

AÑO 1.958

Expediente núm.



244865

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

244865

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

JOH. A. BENCKISER GmbH, Chemische Fabrik,
Alemana, de nacionalidad
domiciliado en LUDWIGSHAFEN a.Rh. (Alemania)
calle de Frankenthalerstrasse núm. 3

por:

Procedimiento para eliminar pequeñas cantidades de electro-
litos energicos de disoluciones de electrolitos más
débiles

Nº 10540

Agente Sr. Fernandez Candelas.



23 OCT 1934

244865

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de
JOH. A. BENCKISER GmbH. Chemische Fabrik,
de nacionalidad alemana, domiciliada en
LUDWIGSHAFEN a.Rh., Frankenthalerstrasse,
3 (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA
ELIMINAR PEQUEÑAS CANTIDADES DE ELECTRO-
LITOS ENÉRGICOS DE DISOLUCIONES DE ELEC-
TROLITOS MAS DÉBILES".

.....oo000oo.....

Para desalar disoluciones con un contenido de elec-
trolito de más de 2% se ha recomendado el empleo de celdas elec-
trodiálíticas. Estas se componen de una cámara catódica y de
otra anódica y de cámaras dispuestas alternativamente de mem-
5 branas para el intercambio de cationes y de aniones, de las



2301

cuales se unen siempre entre sí las impares y las pares. A través de estos dos grupos de cámaras independientes recíprocamente corren la disolución que se ha de desalar y otro electrolito adecuado, mientras al mismo tiempo se aplica a los electrodos una diferencia de potencial. Bajo el influjo de la corriente se conducen los aniones a través de las membranas de intercambio de aniones, y los cationes a través de las membranas de intercambio de cationes, de tal modo que en uno de los grupos de cámaras se logra enriquecer el electrólito y en el otro grupo de cámaras se logra la reducción del electrolito.

Para eliminar de las disoluciones de sales de ácidos débiles solamente los cationes metálicos se conoce una disposición, en la que las distintas cámaras se limitan únicamente mediante membranas de intercambio de cationes. Por un grupo de las cámaras corre la disolución salina del ácido débil y a través del otro grupo de cámaras una disolución diluida de ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico.

Al aplicar una diferencia de potencial a los electrodos los cationes de la disolución salina y los iones hidrógeno de la disolución de ácido sulfúrico se trasladan siempre a las cámaras vecinas a ellas en dirección al cátodo, mientras que los aniones, para los que son muy impermeables las membranas de intercambio de cationes. quedan en sus cámaras. Gracias a esta conducción de los cationes se forma del ácido sulfúrico paulatinamente sulfato sódico y de la disolución salina el correspondiente ácido débil libre.

244865



23

35 Pero de esta forma no es posible obtener una disolución completamente pura del ácido débilmente disociado, pues al progresar la conducción de los iones, se establece un estado de equilibrio.

40 La posición del equilibrio viene determinada por un lado por las constantes de disociación del ácido débilmente disociable, y por otro lado, por la relación de los coeficientes de paso de los iones hidrógeno a los cationes de la sal empleada. Cuanto mayor es la constante de disociación del ácido débil tanto menor es la relación de los coeficientes de paso de los iones hidrógeno a los cationes de la sal y tanto mayor es la porción de cationes que permanece en la disolución ácida libre. Se ha descubierto que en el caso de ácidos orgánicos cuya constante de disociación es mayor de $5 \cdot 10^{-5}$ y en el caso de emplear sales alcalinas o alcalinotérreas de los correspondientes ácidos, la cantidad residual en cationes ya no eliminables es de 1% o mayor. Esta cantidad de cationes es siempre todavía tan elevada que no resulta ventajoso el siguiente tratamiento con conmutadores granulares de iones en una columna.

55 Ahora bien, se ha descubierto que en la disolución de una sal de ácidos débiles pueden los cationes metálicos sustituirse casi totalmente por iones hidrógeno agregando a la disolución acuosa de la sal una pequeña cantidad de disolventes orgánicos miscibles con agua y la sustancia disuelta, o combinaciones orgánicas hechas solubles, por ejemplo empleando intermediarios de la disolución,

244865



23 OCT

60 y electrodializando esta disolución del modo conocido en una celda de varias membranas con membranas de intercambio de iones. Como disolventes orgánicos en el sentido del presente invento pueden emplearse: acetona, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico, metiletilcetona, glicol, 65 glicerina y combinaciones análogas. El efecto perseguido, a saber la sustitución completa de los cationes de la sal orgánica con iones del hidrógeno, se logra ya con aditamentos tan pequeños como proximately 2 a 3% del disolvente, referido a la cantidad total de disolución.

70 Si se quiere recuperar por lo menos en parte los disolventes orgánicos empleados, entonces, con disolventes de bajo punto de ebullición preferentemente utilizados, puede esto lograrse del modo sencillo siguiente:

75 Como en la mayoría de los procesos electrolíticos, también en este caso cierta parte de la corriente se transforma en calor en la celda electrodiálitica. Por ello se calientan los líquidos del electrolito y sin dificultad puede conducirse el proceso de modo que las disoluciones corran de la celda con una temperatura situada en el punto de ebullición del disolvente orgánico empleado o un poco más alta. Los vapores del disolvente pueden condensarse y volverse de nuevo al proceso. Por consiguiente, para recuperar el 80 disolvente no se necesitan agregar energía térmica.

85 De modo completamente análogo puede también emplearse aquí el procedimiento descrito para purificar de aniones fuertemente disociantes las bases débilmente diso-

244865



23001

90 ciantes. En este caso solo hay que reemplazar por membranas de intercambio de aniones las membranas de intercambio de cationes. De igual modo las sales fuertemente disociantes pueden eliminarse de disoluciones de electrolitos débiles según el presente invento cuando la celda se subdivide en diversas cámaras alternativamente mediante membranas de intercambio de cationes y de aniones.

95 Hasta ahora no ha podido darse una explicación teórica completa del efecto sorprendente aquí descubierto y descrito que se logra por la adición de un disolvente orgánico. Sorprende particularmente el hecho de que ya pequeñísimos aditamentos manifiestan un buen efecto. Se sospecha que el disolvente actúa en un sentido doble y que ambos
100 influjos se desarrollan en igual dirección, esto es se suman. De un lado la disociación de un ácido débil o de una base débil es sabido que se dificulta grandemente por la adición de un disolvente orgánico y por otro lado la movilidad de los iones hidrógeno en los disolventes orgánicos
105 según el invento es solo del mismo orden de magnitud que la de los otros cationes. Análogamente sucede con la movilidad de los iones OH en disolventes orgánicos. Como la movilidad bastante grande de los iones hidrógeno y OH en disoluciones acuosas puras se funda en la estructura conocida del agua
110 que se manifiesta por la agregación de moléculas, puede por lo menos cualitativamente sospecharse que también tan pequeños aditamentos de disolventes poseen un efecto correspondiente, pues como es sabido, la estructura del agua se perturba considerablemente ya mediante pequeñísimos aditamentos de



244865

115 otros disolventes.

Para explicar más detenidamente el presente invento aduciremos algunos ejemplos

Ejemplo 1:

120 En una celda electrodialítica subdividida en 11 cámaras por la disposición sucesiva de 10 membranas de intercambio de cationes con una superficie activa en las membranas de 120 cm^2 , se privó de cationes una disolución de ácido cítrico impuro. Antes del ensayo el ácido cítrico tenía un residuo total de calcinación de 1,4%. Los cationes que había que eliminar eran principalmente iones de calcio, de sodio, de potasio, de aluminio y de hierro. La disolución de ácido cítrico recorrió la segunda, la cuarta, la sexta, la octava y la décima cámara del sistema mientras que la celda primera, la tercera, la quinta, séptima y la undécima del aparato se cargó con ácido sulfúrico al 1,1%. A los electrodos se aplicó una diferencia de potencial de 16 V próximamente, que produjo una corriente de 1,8 hasta 2,0 amp. La velocidad de paso del ácido cítrico se reguló en 11,5 cm^3 por minuto y la del ácido sulfúrico en 3,5 cm^3 por minuto. En este ensayo el 135 ácido cítrico saliente tenía un residuo de calcinación de 0,44%. La reducción de la velocidad de paso de ácido cítrico a 4 cm^3 / minuto redujo el residuo de calcinación solo en grado insignificante a 0,42%.

140 Ahora con el mismo aparato se trató electrodialíticamente la misma disolución de ácido cítrico, pero antes de ponerla en la celda se trató con 8% de acetona. Se mantuvo



244865

2300

la velocidad de paso del ácido sulfúrico y la del ácido cítrico se elevó a 12 cm^3 . El ácido cítrico purificado saliente, después de evaporar la acetona, tenía un residuo
145 de calcinación de 0,19%.

Ejemplo 2:

En un aparato como el descrito en el ejemplo 1 se transformó en ácido tartárico una disolución de tartrato sódico. Sin embargo, la disolución de tartrato sódico atravesó la
150 cámara no solo una vez sino que se hizo circular constantemente con una pequeña bomba de laboratorio. El ácido sulfúrico diluido en el otro grupo de cámaras recorrió el aparato como en el ejemplo 1 únicamente una vez y esto con una velocidad de 4 cm^3 / minuto.

155 Para el ensayo se empleó como cantidad de partida 800 cm^3 de disolución de tartrato sódico al 20%. Después de un tiempo de funcionamiento de 10,5 horas, se estableció un equilibrio. La disolución de ácido tartárico originada de la disolución de tartrato sódico tenía un residuo
160 de calcinación de 0,86%: Aún prolongando el ensayo no se pudo llegar por bajo de este valor.

El ensayo acabado de describir se repitió de igual modo, pero a la disolución circulante en la celda de tartrato sódico y ácido tartárico se agregaron, después de
165 nueve horas de servicio, o sea un poco antes de establecerse el equilibrio, 30 cm^3 de metanol. Esto corresponde a una cantidad de 3,75 vol.%. Después de otras dos horas de servicio

244865



se interrumpio el ensayo, se evaporó el etanol y se determinó el residuo de calcinación en 0,27%.

170 Ejemplo 3:

En un aparato que se diferencia del empleado en los ejemplos 1 y 2 solo porque las membranas de intercambio de cationes se sustituyen por membranas de intercambio de aniones, se electrodializó una disolución acuosa de piperidina.

175 La disolución de partida de unos 14% estaba impurificada con 2,8% de iones cloro y atravesó las cámaras de números pares de la celda electrolítica como en el ejemplo 1. Las cámaras impares se recorrieron por una disolución de hidróxido sódico al 3,5%. Después de circular durante cuatro horas por
180 los aparatos la disolución de piperidina, el contenido de cloro de la misma se redujo a 1,3% y ya no varió más.

La repetición del ensayo aunque por un aditamento de 14% de etanol a la disolución de piperidina en iguales condiciones, después de una electrodiálisis de 4 horas,
185 proporcionó una disolución de piperidina que después de eliminar el etanol por evaporación, solo contenía 0,22% de iones cloro.

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

SE reivindica como nuevo y de propia invención.

1.- Procedimiento para eliminar pequeñas cantidades de electrolitos enérgicos de disoluciones de electrolitos más débiles por el paso electrodiálítico de los cationes
190



195 y/o aniones inconvenientes en una celda electrodiálitica con-
teniendo membranas de intercambio de iones, caracterizado por-
que a la disolución se agrega una pequeña cantidad de disol-
ventes orgánicos solubles en agua.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el pun-
to 1, caracterizado porque como disolventes orgánicos se em-
plean acetona, acetaldehído, alcohol metílico, alcohol etili-
co, alcohol propílico, glicol, glicerina o sus mezclas.

200 3.- Procedimiento, según lo reivindicado en los
puntos 1 y 2, caracterizados porque los disolventes orgáni-
cos se agregan en una cantidad de por lo menos 1%.

4.- Procedimiento según lo reivindicado en los
puntos 1 a 3, caracterizado porque la electrodiálisis se rea-
205 liza a temperatura elevada por el calor desarrollado en ella
y el disolvente orgánico evaporado se recupera por condensa-
ción.

5.- PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR PEQUEÑAS CANTIDA-
DES DE ELECTROLITOS ENÉRGICOS DE DISOLUCIONES DE ELECTROLI-
210 TOS MAS DEBILES.

Tal como se describe y reivindica en la presente
Memoria Descriptiva que consta de nueve hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 23 de Octubre de 1.958

Carlo J. J. J.