

358 142

P.- 39.304

B 3812  
U.S. 669.256 ICB(AMS)

**Memoria descriptiva**

28 SEP. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ROHM AND HAAS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Independence Mall West, Filadelfia, Pennsylvania, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA REGENERAR POR MEDIO DE UNA SOLUCION ALCALINA UN LECHO CAMBIADOR DE ION" (Clase Internacional B01j)



28

Esta invención se refiere a la regeneración de resinas cambiadoras de anión. Se da un método para mejorar la eficacia o capacidad funcional de los materiales cambiadores de anión. Más particularmente, esta invención está orientada hacia un sistema cambiador de anión que emplea un lecho mixto de resinas cambiadoras de anión fuertemente básicas y débilmente básicas. Todavía más particularmente, esta invención está relacionada con un método de mejorar la eficacia de tales sistemas en términos de la capacidad de intercambio iónico de sus resinas y del coste de regenerantes para las resinas.

Se utilizan comúnmente cambiadores de anión en la forma básica activa para separar los ácidos de las soluciones acuosas. Después del agotamiento de los cambiadores, los ácidos adsorbidos sobre los mismos pueden separarse por medio de soluciones básicas. De este modo los cambiadores se regeneran a la forma básica activa y se forman las sales correspondientes de los ácidos adsorbidos con la base regenerante. Dichas sales se separan por lavado del material cambiador básico regenerado, el cual es prácticamente insoluble. Más detalles concernientes a técnicas convencionales de cambio de ión, y métodos para la regeneración de resinas cambiadoras de anión, pueden encontrarse en las Patentes de Estados Unidos 2.599.558 y 2.884.384, entre muchas otras.

Aunque el cambio de ión se practica en la mayoría de los casos con columnas o lechos de una sola resina, han encontrado empleo para ciertas aplicaciones los denominados lechos mixtos. Estos se componen generalmente de dos o más tipos de resina, en una sola columna, compren-



diendo normalmente al menos una resina cambiadora de anión y una resina cambiadora de catión. De origen más reciente ha sido el desarrollo de una columna cambiadora de ión que contiene al menos dos resinas cambiadoras de anión de fuerzas básicas diferentes, p. ej., una considerada como cambiador de ión fuertemente básico y otra conocida como cambiador de ión débilmente básico. Una explicación de las diferencias de basicidad de tales cambiadores, y de la química de los mismos, se da con cierto detalle en la Patente de Estados Unidos 2.917.368. La columna descrita en dicha patente, incidentalmente, no es un sistema de lecho mixto, ya que las resinas débilmente y fuertemente básicas se mantienen separadas por medio de un fino tamiz. Ejemplos de resinas fuertemente básicas disponibles en el comercio son las que se conocen en el ramo como Amberlite IRA-402, Amberlite IRA-900, Dowex-1, y Dowex-2. Ejemplos de resinas débilmente básicas disponibles en el comercio son las que se conocen en el ramo como Amberlite IRA-45, Amberlite IRA-93, y Dowex-3.

La técnica anterior ha llegado al conocimiento de que lo mejor es separar la materia orgánica por medio de resinas débilmente básicas, si es ello posible, puesto que las sustancias orgánicas adsorbidas se pueden eluir más fácilmente a partir de una resina débilmente básica que a partir de una resina fuertemente básica. Otra razón para el empleo preferente de resinas débilmente básicas, por lo demás, es el hecho de que éstas tienen una mayor capacidad para ácidos fuertes y una eficiencia de regeneración mayor que las resinas cambiadoras de anión fuertemente básicas. Como las impurezas orgánicas no se eluyen



fácilmente de las resinas fuertemente básicas, éstas últimas tienen el inconveniente de verse sometidas a un rápido ensuciamiento por tales impurezas de la solución a tratar, mientras que muchas de las mismas impurezas no interfieren apreciablemente con las funciones de cambio iónico de las resinas débilmente básicas.

También ha llegado a ser plenamente conocido en la técnica el empleo de una unidad de una resina débilmente básica en la forma de base libre, seguida por una unidad de una resina fuertemente básica en la forma de hidróxido, a fin de alcanzar una máxima eficiencia de cambio de ión (esto es, capacidad de cambio de ión por unidad de volumen de resina) para la separación de ácidos con el mínimo coste de productos químicos regenerantes. Sin embargo, tal sistema ha tenido la desventaja de requerir el empleo de dos unidades separadas de equipo cambiador de ión en lugar de una, y los elevados gastos de instalación concomitantes han constituido un grave impedimento para la adopción generalizada del sistema.

Un procedimiento obvio por el que podría alcanzarse este mismo resultado deseado consiste en utilizar una mezcla de resinas cambiadoras de anión débilmente básicas y fuertemente básicas, y habiéndose intentado esto. La experiencia ha demostrado, no obstante, que para una cantidad dada de productos químicos regenerantes tal sistema no tiene tanta capacidad para la eliminación de una combinación de materiales fuertemente y débilmente ácidos como la que posee un sistema de dos unidades con un volumen equivalente. En consecuencia, cualquier economía conseguida por el empleo de una unidad simple se ve contrarres-



tada por un coste mucho mayor en los productos regenerantes requeridos para obtener la misma magnitud de capacidad de cambio iónico conseguida con el sistema comparable de dos unidades.

5                   A pesar de la existencia de este conjunto de conocimientos concernientes al empleo de combinaciones de cambiadores de anión fuertemente y débilmente básicos en lechos consecutivos o mixtos, se ha sentido desde hace largo tiempo la necesidad de aumentar la capacidad de cambio de ión de los pares de resinas. Además, se ha sentido también la necesidad de reducir al mínimo el ensuciamiento por materia orgánica de las resinas cambiadoras de anión fuertemente básicas que operan con aguas que contienen materiales de naturaleza orgánica. Hasta la invención descrita en la Solicitud Española de Patente 337.156, 10 presentada el 22 de febrero de 1.967, (Patente Francesa 1.512.912) no se había conocido procedimiento alguno para alcanzar el deseado aumento de capacidad, la minimización del ensuciamiento por materia orgánica de las resinas cambiadoras de anión fuertemente básicas, y una mejora de 15 eficiencia más allá de los límites característicos de un par de resinas dado. Dicha invención consistía en una técnica por la cual las resinas básicas fuertes y débiles, que están mezcladas homogéneamente cuando se hallan en el estado agotado, se estratifican en capas separadas con 20 la resina fuertemente básica en la parte inferior y la resina débilmente básica encima de la fuertemente básica. La presente invención consigue el mismo resultado, pero lo hace de un modo mejorado y es capaz de operar en situaciones en las que no puede hacerlo el procedimiento de di-

25  
30



cha Patente Francesa.

5 La presente invención, además de representar un perfeccionamiento sobre el antes citado proceso de la Patente Francesa, constituye también un adelanto en la técnica sobre la descripción de la Solicitud Núm. de Orden (Caso 669.255) presentada en la misma fecha que esta solicitud. Para comprender la presente invención, y para apreciar el perfeccionamiento en la técnica que ha conseguido con referencia a las descripciones de la Solicitud Española de Patente 337.156 y (Caso 669.255), así como sobre la técnica que precedió a dichos progresos, será útil revisar en primer lugar la esencia de la técnica convencional en boga antes que se dieran a conocer las -  
10 invenciones de dichos dos casos.

15 El problema que ha afectado a la técnica anterior (así como a la presente invención) implica la utilización en una columna de una mezcla prácticamente homogénea de un cambiador de anión débilmente básico en la forma de base libre y un cambiador de anión fuertemente básico en la forma hidróxilo. Una muestra a tratar, tal como agua de la que se desea separar ácidos débiles tales como  $H_2CO_3$  y  $H_2SiO_3$  y ácidos fuertes tales como  $H_2SO_4$ , HCl y diversos ácidos orgánicos, se hace pasar en sentido descendente a través de la mezcla. En la condición de resinas mezcladas del lecho, los ácidos se pondrán en contacto indistintamente con ambos cambiadores de anión, el débilmente básico y el fuertemente básico, lo cual hará que la resina fuertemente básica "no protegida" retenga ácidos fuertes, ácidos débiles e impurezas orgánicas de  
20 tal manera que se acelera el agotamiento de la capacidad  
25  
30



de cambio iónico de la misma.

Cuando se registra el escape de sílice a través de las resinas, se emplea un procedimiento de lavado en contracorriente, procedimiento que consiste en enviar una corriente ascendente de líquido a través de la mezcla de resinas en la columna, emergiendo el líquido de la columna cerca de su extremo superior mientras que las resinas vuelven de nuevo a su lugar dentro de la columna una vez acabada la etapa de lavado en contracorriente. Este lavado en contracorriente sirve para separar las impurezas retenidas débilmente en el lecho así como las burbujas de aire atrapadas en el mismo. Como resultado de este lavado en contracorriente, las dos resinas se mezclan íntimamente debido al hecho de que cuando tales resinas están en condición agotada sus densidades respectivas son prácticamente iguales. Entonces se añade por el extremo superior de la columna un álcali u otro regenerante básico adecuado que se hace pasar en corriente descendente a través de las resinas de tal manera que las regenera y las deja en condiciones para el ciclo siguiente de tratamiento de líquido.

Las resinas agotadas lavadas en contracorriente como se ha dicho, permanecen en un estado de mezcla prácticamente homogénea, tanto antes como después de la etapa de regeneración que sigue al lavado. En estas condiciones, presentan la desventaja explicada arriba, a saber, la posesión de una menor capacidad en comparación con la cantidad equivalente de resinas empleadas en un sistema de dos columnas consecutivas.

En la Patente Francesa se afirma que si, después



de esta etapa de regeneración, se emplea otra etapa de lavado en contracorriente, la mezcla de resinas se estratifica en capas separadas, con las resinas fuertemente básicas, más densas, debajo, y las resinas débilmente básicas, menos densas, encima. Los solicitantes de dicha Patente descubrieron también que las resinas así tratadas acusaban un notable aumento en la capacidad de cambio iónico para mezclas de ácidos débiles y fuertes en comparación con la técnica que era convencional antes de su descubrimiento.

El procedimiento de la Patente Francesa, y el procedimiento de la solicitud pendiente, operan perfectamente, pero existen situaciones en las cuales ninguno de los dos sería el modus operandi preferido. Por ejemplo, en el primer caso se emplea un lavado en contracorriente después de la regeneración, y existen algunos ciclos de tratamiento en los cuales tal lavado en contracorriente presentaría otros problemas indeseables. En el último caso es normalmente necesario lavar inmediatamente después de la regeneración, y en algunas situaciones esto no sería deseable. La presente invención elimina tales problemas al eliminar ambos requisitos.

La presente invención puede llevarse a la práctica preferiblemente en dos procedimientos de elección alternativa. Implica la regeneración simultánea de dos resinas, las resinas débilmente básicas y fuertemente básica, con una base cualquiera. Requiere la existencia de cierta diferencia de densidad entre las dos resinas, sin que importe que dicha diferencia sea muy pequeña. Depende de la flotación de la resina más ligera por medio del medio



regenerante utilizado, siendo la idea que, después que  
ambas resinas están completamente regeneradas y antes de  
vaciar o escurrir el exceso de regenerante, se deja que  
dicho exceso permanezca el tiempo suficiente para flotar  
5 las resinas hasta que se consigue que se produzca una se-  
paración entre la más ligera y la más pesada. Una exigen-  
cia crítica es que el regenerante utilizado, que general-  
mente es cáustico, debe tener una densidad en las condi-  
ciones reales de utilización que tenga un valor interme-  
10 dio entre las densidades respectivas de las resinas débil-  
mente básica y fuertemente básica.

Un procedimiento alternativo consiste en intro-  
ducir el regenerante en corriente descendente en la co-  
luna, dejar el regenerante residual in situ hasta que  
15 se separan las resinas, emplear a continuación un breve  
lavado con agua en corriente ascendente para hacer subir  
las resinas desde el fondo de la columna hasta que la re-  
sina más ligera quede en la parte superior y la resina  
más pesada caiga al fondo, y seguir después con un lava-  
20 do normal para eliminar el exceso de regenerante de la  
columna antes de pasar al ciclo de servicio de cambio de  
iones.

La otra alternativa consiste en hacer pasar la  
corriente ascendente de regenerante por la columna, ele-  
25 vando así ambas resinas en la corriente líquida y separán-  
dolas simultáneamente, y en el período de sedimentación  
que sigue la resina más densa se sedimenta primero y la  
resina más ligera se deposita encima de la resina más  
densa.

30

25.9.68



EJEMPLO

5 Se emplearon dos columnas cambiadoras de ión que habían estado en funcionamiento durante seis meses aproximadamente en un sistema de desionización de dos le-  
chos para tratar un agua superficial de mala calidad. Ca-  
da una se componía de un lecho estratificado ("Stratated")  
es decir, capas separadas, de 75% de Amberlite IRA-402  
(una resina cambiadora de anión fuertemente básica, de  
amonio cuaternario, de tipo estireno-divinilbenceno) en  
10 la forma hidróxido y 25% de Amberlite IRA-93 (una resina  
cambiadora de anión débilmente básica, amina terciaria,  
de tipo estireno-divinilbenceno) en la forma de amina li-  
bre. De estas formas de diferencia de densidad entre las  
resinas, cuando éstas son nuevas, es suficientemente gran-  
15 de para permitir la separación y estratificación de los  
lechos cuando se lavan en contracorriente. Las resinas  
de ambas columnas habían llegado a un punto en que, como  
resultado del intenso ensuciamiento por materia orgánica  
de la resina débilmente básica, no había prácticamente  
20 ininguna diferencia entre las densidades de ambas resinas  
y la separación de las resinas había llegado a ser casi  
imposible.

- A -

25 Se hizo pasar una solución de NaOH al 4% en  
sentido descendente totalmente a través de una de las co-  
lumnas. El volumen de álcali fué mayor del suficiente para  
regenerar completamente ambas resinas en la columna a la  
forma hidróxido. El flujo de álcali se interrumpió en el  
momento en que el nivel del líquido llegó ligeramente por  
30 encima del nivel de resina.

25.9.68



28

En este momento se efectuó un lavado con agua en contracorriente, seguido de un lavado hacia abajo con agua. Durante este lavado en contracorriente, la resina IRA-93 ascendió a la parte superior de la columna, en tanto que la IRA-402, más pesada, permanecía abajo. Después del lavado final con agua, la resina IRA-93 volvió hacia abajo para formar una capa separada encima de la capa IRA-402, quedando en la capa superior al menos un 80% aproximadamente de la resina IRA-93.

5

10

- B -

Se hizo pasar una solución de NaOH al 4% en sentido ascendente a lo largo de la columna, ocasionando así que las resinas se desplazasen hacia arriba inmediatamente, flotando la resina IRA-93, más ligera, en la parte superior de la columna. En este momento del ciclo de flotación tiene lugar la regeneración de ambas resinas, IRA-93 e IRA-402. Como en el experimento anterior, el volumen de álcali empleado fué mayor del suficiente para regenerar por completo ambas resinas en la columna a la forma hidróxido. El flujo ascendente de álcali se interrumpió una vez que se hubo completado la regeneración, y se efectuó un lavado descendente con agua. En primer lugar se desplazó hacia abajo la resina más pesada, IRA-402, seguida por la resina más ligera, IRA-93, la cual se depositó sobre la primera en forma de una capa distinta y separada. Aproximadamente el 80% de la resina IRA-93 quedó en la capa superior.

15

20

25

30

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 20 de Septiem

25.9.68



bre de 1.967, bajo el número 669.256, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10                    1.- Un procedimiento para regenerar por medio de una solución alcalina un lecho cambiador de ión que contiene una mezcla de resinas cambiadoras de anión débilmente básica, menos densa, y fuertemente básica, más densa, en el cual una corriente de líquido separa las resinas, caracterizado por el hecho de que una corriente  
15                    ascendente de líquido separa las resinas y una corriente descendente final de lavado con agua sedimenta las resinas en estratos separados.

20                    2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el regenerante es una solución alcalina de densidad intermedia entre las de las resinas en forma regenerada y se añade en corriente descendente, elevando la corriente ascendente,



que es un lavado acuoso, a la resina débilmente básica por flotación en el regenerante ascendente.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la corriente ascendente es regenerante que simultáneamente regenera y separa.

4.- Un procedimiento para regenerar por medio de una solución alcalina un lecho cambiador de ión.

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

La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 SEP. 1968

P.A.

Alberto de Elorza  
En Dirección