

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	455395	10	A I
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	27 ENE. 1977		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		653.876	30 Enero 1976		U.S.A.
		711.326	3 Agosto 1976		"

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C01D5/14		***

54	TITULO DE LA INVENCION
	<b>"Método de producir sulfito sódico anhídrido"</b>

71	SOLICITANTE (S)
	<b>ALLIED CHEMICAL CORPORATION</b>

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	<b>Morris Township, Morris County, New Jersey, U.S.A.</b>

72	INVENTOR (ES)
	<b>Robert Joel Hoffman, Samuel Louis Beam, Philip Seeling y James William Swaine, Jr.</b>

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	<b>M. Aureli Sufol</b>

U.S. Serial No. 653.876-711.326 - P.D. 5600-4963p  
EX-US

BAD ORIGINAL

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ALLIED CHEMICAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Morris Township, Morris County, New Jersey, U.S.A., por "Método de producir sulfito sódico anhidro", con prioridad de las solicitudes norteamericanas 653.876 y 711.326 de fechas 30 Enero 1976 y 3 Agosto 1976, respectivamente. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

5. En la fabricación de metabisulfito sódico por reacción de carbonato sódico (o hidróxido sódico) con dióxido de azufre en un medio acuoso según las siguientes ecuaciones: - - - - -



y por recuperación del metabisulfito sódico de las aguas res

- dros mediante cristalización, se acumulan inevitablemente en las aguas madres impurezas férricas, cálcicas y sulfáticas solubles. Estas impurezas son introducidas por las materias primas y por el funcionamiento de la instalación. Cuando se acumulan, estas impurezas tienden a contaminar el producto y a hacerlo inaceptable para usos tales como los fotográficos y otros. Como resultado de ello, una parte de las aguas madres procedente del procedimiento debe purgarse del sistema a fin de mantener la contaminación del metabisulfito sódico producto dentro de límites permisibles. Dado que las aguas madres de purga contienen considerables valores de sodio y de azufre, es deseable la recuperación o purificación de las aguas purgadas con algunos medios económicos. La literatura rebosa de sugerencias para eliminar las impurezas solubles de las disoluciones que las contienen, por sistemas tales como coagulación, absorción, precipitación, extracción, intercambio iónico, electrólisis o similares. Sin embargo, todos estos sistemas tienen desventajas, tales como el gasto o la interferencia con el funcionamiento normal de la instalación, o pueden dar lugar a problemas de eliminación y/o de contaminación. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El sulfito sódico se fabrica comúnmente haciendo reaccionar ceniza de sosa con dióxido de azufre en un medio acuoso. El gas que contiene dióxido de azufre se hace pasar a través de una disolución acuosa de carbonato sódico para formar una disolución de bisulfito sódico que luego se neu-

- traliza, por ejemplo por adición de más carbonato sódico, o hidróxido sódico, para formar el deseado sulfito sódico.
- Cuando para la neutralización se utiliza carbonato sódico, la disolución se hierve para expulsar el dióxido de carbono desprendido. De la disolución neutralizada se obtiene sulfi
5. to sódico por cristalización. Si la cristalización se reali
- za por debajo de unos 35°C, los cristales formados son heptahidrato de sulfito sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), que puede trans-
10. formarse a la forma anhidra por calentamiento por encima de unos 35°C. Aproximadamente a esta temperatura, el heptahidra
- to se funde incongruentemente, formando sulfito sódico anhi
- dro y disolución. Alternativamente, la cristalización del sulfito sódico a partir de la disolución neutralizada puede
- realizarse a temperaturas superiores a 35°C por evaporación
15. de agua a la disolución, por ejemplo por medio de su estalli
- ción, en el cual caso los cristales formados son sulfito sódico anhidro. El procedimiento implicado aquí, sin embargo, es un procedimiento en dos etapas: formación de bisulfito
- sódico en la primera etapa, seguida por neutralización del mismo para formar sulfito sódico, en la segunda etapa. Los
20. procedimientos para fabricar sulfito sódico que implican la reacción anteriormente descrita han sido descritos, por ejemplo, en la patente US 1.937.944, concedida a Butler, la
- patente US 2.080.528, concedida a Bowman et al, la patente
25. US 2.719.075, concedida a Allen, la patente US 2.899.273, concedida a Murphy y las patentes US 3.361.524 y 3.216.793, concedidas a Sporman et al. Estas patentes se refieren, de

manera general, a métodos para obtener sulfito de metal alcalino anhidro con un grado relativamente elevado de pureza, dado que incluyen algunas otras etapas de purificación que no son de relevancia en la presente. - - - - -

5. También se conocen procedimientos en una sola etapa para la fabricación de sulfito sódico anhidro y han sido descritos, por ejemplo, en la patente US 3.305.307, concedida a Sporman et al., y la patente US 3.213.412, concedida a Carey et al. Según la patente de Sporman et al., se obtiene sal sólida de sulfito de metal alcalino por contactación de una disolución acuosa de un compuesto adecuado de metal alcalino -tal como hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico y similares- con gas substancialmente seco que contiene dióxido de azufre a una temperatura suficientemente alta para que el agua introducida con la disolución y formada por la reacción del compuesto del metal alcalino con el dióxido de azufre se vaporice inmediatamente. La patente concedida a Carey describe un procedimiento en el cual una sal húmedecida de metal alcalino, tal como carbonato sódico, se humedece por contacto con una pequeña cantidad de agua o vapor de agua y la sal húmedecida se somete a la acción de gas que contiene dióxido de azufre. Los procedimientos de este género, sin embargo, originan una formación de sulfito sódico de un grado de pureza relativamente bajo, como lo exponen Carey et al. en la patente US 3.213.412. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para producir sulfito sódico anhidro por reacción de carbonato sódico, utilizando opcionalmente las aguas madres que contienen impurezas (aguas de purgado) procedentes del procedimiento para fabricar metabisulfito sódico con dióxido de azufre en un medio acuoso para obtener sulfito sódico cristalino anhidro, en un proceso de una etapa. - - - - -

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un método para obtener disoluciones substancialmente concentradas de sulfito sódico de alto grado de pureza a partir de las cuales pueden cristalizarse cristales de sulfito sódico, tanto anhidro como heptahidrato, en forma substancialmente pura, o la cual disolución puede utilizarse en el procedimiento para la fabricación de metabisulfito sódico a partir de carbonato sódico y de un gas que contiene dióxido de azufre. - - - - -

Compendio de la invención

Según la presente invención se provee un método para producir sulfito sódico anhidro que comprende - - - -

a) formar una disolución acuosa saturada de sulfito sódico que contiene menos de unas 3 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución, y ajustar el pH de dicha disolución dentro de la gama de unos 6,5 a unos 7,6; - - - - -

- b) introducir en dicha disolución carbonato sódico substancialmente anhídrico simultáneamente con una corriente de gas que contenga dióxido de azufre, proporcionados mutuamente de tal forma que se mantenga el pH de dicha disolución dentro de la gama de unos 6,5 a 7,6 mientras se mantiene la temperatura de dicha disolución por encima de unos 35°C para formar una suspensión de cristales de sulfito sódico anhídrico; opcionalmente las aguas madres de carbonato sódico procedentes de los cristales de metabisulfito sódico que se han obtenido por cristalización se introducen con la corriente de gas que contiene dióxido de azufre en la etapa b); y - - - - -
- c) separar los cristales de sulfito sódico anhídrico de dicha suspensión. - - - - -
15. La porción de aguas de la suspensión a partir de la cual se han separado los cristales de sulfito sódico anhídrico puede devolverse al proceso del metabisulfito sódico. El sulfito sódico puede fabricarse con un procedimiento en una etapa por medio de los procesos anteriores siempre que el procedimiento se inicie con una disolución acuosa saturada de sulfito sódico que contiene menos de unas 3 ppm de hierro disuelto y siempre que, además, se realice dentro de cierta gama crítica de pH. Si la disolución inicial de sulfito sódico contiene más de unas 3 ppm de hierro, se forma una disolución supersaturada de sulfito sódico. La supersaturación parece tener lugar en un grado relativamente alto
- 20.
- 25.

- y parece persistir durante períodos relativamente largos, hasta que se rompe por precipitación brusca de una lluvia densa de cristales de sulfito sódico en partículas muy finas, lo que origina la formación de una masa intratable, a partir de la cual no pueden recuperarse cristales de sulfito sódico utilizables por métodos prácticos, tales como filtración. Los inventores consideran que ésta es la razón por la cual los que trabajan en este campo han recurrido, hasta ahora, ya sea a los procedimientos en dos etapas descritos anteriormente para fabricar sulfito sódico, que implican primero la formación de bisulfito sódico, a lo que sigue la neutralización del mismo para formar sulfito sódico, ya sea a los procedimientos que implican la formación de sulfito sódico en estado substancialmente seco. - - - - -
- 5.
- 10.
15. El uso de aguas de purga procedentes del procedimiento del metabisulfito sódico como materia prima parcial para preparar sulfito sódico, según el procedimiento anteriormente descrito, permite recuperar fácilmente cantidades valiosas de sodio y de azufre de estas aguas. Dado que las
20. operaciones de sulfito sódico y de metabisulfito sódico son realizadas en muchos casos simultáneamente, se proveen medios fáciles para la eliminación de las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico. La cantidad de aguas de purga de metabisulfito sódico que pueda utilizarse como
25. fuente parcial de materia prima está principalmente limitada por dos consideraciones: (1) necesidad de mantener el pH

- en el medio de reacción dentro de la gama de unos 6,5 a unos 7,6 y (2) nivel de contaminación por hierro en las aguas de purga. Las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico, que contienen hierro disuelto como impureza, pueden introducirse en el medio de reacción sólo en una cantidad tal que la impureza de hierro se asocie inmediatamente de forma substancial con los nuevos cristales de sulfito sódico en crecimiento. Si las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico se introducen en una cantidad mayor que aquella en que el hierro introducido en el mismo se asocia con los cristales de sulfito sódico de nueva formación y en crecimiento, la concentración de hierro disuelto en las aguas madres se acumulará, tendiendo a provocar una superaturación masiva de las aguas con respecto al sulfito sódico y una precipitación subsiguientemente rápida de grandes cantidades de cristales de sulfito sódico muy pequeños, lo que origina la producción de una masa intratable, la espumación y la terminación definitiva de la reacción. - - - - -

20. La composición típica de las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico a partir de las cuales se han obtenido cristales de metabisulfito sódico por cristalización puede variar dentro de las gamas indicadas a continuación: - - - - -

25.	$\text{NaHSO}_3$ :	de unos 20 a unos 40% en peso
	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ :	de unos 0,1 a unos 3% en peso

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  : de unos 0,5 a unos 15% en peso  
Fe : de unas 5 a unas 50 ppm  
pH : de unos 4,3 a unos 5,2  
Ca : de unas 3 a unas 50 ppm

5. De manera general, las aguas madres del procedimiento de metabisulfito sódico pueden cargarse en el procedimiento de sulfito sódico, según la invención, en una cantidad tal que proporcionen hasta unos 70 por ciento de la cantidad total de ión sodio introducido como materia prima, ordinariamente hasta unos 30 por ciento y, preferentemente, hasta unos 15 por ciento de la cantidad total de ión sodio introducido como materia prima en el procedimiento del sulfito sódico. Por las razones anteriormente explicadas, pueden utilizarse proporciones mayores de tales aguas de purga, si las aguas de purga tienen un contenido relativamente bajo de impurezas de hierro e inversamente, al aumentar las cantidades de impurezas, especialmente las impurezas de hierro, se tenderá a limitar la cantidad de aguas de purga que pueden tolerarse en el procedimiento del sulfito sódico. -
- 10.
- 15.
20. Las aguas madres de sulfito sódico del procedimiento de sulfito sódico a partir de las cuales se han separado cristales de sulfito sódico anhidro y a partir de las cuales se han eliminado substancialmente impurezas de hierro y de calcio disueltas, por coprecipitación con los cristales de sulfito sódico, pueden devolverse al procedimiento de metabisulfito sódico. Substancialmente, el procedimiento
- 25.

de la invención proporciona unos medios para eliminar impurezas a partir de las aguas madres del procedimiento de metabisulfito sódico. - - - - -

- En el procedimiento de sulfito sódico de la invención, una vez la reacción se ha iniciado en una disolución acuosa saturada de sulfito sódico que contiene menos de unas 3 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución, y se están formando cristales de sulfito sódico anhidro, puede introducirse hierro en el medio de reacción, por ejemplo como impureza del carbonato sódico, y/o las aguas de purga de metabisulfito sódico, sin efecto adverso en la ulterior formación de cristales de sulfito sódico. Realmente, los inventores han hallado sorprendentemente que cuando se cristaliza sulfito sódico a elevada temperatura, por encima de unos 35°C y hasta el punto de ebullición de la disolución a partir de una disolución saturada de sulfito sódico que contiene hierro disuelto como impureza, el hierro queda casi cuantitativamente con los cristales de sulfito sódico que se precipitan, dejando unas aguas madres de sulfito sódico prácticamente libres de hierro, esto es, que contiene cantidades no detectables de hierro, tal como se determina por medio del ensayo con el tiocianato amónico. Así, los inventores han hallado que en el método de la invención para la producción de sulfito sódico anhidro sólo es crítico que la reacción se inicie en un medio acuoso que contenga menos de unas 3 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución, pero que, una vez ha empezado la formación de cristales, el
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

procedimiento puede tolerar una entrada de cantidades substanciales de hierro, que quedarán incluidas en el sulfito sódico producto como impurezas. - - - - -

- En el método de producir sulfito sódico anhidro según la invención el pH del medio acuoso de reacción debe mantenerse críticamente dentro de la gama de unos 6,5 a unos 7,6. Si se permite que el pH ascienda a unos 7,6 durante períodos substanciales de tiempo mientras el procedimiento está trabajando, se impide parcial o totalmente la conversión de carbonato sódico en sulfito sódico. Por el contrario, si se permite que el pH baje por debajo de unos 6,5 durante períodos substanciales de tiempo, se forma bisulfito sódico a un régimen que crece rápidamente, lo que demuestr
5. tra impedir el crecimiento de los cristales de sulfito sódico, originando la formación de cantidades excesivas de pequeños cristales que no pueden separarse fácilmente a partir del medio de reacción, junto con una espumación excesiva del medio de reacción. - - - - -
- 10.
- 15.

- Además, el método debe realizarse a temperaturas superiores a unos 35°C y hasta el punto de ebullición del medio de reacción. Si se realiza por debajo de unos 35°C, el sulfito sódico anhidro no cristaliza del medio de reacción y se obtiene, en cambio, el heptahidrato de sulfito sódico. - - - - -
- 20.

Breve descripción de los planos

5. Para explicar esta invención y presentar una realización específica de la misma se hace referencia a los planos anexos en los que la Fig. 1 representa un esquema de flujo simplificado de una realización de la presente invención, que ilustra un procedimiento continuo para preparar sulfito sódico, y la Fig. 2 ilustra una realización en la que se utilizan aguas madres que contienen impurezas (aguas de purga).

10. Descripción detallada de la invención, de las realizaciones preferidas y del mejor modo previsto ahora para su práctica

15. Con referencia a los planos, el equipo empleado en la realización del procedimiento de la presente invención ilustrado por ellos incluye, como se indica en la Fig. 1, un depósito 1 de gasificación, un agitador 2, un distribuidor 3 conectado a una tubería 4 de carga de gas que contiene dióxido de azufre, una tubería 5 de carga de ceniza de soda, una tubería 6 de carga de agua y un escape 7, todos ellos asociados con el depósito 1 de gasificación. Con  
20. respecto a la Fig. 2, en la que se usan aguas madres, la tubería de carga de aguas de metabisulfito sódico se ilustra en 13. El equipo incluye además una centrifuga 9 para separar las fases líquida y sólida de la suspensión procedente del depósito 1 de gasificación, una tubería 10 de circula-

ción para devolver las aguas madres del depósito 1 de gasificación y un secador 12. Puede hallarse prevista una tubería 14 (Fig. 2) para devolver las aguas madres de sulfito sódico al proceso del metabisulfito sódico. Desemblesmente, el equipo está construido de material resistente a la corrosión, tal como acero inoxidable. - - - - -

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Al iniciar la operación, se provee en el depósito 1 de gasificación una disolución saturada de sulfito sódico. Es esencial que la disolución contenga menos de unas 3 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución. Puede prepararse una disolución de sulfito sódico de dicho bajo contenido de hierro, por ejemplo por disolución de sulfito sódico libre de hierro en agua. Alternativamente, tal disolución puede prepararse sometiendo una disolución concentrada de sulfito sódico que contiene más de unas 3 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución, a cristalización a temperatura superior a unos 35°C, por ejemplo por ebullición de la disolución para precipitar cristales de sulfito sódico anhidro de la misma y separación de los cristales de sulfito sódico a partir de las aguas madres. Las aguas madres a partir de las cuales se separan así los cristales de sulfito sódico estarán substancialmente libres de hierro, es decir que contendrán menos de unas 3 ppm del hierro disuelto. Tal disolución de sulfito sódico libre de hierro puede también prepararse por reacción de carbonato sódico libre de hierro con gas que contenga dióxido de azufre en disolución

acuosa a un pH de unos 7 en agua substancialmente libre de hierro. En cualquier caso, el método por el que se prepara la disolución saturada de sulfito sódico que contiene menos de unas 3 ppm de hierro, en base a la disolución, no es crítico. - - - - -

5.

Durante la operación de la realización ilustrada por la Fig. 1 de los planes, la disolución de sulfito sódico concentrado substancialmente libre de hierro (que contiene menos de unas 3 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución), del depósito 1 de gasificación se ajusta a un pH de dentro de la gama de unos 6,5 a unos 7,6, por ejemplo por adición de ceniza de sosa o hidróxido sódico, si su pH es inferior a unos 6,5, o por burbujeo de gas que contiene dióxido de azufre a través de la misma, si su pH es superior a unos 7,6. Se calienta a una temperatura superior a unos 35°C por medio del equipo de calentamiento (no ilustrado). Se introduce ceniza de sosa en el depósito 1 de gasificación por la tubería 5 de carga de ceniza de sosa, mientras se burbujea simultáneamente gas que contiene dióxido de azufre a través de la disolución por medio del distribuidor 3. Con respecto a la realización de la Fig. 2, se introducen aguas madres de purga del procedimiento de metabisulfito sódico por la tubería 13 de carga. Los gases inertes, tales como nitrógeno, que pueden introducirse con la corriente de gas que contiene dióxido de azufre, así como el dióxido de carbono formado en la reacción entre el carbona-

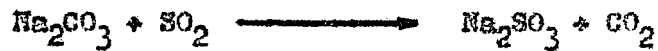
10.

15.

20.

25.

to sódico y el dióxido de azufre según la ecuación - - - -



- se dejan escapar del tanque 1 de gasificación a través del escape 7. Se cargan carbonato sódico substancialmente anhidro en forma de ceniza de sosa ligera o densa, preferentemente ceniza de sosa densa (y, en el procedimiento ilustrado en la Fig. 2, aguas de purga de metabisulfito) y gas que contiene dióxido de azufre en el depósito 1 de gasificación proporcionados mutuamente de tal forma que se mantenga el pH de la disolución del interior del depósito 1 de gasificación en la gama de unos 6,5 a unos 7,6 durante toda la operación. Esto puede realizarse simplemente por vigilancia continua o intermitente del pH, por ejemplo por medio de un medidor de pH, y ajustando la cantidad cargada de ceniza de sosa, de aguas de purga de metabisulfito sódico y de dióxido de azufre o una o más de estas cantidades en respuesta a los cambios de pH. Así, si el pH tiende a aumentar y trata de hacerse más básico que lo indicado por pH de 7,6, se puede reducir el caudal de carga de ceniza de sosa o aumentar el caudal de carga de aguas de purga y/o de dióxido de azufre o hacer simultáneamente estos ajustes. Inversamente, si el pH tiende a derivar hacia la parte ácida, se puede aumentar el caudal de ceniza de sosa o disminuir el caudal de aguas de purga y/o de dióxido de azufre o hacer simultáneamente estos ajustes. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

La temperatura en el interior del recipiente durante la operación de gaseado debe mantenerse superior a unos 35°C. Ordinariamente, el calor de la reacción entre la ceniza de sosa y el dióxido de azufre será suficiente para mantener la temperatura a dicho valor. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, puede ser necesario o deseable aplicar calor al depósito 1 de gasificación para mantener la temperatura superior a unos 35°C. - - - - -

10. A medida que avanza la reacción el sulfito sódico anhidro precipitará en forma cristalina, formando una suspensión de cristales de sulfito sódico en aguas madres saturadas de sulfito sódico. Los cristales se mantendrán en suspensión por medio del agitador 2. La suspensión de cristales se extrae del depósito 1 de gasificación por la tubería 8 de suspensión y se carga en la centrifuga 9 en que se separan las fases líquida y sólida. La fase líquida (aguas madres de sulfito sódico) se devuelve al depósito 1 de gasificación por medio de la bomba 10 de circulación a través de la tubería 11 de retorno de las aguas madres. En la realización de la Fig. 2, una porción de las aguas madres de sulfito sódico puede devolverse al procedimiento de metabisulfito sódico, cuyas aguas de purga se han utilizado como fuente parcial de materia prima en el procedimiento presente. De ordinariamente, la cantidad de aguas madres de sulfito sódico así devuelta es suficiente para mantener el equilibrio desequilibrado de agua en los procesos de sulfito sódico y de metabisul

15.

20.

25.

fito sódico interconectados así funcionalmente. Los cristales de sulfito sódico anhidro que se separan en la centrífuga 9 pueden lavarse, si se desea, utilizando pequeñas cantidades de agua para eliminar las aguas madres que se adhieren y los cristales así lavados pueden entonces secarse en el secador 12, por ejemplo por contactación íntima de los mismos con aire caliente, para obtener sulfito sódico anhidro seco producto. El nivel de aguas dentro del sistema se mantiene por adición de agua, según se requiera, por la tubería 6 de carga de agua en el depósito 1 de gasificación, aunque también puede introducirse agua en otros puntos (no ilustrados) del sistema, si se desea. - - - - -

En el procedimiento de la invención es adecuado utilizar cualquier forma comercial de carbonato sódico (ceniza de sosa). Sin embargo, los inventores han hallado que la forma de carbonato sódico de tipo comercial, conocida como "ceniza de sosa densa", es particularmente deseable para el uso en este procedimiento, dado que la ceniza de sosa densa se dispersa y se disuelve fácilmente en el medio de reacción y reacciona rápidamente con el dióxido de azufre. La ceniza de sosa ligera de tipo comercial es también adecuada. Sin embargo, su uso parece requerir una agitación más eficaz del medio de reacción o de lo contrario la ceniza de sosa tiende a aglomerarse y a adquirir un recubrimiento superficial de sulfito sódico que aparentemente hace bajar la velocidad de reacción. Por estas razones, los inventores pre-

- fieren utilizar ceniza de sosa densa. Debe entenderse, sin embargo, que el carbonato sódico en forma cristalina y que contiene agua es también adecuado para el uso en el presente procedimiento, siempre que se cumpla la condición de que el agua introducida con el carbonato sódico no lo sea en una cantidad tal que invierta el equilibrio de agua del sistema. Así, el monohidrato de carbonato sódico es adecuado para el uso en el presente procedimiento. Es también posible substituir parcialmente, por el bicarbonato sódico, el hidróxido sódico o el bisulfito sódico, al carbonato sódico, en forma sólida o en disolución, y las reivindicaciones anexas pretenden cubrir el uso parcial de tales materiales en el presente procedimiento. - - - - -
- 5.
- 10.

- El gas que contiene dióxido de azufre, adecuado para el uso en el presente procedimiento, puede obtenerse a partir de cualquier fuente conveniente, tal como combustión de azufre o tostado de minerales sulfurados. La relación en volumen del dióxido de azufre en el gas que contiene dióxido de azufre no es crítica. El gas que contiene dióxido de azufre puede contener tan poco como unos 1 por ciento en volumen de dióxido de azufre o puede consistir en el 100% de dióxido de azufre. En el funcionamiento de instalaciones comerciales usuales, el gas que contiene dióxido de azufre, obtenido por combustión de azufre o tostado de minerales sulfurados, contiene usualmente de unos 8 a unos 20 por ciento en volumen de dióxido de azufre. Si se desea, la corriente
- 15.
- 20.
- 25.

de gas que contiene dióxido de azufre, antes de la introducción en el procedimiento, se purificará, por ejemplo por eliminación de su polvo mediante lavado, precipitación o filtración, o por lavado de modo que se minimice la contaminación de las aguas del procedimiento. - - - - -

5.

El procedimiento de la presente invención puede realizarse eficazmente a un pH de la gama de unos 6,5 a unos 7,6 y se realiza preferentemente a un pH de la gama de unos 7,0 a 7,5 y, más preferentemente aún, de la gama de unos 7,25 a 7,45. - - - - -

10.

Preferentemente, el procedimiento se inicia en un medio acuoso que contiene menos de unas 2 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución y, más preferentemente aún, en un medio acuoso que contiene menos de unas 1 ppm de hierro disuelto. - - - - -

15.

La temperatura del medio de reacción debe mantenerse superior a unos 35°C o de lo contrario no se obtiene sulfito sódico anhidro sino que los cristales formados en las aguas serán los del heptahidrato de sulfito sódico,  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . El límite superior de temperatura es el punto de ebullición del medio de reacción a las condiciones prevalentes de presión. La gama preferida de temperatura es de unos 50° a unos 80°C. La reacción puede realizarse bajo presión subatmosférica o superatmosférica, según se desee, aun que normalmente se preferirán condiciones de presión atmos-

20.

25.

férica. - - - - -

5. La concentración de los cristales de sulfito sódico sólido dentro del medio de reacción puede variar dentro de amplias gamas, según la capacidad del agitador para mantener suficientemente homogénea la suspensión de cristales de sulfito sódico. La concentración típica de sólidos puede oscilar entre unos 1 y unos 60 por ciento en volumen, preferentemente de unos 20 a unos 40 por ciento en volumen. - -

EJEMPLO I

10. (a) Un reactor de acero inoxidable, provisto de agitador, control de temperatura y distribuidor para la introducción de gas que contiene dióxido de azufre, que tiene un volumen de 10 galones (aprox., 37,8 l) y una capacidad de trabajo de unos 9 galones (aprox., 34 l) se carga con unos  
15. 9 galones (aprox., 34 l) de disolución saturada de bisulfito sódico a una temperatura de unos 60°C, que contiene menos de unas 1 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución. Bajo agitación constante, se carga en el reactor con  
20. za de sosa densa de tipo comercial a un caudal de 13,3 gramos por minuto, mientras simultáneamente se distribuye gas que contiene dióxido de azufre, en una cantidad de unos 20 por ciento en volumen de dióxido de azufre, a través de las  
25. aguas del interior del reactor y a un caudal suficiente para proporcionar 8,0 gramos por minuto de dióxido de azufre. Durante toda la operación la temperatura del medio líquido

de reacción del interior del reactor se mantiene entre 50° y 75°C y su pH se controla entre unos 7,2 y 7,5 por medio de pequeños ajustes en los caudales de ceniza de sosa de dióxido de azufre. Los cristales de sulfito sódico anhidro precipitan del medio de reacción a medida que avanza la reacción. Estos cristales se dejan acumular dentro del medio de reacción hasta un nivel de sólidos de entre unos 14 y unos 40 por ciento en volumen. Periódicamente se extrae medio líquido de reacción del reactor, se separan cristales de sulfito sódico de las aguas madres por filtración y las aguas madres se devuelven al reactor, manteniendo por ello el volumen de cristales del interior del reactor entre unos 14 y 40 por ciento en volumen. - - - - -

15. Durante un período de funcionamiento continuo, se sacan muestras de líquido a intervalos periódicos, se separan los cristales y las aguas madres y se determina la concentración en las aguas madres del sulfito sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) y del bisulfito sódico ( $\text{NaHSO}_3$ ). Los resultados se indican en la siguiente Tabla I. - - - - -

TABLA I

<u>Muestra</u>	<u>pH</u>	<u><math>\text{Na}_2\text{SO}_3</math> (% en peso)</u>	<u><math>\text{NaHSO}_3</math> (% en peso)</u>
1	7,00	24,41	2,15
2	7,15	23,30	1,73
3	7,35	22,73	0,93
4	7,15	22,91	1,52
5	7,60	24,94	0,59
6	7,45	25,04	0,33
7	7,20	23,53	0,73
8	7,35	23,85	0,57
9	7,35	23,39	0,79

El sulfito sódico anhidro así obtenido contiene 98,2 por ciento en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 1,5 por ciento en peso de  $\text{NaHSO}_4$  y 5,5 ppm de hierro. El pH de una disolución al 5 por ciento en peso del mismo es de 10,1. El producto está compuesto por cristales blancos; una disolución al 20 por ciento de los sólidos en agua es transparente. El producto tiene el siguiente análisis de tamiz: - - - - -

TABLA II

<u>Malla (tamiz US)</u>	<u>%</u>
no pasa 30	0,7
40	3,1
60	36,7
100	38,0
200	19,1
325	2,4
pasa 325	—

El producto es de buena calidad comercial. - - - - -

10. Como se ha descrito anteriormente, al procedimiento de la presente invención se inicia utilizando una disolución saturada de sulfito sódico que contiene menos de unas 1 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución. Tal disolución puede obtenerse, como se ha descrito anteriormente, por evaporación de agua a partir de una disolución acuosa de sulfito sódico que contiene más de 1 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución, como por ebullición, para provocar la precipitación de cristales de sulfito sódico anhidro de la misma y separación de los cristales de sulfito sódico anhidro. Durante la formación de los cristales de

15.

- sulfito sódico, las impurezas de hierro y de calcio quedan inesperadamente asociadas con los cristales en crecimiento y por ello se eliminan de la disolución. Desde luego, es entonces posible evaporar adicionalmente las aguas purificadas para obtener otra cosecha de cristales de sulfito sódico anhidro, que son de pureza adecuada para el uso en aplicaciones fotográficas. La purificación de disoluciones de sulfito sódico por este método se realiza, de la forma más eficaz, por evaporación de agua a partir de tales disoluciones, por ejemplo por ebullición a una temperatura dentro del orden de 102 a 104°C. Las temperaturas inferiores a las de ebullición son también adecuadas pero no son ordinariamente deseables debido a la menor velocidad de evaporación del agua. - - - - -
15. (b) El proceso de (a) se repite esencialmente excepto que, simultáneamente con el dióxido de azufre y el carbonato sódico, se cargan aguas de purga procedentes de un procedimiento de metabisulfito sódico a un caudal de 5,8 mililitros por minuto. Las aguas de purga tienen la siguiente composición: - - - - -
- 20.

TABLA III

NaHSO <sub>3</sub>	34,4 por ciento (en peso)
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,8 por ciento
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,6 por ciento
Fe	31 ppm
Ca	26 ppm
pH	5,0

La purificación de la disolución de sulfito sódico se ilustra por medio del Experimento 1, indicado a continuación. - - - - -

EXPERIMENTO 1

5. Se calientan 8 galones (aprox., 30,2 l) de disolución de sulfito sódico que contiene 15 ppm de hierro disuelto y 45 ppm de calcio disuelto, en base a la disolución, hasta la ebullición, bajo agitación durante un período de 3 horas. Durante este período cristaliza sulfito sódico de la disolución, formando cristales en cantidades de unos 6 por ciento en volumen, del volumen combinado de cristales y aguas. Los análisis de hierro y de calcio en los cristales y en las aguas se indican en la siguiente Tabla IV. - - - -
- 10.

TABLA IV

<u>Muestra</u>	<u>Fe (ppm)</u>	<u>Ca (ppm)</u>
Disolución original	15	45
Disolución purificada	3	15
Sólidos obtenidos	84	

15. El Experimento 2 indicado a continuación ilustra adicionalmente la purificación de la disolución de sulfito sódico por medio del método descrito anteriormente. - - - -

EXPERIMENTO 2

Se calienta hasta la ebullición una disolución sa

5. turada de sulfito sódico que contiene 27 ppm de hierro disuelto, provocando la precipitación de cristales de sulfito sódico como resultado de la evaporación de agua de la misma. Periódicamente se sacan muestras de la disolución, se separan cristales y aguas madres y las aguas madres se analizan por lo que se refiere al hierro y al calcio. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla V. - - - - -

TABLA V

<u>Tiempo, minutos</u>	<u>Fe (ppm)</u>	<u>Ca (ppm)</u>
0	27	0,8
15	26	1,0
30	23	1,4
50	3,5	0,6
80	< 1	0,6

10. Como lo demuestran estos experimentos, la evaporación de agua a elevada temperatura para determinar la cristalización de sulfito sódico anhidro a partir de una disolución concentrada del mismo que contiene más de 1 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución, es un medio eficaz para proporcionar una disolución concentrada de sulfito sódico que contiene menos de 1 ppm de hierro disuelto, en base a la disolución, adecuada para el uso como aguas de partida para fabricar sulfito sódico anhidro según el método de la invención. - - - - -

15. En la fabricación de metabisulfito sódico por reacción de carbonato sódico con dióxido de azufre según

las siguientes ecuaciones: - - - - -



5. se acumulan inevitablemente en las aguas madres impurezas férricas, cálcicas y sulfáticas solubles. Estas impurezas son introducidas por las materias primas y por el funcionamiento en la instalación. Cuando se acumulan, estas impurezas pueden contaminar el producto y hacerlo inaceptable para usos tales como los fotográficos y otros. En una realización, una parte de las aguas madres procedentes del procedimiento se purga del sistema a fin de mantener la contaminación del metabisulfito sódico producto dentro de límites permisibles. Sin embargo, dado que las aguas de purga contienen valores considerables de sodio y de azufre es deseable la recuperación o la purificación de las aguas purgadas.
10. La literatura rebosa de sugerencias para eliminar las impurezas solubles de las disoluciones que las contienen, por sistemas tales como coagulación, absorción, precipitación, extracción, intercambio iónico, electrólisis o similares. Sin embargo, todos estos sistemas tienen desventajas, tales como el gasto o la interferencia con el funcionamiento normal de la instalación, o pueden dar lugar a problemas de eliminación y/o de contaminación. - - - - -
- 15.
- 20.

Los inventores han hallado que las aguas de purga

- procedentes del procedimiento de metabisulfito sódico pueden utilizarse como materia prima parcial para preparar sulfito sódico según el procedimiento de la invención, permitiendo por ello una fácil recuperación de las cantidades valiosas de sodio y de azufre de las mismas. Dado que las operaciones de sulfito sódico y de metabisulfito sódico se realizan en muchos casos simultáneamente, se proveen medios fáciles para la eliminación de las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico. La cantidad de aguas de purga del metabisulfito sódico que puede utilizarse como fuente parcial de materia prima en el procedimiento de la invención está limitada principalmente por dos consideraciones:
5. (1) la necesidad de mantener el pH del medio de reacción de la invención dentro de los límites de unos 6,5 a unos 7,6;
  10. y (2) el nivel de contaminación por hierro en las aguas de purga. Las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico que contienen hierro disuelto como impureza sólo pueden introducirse en el medio de reacción a un caudal tal que la impureza de hierro se asocie substancialmente de forma inmediata con los cristales de sulfito sódico nuevos y en crecimiento. Si las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico se introducen a un caudal mayor que aquél en que el hierro introducido en el mismo queda asociado con los cristales de sulfito sódico de reciente formación y en crecimiento, la concentración de hierro disuelto en las aguas madres crecerá, tendiendo a provocar una super saturación masiva de las aguas con respecto al sulfito sódico
  - 15.
  - 20.
  - 25.

- co y la subsiguiente precipitación rápida de grandes cantidades de cristales de sulfito sódico muy pequeños, lo que origina la producción de una masa intratable, la separación y la terminación definitiva de la reacción. Las aguas madres de sulfito sódico del procedimiento de la invención a partir de las cuales se han separado cristales de sulfito sódico anhídrico y de las que se han eliminado substancialmente impurezas de hierro y de calcio disueltas, por coprecipitación con los cristales de sulfito sódico pueden devolverse al procedimiento del metabisulfito sódico. - - - - -
- 5.
- 10.

En la Tabla VI se dan datos del procedimiento para fabricar sulfito sódico anhídrico según la invención, utilizando aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico como fuente parcial de materia prima. - - - - -

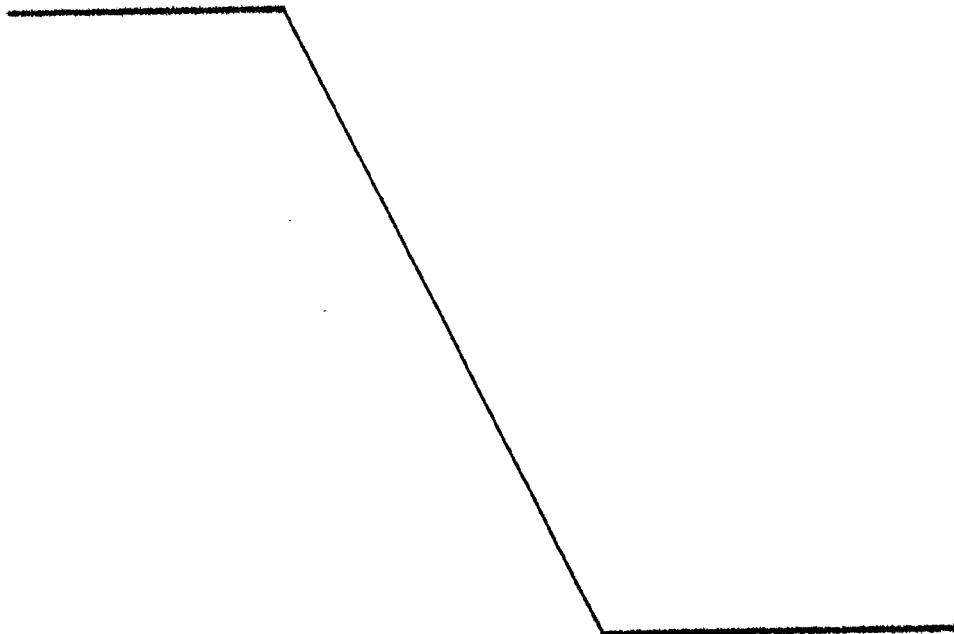


TABLA VI

Tiempo pasado	Aguas de reacción				Sulfito sódico producto			
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	NaHSO <sub>3</sub> (%)	Fe (ppm)		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Fe (ppm)	
4 h	23,38	1,54	0,05					
8	23,25	0,94	0,91		97,4	0,37	29	
12	23,51	0,94	0,03					
16	23,37	1,37	0,12		96,9	0,78	20	

EJEMPLO II

Se repite el proceso del Ejemplo I, añadiendo aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico a un caudal de 23 ml por minuto, durante un periodo de 8 horas, ajustando los caudales de carga de carbonato sódico y de dióxido de azufre para compensar el mayor régimen de adición de las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico, a fin de mantener el pH dentro de los límites requeridos. Las aguas de purga del procedimiento de metabisulfito sódico tienen la siguiente composición: - - - - -

$\text{NaHSO}_3$	26,2	por ciento (en peso)
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	0,15	por ciento
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	10,21	por ciento
Fe	50	ppm
Ca	13	ppm

Se extrae disolución de sulfito sódico purificada del reactor a un régimen de 33 ml por minuto. Se obtienen así un total de unos 18 litros de disolución de sulfito sódico purificado, saturada con respecto al sulfito sódico. Los resultados analíticos de muestras tomadas periódicamente de las aguas de reacción y de los sólidos cristalinos de sulfito sódico se resumen en la Tabla VII siguiente, en que el porcentaje lo es en peso. La disolución purificada de sulfito sódico se recicla al procedimiento de metabisulfito sódico.

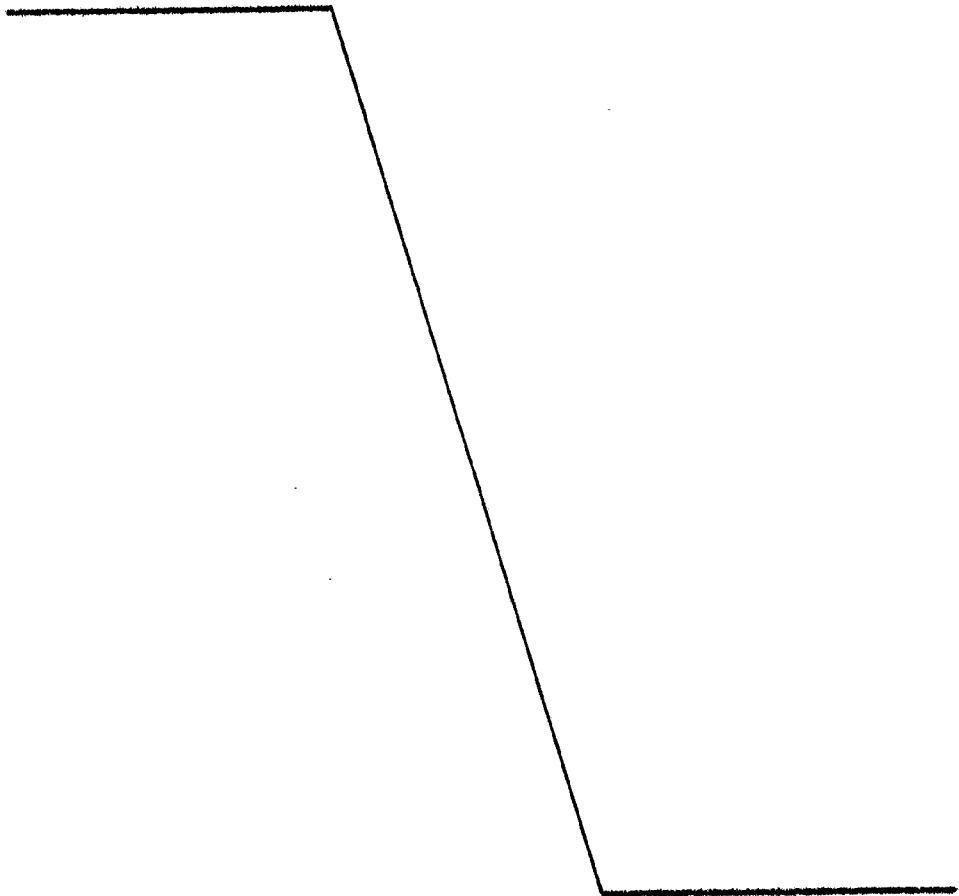
TABLA VII

Tiempo pasado	Aguas de reacción				Sulfito sódico producto			
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (%)	Fe (ppm)	Ca (ppm)
1	22,39	1,44	< 1	1,4				
2	21,73	1,54	< 1	0,7	96,38	4,20	50	13
3	21,64	1,64	< 1	1,1	96,44	2,84	55	13
4	21,81	1,78	1,4	1,3	96,67	2,74	41	13
5	21,43	1,88	2,9	1,0	96,28	2,91	42	13
6	22,49	2,05	< 1	0,9	96,51	2,83	50	12
7	19,98	2,47	1,3	1,7	96,51	2,77	46	11
8	21,10	2,49	< 1	0,5	96,42	2,95	46	11

Dado que al poner en práctica el procedimiento de la presente invención, pueden realizarse varios cambios sin salir de su alcance ni apartarse de sus características esenciales, todo el contenido de la anterior descripción de

5. be interpretarse sólo como ilustrativo, quedando definido el alcance de la invención por las reivindicaciones anexas.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Método de producir sulfito sódico anhidro, ca-  
racterizado porque comprende: - - - - -

5. (a) formar una disolución acuosa saturada de  
sulfito sódico que contiene menos de unas 3 ppm de hierro  
disuelto, en base a la disolución, y ajustar el pH de dicha  
disolución dentro de la gama de unos 6,5 a unos 7,6; - - -

10. (b) introducir en dicha disolución carbonato  
sódico substancialmente anhidro simultáneamente con, o sin,  
aguas madres de las que se han obtenido cristales de metabi-  
sulfito sódico por cristalización, y una corriente de gas  
que contiene dióxido de azufre, proporcionadas mutuamente  
de tal forma que se mantenga el pH de dicha disolución den-  
tro de la gama de unos 6,5 a unos 7,6, al tiempo que se man-  
tiene la temperatura de dicha disolución por encima de unos  
15. 35°C para formar una suspensión de cristales de sulfito só-  
dico anhidro; y - - - - -

(c) separar cristales de sulfito sódico anhi-  
dro de dicha suspensión. - - - - -

20. 2.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-  
do porque la disolución acuosa saturada de sulfito sódico  
contiene menos de unas 1 ppm de hierro disuelto. - - - - -

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) el pH de la disolución se mantiene dentro de la gama de unos 7,0 a unos 7,5. - - - - -

5. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) la temperatura de la disolución se mantiene entre unos 50° y unos 80°C. - - - - -

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el carbonato sódico es ceniza densa de sosa. - -

10. 6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (b) el pH de la disolución se mantiene dentro de la gama de unos 7,25 a unos 7,45. - - - - -

15. 7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución acuosa saturada de sulfito sódico contiene menos de unas 1 ppm de hierro disuelto, porque el carbonato sódico es ceniza de sosa densa, porque en la etapa (b) el pH de la disolución se mantiene dentro de la gama de unos 7,25 a unos 7,45 y la temperatura de la disolución se mantiene entre unos 50° y unos 80°C, y porque las aguas madres de las que se han obtenido cristales de metabisulfito sódico por cristalización proporcionan hasta el 70 por ciento de la cantidad total de ión sodio introducido en el procedimiento como materia prima. - - - - -

20. 8.- Método según la reivindicación 7, caracterizado

do porque parte de las aguas madres de sulfito sódico de las que se han separado cristales de sulfito sódico se recicla al procedimiento del metabisulfito sódico. - - - - -

9.- "MÉTODOS DE PRODUCCIÓN SULFITO SÓDICO ANHIDRO".-

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de treinta y cinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos figuras que la ilustran.

MADRID 27 ENE. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOZ

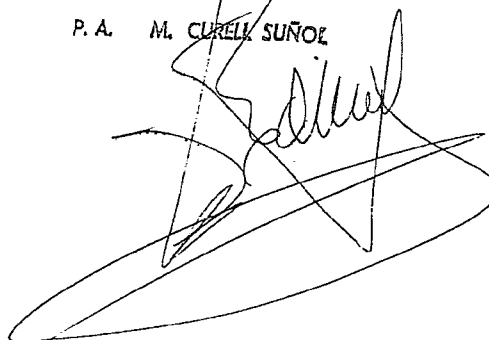
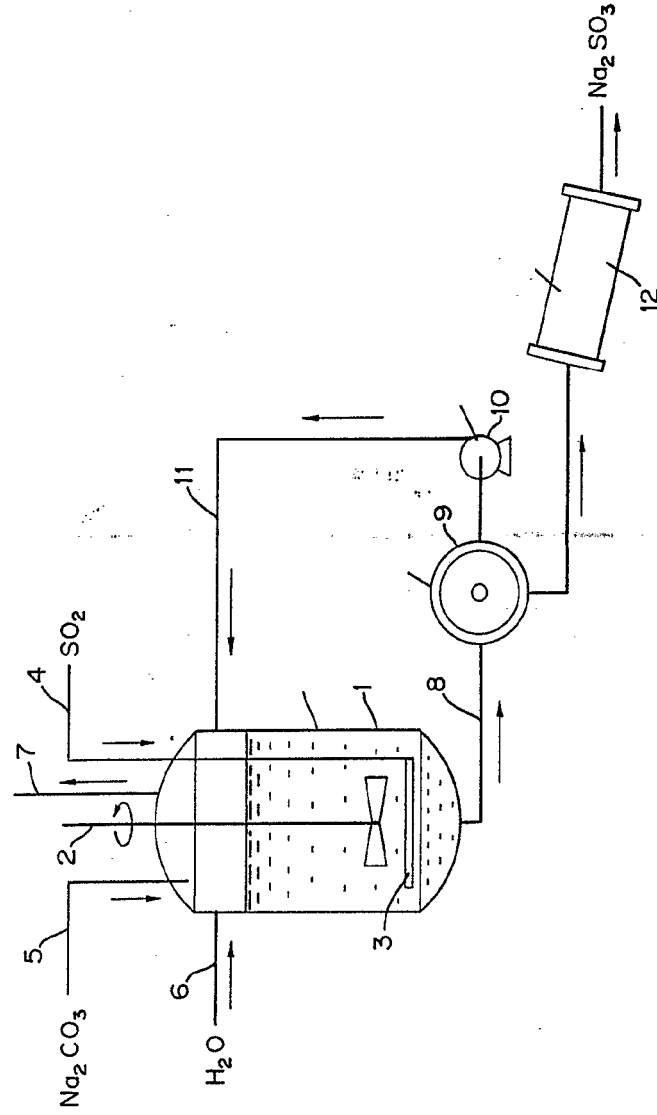


FIG 1



MADRID, 27 ENE. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Alcubuerca*

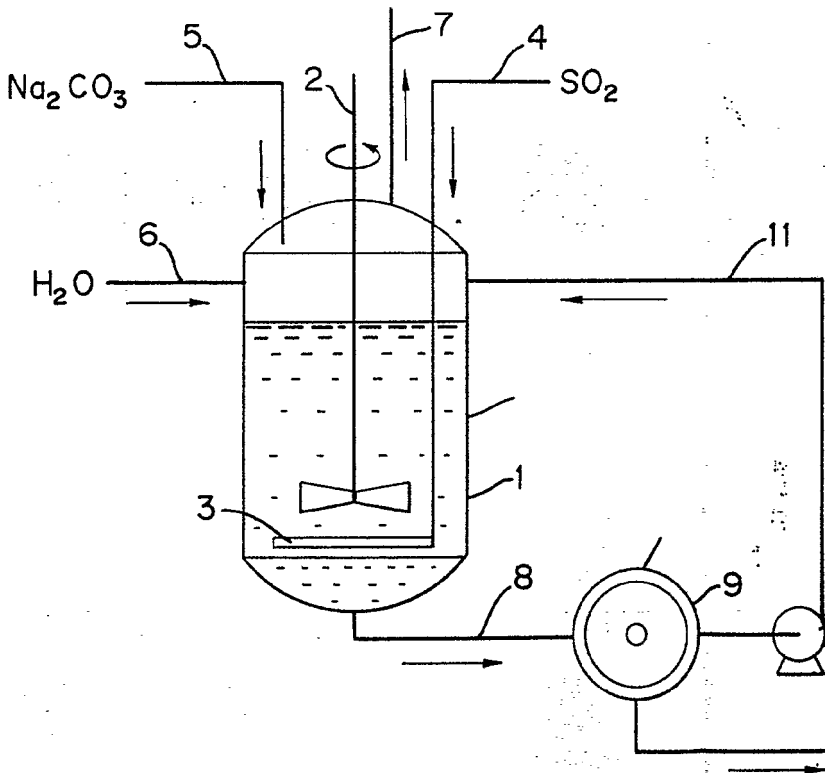
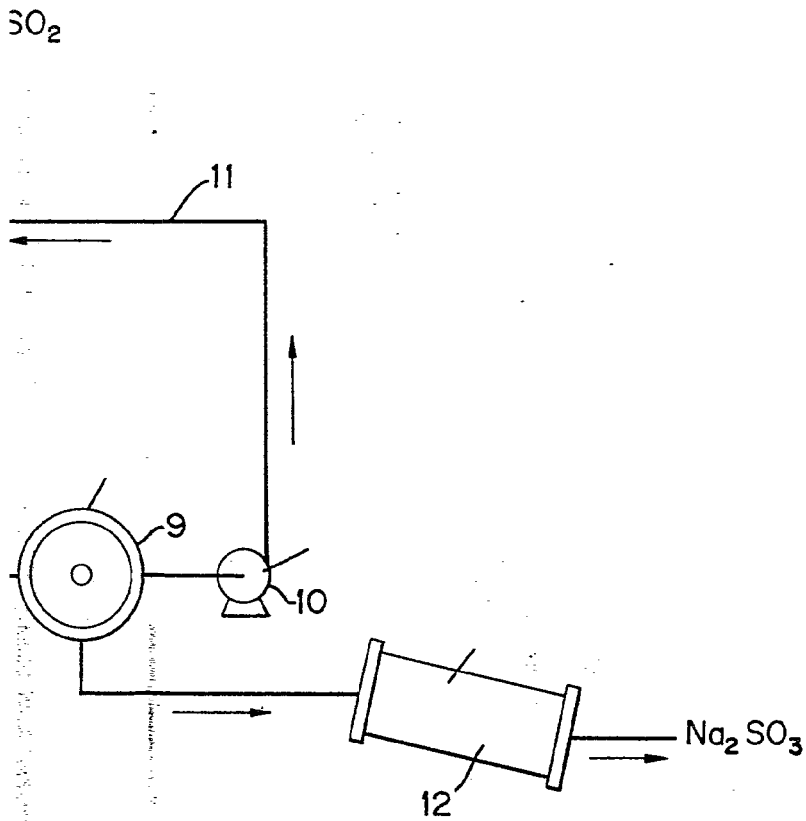


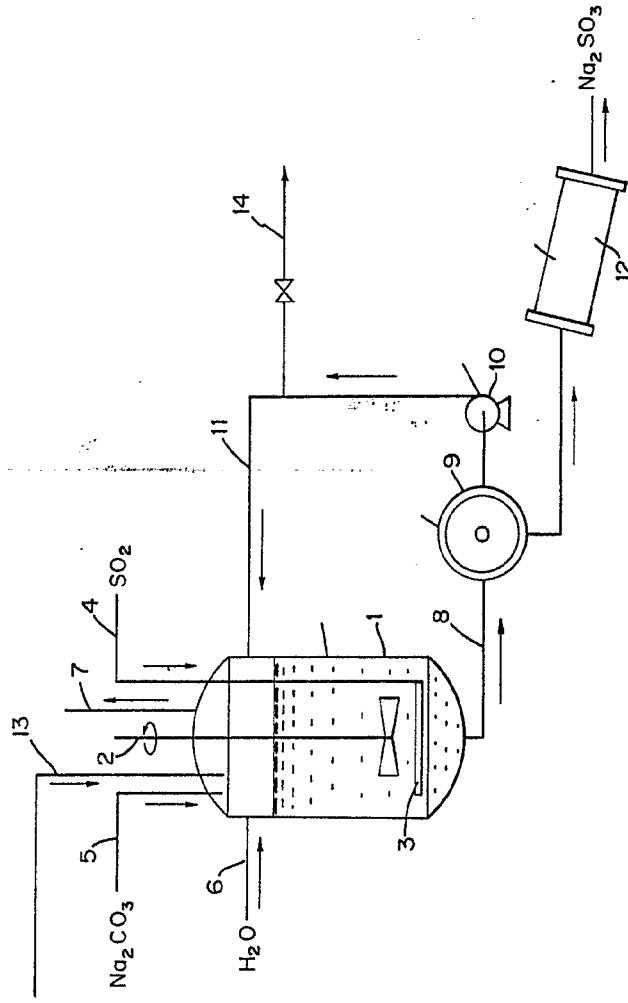
FIG 1



MADRID, 27 ENE. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

FIG 2



MADRID, 27 ENE. 1977  
P. A. M. JUNEJA SURCO

*Alvaredo*

FIG 2

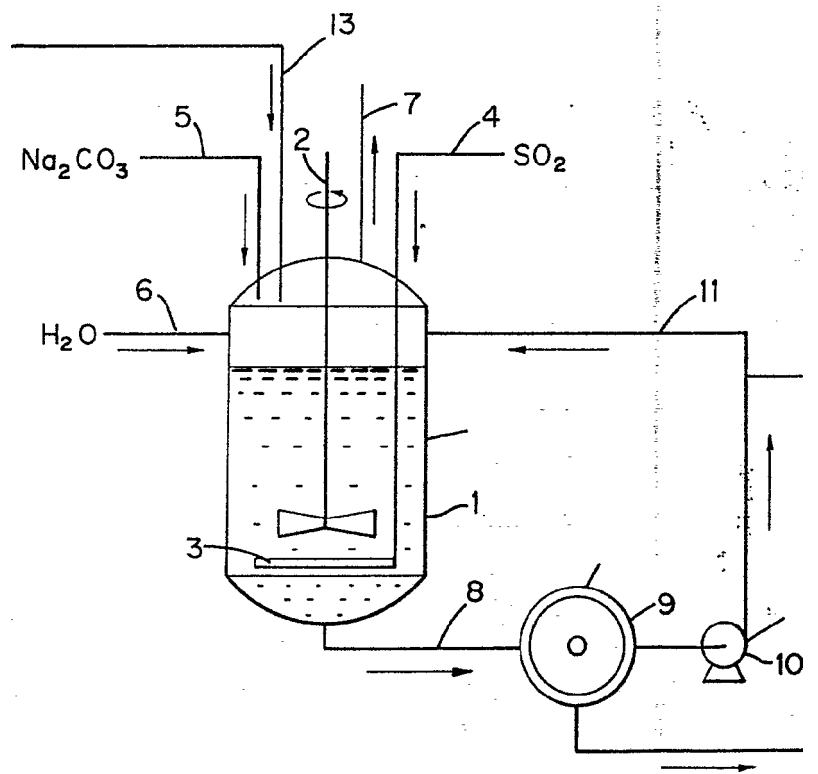
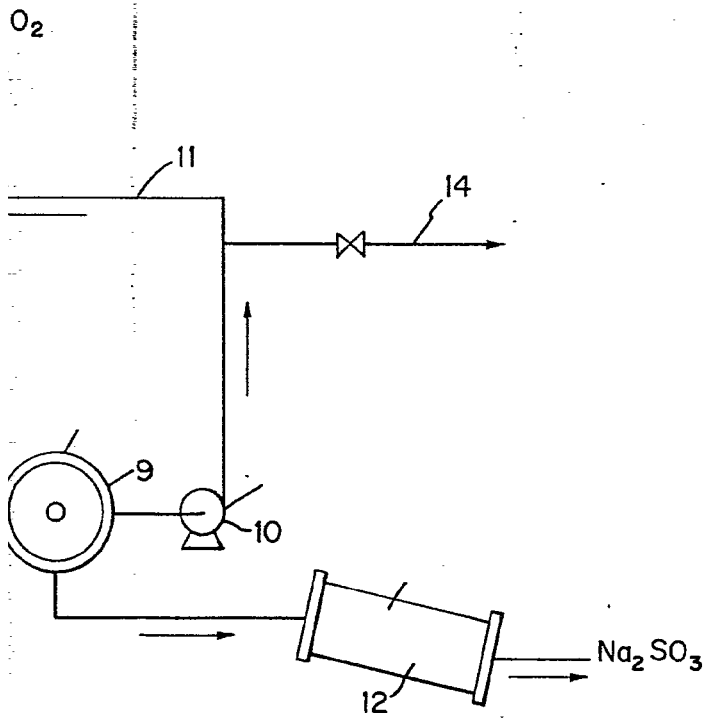


FIG 2



MADRID, 27 ENE. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Alcubuerca*