

444534

PATENTE DE INVENCIÓN

Int. <u>BOLD; CORB</u>

CONCEDIDA
 17 FEB. 1977

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE SALMUERA POR EXTRACCION CON DISOLVENTES"

Solicitantes: D. Eduardo DIAZ NOGUEIRA, de nacionalidad española, con domicilio en: Avda. Mediterráneo, 47 - 7º D.- MADRID-30, y
 D. José Manuel REGIFE VEGA, de nacionalidad española, con domicilio en: San Ernesto, nº 12 - MADRID-2.-

Inventores: los solicitantes, ambos Doctores en Ciencias Químicas

En los procesos de obtención electrolítica de clorosa, bien en celdas de diafragma o de mercurio, se emplea como electrolito una disolución de cloruro sódico. Esta salmuera se prepara disolviendo sal comdn, de calidad comercial, pero en todos los casos antes de introducir la salmuera en electrolisis es necesario eliminar las impurezas que contiene y que se han introducido con la sal.

5.

Dependiendo del origen de esta materia prima varían los contenidos de impurezas, pero en todos los casos los cationes más abundantes son calcio y magnesio, y en menor proporción algunos cationes pesados (hierro, vanadio, etc.).

10.

El proceso actual de purificación de salmuera, para eliminar las impurezas citadas, consiste en agregar a la salmuera hidróxido y carbonato sódico con objeto de precipitar las impurezas en forma de hidróxidos o carbonatos ($Mg(OH)_2$; $Fe(OH)_3$; CO_3Ca , etc.).

15.

Los sólidos formados son finos, semicoloidales y de difícil separación; por estas razones los procesos convencionales de purificación de salmuera, los separan de la misma por floculación - decantación y filtración.

20.

En el caso en que la salmuera se emplee en electrolisis con celdas de mercurio, los sólidos producidos en la etapa de purificación están contaminados con mercurio. La presencia de este elemento dificulta, desde el punto de vista de polución, la eliminación de estos residuos.

25.

En resumen los procesos actuales de purificación de salmueras eliminan los cationes impurezas que contienen (Ca, Mg, Fe, etc) mediante precipitación, decantación y filtración. El motivo del presente invento es también eliminar las impurezas de las salmueras, pero empleando la técnica de extracción con

30.

disolventes. Las salmueras se van a poner en contactos con una fase orgánica, inmiscible con la misma, y se va a lograr pasar las impurezas desde la salmuera a la fase orgánica en una etapa de extracción, obteniéndose una salmuera pura y una fase orgánica que contiene las impurezas. En una etapa posterior -etapa de reextracción- estas impurezas se eliminan de la orgánica tratándola con un ácido, quedando la fase orgánica en condiciones de reciclarse a extracción. Las impurezas salen del sistema en forma de disolución concentrada de las sales correspondientes, normalmente como disolución de cloruros de calcio, magnesio, hierro, etc., y desprovistas de mercurio.

En resumen en el proceso objeto de esta invención se extraen las impurezas de la salmuera y se eliminan del proceso en forma de disolución concentrada de las mismas. Esto se logra en dos etapas fundamentales -extracción y reextracción- y sirve como vehículo intermedio en esta eliminación una fase orgánica. Conocido el objeto del invento seguidamente se describen los fundamentos y peculiaridades del mismo.

La fase orgánica empleada en extracción está formada por tres componentes, de los cuales solo uno es activo y cuyas misiones en la misma son las siguientes:

1ª) Diluyente. Es el constituyente predominante de la fase orgánica, sirve de portador y disolvente del reactivo de extracción. Está formado por una fracción de destilados de petróleo, asimilable al queroseno o al gas-oil.

2ª) Modificador. Formado por un ester alquifosfórico, óxido de fosfina o alcohol alquílico de larga cadena. Su misión es secundaria, su concentración es escasa y su presencia ayuda o colabora a la separación de fases en las etapas de extracción.

3ª) Reactivo de extracción. Este es el ácido di-2-

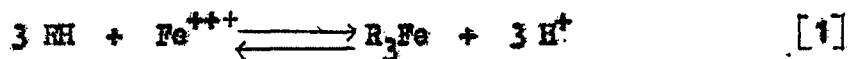
etilhexil fosfórico, conocido en forma simplificada por D2EHPA. Es el componente activo de la fase orgánica, el verdadero reactivo o agente de extracción. Este ácido reacciona con las impurezas y por consiguiente todos los fundamentos del proceso se deben a reacciones de este ácido y son en esencia las que se describen seguidamente.

5.

Para la simplificación de las reacciones el ácido di-2-etilhexil fosfórico se va a representar por RH, y el radical R siempre estará en la fase orgánica.

10.

En forma esquemática las reacciones de extracción de las impurezas principales de las salmueras por el D2EHPA se pueden resumir así:



15.



La extracción de cada catión depende del pH de equilibrio y el orden de extracción es $\text{Fe} > \text{Ca} \geq \text{Mg}$.

20.

Por consiguiente para una extracción total de todas las impurezas es necesario desplazar las reacciones [1], [2], [3] hacia la derecha y esto se logra neutralizando los hidrogeniones que se producen. Esta neutralización se puede hacer simultáneamente con la extracción o precediendo a la extracción.

25.

En esencia los dos esquemas son químicamente equivalentes, y este matiz diferencial se describe a continuación para la extracción de calcio como ejemplo.

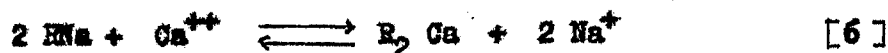
1º) Neutralización simultánea a la extracción o extracción a pH controlado.

30.



2a) Neutralización previa y posterior extracción.

Se sintetiza por las dos reacciones siguientes.



10. En una primera etapa el ácido se neutraliza con sosa y al poner esta sal con la salmuera se produce el intercambio de Na^+ por Ca^{++} . La suma de las reacciones [5] y [6] equivale a la reacción [4].

En cualquier caso para que se extraigan las impurezas de las salmueras hay que neutralizar la acidez que se produce en la extracción agregando sosa al sistema.

15. Una vez extraídas las impurezas, la segunda etapa del proceso es la reextracción, consistente en pasar las impurezas que contiene la fase orgánica a otra fase acuosa. Esto se logra poniéndola en contacto con un ácido fuerte y con bastante concentración; el más adecuado es el ácido clorhídrico.

20. Las reacciones de reextracción son los desplazamientos hacia la izquierda de las reacciones citadas [1], [2], y [3]. En estos casos existe un intercambio del catión "impureza" por el ión hidrógeno.

25. Tanto la etapa de extracción como la de reextracción se pueden realizar en cualquier equipo de extracción con disolventes y preferentemente en mezcladores-sedimentadores. Este tipo de aparatos es el que se ha empleado en nuestros ensayos continuos.

30. El tiempo de agitación o contacto para alcanzar el equilibrio depende de las concentraciones en fases orgánica y acuosa y del grado de agitación. En cualquier caso fue inferior a 10 minutos, predominando los valores inferiores a 3 minutos.

La separación de fases después de la extracción o reextracción no presenta dificultad alguna, si la fase orgánica contiene el adecuado modificador.

5.

La temperatura compatible con el proceso oscila entre 10 y 90°C.

10.

Las concentraciones de ácido di-2-etilhexil fosfórico puede oscilar entre 0,1 a 20% v/v, y la de modificador, especialmente fosfato de tributilo, entre 0 y 15% v/v. La elección de las concentraciones anteriores se hará de acuerdo con la naturaleza y concentración de las impurezas.

15.

El ácido empleado en reextracción puede ser cualquier ácido inorgánico, pero preferentemente disoluciones de ácido clorhídrico en concentraciones que pueden variar entre 1 y 13 molar.

20.

La invención se ilustra con unos ejemplos no limitativos y para facilitar la interpretación se incluye además un dibujo.

Ejemplo nº 1

A continuación se da un ejemplo aclaratorio, no limitativo, en el que se observa la influencia de la concentración del ácido di-2-etilhexil fosfórico en la purificación de salmuera.

25.

Se pone en contacto en una sola etapa, salmuera de la siguiente composición:

Cl Na	g/l	305
Ca	mg/l	140
Mg	"	69
Fe	"	10

30.

con tres fases orgánicas de concentraciones de D2EHPA 2, 5 y 20%. Durante la extracción se ajustó el pH con sosa para que

diese después de la extracción un valor 6 - 6,5. Las salmueras resultantes tenían las siguientes impurezas.

5.	ENSAYO Nº	FASE ORGANICA % D2EHPA	Impurezas en salmueras después extracción, en mg/l		
			Ca	Mg	Fe
	1	2	16	15	<1
	2	5	8	9	<1
	3	20	5	4	<1

10.

Ejemplo 2

En este ejemplo se pone de manifiesto que la presencia en la fase orgánica de fosfato de tributilo (modificador), no afecta apenas a los resultados de extracción, pero acelera el tiempo necesario para la separación de fases después de la extracción.

15.

La salmuera a purificar en una sola etapa de extracción tenía la siguiente composición.

20.	ClNa	g/l	296
	Ca	mg/l	140
	Mg	"	150
	Fe	"	2

25.

Esta salmuera se puso en contacto con orgánicas en relación de volúmenes 1 a 1, a 40°C y agitándose durante 10 minutos. Durante la extracción se agregó sosa para que el pH de la salmuera después de la extracción fuese 6,5 - 7,0.

Al final del ensayo se mide el tiempo necesario para la separación de fases y se analizan las impurezas en las salmueras resultantes.

30.

<u>Ensayo</u> <u>Nº</u>	<u>Composición</u> <u>% D2EHPA</u>	<u>Fase orgánica</u> <u>% TBP^x</u>	<u>Tiempo</u> <u>Separación</u> <u>fases</u> <u>seg.</u>	<u>Impurezas en la</u> <u>salmuera, mg/l</u>		
				<u>Mg</u>	<u>Ca</u>	<u>Fe</u>
1	5	0	110	34	8	<1
2	5	2	70	36	6	<1

5. ^x TBO significa fosfato de tributilo.

Ejemplo 3

10. En este ejemplo se pone de manifiesto que una fase orgánica que contiene las impurezas de la salmuera, es posible descargarla (reextraerla) de estas impurezas poniéndola en contacto con un ácido.

Las condiciones de este ensayo son las siguientes:

a) Composición de la fase orgánica

15.	Acido di-2-etilhexil fosfórico	% v/v	2
	Fosfato de tributilo	% v/v	0,5
	Gas-oil	% v/v	97,5
	Calcio	mg/l	450
	Magnesio	mg/l	200
20.	Hierro	mg/l	2

b) Composición del ácido

	Acido clorhídrico	moles/l	4
--	-------------------	---------	---

c) Temperatura 30°C

25. d) Relación de fase orgánica a solución ácida 50

e) Dos etapas de reextracción en contracorriente

De este ensayo se obtiene una orgánica descargada de impurezas y una disolución clorhídrica que las contiene. Las composiciones de estos líquidos son las siguientes:

30.

a) Fase orgánica descargada

5.

Calcio	mg/l	4
Magnesio	"	6
Hierro	"	<1

b) El extracto acuoso tiene el siguiente análisis.

10.

Calcio	g/l	23,5
Magnesio	"	9,6
Hierro	"	<0,1
Acido clorhídrico	"	30

Ejemplo 4

15.

En este ejemplo, no limitativo, se recopilan los resultados obtenidos en un ensayo de purificación de una salmuera, realizado en continuo y a escala semi-piloto. Las etapas del proceso se identifican en la figura con números romanos y los flujos con números arábigos. En cada etapa se indican los pisos utilizados y el funcionamiento entre la fase orgánica y acuosa es en contracorriente.

20.

Las etapas son:

Extracción (4 pisos)	I
Reextracción (2 pisos)	II

La fase orgánica tenía la siguiente composición:

25.

Acido di-2-etilhexil fosfórico	% v/v	1
Fosfato de tributilo	% v/v	0,25
Gas-oil	% v/v	98,75

30.

Para ajustar el pH en extracción se empleó disolución de sosa de 20 g/l.

Seguidamente se recopilan los caudales y composiciones de los flujos principales, cuyos flujos se detallan en la hoja de dibujo que acompaña a la presente memoria.

5.	<u>NR flujo</u> <u>en</u> <u>figura</u>	<u>Identificación</u>	<u>Caudal</u> <u>ml/min</u>	<u>Composición en mg/l</u>		
				<u>Ca</u>	<u>Mg</u>	<u>Fe</u>
	1	Salmuera impura (ClNa 300 g/l)	750	145	20	1
	2	Salmuera purificada	750	3	3	<1
10.	3	Disolución de sosa	23	-	-	-
	4	Alimentación orgánica	525	1	<1	<1
	5	Fase orgánica cargada	525	205	23	1
	6	Acido para reextracción.	6	-	-	-
15.	7	Extracto acuoso	6	18000	2200	100

Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, se debe hacer constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

Los solicitantes se reservan el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la Protección de la Propiedad Industrial.

Iguualmente los solicitantes se reservan el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

5. La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE SALMUERA POR EXTRACCION CON DISOLVENTES", según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

10. 1ª.- Procedimiento de purificación de salmuera por extracción con disolventes, mediante un ciclo de extracción líquido-líquido, formado por una etapa de extracción y otra de reextracción; en la primera etapa se eliminan las impurezas catiónicas de la salmuera (calcio, magnesio, hierro, etc.) obteniéndose una salmuera purificada y una fase orgánica que contiene las impurezas; en la segunda etapa, reextracción, se pasan las impurezas desde la orgánica a un líquido acuoso ácido, obteniéndose una fase orgánica exenta de impurezas y dispuesta para reciclarse a extracción y un líquido acuoso ácido concentrado en las impurezas catiónicas de la salmuera.

20. 2ª.- Procedimiento de purificación de salmuera por extracción con disolventes, según la reivindicación 1ª en el que la fase orgánica empleada en la extracción líquido-líquido está formada por los siguientes componentes: un ácido alquilfosfórico de peso molecular superior a 200, un modificador formado por un éster alquil fosfórico, o un óxido de fosfina o un alcohol graso con pesos moleculares superiores a 100; y un diluyente constituido por mezcla de hidrocarburos, en especial, asimilables a queroseno o gas-oil.

30. 3ª.- Procedimiento de purificación de salmuera por extracción con disolventes, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, en el que las concentraciones en las fases orgánicas del ácido

alquifosfórico, preferentemente el ácido di-2-etilhexil fosfórico, pueden oscilar entre 0,1 y 20%; y la del modificador, preferentemente fosfato de tributilo, puede oscilar entre 0 y 15%; estas concentraciones estarán en consonancia con las impurezas que contengan las salmueras.

5.

4ª.- Procedimiento de purificación de salmuera por extracción con disolventes, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que se controla el pH en la etapa de extracción entre 4 y 9, por adición de un álcali, con preferencia sosa cáustica.

10.

5ª.- Procedimiento de purificación de salmuera por extracción con disolventes, según las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que las fases orgánicas cargadas de impurezas, se reextraen con una disolución de un ácido fuerte, preferentemente ácido clorhídrico en concentraciones de 1 a 13 molar.

15.

6ª.- Procedimiento de purificación de salmuera por extracción con disolventes, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 5ª, por el que la neutralización del ácido alquifosfórico que contiene la fase orgánica se puede hacer con un álcali, en una etapa de tratamiento entre reextracción y extracción.

20.

7ª.- PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DE SALMUERA POR EXTRACCION CON DISOLVENTES.

Según queda sustancialmente descrito en la presente

o/a.

memoria, que consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara, y acompañada de dibujos.

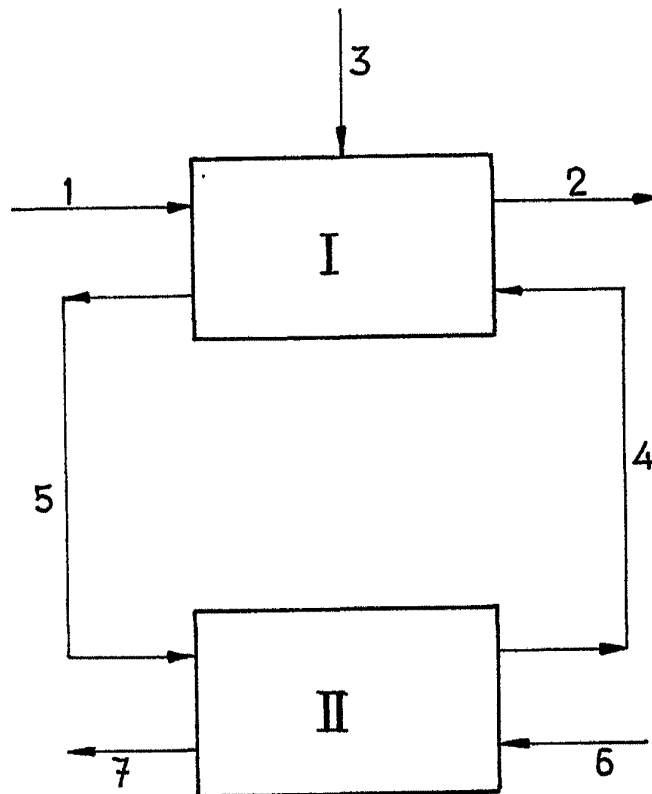
Madrid, 22 ENE. 1976

D. Eduardo DIAZ NOGUEIRA y
D. José Manuel REGIFE VEGA

P. P.

FRANCISCO GARCIA GIBRERIZO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera



Madrid, 22/11/1975
P. P.

Director General de Enseñanza Superior
[Handwritten signature]

Escala variable