

JE.

301768



301768

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

a favor de

SOCIÉTÉ D'ÉTUDES, DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS POUR
L'INDUSTRIE S.E.R.A.I., de nacionalidad belga, domici-
liada en BRUSELAS (Bélgica) 1091, Chaussée d'Alseberg

por:

"Procedimiento para la obtención de permutadores de iones"

=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Este invento se refiere a permutadores de io-
nes y a su preparación.

Es sabido que los fosfatos, vanadatos, tungs-
tatos, arseniados, molibdatos, fosfotungstos y fosfo-
molibdatos de metales de los grupos 4º y 5º de la tabla



periódica de los elementos, como titanio, circonio, estaño y niobio, tienen propiedades interiónicas. Estas sales interiónicas conocidas son generalmente amorfas.

5 Se ha comprobado ahora con sorpresa que es posible obtener las citadas sales en forma de granos cristalinos con propiedades interiónicas muy superiores a las de las sales amorfas. Los granos cristalinos de esas sales son en realidad una nueva forma alotrópica de las mismas.

10 Este invento se refiere, por consiguiente, a la obtención de nuevos compuestos permutadores de iones, consistentes en granos cristalinos de sales de la reacción de un poliácido con un catión de los grupos 4º y 5º de la tabla periódica de los elementos, con un tamaño 15 mínimo de partícula de 1,5 mm.

Los nuevos compuestos obtenidos conforme al invento comprenden los granos cristalinos de fosfatos, vanadatos, tungstatos, fosfotungstatos, molibdatos y fosfomolibdatos de titanio, circonio, estaño, niobio y metales de los mismos grupos, con un tamaño mínimo de partícula 20 próximo con preferencia a 1,5 mm.

Según una forma de realización del invento, estos granos cristalinos se obtienen por un procedimiento en el cual un metal de los grupos 4º ó 5º de la tabla 25 periódica de los elementos se calienta con ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad (98%) a más de 120°C, hasta obtener una solución clara; añadiendo luego a la solución un poliácido anhidro elegido entre los ácidos fosfórico, vanádico, tungstico, fosfotungstico, molibdico y fosfomolibdico, y calentando la mezcla a una temperatura de 20



100 a 200°C, hasta que precipiten granos cristalinos, los cuales se recuperan.

5 Debe advertirse que el procedimiento se practica en un medio sustancialmente anhidro, el cual contiene ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad, un poliácido anhidro, y un compuesto de un metal de los grupos 4º ó 5º de la tabla periódica de los elementos. El empleo de este medio anhidro parece ser un factor importante para obtener granos cristalinos.

10 La adición de un solubilizante, como sulfato amónico, a dicho medio es conveniente en ocasiones.

15 Según otra forma de realización del invento, es posible también obtener granos cristalinos de las sales precipitadas a partir de las sales amorfas correspondientes, por un procedimiento en el que una sal amorfa de un poliácido con un catión polivalente de los grupos 4º o 5º de la tabla periódica de los elementos se mezcla con una solución acuosa de ácido sulfúrico o nítrico y del poliácido de que se deriva esa sal amorfa, y se
20 calienta la mezcla a una temperatura de 50 a 80°C, hasta obtener granos cristalinos.

25 Los siguientes ejemplos se ofrecen a título de ilustración. En los seis primeros se describe la síntesis directa de granos cristalinos por el procedimiento según la primera forma de realización del invento. Los ejemplos 7º a 10 describen la preparación de granos cristalinos de sales interiónicas, a partir de las sales amorfas correspondientes, por el procedimiento conforme a la segunda forma de realización

301758



EJEMPLO 1º.

Se mezclan 80 g de óxido de circonio con 250 g de sulfato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, y 1000 ml de ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad (98%). La mezcla, sustancialmente anhidra, se calienta gradualmente a 250°C, agitando, y se obtiene una solución clara de sulfato de circonio en ácido sulfúrico muy concentrado. Por ser muy poco soluble el óxido de circonio en ácido sulfúrico, se emplea sulfato amónico, para formar un complejo más soluble con circonio en medio sulfúrico. La solución clara obtenida se enfría, y se añaden luego 250 ml de ácido fosfórico de 1,70 g/cc de densidad (85%). La mezcla se agita, y se calienta gradualmente a 170°C en dos horas. El gel obtenido se enfría, se pasa por un filtro de Buchner, y se lava con agua desionizada hasta que el filtrado no sea ya ácido, es decir, hasta que el producto esté exento de iones de sulfato y amonio y de ácido en exceso. Después, el producto se seca al aire; tiene forma de granos cristalinos, con un tamaño medio de partícula de 1,5 mm.

EJEMPLO 2º.

Se mezclan 40 g de óxido de titanio con 150 g de sulfato amónico y 1000 ml de ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad (98%). La mezcla, sustancialmente anhidra, se calienta poco a poco a 180°C, agitando, y se obtiene así una solución clara de sulfato de titanio en ácido sulfúrico muy concentrado.

Se añade sulfato amónico a este medio, a fin de obtener una sal compleja de titanio y amonio, soluble en ácido sulfúrico concentrado.



La solución clara obtenida se enfría, y se añade luego ácido fosfórico de 1,70 g/cc de densidad (85%). La mezcla se agita, y se calienta poco a poco a 170°C en dos horas. Se pasa el gel así obtenido por un filtro de Buchner, y se lava con agua desionizada, hasta que el filtrado no sea ya ácido. Finalmente, el producto se seca al aire, y tiene forma de granos cristalinos de 3-4 mm de tamaño medio de partícula.

EJEMPLO 3º.

Se mezclan 500 ml de una solución de tetracloruro de titanio (15%) de 1,14 g/cc de densidad con 500 ml de ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad (98%). Se calienta gradualmente la mezcla a 150°C, hasta que se obtiene una solución clara; el volumen es entonces un 65-70% del inicial. La solución diáfana se enfría, y se le añaden 200 ml de ácido fosfórico ($d = 1,70$ g/cc; 85%). La mezcla se hace homogénea por agitación, y se calienta luego poco a poco a 170°C, durante unas dos horas. El gel obtenido se trata como en los ejemplos 1º ó 2º, para obtener un producto similar al del ejemplo 2º.

EJEMPLO 4º.

Se mezclan 380 g de cloruro de cinc hidratado, $\text{SnCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con 1000 ml de ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad (98%), y se calienta la mezcla poco a poco a 180°C, hasta obtener una solución clara; el volumen es entonces un 75% a 80% del inicial a fin de oxidar Sn^{2+} a Sn^{4+} , se emplea Br_2 , y el exceso de éste se elimina calentando. La solución clara de sulfato estannico se enfría, y se le añaden 250 ml de ácido fosfórico ($d = 1,70$ g/cc; 85%). La mezcla se hace homogénea por agita-



ción, y se calienta unos diez minutos poco a poco a 120°C.

El gel obtenido se trata como en el ejemplo 1º, y da un producto en forma de granos cristalinos, con un tamaño medio de partícula de 2 mm.

5 EJEMPLO 5º.

Se mezcla 10 g de Nb metálico con 30 g de sulfato amónico, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 160 ml de ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad (98%). La mezcla, exenta sustancialmente de agua, se calienta gradualmente a 200°C, agitando. Se obtiene una solución clara de sulfato de niobio en ácido sulfúrico muy concentrado. Para acelerar la disolución del niobio metálico, se emplea sulfato amónico.

La solución clara obtenida se enfría, y se añaden luego 52 ml de ácido fosfórico de 1,70 g/cc de densidad (85%). La mezcla se agita, y se calienta gradualmente a 150°C en una hora. El gel obtenido se pasa por un filtro de Buchner, y se trata como en los ejemplos 1º ó 2º. El producto tiene forma de granos cristalinos, como un tamaño medio de partícula de 1,5 mm.

20 EJEMPLO 6º.

Se mezclan 85 ml de una solución de sulfato estánnico en ácido sulfúrico, como en el ejemplo 4º, con 50 ml de una solución al 16% de molibdato amónico en ácido sulfúrico (98%) y 150 ml de ácido ortofosfórico (1,7 g/cc). La mezcla se hace homogénea por agitación, y luego se calienta gradualmente a 160°C en una hora. El gel obtenido se trata como en el ejemplo 1º, y da un producto en forma de granos cristalinos de fosfomolibdato es-



tánnico, con un tamaño medio de partícula de 4-5 mm.

EJEMPLO 7º.

Se mezclan 100 g de granos de fosfato titánico amorfo con 1500 ml de ácido ortofosfórico (15n), 750 ml de ácido sulfúrico (98%) y 2500 ml de agua desionizada. La mezcla se calienta 16 horas a 55°C. El compuesto resultante se lava con agua desionizada sobre una columna, hasta que el filtrado no sea ácido. El producto obtenido se seca al aire, y da granos cristalinos, con un tamaño medio de partícula de 3 mm.

EJEMPLO 8º.

Se obtienen granos cristalinos de fosfato de niobio a partir de granos de fosfato de niobio amorfo, como se describe en el ejemplo 7º.

EJEMPLO 9º.

Se mezclan 100 g de granos de fosfato de titanio amorfo con 1500 ml de ácido ortofosfórico (15n), 1800 ml de ácido nítrico (15n) y 2500 ml de agua desionizada. La mezcla se calienta doce horas a 60°C. El compuesto resultante se lava con agua desionizada en una columna, hasta que el filtrado no sea ácido. Luego se seca al aire el producto obtenido.

EJEMPLO 10.

Se mezclan 100 g de granos de fosfomolibdato estánnico amorfo con 1500 ml de ácido sulfúrico (98%), 100 ml de ácido ortofosfórico (85%) y 500 ml de agua desionizada. La mezcla se calienta 65 horas a 65°C. El compuesto resultante se trata como en el ejemplo 7º, y



se obtienen granos cristalinos de un tamaño medio de partícula de 4 mm.

5 Los procedimientos descritos en los ejemplos 19 a 10 se pueden aplicar para obtener granos cristalinos de otros fosfatos, así como de vanadatos, tungstatos, molibdatos, fosfotungstatos y fosfomolibdatos de titanio, circonio, estaño, niobio y metales de los mismos grupos.

10 La capacidad de intercambio de iones de diversas sales cristalinas interiónicas, en granos de un tamaño de partícula entre 0,540 y 0,250 mm. se ha medido por métodos estáticos y dinámicos (F. HELFFERICH, "Ion Exchange", McGraw-Hill, Nueva York, 1962, págs. 91 y 493).

15 En el método estático, 5 g del compuesto examinado se agitan durante seis horas en presencia de acetato de cobalto o cobre, a un pH 5,6.

20 En el método dinámico, el líquido de ensayo pasa a velocidad constante a través de un lecho fijo o columna (6 x 100 mm) que contiene el material permutador de iones. En este caso se eligieron un pH 4,00 y un caudal de 0,068 lit/hora.

La tabla siguiente muestra los resultados de algunas pruebas estáticas y dinámicas.

301768



T A B L A.

Sales cristalinas inter- iónicas en forma de granos	Capacidad permutativa	
	Prueba estática: Co^{2+}	Prueba dinámica: Cu^{2+}
Fosfato de circonio (a)	0,24	
Fosfato de circonio (b)	2,7	
Fosfato de titanio (a)		0.57 : 2.07
Fosfato de titanio (b)		1.97 : 7.6
Fosfato de titanio (c)		- : 9.3
Fosfato de niobio (a)		1.00 : -
Fosfato de niobio (b)		1.50 : -
Fosfomolibdato de esta- ño (a)		- : 2.25
Fosfomolibdato de esta- ño (b)		- : 4.18
Fostotungstato de tita- nio (a)		- : 3.00
Fostotungstato de tita- nio (b)		- : 3.50

5 En la tabla anterior, (a) significa que la sal es amorfa; (b), que la sal es cristalina y granular, preparada de una sal amorfa por el procedimiento descrito en los ejemplos 7º, 8º, 9º y 10; y (c), que la sal está en forma de granos cristalinos, preparados por síntesis directa o en un tiempo, como se describe en los ejemplos 1º a 6º.

Esta tabla muestra claramente que las caracte-



rísticas interiónicas de los granos cristalinos según el invento mejoran mucho con relación a las muestras amorfas.

5 El hecho de que las sales obtenidas por el procedimiento según este invento son cristalinas ha sido confirmado por muchos ensayos, como se indica brevemente a continuación.

10 - El análisis químico (fluorescencia con rayos X) muestra que la relación de átomos de fósforo/titanio (para el fosfato de titanio) es la misma en compuestos perfeccionados (granos cristalinos) y en los usuales (amorfos).

15 - Diagramas de rayos X (difracción) muestran que la sustancia usual (fosfatos de Zr, Sn y Ti, fosfomolibdato, fosfotungstato) es casi completamente amorfa, mientras que los materiales perfeccionados (granos cristalinos) muestran un grado patente de cristalización (presencia de líneas muy marcadas en los diagramas).

20 - Para fosfato de titanio, las curvas de análisis termodiferencial muestran un pico alrededor de 120°C, el cual corresponde muy probablemente a la presencia de agua de cristalización. El pico de la sustancia amorfa usual es muy difuso, mientras que es muy definido el del diagrama de las sustancias mejoradas (granos cristalinos).
25 Estos picos denotan asimismo un alto grado de cristalización de la sustancia perfeccionada.

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

- 1) Procedimiento para la obtención de permuta-



dores de iones, que consiste en obtener una sal de un poliácido y de un catión de los grupos 4º y 5º del sistema periódico de elementos, efectuando la reacción en condiciones tales que la sal resultante se obtenga en forma de granos cristalinos.

2) Procedimiento para la obtención de permutadores de iones, que consiste en obtener una sal de un poliácido elegido de la clase que comprende los ácidos fosfórico, vanádico, tungstico, fosfotungstico, molibdico y fosfomolibdico, y de un metal de la clase que comprende titanio, circonio, estaño y niobio, efectuando la reacción en condiciones tales que la sal resultante se obtenga en forma de granos cristalinos.

3) Procedimiento para la obtención de permutadores de iones en forma de granos cristalinos de sales según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que un compuesto de un metal de los grupos 4º y 5º del sistema periódico de los elementos se calienta con ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad, a temperatura de más de 120º C, hasta obtener una solución clara; se añade luego a la solución un poliácido anhídrido elegido de la clase que comprende ácidos fosfórico, vanádico, tungstico, fosfotungstico, molibdico y fosfomolibdico; y se calienta la mezcla entre 100º y 200º C hasta que precipitem los granos cristalinos, que se recuperan finalmente.

4) Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la mezcla del citado compuesto metálico y ácido sulfúrico de 1,84 g/cc de densidad se calienta a una temperatura entre 120º y 180º C, mientras que la mezcla del



poliácido anhídrido y solución de sulfato metálico se calienta a unos 150-170°C.

5) Procedimiento según la reivindicación 3, en el que se añade al ácido sulfúrico un solubilizante.

5 6) Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que una sal amorfa previamente obtenida de un poliácido con un cation de los grupos 4º ó 5º del sistema periódico de los elementos se mezcla con una solución acuosa de ácido sulfúrico o nítrico y del poliácido del cual se deriva dicha sal amorfa, y la mezcla se calienta entre 50º y 80ºC hasta que se obtienen granos cristalinos.

7) Procedimiento para la obtención de permutadores de iones.

15 Esta memoria consta de doce páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 30 de Junio de 1964.

P. A.

