

P - 10.661.-

566 s.

207291



207291

LA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

17 ENE 1953

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 STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2, van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

" UN METODO PARA CARGAR Y REGENERAR UN  
INTERCAMBIADOR IONICO ".-

-----

El presente invento se refiere a métodos para efectuar intercambio de iones entre sustancias que se hallan ionizadas en solución (por ejemplo, bases, ácidos, sales) usando intercambiadores iónicos y más especialmente, el invento concierne a un método de carga y regeneración del intercambiador iónico, usado en este proceso de conversión.



207291

Ha sido propuesto anteriormente para efectuar el intercambio de iones entre dos sales solubles a las que aquí se hace referencia con toda generalidad como  $B_1A_1$  y  $B_2A_2$ , empleando intercambiadores iónicos, proceder de tal suerte que se obtengan dos sales diferentes  $B_1A_2$  y  $B_2A_1$ , conforme la ecuación:



Con objeto de provocar esta conversión, se utiliza un intercambiador iónico aquí representado por la abreviatura I.E. - que contiene el ión  $B_1$  y que es capaz de intercambiar este ión  $B_1$  por el ión  $B_2$ , cuando una solución salina, en la que se halla presente el ión  $B_2$ , se conduce sobre el I.E.

La primera fase del proceso, la llamada "carga" sobre el I.E., puede representarse por la ecuación

$$(2) (B_1 \cdot \text{I.E.}) + B_2A_2 \longrightarrow B_1A_2 + (B_2 \cdot \text{I.E.}).$$

El I.E., que ahora está cargado con iones  $B_2$ , es lavado inmediatamente con agua y después, regenerado, haciendo pasar por él, una solución de la sal  $B_1A_1$ . Esta segunda fase del proceso de conversión - la llamada "regeneración" del I.E. - puede representarse por la ecuación



Adicionando las anteriores ecuaciones (2) y (3) se verá que se obtiene una doble conversión entre las sales  $B_1A_1$  y  $B_2A_2$  habiendo funcionado el I.E. solamente



267201 / ENE, 1953

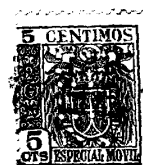
como portador de iones. Sin embargo, conviene hacerse cargo de que el modo de reaccionar del I.E. respecto de los iones  $B_1$  que deben intercambiarse, difiere del modo de reaccionar el mismo respecto de los iones  $B_2$  que deben también intercambiarse, debiéndose esta diferencia al hecho de que el ión  $B_2$  se halla más firmemente enlazado con el I.E. que el ión  $B_1$ , de manera que la "regeneración" del I.E., es más difícil que la "carga" del mismo.

Por el término "carga del I.E." - tal como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones anejas - debe entenderse el proceso en el cual, el I.E. conteniendo un ión particular, es puesto en contacto con una solución que contiene otro ión que se desea sustituye al ión del I.E. y que es más firmemente unido al I.E. que el ión que ha de libertar al I.E. El término "regeneración" tal como se usa en esta descripción y en las reivindicaciones, significa el proceso en el que el I.E., cargado con un ión particular, es puesto en contacto con una solución regenerante, conteniendo otro ión que es en todo o en parte, (dada la proporción de la mezcla en que ambos iones puedan hallarse presentes, el uno al lado del otro, en la solución) está menos firmemente unido por el I.E. que el ión con el cual se halla cargado el I.E.

Resulta claro que en las precedentes ecuaciones (2) y (3) se supone que el ión  $B_2$  se halla más firmemente unido por el intercambiador iónico que el ión  $B_1$ .

Realizando dobles conversaciones entre soluciones de sustancias ionogénicas  $B_1A_1$  y  $B_2A_2$ , las fases al-

207291



5 ternantes de carga y regeneración del intercambiador iónico se llevan a cabo, ordinariamente, en dos juegos de columnas, dispuestas en series y llenas con el intercambiador iónico: uno de los juegos de columnas se pone en contacto con una solución de  $B_2A_2$  y es cargado en consecuencia, mientras que el otro juego de columnas es sometido a un tratamiento regenerante mediante el suministro de una solución de  $B_1A_1$ .

10 La carga y regeneración, necesarias, alternativas del intercambiador de iones se efectúan desconectando periódicamente la primera columna de un juego y conectándola después de lavado (en cuyo tratamiento la solución que quedó en los espacios libres situados entre las partículas del intercambiador iónico es retirado) con el lado de descarga del otro juego de columnas.

15 En el supuesto de que el ión  $B_2$  se halle más firmemente unido con el I.E. que el ión  $B_1$  y que por tanto resulta más difícil el intercambio del ión  $B_2$  contra el ión  $B_1$  que el del ión  $B_1$  contra el ión  $B_2$  no es posible - salvo que se adopten medios adicionales - el descargar una solución  $B_1A_2$  virtualmente pura, de un juego de columnas que se halle cargado mediante el suministro de una solución de  $B_2A_2$  y al mismo tiempo, descargar una solución  $B_2A_1$  virtualmente pura del otro juego de columnas regenerado mediante el suministro de una solución  $B_1A_1$ .

25 Si las condiciones operantes elegidas son tales que, como resultado de la carga, se obtiene una solución  $B_1A_2$  virtualmente pura, la operación de regeneración con una solución de  $B_1A_1$  producirá una solución conteniendo, aparte

207291



de mucho  $B_2A_1$ , una considerable cantidad de  $B_1A_1$ , mientras que inversamente, si la regeneración se efectúa de tal modo que dé como resultado la formación de una solución de  $B_2A_1$  virtualmente pura, la operación de carga producirá una solución que, aparte de mucho  $B_1A_2$ , contendrá una cantidad apreciable de  $B_2A_2$ .

La separación cuantitativa de las sustancias simples, a partir de tales mezclas de soluciones, no resulta posible en muchos casos: resultará invariablemente una solución madre que no admite ser ulteriormente elaboradas las sustancias tienen que ser retiradas con ella y resultan perdidas.

Se ha encontrado ahora que es posible efectuar la doble conversión entre soluciones de sustancias ionogénicas, empleando un intercambiador iónico de tal manera que la solución madre pueda ser elaborada ulteriormente sin pérdidas, de suerte que, partiendo desde soluciones de  $B_1A_2$  y  $B_2A_2$  se obtengan cantidades sustancialmente equivalentes, de  $B_2A_1$  y  $B_1A_2$  esencialmente puros.

El objetivo principal del presente invento consiste en crear un nuevo método para las columnas de carga y regeneración, llenas con el intercambiador iónico, con objeto de efectuar una doble conversión entre soluciones de sustancias ionogénicas, sin las dificultades y pérdidas antes referidas.

Expuestos brevemente, los objetos arriba subrayados se consiguen, de acuerdo con el presente invento, tomando dos precauciones, a saber:

207291



(a) regeneración del intercambiador iónico en las columnas de regeneración, no por completo, como era habitual hasta aquí, sino regenerándole parcialmente, en estas columnas, mediante suministro de una solución de  $B_1A_1$  a la primera columna de un juego de columnas, destinado a ser regenerado y dispuestas en serie, extrayendo de la última columna - gracias a la operación de regeneración parcial - una solución  $B_2A_1$ , virtualmente pura, operación en la que se desconecta periódicamente la primera columna parcialmente regenerada y una nueva columna - que acaba de ser cargada y lavada - se conecta con el extremo opuesto del juego de columnas regenerantes y

(b) realizando la fase de carga del procedimiento de conversión en tres estadios sucesivos, mejor que en un único estadio, como ha sido el caso precedentemente, con las columnas conteniendo el intercambiador iónico, destinado a ser cargado establecidas en dos grupos, cada uno de los cuales comprende varias columnas, dispuestas en serie.

Por una solución  $B_2A_1$  virtualmente pura, resultante de la regeneración, se entiende una solución en la que la proporción molar

$$\left[ \frac{B_2A_1}{B_2A_1 + B_1A_1} \right] = 0.98$$

Más específicamente la operación de carga se efectúa haciendo pasar una solución de un agente que rea-



207900

liza la carga ( $B_2A_2$ ) sucesivamente a través del primer grupo de columnas y después, la solución extraída de la última columna del primer grupo se hace pasar a través del segundo grupo de columnas: la solución extraída de la última columna del segundo grupo (que es rica en  $B_1A_2$  y relativamente pobre en  $B_2A_2$ ) es liberada de una gran parte del  $B_1A_2$  disuelto en ella, mediante un tratamiento conocido en sí mismo (por ejemplo: enfriamiento y cristalización de la solución en un aparato auxiliar) después de lo cual la solución madre remanente (que ahora contiene más  $B_2A_2$ ) es concentrada por evaporación continuamente y posteriormente es devuelta a la primera columna del segundo grupo. Periódicamente se detiene la operación de carga y la primera columna del primer grupo (que ha sido complemente cargada en el entre tanto) se desconecta y saca del circuito; la primera columna del segundo grupo se convierte en la última del primer grupo y una nueva columna que acaba de ser regenerada y lavada se introduce al final del segundo grupo repitiéndose luego la operación de carga.

Con objeto de que el invento pueda ser más fácilmente entendido, describimos aquí la manera de realizarlo prácticamente, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es un diagrama de paso de la operación de carga y

la figura 2 es un diagrama de paso de la regeneración de las columnas que contienen el intercambiador iónico.

2072



En la figura 1,  $C_1, C_2 \dots C_n$ , representan un primer grupo de un número limitado de columnas (m) ordenadas en serie;

5  $D_1, D_2 \dots D_n$  representan un segundo grupo de un limitado número de columnas (n) ordenadas en serie y  $C_r$  y  $E_v$  representan, respectivamente, un cristizador y un evaporador, dispuestos después de la última columna del segundo grupo.

10 En la figura 2,  $E_1, E_2 \dots E_p$  representan una serie de un número limitado (p) de columnas regenerar.

Periódicamente se desconectan, conectan y conmutan, columnas de tal modo que:

15 la columna  $E_1$  funcionará como  $D_n$  en el precedente periodo

|       |       |    |           |    |
|-------|-------|----|-----------|----|
| id    | $E_2$ | id | $E_1$     | id |
| id    | $E_p$ | id | $E_{p-1}$ | id |
| id    | $C_1$ | id | $E_p$     | id |
| id    | $C_2$ | id | $C_1$     | id |
| id    | $C_m$ | id | $C_{m-1}$ | id |
| 20 id | $D_1$ | id | $C_m$     | id |
| id    | $D_2$ | id | $D_1$     | id |
| id    | $D_n$ | id | $D_{n-1}$ | id |

25 Durante cada periodo una solución  $B_2A_2$  es suministrada a la columna  $C_1$ ; sucesivamente la solución atraviesa las columnas C y D, mientras que el intercambiador iónico de las columnas toma el ión  $B_2$  y suelta el ión  $B_1$ .

De la columna  $D_n$  se extrae una solución roca

2072



en  $B_1A_2$ , que no es pura, sin embargo, puesto que contiene  $B_2A_2$ . En el aparato auxiliar representado por  $C_r$  una gran parte del  $B_1A_2$  disuelto se separa de la solución por enfriamiento, cristalización y separación de los cristales de la solución, así como anteriormente la solución madre es concentrada por evaporación en el aparato auxiliar  $E_v$  y posteriormente, continuamente devuelta a la columna  $D_1$ .

La composición apropiada del intercambiador iónico en la columna  $D_1$  que se conmuta periódicamente del grupo 2 al grupo 1, la cantidad de solución madre circulante en el segundo grupo de columnas a cargar después de la separación de  $B_1A_2$ , así como el número total de columnas que sea necesario, tienen que determinarse para cada caso separado mediante medidas de equilibrio y diagramas de solubilidad.

Sin embargo, cuando se trabaja de esta suerte, siempre resulta posible, en principio, producir una columna inicial en el primer grupo, que al final de cada período resulte llena con un intercambiador iónico que ha sido completamente convertido al estado de ( $B_2$ .I.E.) mientras que además, durante esta operación de carga, se producen cristales puros de  $B_1A_2$  de la solución extraída de la última columna del segundo grupo. La solución madre remanente de la producción de  $B_1A_2$  se devuelve, sin pérdidas, a la primera columna del segundo grupo.

Se hace notar que, como resultado del hecho de que la regeneración se conduce de modo que se produzca, a partir de la solución de  $B_1A_1$ , una solución virtualmente pura de  $B_2A_1$ , la columna  $E_1$  desconectada de la serie de columnas

2072



5 E al final del periodo de regeneración, no será nunca completamente regenerada; la columna contendrá siempre una cantidad de ( $B_2 \cdot I.E.$ ) justamente con una cantidad excesiva de ( $B_1 \cdot I.E.$ ) Naturalmente, el invento puede ser aplicado para doblas conversiones realizadas con intercambiadores tanto catiónicos como aniónicos.

El ejemplo siguiente ilustra más extensamente la naturaleza del invento y la manera en la cual puede ser puesto en práctica.

#### E J E M P L O

15 Efectuose una doble conversión entre una solución de  $Ca(NO_3)_2$  y una solución de KCl, resultando la producción de cristales de  $KNO_3$  y una solución de  $CaCl_2$ .

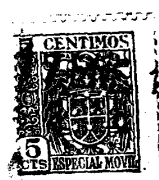
20 El intercambiador catiónico, empleado en este caso, fué el producto comercial normal Dower-50 (un estireno sulfonado). Este intercambiador intercambia más fácilmente iones K contra iones Ca que inversamente de modo que, de acuerdo con el texto precedente, la solución KCl funciona como la solución  $B_1 A_1$  (agente regenerante) y la solución  $Ca(NO_3)_2$  funciona como la solución  $B_2 A_2$  (agente de carga).

25 La operación de carga se realizó en 6 columnas ordenadas en serie, y divididas en dos grupos de tres columnas cada uno.

Para la operación de regeneración es suficiente un número de tres columnas dispuestas en serie.

Cada columna contenía 100 litros de Dower-50;

207201



1961

la capacidad de cada columna ascendía a 218 gramo-equivalentes de  $\text{CaO}$ ; el espacio libre entre las partículas del intercambiador catiónico ascendía a 40 litros por columna.

5 Por cada periodo de regeneración, se suministrarán 100 kg. de una solución de  $\text{KCl}$  al 25% a la primera de la serie de columnas que habían de ser regeneradas, mientras que se extraía de la última columna una cantidad total de 62 kg. de solución de  $\text{CaCl}_2$  con un contenido de 15,6% de  $\text{CaCl}_2$  y un contenido de 0.2 de  $\text{KCl}$ , después de dejar correr primeramente cerca de 30 kg. de agua que permaneció entre los espacios libres entre las partículas de Bower-50 como resultado de los lavados entre cada regeneración y carga de la columna.

15 La columna, desconectada al final de un periodo de regeneración, había sido regenerada en 80% al estado cargado de ión  $\text{K}$ ; en los espacios libres entre las partículas de Dower-50, habían permanecido 48 kg. de una solución de  $\text{KCl}$  al 25%; esta solución fue recuperada mediante lavado, después de lo cual la columna se adicionó a la última columna perteneciente al juego de columnas destinado a la carga. Por 20 cada periodo de carga, se suministraron 81,8 kg. de una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  al 60% (temp.  $90^\circ \text{C}$ .) la primera del juego de columnas destinado a ser cargado; después de dejar correr primeramente cerca de 30 kg. de agua se extrajo una solución 25 de 55,5 kg. de una solución de la última columna del segundo grupo, solución que contenía un promedio de 13,5% de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 38,7% de  $\text{KNO}_3$  y 47,8% de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Enfriando, cristalizando y centrifugando se

17  
207291



obtuvo de esta solución una cantidad de 17,6 kg. de cristales de  $KNO_3$ ; mediante evaporación, 20 kg. de agua fueron además eliminados de la solución madre por cada periodo, mientras que la solución madre concentrada se adicionaba a la primera columna del segundo grupo. Esta cantidad de solución madre ascendió hasta 18,4 kg. por periodo, con un promedio de 40.8% de  $Ca(NO_3)_2$  y 21,2%  $KNO_3$ .

La primera columna del primer grupo, desconectada al final de un periodo de carga, fué cargada hasta 100% con cationes; en los espacios libres entre las partículas de Dowen-50, permanecieron 58 kg. de una solución de  $Ca(NO_3)_2$  al 60%, que fueron recuperados, mediante lavado, antes de que la columna fuese regenerada.

Como se advertirá por lo que precede, el presente invento crea un nuevo proceso, altamente ventajoso, para llevar a cabo una doble conversión entre dos soluciones ionogéricas, por ejemplo, la doble conversión entre  $KCl$  y  $Ca(NO_3)_2$  para suministrar  $KNO_3$  y  $CaCl_2$ .

El presente proceso tiene la ventaja de permitir descargar de las columnas sometidas al tratamiento regenerativo indicado, una sola solución conteniendo un compuesto del ión separado del intercambiador iónico, que se halla sustancialmente libre de agente regenerante, mientras que al mismo tiempo, durante la operación de carga, se producen cristales, sustancialmente puros, de otro compuesto, sin que posean solución madre residual que no admite ser ulteriormente elaborada.

Además, gracias al nuevo método perfeccionado



7291

aquí descrito, resulta posible llevar a cabo un número de  
dobles conversiones de una manera mucho más económica de lo  
que podía hacerse hasta la fecha.

5 La presente solicitud, que corresponde a la  
presentada en Holanda con fecha 19 de Enero de 1.952, bajo  
el número 166.811, se acoge a los beneficios del artículo  
51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

15 1º.- Un método para cargar y regenerar un  
intercambiador iónico, empleado en un proceso de intercambio  
iónico, haciendo pasar la solución de carga sucesivamente a  
través de un juego de columnas, dispuestas en series relle-  
nas con el intercambiador iónico destinado a ser regenerado,  
a cargar y haciendo pasar la solución regeneradora a través  
de otra serie de columnas rellenas con el permutador iónico

- 13 -



207291

a regenerar en el que la solución de carga atraviesa dos grupos de columnas de carga y la solución de la última columna del segundo grupo, que resulta rica en el compuesto formado durante la carga y relativamente pobre en el agente de carga, se libera por cristalización, de una gran parte del compuesto formado durante la carga, y la solución madre es devuelta, después de ser concentrada, a la primera columna del segundo grupo de carga y en el que la solución regenerante pasa a través de la serie regenerante de columnas, de modo que se obtiene de la última columna una solución de conversión, virtualmente pura, y se interrumpen periódicamente las operaciones para desconectar la primera columna del primer grupo de las columnas de carga y hacer funcionar la columna, después de un lavado, como la última columna regenerativa, desconectando la primera columna de regeneración, en la cual el intercambiador iónico solo se halla parcialmente regenerado, y haciendo funcionar la columna, después de un lavado, como la última columna del segundo grupo de las columnas de carga; haciéndose funcionar a la primera del segundo grupo de las columnas de carga como la última del primer grupo de columnas y avanzando las columnas intermedias, en ambas series, un lugar en la serie.

2º.- Un método de carga y regeneración de un intercambiador iónico, como el reivindicado en el punto 1º, en el que el agente de carga es nitrato de calcio y la solución regenerativa es cloruro potásico.

3º.- Un método para cargar y regenerar un intercambiador iónico.



17 EN

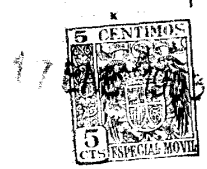
207291

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

5 La anterior Memoria consta de catorce hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 17 ENE. 1953  
P. A.

Alberto de Elzaburu  
Per Rodor.



207291

FIG. 1

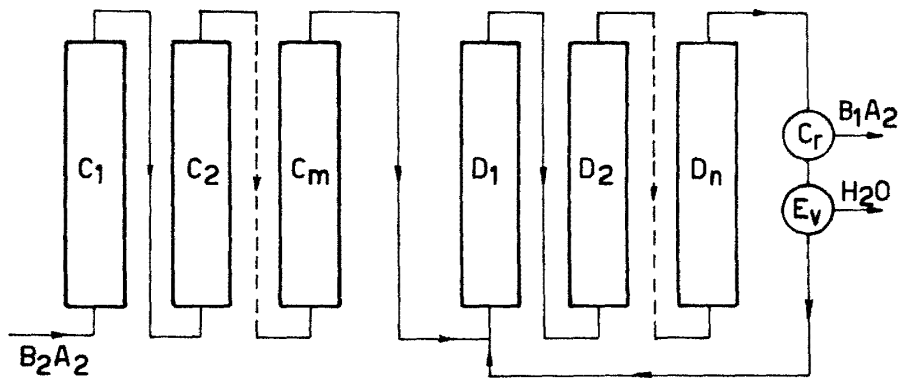
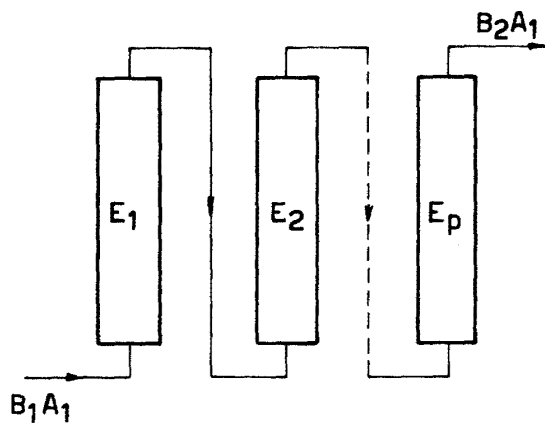


FIG. 2



PE. A.

*Eurl*