de las sustancias disueltas son adsorbidas desde la solución. La serie de líquidos, recogidos por separado en el curso de este tratamiento, han sido restaurados en su constitución original; dichos líquidos vuelven a emplearse para desadsorber el material, en una columna que ha sido desconectada del grupo de carga.

Operando de esta manera, no es preciso evaporar el agua adicional y además, no se pierde el líquido del lavado, ya que este es constantemente re-introducido en el ciclo, pero el proceso resulta discontinuo y exige una supervisión muy intensa.

Recientemente se ha hallado que la desadsorción en las columnas desconectadas puede ser realizada en una operación continua si se usa agua como agente para el lavado, en cuyo caso las soluciones salinas obtenidas en dicho tratamiento de lavado, no resultan diluidas sino que poseen una concentración sorprendentemente elevada. En todos los casos investigados hasta aquí, se ha obtenido una concentración prácticamente con la misma fuerza que la solución salina con

20673<sup>29</sup> DIC 5



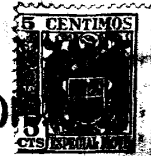
la que ha sido efectuada la carga o la regeneración de las columnas, de suerte que las soluciones obtenidas en el proceso del lavado pueden volver a ser suministradas directamente para el proceso de carga o de regeneración.

5                   A diferencia del procedimiento seguido hasta aquí para el lavado con agua, conforme el cual entre sucesivas cargas y regeneraciones solamente una columna era sometida al proceso de desadsorción, mediante el tránsito de agua a través de ella, el invento permite someter un número  
10                   (n) de columnas, distribuidas en serie, a un proceso de desadsorción, mediante el lavado de sus contenidos con agua, verificándose dicho proceso de tal modo que después de algún tiempo (es decir: tan pronto como el contenido haya sido  
15                   desadsorbido) la primera columna sea desconectada de la serie, mientras que, al mismo tiempo, otras columnas cuyo contenido debe ser desadsorbido, se adicionan por el otro extremo de la serie, de modo que:

                  la columna 2 comienza a funcionar como columna 1  
                  "    3       "       "       "       "       "       2  
20                "    n       "       "       "       "       "       n-1

                  la columna adicionada funciona inicialmente como columna n.

Tan pronto como el contenido de la columna 2 ha sido enteramente desadsorbido, se desconecta asimismo esta columna,  
25                   mientras que simultáneamente otra columna se adiciona a la serie, después de lo cual se continúa el proceso de desadsorción de la misma manera que se ha hecho antes. Se ha vis-



to que la cantidad de agua de lavado que debe suministrarse en cada periodo de lavado o la columna de la serie precisa ser sólo de 1-1,1 veces el volúmen de los intersticios entre los granos de permutador iónico de dicha columna.

5 Si se opera de este modo, la última columna de las series producirá siempre una solución salina cuya solución apenas se diferenciará de la de la solución original que, antes del proceso de desadsorción, se hallaba presente en los intersticios entre los granos del intercambiador iónico de la  
10 columna. Estas soluciones concentradas obtenidas en el tratamiento de lavado se reintroducen en el ciclo, en los grupos de columnas en que se verifica la carga o la regeneración.

Si se le compara con el conocido procedimiento de lavar solamente una única columna entre los tratamientos sucesivos de  
15 carga y regeneración el proceso que conforme a la presente invención reclama un mayor coste de instalación, por causa de que aquí se necesitan más columnas llenas de intercambiador iónico para alcanzar la misma capacidad. Mientras que en la aplicación del proceso habitual puede efectuarse una doble conversión entre  
20 una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y una solución de cloruro alcalino, empleando- digamos- 14 columnas de una vez (esto es: 6 columnas para la carga del intercambiador de iones, y 6 columnas para el proceso de regeneración, mientras que una vez por ciclo una columna que acaba de ser cargada y otra que acaba de ser regenerada se someten simultáneamente a un proceso de desadsorción mediante lavado) el proceso de acuerdo con esta invención requiere  
25 el empleo continuo de- digamos- 18 columnas para alcanzar la misma capacidad, esto es: 6 para la carga, 6 para la regeneración y 2 grupos de 5 columnas cada uno para el proceso de desadsorción.

30 El inconveniente del aumento de coste en la ins-



128

206737

5 talación está más que neutralizado sin embargo por la obtención, mediante el proceso de desadsorción, de soluciones que sin haber sido concentradas por evaporación, resultan apropiadas para ser empleadas directamente en los procesos de carga o de regeneración, respectivamente.

Bajo ciertas condiciones, por ejemplo: cuando se aplica un líquido regenerante de menor coste (agua de mar) no tendría utilidad ninguna el lavado de las columnas regeneradas de la manera arriba descrita.

10 En tal caso, es suficiente el someter solamente aquellas columnas que han pasado por el proceso de carga, a un tratamiento de lavado en serie, después de lo cual la solución resultante de este tratamiento de lavado se vuelve a emplear en el proceso siguiente de carga, mientras que  
15 las columnas que acaban de ser regeneradas son lavadas una cada vez, dejando que se pierda la solución resultante.

El proceso conforme el presente invento puede usarse para efectuar dobles conversiones, tanto en columnas llenas con intercambiadores de cationes como en columnas llenas con intercambiadores de aniones.  
20

Los siguientes ejemplos sirven para explicar el proceso según este invento:

EJEMPLO 1º.

25 Una doble conversión entre una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y una solución de  $\text{KCl}$ , conforme la ecuación:



fué efectuada en dos grupos de un número de columnas, distri-

120  
206757



builas en serie estando llena cada columna con 100 litros de un intercambiador catiónico, hecho a partir de una base de poliestireno sulfonado (Producto comercial Dovex-50).

5 La longitud de cada columna era de 4 m; el espacio libre entre los granos del intercambiador iónico en la columna importaba 40 litros.

10 El intercambiador iónico fué cargado haciendo pasar una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , al 50% desde el fondo hasta la cima, a través de cada columna de uno de los grupos, a una temperatura de 90°C, efectuándose la regeneración del intercambiador de iones en el segundo grupo con ayuda de una solución de KCl al 20% a una temperatura de 20°C.

15 Antes de ser regeneradas con KCl, las columnas que han pasado a través del proceso de carga son liberadas de la solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , lavando un grupo de 3 columnas, distribuidas en serie, de manera continua, con agua a 90°, haciendo pasar el agua, dentro de cada columna, desde la cima hasta el fondo. Después de cada periodo de lavado de 15 minutos, durante el cual se suministraron al grupo 40 litros de agua, se desconectó la primera columna del grupo, mientras 20 simultáneamente se conectaba por el otro extremo del grupo otra columna que debía ser lavada.

25 En el curso de estos periodos de lavado se sacaba de la última columna del grupo una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  al 50%.

Antes de haber sido cargadas con iones Ca, las columnas que habian pasado a través del proceso de regenera-

120



206737

ción eran lavadas también, para cuyo tratamiento se hacía pasar continuamente agua a 20°C, desde la cima hasta el fondo, a través de un grupo de 3 columnas, distribuidas en serie.

Después de cada periodo de lavado de 15 minutos, durante el cual se suministraban 40 litros de agua al grupo de columnas, se desconectaba la primera columna, mientras que otra columna que debía ser lavada era conectada por el otro extremo del grupo.

En el curso de un periodo de lavado, se extraía de la última columna una solución de KCl al 20%. Las soluciones concentradas procedentes del tratamiento de lavado eran usadas de nuevo para la carga o regeneración del intercambiador de iones.

EJEMPLO 2º.

Realizose una doble conversión entre  $\text{HNO}_3$  y KCl de acuerdo con la ecuación  $\text{KCl} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{HCl}$ , empleando las mismas columnas y el mismo intercambiador iónico que han sido descritos en el ejemplo 1º.

La carga se verificó con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 30%, la regeneración con una solución de KCl al 20%.

El lavado de las columnas regeneradas tuvo lugar de la manera descrita en el ejemplo 1º; el  $\text{HNO}_3$  que permaneció en las columnas después del proceso de carga fué eliminado por lavado sometiendo dos columnas dispuestas en serie a un proceso de lavado continuo, durante el cual se hizo pasar agua a 20°C, a través de las columnas desde la cima hasta el fondo.

12 DIC 1952

200737

5 Después de cada periodo de lavado de 15 minutos la primera columna podía ser separada del grupo, mientras que otra columna que necesitaba ser lavada se conectaba en el mismo. Durante estos periodos de lavado, se extraía de la última columna una solución de  $\text{HNO}_3$  al 30% y esta solución se suministraba al grupo de columnas en el que el intercambiador iónico se transformaba desde el estado de hallarse cargado con el ion K hasta el estado de hallarse cargado con el ion H.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 17 de Diciembre de 1951, bajo el Número 166.106, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

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

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención

12 DIC



206737

en España, son los siguientes:

1º. En un procedimiento para efectuar intercambio de iones, con un intercambiador iónico, haciendo pasar alternativamente una solución de carga y una solución regenerante a través de series separadas de columnas llenas con un intercambiador iónico, el método de eliminar con agua de lavado la solución de carga o la solución regeneradora residuales respectivamente de cualquier grupo de columnas, antes de conmutarles para la operación inversa, método consistente en combinar un número de columnas en un grupo, dispuestas en serie, suministrar agua de lavado por uno de los extremos del grupo y extraer solución concentrada por el otro de sus extremos, y desconectar periódicamente la primera columna del grupo y acoplar al extremo opuesto del grupo otra columna que deba ser lavada, con lo cual las soluciones de lavado obtenidas resultan suficientemente concentradas para ser utilizadas en las operaciones de carga o regeneración respectivas.

2º. Un procedimiento, conforme la reivindicación 1, para efectuar una doble conversión entre una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y una solución de  $\text{KCl}$ , llevado a efecto sustancialmente conforme el Ejemplo 1º. antes inserto.

3º. Un procedimiento, conforme la reivindicación 1, para efectuar una doble conversión entre una solución de  $\text{KCl}$  y una solución de  $\text{HNO}_3$ , realizada sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 2º. arriba inserto.

4º. Un procedimiento de efectuar dobles conver-



120  
206737

siones entre soluciones de sustancias ionogénicas con ayuda de un permutador iónico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

5

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

12 DIC. 1952

P. A.

Alberto de Ezaburo

Por Poder.

M/L/L.