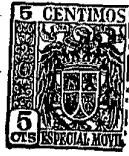


256613



PATENTE
DE
INTRODUCCION

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN SOL SILICEO", a favor de la firma española, HOUGHTON HISPANIA, S.A., domiciliada en Barcelona, Calle Ali Bey nº 4.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención realizada con éxito en el extranjero se refiere a un procedimiento para preparar un sol silíceo.

5. Este invento se refiere a la preparación de soles silíceos por el paso de soluciones diluidas de baja proporción de silicatos alcalinometálicos a través de la forma amónica de un cambiador de cationes. Los soles así producidos se estabilizan por la adición de una porción del sol a otra porción calentada a temperatura de 60° C.
10. Se había propuesto anteriormente, preparar soles si-

256613



líceos por el pare de soluciones de silicatos alcalinometálicas a través de la forma ácida de un cambiador de cationes. Los soles así preparados tienen muchas probabilidades de gelificarse. Esto es particularmente cierto si se separa el sodio en grado tal que el pH caiga alrededor de 5 a 6. La dificultad es sobremanera grande a concentraciones de sílice mayores del 3% aproximadamente.

También se ha propuesto emplear la forma amónica de cambiadores de cationes para separar el metal alcalino de los silicatos alcalinometálicos. En tales procedimientos se propo- nía utilizar soluciones silíceas que contengan más del 10% de SiO_2 . Aunque esto puede hacerse con silicatos que tienen una proporción muy elevada de SiO_2 respecto a Na_2O , tal como se preparan tratando primeramente con la forma ácida de una resina, dichos procedimientos no pueden emplearse prácticamente para silicatos ordinarios de baja relación. Con silicatos alcalino- metálicos de baja relación, la depositación de sílice sobre la r resina es tan excesiva que hace el procedimiento imposible para su realización comercial. Además, los productos que se hacen de esta manera, a base de silicatos alcalinometálicos ordina- rios que contienen más del 10% de SiO_2 , son extremadamente pa- sibles de gelificación.

De acuerdo con el invento que aquí se presenta, se emplea la forma amónica de un cambiador de cationes para se- parar el metal alcalino de un silicato alcalino metálico de baja relación, en una solución que contiene menos del 7% de SiO_2 . Si se calienta, los soles silíceos son estables sola- mente mientras se halla presente el amoníaco, pero se les pue- de estabilizar por la adición de una base fuerte o agregando una porción de sol a otra porción calentada a una temperatura



superior a 60°C aproximadamente. El cambiador gastado puede regenerarse por tratamiento con un compuesto amónico.

El silicato alcalinometálico, tal como el silicato sódico o el potásico, empleado para preparar soles de acuerdo con este invento tiene una relación molar de SiO₂ : M₂O de 1 : 1 a 3,9 : 1. La concentración máxima que puede usarse puede expresarse por la relación empírica:

$$\frac{7}{3,25} R$$

en la cual R es la relación de SiO₂ : M₂O. Esto, desde luego, puede expresarse como 2,16 R.

10. En consecuencia, podría emplearse una solución de silicato de una relación de 3,25 con un máximo de 7% de SiO₂ en peso. La solución puede contener cualquier pequeña cantidad de sílice, aunque por lo general es menos económico emplear cantidades menores de, por ejemplo, el 1% de SiO₂ aproximadamente.

15. Las ventajas del invento se advierten principalmente cuando la solución contiene tal cantidad de silicato sódico que asciende a más del 4% de SiO₂ en peso.

20. En conformidad con los procedimientos de este invento, se ha de pasar la solución de silicato sódico a través de la forma amónica de un cambiador de cationes. De ordinario, el cambiador de cationes se halla en forma finamente dividida, para permitir el contacto íntimo entre la solución y el cambiador. El modo de empleo de los cambiadores de cationes se entiende generalmente bien. La literatura hace también muchas referencias a formas de equipo adecuadas y a procedimientos para realizar el contacto entre soluciones y cambiadores de cationes.

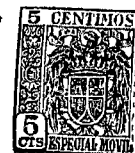
25.



256613

5. En los procedimientos del invento puede emplearse cualquier cambiador de cationes insoluble y pueden usarse, por ejemplo, cambiadores carbonáceos sulfonados o resinas de fenol-formaldehído insolubles y sulfitadas o material húmico tratado por ácido u otros cambiadores similares. También pueden utilizarse carbón sulfonado, lignina, turba u otro material orgánico húmico sulfonado e insoluble.
10. Todavía mejores son las resinas insolubles hechas a base de fenoles, tal como las que se hacen a base del fenol mismo, difenilolsulfona, catecol o fenoles que se presentan naturalmente, tales como los que se hallan, por ejemplo, en el quebracho, y un aldehído, en particular formaldehído, que se modifican por la introducción de grupos sulfónicos ya sea en el anillo o en los grupos metilénicos.
15. El cambiador se prepara generalmente en forma granular, que se lixivia con facilidad libre de sales solubles. En cuanto el cambiador está gastado por el uso, se le puede convertir fácilmente a la forma amónica lavándolo con un compuesto amónico adecuado, tal como el cloruro amónico, el sulfato amónico, el sulfámico amónico o el nitrato amónico. Estos materiales
20. pueden emplearse a un pH ligeramente básico, por ejemplo mediante la adición de una pequeña cantidad de un compuesto amónico que sea básico, tal como el hidróxido o el carbonato amónico.
25. Una de las resinas cambiadores de cationes que se prefieren para usar en conformidad con el invento aquí expuesto, es un polímero de hidrocarburo aromático que contiene grupos de ácido sulfónico nucleares y se designa con el nombre de "Dowex 50"; está plenamente de cristo en cuanto a sus características, propiedades y modo general de empleo en el Journal of the American Chemical Society (Revista de la Sociedad Química de Norteamérica) de Noviembre de 1.947, volumen 69,
- 30.

-5- 256613



No. 11, empezando en la pagina no. 2850.

5. El efluente procedente del cambiador de cationes contendrá amonio correspondiente al sodio separado. Si se realiza un esfuerzo para concentrar el efluente simplemente por ebullición, se expulsará el amoniaco y el sol se gelificará.

Si el sol ha de concentrarse por evaporación, hay que estabilizarlo por la adición de una base fuerte, La base debe emplearse en cantidad tal que haga descender el pH del sol dentro de la escala de 8 a 10,7 aproximadamente.

10. Como bases adecuada , pueden mencionarse el hidróxido sódico, el silicato sódico, el hidróxido potásico y el silicato potásico. Si se emplea como base un metal alcalino M, tal como el sodio o el potasio, la relación molar final $SiO_2 : M_2O$ debe ser superior a 25 : 1 aproximadamente. Se prefiere que la relación sea del 60 : 1 al 120 : 1 aproximadamente. Una vez que se ha estabilizado el efluente mediante la adición de una base tal como se ha indicado, se le puede concentrar por evaporación. La concentración puede efectuarse hasta, por ejemplo, el 10% de SiO_2 en peso o incluso un poco mayor.

15. El amoniaco que se desprende del sol puede recuperarse y utilizarse para regenerar el cambiador de cationes. Esto puede realizarse absorbiendo el amoniaco en ácido sulfúrico diluído para obtener una solución de sulfato amónico y pasando ésta por el cambiador. Puede estar presente un pequeño exceso de amoniaco, de manera que la solución se halle ligeramente del lado básico.

20. Otro método que puede emplearse es el regenerar el cambiador con ácido sulfúrico para obtenerlo en la forma hidrógena. Luego se absorbe en agua el amoniaco desprendido durante la concentración y se le pasa a través de la forma hi-

25.



256613

drógeno del cambiador de cationes para convertirlo en la forma amónica. El gas amoniaco que se desprende puede absorberse en una lechada acuosa del cambiador.

5. Debe observarse, al regenerar el cambiador, que si se usa la forma hidrógeno, esta debe convertirse prácticamente por completo a la forma amónica, ya que cualquier cantidad significativa de la forma hidrógeno de la resina causará gelificación en el lecho de resina.

10. Pueden obtenerse productos más estables calentando una porción, por ejemplo la mitad del efluente con base añadida a temperatura superior a 60°C y agregándole lentamente el resto mientras se continúa el calentamiento.

15. De preferencia, se calienta una porción todavía menor de efluente, por ejemplo una quinta parte, y luego se agrega lentamente la porción restante en el curso de un período de varias horas, mientras se continúa el calentamiento a temperatura superior a 60°C.

20. Los sales pueden concentrarse evaporando alguna parte del agua durante las fases de calentamiento que se acaban de describir.

25. Pueden llevarse a cabo procedimientos como los descritos calentando una porción de efluente al cual no se ha agregado base ninguna y añadiendo luego ulteriores cantidades de efluente, a un ritmo que compense la pérdida de amoniaco. El pH no debe caer por debajo del 7,5 aproximadamente y es mejor mantener el pH por encima de 8. Un pH entre 8 aproximadamente y 9 sería deseable para este método de operación.

30. Los sales preparados pueden concentrarse a 30 a hasta 35% de SiO₂. Pueden obtenerse concentraciones todavía mayores, por ejemplo hasta el 50% de SiO₂, desionizando sales con cam-

hidróxido de sodio y carbonato de sodio y volviéndolos a agregar un poco del cloruro de sodio de la concentración.

sin embargo, como ya se ha indicado, en mejor lugar una parte que no sea volátil, de manera que no haya necesidad de volver a agregar un poco del cloruro de sodio.

El fin de que se complete mejor el proceso, se dan como se ilustra a continuación algunos ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO 1.

Se hace una solución de cloruro de sodio de relación molar $NaCl : Na_2CO_3$ 5,25 que contiene 6% de SiO_2 . Esta solución

se hace por la forma común de la resina "Dowex 50". El elemento contiene aproximadamente 6% de SiO_2 en peso y substancialmente no contiene sodio. La resina se regenera por lavado con cloruro de sodio que contiene un poco de hidróxido amónico y

se usa para una operación ulterior. Se agrega el elemento a la resina con el fin de eliminar el elemento durante algunos meses.

EJEMPLO 2.

Se prepara un elemento como en el ejemplo 1 a 1/10 del elemento total se coloca en un recipiente y se calienta a 95°C, hasta hasta debajo del punto de ebullición. El resto del elemento se agrega lentamente en el curso de un período de 10 horas. Durante este tiempo se pierde una considerable porción del amoníaco, pero la solución se mantiene todavía a pH superior a 8,5 aproximadamente. El sol. tiene un contenido

20.
25.



2566613 - 7 -

= 7 =

6



de SiO₂ del 6% aproximadamente y luego se concentra por evaporación al 30% de SiO₂. Durante la evaporación se agrega un poco de gas amoníaco para mantener el pH por encima de 8 aproximadamente.

5. EJEMPLO 3.

Se sigue un procedimiento como el del Ejemplo 2, pero antes de calentar el efluente se le agrega silicato sódico en cantidad que dé una relación SiO₂ : Na₂O de 90 : 1. A continuación se coloca en un recipiente 1/5 de la solución, se calienta hasta ebullición y los restantes 4/5 se agregan continua y lentamente en un período de 5 horas durante el cual se evapora agua para mantener en esencia un volumen constante. El sol resultante es perfectamente estable y tiene un peso molecular de 2,000,000 aproximadamente. El contenido de SiO₂ en peso es del 30%.

10.

15.

N O T A

Hecha la descripción del presente invento, lo que se declara como no practicado ni divulgado en España, comprende las siguientes reivindicaciones:

20.

1. Procedimiento para preparar un sol silíceo que comprende la etapa de pasar por la forma amónica de un cambiador de cationes, una solución acuosa de un silicato alcalino metálico de relación SiO₂ : H₂O de 1: 1 a 3,9 : 1 y que tiene un contenido de SiO₂ inferior a

$$\frac{7}{3,25} \quad R$$

por ciento, siendo R la mencionada relación.

- 9- 256613



2. Procedimiento para preparar un sol silíceo, que comprende la etapa de pasar por la forma amónica de un cambiador de cationes, una solución acuosa de un silicato alcalino metálico de relación $SiO_2 : H_2O$ de 1 : 1 a 3,9 : 1 y que tien un contenido de SiO_2 inferior a
- 5.

$$\frac{7}{3,25} R$$

por ciento, siendo R la mencionada relación, el separar la solución del cambiador, el agregar una base alcalinometálica a la solución en cantidad para obtener un pH superior a 7,5 y el eliminar el amoníaco.

10. 3. Procedimiento para preparar un sol silíceo, que comprende la etapa de pasar por la forma amónica de un cambiador de cationes una solución acuosa de silicato sódico de relación $SiO_2 : Na_2O$ de 1 : 1 a 3,9 : 1 y con un contenido de SiO_2 inferior a

$$\frac{7}{3,25} R$$

15. por ciento, siendo R la mencionada relación, el separar la solución efluente del cambiador, el calentar una porción de la solución efluente a temperatura superior a $60^{\circ}C$ y el agregar otra porción de la solución efluente mientras se continúa calentando, manteniéndose el pH durante dicho calentamiento por encima de 7,5 mediante el empleo de una base escogida en el grupo compuesto por las bases amónicas y alcalino metálicas.
- 20.

4. Procedimiento para preparar un sol silíceo, que comprende la etapa de pasar por la forma amónica de un cambiador de cationes, una solución acuosa de silicato sódico de relación $SiO_2 : Na_2O$ de 1 : 1 a 3,9 : 1 y con un contenido de SiO_2 inferior a
- 25.



$\frac{7}{3,25}$ R 256613

por ciento, siendo R la mencionada relación, el separar la solución efluente del cambiador, el calentar una porción de la solución efluente a temperatura superior a 60°C y el agregar otra porción de solución efluente mientras se continúa el calentamiento, manteniéndose el pH por encima de 8 durante dicho calentamiento mediante la adición de un compuesto alcalino metálico básico.

5.

5. Procedimiento para preparar un sol silíceo, que comprende las etapas del pasar por la forma amónica de un cambiador de cationes un silicato sódico de relación $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ de 1 : 1 a 5,9 : 1 y un contenido de SiO_2 en peso inferior a

10.

$\frac{7}{3,25}$ R

por ciento, siendo R la mencionada relación, el separar la solución del cambiador, el agregar a la solución efluente un compuesto sódico del grupo compuesto por el hidróxido sódico y el silicato sódico, en cantidad que dé un pH superior a 7,5 y una relación de sodio a sílice tal que la relación $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ sea superior a 25 : 1, el calentar una porción de la solución efluente a temperatura superior a 60°C y el agregar a esta porción otra porción de la solución efluente que sea por lo menos cuatro veces mayor, mientras se calienta por encima de 60°C y se concentra el sol por evaporación a un contenido de SiO_2 del 10% por lo menos.

15.

20.

6. Procedimiento para preparar un sol silíceo, que comprende la etapa de pasar por la forma amónica de un cambiador de cationes, una solución acuosa de un silicato alcali-

25.

11

25661



no metálico de relación $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ de 1 : 1 a 3,9 : 1 y con un contenido de SiO_2 inferior a

$$\frac{7}{3,25} \text{ R}$$

5. por ciento, siendo R la mencionada relación, el separar la solución del cambiador, el agregar una base alosinometálica a la solución en cantidad para dar un pH superior a 7,5, el separar amoníaco, el regenerar el cambiador de cationes a la forma amónica con el mencionado amoníaco y el devolver dicho cambiador de cationes al proceso para tratamiento de una ulterior cantidad de silicato.
10. 7. Procedimiento para preparar un sol silíceo, por retirada del metal alcalino de un silicato soluble alcalinometálico, a base de las etapas que comprenden el poner en contacto la forma amónica del cambiador de cationes con una solución acuosa de un silicato alcalinometálico de relación
15. $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ de 1 : 1 a 3,9 : 1 y con un contenido de SiO_2 inferior a

$$\frac{7}{3,25} \text{ R}$$

- por ciento, siendo R la mencionada relación, y el continuar dicho contacto hasta que se ha eliminado suficiente metal alcalino para elevar la relación $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ a más de 25 : 1.
20. 8. Procedimiento para preparar un sol síliceo, por retirada de sodio de un silicato sódico soluble, a base de las etapas que comprenden el poner en contacto la forma amónica del cambiador de cationes con una solución acuosa de silicato sódico de relación $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ inferior a 3,9 : 1 y con un
25. contenido de SiO_2 del 4% por lo menos, pero inferior a



$$\frac{7}{3,25} \quad R$$

256613

por ciento, siendo R la mencionada relación, y el continuar dicho contacto hasta que se haya eliminado suficiente sodio para elevar la relación $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ a más de 60 : 1.

9. Procedimiento para preparar un sol silíceo.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce páginas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de marzo de 1.960.

HOUGHTON HISPANIA, S.A.

10. p. a.

[Handwritten signature]