



209478

MEMORIA DESCRIPTIVA 209478

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años,

a favor de Pieter SMIT.

con domicilio en 90, J.T. Cremerlaan, + SANTPOORT (Holanda)

de nacionalidad Holandesa

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SUBSTANCIAS  
CON PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS Y ABSORBENTES DE  
IONES".

de la que es inventor, El Solicitante.

Reivindicándose la prioridad de la patente depositada  
-en Holanda en 27 de Mayo de 1.952 bajo el n° 169.879



209478

En la solicitud de Patente Holandesa nº 167.398 se ha descrito un procedimiento para la preparación de intercambiadores de cationes a partir de lodo ácido y sustancias análogas que son calentadas muy lentamente hasta conseguir su solidificación formando un gel homogéneo. Se ha comprobado ahora, que de acuerdo con la composición variante de estos productos, resulta muy difícil dar una norma fija en la que se efectúa dicha solidificación. Una y otra vez han de ser modificadas las condiciones de temperatura y su duración, de suerte que al trabajar con distintas cargas de lodo ácido, se suelen presentar ciertas dificultades.

Según el procedimiento de la presente invención se subsanan estas dificultades, permitiendo proceder de acuerdo con una norma fija, que no esté sometida a grandes modificaciones, en tanto que además, la posibilidad de preparar un producto de calidad inferior se reduce considerablemente. Según la presente invención se puede alcanzar la temperatura apropiada en menor espacio de tiempo, y aun cuando existe cierta acción espumante y se consigue un producto de gelación demasiado poroso y con deficiente peso por litro, se puede obtener a pesar de todo un buen producto final mediante un repetido fraccionamiento del producto de solidificación que se vuelve a calentar con el lodo ácido. A este fin, por lo menos al principio, se deben incluir además de los gránulos, el lodo ácido u otro componente líquido, de modo que los gránulos con cada operación se impregnan hasta el núcleo. El producto de solidificación durante este tratamiento no solamente se hace pau-



209478

latinamente más denso, sino asimismo adquiere una mayor actividad y estabilidad de forma. Con el fin de poder evitar una fuerte acción espumante, debe tenerse cuidado de que no se presente demasiado líquido libre. A este efecto, por ejemplo, se pueden rociar los gránulos con el líquido, o bien éste puede ser agregado oportunamente en pequeñas cantidades. El fraccionamiento de la masa se efectúa muy eficazmente mediante un dispositivo agitador. Por lo general, resulta conveniente efectuar el calentamiento paulatinamente al principio y, por ejemplo, procurar no exceder los 140° C. Si así se desea se puede aumentar esta temperatura más adelante. No se experimenta descomposición excesiva del ácido sulfúrico. Aun cuando, por consiguiente, se produce una acción espumante del lodo ácido durante la reacción, este fenómeno no resulta exorbitante, en el caso de que el lodo ácido se agregue con cierta precaución. Para la preparación de un buen producto según la presente invención, se precisa por lo tanto un largo periodo de reacción que debe durar al menos tres horas, pero preferentemente más tiempo y aun llegar a alcanzar uno o varios días. Generalmente se obtiene un buen resultado mediante una prolongada duración del periodo de reacción, por lo que el producto final se hace más denso y queda exento de capilares no operativos como ocurre en otros casos.

El procedimiento según la presente invención por otra parte resulta ser muy interesante, ya que la preparación del absorbente necesariamente no ha de producir desperdicios. Tales desperdicios por lo demás, si así



209478

se desea, después de haber sido molidos, pueden ser agregados a la masa durante la reacción y con la cual tienden a formar un producto homogéneo al cabo de algún tiempo. De esta manera asimismo otras sustancias

5 que no han sido preparadas a partir de lodo ácido, pueden ser trabajadas con éxito, cosa que no puede hacerse de otro modo. Las referidas sustancias son desperdicios polvorientos o granulosos de la preparación de intercambiadores o absorbentes de iones obtenidos por otro procedimiento distinto al de la presente invención; a saber

10 madera carbonizada, carbón activo y sustancias que todavía no han reaccionado, madera en polvo y gránulos, carbón, asfalto, etc. Por consiguiente, la presente invención no queda limitada a servirse exclusivamente de

15 lodo ácido como primera materia, aun cuando un componente de la reacción debería estar presente durante cierto tiempo en fase líquida, con el fin de convertir componentes de poros demasiado anchos en sustancias más porosas. Por este motivo, pueden servirse además del fino

20 lodo ácido, también de lodo ácido más grueso, betún, asfalto, alquitrán corriente, melaza, etc., así como de sustancias sólidas, las cuales mediante la reacción, adquieren temporalmente una fase líquida. A más de esto, el ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante; ácido sulfoclorico y productos químicos similares deben estar presentes durante la reacción. La concentración de estos productos químicos y la cantidad a emplear, son arbitrarias, ya que resulta imposible dar ninguna norma fija. La naturaleza de la materia prima, la duración de la reacción,

25 la temperatura, etc. ejercen cierta influencia, pero cual-

30



209478

quier experto en la materia facilmente puede establecer la cantidad y la concentraci3n 3ptimas. Por lo general, la cantidad de sustancia s3lida no ser3 m3s del 50% del peso de la cantidad del componente l3quido, dado que de  
5 otra manera casi resulta imposible obtener gr3nulos densos.

Al llevar a la pr3ctica el procedimiento por un m3todo discontinuo, ser3 factible emplear, por ejemplo, un recipiente calentado externamente, provisto de un agi-  
10 tador, el cual se llenar3 de una peque1a cantidad de lodo 3cido que se calienta hasta que termine la acci3n espumante y se forme una masa s3lida y granular con el contenido. A 3ste se le agregan oportunamente peque1as cantidades de lodo 3cido, cada vez, despu3s de haber terminado la intensa acci3n espumante. Los gr3nulos, al cabo  
15 del tiempo, se hacen m3s duros y m3s activos, de modo que, despu3s que el 3cido haya sido removido por un lavado y ellos mismos, si as3 se desea, hayan sido fraccionados, dan el producto final. Este objeto se consigue m3s r3-  
20 pidamente al iniciarse el procedimiento mezclando gr3nulos ya formados u otro material s3lido conveniente con el lodo 3cido. Puede hacerse necesaria la agregaci3n de 3cido sulf3rico fumante o un fuerte 3cido sulf3rico antes o durante la reacci3n.

Sin embargo, seg3n la presente invenci3n, resulta mejor llevar el procedimiento a la pr3ctica mediante un m3todo continuo o semi-continuo. Como dispositivo para este fin puede utilizarse, por ejemplo, un tubo horizontal calentado por el exterior, dentro del cual un eje horizontal provisto de 3labes y / o un tornillo sin fin gi-  
30



209478

ratorios. No obstante, asimismo pueden utilizarse otros dispositivos como, por ejemplo, cilindros u otros cuerpos huecos giratorios, cilindros verticales provistos de un agitador, dispositivos mezcladores, etc.. El calentamiento puede hacerse directamente o bien indirectamente. En el Ejemplo primero, se describe un dispositivo práctico.

Aun cuando el producto final a veces será empleado como un intercambiador de cationes, según el procedimiento de la presente invención pueden prepararse también excelentes absorbentes, por ejemplo, agentes decolorantes, granulares o polvorientos. Por lo general, el producto obtenido puede emplearse de ambas maneras. Puede servir para sustituir carbón animal o de hueso, al procurar que se halle presente un esqueleto mineral en los granulos, por ejemplo, por agregación de gránulos de apatita. Puesto que en la actualidad resulta muy difícil conseguir carbón de hueso en grandes cantidades, habrá una gran demanda de este producto.

Con un dispositivo adecuado para llevar a la práctica el presente procedimiento, se puede fabricar además un producto final de forma redonda y tamaño granular conveniente. Para este propósito el agitador puede servir para fraccionar la masa sólida consiguiendo el tamaño granular durante la agitación o el transporte. Esta acción se presenta eficazmente antes de la última agregación del componente líquido. En un dispositivo de funcionamiento continuo, este fraccionamiento puede llevarse a la práctica debido al hecho de que el dispositivo de transporte casi tiende a establecer contacto con la pared o



209478

los brazos agitadores que se sitúan frente a ciertas superficies. Un tamaño granular conveniente es el de 0.4 y 0.7 mm.

5 En la actualidad existe cada vez más interés por los anfolites, los cuales son productos que poseen propiedades intercambiadoras de cationes así como de aniones, ya que han sido encontrados métodos de regeneración para dichos productos.

10 Según la presente invención pueden obtenerse anfolites de una manera conveniente al agregar en primer lugar intercambiadores de aniones, preferentemente en forma de polvo, durante el procedimiento de la presente invención y antes de la última agregación del componente líquido, y a continuación por introducción de grupos de amonio de amino, imino o cuaternarios de manera distinta. Un buen efecto se consigue, por ejemplo, por la adición de una reducida cantidad de piridina. Esta manipulación a menudo ejerce una influencia favorable sobre las propiedades absorbentes y decolorantes  
15 generales del producto final.  
20

Resulta evidente que, puesto que según la presente invención pueden obtenerse tales productos divergentes, no solamente la duración de la reacción, sino también la temperatura es de gran importancia para la obtención de productos con las deseadas y óptimamente buenas  
25 propiedades.

A este fin se pueden dar ciertas reglas generales. Si se desea obtener un producto que posea la mayor cantidad de grupos sulfónicos posible, por consiguiente, un  
30 intercambiador de cationes con un carácter fuertemente



209478

ácido, resulta importante mantener la temperatura baja durante la reacción. Sin embargo, el periodo de reacción siempre ha de prolongarse con este método y por tal motivo la temperatura preferentemente no será inferior a los 60° C. No obstante, según la presente invención, se pretende preparar especialmente un intercambiador de cationes con caracter debilmente ácido; y en la actualidad han sido encontradas solicitudes interesantes para tales productos, los cuales se destacan por sus propiedades fuertemente selectivas. Según la presente invención se puede conseguir una variación de las propiedades ácidas por la aplicación de una temperatura más o menos elevada durante la preparación, especialmente durante la fase final de la reacción, Cuanto más elevada sea la temperatura, tanto mas debil será el caracter ácido del producto final, elevándose cada vez mas el valor pH en el cual todavía resulta posible desintegrar las sales . Tales productos como intercambiadores de H-iones prácticamente no sirven para separar la Ca de soluciones  $\text{CaCl}_2$ , y finalmente, a calentamiento superior durante la preparación ni siquiera de soluciones de acetato de calcio. Empero, una temperatura de 300° C en la fase final de la reacción preferentemente no excederá este valor puesto que a temperatura mayor la estructura del producto llega a ser peor. La temperatura puede ser inferior cuando el agente oxidante, a saber, ácido nítrico, nitratos, oxigeno o aire se suministra durante la estructura del producto que resulta mejor.

Para la obtención de intercambiadores de cationes muy debilmente ácidos, según la presente invención, se



209478

puede proceder de otra manera, procurando que la última fase de la preparación se efectúe por separado después de que los ácidos hayan sido lavados parcial o totalmente del producto. El producto de esta manera, es capaz de soportar temperaturas más elevadas. Un tratamiento eficaz para la obtención de la diferencia en la concentración del carácter ácido del producto final se consigue además por la adición de álcali al producto lavado antes o durante este último tratamiento y en sentido general de tal manera se aumenta la actividad del producto. Además será posible influenciar la reacción por la introducción de gases de función oxidante dentro del dispositivo durante dicha reacción. Estos gases, en especial, ejercen su influencia durante la fase final de la reacción. La manipulación se explica en uno de los ejemplos. La adición de lodo ácido, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico fumante y otros componentes puede efectuarse en diferentes etapas. La adición de lodo ácido u otro líquido o fluidos debe hacerse gradualmente y dentro de un aparato de funcionamiento continuo en lugares distintos del mismo, a menos que la realización sea tal que una distribución se efectúe automáticamente. Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de un tambor o tubo horizontal montado en posición algo inclinada.

Finalmente se exponen algunos ejemplos de carácter no limitativo.

Ejemplo primero: Un tubo de hierro hecho de acero V2A con diámetro de 80 cm. y longitud de 800 cm. El tubo es de doble pared y cerrado en los extremos. En el centro se monta un eje horizontal provisto de álabes ra-



209478

santes con la pared con tolerancia de 2 mm. El eje efectuará 2 r.p.m. En el lado superior del tubo se encuentran dos tapas de inspección con un total de cuatro distribuidas en un total de cuatro por toda su longitud.

5 Por un lado el tubo está provisto de un orificio de suministro, y por el otro de un orificio de escape. El tubo se monta con una inclinación que resulta ser de 25 cm. por encima del lado de suministro. Posee además aberturas de suministro secundarias a 100, 200, 300 y  
10 400 cm. de distancia de la abertura de suministro principal en el lado superior.

El gas desarrollado en el tubo se aspira por una abertura de 12 cm. en el centro del lado superior. En este caso en su mayor parte es gas  $SO_2$  y muy apropiado  
15 como materia prima para una fábrica de ácido sulfúrico.

El calentamiento del tubo se efectúa por un medio conveniente, a saber, un aceite mineral. No obstante, puede hacerse el calentamiento también por medio de gas, y, en todo caso, durante la primera fase, ca vapor. Para  
20 propositos de control se montan termómetros en distintos lugares.

A este dispositivo se suministran 180 litros de un lodo ácido fino de un refinación de aceite mineral uniformemente por hora, de los cuales 150 se introducen por  
25 el suministro principal y 30 litros durante el suministro último, siendo la temperatura de la camisa  $150^{\circ} C$ . El escape se controla de tal manera que el tubo quede prácticamente repleto con el producto de reacción, con el fin de obtener un producto final de buena calidad, a menudo  
30 se hace preciso depender de la concentración ácida del lo-



209478

do ácido, añadiendo ácido sulfúrico fumante, por ejemplo, con un contenido de un 30% de  $SO_3$ . Esta cantidad casi siempre varía entre 0 - 60 litros por hora, y puede ser agregada una vez por hora, siendo distribuida

5      uniformemente por todos los orificios de suministro. El producto final tiene una capacidad intercambiadora en una solución  $N\text{CaCl}_2$  de 0.9 m aeq, por gramo de sustancia seca, en una solución de N acetato calcico de 1.8 m aeq, en lejía sodica N de 4.1 m aeq.

10      Cuando la temperatura se mantiene a un valor inferior, la capacidad intercambiadora se aumenta en la solución de  $\text{CaCl}_2$  y de acetato de calcio, disminuyendo a temperatura más elevada. En este último caso, la capacidad aumenta en la solución de  $\text{NaOH}$ .

15      Ejemplo segundo: En el ejemplo primero la pared doble consta de dos secciones de separación idénticas. En la primera sección la temperatura es de  $110^\circ\text{C}$ . y en la segunda de  $200^\circ\text{C}$ . Se obtiene un gránulo más duro.

20      Ejemplo tercero: En el ejemplo primero se suministra gradualmente por hora el lodo ácido en el suministro principal con 20 kg. de desperdicios de la preparación y 20 kg. de ácido sulfúrico fumante.

Ejemplo cuarto: En el ejemplo tercero se agrega en lugar de los desperdicios 30 kg. de serrín.

25      Ejemplo quinto: En el ejemplo segundo, en lugar de 180 litros de lodo ácido, se agregan 140 litros de lodo ácido, 40 kg. de betún mineral y 80 kg. de ácido sulfúrico fumante.

30      Ejemplo sexto: En el ejemplo primero se agregan, además del lodo ácido, 100 kg. de gránulos de apatita



209478

porosa con tamaño granular de entre 0,3 y 0,8 mm.

5 Ejemplo séptimo: En el ejemplo, primero se agregan además del lodo ácido, 30 kg. de un intercambiador de aniones pulverizados con grupos de amonio cuaternarios como grupos polares.

Ejemplo octavo: En el ejemplo primero, además del lodo ácido, se agregan en la última abertura de suministro 10 kg. de piridina por hora.

10 Ejemplo noveno: El producto final obtenido según el ejemplo primero es lavado, y después provisto del 5% de NaOH con respecto a la sustancia sólida del producto. Este NaOH se agrega como solución de lejía al 20%.

15 La mezcla, a continuación, se lleva a una temperatura de 150° C. durante media hora. Después de su lavado con ácido y agua, se obtiene un intercambiador de cationes debilmente ácido con una capacidad de solamente de 0,05 m aeq. en una solución de  $N_2CaCl_2$ .

20 Ejemplo décimo: En el ejemplo primero el calentamiento no se efectúa indirectamente por una camisa, sino directamente con aire a una temperatura de 260° C. que se introduce por el lado de escape y se remueve en el lado de suministro, en el cual la temperatura ha caído a 110° C.

25 N O T A

Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose la prioridad de la Patente depositada en Holanda en 27 de Mayo de 1.952 bajo el número 169.879 los puntos siguientes:

30



5 1.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, por el calentamiento de sustancias carbonosas líquidas en presencia ácido sulfúrico fumante y sustancias análogas, caracterizado porque el producto sólido obtenido debido al calentamiento se mantiene en contacto con la sustancia líquida durante largo periodo de tiempo.

10 2.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de lodo ácido.

15 3.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de la reacción se aumenta gradualmente a un máximo de 300° C.

20 4.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque el periodo de reacción asciende a por lo menos tres horas.

25 5.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las sustancias sólidas se agregan durante la reacción.

30 6.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de



209478

iones, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se agrega ácido sulfúrico fumante o un fuerte ácido sulfúrico durante la reacción.

5           7.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añaden intercambiadores de aniones o sustancias que los producen.

10           8.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el carácter ácido de la sustancia se hace variar por cambio de la temperatura  
15 final de la reacción.

          9.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto, después de ser lavado,  
20 es mezclado con álcali y calentado otra vez.

          10.- Procedimiento para la preparación de sustancias con propiedades intercambiadoras y absorbentes de iones, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a  
25 cabo en un tubo prácticamente horizontal provisto de un agitador con aberturas de suministro y escape en ambos extremos, cuyo tubo se calienta interior o exteriormente.

          11.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SUBS-  
30 TANCIAS CON PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS Y ABSORBENTES



209478

DE IONES.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede, y se reivindica en su Nota.

5 Esta memoria consta de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 de Mayo de 1.953

Pieter Smit

P.A.