

348163

P.- 37.012

Reg. 603
Powdered Cellulose
in Filtration

20 00

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

a nombre de THE PERMUTIT COMPANY LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Permutit House, Gunnersbury Avenue, Londres,
Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL FILTRADO DE UN LIQUIDO QUE
CONTIENE CANTIDADES MUY PEQUEÑAS DE IMPUREZAS DISUELTAS"
(Clase Internacional B01d)

23.1.68



El empleo de coadyuvantes de filtrado en el filtrado mecánico de líquidos es sobradamente conocido. El coadyuvante de filtrado se dispersa frecuentemente en el líquido a filtrar, de modo que continuamente se va formando un revestimiento del coadyuvante de filtrado, sobre el filtro, a medida que el filtrado se efectúa; alternativamente, antes de que comience el proceso de filtrado puede aplicarse previamente al filtro el coadyuvante de filtrado a modo de revestimiento. En cualquiera de los casos, el objeto del coadyuvante de filtrado es evitar la obstrucción de los poros del filtro por las materias filtradas del líquido que se está tratando.

Es conocido el empleo de partículas de resina de intercambio iónico finamente pulverizadas como revestimiento en un filtro de revestimiento previo, en cuyo caso, el revestimiento actúa a la vez como coadyuvante de filtrado y como realizador del intercambio iónico. En un filtro derevestimiento previo, las partículas deben ser lo más pequeñas posible, digamos, del tamaño que pasa por la malla del número 200, pero la caída de presión debe ser reducida. Hemos comprobado que es necesario tamizar muy cuidadosamente las partículas de resina de intercambio iónico para conseguir que la caída de presión sea pequeña. Por ejemplo, hemos comprobado que se produce una caída de presión excesivamente elevada con las resinas que pasan por la malla del número 200, mezcladas las de intercambio catiónico y las de intercambio aniónico, y que podemos obtener una caída de presión razonable únicamente por el tamizado de la resina que pasa por la malla del número 300, reteniendo así la resina de mallas



números 200 a 300. Este es un procedimiento caro, no solo porque es difícil el tamizado de un material de grano tan fino, sino también porque se prescinde de la resina de malla número 300.

5 Estos inconvenientes se evitan por medio del presente invento, según el cual se utiliza como coadyuvante de filtrado un material fibroso, modificado química o físicamente de tal manera que adquiera propiedades de intercambio iónico, y que se emplea muy ventajosamente como revestimiento previo en un filtro en lugar de las resinas de intercambio iónico finamente pulverizadas.

10 El material fibroso puede ser la celulosa. La modificación química de la celulosa para darle propiedades de intercambio iónico es conocida por sí misma. Por modificación química queremos significar el tratamiento de la celulosa con reactivos que reaccionen con los grupos oxhidrilo de la molécula y formen grupos de intercambio iónico químicamente ligados a la celulosa. Por ejemplo, la celulosa que contiene grupos acídicos puede ser preparada tratando la celulosa con una solución de ácido 2-cloroetilsulfúrico, en presencia de una solución concentrada de sosa cáustica a 85°C, o con una mezcla de urea y ácido fosfórico a 150°C. El producto resultante tendrá propiedades de intercambio de cationes. Pueden prepararse productos con propiedades de intercambio de aniones tratando la celulosa con cloruro de dietilamino- etilo en presencia de sosa cáustica para introducir grupos débilmente básicos, mientras que la celulosa cargada con grupos fuertemente básicos puede obtenerse tratan-

23.1.68



do el producto débilmente básico con yoduro de etilo o con sulfato de dimetilo.

Nosotros preferimos utilizar material fibroso modificado físicamente, es decir, material fibroso que contenga resina de intercambio iónico sobre las fibras o dentro de ellas. El material fibroso puede modificarse de este modo adsorbiendo los constituyentes de una resina sobre las fibras y dentro de ellas, y condensando o polimerizando luego "in situ" a dichos constituyentes sobre las fibras y dentro de ellas, para formar la resina depositada sobre las fibras o dentro de ellas. Puede utilizarse cualquier material fibroso adecuado (o mezcla de materiales) con tal que las fibras puedan embeber los monómeros, o polímeros de condensación, constituyentes, para ser polimerizados, y también, con tal que dicho material sea resistente a los agentes que pueden tener que utilizarse subsiguientemente para introducir los grupos de intercambio iónico. Las fibras preferidas son, de nuevo, las de la celulosa que, antes de su modificación, pueden estar en forma de lana, como algodón en rama, o pueden estar en forma de fibras cortas o incluso en polvo. Un material inicial especialmente adecuado es la celulosa de fibra corta adaptada como medio de filtrado y vendida bajo la marca comercial "Solkafloc". El amianto es otro ejemplo de material adecuado, y absorberá los elementos constituyentes de muchas resinas de un modo parecido a la celulosa; otros materiales adecuados incluyen a los materiales sintéticos fibrosos, tales como el nylon, el tereftalato de polietileno, el rayon y las fibras de poliacrilato.



Las resinas elaboradas en forma de materiales fibrosos para modificarlas físicamente pueden, mediante una adecuada selección de sus elementos constituyentes, poseer propiedades de intercambio iónico, pero habitualmente son polímeros dentro de los cuales se introducen grupos de intercambio iónico después de la elaboración de la resina en el material. Estos grupos, que pueden tener propiedades de intercambio de cationes o de aniones, pueden ser introducidos por medios tradicionales, por ejemplo, por sulfonación, o por clorometilación y aminación, respectivamente.

El procedimiento conforme al invento puede llevarse a efecto de varias maneras. Así, en un método el material fibroso modificado es dispersado en una parte del líquido a tratar, y el revestimiento previo se forma sobre el filtro haciendo pasar primero esta parte del líquido por el filtro, y luego, sin interrupción alguna en el flujo, haciendo pasar el resto del líquido a través del revestimiento previo y del filtro.

Un segundo método comprende la dispersión del material fibroso modificado en un líquido distinto del que se va a tratar, haciendo pasar esta dispersión a través del filtro para formar el revestimiento previo, y luego, (y siempre sin interrupción alguna en el flujo) haciendo pasar todo el líquido a tratar a través del revestimiento previo y del filtro.

Una tercera manera de llevar a efecto el invento es añadir continuamente el material fibroso modificado al líquido a tratar, y luego, efectuar el filtrado, bien en un filtro sencillo sobre el que, por supuesto,



5 se irá depositando el material modificado, o bien en un filtro con revestimiento previo. En este último caso, el revestimiento previo puede ser el mismo material modificado o puede ser algún otro coadyuvante de filtrado, tal como la celulosa sin modificar.

10 El invento es útil en la eliminación de las impurezas presentes en un líquido en cantidades muy pequeñas. Así, se le puede emplear con ventaja en el tratamiento del agua de alimentación de una caldera, incluyendo el vapor condensando, recuperado y devuelto a las calderas, y en el tratamiento del agua que circula a través de una caldera. El invento puede utilizarse también como etapa final del tratamiento de un líquido que ya se ha sometido a desmineralización en un hecho mixto de resina de intercambio de cationes y de intercambio de aniones; por ejemplo, una solución de azúcar que ha sido tratada en esa forma.

15 Ahora se presentarán tres ejemplos, de los cuales los Ejemplos 1 y 2 mostrarán la eliminación de cationes del agua condensada de una caldera, y el Ejemplo 3, la eliminación de la sílice del agua de alimentación de una caldera.

Ejemplo 1

20 En este Ejemplo se utilizó una celulosa modificada químicamente que tenía propiedades de intercambio de cationes. 8 gramos de fibra de celulosa corta modificada químicamente para introducir grupos de ácido sulfónico (llamada celulosa sulfoetilada) se dispersaron en agua y constituyeron un revestimiento previo sobre un filtro de revestimiento previo de acero inoxidable arrollado,



con 154 cm cuadrados de superficie. A través del filtro, y a razón de 0,39 litros por cm cuadrado y por hora, se hizo pasar agua condensada de caldera, que tenía la composición indicada en la primera columna de la Tabla I (estando los iones parcialmente en disolución y parcialmente en suspensión), y el hierro y el cobre se midieron en el agua filtrada. Los resultados son los indicados en la segunda columna de la Tabla.

Tabla 1

<u>Cation</u>	<u>Agua condensada</u>	<u>Agua filtrada</u>
Hierro	80 p.p.b.	9 p.p.b.
Cobre	9 p.p.b.	4 p.p.b.
Amoniaco	0,5 a 1 p.p.m.	0,5 a 1 p.p.m.

(p.p.b. = partes por billón = partes por 1000 millones;

p.p.m. = partes por millón).

Ejemplo 2

En este ejemplo, se utilizó una mezcla de celulosa modificada físicamente por una resina con propiedades de intercambio de cationes y celulosa modificada físicamente por una resina con propiedades de intercambio de aniones. Al preparar cada uno de estos productos, se agitaron 100 gramos de celulosa en forma de fibras de una longitud media aproximada de 150μ y diámetro de 20μ , en tres litros de una solución de sulfato amónico ferroso al 0,1 %, continuándose esta agitación durante 2 horas. La celulosa se separó luego mediante filtrado, y fué lavada con agua y agitada en 1300 cm cúbicos de agua desti-



2
lada a la que se habían añadido 0,15 cm cúbicos de una
solución de peróxido de hidrógeno a 100 volúmenes. Lue-
go, mientras continuaba todavía la agitación, se aña-
dió una mezcla de 147 gramos de estireno y 6 gramos de
5 divinilbenceno comercial (DVB) concentrado (conteniendo
un 58 % de DVB) y el conjunto fué calentado a 95°C bajo
reflujo y mantenido a esa temperatura durante 5 horas. . . .
La mezcla fué enfriada, y el sólido filtrado del líquido,
lavado con agua y secado a 95°C. El peso del sólido seco
10 fué de 230 gramos.

A una porción así de 230 gramos de sólido seco
se le confirieron propiedades de intercambio de aniones
por el procedimiento siguiente. El sólido fué agitado den-
tro de una mezcla de 1 litro de bicloruro de etileno y
15 300 cm cúbicos de éter clorometílico, y luego se añadió
una solución de 150 gramos de cloruro de aluminio anhi-
dro en 150 cm cúbicos de éter clorometílico. Se calentó
la mezcla hasta 75°C, manteniéndola a esta temperatura
durante 5 horas; luego se la enfrió y se añadieron len-
20 tamente 500 cm cúbicos de agua, continuando luego la agi-
tación por dos horas más. El producto clorometilado fué
por último filtrado y bien lavado con agua.

Sin secarlo, se dispersó este producto agitán-
dolo en 300 cm cúbicos de una solución acuosa de trimeti-
25 lamina al 30% diluída con 1 litro de agua, y se continuó
la agitación durante 16 horas. La mezcla fué entonces
acidulada con ácido clorhídrico, y el sólido se filtró
y lavó bien con agua. El producto final fué de 250 gramos
de fibras de color amarillo pálido que, por otra parte,
30 no podían distinguirse a simple vista de las fibras ori-



ginales de celulosa. Su capacidad de intercambio de anio-
nes era de 2,5 meq/gramo seco. La resina del material
fué convertida a la forma de base libre mediante el tra-
tamiento con un exceso de solución de hidróxido sódico
5 al 5 %, siendo luego lavado para eliminar el exceso, con
agua desmineralizada.

A otra porción semejante del sólido seco se le
confirieron propiedades de intercambio de cationes, de
la manera siguiente. Los 230 gramos de sólido seco fue-
10 ron agitados en 1,8 litros de bicloruro de etileno, y en
el seno de la mezcla agitada se hicieron burbujear duran-
te un periodo de 3 horas 115 gramos de trióxido de azu-
fre gaseoso. La reacción del trióxido de azufre con las
15 fibras de celulosa modificada generó calor, y la tempera-
tura de la mezcla de la reacción se mantuvo a 40°C duran-
te toda la agregación, mediante una refrigeración exte-
rior. Después que se hubo añadido todo el trióxido de
azufre, se continuó la agitación una hora más a 40°C, y
luego se enfrió el conjunto a la temperatura ambiente.
20 Luego se añadieron lentamente dos litros de agua para
descomponer el exceso de trióxido de azufre, volviendo a
mantener la temperatura por debajo de los 40°C, mediante
refrigeración exterior. El sólido fué filtrado de la solu-
ción y lavado con agua para dejarlo libre de ácido, hasta
25 dar 330 gramos de productos (calculado como material se-
co) con una capacidad de intercambio de cationes de 3,1
meq/gramo seco. La fibra era imposible de distinguir de
la de la celulosa original. La resina del material fué
luego convertida en la forma de hidrógeno con un exceso
30 de solución de ácido clorhídrico al 5 %, seguida de un



layado con agua desmineralizada.

La mezcla de los dos materiales se efectuó mezclando íntimamente 14 gramos del material de intercambio de cationes (equivalente a 6,5 gramos de producto seco) con 4 gramos del material de intercambio de aniones (equivalente a 1,5 gramos de producto seco), y la mezcla constituyó un revestimiento previo sobre el mismo filtro del Ejemplo 1. A razón de 0,49 litros por cm cuadrado y por hora se hizo pasar a través de 1 filtro un agua condensada de caldera con la composición que indica la primera columna de la Tabla 2 (estando los iones parcialmente en disolución y parcialmente en suspensión), y el hierro y el cobre se midieron en el agua filtrada. Los resultados figuran en la segunda columna de la Tabla 2.

Tabla 2

Cación	Agua Condensada	Agua filtrada
Hierro	60 p.p.b.	6 p.p.b.
Cobre	13 p.p.b.	5 p.p.b.
Amoniaco	0,6 a 1 p.p.m.	0,6 a 1 p.p.m.

Se obtuvieron resultados similares cuando la celulosa de intercambio de cationes fué convertida previamente al amonio en vez de a la forma de hidrógeno.

Ejemplo 3

Se formó un revestimiento previo semejante al del anterior Ejemplo 2, partiendo de una mezcla de la misma celulosa de intercambio de aniones del Ejemplo 2, (regenerada previamente a la forma de base libre) y una celulosa de intercambio de cationes que tenía grupos



de débil acidez, operándose como sigue. Se trataron 100
gramos de celulosa idéntica a la empleada en el Ejemplo
2 con 3 litros de solución de sulfato amónico ferroso, y
se lavaron exactamente igual que en el ejemplo 2. La fi-
bra fué luego dispersada con agitación en 1,3 litros de
5 agua destilada que contenía 0,15 cm cúbico de solución
de peróxido de hidrógeno a 100 volúmenes. Luego se añadió
una solución de 7 gramos de DVB concentrado comercial
(conteniendo un 58 % de DVB) en 96 gramos de acrilato de
10 etilo, y la temperatura subió hasta 80°C, donde se la
mantuvo durante tres horas. Entonces se enfrió la mezcla
hasta la temperatura ambiente, se le añadieron y disol-
vieron 150 gramos de sosa cáustica sólida, y el conjunto
se calentó después hasta 70°C durante 7 horas. Finalmen-
15 te, se filtró el sólido y se lavó con ácido clorhídrico
diluido y después con agua. Se obtuvieron 170 gramos de
un producto fibroso blanco (calculado como material seco),
imposible de distinguir a simple vista de la celulosa ori-
ginal, pero con una papacidad escasamente acídica de in-
20 tercambio de cationes de 5,6 meq/gramo seco.

La mezcla de las dos masas de fibra de celulo-
sa consistió en 17 gramos de la celulosa de intercambio
de iones y 3 gramos de la celulosa de intercambio de ca-
tiones, que corresponden, respectivamente, a 6,5 y 1,5
25 gramos del producto seco. A razón de 0,49 litros por cm
cuadrado y por hora, se hizo luego pasar a través del
filtro un agua procedente de una unidad tradicional de
intercambio iónico de lecho mixto y destinada a la ali-
mentación de una caldera de alta presión, y que tenía
30 la composición expresada en la primera columna de la



Tabla 3, siendo analizado como antes el producto filtrado. Los resultados del tratamiento se expresan en la segunda columna de la Tabla 3.

TABLA 3

	<u>Agua alimentada</u>	<u>Agua filtrada</u>
Sílice, reactiva	80 p.p.b.	2 p.p.b.
no reactiva	30 a 40 p.p.b.	20 p.p.b.

Claramente se advierten los excelentes resultados del tratamiento.

N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presenta para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para el filtrado de un líquido que contiene cantidades muy pequeñas de impurezas disueltas, en el que se emplea como coadyuvante de filtrado un material fibroso que ha sido modificado física o químicamente para darle propiedades de intercambio iónico.

2.- Un procedimiento para el tratamiento de un líquido, en el que sobre un filtro se forma un revestimiento previo de un material fibroso que ha sido modifica-



do física o químicamente para darle propiedades de intercambio iónico, y el líquido pasa a través del revestimiento previo y a través del filtro.

5 3.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el que se forma el revestimiento previo con celulosa que ha sido modificada químicamente para darle propiedades de intercambio iónico.

10 4.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el que se forma el revestimiento previo con amianto o con celulosa que ha sido modificada físicamente para darle propiedades de intercambio iónico.

15 5.- Un procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el que el material fibroso modificado se dispersa en una parte del líquido a tratar, y el revestimiento previo se forma sobre el filtro haciendo pasar primero esta parte del líquido a través del filtro, y luego, sin interrupción alguna en el flujo, pasando el resto del líquido a través del revestimiento previo y del filtro.

20 6.-Un procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el que el material fibroso modificado se dispersa en un líquido distinto del que se va a tratar, esta dispersión pasa a través del filtro para formar el revestimiento previo, y luego, sin interrupción alguna en el flujo, todo el líquido a tratar pasa a través del
25 revestimiento previo y del filtro.

30 7.-Un procedimiento conforme a la reivindicación 2, en el que el material fibroso modificado se añade continuamente al líquido a tratar y luego se efectúa el filtrado, bien en un filtro sencillo o bien en un filtro con revestimiento previo.

26



8.- Un procedimiento para el filtrado de un líquido que contiene cantidades muy pequeñas de impurezas disueltas.

5

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

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

Madrid, 46

P.A.

Alberto de Elzabur
Alta