

34781

PATENTE DE INTRODUCCION

347813

Your ref: 1246



Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA
DE UN PERSULFATO METALICO".

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en: 633 Third Avenue, New York,
NEW YORK, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la producción de sales del ácido persulfúrico y particularmente con la producción de determinadas sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas del ácido persulfúrico.

5.



La sal amónica del ácido persulfúrico es de fácil obtención comercial, constituyendo un producto intermedio en la producción electrolítica de peróxido de hidrógeno a partir de sulfato amónico.

5. Este persulfato ha resultado útil en aplicaciones que requieren un material dotado de determinadas características de oxidación y en el que el ion amónico pueda tolerarse.

10. Sin embargo, en ciertas aplicaciones es deseable emplear persulfatos dotados de cationes que no sean precisamente el ion amónico y que igualmente presenten diferentes solubilidades respecto a las del persulfato amónico. Así, por ejemplo, en tanto que el persulfato amónico es perfectamente
15. adecuado para su uso en tratamientos metálicos, el persulfato potásico ha resultado ser particularmente útil como catalizador en la síntesis de cauchos. Las otras sales del ácido persulfúrico tienen igualmente
20. propiedades específicas, incluyendo variables grados de solubilidad y de poder oxidante, que las adaptan a aplicaciones particulares.

25. Es conocida la producción de persulfatos mediante la reacción de persulfato amónico con ciertos hidróxidos o con los correspondientes carbonatos que reaccionan en solución acuosa como hidróxidos. A este respecto, la reacción de carbonato de guanidina con persulfato amónico para formar persulfato de guanidina se describe en la patente estadounidense número 2.262.723. De acuerdo con las enseñanzas de esta
30. patente, se hace reaccionar carbonato de guanidina en



5. solución acuosa con persulfato amónico para formar persulfato de guanidina, después de lo cual se evapora la solución resultante a temperatura ambiente y presión reducida para deshidratar la solución y separar amoníaco y dióxido de carbono formados en la reacción.

10. Sin embargo, se indica en esta patente que aproximadamente un 35% del persulfato de guanidina producido de acuerdo con este procedimiento, se descompone en sulfato de guanidina, con pérdida de la correspondiente cantidad de oxígeno activo. Mientras que en el caso del persulfato de guanidina el producto sulfato es útil en mezcla con el persulfato, en la producción de otros persulfatos por un mecanismo de reacción similar no puede tolerarse la pérdida de oxígeno activo. Además, la descomposición de los compuestos de oxígeno activo y generación de oxígeno libre resultante es altamente peligrosa. El oxígeno liberado forma mezclas altamente explosivas con amoníaco, que es un subproducto de la reacción principal. Por estas razones, el método del arte anterior no ha tenido aceptación en la producción de persulfatos.

25. Un aspecto de esta invención es la provisión de un método de producción de persulfatos sólidos puros a partir de persulfato amónico.

30. Otro aspecto de la invención se refiere a la provisión de un método de producción de tales persulfatos a partir de persulfato amónico, en el que los productos son liberados de ion amónico subproducto



sin sustancial pérdida de oxígeno activo o peligro de explosión.

5. Se ha observado que reaccionando persulfato amónico con un adecuado hidróxido, cuyo catión se desea que sustituya al ion amónico en el persulfato amónico, a ciertas presiones reducidas y a determinadas temperaturas especificadas, es posible producir un deseado persulfato de una pureza sustancial del 100% y con pérdidas de hasta menos del 1% de oxígeno activo del radical persulfato.

10. De acuerdo con este procedimiento, el persulfato amónico y el hidróxido se mezclan y se hacen reaccionar a una temperatura de 0 a 45°C aproximadamente y a una presión de 5 a 90 mm de mercurio absolutos. Se ha comprobado que llevando a cabo la reacción bajo estas condiciones, es posible eliminar esencialmente la descomposición de persulfato en oxígeno y sulfato y además eliminar la formación de mezclas explosivas, al tiempo que se permite la cristalización del persulfato deseado de la mezcla de reacción.

15. La operación a las presiones particulares empleadas, causa la disipación del calor de reacción mediante evaporación de agua, amoníaco y cualquier oxígeno formado, evitándose así una sustancial descomposición del persulfato. Además la operación a las presiones y temperaturas de la invención, causa la formación de vapor de agua junto con vapor de amoníaco y cualquier oxígeno que pudiera producirse. Esta formación de vapor de agua crea un ambiente deseable para el vapor de amoníaco y cualquier oxígeno

20.

25.

30.

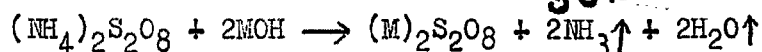


que pueda formarse, reduciéndose además la probabilidad de formación de mezclas explosivas y secas de amoníaco y oxígeno.

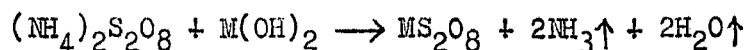
5. El procedimiento ha resultado ser particularmente adecuado para utilizarse con hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos del grupo consistente en sodio, potasio, bario, litio, estroncio, rubidio y cesio. Sin embargo, los metales pueden ser sustituidos por otros cationes cuyos hidróxidos sean
10. suficientemente fuertes para sustituir al ion amónico del persulfato amónico. Otros cationes adecuados incluyen, por ejemplo, al radical de amonio cuaternario orgánico y a varias aminas.

15. El hidróxido puede emplearse como tal, o bien puede formarse in situ en el medio de reacción mediante hidrólisis del correspondiente carbonato, siendo el único requisito para el uso del carbonato el de que ha de ser soluble en agua. Por consiguiente, las referencias que aquí se hagan al hidróxido serán
20. genéricas para los hidróxidos y los carbonatos de los metales indicados que sean solubles en agua en la medida de unos 5 g aproximadamente por cada 100 ml de agua a temperatura ambiente. Cuando se emplee el carbonato, el dióxido de carbono formado durante la
25. reacción es separado junto con vapores de agua y amoníaco y sirve como diluyente adicional para el sistema vapor, facilitando así la reducción de un peligro de explosión.

30. La presente reacción puede representarse por las siguientes ecuaciones generales:



o



en las que M es uno de los metales a que se ha hecho referencia anteriormente.

5.

El presente procedimiento es particularmente adecuado para una operación continua. Después de la mezcla inicial y reacción de persulfato amónico e hidróxido a las presiones y temperaturas anteriormente indicadas, y consiguiente formación de una masa de mezcla de reacción, la adición de ulterior persulfato amónico e hidróxido a la mezcla de reacción puede efectuarse fácilmente y con poco peligro de sobrecalentamiento y descomposición del persulfato. El persulfato amónico y el hidróxido se introducen por puntos separados en la masa de la mezcla de reacción, que se está sometiendo a agitación. Esto hace que los materiales añadidos se dispersen por toda la mezcla de reacción, de manera que reaccionen en pequeñas cantidades en diversos puntos de la mezcla y por consiguiente en forma fácilmente controlada.

10.

15.

20.

25.

La temperatura a que se realiza la presente reacción es de 0 a 45°C. Es importante que la reacción se realice a una temperatura no superior a 45°C aproximadamente, a fin de evitar una indebida descomposición de persulfato, siendo asimismo importante que la mezcla de reacción sea vigorosamente agitada para evitar la creación de puntos calientes locales en dicha mezcla.

30.

La reacción y la cristalización de producto



- se realizan a una presión reducida, concretamente a 5 a 90 mm de mercurio absolutos, aproximadamente. La operación a estas presiones causa una evaporación inmediata de amoníaco y agua formados durante la reacción y esta evaporación mantiene la temperatura de la mezcla de reacción a un bajo nivel. Normalmente es necesario suministrar calor al sistema a fin de que el agua y el amoníaco sean evaporados por completo.
5. Han de suministrarse unas 611,11 Kcal al sistema por cada Kg de agua y amoníaco a separar en forma de vapor y, aunque la mayor parte de la energía térmica es generada por la reacción exotérmica entre el persulfato amónico y el hidróxido, el resto ha de producirse por medios de calentamiento externos, por ejemplo,
10. mediante un calentador fijado al recipiente de reacción o por medio de calentadores sumergidos en la mezcla de reacción.
- 15.

- La reacción se realiza en medio acuoso, mezclándose las soluciones de hidróxido y persulfato amónico en forma sustancialmente saturada. Es preferible introducir los ingredientes de reacción como solución acuosa saturada porque la adición de soluciones que no estén sustancialmente saturadas introduce excesivas cantidades de agua que han de separarse del producto de reacción durante la cristalización. Sin embargo, es posible operar con soluciones de los ingredientes de reacción que no estén sustancialmente saturadas, siempre que se adopten precauciones para asegurar una completa separación de agua durante la cristalización.
- 20.
- 25.

30. La reacción entre el persulfato amónico y el



1951

deseado hidróxido tiene lugar sustancialmente tras establecerse contacto. Por consiguiente, la realización del presente procedimiento queda limitada en gran parte por el tiempo requerido para establecer contacto entre estos ingredientes, cristalizar el producto deseado y separar subproductos del mismo. El cumplimiento del procedimiento es fácilmente observable y queda evidenciado por el cese del desprendimiento de vapores de amoníaco y agua, así como por la producción de cristales de los que se ha separado sustancialmente agua libre.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Después del mezclado inicial de los reactivos, se deja progresar la reacción hasta un punto en que el contenido en iones amónicos, expresado como sulfato amónico, no es superior a unos 60 g por litro de solución. Cuando se ha conseguido esto, se ha proporcionado un medio de reacción que contiene un licor madre del producto persulfato deseado y agua, junto con algún amoníaco. Además de esto, cierta cantidad de producto cristaliza por efecto de la evaporación de amoníaco y agua y se halla presente como sólido. Se ha comprobado que cuando la relación de mezcla de reacción líquida es superior a 20:1 aproximadamente en proporción con las cantidades de ingredientes de reacción que se añaden a la mezcla y se encuentran presentes en ella en forma no reaccionada y el contenido en ion amónico ha sido reducido por debajo del nivel indicado de 60 g/litro, los ingredientes de la reacción pueden añadirse a la mezcla de ésta sin ninguna pérdida indebida de persulfato, aun cuando la presión en el sistema se



- deje rebasar los 90 mm Hg. En este caso, sin embargo, la velocidad de adición de persulfato amónico no deberá ser suficientemente grande para permitir que el contenido en amoníaco del sistema exceda de los indicados 60 g por litro, calculado como sulfato amónico.
- 5.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un medio alcalino, aunque puede efectuarse a un pH tan bajo como de 4,5 aproximadamente. Es preferible operar en un medio alcalino por la razón de que la separación de amoníaco del sistema durante la cristalización resulta crecientemente difícil al tornarse más ácida la mezcla de reacción.

10.

Seguidamente se describirá la invención más detalladamente con referencia a los adjuntos dibujos, en los cuales:

15.

La figura 1, representa un aparato a utilizar en la realización de la presente reacción y cristalización mediante un procedimiento por cargas; y

La figura 2, representa unos aparatos empleados en la realización continua de la reacción.

20.

En la figura 1, 10 representa un tanque de suministro y almacenamiento para solución de persulfato amónico, 12 señala un tanque similar para la solución de hidróxido, 14 es un cristalizador al vacío, en el que se disponen agitadores 16; 18 representa una fuente de vacío y 20 una trampa de vapores.

25.

En este dibujo, 22 representa un tanque en el que se descargan los cristales del producto persulfato.

En la realización del procedimiento, según el sistema de cargas, se introduce persulfato amónico

30.



24 en el cristalizador 14 a través del conducto de alimentación 26 y se añade el hidróxido deseado 28 a aquél lentamente a través del conducto de alimentación 30 hasta que se ha introducido una cantidad sustancialmente estequiométrica del hidróxido. Durante esta adición del hidróxido 28, se agita la mezcla resultante por medio de los agitadores 16. El cristalizador 14 se mantiene durante esta adición y durante la subsiguiente reacción y cristalización a una temperatura de 0 a 45°C, a una presión de 5 a 90 mm de mercurio absolutos, aproximadamente. La temperatura se mantiene por medio del cambiador de calor 32 dispuesto dentro del cristalizador 14.

A lo largo de la reacción, se evacuan los vapores de amoníaco y agua a través del conducto 34 a la trampa al vacío 20, para permitir la cristalización del producto persulfato 36, que es separado como suspensión en la mezcla de reacción a través del conducto 38 hasta el tanque receptor 22, donde es separado por medios adecuados, por ejemplo, centrifugación, filtración o medio similar, de la mezcla de reacción, que puede reciclarse al cristalizador.

El preferido procedimiento continuo de la presente invención se describirá con referencia a la figura 2, en la que 10 representa un tanque de almacenamiento y suministro de solución de persulfato amónico, 12 indica un tanque similar para la solución de hidróxido, 14 es un cristalizador con funcionamiento al vacío, 20 es una trampa de vapores, 18 una fuente de vacío y 22 un tanque en el que se descargan los



cristales del producto persulfato.

- En la realización del procedimiento, se mezclan persulfato amónico 24 e hidróxido sódico 26 en cantidades sustancialmente estequiométricas en
5. el cristalizador 14, introduciéndose en él desde los tanques 10 y 12 a través de los conductos de alimentación 28 y 30, para formar una mezcla de reacción. La alimentación se hace entrar en el cristalizador 14 a través del conducto de circulación 32, que está
10. fijado al cristalizador 14, conteniendo el conducto de circulación una bomba 34 que hace que los ingredientes añadidos se mezclen entre sí y pasen al cristalizador. Durante la adición del persulfato amónico y el hidróxido al cristalizador 14, se mantiene la
15. presión en éste a 5 a 90 mm de mercurio absolutos, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción en el mismo a 0 a 45°C. La temperatura del sistema se regula mediante la presión a que opera el sistema y parcialmente también por medio de un calentador de
20. vapor de agua 36 presente en el conducto de circulación 32 del cristalizador.

- En esta operación, como en la del procedimiento por cargas, anteriormente descrito, el producto persulfato cristalizado es descargado como suspensión
25. en la mezcla de reacción a través del conducto de evacuación 38 en el tanque receptor 22, donde se separa de la mezcla de reacción, descargándose los vapores de amoníaco y agua que se forman como subproductos de la reacción a través del conducto 40 en la trampa 20.

30. Los siguientes ejemplos de la producción de



- persulfatos, según el procedimiento continuo anteriormente descrito con referencia a la figura 2, se ofrecen como ilustrativos del presente procedimiento y no se pretende darles un carácter limitativo en cuanto a los ingredientes o cantidades de ellos o a las condiciones de reacción útiles en el procedimiento.
- 5.

EJEMPLO 1 -

- Se introdujeron en el cristalizador 14, 1200 litros de una solución acuosa de persulfato amónico que contenía 550 g/litro del persulfato, poniéndose en circulación a través del conducto 32. Luego se añadieron durante 5 horas a la solución de persulfato amónico 300 litros de una solución acuosa de hidróxido sódico que contenía 762 g/litros del hidróxido. Se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción a 15°C aproximadamente y la presión a unos 7 mm de Hg. La temperatura fue mantenida mediante vapor de agua llevado al calentador 36 y la presión mediante la bomba de vacío 20.
- 10.
- 15.
- 20.
- Luego se introdujeron en el cristalizador 14, a través del conducto de circulación 32, soluciones acuosas que contenían 550 g por litro de persulfato amónico y 762 g por litro de hidróxido sódico, respectivamente, a razón de 39,5 y 10 litros por hora, respectivamente. Se mantuvo una velocidad de circulación de 800 litros por minuto de mezcla de reacción a través del conducto de circulación 32 fijado al cristalizador de funcionamiento al vacío 14. Se ha observado que la velocidad de circulación deberá ser suficiente para poner por completo en circulación la can-
- 25.
- 30.



tividad de mezcla de reacción a una velocidad igual, por lo menos a 20 a 30 veces la velocidad de adición de persulfato e hidróxido.

5. Durante la reacción se liberaron 38,25 Kgs por hora de agua y 3,24 kgs por hora de amoníaco, evacuándose a la trampa 20. Mediante este procedimiento se produjeron aproximadamente 22,50 Kgs por hora de sólidos de persulfato sódico. El producto cristalino fue separado en forma de suspensión a través del conducto 38 al tanque 22, donde fue liberado de mezcla de reacción mediante centrifugación, cuya mezcla fue devuelta al cristalizador 14. Luego se dejó secar el producto cristalizado y se analizó.

10. El producto seco resultó contener aproximadamente un 99,5% de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y estar libre de amoníaco. Un análisis del producto seco mostró que se había perdido menos del 1% del contenido en oxígeno activo del persulfato añadido como persulfato amónico, durante la conversión de dicho persulfato a persulfato sódico.

15. EJEMPLO 2 -

20. Se mezclaron conjuntamente como se describe en el ejemplo 1, cargas iniciales de 400 litros de una solución acuosa de persulfato amónico que contenía 550 gramos por litro del persulfato, y 500 litros de una solución acuosa de carbonato sódico que contenía 200 gramos por litro de dicho carbonato. Después de esta operación, se introdujeron soluciones acuosas que contenían 550 gramos por litro de persulfato amónico y 200 gramos por litro de hidróxido sódico, respectivamente, a razón de 13 y 17 gramos por litro,
- 25.
- 30.



- respectivamente, en la mezcla de reacción, de acuerdo también con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. La reacción y la cristalización se efectuaron luego como se describe en dicho ejemplo y tuvieron por resultado la producción de persulfato sódico de una pureza del 98%. La pérdida de oxígeno activo del persulfato durante esta operación fue inferior al 1%.

EJEMPLO 3 -

- Se mezclaron como se describe en el ejemplo 1, cargas iniciales de 1200 litros de una solución acuosa de persulfato amónico que contenía 550 gramos por litro del persulfato, y 320 litros de una solución acuosa de hidróxido potásico que contenía 1000 gramos por litro del hidróxido, después de lo cual se agregaron a la mezcla de reacción, como se describe en dicho ejemplo, 39,5 litros por hora de una solución que contenía 550 g por litro de persulfato amónico y 10,7 litros por hora de una solución acuosa que contenía 1000 gramos por litro de hidróxido potásico. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, y el persulfato potásico producido resultó tener una pureza del 99,2% aproximadamente, y durante la reacción se perdió menos del 1% del contenido en oxígeno activo del persulfato.

25. EJEMPLO 4 -

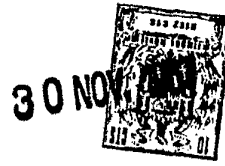
- Se mezclaron, de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, cargas iniciales de 1200 litros de una solución acuosa de persulfato amónico que contenía 550 gramos por litro del persulfato, y 365 litros de una solución acuosa de carbonato potásico que con-



- tenía 1100 gramos por litro del carbonato, después de lo cual se agregaron a la mezcla de reacción 39,5 litros por hora de una solución acuosa que contenía 550 gramos por litro de persulfato amónico y 12 litros por hora de una solución acuosa que contenía
5. 1100 gramos por litro de carbonato potásico, como se describe en el citado ejemplo. Tras el completamiento de la reacción y la separación del producto persulfato potásico de la mezcla de reacción, como se
10. describe en el ejemplo 1, se analizó el persulfato potásico producido y resultó tener una pureza del 97,5% aproximadamente. El persulfato experimentó una pérdida de oxígeno activo a lo largo de esta reacción inferior al 1%.
15. De conformidad con los requisitos de los estaturos de patentes, se ha explicado y ejemplificado el principio de esta invención de manera que pueda ser fácilmente practicada por los expertos en el arte, incluyendo tal ejemplificación lo que se considera que representa la mejor versión de la invención.
20. Sin embargo, deberá entenderse claramente que, dentro del ámbito de las adjuntas reivindicaciones, la invención puede practicarse por tales expertos, merced a la presente descripción, de manera distinta a la aquí específicamente descrita y ejemplificada.
- 25.

- N O T A -

- 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 modifica-
- 30.



ciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de

- Introducción, por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE UN PERSULFATO METALICO";
5. caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento para la producción continua de un persulfato metálico, del grupo consistente en los persulfatos de sodio, potasio, bario, litio, estroncio, rubidio y cesio, mediante reacción en una solución acuosa de persulfato amónico y un hidróxido de un metal elegido del grupo anteriormente detallado, caracterizado porque se mezcla el citado persulfato amónico y dicho hidróxido en proporciones sustancialmente estequiométricas, a una temperatura de 0 a 45°C
15. y una presión de 5 a 90 mm. de mercurio absolutos, aproximadamente, en virtud de lo cual se hacen reaccionar tales persulfato amónico e hidróxido para formar una mezcla de reacción que contiene amoníaco, agua, y
20. dicho persulfato metálico, cristalizándose éste en la referida mezcla de reacción en forma sólida y separándose el amoníaco y agua citados de la mezcla de reacción en forma de vapores.

25. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidróxido se emplea como tal o bien puede formarse in situ en el medio de reacción mediante hidrólisis del correspondiente carbonato soluble en agua.

30. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las soluciones acuosas de



30 NOV. 1967

persulfato amónico e hidróxido metálico son sustancialmente saturadas.

- 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se mantiene, en forma continua, en un reactor una mezcla de reacción agitada que contiene agua, amoníaco y dicho persulfato metálico, a una temperatura de 0 a 45°C, y una presión de 5 a 90 mm. de mercurio absolutos, aproximadamente, se adiciona, en forma continua, a la citada mezcla de reacción una solución acuosa de persulfato amónico e hidróxido del metal deseado en cantidades sustancialmente estequiométricas de persulfato e hidróxido, a una velocidad tal que se mantenga en la mezcla de reacción una concentración de ion amonio, expresada como sulfato amónico, inferior a 60 gramos por litro aproximadamente, y finalmente se retira, en forma continua, el persulfato metálico de dicha solución en forma de cristales y de amoníaco y agua en forma de vapores.
5.
10.
15.

- 5ª.- Procedimiento para la producción continua de un persulfato metálico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos que se acompañan.
- 20.

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

Madrid,

30 NOV. 1967

FMC CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmador F. Hernández Ruiz

30 NOV. 1967

FIG. 1.

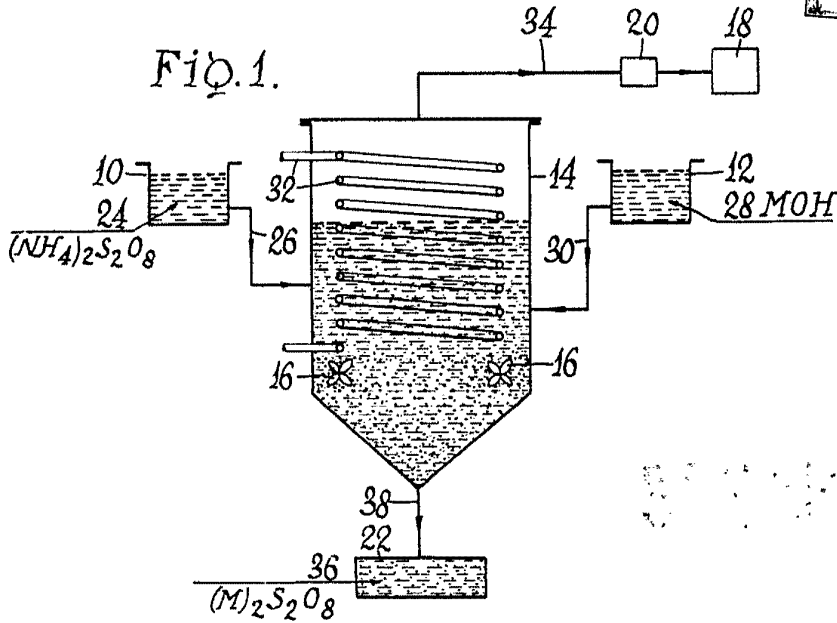
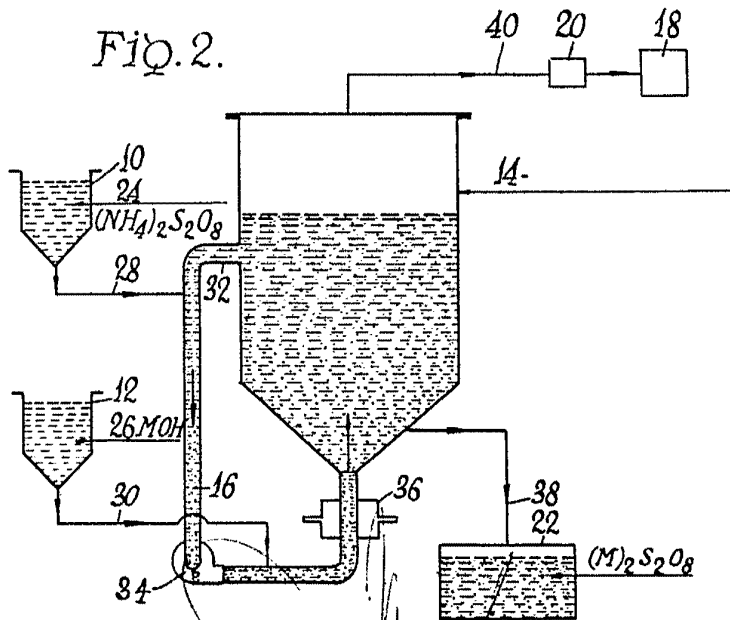


FIG. 2.



30 NOV. 1967

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO

Abogado de Propiedad Industrial