



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 448.077	(10) AT
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 19-5-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.091
F4044-K35
(Toatsu)/Hr

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
59569/75	21-5-75	Japón
59570/75	21-5-75	

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C02C, C02B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR LAS AGUAS MADRES EN LA PRODUCCION DE DIFENILO SOBISO ANHIDRO"

(71) SOLICITANTE (S)

mitsui TOATSU MEDICALS, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

2-5, 3-chome, Kasumigasaki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón

(72) INVENTOR (ES)

Kousuki Yamamoto, Shinji Takenaka, Kazuo Maeda y Michio Mituta

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

p.- 63.091

Esta invención se refiere a una mejora en y relativa a un procedimiento para preparar ditionito sódico anhidro (al que se hará referencia como hidrosulfito) por reacción de formiato sódico, un compuesto alcalino de sodio y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso, y más específicamente, a un procedimiento para tratar las aguas madres que quedan después de la separación del hidrosulfito en el procedimiento anterior con objeto de recuperar el formiato sódico que no ha reaccionado y el metanol y utilizarlos efectivamente en la reacción subsiguiente.

Se han hecho varias proposiciones referentes a un procedimiento para preparar hidrosulfito por reacción de formiato sódico, un compuesto alcalino de sodio y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso. Generalmente, la cantidad de formiato sódico consumida en esta reacción es menor que el 60% del formiato sódico utilizado, y la mayor parte del resto queda sin reaccionar en las aguas madres. Es deseable, tanto económicamente como con el fin de reducir la COD en las aguas residuales recircular las aguas madres y utilizar efectivamente el formiato sódico que no ha reaccionado y el metanol presentes en ellas.

La recirculación de las aguas madres presenta, sin embargo, los problemas siguientes. Generalmente, en una reacción de formación de hidrosulfito, se genera tiosulfato sódico por una reacción secundaria y queda retenido en las aguas madres. El tiosulfato sódico descompone el hidrosulfito en la producción de hidrosulfito, y favorece la formación del subproducto tiosulfato sódico. Por esta razón, cuando las aguas madres se recirculan directamente, la cantidad de tiosulfato sódico formada aumenta en el sistema de reacción de

formación de hidrosulfito, y el rendimiento del hidrosulfito disminuye drásticamente.

Los experimentos realizados por los autores de la presente invención han permitido comprobar que la cantidad tolerable de tiosulfato sódico en el sistema de reacción para la producción de hidrosulfito no es mayor que 1,5% en peso (todos los porcentajes que aparecen más adelante en esta memoria son en peso), preferiblemente no mayor que 0,7%, basada en el formiato sódico de partida en el caso de un método general por cargas. Cuando se añade tiosulfato sódico al sistema de reacción en una cantidad mayor que 4% basada en el formiato sódico de partida, no puede obtenerse cantidad alguna de hidrosulfito. Cuando se añade tiosulfato sódico al sistema de reacción en una cantidad de 1,0% y 0,5% basada en el formiato sódico de partida, el rendimiento de hidrosulfito disminuye a 90% y 95%, respectivamente, del rendimiento obtenido sin la adición de tiosulfato sódico. En un método continuo, la cantidad tolerable de tiosulfato sódico es más pequeña, y ha de ser no mayor de 0,3% basada en el formiato sódico de partida.

De acuerdo con ello, cuando han de recircularse las aguas madres, es necesario eliminar el tiosulfato sódico de ellas antes de la recirculación. En un intento para conseguirlo, se han sugerido, por ejemplo, la recirculación de las aguas madres después de la descomposición y separación del tiosulfato sódico contenido en ellas (Publicación de Patente Japonesa Nº 16413/72), y la conversión del formiato sódico que no ha reaccionado en formiato de metilo, la recuperación del formiato de metilo por destilación y la recirculación del formiato de metilo recuperado (DLS de Alemania Occidental

2.215.116; Publicación de Patente Japonesa Nº 17132/72). Estos métodos, sin embargo, presentan desventajas. Por ejemplo (1) una gran cantidad de las aguas madres debe tratarse en su totalidad por destilación; (2) después de la recuperación del formiato de metilo, las aguas madres se convierten en una suspensión que contiene grandes cantidades de sólidos precipitados, y son difíciles de manipular; y (3) a veces, existe azufre mezclado con el formiato de metilo recuperado, y ello causa una disminución en el rendimiento de hidrosulfito.

Los autores de la invención han investigado acerca del método de separación del tiosulfato sódico de las aguas madres con objeto de permitir que las aguas madres se recirculen para su uso posterior, y han encontrado los hechos siguientes.

(1) Cuando se añade un álcali a las aguas madres para ajustar su pH a 8 como mínimo, precipita tiosulfato sódico junto con sales de sulfitos y por consiguiente se separa eficientemente de las aguas madres por precipitación. La filtración permite que el tiosulfato sódico se separe junto con las sales de sulfitos de las aguas madres.

Por oxidación del filtrado con un oxidante, una pequeña cantidad de tiosulfato sódico disuelta todavía en él se puede transformar en sulfato sódico que no es perjudicial para la producción de hidrosulfito. Como resultado, pueden obtenerse las aguas madres exentas de tiosulfato sódico.

(2) Cuando se enfrían las aguas madres a una temperatura comprendida dentro de un intervalo especificado, precipita sólo tiosulfato sódico eficientemente en forma sólida. La separación de éste proporciona un filtrado que tiene un contenido

do extremadamente bajo de tiosulfato sódico.

Estos descubrimientos llevaron a la realización de la presente invención.

5 Es un objeto de esta invención proporcionar un procedimiento para separar eficazmente tiosulfato sódico de las aguas madres que quedan después de la separación del hidrosulfito en la producción de hidrosulfito por reacción de formiato sódico, un compuesto alcalino de sodio y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso.

10 El objeto arriba indicado puede conseguirse (1) o bien por adición de un álcali a las aguas madres para ajustar su pH a 8 como mínimo, separación del sólido precipitado por filtración, y oxidación del filtrado con un agente oxidante; o bien (2) por enfriamiento de las aguas madres a una temperatura comprendida en el intervalo de +5°C a -30°C y separación del tiosulfato sódico precipitado por filtración, y si se desea adición de un álcali al filtrado resultante para
15 ajustar su pH a 8 como mínimo, y separación del sólido precipitado por filtración.

20 En esta invención, el compuesto alcalino de sodio tiene el significado de hidróxido sódico, carbonato sódico y bicarbonato sódico, y se prefiere el hidróxido sódico.

25 El procedimiento de esta invención se describe a continuación con mayor detalle con referencia a cada una de las dos realizaciones.

30 En la primera realización de esta invención, la separación de tiosulfato sódico de las aguas madres se consigue por adición de un álcali a las aguas madres para ajustar su pH a al menos 8, separación del sólido precipitado por filtración, y oxidación del filtrado con un oxidante. Usualmen-

te, las aguas madres que quedan después de la separación del hidrosulfito son neutras a débilmente ácidas, y generalmente están constituidas, en peso, por 2,5 a 6% de sulfito ácido de sodio, 0,4 a 5,0% de tiosulfato sódico, 2,5 a 8% de formiato sódico, 64 a 78% de metanol, y 17 a 25% de agua.

El álcali utilizado de esta invención incluye hidróxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalinotérreo. De éstos, se prefieren el hidróxido sódico y el hidróxido potásico. Es especialmente preferido el hidróxido sódico. El álcali se puede añadir bien sea como tal o como una solución acuosa. El hidróxido sódico se utiliza preferiblemente en forma de solución acuosa que tiene una concentración de al menos aproximadamente 40%, especialmente de 45 a 55%. Cuando la cantidad del álcali es pequeña y el pH de las aguas madres no llega a 8, la precipitación de sólidos tiende a resultar insuficiente. Por el contrario, cuando el álcali se añade en una cantidad mayor que la necesaria, no se obtiene efecto especial alguno, y se desperdicia álcali. Además, cuando el álcali se añade en forma de solución acuosa, puede dar lugar desfavorablemente a un alto contenido de agua en las aguas madres. Generalmente, no es necesario elevar el pH de las aguas madres por encima de 12. Operacionalmente, se prefiere que el álcali se añada de tal modo que se ajuste el pH de las aguas madres a 9-11.

Cuando el pH de las aguas madres se eleva a al menos 8, el sulfito ácido de sodio contenido en las aguas madres precipita en forma de sal de metal alcalina o de metal alcalinotérreo con ácido sulfuroso, por ejemplo sulfito sódico, y por coprecipitación, precipita también tiosulfato sódico junto con la sal sulfito. Como la dependencia de la solubilidad de

la sal sulfito con respecto a la temperatura es pequeña, la precipitación del sulfito por adición de un álcali a las aguas madres se puede realizar en un amplio campo de temperaturas. Por conveniencia del procedimiento de tratamiento, sin embargo, se prefiere realizar aquélla a una temperatura de 20 a 60°C, especialmente de 30 a 50°C. Cuando el tratamiento se lleva a cabo dentro de este campo de temperatura, la filtrabilidad del sólido precipitado (la sal sulfito que contiene tiosulfato sódico) es satisfactoria, y el mismo se puede separar fácilmente de las aguas madres por filtración. El tratamiento se puede realizar sin agitación, pero preferiblemente con un grado de agitación moderado. La precipitación de la sal sulfito es rápida y sustancialmente termina tan pronto como se añade el álcali a las aguas madres para ajustar su pH a al menos 8.

De esta manera, el sólido precipitado constituido por la sal sulfito y tiosulfato sódico se separa por filtración de las aguas madres. El filtrado resultante (al que se hará referencia como las aguas madres tratadas con álcali) tiene un contenido de tiosulfato sódico que ha disminuido a 0,2-0,7%. Dicho filtrado contiene también la sal sulfito disuelta en él, en una concentración de 0,04 a 0,4%.

En la etapa siguiente del procedimiento, las aguas madres tratadas con álcali se oxidan con un agente oxidante. Cuando las aguas madres tratadas con álcali, en una condición alcalina, se oxidan con un agente oxidante, las sales sulfito y el tiosulfato sódico disueltos en ellas en pequeñas cantidades se oxidan ambos a sales sulfato. El agente oxidante que puede utilizarse incluye hipocloritos, cloro, ozono, y peróxido de hidrógeno. El ozono y el peróxido de

hidrógeno son sumamente asequibles.

Cuando se utiliza oxígeno o aire como el agente oxidante, la sal sulfito se oxida fácilmente a un sulfato, pero el tiosulfato sódico no sufre oxidación. De acuerdo con ello, el uso de oxígeno o aire por sí solos no sirve para la finalidad de esta invención. Pero como el mismo puede oxidar fácilmente la sal sulfito, puede utilizarse conjuntamente con otros agentes oxidantes, o bien, después de la oxidación con oxígeno, el producto se trata adicionalmente con otros agentes oxidantes. Esto puede reducir la cantidad del oxidante.

Preferiblemente, el agente oxidante se usa en una cantidad que es sustancialmente igual a la suma total de la cantidad estequiométricamente requerida para oxidar la sal sulfito en las aguas madres tratadas con álcali a sulfato, y la cantidad estequiométricamente requerida para oxidar el tiosulfato sódico en las aguas madres tratadas con álcali a sulfato sódico. Por ejemplo, cuando se usa peróxido de hidrógeno, se requiere 1 mol del mismo estequiométricamente por mol de la sal sulfito, y 4 moles del mismo por mol de tiosulfato sódico. Por esta razón, preferiblemente, el peróxido de hidrógeno se añade a las aguas madres tratadas con álcali en una cantidad sustancialmente igual a la suma total de estas cantidades estequiométricas; es decir se añaden aproximadamente 5 moles del peróxido de hidrógeno a las aguas madres tratadas con álcali que contienen 1 mol de cada una de las sustancias, sal de sulfito y tiosulfato sódico. Cuando la cantidad del agente oxidante es más pequeña, queda tiosulfato sódico sin reaccionar, lo que constituye un efecto desfavorable. Cuando la cantidad del agente oxidante es exco

siva, el mismo causa la descomposición del hidrosulfito cuando se recirculan las aguas madres. De acuerdo con ello, en tal caso, es deseable añadir una pequeña cantidad de sulfito sódico para descomponer el exceso del agente oxidante. Sin embargo, como el ozono se descompone espontáneamente en periodos de tiempo cortos, no necesita ser descompuesto por adición de sulfito sódico.

La oxidación se realiza generalmente a una temperatura de 20 a 60°C, preferiblemente de 40 a 50°C, y el tiempo requerido es de 1 a 4 horas.

La solubilidad de las sales sulfato formadas por oxidación de las aguas madres tratadas con álcali de este modo es generalmente de 0,3 a 0,6%. Así, al final de la oxidación, precipitan como sólidos pequeñas cantidades de sulfatos. Los sólidos se separan luego por filtración. El residuo que queda después de la separación de los sulfatos es sustancialmente una solución acuoso-metanólica de formiato sódico que no contiene tiosulfato sódico, aunque contiene trazas de los sulfatos. Por tanto, se puede recircular como materia prima y disolvente para la producción de hidrosulfito. Como la cantidad del sulfato precipitado al final de la oxidación es pequeña, su separación puede omitirse.

En una modificación del procedimiento anterior, las aguas madres tratadas con álcali se destilan primero para recuperar el metanol, y el residuo se oxida con un agente oxidante. De acuerdo con este procedimiento, tiene que recuperarse completamente una gran cantidad de metanol, pero ello presenta ciertas ventajas. Por ejemplo, la cantidad de aguas madres a oxidar disminuye, facilitando el procedimiento de oxidación; la oxidación se lleva a cabo en solución acuosa,

y se reduce el riesgo; el metanol y el formiato sódico pueden recuperarse por separado; la COD es baja, y no hay probabilidad alguna de contaminación por las aguas residuales.

5 No es imposible oxidar las aguas madres sin adición de un álcali. Este procedimiento, sin embargo, requiere una gran cantidad del agente oxidante porque la sustancia a oxidar está presente en una gran cantidad. Adicionalmente, como este procedimiento implica la oxidación del tiosulfato sódico en una condición ácida, se produce en gran cantidad el subproducto politionato sódico. Este subproducto exhibe el mismo comportamiento que el tiosulfato sódico en lo que respecta a la reacción de formación de hidrosulfito. El politionato sódico debe, por consiguiente, ser oxidado completamente a sulfato sódico. La velocidad de oxidación del politionato sódico es extremadamente baja, y es muy difícil eliminarlo por completo. Debe entenderse que la alcalificación de las aguas madres por adición de álcalis en el procedimiento de esta invención sirve no sólo para reducir la cantidad de las sustancias a oxidar, que están presentes en las aguas madres, por precipitación y separación de las sales de sulfito y el tiosulfato sódico, sino también para facilitar la oxidación completa del tiosulfato sódico.

15
20
25 En la segunda realización de la presente invención, las aguas madres se enfrían a una temperatura de +5°C a -30°C y el tiosulfato sódico precipitado se separa por filtración, con objeto de eliminar el tiosulfato sódico de las aguas madres.

30 Es de conocimiento común que el enfriamiento de las aguas madres da como resultado la precipitación de no sólo tiosulfato sódico, sino también otras sustancias de acuerdo

con sus solubilidades correspondientes a las temperaturas de enfriamiento. Sin embargo, cuando las aguas madres se enfrían a una temperatura comprendida dentro del intervalo de $+5^{\circ}\text{C}$ a -30°C , precipita selectivamente de modo exclusivo tiosulfato sódico, y precipitan escasamente el sulfato ácido de sodio y el formiato sódico disueltos en las aguas madres. Cuando las aguas madres se enfrían a temperaturas inferiores a -30°C , precipitan también el sulfato ácido de sodio y el formiato sódico. No es aconsejable, por tanto, enfriar las aguas madres por debajo de 30°C . La concentración de tiosulfato sódico disuelto todavía en las aguas madres después de la separación del tiosulfato sódico por enfriamiento difiere algo de acuerdo con la composición de las aguas madres, pero la diferencia es sólo ligera dentro de un intervalo de temperaturas de 0°C a -30°C . Así, cuando se consideran la concentración de tiosulfato sódico disuelto y los costes de producción unitarios de las materias primas y la energía eléctrica, la temperatura de enfriamiento deseable es de 0°C a -10°C .

No siempre se requiere agitación para el enfriamiento de las aguas madres. Generalmente, sin embargo, el enfriamiento se lleva a cabo preferiblemente con agitación con objeto de aumentar la eficiencia de la operación de filtración y facilitar la precipitación del tiosulfato sódico sólido.

El tiempo durante el cual se mantienen las aguas madres a las temperaturas de enfriamiento arriba mencionadas para separar el tiosulfato sódico (tiempo de enfriamiento) es generalmente de 0,5 a 3 horas, preferiblemente de 1 a 1,5 horas. Cuando el tiempo de enfriamiento es más corto, la precipitación del tiosulfato sódico tiende a ser incompleta, y por

otra parte, cuando el enfriamiento se lleva a cabo durante un periodo más largo, no puede obtenerse ningún beneficio especial.

5 El enfriamiento de las aguas madres puede realizarse bien sea por cargas o por un método continuo. Cuando se realiza por cargas, puede añadirse una pequeña cantidad de tiosulfato sódico como núcleo de cristalización a las aguas madres con el fin de facilitar la precipitación del tiosulfato sódico. En el método continuo, la adición del núcleo
10 de cristalización es generalmente innecesaria.

El enfriamiento de las aguas madres del modo arriba descrito da como resultado la precipitación selectiva de tiosulfato sódico en forma sólida. El sólido se separa luego por filtración. El tiosulfato sódico así separado tiene
15 generalmente una pureza de al menos 98%. Por otra parte, la concentración de tiosulfato sódico en el filtrado (al que se hará referencia como las aguas madres enfriadas) decrece a 0,2-0,7%.

En el procedimiento por cargas para producir hidrosulfito, las aguas madres enfriadas se pueden recircular directamente. La cantidad de tiosulfato sódico a recircular
20 corresponde a 0,4-1,2% de la cantidad del formiato sódico de partida en el sistema de reacción para la producción de hidrosulfito. La presencia de tiosulfato sódico en tal cantidad no causa una gran reducción en el rendimiento de hidrosulfito.
25

En contraste, en la producción continua de hidrosulfito, la cantidad de tiosulfato sódico presente afecta en gran manera al rendimiento de hidrosulfito. Por tanto, cuando las
30 aguas madres enfriadas se recirculan directamente, es difícil

5 cil producir hidrosulfito con ventaja. El procedimiento continuo para producir hidrosulfito se puede operar ventajosamente por adición de álcalis a las aguas madres en friadas para elevar su pH: a al menos 8, separación de los sólidos precipitados por filtración, y recirculación del filtrado resultante.

10 Las condiciones para la adición de álcalis a las aguas madres enfriadas, tales como el tipo de álcali y las condiciones de precipitación, son las mismas que se han utilizado en la primera realización de esta invención descrita anteriormente.

15 Cuando se añade un álcali a las aguas madres enfriadas para ajustar su pH a al menos 8, el sulfato ácido de sodio disuelto en ellas precipita como una sal de ácido sulfuroso con un metal alcalino o un metal alcalinotórrico. Al mismo tiempo, coprecipita tiosulfato sódico en forma sólida, y por consiguiente, la concentración de tiosulfato sódico disuelto decrece drásticamente a 0,05% o menos, en general. Esta concentración es extremadamente más baja que la concentración de tiosulfato sódico presente en el filtrado (aguas madres tratadas con álcali) obtenido por adición de álcalis a las aguas madres sin tratamiento de enfriamiento para ajustar su pH a al menos 8 y separación de los sólidos precipitados por filtración. De acuerdo con ello, el filtrado que queda después de la separación de los sólidos precipitados se puede recircular directamente para la producción continua de hidrosulfito.

20 Este filtrado contiene todavía una cantidad muy pequeña de tiosulfato sódico disuelto en él. Si se oxida este filtrado del mismo modo que en la primera realización, el tío-

25

30

sulfato sódico se puede separar por completo. No obstante, como el uso del filtrado que contiene no más de 0,05% de tiosulfato sódico apenas afecta al rendimiento de hidrosulfito, no siempre es necesario oxidar el filtrado.

5 Cuando el filtrado obtenido después de añadir un álcali a las aguas madres para ajustar su pH a al menos 8 y separar los sólidos precipitados se enfría a temperatura de +5°C a -30°C, no se precipita sólido alguno, y por tanto, la concentración de tiosulfato sódico disuelto en aquél no
10 disminuye. Por enfriamiento y alcalificación posterior de las aguas madres, el tiosulfato sódico contenido en las aguas madres se puede separar en una proporción tal que éstas se pueden recircular a la producción continua de hidrosulfito para su reutilización.

15 Las aguas madres de las que se ha eliminado el tiosulfato sódico, es decir, (i) las aguas obtenidas por oxidación de las aguas madres tratadas con álcali con un agente oxidante, (ii) las aguas madres enfriadas, o (iii) el filtrado obtenido por adición de un álcali a las aguas madres
20 enfriadas para ajustar su pH a al menos 8, y separación del sólido precipitado por filtración u oxidación posterior, se pueden recircular a la producción de hidrosulfito de los diversos modos descritos a continuación.

25 De acuerdo con un método, una parte, por ejemplo aproximadamente 60 a 80%, de las aguas madres de las que se ha separado tiosulfato sódico se recirculan directamente a fin de mantener la concentración de agua en el sistema de reacción para producir hidrosulfito en un valor constante, y el
30 resto se desecha, o se envía a otra etapa de recuperación para recuperar metanol y formiato sódico. Otro método com-

prnde añadir un ácido a las aguas madres de las que se ha separado tiosulfato sódico para acidificarlas y convertir de este modo el formiato sódico en formiato de metilo. En este caso, una gran cantidad de las aguas madres tiene que destilarse completamente. Sin embargo, como las aguas madres de las que se ha separado tiosulfato sódico contienen poco o nada de tiosulfato sódico, no hay problema alguno en cuanto a la precipitación de azufre elemental como resultado de la descomposición por el ácido del tiosulfato sódico. Como la cantidad de sólido en las aguas madres es pequeña, las mismas se pueden tratar muy fácilmente. De acuerdo con otro método más, las aguas madres de las que se ha separado tiosulfato sódico se someten enteramente a destilación para separar y recuperar el metanol. El residuo de la destilación se concentra adicionalmente por destilación a presión reducida para separar por cristalización y recuperar el formiato sódico, y el metanol y el formiato sódico así recuperados se recirculan a la producción de ditionito sódico anhidro.

De acuerdo con el procedimiento de esta invención, el tiosulfato sódico contenido en las aguas madres puede separarse eficientemente por una operación muy simple. Esto permite la recirculación muy fácil de las aguas madres. La oxidación de acuerdo con el método de esta invención se lleva a cabo en condiciones alcalinas subsiguientes al tratamiento de las aguas madres con álcalis. Por tanto, la cantidad de agentes oxidantes costosos puede reducirse, y no hay probabilidad alguna de la formación de politionato sódico que pueda impedir la formación de hidrosulfito.

Cuando el formiato sódico contenido en las aguas madres

se recupera como formiato de metilo en el procedimiento de esta invención, las aguas a destilar ya no contienen tiosulfato sódico y sulfito ácido de sodio como resultado del tratamiento de las aguas madres con álcalis. Por tanto, no hay problema operacional alguno tal como la precipitación de grandes cantidades de la materia sólida de las aguas madres después de la recuperación del formiato de metilo. Además, en este caso, no hay probabilidad alguna de precipitación de azufre elemental como resultado de la descomposición del tiosulfato sódico por los ácidos. La cantidad tolerable de azufre elemental en el sistema de reacción para la producción de hidrosulfito es menor que 50 partes por millón, y cuando el azufre elemental existe en una cantidad mayor, se favorece la descomposición del hidrosulfito, y el rendimiento de hidrosulfito disminuye drásticamente. En el método convencional en el que el filtrado se acidifica directamente para convertirlo en formiato de metilo, la inclusión de azufre elemental en el formiato de metilo resultante no puede evitarse. Así, cuando se recircula directamente el formiato de metilo, el rendimiento de hidrosulfito disminuye drásticamente. Cuando el contenido de azufre es alto, frecuentemente es imposible obtener el producto final deseado. El procedimiento de la presente invención, en cambio, está totalmente exento de estos inconvenientes.

Los ejemplos que siguen ilustran el procedimiento de esta invención adicionalmente. A no ser que se indique otra cosa, todos los porcentajes indicados en estos ejemplos son en peso.

Ejemplo 1

20 g de una solución acuosa al 47,8% de hidróxido sódico

co se añadieron a 20°C a 200 g de las aguas madres obtenidas por reacción de formiato sódico, hidróxido sódico y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso y separación del hidrosulfito resultante, para ajustar el pH de las
5 aguas madres a 9,5. El precipitado se separó por filtración. El filtrado contenía 0,51% de tiosulfato sódico, 0,04% de sulfito sódico, y 8,41% de formiato sódico, sin que pudiera detectarse tritionato sódico.

60 litros de aire que contenía 1,5% en volumen de ozono se hicieron borbotear a 50°C a través de este filtrado
10 en el transcurso de 3 horas. Después de este tratamiento de oxidación, no se detectaron tiosulfato sódico y sulfito sódico en el producto oxidado, y éste contenía 0,08% de tritionato sódico y 8,37% de formiato sódico.

15 Ejemplo 2

De la misma manera que en el Ejemplo 1, las aguas madres se trataron con el mismo álcali para ajustar su pH a 9,5, y el precipitado se separó por filtración. Se recuperó primero el metanol a partir de 200 g del filtrado resultante.
20 El resto contenía 1,61% de tiosulfato sódico, 0,12% de sulfito sódico, y 26,5% de formiato sódico, y no pudo detectarse tritionato sódico.

60 litros de aire que contenía 1,5% en volumen de ozono se hicieron borbotear a 50°C a través de la solución resultante en el curso de 3 horas. Después del tratamiento de
25 oxidación, la solución contenía 26,1% de formiato sódico, mientras que no se detectaron tiosulfato sódico, sulfito ácido de sodio y tritionato sódico.

Ejemplo 3

30 Del mismo modo que en el Ejemplo 1, las aguas madres se

trataron con el mismo álcali para ajustar su pH a 9,5, y el precipitado se separó por filtración. Se añadieron 6 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 31% a 200 g del filtrado resultante, y la oxidación se llevó a cabo a 50°C durante 3
5 horas. La solución tratada contenía 0,02% de tritionato sódico y 8,34% de formiato sódico, en tanto que no se detectaron tiosulfato sódico ni sulfito sódico.

Ejemplo 4

Las aguas madres que contenían 1,09% de tiosulfato sódico, 3,50% de sulfito ácido de sodio y 7,17% de formiato sódico se obtuvieron por reacción de formiato sódico, hidróxido sódico y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol hidratado, y separación del hidrosulfito resultante. Las aguas
10 madres se enfriaron a -5°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 1 hora. El precipitado se separó por filtración.
15 El filtrado contenía 0,33% de tiosulfato sódico, 3,52% de sulfito ácido de sodio, y 7,25% de formiato sódico.

Ejemplo 5

Las aguas madres que contenían 1,43% de tiosulfato sódico, 3,54% de sulfito ácido de sodio, 4,06% de formiato sódico, 22,40% de agua, y el resto de metanol, se enfriaron
20 a -7°C, y se mantuvieron a esta temperatura durante 1 hora. El tiosulfato sódico precipitado se separó por filtración. El filtrado resultante contenía 0,22% de tiosulfato sódico,
25 3,56% de sulfito ácido de sodio y 4,07% de formiato sódico.

El tiosulfato sódico separado se secó a presión reducida para proporcionar cristales finos blancos que tenían una pureza de 98,80%.

Ejemplo 6

30 Una solución acuosa de hidróxido sódico al 50% se ver-

tió a la temperatura ambiente en el filtrado obtenido por enfriamiento en el Ejemplo 5 para ajustar el pH a 10. El precipitado se separó por filtración. El filtrado contenía 0,03% de tiosulfato sódico, 0,05% de sulfito sódico, y 4,26% de formiato sódico.

Ejemplo 7

Los filtrados sustancialmente exentos de tiosulfato sódico obtenidos en los Ejemplos 4 a 6 se utilizaron en la producción de hidrosulfito después de adicionarles formiato sódico, hidróxido sódico y metanol.

En todos los casos, la composición de la mezcla de reacción se ajustó de tal modo que contuviese 108,0 g de formiato sódico, 23,2 g de hidróxido sódico, 326,3 g de metanol y 108,8 g de agua. Se hicieron borbotear a través del sistema de reacción 103,4 g de anhídrido del ácido sulfuroso a 68-70°C durante el curso de 3 horas a un caudal constante. Después, la mezcla de reacción se calentó a 82°C en el curso de 0,5 horas, y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Después del comienzo del calentamiento, se expulsó un gas a fin de mantener la presión a 1,5 kg/cm² manométricos. Se enfrió luego la mezcla de reacción a 70°C, y la presión en el interior del reactor se hizo volver a la presión atmosférica normal. Los cristales de hidrosulfito se filtraron en una corriente de nitrógeno, se lavaron con metanol, y se secaron a presión reducida. Las purezas y rendimientos (basados en anhídrido del ácido sulfuroso) del hidrosulfito resultante eran como se muestra en la tabla siguiente. Los resultados fueron tan satisfactorios como en el caso de utilizar materiales de partida completamente nuevos (formiato sódico, hidróxido sódico, metanol y agua).

	Material de partida	Material de nuevo	Reutilización del filtrado		
			Filtrado obtenido en el Ejemplo 4	Filtrado obtenido en el Ejemplo 5	Filtrado obtenido en el Ejemplo 6
5	Resultados				
	Rendimiento de hidrosulfito (%)	78,5	81,6	78,4	78,6
10	Pureza del hidrosulfito (%)	91,3	89,8	90,6	92,4

Ejemplo 8

15 Se añadieron 2 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 35% a 1000 g del filtrado que contenía 0,03% de tiosulfato sódico obtenido en el Ejemplo 8. La mezcla se agitó a 50°C durante 1 hora. El precipitado de sulfato sódico formado como subproducto en pequeña cantidad se separó por filtración, y se separó el metanol del filtrado por destilación. El residuo se concentró a sequedad a presión reducida. El formiato sódico recuperado tenía una pureza de 99,5%, y no se detectó la presencia de tiosulfato sódico.

REIVINDICACIONES

25 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

30 1ª. Un procedimiento para tratar las aguas madres, en la producción de ditionito sódico anhidro por reacción de formiato sódico, un compuesto alcalino de sodio y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso, que comprende o bien

(1) añadir un álcali a las aguas madres que quedan después de la separación del ditionito sódico anhidro resultante para ajustar su pH a al menos 8, separar los sólidos precipitados, y oxidar el filtrado con un agente oxidante, o (2) 5 enfriar dichas aguas madres a una temperatura comprendida en el intervalo de +5°C a -30°C, y separar el tiosulfato sódico precipitado por filtración.

2ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el álcali es hidróxido sódico.

10 3ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

4ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el filtrado que queda después de la separación de los sólidos precipitados por filtración se destila para recuperar el metanol, y el residuo se oxida. 15

5ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que los sólidos precipitados después de la oxidación con el agente oxidante se separan por filtración.

20 6ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el filtrado oxidado con el agente oxidante se recircula directamente a la producción de ditionito sódico anhidro.

7ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que se añade un ácido al filtrado oxidado con el agente oxidante para acidificarlo y convertir el formiato sódico en formiato de metilo, el cual se recupera después. 25

8ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que el filtrado oxidado con el agente oxidante se somete enteramente a destilación para separar y recuperar de este modo el metanol, y el residuo de la destilación se concentra más por destilación a presión reducida para cristalizar y recuperar 30

de este modo el formiato sódico, y el metanol y el formiato sódico así recuperados se recirculan a la producción de ditionito sódico anhidro.

5 9ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que las aguas madres que quedan después de la separación del ditionito sódico anhidro se enfrían a una temperatura comprendida entre 0°C y -10°C.

10 10ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que se añade un álcali al filtrado obtenido por separación del tiosulfato sódico precipitado por filtración para ajustar el pH del filtrado a al menos 8, y los sólidos precipitados se separan por filtración.

11ª. El procedimiento de la reivindicación 10ª en el que el álcali es hidróxido sódico.

15 12ª. El procedimiento de la reivindicación 10ª en el que el filtrado obtenido después de separar los sólidos precipitados por filtración se oxida con un agente oxidante.

13ª. El procedimiento de la reivindicación 12ª en el que el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

20 14ª. El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el filtrado que queda después de la separación del tiosulfato sódico por filtración se recircula directamente a la producción de ditionito sódico anhidro.

25 15ª. El procedimiento de la reivindicación 10ª en el que el filtrado que queda después de la separación de los sólidos por filtración se recircula directamente a la producción de ditionito sódico anhidro.

30 16ª. El procedimiento de la reivindicación 12ª en el que el filtrado oxidado con el agente oxidante se recircula directamente a la producción de ditionito sódico anhidro.

17ª. El procedimiento de la reivindicación 10ª en el que se añade un ácido al filtrado que queda después de la separación de los sólidos por filtración para acidificarlo, y para convertir el formiato sódico en formiato de metilo, que se recupera.

18ª. El procedimiento de la reivindicación 12ª en el que se añade un ácido al filtrado oxidado con el agente oxidante para acidificarlo y para convertir el formiato sódico en formiato de metilo, que se recupera.

19ª. El procedimiento de la reivindicación 10ª en el que el filtrado que queda después de la separación de los sólidos por filtración se somete enteramente a destilación para destilar y recuperar el metanol, y el residuo de la destilación se concentra ulteriormente por destilación a presión reducida para cristalizar y recuperar el formiato sódico, y el metanol y el formiato sódico así recuperados se recirculan a la producción de ditionito sódico anhidro.

20ª. El procedimiento de la reivindicación 12ª en el que el filtrado oxidado con el agente oxidante se somete enteramente a destilación para separar por destilación y recuperar el metanol, y el residuo de la destilación se concentra más por destilación a presión reducida para cristalizar y recuperar el formiato sódico, y el metanol y el formiato sódico así recuperados se recirculan a la producción de ditionito sódico anhidro.

21ª. "Un procedimiento para tratar las aguas madres en la producción de ditionito sódico anhidro".

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

Esta memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

10.000.000
Fernando de Elzaburu
Por Poder.