



337287

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 25 de Febrero de 1967, con el n.ºm. 337.287

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GENERAL DYNAMICS CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en One Rockefeller Plaza, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR UN CITRATO DE METAL ALCALINO A PARTIR DE UNA DISPERSION ACUOSA DE CITRATO AGOTADA"

=====

El presente invento se refiere a la regeneración de citratos de metal alcalino a partir de dispersiones acuosas agotadas de citrato. Más particularmente, el presente invento concierne a la regeneración de citratos de metal alcalino sólidos y sustancialmente puros, a partir de dispersiones de ácido cítrico y sales de ácido cítrico, que han resultado "agotadas" (tal como se define seguidamente) como

5



337287

resultado de su utilización en la eliminación o separación de materiales metálicos desde diversas superficies mediante una acción de formación de complejos.

5 El ácido cítrico y sus sales son utilizados amplia-
mente en la preparación de extractos saporíferos; dulces;
bebidas refrescantes no alcohólicas; sales efervescentes;
medicinas; antioxidantes para alimentos, resinas alcidicas
y mordientes; y particularmente en procedimientos de lim-
pieza. El ácido cítrico y sus sales son particularmente
10 eficaces en procedimientos de limpieza, a causa de su ap-
titud para eliminar fácilmente la cascarilla o costras de
óxido desde superficies metálicas mediante la formación de
complejos metálicos. Se han utilizado para dicha elimina-
ción de costras de óxido otros materiales tales como ácido
15 sulfúrico diluido y ácido clorhídrico diluido. Sin embar-
go, existen desventajas en la utilización de estos últimos
materiales, por ejemplo, la eliminación de una gran canti-
dad del metal de base y la formación de un lodo. La eli-
minación del lodo, a su vez, presenta problemas, especial-
20 mente cuando se limpian, por ejemplo, calderas de alta pre-
sión.

En cualquier operación de limpieza o desincrusta-
ción con un componente de ácido cítrico, se dice convenciã-
nalmente que el componente de ácido cítrico que ha logrado
25 la limpieza o desincrustación deseada está en un estado
"agotado", siendo reducida su eficacia a causa de la reac-
ción de formación de complejo o quelato del componente de
ácido cítrico con un metal formador de complejos. El tér-
mino "agotado", tal como se utiliza aquí, abarca no sóla-
30 mente un componente de ácido cítrico que ha sido hecho to-

337287^{RS}



talmente ineficaz para una operación de limpieza o desincrustación, sino que incluye también un componente de ácido cítrico que ha sido hecho o ha resultado menos que óptimo para una operación de limpieza o desincrustación.

5

Por ejemplo, pueden resultar citratos agotados de la operación de eliminar electrolíticamente la costra de óxido de un artículo metálico sumergiendo el artículo en una solución acuosa aproximadamente al 5-50% de una sal de metal alcalino o de una base nitrogenada de un ácido formador de quelatos, teniendo la solución un pH de 3 a 7 (sal de base nitrogenada) o un pH de 3 a 6 (sal de metal alcalino), y poner en contacto indirectamente al artículo con una corriente alterna, o de tratar la superficie de un metal con una solución acuosa que contiene 10% de ácido cítrico, 5% de ácido etileno diamino-tetra-acético al 5% y suficiente hidróxido de amonio para comunicar a la solución un pH de 6,0.

10

15

Es muy deseable tener un manantial barato de citratos de metal alcalino sólidos sustancialmente puros, a causa de su amplia utilización. En vista de la extensa utilización del ácido cítrico y sus sales en procedimientos de limpieza, los citratos agotados proporcionan dicho manantial.

20

25

30

La recuperación de citratos de metal alcalino, sólidos y sustancialmente puros a partir de citratos agotados, ha encontrado problemas en el pasado. Así, el tratamiento con cloruro de bario de una solución agotada de citrato de amonio, daba como resultado un citrato de bario sólido, el cual por acidificación con ácido sul-

337287

29



fúrico producía sulfato de bario sólido y una solución de un ácido cítrico muy contaminado. En otro intento, el tratamiento con ferrocianuro de potasio de una solución de citrato agotada acidificada producía cantidades sustanciales de un componente de hierro en el citrato. Aún en otro intento más, el tratamiento de una solución agotada de citrato de amonio con ácido benceno fosfínico daba como resultado la precipitación de benceno fosfinato de hierro, que era demasiado soluble para ser aislado del componente de ácido cítrico. Los procedimientos de la técnica anterior que han producido, en cierta extensión, citratos de metal alcalino sustancialmente puros a partir de un citrato agotado, han sido costosos y han creado considerables problemas de evacuación.

Un objeto del presente invento es crear un procedimiento simple y barato para la recuperación de un citrato de metal alcalino sólido y sustancialmente puro, a partir de una dispersión agotada de citrato.

Otro objeto del presente invento es crear un procedimiento eficaz y económico para recuperar un citrato de metal alcalino sólido y sustancialmente puro a partir de una dispersión agotada de citrato, obtenida en operaciones de desincrustación y limpieza electrolíticas de superficies metálicas y la desincrustación y limpieza de otras superficies con un componente de ácido cítrico.

Todavía otro objeto del presente invento consiste en eliminar el problema de evacuación de las dispersiones de citrato de desecho que aparecen normalmente en los actuales procedimientos de desincrustación.

De acuerdo con el presente invento, se crea un

337287



procedimiento para regenerar un citrato de metal alcali-
no a partir de una dispersión acuosa agotada de citrato
que comprende poner en contacto la dispersión agotada con
una cantidad de hidróxido de metal alcalino suficiente
5 para elevar el pH de la dispersión agotada hasta al menos
10,5, separar los sólidos precipitados, evaporar hasta se-
quedad la solución resultante, lixiviar el sólido resul-
tante con un disolvente orgánico capaz de disolver hidró-
xidos de metal alcalino pero no el citrato de metal alcali-
10 lino, continuándose la lixiviación hasta que una solución
acuosa de una porción de los sólidos dé un pH entre 8,5 y
9, y después de esto secar el sólido remanente.

Los sólidos precipitados pueden ser separados
de las aguas madres por un medio apropiado, por ejemplo
15 por filtración o decantación, pueden ser lavados según se
desea y los líquidos de lavado pueden ser combinados con
las aguas madres para evaporación.

Los hidróxidos de metal alcalino que se utili-
zan en el procedimiento del presente invento, y que son
20 preferidos, son hidróxidos de sodio e hidrógeno de pota-
sio.

Se puede utilizar cualquier disolvente orgánico
que pueda disolver el hidróxido alcalino pero no la sal
alcalina. Se prefiere el metanol a causa de que disuel-
25 ve a los hidróxidos pero no al citrato, y también a causa
de que es fácilmente volátil, y por lo tanto, puede ser
regenerado sin grandes necesidades de energía, por ejem-
plo, de manera simple y barata por destilación. Una ven-
taja económica también procede de la utilización de un di-
30 solvente orgánico, especialmente metanol, comparado con

337287



otras técnicas de separación, tales como técnicas de regeneración de intercambio iónico, en las que son necesarios procedimientos de regeneración costosos, para un trabajo continuo.

5 Los sólidos que quedan de la operación de lixiviación después del secado producen un citrato de metal alcalino, cristalino, opaco, granular, blanco y sustancialmente puro, de alta pureza, dando el análisis del citrato trisódico dihidratado obtenido por el procedimiento
10 to un valor de 99,4% en peso.

 Cuando se necesita, es conveniente en el precedente procedimiento filtrar la dispersión agotada de citrato, para eliminar cualquier sólido suspendido antes del tratamiento con el hidróxido de metal alcalino, teniendo el hidróxido de metal alcalino preferiblemente el
15 mismo catión que el citrato de metal alcalino original que se puede utilizar en el procedimiento de limpieza o desincrustación.

 En el anterior procedimiento, se ha encontrado
20 también conveniente, antes de la separación de los sólidos precipitados, que resultan del tratamiento con hidróxido de metal alcalino, hervir la dispersión para expulsar completamente cualquier ingrediente formador de sales volátiles, tal como amoníaco, que se pueda haber desprendido en el tratamiento con el hidróxido de metal alcali-
25 no, por ejemplo, amoníaco. Dicha ebullición coagula también al precipitado y asegura la precipitación completa de los metales formadores de complejo.

 El procedimiento del presente invento crea no
30 sólo una manera eficaz y económica para recuperar

337287



un citrato alcalino sólido y sustancialmente puro, sino también para recuperar hidróxidos de metal alcalino, ya que los hidróxidos de metal alcalino pueden ser obtenidos fácilmente por evaporación a partir del disolvente orgánico utilizado en la operación de lixiviación, El hidróxido de metal alcalino recuperado puede ser utilizado entonces para recuperar cantidades adicionales de citrato de metal alcalino, a partir de dispersiones agotadas de citrato.

Si se desca, el procedimiento puede ser adaptado para un trabajo continuo. Una dispersión agotada de citrato de sodio puede ser almacenada en un recipiente de almacenaje, en el cual es tratada con hidróxido de sodio y calentada. El precipitado resultante es separado y las aguas madres, que contienen iones sodio, iones hidróxido e iones citrato, son evaporadas hasta sequedad. El sólido resultante es lixiviado con alcohol, dejando citrato de sodio sólido y una solución que contiene hidróxido de sodio disuelto en el alcohol. Esta solución, por destilación, produce hidróxido de sodio y el alcohol. El alcohol puede ser reciclado para la operación de lixiviación y el hidróxido de sodio puede ser utilizado de nuevo en la operación de precipitación.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente realizaciones del procedimiento del presente invento.

EJEMPLO 1.- Una solución agotada, que resulta de la desincrustación electrolítica de acero con una solución de citrato de sodio, es enfriada hasta la temperatura ambiente. La solución agotada es tratada con hidróxido de sodio hasta

337287



un pH mínimo de aproximadamente 10,5. Después de esto, la suspensión es calentada hasta justamente por debajo de su punto de ebullición y es digerida durante aproximadamente 30 minutos. Después de esto, la suspensión es filtrada con succión, para producir un filtrado transparente con un color amarillo claro. El filtrado transparente es evaporado hasta sequedad y el sólido resultante es lixiviado con metanol moderadamente caliente. Se continúa la lixiviación hasta que una pequeña cantidad del sólido disuelto en agua dé un pH entre 8,5 y 9. Después de esto, el sólido es secado en una estufa u horno a aproximadamente 150°C, durante un período de aproximadamente 2 horas. Resulta citrato trisódico dihidratado sólido y sustancialmente puro. Un secado adicional de 2 horas en el horno o estufa produce citrato trisódico, sólido y sustancialmente puro.

EJEMPLO 2. Una solución agotada, que resulta de la desincrustación electrolítica de acero con una solución de citrato de potasio, es enfriada hasta la temperatura ambiente, y es tratada con hidróxido de potasio para precipitar el metal en forma de quelato. La suspensión resultante tiene un pH mínimo de al menos 10,5. La suspensión es calentada después hasta justamente por debajo de su punto de ebullición y es digerida durante aproximadamente 30 minutos. La suspensión es filtrada después con succión para producir un filtrado transparente, con un color amarillo claro. El filtrado transparente es evaporado hasta sequedad y el sólido resultante es lixiviado con metanol moderadamente caliente. Se continúa la lixiviación hasta que una pequeña

337287



cantidad del sólido disuelto en agua de un pH entre 8,5 y 9. El sólido es después secado en horno o estufa a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 2 horas para producir un citrato tripotásico dihidratado sólido y sustancialmente puro. Un secado adicional en horno o estufa durante 2 horas produce citrato tripotásico sólido y sustancialmente puro.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 3 de Marzo de 1.966, bajo el número 531.475, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan a continuación para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

1.- Un procedimiento para regenerar un citrato de metal alcalino a partir de una dispersión acuosa de citrato agotada, caracterizado por poner en contacto la dispersión agotada con una cantidad de hidróxido de metal alcalino suficiente para elevar el pH de la dispersión agotada hasta al menos 10,5, separar los sólidos precipitados, eva-

337287

29



porar hasta sequedad la solución resultante, lixiviar el sólido resultante con un disolvente orgánico que es capaz de disolver al hidróxido de metal alcalino pero no al citrato de metal alcalino, hasta que una solución acuosa de una porción del sólido dé un pH entre 8,5 y 9, y después de esto secar el sólido remanente.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio ó hidróxido de potasio.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el disolvente orgánico es metanol.

4.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque cualquier cantidad de material insoluble es separada o eliminada del citrato agotado, antes del tratamiento con el hidróxido de metal alcalino.

5.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque los sólidos precipitados son coagulados por calor antes de su separación.

6.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el metanol y el hidróxido de metal alcalino son recuperados a partir de la solución obtenida en la operación de lixiviación.

7.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la dispersión acuosa agotada de citrato procede de una desincrustación electrolítica de metal con una solución de ci-

337287²⁹



trato, o de una solución de citrato que ha sido utilizada para la eliminación de costras de óxidos metálicos desde una superficie.

5 8.- Un procedimiento para regenerar un citrato de metal alcalino a partir de una dispersión acuosa de citrato agotada.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 ABR. 1964

P. A.

Alberto de Azavedo
Fur...