

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 SET. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO	467659	10	A1
FECHA DE PRESENTACION		- 8 MAR. 1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 10 175.3	9 de marzo de 1.977	Alemania.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C14C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CURTIENTE DE CROMO Y SAL DE GLAUBER.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Wolfgang Bockelmann, Georg Uecker, Hans Niederprüm.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ ACEBO.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un curtiente de cromo y sal de Glauber de hidrógeno sulfato sódico impurificado con compuestos de cromo que se obtiene en la fabricación de ácido crómico a partir de dicromato sódico sólido y ácido sulfúrico, como producto secundario.

5

En la obtención de ácido crómico a partir del dicromato sódico se obtiene en cantidades considerables un hidrógeno sulfato sódico impurificado con compuestos de cromo. Este hidrogenosulfato sódico no se puede seguir utilizando o disponer de él, sin más, debido a los compuestos de cromo que contiene.

10

Una posibilidad para su almacenamiento consiste, por ejemplo, en neutralizar el hidrogenosulfato sódico ácido, después de una reducción correspondiente, con cal calcinada, almacenándose en el yeso que se forma el hidróxido de cromo simultáneamente formado. La desventaja de este procedimiento consiste en que de esta manera no se logra recuperar el cromo ni se presenta una disminución de las sustancias residuales a almacenar.

15

20

También la vía inversa, es decir, la oxidación del cromo (III) existente a cromo (VI) y la utilización de la solución formada para la obtención de dicromato sódico, resulta extraordinariamente antieconómica. Así, por ejemplo, es posible oxidar el cromo (III), presente solo en

25

concentraciones muy reducidas, electrolíticamente en forma costosa a cromo (VI). Una oxidación por vía química, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno transcurre, o bien no cuantitativamente en la solución fuertemente ácida o no es realizable al utilizar otro agente de oxidación, por ejemplo, clorato potásico, debido a la introducción por arrastre de iones extraños.

El objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la obtención de curtiembre de cobre y sal de Glauber del hidrógeno sulfato sódico impurificado con compuestos de cromo que se obtiene en la fabricación de ácido crómico a partir de dicromato sódico sódico y ácido sulfúrico, como producto secundario, que se caracteriza porque

- 15 a) la solución de hidrógeno sulfato sódico acuosa, al 20-70%, ácido sulfúrico, que contiene compuestos de cromo, o bien su suspensión, se trata con dióxido de azufre hasta que todo el cromo esté presente en forma de cromo (III),
- 20 b) una parte de esta solución reducida se mezcla con hidróxido sódico hasta que presente un pH entre 4 y 5,
- c) a continuación, bajo adición de sosa, se ajusta a un pH entre 8 y 8,5,
- d) el hidróxido de cromo (III) precipitado se separa y, en caso dado, se lava con agua,
- 25 e) el hidróxido de cromo (III), separado según d) se hace

reaccionar con la otra parte de la solución reducida según a) de manera que se forme una solución de sulfato de cromo (III) básica, conteniendo sulfato sódico, que presenta una vasicidad según Schorlemmer de 20 hasta 50%, preferentemente de un 33% y

5 f) el filtrado que queda después de la separación del hidróxido de cromo (III) se elabora por elaboración a sulfato sódico sólido.

10 Según el procedimiento de la presente invención es posible tanto un aprovechamiento de la proporción de sal de cromo como también de sal sódica del hidrógeno sulfato sódico impurificado que se obtiene como producto secundario en la fabricación de ácido crómico. Para ello se trata el hidrógeno sulfato sódico disuelto en poca agua a una solución o bien suspensión de un 20 hasta 70% en peso tanto  
15 con  $\text{SO}_2$  gaseoso hasta que todo el cromo esté presente en la solución en forma de cromo (III), y a continuación, después de la neutralización del hidrógeno sulfato, el cromo se precipita como hidróxido y se separa. Después de  
20 evaporar el filtrado se obtiene sulfato sódico puro, preferentemente en forma de sal de Glauber como producto secundario. Aquí depende la pureza del sulfato sódico obtenido esencialmente de las condiciones de precipitación y filtración.

25 Una etapa del procedimiento de relativa dificultad

industrial es la precipitación del hidróxido de cromo (III). La precipitación con lejía sódica es muy difícil de regular en escala industrial y exige un control analítico exacto, ya que un exceso local temporal de lejía sódica produce complejos de cromo-hidroxo solubles. Además, la precipitación con lejía sódica da unos precipitados de hidróxido de cromo muy voluminosos, gelatinosos, de difícil filtración, que absorben grandes cantidades de iones extraños. Precipitados de filtración considerablemente mejor se obtienen al utilizar óxido de calcio, óxido de magnesio o sosa. Sin embargo también estos agentes de precipitación tienen distintas desventajas. Así, por ejemplo, al utilizar cal como agente de neutralización se forma yeso de difícil solubilidad y, al emplear hidróxido de magnesio, el sulfato sódico contenido en el filtrado ya no se puede obtener junto con el sulfato de magnesio asimismo formado. Si, por el contrario, se emplea exclusivamente sosa como agente de neutralización el hidróxido de cromo, en efecto, no se impurifica con iones extraños, pero la formación de grandes cantidades de dióxido de carbono es sin embargo desventajosa.

Se ha descubierto ahora que las dificultades descritas se pueden evitar si la neutralización del hidrógeno sulfato sódico con hidróxido sódico se realiza hasta un pH de aproximadamente 4 hasta 5. Con estos valores de pH se

precipitan solo reducidas cantidades de compuesto de cromo insolubles. La precipitación del hidróxido de cromo que debido a la reducida concentración de sal de cromo (III) precisa solo cantidades relativamente reducidas de alcali se efectua entonces con sosa hasta un pH entre aproximadamente 8 hasta 8,5; el desarrollo del dióxido de carbono prácticamente ya no molesta en este caso, pues se forman solo cantidades reducidas.

5

Sorprendentemente se ha descubierto que el precipitado que se forma en la precipitación con sosa o solución de sosa resulta mejor filtrable contra más concentrada esté la solución.

10

En una variante del procedimiento preferente se efectua la precipitación en una solución concentrada de manera que el contenido de agua, referido a la proporción de sulfato sódico formado corresponda aproximadamente a la fórmula  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  de manera que en la filtración, como filtrado, se pueda obtener directamente el decahidrato de sulfato sódico líquido, que solidifica a  $32^\circ\text{C}$ . Este compuesto se puede seguir utilizando en múltiples formas, por ejemplo, se ha propuesto como medio para acumuladores de calor latentes.

15

20

El hidróxido de cromo separado por filtración, que en caso dado se libera por lavado con agua del sulfato sódico en exceso, se hace reaccionar a continuación con una

25

cantidad - calculado sobre el contenido de cromo del hidróxido de cromo - de la solución de hidrógeno sulfato sódico que contiene sal de cromo (III) reducida con dióxido de azúfre, de manera que se forme una solución que presente una basicidad de 20 hasta 50% según Schorlemmer. En una solución básica aproximadamente al 33% asciende la proporción entre sulfato de cromo/sulfato de sodio aproximadamente a 1:1. La solución así obtenida se puede emplear directamente para curtir pellejos o pieles, o seguir elaborando, mediante un secado, por ejemplo, un secado por pulverización, a un curtiente de cromo básico aproximadamente el 33%, pulverulento.

La proporción de la solución de sulfato de hidrógeno reducida, que se neutraliza con hidróxido sódico, se calcula del contenido total de cromo de esta solución. Así, por ejemplo, con un contenido en cromo total calculado de aproximadamente un 2,8% de  $Cr_2O_3$  en el producto en bruto de hidrógeno sulfato sódico resulta una proporción de aproximadamente 12/13:1/13 en las soluciones a elaborar independientemente; es decir, aproximadamente 12/13 de la solución reducida con dióxido de azúfre total se mezclan con hidróxido sódico y a continuación con sosa y 1/13 de la solución con el hidróxido de cromo separado.

La solución que se obtiene a continuación, en caso dado aún a filtrar, se sigue elaborando ahora en forma en

sí conocida a curtiembre de cromo pulverulento o líquido, y los filtrados de hidróxido de cromo por evaporación a sulfato sódico anhidro o conteniendo 10 aguas de cristal. Los filtrados en caso dado obtenidos después de lavar el

5 hidróxido de cromo precipitado se pueden elaborar después de evaporar asimismo a sulfato sódico, de manera que según este procedimiento no se forman productos secundarios o productos residuales.

Según el presente procedimiento, sin embargo, no

10 solo el hidrógeno sulfato sódico que se obtiene como producto secundario de la fabricación de ácido crómico se puede elaborar a curtiembre de cromo y sulfato sódico, sino también el sulfato sódico que contiene cromo que se obtiene en la acidificación de la lejía de monocromato sódico con

15 ácido sulfúrico. El procedimiento arriba descrito vale para este producto en forma correspondiente, solo que se suprime, después de la reducción de los compuestos de cromo con dióxido de azufre, la neutralización con lejía sódica y la solución de sulfato sódico reducida se mezcla para

20 precipitar el hidróxido de cromo directamente con la cantidad de sosa o solución de sosa necesaria para elevar el pH aproximadamente a 8 hasta 8,5.

A base de los ejemplos a continuación se explica el procedimiento de la presente invención con más detalle; las

25 indicaciones efectuadas en estos ejemplos se refieren a par-

tes en peso o a porcentos en peso. Las indicaciones del contenido en hidrógeno sulfato sódico se calcularón en una muestra, después de determinar el residuo de combustión, del contenido de sulfato y de la titración del ácido libre como valor promedio al hidrógeno sulfato sódico. Especialmente el contenido en ácido sulfúrico libre osciló dentro de determinados límites (algunos porcentos).

EJEMPLO 1.-

1000 partes de hidrógeno sulfato sódico (conteniendo aproximadamente un 91% de  $\text{NaHSO}_4$ ) con un contenido en óxido de cromo total de un 2,8 % (calculado como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se disolvieron en 1000 partes de agua y a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  se redujó con 51 partes de  $\text{SO}_2$  gaseoso. La solución verde oscura obtenida no contenía ningún cromo hexavalente. La solución se mezó gota a gota con 640 partes de una mezcla de 500 partes de agua y 500 partes de hidróxido sódico sólido; el producto de reacción tenía un pH de aproximadamente 4. Después de agregar 0,2 partes de un agente auxiliar de filtración orgánico comercial a base de poliacrilamida se agregaron 180 partes de una mezcla de 160 partes de sosa anhidro y 740 partes de agua, lentamente y bajo fuerte agitación, al líquido. La mezcla terminada de reaccionar presentaba primeramente un pH de aproximadamente 8, que, sin embargo, en el transcurso de una hora bajo aproximadamente a 7,3 hasta 7,4.

El precipitado de hidróxido de cromo obtenido se separó por succión en caliente, el residuo se suspendió en 2000 partes de agua y después de calentar se volvió a filtrar. El rendimiento en hidróxido de cromo, pesado en húmedo (con un contenido en óxido de cromo de un 7,65% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ascendió a 350 partes, ésto corresponde a un rendimiento en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de un 98,5%.

De los filtrados evaporados se obtuvieron 1020 partes de sulfato sódico anhidro, esto corresponde a un rendimiento en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de aproximadamente un 95% de la teoría.

EJEMPLO 2.-

1000 partes de hidrógeno sulfato sódico (conteniendo aproximadamente un 91% de  $\text{NaHSO}_4$ ) con un contenido total en cromo de un 2,8% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se disolvieron en 1000 partes de agua y a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  se redujo con 51 partes de  $\text{SO}_2$  gaseoso. La solución intensamente verde ya no contenía ningún cromo hexavalente. Se separaron 154 partes de la solución reducida (=1/13 de la cantidad total). La solución restante (=12/13 de la cantidad total), se hicieron reaccionar con 600 partes de una mezcla de 500 partes de  $\text{NaOH}$  sólido y 500 partes de agua en el transcurso de una hora y gota a gota. Después de agregar 0,05 partes de un agente auxiliar de filtración orgánico comercial se gotearon en el transcurso de una hora a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  264 partes de una mezcla de 100 partes de sosa anhidro

y 500 partes de agua; el pH ascendió después de dos horas aproximadamente a 8. Después de separar por filtración el precipitado de hidróxido de cromo de buena filtración, aún impurificado con sulfato sódico, se suspendió éste  
5 en 1000 partes de agua, la suspensión se calentó a 60°C y nuevamente se filtró. Se obtuvieron 136 partes de precipitado de hidróxido de cromo (pesado en húmedo) con una proporción en óxido de cromo de un 20% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , correspondiente a un rendimiento en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de un 97,5%. Los fil-  
10 trados evaporados recogidos dieron 995 partes de sulfato sódico anhidro, correspondiente a un rendimiento del 92% de la teoría.

Las 131 partes de precipitado de hidróxido de cromo se hicieron reaccionar con las 154 partes arriba menciona-  
15 das de la solución de  $\text{NaHSO}_4$  reducida (= 1/13 de la cantidad total) se calentó a 60 hasta 70°C hasta lograrse una disolución prácticamente total. La solución era al 33% básica y tenía un pH de aproximadamente 2,5. Se podía em-  
20 plear, por una parte, directamente para el curtido al cromo, por otra parte también tratar por secado por pulverización.

EJEMPLO 3.-

1000 partes de sulfato sódico, provenientes de la acidificación de lejía de cromato con ácido sulfúrico, con  
25 un contenido de un 8,3% de agua y un 0,2% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido

de cromo total) se disolvieron en 1000 partes de agua a 70°C y para ajustar a un pH de aproximadamente 3 se mezcló con dos partes de ácido sulfúrico concentrado. Después se introdujó tanto SO<sub>2</sub> gaseoso hasta que se hubo reducido toda la proporción de cromo hexavalente; debido a la reducida cantidad de cromo ésto había sucedido ya después de unos 10 mn escasos. Después de agregar 0,1 partes de un agente auxiliar de filtración orgánico comercial se gotearon 244 partes de una solución de 110 partes de sosa anhidro y 500 partes de agua, bajo fuerte agitación; la solución presentaba un pH de 8,5. Después de sedimentar durante dos horas se separó el hidróxido de cromo precipitado por filtración en caliente y el residuo de filtración se suspendió con 500 partes de agua y se volvió a filtrar. Se obtuvieron 43 partes de hidróxido de cromo (pesado en húmedo) con un contenido en óxido de cromo de un 4,45% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ésto correspondía a un rendimiento en óxido de cromo de un 95% de la teoría.

Los filtrados reunidos se ajustaron con 13 partes de ácido sulfúrico concentrado a un pH de aproximadamente 4 y la solución se hirvió para retirar el ácido carbónico disuelto y el ácido sulfuroso, después de evaporar esta solución se obtuvieron 940 partes de sulfato sódico anhidro, lo que corresponde a un rendimiento en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de un 96,3%. El hidróxido de cromo se siguió elaborando como descrito

en el ejemplo 2.

EJEMPLO 4.-

5 1000 partes de hidrógeno sulfato sódico (conteniendo un 91% de  $\text{NaHSO}_4$ ) con un contenido total en cromo de un 3,35% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se disolvieron en 1000 partes de agua y a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  se redujo con 40 partes de  $\text{SO}_2$  gaseoso. La solución intensamente verde ya no contenía ningún cromo hexavalente. La solución se mezcló gota a gota con 640 partes de una mezcla de 500 partes de agua y 1500 partes de hidróxido sódico sólido; el producto de reacción tenía un pH de aproximadamente 12. El hidróxido de cromo precipitado era voluminoso y de difícil filtración, 500 partes de la suspensión se mezclaron en un autoclave de 2 filtros de capacidad con 200 partes de  $\text{CO}_2$  sólido (hielo seco) y se mantuvo durante 2 horas a una temperatura de  $170^\circ\text{C}$  y una presión de .50 bar.

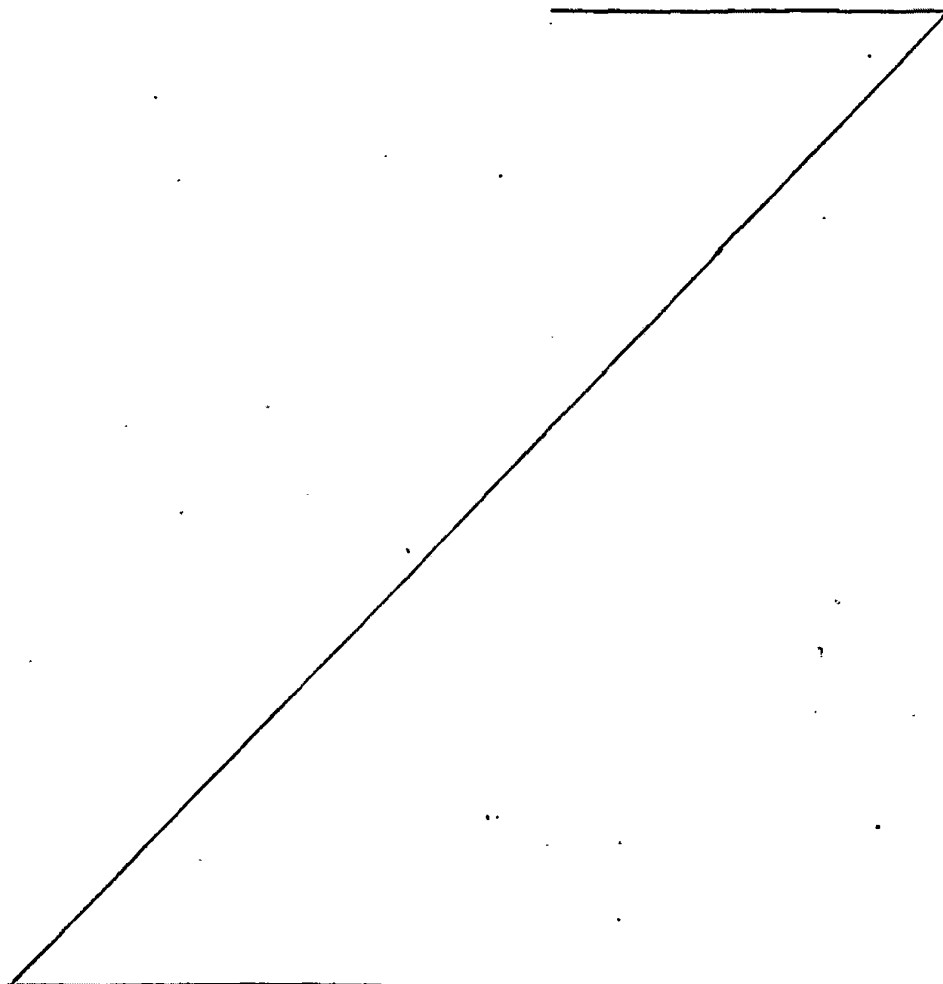
15 Después de enfriar y evacuar la presión se obtuvo una suspensión de hidróxido de cromo prácticamente neutra (pH 6-7), de buena filtración. La torta de filtración de hidróxido de cromo filtrado se lavó con 1000 partes de agua y se volvió a filtrar. El rendimiento en hidróxido de cromo, pesado en húmedo (con un contenido en óxido de cromo de un 28% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), ascendió a 59 partes, lo que correspondía a un rendimiento en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de un 98,6% de la teoría.

20

25

Los filtrados reunidos se calentaron hasta hervir, se ajustaron con 9 partes de ácido sulfúrico concentrado a un pH de 5 y se evaporó. Se obtuvieron 537 partes de sulfato sódico anhidro, correspondiente a un rendimiento en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de un 96% de la teoría.

5  
10  
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un curtiente de cromo y sal de Glauber del hidrógeno sulfato sódico impurificado con compuestos de cromo, que se obtiene en la fabricación de ácido crómico de dicromato sódico y ácido sulfúrico, como producto secundario, caracterizado porque
- 5 a) la solución de hidrógeno sulfato sódico acuosa, al 20-70%, ácido sulfúrico, que contiene compuestos de cromo, o bien su suspensión, se trata con dióxido de azufre hasta que todo el cromo esté presente en forma de cromo (III).
- 10 b) una parte de esta solución reducida se mezcla con alcalis y/o hidróxido sódico hasta que presente un pH entre 4 y 5.
- 15 c) a continuación, bajo adición de alcalis y/o dióxido de carbono, se ajusta a un pH entre 8 y 8,5.
- d) el hidróxido de cromo (III) precipitado se separa y, en caso dado, se lava con agua,
- e) el hidróxido de cromo (III), separado según d) se hace reaccionar con la otra parte de la solución reducida según a) de manera que se forme una solución de sulfato de cromo (III) básica, conteniendo sulfato sódico, que presenta una basicidad según Schorlemmer de 20 hasta 50% preferentemente de un 33% y
- 20 f) el filtrado que queda después de la separación del hidróxido de cromo (III) se elabora por elaboración a sul-
- 25



fato sódico sólido.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los filtrados se elaboran por evaporación a decahidrato de sulfato sódico.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) del procedimiento una parte de esta solución reducida se mezcla con hidróxido sódico hasta tener un pH entre 4 y 5.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque esta solución reducida a continuación se ajusta mediante adición de sosa a un pH entre 8 y 8,5.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque una parte de la solución reducida se trata primeramente con hidróxido sódico y a continuación con dióxido de carbono sólido.

6.- Procedimiento para la obtención de un curtiende de cromo y sal de Glauber, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

28 MAR. 1978

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p. a. Firmado: J. Suárez Elaz

