

255956

P A T E N T E
D E
I N T R O D U C C I O N

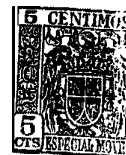
por "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR SOLUCIONES COLOIDALES DE
OXIDOS INORGANICOS", a favor de la firma española HOUGHTON
HISPANIA, S.A., domiciliada en BARCELONA, Ali Bey, nº, 4-6.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para pro-
ducir soluciones coloidales, altamente reactivas, de óxidos
inorgánicos.

- Uno de los objetos primordiales del invento que aquí
5. se presenta es la producción de soluciones coloidales de óxi-
dos inorgánicos que se consideran normalmente como substan-
cialmente insolubles en agua. Estos óxidos pueden ser metá-
licos, no metálicos o de un elemento que tenga propiedades
intermedias entre los metales y los metaloides. En esencia,
10. el invento se refiere al tratamiento de una sal soluble cu-



255956

yo anión consta de oxígeno y de otro elemento, hallándose es
te último en un estado de oxidación en el cual es predominante
temente ácido y su ácido y su óxido son relativamente insol
ubles.

5. El principio en que se basa el invento que aquí se
expone implica el paso de una solución de un compuesto alcal
lino de un elemento sobre una zeolita regenerada por ácido
o material de cambio, con lo cual el álcali es eliminado substa
tancialmente del compuesto, dejando el óxido del elemento en
10. solución en estado coloidal. Después que el material zeolí
tico ha adsorbido su proporción de álcali, puede restablecerse
se o regenerarse por el expediente de pasar una solución ácida
da sobre él, con lo que se forma un compuesto alcalino soluble
ble que luego puede lavarse del material zeolítico, tras lo
15. cual este último puede emplearse para tratar nuevas cantidada
des del compuesto alcalino del elemento mencionado u otro
compuesto o compuestos análogos.

- La expresión "zeolita" se emplea aquí en su sentido
genérico de cualquier material de cambio, tanto si es natura
ral como sintético, de naturaleza inorgánica u orgánica.
- 20.

- Este invento, como se verá con mayor detalle en lo
que sigue, puede aplicarse a un gran número de sustancias
y es genérico por su naturaleza. Así, puede aplicarse en
la producción de soluciones coloidales de sílice (bióxido
25. de sílica, SiO_2), ácido túngstico, trióxido de molibdeno,
ácido antimónico, óxido de vanadio o ácido vanádico, óxido
de germanio, etc. Por ejemplo, puede pasarse una solución
de silicato sódico a través o en contacto de cualquier otra
manera, de una masa de zeolita regenerada por ácido, dando
30. por resultado la adsorción del ión de sodio del silicato



2560

sódico por la zeolita y produciéndose una solución coloidal de bióxido de sílica (sílice, SiO_2).

- Este invento puede aplicarse con gran ventaja a la producción de una solución coloidal, muy reactiva, o dispersión acuosa de sílice, SiO_2 , probablemente en forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$, con, sin embargo, una pequeña cantidad residual de un metal alcalino tal como, por ejemplo, el sodio, pero en la cual la relación de SiO_2 a Na_2O es por lo menos de 10:1 y puede llegar hasta 100:1, pero es preferible que sea de 50:1 aproximadamente.

- Otro objeto de este invento es producir, de conformidad con los amplios principios del invento, un coagulante o reactivo que pueda emplearse por ejemplo para el tratamiento del agua, particularmente para la clarificación de agua turbia, descargas cloacales, etc., y que conste de una dispersión coloidal de sílice dotada de una concentración de 5% a 15% de SiO_2 mantenida en solución por una cantidad muy pequeña de hidróxido sódico.

- Otro objeto, más específico, de este invento es un procedimiento para producir una solución coloidal de sílice mediante el paso de una solución diluída de silicato alcalino a través de una masa o lecho de un material de zeolita o cambiador de iones, a fin de eliminar de la solución de silicato los iones de metal alcalino en cuanto sea posible, de modo que el efluente de la operación contenga una gran proporción de SiO_2 dispersa coloidalmente, una cantidad solamente pequeña de hidróxido alcalinometálico y muy pocos otros iones o electrólitos si llega ha haberlos. Se ha descubierto que para llevar a cabo este invento es particularmente ventajoso emplear para tal fin una zeolita carbonácea; es



255950

- decir, materiales cambiadores de iones derivados, por ejemplo de un material celulósico tal como la madera que haya sido tratada con ácido sulfúrico concentrado en condiciones conducentes a la producción de un material dotado de grandes propiedades cambiadoras. Tales materiales son suficientemente bien conocidos en la especialidad de la producción de materiales de cambio para necesitar ninguna descripción ulterior en esta memoria. Estos materiales de cambio carbonosos cambian los iones metálicos tales como los de sodio o potasio procedentes de una solución diluída de un silicato y dejan que la propia sílice permanezca en el agua en forma de lo que se cree ser una solución coloidal. Después que la zeolita carbonácea ha agotado sus propiedades de cambio, puede ser restaurada hasta substancialmente su actividad primitiva mediante tratamiento apropiado con un ácido de acuerdo con la manera que más adelante se describe. Desde luego, es posible emplear cualquier otra clase de zeolita que tenga la capacidad de recoger iones metálicos. El objeto primordial del emplear una zeolita es el eliminar los iones de álcali, tales como los iones de sodio, de un silicato alcalino tal como, por ejemplo, en este caso, el solicato sódico.

- En una de sus modalidades preferidas, el invento que aquí se expone comprende el diluir una solución de silicato sódico tal como las que pueden obtenerse en el comercio, a aproximadamente una décima parte de su concentración original y el pasar luego la solución diluída por una masa o lecho de una zeolita apropiada, recogiendo el efluente en un tanque o depósito y continuando la operación hasta que, hacia el final de ésta, el efluente procedente del lecho

256956



- de zeolita empieza a reaccionar en forma decididamente alcalina. El efluente combinado se titula con ácido, de vez en cuando, hasta que alcanza una alcalinidad predeterminada, tras lo cual se interrumpe la operación y todo el efluente recogido se vende como tal o se concentra ulteriormente, por evaporación por ejemplo. Tras esto se regenera la zeolita para disponerla para uso ulterior.
- 5.
- Meramente como ejemplificación del invento que aquí se expone y sin intención de limitarlo en ningún sentido,
- 10.
- presentaremos a continuación detalles de una operación comercialmente factible para la producción de una solución de sílice coloidal. Por ejemplo, 27,5 galones de lo que se conoce como silicato sódico "Marca JM.", se diluyen con agua para formar un total de 275 galones de solución. El silicato sódico marca JM tiene una densidad, a temperatura ambiente, de 42° Baumé, lo que equivale a una gravedad específica de 1,417 a 70°F, y contiene aproximadamente 29,6% de sílice y 9% aproximadamente de álcali, calculado como óxido sódico, Na₂O. En otras palabras, es, groseramente, una solución al 30% expresada como SiO₂. La solución diluída contiene, por consiguiente, una décima parte, o sea aproximadamente el 3%, de SiO₂. El material, desde luego, no se halla presente en esa fase como SiO₂ efectivo, ni el álcali se halla como Na₂O real, hallándose ambos materiales, indudablemente, en combinación en forma de un silicato complejo o silicatos complejos, pero ha sido costumbre en esta especialidad expresar las composiciones de estas soluciones de silicato en términos de la proporción entre la sílice, SiO₂, y el álcali en forma de óxido sódico o Na₂O. En esta marca particular de silicato la proporción es SiO₂ : Na₂O = 3,3 : 1. Esta pro-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



255956

- porción, desde luego, no se altera en absoluto por la dilución de la solución. La solución así diluída se pasa luego por un lecho regenerado por ácido de una zeolita carbonácea compuesto, por ejemplo, de 20 pies cúbicos de la misma, siendo la velocidad de paso de 1 galón aproximadamente por pie cuadrado y por minuto. El efluente se recoge en un gran depósito hasta que la alcalinidad de toda la cantidad de material recogido, medida por titulación del mismo con ácido hasta el punto final del anaranjado de metilo, alcanza de 60 a 75 granos por galón, calculado como CaCO_3 , en cuyo momento se detiene la ulterior circulación de solución a través de la zeolita carbonácea. La solución resultante tiene entonces un contenido de sílice de 3 a 3,5% aproximadamente, el cual es el mismo que era anteriormente, pero prácticamente todo el contenido de Na_2O ha sido retenido por la zeolita.

- A fin de reducir la cantidad de líquido que ha de venderse y expedirse, se ha comprobado que es ventajoso evaporar el efluente total, de preferencia en un evaporador de vacío, a la mitad aproximadamente de su volumen primitivo, lo cual eleva por consiguiente su contenido de sílice al 6-6,5% aproximadamente. Un análisis típico de la solución de sílice preparada según el ejemplo que se acaba de mencionar da 6,5% aproximadamente de SiO_2 y 0,13% de Na_2O , lo cual tiene una proporción de SiO_2 a Na_2O de 50 : 1 exactamente. En otras palabras, existe unas quince veces más sílice por unidad de óxido sódico en el producto acabado de la que existía en la solución primitiva de silicato sódico.

- Aunque es deseable eliminar tanto álcali como sea posible, debe permitirse que quede en el producto una pequeña



255956

sima cantidad de él, ya que mejora considerablemente sus cualidades de conservación, impidiendo que se congele o se gelifique.

5. Es posible producir soluciones que contengan una proporción de SiO_2 a Na_2O de hasta el 100 : 1, pero para fines comerciales es completamente satisfactoria una proporción de 50 : 1.

10. Después de detener el paso de la solución de silica to sódico por la zeolita, esta se regenera de la siguiente manera : primeramente se la lava a contracorriente con agua sencilla para arrastrar de ella el silicato sódico que tiene adherido y luego se la trata con una solución diluída de ácido sulfúrico, empleando unas tres libras de ácido sulfúrico de 66° Baumé por pie cúbico de zeolita, tras lo cual
15. se elimina el ácido y se lava con agua la zeolita para arrastrar el exceso de ácido y el sulfato sódico que se ha formado como resultado de la acción del ácido sobre la zeolita. Luego de haber eliminado el ácido de esta manera, la zeolita queda lista para ser empleada en la producción de otra
20. partida de solución de sílice del invento que aquí se expone. El ácido sulfúrico se emplea de preferencia en concentración de 4% aproximadamente de H_2SO_4 efectivo.

25. Durante la primera parte de la operación, el efluente que procede de la zeolita es prácticamente neutro en la reacción y contiene solamente una cantidad pequeñísima de ión sódico u otro ión alcalino, y está dentro del alcance de este invento el segregar esta primera porción para formar una forma particularmente pura del producto del presente invento. En este producto la relación de SiO_2 a Na_2O pue
30. de ser hasta del 75 al 100 : 1.



255956

- Cuando dicha solución de sílice coloidal se emplea, por ejemplo, como coagulante para aguas turbias, descargas cloacales, aguas residuales de fábricas, etc., se ha comprobado que una solución con una proporción de 50 : 1 aproximadamente, es completamente satisfactoria y suficientemente económica para garantizar el empleo en gran escala.
- 5.
- El aspecto de la solución de sílice coloidal de este invento es el de una solución relativamente límpida, aunque puede poseer ligera turbiedad. Está prácticamente exenta de cloruros y contiene solamente una cantidad muy ligera de ión sulfático y los únicos electrólitos presentes en cantidades substanciales son el silicato sódico residual y una pequeña cantidad de hidróxido sódico.
- 10.
- Si se emplean para esta finalidad zeolitas no carbonáceas ordinarias, la regeneración con ácido debe efectuarse con cuidado para evitar la destrucción de la zeolita. Es evidente, desde luego, que el ácido sulfúrico descrito en el ejemplo particular de regeneración puede substituirse por otro ácido cualquiera, tal como un ácido mineral o un ácido orgánico. Acidos apropiados son el ácido clorhídrico, el ácido nítrico, el ácido acético, el ácido oxálico, etc. Desde luego, también es posible empezar con algún otro silicato alcalino, tal como el silicato potásico, el silicato lítico, etc., aunque, como está claro, estos resultarían mucho más onerosos y de ahí que, desde un punto de vista comercial, no sean tan deseables; pero el invento no se limita a ningún silicato alcalino en particular, ni a ninguna zeolita en particular, ni a ningún ácido en particular para la regeneración de la zeolita.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La solución de sílice coloidal así preparada consti

255956



tuye un coagulante excelente para el tratamiento del agua y los residuos cloacales.

Quando se aplica el invento aquí expuesto a la preparación de otras soluciones coloidales de óxido o ácido,

5. el procedimiento es completamente semejante. Como ulteriores ejemplos, citaremos los siguientes :

Se disolvió en agua una solución de tungstato sódico ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para dar una concentración de óxido sódico de 0,5%. Cuando se pasó esta solución por un lecho de zeo-

10. lita que se había tratado previamente con ácido y lavado para arrastrar éste, se halló que el efluente procedente de la solución de tungstato sódico era fluorescente bajo una luz azul, resultaba ligeramente turbia y tenía el efecto

15. Tyndall, indicando la presencia de materia coloidal. Cuando se evaporó este líquido, se halló que el residuo constaba de aproximadamente el 99% de ácido túngstico y 0,5% de Na_2O . La solución de efluente era ácida, equivalente a 96 granos por galón en términos de carbonato cálcico, mientras

20. que el afluente tenía una alcalinidad de 295 granos por galón en términos de carbonato cálcico.

Se puso en solución molibdato sódico ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en concentración tal que contuviera la solución 0,5% de Na_2O .

25. una vez se la hubo pasado por un lecho cambiador que se había tratado previamente con ácido y lavado para eximirlo de éste, se comprobó que el efluente que pasaba tenía un color azul oscuro y el afluente era incoloro. La solución coloidal producida era perfectamente límpida y estable y no mostraba tendencia alguna a depositarse después de un período

30. de varias semanas. Se concluyó que se había formado probablemente un complejo de óxido de molibdeno. Después de eva



255800

porar el efluente, se halló que el residuo consistía en el 99% de trióxido de molibdeno (MoO_3) y aproximadamente 0,5% de Na_2O .

- De la misma manera se hizo pasar piroantimoniato potásico ($\text{K}_3\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) por un lecho preparado en la forma anterior. La alcalinidad del afluente fue de 37,6 granos por galón en términos de carbonato cálcico, mientras que el efluente tuvo un equivalente de acidez de 63 granos por galón en términos de carbonato cálcico. Se comprobó también, sin embargo, que debido a la baja solubilidad de esta sal, se hallaba en el afluente algo menos del 0,4% de óxido sódico. El efluente era ligeramente fluorescente y turbio, presentaba el efecto Tyndall y no se produjo precipitación ninguna durante el reposo.
- Se pasó una solución de vanadato sódico por un lecho de zeolita tal como el descrito anteriormente y se comprobó que daba una solución coloidal de óxido de vanadio. El efluente tenía una matiz amarillento y al ser evaporado hasta sequedad dió un polvo verde. La solución coloidal de óxido de vanadio era relativamente estable.
- Se puso en solución germanato sódico de modo que contuviera 20 gramos por litro de óxido de germanio (GeO_2) y se pasó la solución por un lecho de zeolita preparada en la forma anterior. Se halló que el efluente daba el efecto Tyndall, mostrando la presencia de óxido de germanio coloidal.
- Las soluciones coloidales así preparadas son bastante estables, particularmente si se deja que permanezca en ellas una pequeña cantidad de álcali. Pueden emplearse para cualquier fin para el que resulten apropiadas. Al men-



255956

5. cionar álcali, se considera como incluido el amoníaco. En general, puede decirse que el procedimiento comprende la producción de una solución del óxido de un elemento cuyo óxido es predominantemente ácido y, por lo tanto, capaz de formar compuestos similares a sales con los álcalis.

Equivalentes obvios, que se hallan dentro del conocimiento del químico experto, pueden constituirse sin salirse del alcance de este invento, para lo cual se reivindica:

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto de la invención, lo que se declara como no divulgado ni practicado en España, comprende las siguientes reivindicaciones :

15. 1. Procedimiento para producir soluciones coloidales de óxidos inorgánicos, tales como de un óxido ácido, el cual comprende el pasar una solución de una sal alcalina del mismo por una masa de material cambiador de iones que se ha tratado con un reactivo ácido.

20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que para producir una solución coloidal de un óxido ácido, el cual comprende extraer los iones alcalinometálicos de un compuesto alcalinometálico del mismo por cambio básico efectuado mediante una zeolita que se ha tratado con un reactivo ácido.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, para producir una solución coloidal de un óxido ácido, el cual comprende las etapas de tratar una zeolita carbonácea



255956

- con un ácido y luego poner en contacto una solución acuosa de un compuesto alcalino de dicho óxido con ella, con lo cual los iones alcalinometálicos de la última solución serán adsorbidos por la mencionada zeolita, dejando el óxido en solución coloidal.
- 5.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual para producir una solución coloidal de sílice, el cual comprende el pasar una solución de un silicato alcalino por una masa de material cambiador de iones que ha sido tratado con un reactivo ácido.
- 10.
5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 4, para producir una solución coloidal de sílice, el cual comprende el extraer los iones alcalinometálicos de una solución de silicato alcalinometálico por cambio básico efectuado mediante una zeolita que se ha tratado con un reactivo ácido.
- 15.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 y 5, en el cual para producir una solución coloidal de sílice, se comprenden las etapas de tratar una zeolita carbonosa con un ácido y luego poner en contacto una solución acuosa de un silicato alcalino con ella, con lo que los iones alcalinometálicos de la solución de silicato serán adsorbidos por la mencionada zeolita, dejando la sílice en solución coloidal.
- 20.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4, 5 y 6, para producir una solución coloidal estable de sílice, el cual comprende el diluir una solución aproximadamente al 30% del silicato sódico dotada de una proporción SiO_2 a Na_2O de 3 : 1 aproximadamente a una décima parte aproximadamente de su concentración primitiva, y el pasar luego la solución diluída por una masa de zeolita carbonácea para ex
- 25.
- 30.



255054

traer de ella los iones sódicos, recogiendo el efluente y continuando el paso de la solución por la zeolita hasta que el efluente recogido en total tenga una alcalinidad tal como la determinada por titulación ácida de 50 a 75 granos

5. aproximadamente por galón (calculado como CaCO_3), y luego evaporar el efluente combinado hasta la mitad aproximadamente de su volumen.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, según proceso cíclico para producir una solución coloidal de un óxido ácido, el cual comprende el pasar una solución diluída de un compuesto alcalino de un óxido ácido por una masa de un material cambiador de iones para extraer de ella los iones alcalinos, el recoger el efluente resultante, el continuar la operación hasta que el efluente contenga el máximo contenido deseado de iones alcalinos, el lavar luego a contracorriente la masa de material cambiador para eliminar la solución de compuesto alcalino de óxido ácido adherida a él y el tratar luego dicho material con un ácido diluído para regenerar su capacidad cambiadora y lavarlo por completo de ácido, y a continuación el pasar una solución diluída del compuesto alcalino de un óxido ácido por el material cambiador.
- 10.
- 15.
- 20.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, para seguir un proceso cíclico para producir una solución acuosa de un óxido ácido inorgánico normalmente insoluble en agua, el cual comprende el pasar una solución diluída de un compuesto alcalino de dicho óxido por una masa de material cambiador de iones que se ha tratado con un reactivo ácido de manera de extraer iones alcalinos del mencionado compuesto alcalino, el recoger el efluente resultante, el con-
- 25.
- 30.



255956

- tinuar la operación hasta que dicho efluente contenga el te-
nor deseado de iones alcalinos, el lavar luego a contracor-
riente la masa de material de cambio para eliminar la solu-
ción adherida a él del compuesto alcalino del óxido, el tra-
tar seguidamente dicho material con un ácido diluído para
regenerar su capacidad cambiadora y el lavarlo para eximir-
lo de ácido, y luego el pasar otra vez una solución diluída
de dicho compuesto alcalino del mencionado óxido inorgánico
por el material cambiador.
- 5.
10. 10. Procedimiento para producir soluciones coloi-
dales de óxidos inorgánicos.
- Según se describe y reivindica en la presente memo-
ria, que consta de catorce hojas, foliadas y escritas a má-
quina por una sola cara.
15. Madrid, a 22 de febrero de 1.960.
- HOUGHTON HISPANIA, S.A.
- p. a.

HOUGHTON HISPANIA, S.A.

tr : sb
R/.ag.