

208334

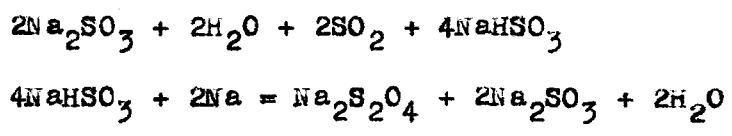
P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

208334

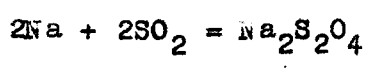
por "PROCEDIMIENTO, CON SU INSTALACION CORRESPONDIENTE, PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE HIDROSULFITO DE SOSA, PARTIENDO DE SODIO EN AMALGAMA Y DE SO<sub>2</sub> GASEOSO", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, domiciliada en Milano (Italia), Via F. Turati, 18.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invencion se refiere a un procedimiento, con su instalacion correspondiente, para la produccion continua de soluciones acuosas de hidrosulfito de sosa, partiendo de sodio en amalgama y de SO<sub>2</sub> gaseoso, en presencia de una solucion acuosa de bisulfito y de sulfito de sosa, o solucion vehiculo, segun las ecuaciones siguientes:



10



La reaccion directa entre el sodio y el SO<sub>2</sub> no tiene interes industrial puesto que es preciso operar en condiciones que dan un hidrosulfito demasiado impurificado por productos de descomposicion para poder ser utilizado en la practica; pero tambien el empleo de la solucion acuosa de sulfito y de bisulfito actuan-

15

208334



do como vehículo, dado que intervienen numerosas reacciones secundarias parásitas (son posibles alrededor de una veintena) que complican el problema, supone dificultades que han impedido hasta ahora la utilización industrial de este juego de reacciones aparentemente tan sencillas y verificadas en laboratorio.

Las exigencias tecnológicas (debidas también a las propiedades del hidrosulfito de sosa) que como es sabido deben respetarse en su totalidad para que un procedimiento basado en las anteriores reacciones sea realizable, son las siguientes:

1) el tiempo de permanencia del hidrosulfito en el reactor debe ser lo mas breve posible, para evitar su descomposición (formación de tiosulfatos, etc),

2) la solución de hidrosulfito obtenida debe ser concentrada lo mas posible para poder efectuar la operación llamada ensanchamiento, es decir, la separación por adición de cloruro de sodio, que da resultado satisfactorio respecto a aceptables rendimientos industriales solamente en determinadas condiciones de concentración,

3) el hidrosulfito obtenido debe ser lo mas puro posible, en particular ensuciado lo menos posible por el sulfito, ya que resulta imposible una subsiguiente separación de este último.

sea desde el punto de vista de la instalación (no se conocen proyectos que vayan mas allá de la proposición genérica de agitación en un reactor refrigerado conteniendo la solución vehiculotampón sobre la amalgama cargada y descargada por el fondo, mientras que el  $SO_2$  gaseoso es alimentado por la parte superior), sea desde el punto de vista del procedimiento (las patentes mas recientes proponen, por ejemplo, la adición de otras sales alcalinas neutras y debilmente ácidas a la solución, con temperaturas de 10 a 14°C. y un pH de 6 a 7); se puede decir que la busca de condicio-

208334



nes de funcionamiento que permitan alcanzar rendimientos elevados y a la vez elevadas concentraciones, no ha dado hasta ahora un resultado traducible a escala industrial.

Ahora el objeto de la presente invención es el conjunto de características de procedimiento e instalación que representan una mejora en las condiciones de funcionamiento tal que permite por fin la utilización en escala industrial de las reacciones de laboratorio.

En efecto, se ha encontrado que una de las condiciones esenciales para eliminar los inconvenientes deplorados hasta aquí, es una particular circulación intensiva de la solución vehículo llevándola con rápida alternativa a contacto con el  $\text{SO}_2$  y con la amalgama de sodio.

Hasta ahora no se había reconocido la importancia de la circulación de la solución entre las superficies de contacto con el  $\text{SO}_2$  y con la amalgama, respectivamente. En las proposiciones conocidas, el efecto no está ni siquiera considerado, así que faltan las otras características de procedimiento e instalación de la presente invención.

Siempre según la presente invención, el procedimiento puede efectuarse, sea entre dos reactores donde la solución reacciona separadamente con el  $\text{SO}_2$  y con la amalgama de sodio, respectivamente, sea en un solo aparato que tenga apropiadas características. En el caso de la variante con dos reactores distintos es preciso asegurar también una intensiva circulación entre ellos.

Siempre según la presente invención, las demás condiciones bajo las cuales deben tener lugar estas reacciones para alcanzar el deseado resultado son:

- 1) temperatura de 10 a 25°C., preferiblemente superior a 15°C.
- 2) pH mantenido en los límites entre 5.4 y 5.8.

208334



3) contacto entre la solución y el  $\text{SO}_2$  sobre una superficie de tronco de paraboloides de revolución en movimiento rotatorio muy rápido y de área tal que su relación respecto al área del líquido en reposo sea, por lo menos, 1.2 : 1.

5 4) exclusión de la zona central del paraboloides, correspondiente a su cumbre, obtenida por medio de un alzamiento apropiado sobre el fondo del reactor.

5) amalgama de mercurio;

a) en capa delgada (de 2 a 5 mm., aproximadamente);

10 b) circulando por gravedad en un canal periférico inclinado;

c) descargado no completamente agotado (concentración en sodio alrededor de 0.001-0.002% en peso contra alrededor de 0.01-0.05 a la entrada);

d) no agitado.

15 La extracción de la solución final tiene lugar, preferiblemente, por la parte alta del reactor en el cual se encuentra la amalgama, o por la parte alta del reactor único, respectivamente.

En lo que concierne a la concentración de la solución tampon-vehículo, puede elegirse de la manera mas conveniente según el tipo de solución producida que se quiera obtener (concentrada para ensanamiento o diluida para aplicaciones particulares) puesto que con el procedimiento según la invención no hay las dificultades que hasta ahora se encontraban en la escala industrial. Así por ejemplo, si se trabaja en las condiciones antes indicadas, partiendo de una solución tampon de sulfito-bisulfito de sodio con concentraciones en  $\text{SO}_2$  hasta de 70 g/l. y con una introducción de  $\text{SO}_2$  gaseoso en relación estequiométrica con el sodio enviado como amalgama, es posible el obtener soluciones de hidrosulfito en el límite de la solubilidad, capaces de dar un producto sólido terminado con titulación superior al 85% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , con rendimientos globales entre el 50 y el 65%.

20

25

30

208334



Análogamente, partiendo de soluciones venículo conteniendo 15 g/l., por lo menos, de  $SO_2$  y siempre en las condiciones indicadas, se puede obtener, con rendimientos del 70 al 80%, soluciones de hidrosulfito de 40 g/l., por lo menos, empleables para operaciones tales como las de decoloración.

Para poner mejor de manifiesto la invención con sus características y otras mas aún, vamos a referirnos a las figuras de las dos láminas de dibujos adjuntas.

En los dibujos:

10 La fig. 1ª representa esquemáticamente el ciclo del procedimiento efectuado con dos aparatos diferentes;

La fig. 1ª b muestra en planta un detalle de la fig. 1ª a;

La fig. 2ª muestra esquemáticamente una forma de ejecución preferida de un reactor perfeccionado, y

15 La fig. 2ªb muestra una vista en planta de la fig. 2ªa.

Refiriéndonos a las figuras 1ªa y 1ªb, 1 es el aparato en el cual tiene lugar la reacción entre la solución y la amalgama. En el aparato hay el agitador 2 que renovando la solución en la zona de contacto, acelera la reacción entre la amalgama y la solución. El mercurio amalgamado recorre por gravedad en el aparato un canal circular 3, en el cual se introduce por una entrada 4 y desde el cual se descarga por una salida 5, mientras que el diafragma 6 (ver la fig. 1ªb) tiene por finalidad impedir que la amalgama pueda pasar directamente desde la alimentación 4 a la salida 5 sin haber recorrido el canal 3.

20 La solución contenida en el aparato 1 es aspirada a través del tubo 7 por la bomba 8 y enviada por el tubo 9 al serpentín de refrigeración (no representado en el dibujo).

La solución enfriada entra seguidamente en el aparato 10 provisto de un agitador enérgico 11, que da a la superficie de contacto entre la fase líquida y la fase gaseosa la forma de un tronco de para-

30

208334



bololoide de rotación. En este aparato 10 es donde la solución toma contacto con el  $SO_2$  en fase gaseosa, introducido por el tubo 12.

La solución que ha absorbido el  $SO_2$  sale del aparato 10 a través de un conducto en sifón 13 para funcionamiento en reposo (con tubo de conexión 14 para evitar el cebado del sifón). La solución vuelve por gravedad al aparato 1. También en el aparato 1 es ventajoso tener una agitación tal que dé al líquido la superficie de un tronco de paraboloides.

La alimentación, constituida por una solución de sulfito y de bisulfito de sosa, es introducida en el aparato 10 por 15, con una válvula hidráulica (no representada).

La descarga de la solución producida puede ser obtenida de manera continua en el aparato 1 a través del conducto de rebose 16. Los aparatos 1 y 10 marchan en ciclo continuo.

En las figuras 2<sup>a</sup> y 2<sup>b</sup> está representada una forma de ejecución perfeccionada de aparato que permite realizar las condiciones de circulación según la invención en un reactor único.

Refiriéndonos a dichas figuras, el aparato 17 está constituido por una envoltura cilíndrica de fondo plano, cerrada por arriba por una cubierta 18 a cuyo través pasa el árbol del agitador 19 y sobre la cual están aplicadas la entrada 20 para introducción del  $SO_2$  en estado gaseoso y la abertura 21 que comunica con la atmósfera a través de una válvula hidráulica corriente (no representada en el dibujo). Sobre el fondo está aplicada una elevación 22 en escalón circular y un ápice en el centro. Sobre el escalón circular en canal se desliza la amalgama; este escalón está inclinado de modo que la amalgama trabaja en capa delgada de 2 a 5 mm. En efecto, la amalgama entra por 23 en el canal 24 inclinado y pasa a la descarga 40, que está separada de la entrada 23 mediante el diafragma 26.

El perfil 22 presenta en el centro una cumbre que se eleva res-

208334



pecto al canal tanto como sea preciso para asegurar que durante la marcha, teniendo lugar la citada formación de una superficie de tronco de paraboloides, no permanece líquido alguno en el centro donde la agitación es menos eficaz.

5 El agitador 19 está constituido por palas perfiladas de manera que siguen en parte el perfil de dicha elevación central pero en forma de excluir el contacto con la amalgama. El sentido de rotación del agitador concuerda con el sentido de recorrido de la amalgama.

10 El calor de reacción es sustraído, por ejemplo, por medio de una camisa exterior (no representada en el dibujo) en la cual circula un fluido refrigerante, o por un haz cambiador 27 dispuesto en el exterior del aparato, en el cual el fluido refrigerante entra por 28 y sale por 29. La superficie del cambiador está dimensionada de manera que mantiene la temperatura del líquido en el reactor entre 10 y 25°C., aproximadamente, preferiblemente entre 15 y 25°C.

La circulación de la solución en el refrigerador puede tener lugar mediante un propulsor, o sin él, utilizando en este último caso únicamente la rotación de la propia solución en el aparato reactor, rotación que es producida por el agitador. Esto es posible disponiendo los conductos de salida 30 y de retorno 31 tangencialmente respecto al aparato, como se indica en el dibujo. El aparato es alimentado de manera continua con la solución vehículo, 25 mientras que la solución de hidrosulfito es descargada, continuamente, a través de salidas no representadas en las figuras.

El  $SO_2$  correspondiente es enviado en fase gaseosa a través de la entrada 20, Este aparato tiene también la característica de marchar en ciclo continuo. La descarga de la producción es efectuada de manera continua a través de un reposadero corriente y sifón 30



(no representados en el dibujo).

En este aparato se verifica una circulación intensa de la solución entre las superficies que separan las diferentes fases. En lo que concierne a la potencialidad del reactor, está en relación  
5 con el diámetro de este; con un diámetro de 500 mm. el aparato puede tratar, con buenos rendimientos, de 2 a 3 kg/h; con uno de 700 mm. hasta 3 a 4 kg/h, y con uno de 1000 mm. hasta 5 a 6 kg/h. de sodio.

Estos aparatos convienen para preparar soluciones de hidrosulfito bastante concentradas (130-160 g/l de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) para pasar a la preparación del hidrosulfito de sodio sólido (ensanchamiento) así como para preparar soluciones más diluidas (40-100 g/l de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) para empleo directo en la decoloración de papeles, o en  
10 otras aplicaciones análogas, como ya antes se dijo.

Es importante que la amalgama sea descargada sin completo agotamiento.

En el caso de las figuras 1ª y 1ª también los reactores 1 y 10 tendrán los fondos convenientemente levantados y los agitadores perfilados análogamente a los del reactor de las figuras 2ª y 2ª.

Con las particularidades que constituyen las características de la presente invención, se realiza, en conclusión, en la formación del hidrosulfito, condiciones de funcionamiento tales que equilibran en parte los resultados contrastantes, factores esenciales que influyen en esta producción; reducción máxima del contenido en  
20 impurezas del producto; descomposición mínima del hidrosulfito en el reactor, concentraciones del producto y rendimientos conjuntos elevados tales como para permitir la aplicación del procedimiento en escala industrial.

208334



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente italiana nº 3480 (prov.), depositada en 21 de Marzo de 1952, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento, con su instalación correspondiente, para la producción continua de soluciones acuosas de hidrosulfito de sosa, partiendo de sodio en amalgama y de  $SO_2$  gaseoso, con vehículo de solución tampón acuosa de sulfito y de bisulfito de sosa, caracterizado porque, la reacción de la solución sobre la amalgama y la reacción de la absorción del  $SO_2$  tienen lugar sobre superficies de contacto distintas, en movimiento relativo rápido y con una circulación muy intensa de la solución entre las dos superficies de contacto respectivas, y porque la superficie de contacto entre el  $SO_2$  gaseoso y la solución es la de un tronco de paraboloides de rotación y la superficie de contacto entre la amalgama y la solución es la de un anillo circular periférico en el reactor.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, el área de dicha superficie de tronco de paraboloides en contacto de la solución con el  $SO_2$  gaseoso es 1,2 veces, por lo menos, superior a la superficie que el líquido presenta cuando está en reposo.

3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, las dos citadas reacciones se efectúan en aparatos separados entre los cuales circula la solución en ciclo cerrado.

4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque, las dos citadas reacciones se efectúan en un apa-

208334



rato único cuya zona central es mantenida libre de solución casi estancada.

5 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque, la amalgama circula en capa delgada, preferiblemente de 2 a 5 mm. de espesor, aproximadamente.

10 6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizado porque, la concentración en sodio de la amalgama es, preferiblemente, de 0.04 a 0.05% en peso, aproximadamente, a la entrada y la amalgama es descargada no agotada completamente, preferiblemente con concentraciones de 0.001 a 0.002% en peso, aproximadamente.

15 7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizada porque, se opera con un pH entre 5,4 y 5,8 y a una temperatura alrededor de 10 a 25°C, preferiblemente superior a 15°C.

15 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque, se opera con una introducción de SO<sub>2</sub> gaseoso en cantidad substancialmente estequiométrica respecto al sodio.

20 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, el reactor utilizado para efectuar juntas o separadas las reacciones del procedimiento, consta de un fondo elevado centralmente, preferiblemente en forma de un cono con un escalón periférico, y lleva un agitador central con palas perfiladas según el perfil de dicho fondo elevado, pero excluyendo un contacto entre las palas y la amalgama, y de manera de permitir una  
25 centrifugación del líquido en superficie de paraboloides teniendo libre de líquido la parte central del fondo del reactor.

30 10<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 4<sup>a</sup>, o las 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> en lo que afecta a la reacción entre la solución y la amalgama, caracterizado porque, el reactor lleva un canal anular periférico inclinado y un escalón con una entrada y una salida

208334



contiguas y con una pared-tabique entre ellas.

11<sup>a</sup>.-- Procedimiento, según la reivindicación 10<sup>a</sup>, caracterizado porque, el reactor lleva un dispositivo de descarga para la solución dispuesto en la parte superior.

5 12<sup>a</sup>.-- Procedimiento, según las reivindicaciones 9<sup>a</sup> a 11<sup>a</sup>, caracterizado porque, el reactor está equipado con una refrigeración mediante camisa.

10 13<sup>a</sup>.-- Procedimiento, según las reivindicaciones 9<sup>a</sup> a 11<sup>a</sup>, caracterizado porque, el reactor está equipado con una refrigeración exterior ligada a los conductos de salida y retorno para el líquido a enfriar, cuyos conductos están dispuestos en asa tangencialmente respecto al reactor.

15 14<sup>a</sup>.-- Procedimiento, según las reivindicaciones 9<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque, el reactor lleva paredes sobre-elevadas de manera de contener el líquido de reacción aun cuando este, sometido a rotación en torbellino, suba a lo largo de dichas paredes en tanto que la superficie libre adquiere la forma de un paraboloides o de un tronco de paraboloides de rotación muy pronunciada.

20 15<sup>a</sup>.-- Procedimiento, según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque, partiendo de soluciones vehículo conteniendo de 15 a 70 g/l de SO<sub>2</sub> se obtienen soluciones acuosas de hidrosulfito de sodio con concentraciones desde 40 g/l de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hasta el límite de saturación.

25 16<sup>a</sup>.-- Procedimiento, con su instalación correspondiente, para la producción continua de soluciones acuosas de hidrosulfito de sodio, partiendo de sodio en amalgama y de SO<sub>2</sub> gaseoso.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de dos láminas de dibujos.

Madrid, a 18 de Marzo de 1953.

MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica.

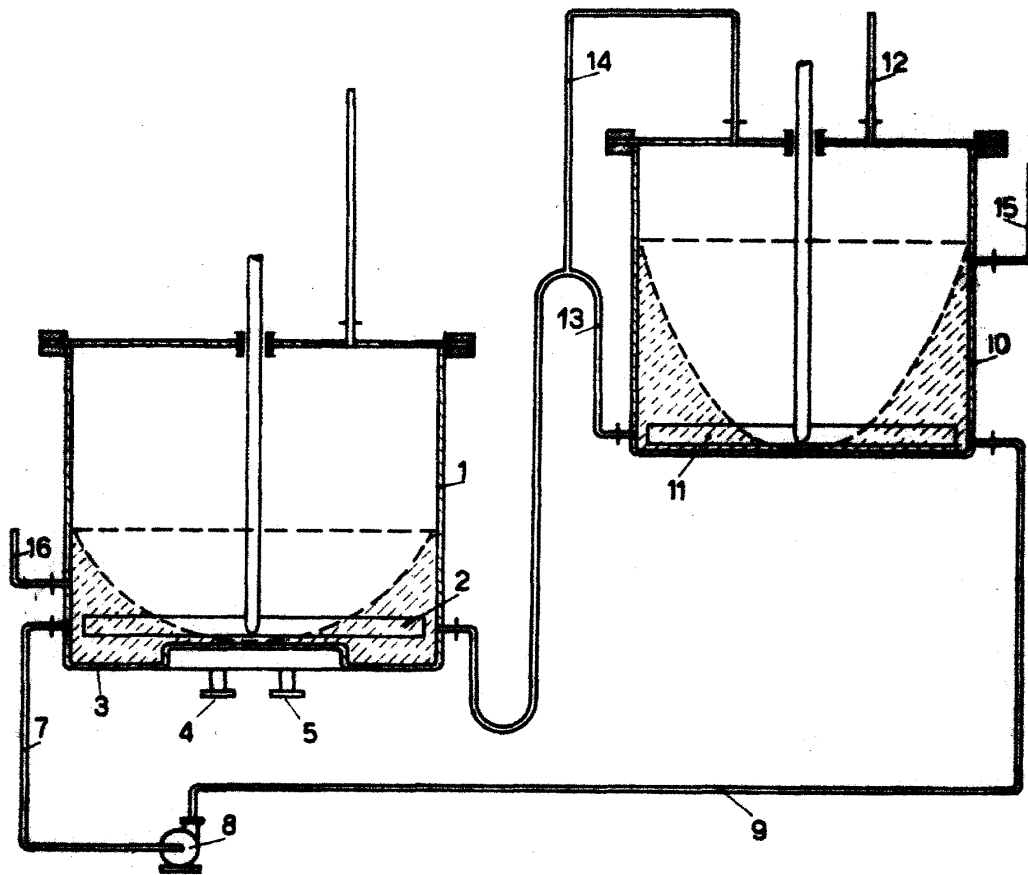
p. a.

ISERN MIRALLA

FIG. 1a



208334



Escala variable.

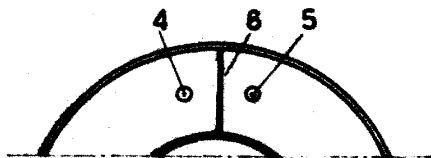
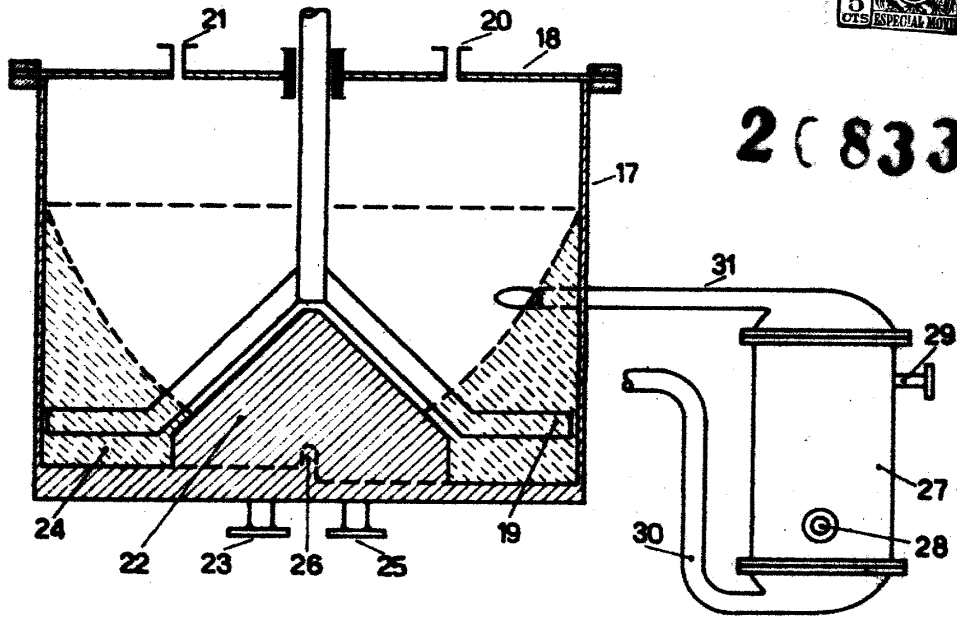


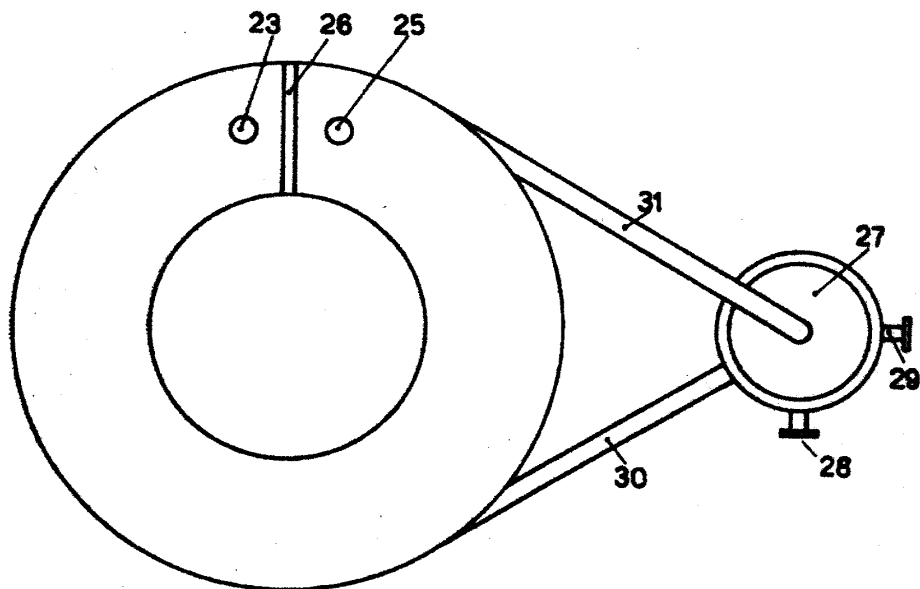
FIG. 1b

Madrid, a 18 de Marzo de 1953.

FIG. 2a



208334



Escaia variable

Madrid, a 18 de Marzo de 1955.

FIG. 2b