

3 3386
PATENTE DE INVENCIÓN
Ref. 25318.

Int. Cl.: C01B 25/37//B01S 1/04

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FOSFATO DE ZIRCONIO GRANULAR.-

Solicitante: MAGNESIUM ELEKTRON LIMITED, entidad inglesa, residente en Lumn's Lane, Clifton Junction, Swinton, Manchester, Inglaterra.-

Este invento se refiere a un procedimiento de obtención de fosfatos de zirconio granulares que son especialmente idóneos para utilizarse en el aislamiento o separación de iones inorgánicos de soluciones que los contienen y, de un modo más especial, se refiere a la producción de "intercambia-

POOR
QUALITY

dores de iones" inorgánicos.

5. "Los intercambiadores de iones" son materiales sólidos que contienen una matriz a la cual se fijan cargas negativas o positivas. En el estado neutro, estos sólidos contienen iones desplazables de carga opuesta (contrariones). Si la matriz contiene la carga negativa, los contraiones se cargarán de una forma positiva y el material se conoce en este caso como intercambiador de cationes. Cuando se trata de una matriz cargada positivamente, los iones desplazables se cargan de una forma negativa y el material se conoce como intercambiador de aniones. Los intercambiadores de iones pueden ser inorgánicos u orgánicos, de los cuales citamos como ejemplos las arcillas y zeolitas y diversos materiales orgánicos resinosos.

10. Muchos cambiadores de iones son insuficientemente selectivos para fines prácticos puesto que intercambian numerosos iones que pueden existir juntos en la solución que se desea purificar o de la cual se desea aislar un ión simple. Para conseguir un intercambio iónico más específicamente activo, se han estudiado muchos materiales inorgánicos sintéticos, tales como los fosfatos y silicatos de zirconio, torio, titanio, cerio y aluminio. Existen materiales sólidos prácticamente insolubles en agua y en disolventes normalmente empleados para separaciones de intercambio iónico.

15. La aplicación de un intercambiador de cationes de fosfato de zirconio a la separación de productos de fisión nuclear se describe en el informe CN-508 (1943) de la Comisión de la Autoridad en Energía Atómica de los EE.UU. El empleo de un intercambiador de iones de fosfato de zirconio para separar el aión amónio de sus soluciones se describe en el boletín de la Sociedad Química del Japón, volumen 46, página

20.

25.

30.

836-838 (1973). A Clearfield y sus colegas han realizado extensos estudios de las propiedades de intercambio de iones de diversos tipos de fosfatos de zirconio, tómesese como referencia la publicación "intercambio iónico y membranas" volumen 1, página 91-107 (1972).

El comportamiento del fosfato de zirconio como intercambiador de iones está notablemente influenciado por su composición química y su forma física que, a su vez, están influenciadas por el método de preparación del fosfato. Para fines prácticos, es conveniente que el material de intercambio iónico tenga un comportamiento consistente y reproducible en su absorción de iones y que tenga una gran capacidad para absorber el ión particular que se desee aislar o separar. Asimismo es importante que el material cuando se empaqueta en una columna permita el fácil flujo de la solución en tratamiento.

En la literatura se describen numerosos métodos para la fabricación de fosfatos de zirconio y estos comprenden casi invariablemente la precipitación del fosfato desde una solución acuosa de un compuesto de zirconio por adición de ácido fosfórico o un fosfato soluble. Si se emplea ácido fosfórico, el fosfato de zirconio resultante se obtiene en forma "hidrógeno", por ejemplo como (empíricamente) $Zr(HPO_4)_2 \cdot x \cdot H_2O$ que se puede convertir después, o al menos parcialmente, en la forma sódica por tratamiento con una solución que contiene iones sodio; la forma "sódica" puede ser, por ejemplo $ZrNaH(PO_4)_2 \cdot x \cdot H_2O$ o $Zr(NaPO_4)_2 \cdot x \cdot H_2O$. Cuando se emplea dicho intercambiador de iones para extraer iones amonio de soluciones que contienen sales de amonio, los iones amonio son capturados por el intercambiador de iones en reposición o reposición parcial de los iones sodio que entran en solución. Un ejemplo

5. es el empleo de un fosfato de zirconio y se expone en la patente EE.UU. 3.669.880, que describe un sistema de diálisis para utilizarse con una máquina de riñón artificial donde se forman iones amonio por la acción de la enzima ureasa en urea y se eliminan de la solución de dialisato por paso a través de una columna de intercambio iónico de fosfato de zirconio.

10. Un material de intercambio iónico deberá cumplir ciertos requisitos físicos si se desea que funcione satisfactoriamente en un equipo de intercambio iónico de tipo conocido. En particular, deberá tener una forma granular y un tamaño de grano que permita un flujo adecuado de líquido a través de una masa de los granos permitiendo al mismo tiempo que tenga lugar un intercambio iónico adecuado.

15. Según un aspecto del presente invento se proporciona un procedimiento para preparar fosfato de zirconio que comprende dejar que una sal de zirconio sólida reaccione con un medio líquido que comprende ácido fosfórico o un fosfato, siendo dicha sal de zirconio prácticamente insoluble en agua.

20. El medio líquido puede ser una solución acuosa, aunque se pueden emplear si se desea disolventes no acuosos, y la sal de zirconio sólida puede ser sulfato de zirconio básico o carbonato de zirconio. El fosfato puede ser de un metal alcalino o amonio cuando se desee que el fosfato de zirconio contenga iones de metal alcalino o de amonio.

25. El fosfato de zirconio sólido obtenido se puede separar del medio de reacción por medios clásicos, por ejemplo, filtración o sedimentación, y secarse. El producto así obtenido puede ser un material granular directamente apropiado para utilizarse en una columna de intercambio iónico. Cuando el

30.

5. sulfato básico se hace reaccionar con ácido fosfórico, se obtiene un fosfato de zirconio en la forma de "hidrógeno". Opcionalmente, este producto se puede poner en contacto con una solución alcalina y/o una solución de sal de metal alcalino para convertir el intercambiador iónico total o parcialmente al estado neutro reemplazando o reemplazando parcialmente los iones hidrógeno por iones de metal alcalino. Si se desea, los iones hidrógeno se pueden reemplazar de un modo similar, por iones amonio o por otros cationes.
10. Cuando el sulfato básico se hace reaccionar con un fosfato de metal alcalino o amonio, se obtiene un fosfato de zirconio sólido que ya contiene iones de metal alcalino o amonio y esta fase de conversión es innecesaria.
15. El producto obtenido por este procedimiento, puede ser un fosfato de zirconio sólido de constitución empírica $ZrH_a M_b (PO_4)_c d \cdot H_2O$ donde "a" queda entre 0 y 2, "b" queda entre 0 y z, "c" queda entre 1 y 2, "d" queda entre 1 y 7, "M" es un catión monovalente, $a + b + 4 = 3c$ y a, b, c y d son enteros o números no enteros.
20. En general es conveniente que el tamaño medio de partícula del fosfato de zirconio, para utilizarse en el intercambio de iones, sea de por lo menos 30 micras, puesto que un tamaño más pequeño estruye gravemente el flujo de líquido a través de una masa del material de intercambio iónico.
25. Los tamaños de grano de por lo menos 30 micras se obtienen directamente con facilidad por el presente invento.
30. Se cree que el procedimiento según el presente invento ofrece varias ventajas importantes sobre los procedimientos conocidos con anterioridad. El sulfato básico de zirconio es un artículo disponible en el comercio a menor coste

- por unidad de zirconio que las sales solubles de zirconio empleadas con anterioridad a este invento, tales como el oxiclорuro, oxinitrato y el ortosulfato de zirconio. Asimismo, en procesos previamente conocidos, donde el fosfato se precipita de una solución de una sal de zirconio soluble, el precipitado obtenido suele ser gelatinosos y muy difícil de filtrar, produciendo una torta de filtro con un elevado contenido en agua que se tiene que eliminar por deshidratación muy lenta y cuidadosa para evitar la desintegración en polvo fino en cuya forma sería inútil como intercambiador de iones en una columna de relleno. Además, el producto deshidratado es generalmente una masa vítrea que exige la desintegración para dar un producto granular de un tamaño de partícula conveniente para utilizarse en una columna de relleno, con el consiguiente desperdicio de producto en el inevitable rechazo de "finos". El procedimiento según el invento evita estas dificultades en el sentido de que el producto de la interacción de la sal de zirconio sólida y ácido fosfórico o un fosfato tiene normalmente una distribución de tamaño de partícula que se controla por el de la sal de zirconio de la que se prepara y, por lo tanto, se puede obtener un fosfato de zirconio granular directamente con la distribución de tamaño de partícula que se desee simplemente eligiendo una sal granular de zirconio del tamaño de grano por término medio correcto y la distribución de tamaños idónea. Dichos compuestos, incluyendo el sulfato básico, que tienen características de tamaño de partícula idóneas, se pueden obtener en el mercado y los métodos de obtención se han publicado por ejemplo en la patente Británica nº 971.594. Por lo tanto no hay necesidad de desintegrar el producto de fosfato de zirconio que se puede emplear direc-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

tamento en una columna de intercambio iónico. Además, el producto fosfato de zirconio, al ser granular y fácilmente filtrable, produce una torta de filtro relativamente deshidratada que se puede secar con facilidad sin que se produzcan "finos" indeseables, pero permanece en forma granular.

5.

A continuación se describen ciertas modalidades de preferencia del invento en los ejemplos siguientes que no limitan su alcance.

EJEMPLO 1

10.

Se preparó una suspensión de 420 gramos de sulfato básico de zirconio (que contenía 125 gramos de Zr expresado como ZrO_2) con 1250 cm^3 de agua y se añadieron gradualmente, agitando la mezcla 278 gramos de ácido ortofosfórico al 85%. La suspensión se calentó a 80°C y se mantuvo a esta temperatura

15.

por espacio de 1 hora. Entonces se filtró y el residuo se lavó con agua fría hasta que el líquido de lavado quedaba virtualmente exento de aniones sulfato y fosfato. La torta de filtro se secó a una temperatura de 40°C hasta que el producto seco contenía de un 8 a un 10 % en total de humedad. De este modo

20.

se obtuvieron 280 gramos de intercambiador iónico de fosfato de zirconio en la forma de hidrógeno correspondiendo a aproximadamente a la fórmula empírica $ZrH_{2,1}(PO_4)_{1,9} \cdot 2.0 H_2O$. El tamaño medio de partícula del producto era de 40 micras y el 90% de las partículas estaban comprendidas dentro de los límites de tamaño de 35 a 45 micras. Estas características de

25.

tamaño de partícula corresponden con precisión a las del sulfato básico de zirconio.

EJEMPLO 2

30.

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 1 a excepción de que la torta de filtro, en lugar de secarla,

se utilizó para preparar una suspensión espesa con 1250 cm³ de agua, y se añadieron 12 gramos de cloruro de sodio y 115 cm³ de hidróxido de sodio 10N para poner el pH a 6. Entonces se filtró la suspensión acuosa espesa, se lavó y se deshidrató como en el ejemplo 1 para obtener 320 gramos de producto que daba el análisis siguiente en peso:

5.

Zr expresado como ZrO ₂	36,5 %
PO ₄	52 %
Na	7,5 %
H ₂ O	9 %

10.

EJEMPLO 3

Se preparó una suspensión acuosa espesa con 420 gramos de sulfato básico de zirconio (que contenía 125 gramos de Zr expresado como ZrO₂) con 1250 cm³ y se añadieron gradualmente, agitando la mezcla, 390 gramos de dihidrato de dihidrógeno fosfato sódico. La suspensión acuosa espesa se calentó a 80°C por espacio de 1 hora. Se añadieron 12 gramos de cloruro de sodio seguido de 107 cm³ de solución de hidróxido de sodio 10N para poner el pH a 6. Entonces se filtró y se lavó con agua fría y se deshidrató a 40°C hasta que el contenido total en humedad se redujo a 8-10%. El peso del producto era de 320 gramos y el producto daba el análisis siguiente en peso:

15.

20.

Zr expresado como ZrO ₂	37,6 %
PO ₄	44,6 %
Na	7,9 %
H ₂ O	8,2 %

25.

EJEMPLO 4

Este ejemplo describe el empleo de uno de los productos del invento, como intercambiador de iones.

30.

El fosfato de zirconio se preparó como en el ejem-

5. plo 2. Se transfirieron 5,0 gramos de la muestra a un matraz cónico que contenía 100 cm³ de solución experimental (conteniendo 0,58 gramos de cloruro de sodio, 0,44 gramos de trihidrato de acetato sódico y 0,31 gramos de cloruro de amónico). La mezcla se agitó durante una hora y entonces se filtró. La concentración de ión amonio del filtrado se determinó por el método siguiente:
10. Se transfirieron 25 cm³ del filtrado a un matraz de destilación de 500 cm³ que contenía 100 cm³ de solución de hidróxido de sodio al 10% y 250 cm³ de agua. La mezcla se destiló durante una hora y el destilado se recogió en un vaso que contenía 100 cm³ de agua y 20 cm³ de solución de ácido clorhídrico 0,1N. Esta solución se valoró entonces con solución de hidróxido de sodio 0,1N.
15. El líquido valorado era 17,3 cm³ equivalente a una captación de amoniaco por el fosfato de zirconio del 80%.
- EJEMPLO 5
20. Se siguió el procedimiento del ejemplo 1, a excepción de que se emplearon 312 gramos de carbonato básico de zirconio que contenía 125 gramos de Zr expresado como ZrO₂, en lugar del sulfato básico de zirconio. Se obtuvieron 275 gramos de fosfato de zirconio que tenía una fórmula empírica aproximada de Zr(HPO₄)₂·2H₂O y un tamaño medio de partícula de 45 micras. El producto podría utilizarse como un intercambiador de iones en la forma descrita en el ejemplo 4.
25. Según se ha indicado anteriormente, los fosfatos de zirconio elaborados por el procedimiento según el invento son útiles como materiales de intercambio iónico. No obstante, también encuentran otras aplicaciones, incluyendo procesos
30. de filtración donde los iones o compuestos se separan de un

5. líquido por un proceso que no se realiza por un mecanismo de intercambio de iones, y en ciertos procesos para la eliminación de iones donde todavía no se ha establecido de una forma definitiva si se produce intercambio de iones o mecanismos de filtración. Estos fosfatos de zirconio encuentran también empleo como pigmentos y catalizadores, particularmente para reacciones en fase gaseosa.

N O T A

10. 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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en
15. Inglaterra, con fecha 27 de diciembre de 1973, bajo el número 59749/74; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PRO-
20. CEDIMIENTO PARA PREPARAR FOSFATO DE ZIRCONIO GRANULAR; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar fosfato de zirconio granular, caracterizado porque comprende dejar que una sal de zirconio sólida reaccione con un medio líquido que comprende
25. ácido fosfórico o un fosfato, siendo dicha sal de zirconio virtualmente insoluble en agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido es una solución acuosa.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el fosfato es de metal alcalino o de amó-
30.

nio.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de zirconio sólida es un carbonato básico de zirconio.

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque la sal de zirconio sólida es sulfato básico de zirconio.

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de zirconio y el fosfato de zirconio obtenidos son granulares, determinándose el tamaño y forma de los granos de fosfato de zirconio por el tamaño y forma de los granos de la sal de zirconio.

15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el tamaño de partícula de la sal de zirconio se elige de forma que el fosfato de zirconio tenga un tamaño medio de partícula de por lo menos 30 micras.

20. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el fosfato de zirconio obtenido tiene una constitución empírica $Zr Ha Mb (PO_4)_c \cdot dH_2O$, donde M es un catión monovalente, a es de 0 a 2, b es de 0 a 2, c es de 1 a 2, d es de 1 a 7, y $a + b + 4 = 3c$, donde a, b, c y d son números enteros o no enteros.

25. 9.- Procedimiento para preparar fosfato de zirconio granular, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

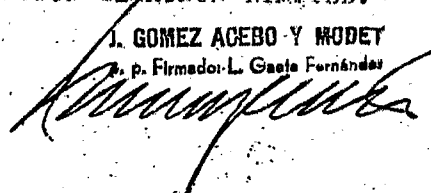
Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 DIC. 1974

MAGNESIUM ELEKTRON LIMITED.-

L. GOMEZ ACEBO Y MODET

p. p. Firmado: L. Gasta Fernández



30.