

REF: 194.H. / ESPAGNE/FF/AG

C01B

439972

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25 Boulevard de l'Amiral Bruix,

PARIS 16eme, Francia

CONCEDIDA
NOV. 1976

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE
BROMO"

Prioridad: Patente francesa n.º 74 26851 del 2-8-74

1 Esta invención se refiere a un procedimiento de fabricación de bromo a partir de soluciones acuosas que contienen iones bromhídrico.

5 Se sabe como preparar el bromo por extracción de soluciones acuosas o de agua de mar que contienen iones bromuro, por oxidación de estos últimos. El agente oxidante es en general el cloro. Así, la patente inglesa nº 523.607 describe el procedimiento siguiente:

10 - oxidación por el cloro del bromuro sódico del agua de mar previamente llevada a un pH de 3,5,

 - desgasificación del bromo de esta solución mediante aire,

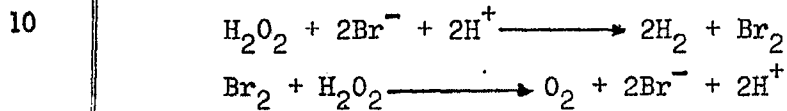
15 - fijación de los vapores de bromo por anhídrido sulfuroso para formar una solución llamada "bromosulfúrica" que contiene de 120 a 150 g/l de ácido bromhídrico,

 - extracción del bromo de esta solución mediante la acción de una nueva cantidad de cloro y arrastre con vapor.

20 El empleo de cloro, sin embargo, presenta un cierto número de inconvenientes como la producción de ácido clorhídrico y un contenido en cloro no despreciable en el bromo obtenido. Por ello se ha propuesto sustituirlo por otros oxidantes. En la patente francesa 1.359.668 se utiliza el ácido nítrico como oxidante pero el empleo de este último presenta inconvenientes comparables si no superiores a los del cloro, debido a las dificultades encontradas en la destrucción o regeneración de los óxidos de nitrógeno. El empleo directo del oxígeno es teóricamente posible pero, para ser completa, la reacción exige una temperatura bastante elevada que puede llegar a 800-1000°C como indica la patente inglesa 585.728.

30 La firma solicitante ha pensado en utilizar el peróxi-

1 do de hidrógeno para liberar el bromo de los bromuros conte-
nidos en las salmueras, el agua de mar o cualquier otra solu-
ción acuosa. Sin embargo, el "Nuevo tratado de química mine-
5 el peróxido de hidrógeno, "experimenta en contacto con las
soluciones de ácido bromhídrico o con las soluciones ácidas
de bromuros una descomposición que provoca la liberación del
bromo. El fenómeno es debido a la superposición de dos reac-
ciones:



En un momento dado, los dos fenómenos se compensan: el
ácido bromhídrico oxidado en cada momento es regenerado, la
concentración de iones H^+ permanece constante y en total sólo
15 el agua oxigenada experimenta la descomposición".

Sin embargo, la firma solicitante ha encontrado que era
posible preparar bromo con excelentes rendimientos mediante
la acción del peróxido de hidrógeno sobre una solución brom-
hídrica, a condición de utilizar un dispositivo que permita
20 la separación del bromo liberado a medida que se forma. Este
dispositivo, que debe favorecer la rapidez de la reacción y
un tiempo reducido de permanencia, puede ser cualquier medio
apropiado imaginado por el experto pero preferiblemente esta-
rá constituido por un aparato de contacto continuo y más exac-
25 tamente por una columna de separación provista de un hervidor
que comunica las calorías necesarias para la destilación del
bromo, siendo efectuadas la alimentación de solución bromhí-
drica y de solución perhidrogenada por la cabeza de la colum-
na con el fin de obtener un rendimiento máximo.

30 La concentración de las soluciones de peróxido de hi-

1 drógeno puede ser cualquiera y en general viene determinada
por las disponibilidades comerciales. El peróxido de hidróge-
no se utiliza a razón de 0,1 a 1 mol, preferiblemente de 0,6
a 0,8 moles por mol de anion de bromo tratado. Las soluciones
5 bromhídricas a tratar pueden ser de diversos orígenes, por
ejemplo ácidos residuales de la reacción de bromación, efluen-
tes procedentes de la destrucción de productos bromados o
agua de mar acidulada, pero el procedimiento de la invención
se aplica especialmente al tratamiento de la solución brom-
10 hídrica denominada "bromosulfúrica" que alimenta la fase fi-
nal del procedimiento clásico denominado procedimiento ácido
y descrito más arriba.

Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limitati-
va el procedimiento de la invención.

15

EJEMPLO 1

Este ejemplo tiene por objeto mostrar la rapidez de la
descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de bro-
mo si no se opera en las condiciones de la invención.

20

A 1 litro de agua de bromo (0,15 moles de Br_2) a 19°C
se añaden 27,5 ml de una solución de peróxido de hidrógeno de
110 volúmenes (0,27 moles de H_2O_2) y se mide el volumen de gas
desprendido. Así se comprueba que este volumen corresponde a
la descomposición de 10 % del agua oxigenada al cabo de un
minuto y del 25 % al cabo de 15 minutos.

25

A 49°C la reacción es más rápida. Partiendo de 0,04 mo-
les de Br_2 y 0,13 moles de H_2O_2 , se descompone así un 35 % de
 H_2O_2 al cabo de un minuto y un 44 % al cabo de 15 minutos.

EJEMPLO 2

30

En un reactor coronado por una columna de doble pared
y un embudo de decantación, se introducen 400 ml (0,73 moles

1 de HBr) de una solución bromosulfúrica industrial que contiene 147 g/l de HBr y 98 g/l de H_2SO_4 .

5 Se lleva la solución a reflujo y después se introducen progresivamente 37 ml de una solución de peróxido de hidrógeno de 110 volúmenes (0,36 moles de H_2O_2).

A medida que se produce esta introducción, se forma bromo que es arrastrado por destilación a la cabeza de la columna. Así se recogen 45 g (0,28 moles). Una vez terminada la reacción, la solución ácida que queda en el reactor contiene 10 todavía 0,09 moles de HBr. Por lo tanto, el grado de conversión del ácido bromhídrico es del 76,7 % y el rendimiento con respecto al peróxido de hidrógeno es del 77,8 %.

EJEMPLO 3

15 De forma continua, mediante bombas dosificadoras, se introducen simultáneamente 415 ml/h de la solución bromosulfúrica utilizada en el Ejemplo 2 y 29,5 ml/h de la misma solución de peróxido de hidrógeno, por la parte superior de una columna de destilación, de doble pared de vidrio, colocada sobre un hervidor provisto de un tubo de desbordamiento a nivel constante, como indica el esquema del apéndice. El 20 bromo formado es destilado de forma continua, siendo regulada la potencia de calefacción del hervidor de manera que la concentración de bromo en la sección de agotamiento permanezca baja. Así se recogen 37 g/h de bromo, lo que representa un 25 grado de conversión de HBr del 61,35 % y un rendimiento con respecto al peróxido de hidrógeno del 79,65 %.

EJEMPLO 4

30 Se opera de la misma forma pero introduciendo 450 ml/h de solución bromosulfúrica y 20 ml/h de solución de peróxido de hidrógeno. Se recogen 27,5 g/h de bromo. El grado de con-

1 versión del ácido bromhídrico es por lo tanto de 21,05 % y el
rendimiento con respecto al peróxido de hidrógeno es de 87,75%.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de bromo por oxida-
ción con peróxido de hidrógeno de soluciones acuosas que con-
tienen iones bromuro, caracterizado porque el bromo es elimi-
nado a medida que se forma.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde
el bromo es eliminado por destilación en un aparato consti-
tuido por una columna de separación provista de un hervidor.

15

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 o 2,
donde el peróxido de hidrógeno es utilizado a razón de 0,1 a
1 moles, preferiblemente de 0,6 a 0,8 moles por mol de anión
de bromo tratado.

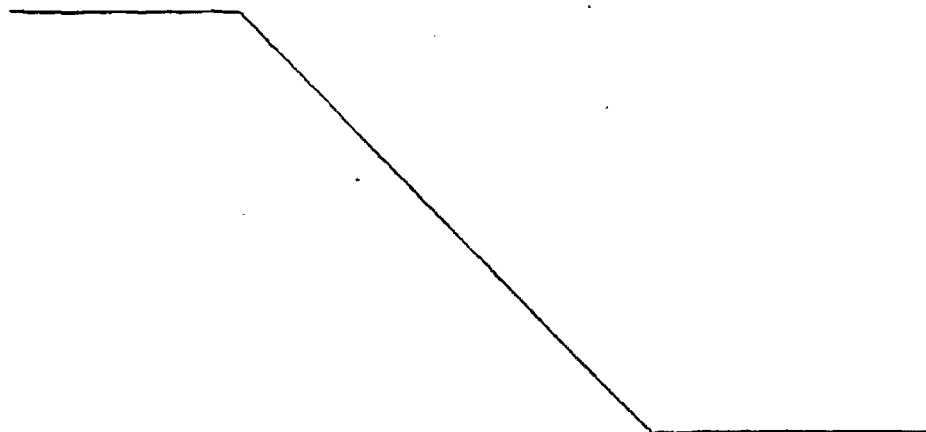
20

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3,
donde la solución bromhídrica a tratar es una solución bromo-
sulfúrica que contiene de 120 a 150 g/l de ácido bromhídrico.

25

5. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita
por: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE BROMO".

30



1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de siete páginas
mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5 Madrid, 1 de Agosto de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.F.



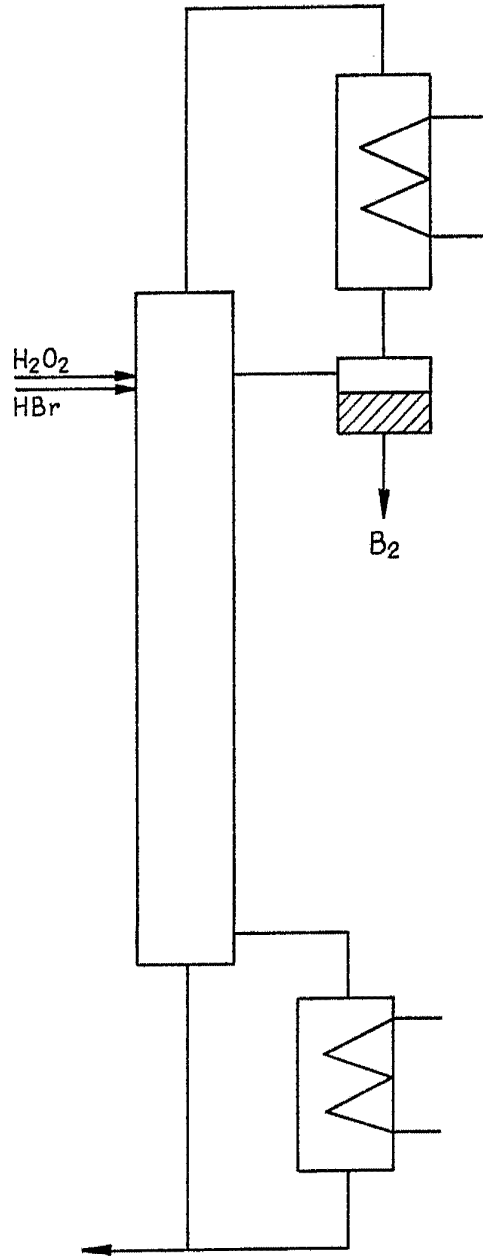
10

15

20

25

30



ESCALA VARIABLE

Madrid, 1 de Agosto de 1975

BERNARDO UNGRIA

Pr. P.