

380730

P.- 44.812

OZ 377

380730

380730

Memoria descriptiva

13



SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C.01</u>
SUBCLASE <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG

entidad / ~~NACIONALIDAD~~ Suiza

con domicilio en Stampfenbachstrasse 38, Zurich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LIBERAR UN ACIDO SULFURICO AL 55-85%
(EN PESO) DE SUS IMPUREZAS DE METALES Y/O METALOIDES"
(Clase Internacional C01b)

13



El presente invento concierne a un procedimiento para liberar al ácido sulfúrico al 55-85% (en peso) de sus impurezas de metales y/o metaloides.

5 El ácido sulfúrico, especialmente el de calidad técnica, contiene en general cantidades considerables de impurezas. Estas pueden proceder por ejemplo de las materias primas, (pirita, azufre bruto), pueden tener su origen en el proceso de fabricación, o pueden pasar al ácido durante el transporte y el almacenamiento por ejemplo des
10 de las paredes del recipiente.

La naturaleza de estas impurezas es muy diversa dependiendo de la procedencia. Del azufre bruto proceden especialmente vestigios de arsénico, selenio, antimonio, plomo, mercurio, estaño, cobre y hierro. De la práctica -
15 industrial o del transporte y del almacenamiento pasa al ácido sulfúrico sobre todo el hierro como impureza importante; sin embargo, pueden estar contenidos también por ejemplo, níquel y cromo, o metales del platino (por ejemplo procedentes de catalizadores), tal como se presentan
20 por ejemplo en "ácidos de retorno" y en ácidos residuales.

Mientras que estas impurezas no constituyen ninguna desventaja esencial para muchos fines de utilización del ácido sulfúrico (por ejemplo en la fabricación de fertilizantes), influyen muy perturbadoramente en otros sectores de utilización, por ejemplo en la fabricación de productos farmacéuticos, productos químicos finos y otras sustancias muy puras. Además, dichas impurezas son la mayor
25 parte de las veces indeseables en procesos catalíticos, - electrolíticos y biológicos.

30 Un ejemplo especial de un procedimiento químico

380730

13 J



5 en el cual es necesario ácido sulfúrico muy puro en gran
 des cantidades, lo constituye la preparación de sulfato
 de hidroxilamina por reducción catalítica de monóxido de
 nitrógeno. En este caso, el ácido sulfúrico es el produc
 to de partida más costoso, sobre todo a causa de que se de
 be utilizar ácido sulfúrico extraordinariamente puro.

10 Para los fines precedentemente citados, se de
 bían emplear hasta ahora ácidos sulfúricos "químicamente
 puros" difícilmente accesibles, o ácidos sulfúricos puri-
 ficados entonces de modo complicado. El ácido sulfúrico
 "químicamente puro" es producido ante todo por destilación
 de trióxido de azufre en aparatos caros, (por ejemplo en
 aparatos de cuarzo), y el gasto es correspondientemente -
 más caro.

15 Para la purificación de calidades técnicas de
 ácido sulfúrico ya se han efectuado muchas propuestas. Por
 ejemplo, de acuerdo con la patente USA 3.059.994, la eli-
 minación de hierro desde ácido sulfúrico concentrado se -
 logra por adición de sales de aluminio. De acuerdo con la
 memoria de patente alemana 578.034, esto puede ocurrir por
 20 adición de aluminio o de aleaciones de aluminio.

25 De acuerdo con la DAS 1.166.752 el ácido sulfú-
 rico diluido que contiene sal puede ser purificado por con-
 centración, separación por filtración de lodo de sal, con
 centración elevada del filtrado y nueva separación de lo-
 do de sal. De acuerdo con la patente alemana 1.124.024, -
 el ácido sulfúrico técnico diluido puede ser purificado -
 tratando el ácido con sulfuro de hidrógeno en presencia -
 de carbón activo y, después de separación del carbón, des-
 30 truyendo el sulfuro de hidrógeno restante con peróxido de

19-5-70

-3-

380730

13 JU



hidrógeno en presencia de más cantidad de carbón activo.

Sin embargo, este método es muy costoso y es apropiado en primer termino en el caso de la presencia de grandes cantidades de impurezas. Por otra parte, se pueden eliminar sólo las impurezas que forman sulfuros insolubles en ácido. Por consiguiente, no puede ser eliminada la impureza más frecuente, es decir el hierro. Además, este procedimiento es apropiado sólo para ácido sulfúrico diluído.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para liberar al ácido sulfúrico al 55-85% (en peso) de sus impurezas de metales y/o metaloides, que orilla las desventajas anteriormente conocidas, y que consiste en mezclar el ácido sulfúrico con pequeñas cantidades de halogenuros y eventualmente pequeñas cantidades de agentes oxidantes, en tratarlo a continuación con un intercambiador de aniones, en regenerar el intercambiador de aniones después de su agotamiento, y en aislar eventualmente las impurezas separadas.

El ácido sulfúrico a purificar tiene preferiblemente una concentración de 75-80% (porcentaje ponderal); esto sirve sobre todo para el caso en que las impurezas consisten principalmente en hierro. Las impurezas más frecuentes, además del hierro, son selenio, arsénico, antimonio, estaño, plomo, mercurio, cobre, níquel, cobalto, y eventualmente también metales nobles, por ejemplo metales del platino, entre otros.

En calidad de halogenuros se pueden citar, en primer término cloruros, sobre todo ácido clorhídrico o cloruro de amonio. Estos se utilizan convenientemente en un exceso molar 10 a 200 veces mayor, referido a las impure-

380730



zas - determinadas de modo previo-. Por ejemplo, se utiliza ácido clorhídrico concentrado al 0,1-1% en volumen o una solución saturada al 0,2-2% en volumen de cloruro de amonio. Otros cloruros entran en consideración sólo cuando los correspondientes cationes o los sulfatos resultantes carecen de desventajas para la finalidad proyectada del ácido sulfúrico purificado.

Un modo de realización preferido del procedimiento de acuerdo con el invento consiste, según esto, en llevar el ácido sulfúrico liberado de componentes sólidos a una concentración de 55-85% en peso (para la eliminación de hierro, preferiblemente a 75-80% en peso), y en mezclarlo luego con un exceso molar, aproximadamente 10 a 200 veces mayor con relación al contenido de metales o metaloides presentes en el ácido sulfúrico bruto, de iones cloruro por ejemplo ácido clorhídrico concentrado al 0,1-1% en volumen o solución saturada al 0,2-2% en volumen de cloruro de amonio.

En este caso, los metales o metaloides impurificadores se convierten en sus complejos clorados aniónicos, y por consiguiente puede ser separados en forma de tales a través de los intercambiadores de aniones.

Quando los iones metálicos impurificadores están presentes en etapas de valencia inferiores, por ejemplo - hierro divalente, antimonio trivalente, etc., es conveniente frecuentemente, por adición de muy pequeñas cantidades de agentes oxidantes, por ejemplo peróxido de hidrógeno, ácido nítrico, persulfatos, etc., transformarlos en las etapas de oxidación más elevadas y después de esto eliminarlos de acuerdo con el invento, desde el ácido sulfúrico.



13

El ácido sulfúrico así tratado es conducido de modo ventajoso de manera conocida, a través de una torre cargada con una resina intercambiadora de aniones. En calidad de resinas intercambiadoras se consideran casi todas las resinas con grupos de amonio cuaternario usuales en el comercio. Ejemplo de estas son las resinas que se pueden obtener bajo los nombres comerciales DOWEX 1, AMBERLITE IRA 93 e IRA 410.

El procedimiento de purificación se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente, debiendo encontrarse el tiempo de permanencia de los ácidos a purificar en la resina entre aproximadamente 0,5 y 1,5 horas. El efecto de purificación de la torre utilizada depende principalmente de la concentración de ácido sulfúrico, de la concentración de cloruro y del tiempo de permanencia. Además de ello, desempeñan un cierto papel el tipo de resina, así como la cantidad y composición de las impurezas.

Para la mayor parte de los fines de utilización carece de importancia el pequeño contenido de cloruros del ácido purificado de acuerdo con el invento, sobre todo en la síntesis de sulfato de hidroxilamina precedentemente citada. Eventualmente, el cloruro puede ser expulsado de modo parcial o total en forma de cloruro de hidrógeno gaseoso de manera conocida, por ejemplo mediante purga y/o por puesta bajo vacío.

La regeneración del intercambiador de aniones gradualmente agotado se efectúa ventajosamente tratándolo con ácido sulfúrico, cuya concentración se encuentra por debajo de 50% (en peso). Para ello, se diluye convenientemente el ácido sulfúrico a purificar hasta la concentración

380730



deseada, que se encuentra por debajo de 50%, y se le utiliza luego en calidad de agente de regeneración.

La realización del procedimiento puede tener lugar de modo discontinuo o de modo continuo. En el primer caso, el intercambiador de aniones es cargado y regenerado de modo alternativo. En el procedimiento continuo, por ejemplo, varias columnas son hechas funcionar en paralelo y son regeneradas en el momento necesario, de modo tal que se garantiza enteramente la purificación ininterrumpida de ácido sulfúrico; o las columnas son conectadas en serie, pudiendo ser regenerada en el momento necesario la columna que está cargada en cada caso más intensamente. Se prefiere el método continuo, especialmente la "conexión en serie"

Las impurezas se obtienen entonces en solución en ácido sulfúrico, y pueden ser aisladas desde ésta según métodos usuales. Esto es apropiado sobre todo cuando las impurezas consisten en sustancias costosas, tales como metales nobles, elementos raros, etc. Por consiguiente, el aislamiento de estas sustancias puede volverse la cuestión primordial.

Las ventajas principales del procedimiento de acuerdo con el invento estriban por una parte en el modo de trabajo sencillo y económico, en la posibilidad de utilización de técnicas aparativas habituales y en la ausencia de piezas de la instalación movidas mecánicamente; además, se pueden purificar ácidos sulfúricos más concentrados. El procedimiento trabaja por otro lado a la temperatura ambiente, y, a diferencia de la regeneración habitual con bases o sales, no exige ningún agente de regeneración especial.

13 JUN 1970

Ejemplo 1.

a) Sin adición de halogenuros (ejemplo comparati-
vo)

5 105 ml de ácido sulfúrico al 78% en peso, con
un contenido de hierro (trivalente) de 55,2 mg por litro,
son agitados durante varias horas con 15 g de resina in-
tercambiadora de aniones (DOWEX 1) en la forma de sulfato.
Después de separar la resina, el contenido de hierro del
ácido sulfúrico es de 52,8 mg por litro. Se ha eliminado
10 por lo tanto sólo 4,3% del hierro contenido en el ácido -
original.

b) Con adición de halogenuro.

15 Una misma cantidad de muestra de ácido sulfúri-
co con un contenido de 51,8mg de hierro (trivalente) por
litro, es mezclada con una cantidad de 1,0 ml de ácido -
clorhídrico concentrado, y es tratada del mismo modo que
anteriormente. El contenido de hierro es sólo de 1,65 mg
por litro. Por consiguiente, se ha eliminado 96,8% del -
hierro.

20 Ejemplo 2: 105 ml de ácido sulfúrico al 78% en
peso con un contenido de hierro (divalente) de 51,8 mg por
litro a los que se habían añadido 1,0 ml de ácido clorhí-
drico concentrado así como 0,2 ml de peróxido de hidróge-
no, son tratados de la misma manera que en el Ejemplo 1 -
25 con 15 g de DOWEX 1. Después de esto, el ácido sulfúrico
contiene 0,5 mg de hierro por litro. Por lo tanto, se ha
eliminado 99,1% del hierro.

30 Ejemplo 3. Otro ensayo, en el cual en lugar de
1,0 ml de ácido clorhídrico concentrado se emplearon sola-
mente 0,7 g de cloruro de amonio (cantidad equivalente al



ácido clorhídrico), y por lo demás se procedió como en el Ejemplo 2, proporciona un ácido sulfúrico purificado con 0,6 mg de hierro por litro. Por consiguiente, se ha eliminado 98,8% del hierro.

5 Ejemplo 4. Se tratan 105 ml de ácido sulfúrico al 78% en peso con un contenido de platino (tetraivalente) de 47,5 mg por litro, a los que se habían añadido 1,0 ml de ácido clorhídrico concentrado, del mismo modo que en los ejemplos 2 y 3 precedentes, con 15 g de DOWEX-1. Después de esto, el ácido sulfúrico contiene 0,9 mg de platino por litro. Por lo tanto, se ha eliminado 98,1% del platino.

10 Ejemplo 5. A 315 ml de un ácido sulfúrico al 75% en peso, que contiene 3,4 mg de plomo por litro, se añaden 3 ml de ácido clorhídrico concentrado y se trata con 50 g de DOWEX-1. Después de separar el intercambiador de aniones, se encuentran en la solución todavía 0,87 mg de plomo por litro. Por consiguiente, se ha eliminado 75% del plomo.

15 Ejemplo 6. A 210 ml de ácido sulfúrico al 78% con un contenido de estaño (divalente) de 50 mg/litro se añaden 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y se trata la mezcla durante varias horas con 30 g de DOWEX-1. Después de eliminación de la resina, se encuentran en el ácido sulfúrico todavía 2,1 mg/litro de estaño, correspondientes a una eliminación de 95,8%.

20 Ejemplo 7. Una columna es cargada con 43,3 g de resina intercambiadora de aniones DOWEX-1. Primero se concentra ácido sulfúrico diluido, durante la percolación, gradualmente hasta 78% en peso. Después se percola el ácido

13 JUN



do sulfúrico a purificar también al 78% en peso, que contiene 47,4 mg de hierro trivalente por litro y ácido clorhídrico concentrado al 0,5% en volumen. Con una velocidad de percolación de 50 ml por hora, dependiendo del volumen percolado, se encuentran en el percolado los siguientes contenidos de hierro:

Volumen percolado en litros	:	hasta aprox.	5:	10:	15:	20:	25:	30:	35:	40:
mg de hierro por litro de percolado:	:		0:	1:	2:	3:	4:	6:	7:	8:

Por consiguiente, después de una cantidad de producto percolado de 40 litros en el procedimiento de una única columna, se ha retenido todavía 83% del hierro.

Para regenerar el intercambiador de aniones cargado tal como se ha descrito precedentemente, la concentración de ácido sulfúrico es disminuída escalonadamente, sin adición de Cl⁻, hasta 40% en peso. Después de alcanzar esta concentración, se inicia muy intensamente la eliminación por disolución del hierro, y con 300 ml de ácido sulfúrico al 40% en peso se ha eluído 90% del hierro retenido en la resina. En este caso aparecen concentraciones máximas de hierro por encima de 6000 mg por litro. Caso de que se desee, la regeneración se puede realizar de modo cuantitativo con otra nueva porción de 300 ml de ácido sulfúrico al 40% en peso. Después de esto, se han eluído en total aproximadamente 1750 mg de hierro.

Ejemplo 8. Una columna es preparada como en el Ejemplo 7 y es cargada con un ácido sulfúrico al 78% en peso, que contiene 36 mg de hierro por litro, 5,2 mg de arsé

380730

13 JUN



5 nico por litro, 0,1% en volumen de peróxido de hidrógeno y 3,3 g de cloruro de amonio por litro. Después del mismo desarrollo de la purificación de ácido sulfúrico que en el Ejemplo 7, después de haber pasado 25 litros de ácido sulfúrico, se conecta a continuación otra columna preparada del mismo modo. Después de otros 25 litros de ácido, se conecta una tercera columna la cual, en lugar de DOWEX-1, contiene AMBERLITE IRA 93.

10 Después de los 25 primeros litros de producto percolado, la primera columna tiene una penetración de hierro de 4,5 mg por litro. Después de conectar la segunda columna, el producto percolado está inicialmente exento de hierro y, después de 25 litros más de ácido sulfúrico percolado, contiene aproximadamente 4 mg de hierro. Ocorre lo mismo después de conectar una tercera columna.

15 Correspondientemente a este modo de trabajo, se puede percolar por lo tanto muchísimo más ácido, sin que el contenido de hierro en el producto percolado se eleve por ejemplo por encima de 5 mg por litro. El aprovechamiento de la capacidad de resina puede ser aumentado por lo tanto grandemente por esta conexión sucesiva de varias columnas.

20 El análisis en cuanto a arsénico indica, después de 25 litros de producto percolado de la primera columna 2,0 mg de arsénico por litro, lo cual equivale a un efecto de purificación de 62%. Conectando una segunda columna y finalmente una tercera columna, igual que en el modo de trabajo precedentemente descrito, se hace posible mantener el contenido de arsénico por debajo de 2,5 mg por litro.

30 La presente solicitud que corresponde a la presente



130

tada en Suiza el 16 de Junio de 1.969, bajo el número --
9138/69, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Vi
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se -
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España por VEINTE años, son los siguien-
tes:

15

1.- Procedimiento para liberar un ácido sulfúri-
co al 55-85% (en peso) de sus impurezas de metales y/o me-
taloides, caracterizado porque se mezcla el ácido sulfúri-
co con pequeñas cantidades de halogenuros y eventualmente
pequeñas cantidades de agentes oxidantes, a continuación
se trata con un intercambiador de aniones, se regenera el
intercambiador de aniones después de su agotamiento, y even-
tualmente se aíslan las impurezas separadas.

20

25

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se utiliza ácido sulfúrico al 75-80% -
(en peso).

30

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado porque, en calidad de halogenuros, se
utiliza ácido clorhídrico o cloruro de amonio.

195570

380730



4.- Procedimiento según la reivindicación 3, ca-
racterizado porque se utiliza un exceso molar 10 a 20 ve-
ces mayor de ácido clorhídrico o de cloruro de amonio, re-
ferido a los metales o metaloides impurificadores.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 4, caracterizado porque la regeneración del intercambia-
dor de aniones se lleva a cabo por dilución parcial del -
ácido sulfúrico al 55-85% (en peso) hasta una concentra-
ción por debajo de 50% (en peso).

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 5, caracterizado porque se trabaja de modo continuo y
en varias columnas conectadas en serie una detrás de otra.

15 7.- Procedimiento para liberar un ácido sulfúri-
co al 55-85% (en peso) de sus impurezas de metales y/o me-
taloides.

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

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

Madrid, 13 JUN. 1970

P.A.

Alberto de Eizaburu
Per Poder

19-5-70
LFG/

380730