

3 08615



PATENTE DE INVENCION

B. 1512-3.

# *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO DE CAMBIO ANIONICO".

*Solicitante:* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,  
residente en 29, rue de la Fédération, París 15<sup>o</sup>,  
Francia.

---

El presente invento se refiere a un procedimiento de cambio aniónico que permite separar previamente aniones derivados de oxácidos de una solución acuosa neutra o ligeramente alcalina a temperaturas próximas o su-

5.



periores a 200° C bajo la presión de vapor de agua correspondiente.

Se conocen cierto número de cam-

biadores de aniones y, en particular, de anio-

5. nes derivados de oxácidos de origen orgánico, que dan entera satisfacción hasta una temperatu-

ra de 100° C; más allá de ésta, sufren una -

degradación muy rápida que las hace inutiliza-

bles. Para ciertas aplicaciones, particularmen-

10. te de la industria nuclear, se precisan cambiado-

res de aniones que puedan resistir temperaturas

elevadas que sobrepasen por ejemplo los 200°

C, y las radiaciones, asegurando una buena -

desionización del líquido a tratar; este es el

15. caso, por ejemplo, para la purificación del -

fluido de enfriamiento de un reactor nuclear -

cuando éste es enfriado al vapor de agua. Para

que un cambiador de aniones pueda utilizarse en

la purificación del agua, hace falta que satis-

20. faga además estas dos condiciones suplementarias:

cambiar únicamente iones  $\text{OH}^-$ , y permitir un pa-

so fácil del líquido a tratar.

Se ha atraído muy pronto la aten-

ción sobre los cambiadores de iones de natura-

25. leza mineral, compuestos minerales naturales

tipo montmorillonita, compuestos minerales sin-

téticos (sales de solubilidad muy débil, fosfa-

tos e hidróxidos de circonio y torio).

La montmorillonita no es un cambia-

30. dor de aniones, pero puede convertirse en tal



bajo determinadas condiciones, siendo así como una montmorillonita saturada de cationes  $Ba^{++}$ , cambia el anión  $SO_4^{=}$  hasta la concurrencia de 0, 8 meq/g de montmorillonita.

5. La utilización de la montmorillonita como cambiador de aniones se limita, no obstante, a casos particulares; pierde además su eficacia con la temperatura.  
Se utilizan igualmente como cambiadores de aniones, y presentan una resistencia muy buena a las temperaturas elevadas, el hidróxido de torio y una mezcla de hidróxido de circonio y de fosfato de circonio. Estos cambiadores convienen en particular cuando el anión a cambiar está en muy débil concentración en su solución.  
Tales cambiadores tienen, sin embargo, una capacidad de extracción muy inferior a la de un cambiador orgánico de aniones.
10. El presente invento se refiere a un procedimiento de cambio aniónico que permite separar previamente, con buen rendimiento e igual eficacia, los aniones derivados de oxácidos de una solución acuosa alcalina a temperaturas próximas o superiores a los 200° C bajo la presión de vapor de agua correspondiente.
15. El procedimiento según el invento se caracteriza esencialmente por el hecho de que se pone en contacto una solución acuosa neutra o ligeramente alcalina que contiene aniones derivados de oxácidos, con un cambiador de aniones constituido por un silicoaluminato -
- 20.
- 25.



del tipo hidroxiparacancrinita a una temperatura próxima o superior a los 200° C bajo la presión de vapor de agua correspondiente. El presente invento concierne igualmente a la preparación de este cambiador de aniones.

5.

Los solicitantes han comprobado que la hidroxiparacancrinita, cuerpo de fórmula química  $3 ( Al_2O_3, SiO_2, Na_2O )_2NaOH$  sintetizado; cambia en solución acuosa los iones  $OH^{--}$  contra

10.

iones derivados de oxácidos tales como el ión  $SO_4^{--}$ , conservando su estructura. Este cambio se efectúa a una temperatura próxima o superior a 200° C en medio neutro o básico y bajo la presión de vapor de agua correspondiente, resultan-

15.

do la concentración en iones  $OH^{--}$  ventajosamente inferior a 0,1 N.

Los recipientes en los cuales se efectúa el cambio deben resistir a la corrosión alcalina y a la presión. Se han utilizado a este efecto tubos de cobre cerrados y colocados en un autoclave.

20.

En un ejemplo de ejecución del procedimiento se ha partido de una solución que contiene iones sulfato, habiéndose fijado la concentración inicial en iones  $OH^{--}$  en esta solución en  $1,6 \frac{N}{100}$ . Los ensayos se han realizado en autoclave a 250° C, haciendo variar en cada ensayo la concentración en iones sulfato.

25.

Se han puesto en contacto muestras de 500 mg. de hidroxiparacancrinita con 6 cm<sup>3</sup> de

30.



solución, con un contenido de iones  $SO_4$  y  $OH^-$ . Los iones  $SO_4$  han sido dosificados en la solución antes y después del cambio. Los resultados se consignan en la tabla que sigue, la cual muestra la fijación de los iones  $SO_4$  por la hidroxiparacancrinita.

5.

T A B L A

Concentración $OH^-$ en la solución inicial	meq $Na_2SO_4$ para 100 g de cambiador (antes cambio)	Concentración $Na_2SO_4$ en la solución antes cambio	Meq $Na_2SO_4$ en 100 g de cambiador (después cambio)	Concentración $Na_2SO_4$ en la solución después cambio
1,6 $\frac{N}{100}$	61,6	0,51 $\frac{N}{10}$	14, 1	0,397 $\frac{N}{10}$
1,6 $\frac{N}{100}$	123,2	1,02 $\frac{N}{10}$	72, 6	0,422 $\frac{N}{10}$
1,6 $\frac{N}{100}$	184,8	1,53 $\frac{N}{10}$	81	0,865 $\frac{N}{10}$
1,6 $\frac{N}{100}$	246,4	2,04 $\frac{N}{10}$	122,5	1,03 $\frac{N}{10}$

La hidroxiparacancrinita se prepara a partir de una mezcla de sílice, de hidróxido de aluminio, de sosa y de agua, en la cual la proporción atómica silicio-aluminio es superior a 1, la proporción atómica sodio-aluminio superior a 5 y la proporción molar agua-soda superior a 6, calentando esta mezcla a una temperatura superior a 200° C, siendo la presión la de saturación a la temperatura indicada. Una temperatura superior a 200° C

15.

20.



1965

permite el alcanzar rápidamente el equilibrio; esta temperatura estará ventajosamente comprendida entre 200° C y 370° C, siendo siempre la presión la de saturación a la temperatura considerada.

5. Los inventores han realizado una serie de experiencias haciendo variar las proporciones molares de los diferentes compuestos en la mezcla inicial, y a la temperatura de calentamiento. Han obtenido los mejores resultados para una temperatura comprendida entre 300 y 325° C, cuando las proporciones molares de los productos de separación eran las siguientes : sílice-hidróxido de aluminio próxima a 2, sosa caústica-hidróxido de aluminio comprendida entre 6 y 7, y agua-sosa caústica próxima a 8.
- 10.
- 15.

Quedando en los límites operatorios indicados, se obtiene siempre la hidroxiparacancrinita con rendimientos excelentes, pudiendo sobrepasarse el 95% con relación al peso del hidróxido de aluminio empleado. El producto obtenido se presenta en forma de cristales hexagonales.

20.

El preparado se pone en práctica por ejemplo en un autoclave incorrosivo de acero inoxidable que lleve un revestimiento interior de cobre.

25.

Se facilitan a continuación, a título puramente ilustrativo, dos ejemplos de preparación de la hidroxiparacancrinita conforme al invento.

30. EJEMPLO 1 :



Se efectuó una mezcla con los cuerpos siguientes:

- sílice hidratado amorfo.
- hidróxido de aluminio en forma de bayerita.
- sosa caústica en pastilla.
- agua destilada.

Esta mezcla tuvo la siguiente composición molar:

- 10. - sílice : 2 moles
- hidróxido aluminio : 1 mol
- sosa caústica : 12 moles
- agua : 200 moles

Se colocó en un autoclave calentado durante 10 días, a una temperatura de 250° C. Después de enfriar el autoclave se filtró y después se lavó con agua destilada la hidroxiparacancrinita formada. Se secó a continuación el producto en cámara de desecación a 40° C y se presentó en forma de cristales alargados hexagonales, de un largo de algunas micras.

El rendimiento con relación al hidróxido de aluminio empleado fué de un 95% aproximadamente.

25. EJEMPLO 2 :

Se partió de los mismos cuerpos de separación, y la mezcla tuvo la composición siguiente :

- sílice : 2 moles
- hidróxido aluminio : 1 mol

- 8 - 308615



- sosa cáustica : 8 moles
- agua : 50 moles

5. Se colocó en un autoclave calentado a 325° C durante 5 horas. Después de enfriarla, la hidroxiparacancrinina formada fué separada por filtración y lavada con agua destilada. El silicoaluminato fué secado a 40° C en una cámara de desecación:

10. La hidroxiparacancrinina se presentó en forma de cristales alargados, de un largo aproximado de 50  $\mu$ .

El rendimiento fué de un 95 % aproximadamente en relación al peso del hidróxido de aluminio empleado.

15.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de Patente, presentada en Francia, con el número P.V. 961.690 de fecha 27 de enero de 1.964 y número P.V. 961.691 de fecha 27 de enero de 1.964, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

25.

30.



"PROCEDIMIENTO DE CAMBIO ANIONICO"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de cambio aniónico, que permite separar previamente aniones derivados de oxácidos de una solución acuosa, neutra o ligeramente alcalina, a temperaturas elevadas bajo la presión de vapor de agua correspondiente, caracterizado por el hecho de que se pone en contacto una solución acuosa o
10. ligeramente alcalina que contenga aniones y, más particularmente, aniones derivados de oxácidos, con un cambiador de aniones constituido por la hidroxiparacancrinita, a una temperatura próxima o superior a 200° C.
15. 2ª.- Procedimiento de cambio aniónico según la reivindicación 1ª, en el cual la solución acuosa tiene una concentración en iones  $\text{OH}^-$  inferior a N/10.
20. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el cambiador utilizado se obtiene partiendo de una mezcla de sílice, de hidróxido de aluminio, de sosa cáustica y de agua, en la cual la proporción molar sílice-hidróxido de aluminio es superior a 1, la proporción molar
25. sosa cáustica-hidróxido de aluminio es superior a 5 y la proporción molar agua-sosa cáustica superior a 6, calentando esta mezcla a una temperatura superior a 200° C, siendo la presión la de saturación a la temperatura contemplada.
30. 4ª.- Procedimiento según la reivindi-

308615



5. cación 3ª, caracterizado porque el cambiador aniónico se obtiene para una temperatura comprendida entre 300 y 325° C, para proporciones molares sílice-hidróxido de aluminio próximas a 2, sosa caústica-hidróxido de aluminio comprendida entre 6 y 7, y agua-sosa caústica próxima a 8.

10. 5ª.- "Procedimiento de cambio aniónico"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 ENE 1965

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

J. GOMEZ ACEBO Y MODO  
E. F.