



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 201**

51 Int. Cl.:
C01G 49/00 (2006.01)
C09C 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07823744 .3**
96 Fecha de presentación : **28.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2111373**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.10.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ferratos (VI).**

30 Prioridad: **07.09.2006 FR 06 07827**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.08.2011

73 Titular/es:
**Institut National Polytechnique de Lorraine
(Établissement Public à caractère scientifique,
culturel et professionnel)
2, avenue de la Forêt de Haye
54501 Vandoeuvre les Nancy, FR**

72 Inventor/es: **Kanari, Ndue**

74 Agente: **García Egea, Isidro José**

ES 2 364 201 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ferratos (VI)

5 **Introducción**

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de ferratos (VI) a partir de sales y de óxidos de Fe (II) y de Fe (III).

10 Los ferratos alcalinos y alcalino – terrosos, por ejemplo, Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 , CaFeO_4 , BaFeO_4 , etc, son oxidantes potentes, utilizables principalmente para el blanqueamiento de textiles, el tratamiento de aguas usadas, en el proceso de química orgánica o mineral.

15 Los numerosos procedimientos de síntesis que han sido propuestos hasta la fecha pueden ser divididos en tres tipos: procedimientos electromagnéticos, procedimientos de oxidación en medio húmedo y procedimientos de oxidación en medio seco.

20 La preparación por vía electroquímica de ferrato (VI) implica la oxidación de un ánodo de hierro en una célula electroquímica y ha sido realizada por primera vez en 1841 por Poggendorf y permanece como una de las más antiguas preparaciones electroquímicas. Este procedimiento permite obtener ferrato de sodio líquido sin impurezas, pero conlleva unos costes importantes.

25 Los problemas asociados a las preparaciones en medio acuoso son, entre otros, la degradación más o menos rápida de los ferratos obtenidos, la separación más o menos laboriosa del ferrato de otros componentes de la mezcla, por ejemplo por precipitación, a partir de las soluciones acuosas.

30 La patente estadounidense 4405573 describe, por ejemplo, un procedimiento de preparación a gran escala en fase acuosa de ferrato de potasio a partir de hidróxido de potasio, de cloro y de sales férricas. Sin embargo, el procedimiento propuesto requiere unos reactivos más puros, necesita la presencia de compuesto estabilizadores para los ferratos producidos y conlleva numerosas etapas de adición y de ajuste de los reactivos, además de separación y precipitación de los productos intermediarios.

35 La síntesis por vía seca es cada vez más utilizada porque permite evitar, en gran medida, las reacciones con el agua. En ciertos procedimientos conocidos, la conversión de óxido férrico se lleva a cabo a altas temperaturas, a menudo superiores a 400°C , hasta 800°C , por ejemplo en presencia de hidróxido de potasio o de sodio y de oxígeno o aún en presencia de peróxido de sodio y de oxígeno. Sin embargo, estos métodos, a escala de laboratorio, suponen unos reactivos caros y son difíciles de extrapolar a una escala superior.

40 Más recientemente, se ha propuesto un procedimiento de síntesis de ferratos a baja temperatura (o a temperatura ambiente, esto es, sin calentamiento) en el cual el sulfato terroso se mezcla en un reactor giratorio con cloro y una base fuerte, como soda o potasio cáustico (N. Kanari, E. Ostrosi, L. Ninane, N. Neveux, y O. Evrard, "Synthesizing Alkali Ferrates using a waste as a raw material", JOM, 57(8) (2005), 39-42). La ventaja de este procedimiento es que es posible utilizar como reactivo un desecho generado por la producción de TiO_2 y el tratamiento superficial del acero. La desventaja reside en que no es extrapolable a gran escala, lo que limita su utilidad en el marco de una explotación comercial.

50 Igualmente, se describe en el documento de patente francesa FR-A1-2 800 056 un procedimiento de síntesis de ferratos de metales alcalinos o alcalino-terrosos por vía sólida. Un precursor de hierro, generalmente un sulfato, se pone en contacto con potasio en un horno giratorio bajo una atmósfera constituida de aire y de cloro. Este procedimiento lleva, en una sola etapa, a la producción de cantidades importantes de productos no deseables. El producto obtenido, después de la conversión en ferratos, carece, por otra parte, de homogeneidad.

55 En resumen, la preparación de ferratos (VI) a gran escala según los procedimientos conocidos, si bien es técnicamente posible, adolece aún de las múltiples desventajas, más o menos graves, citadas *supra*. En efecto, en general, los factores limitativos son las restricciones debidas a la naturaleza y pureza de los reactivos, un gran número o una gran complejidad de las etapas del procedimiento, la obtención y, después, el tratamiento de un gran número de productos intermedios, los elevados gastos energéticos o la imposibilidad de llevar a escala industrial un procedimiento que resulta interesante a escala de laboratorio.

60 **Objeto de la invención**

El objeto de la presente invención es, en consecuencia, proponer un procedimiento simple y eficaz de preparación de ferrato (VI) a partir de sales y de óxidos de hierro (II) y de hierro (III), permitiendo la producción a mayor escala de ferratos (VI).

65

Descripción general de la invención

De acuerdo con la invención, este objetivo se alcanza por un procedimiento de preparación de gránulos de ferrato (VI) que comprende las etapas:

- a) Revestimiento de partículas sólidas de un hidróxido de metal alcalino y/o alcalino-terroso por partículas sólidas de uno o de diversos sales u óxidos de Fe (II) y/o Fe (III),
- b) Conversión en un reactor de lecho fluidizado del o de los sales u óxidos de Fe (II) y/o Fe (III) en ferrato (VI) en un gas de fluidización que contiene cloro.

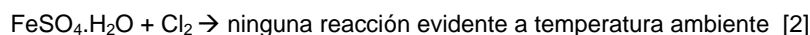
Los reactores citados de lecho fluido o lecho fluidizado son muy interesantes por las reacciones gas – sólido y la transposición de tal reactor a una escala más grande es claramente menos problemática que por otros tipos de reactor.

Sin embargo, estos reactores, en cuanto a su funcionamiento, no son adecuados para las mezclas de partículas que presenten granulometrías o densidades fuertemente diferenciadas, puesto que dicho lecho no es fluidizable de forma homogénea. Pues, precisamente en la práctica, los diámetros medios de las partículas de los hidróxidos de metales alcalinos y alcalino – terrosos disponibles en el mercado son de 1, de 2 y de 5 mm, mientras que numerosas sales y óxidos de hierro (II) y (III) poseen unas granulometrías medias netamente más pequeñas, a menudo inferiores a 100 µm.

Debido a la etapa previa de revestimiento según la invención (etapa (a)), se obtiene un solo tipo de partículas de diámetro netamente más homogéneo y, consecuentemente, en principio, utilizables en un lecho fluido.

O, en el caso del sulfato ferroso monohidrato, por ejemplo, la conversión en ferrato (VI) puede ser representada por la ecuación siguiente:

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2 + 8 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{FeO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4 \text{NaCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$ [1] mientras que la reacción directa entre el sulfato ferroso y el cloro no se produce a baja temperatura:

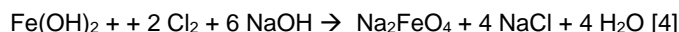


El revestimiento de las partículas de hidróxido y, por tanto, su inaccesibilidad aparente para el desarrollo de la reacción [1] parece, en consecuencia, oponerse al fin buscado. De una manera sorprendente, no es este el caso.

Sin pretender la vinculación con una teoría cualquiera, los experimentos realizados parecen indicar que la síntesis de los ferratos pasa por la ecuación intermedia siguiente:



Antes de la conversión propiamente dicha en ferrato (VI) siguiendo la ecuación:



Una ventaja complementaria importante del procedimiento según la invención es la reducción o la propia eliminación casi completa de ciertas reacciones no deseadas. En efecto, se conoce que el cloro es susceptible de reaccionar con hidróxidos de metal alcalino o alcalino – terroso para formar los correspondientes cloruros.

Por ejemplo, en el caso del hidróxido de sodio, la reacción exotérmica que sigue produce NaCl como producto final:



Al revestir los hidróxido con una capa de partículas de sales y/o de óxidos de hierro, no solamente se hace posible reducir la proporción de compuestos indeseables en el producto final más allá de la cantidad prevista por la ecuación [1] y de optimizar la utilización del cloro, pero igualmente controlar mejor la conversión en ferrato (VI).

En el ámbito de la presente invención, las sales, inorgánicas u orgánicas, y/o los óxidos de Fe(II) y/o Fe(III) son elegidos preferentemente entre los oxalatos, sulfatos, nitratos, hidróxidos o cloruros ferrosos o férricos, los óxidos ferrosos o férricos, además de sus mezclas.

En consecuencia, el presente procedimiento conviene no solamente para los procedimientos de química orgánica o inorgánica de los reactivos relativamente puros y caros, pero también puede ser utilizado de forma ventajosa en la práctica para la reconversión de desechos de ciertas industrias, como por ejemplo la metalurgia o la producción de dióxido de titanio.

El hidróxido de metal alcalino y/o alcalino-terroso es elegido preferentemente entre el hidróxido de sodio, de potasio, de calcio o de bario, además de sus mezclas, en concreto bajo una forma disponible en el mercado, como por ejemplo granulados de un diámetro medio de 1, 2 ó 5 mm.

5 En un modo de realización especialmente preferente, la o las sal(es) de hierro es/son de sulfato ferroso y/o férrico, preferentemente sulfato ferroso, de forma ventajosa preferentemente sulfato ferroso monohidrato, teniendo preferentemente una granulometría media de alrededor de 5 a 200 μm , en concreto de alrededor de 10 a 100 μm y el hidróxido de metal alcalino y/o alcalino-terroso es el hidróxido de sodio y/o de potasio, preferentemente el hidróxido de sodio, de una granulometría media de alrededor de 0,5 a 10 mm., en particular de alrededor de 0.7 a 5 mm. y más en concreto el hidróxido de sodio comercial de alrededor de 1 mm.

10 La etapa a) de revestimiento de las partículas sólidas de hidróxido por las partículas de sales o de óxidos de hierro se lleva a cabo en un dispositivo apropiado, preferentemente en un mezclador rotacional o un mezclador fijo con palas rotativas de mezcla.

15 Aunque las partículas de sal de hierro se adhieren generalmente bien sobre las partículas de hidróxido sin otras medidas particulares por reacción del hidróxido con las sales de hierro, puede ser necesario o deseable favorecer este revestimiento, por ejemplo añadiendo a la etapa a) una cantidad baja de un adyuvante, como por ejemplo agua, o incluso utilizando unas sales (parcialmente) hidratadas, o incluso calentando ligeramente la mezcla a fin de iniciar la reacción.

20 Como se indicó *supra*, la etapa b) de conversión de las partículas de sales y óxidos de hierro en ferrato (VI), en donde la fluidización en presencia de partículas netamente más grandes ha sido hecha posible por el revestimiento de la etapa a), puede, a continuación, desarrollarse en un reactor de lecho fluidizado de forma homogénea.

25 El gas de fluidización que contiene cloro puede ser totalmente gas o mezcla gaseosa apropiada que contengan una fracción suficiente o un exceso de cloro gaseoso. Se trata preferentemente de aire o de nitrógeno que contiene de un 1 a un 40 % de moles, preferiblemente de 3 a 15 % de moles de cloro, en función de las condiciones de funcionamiento escogidas. En una forma particularmente ventajosa de la invención, el gas de fluidización que contiene cloro saliendo del reactor de lecho fluido es re – circulado en el reactor, si es necesario después de un ajuste de su contenido en cloro.

30 En el contexto de la presente invención, la temperatura de la etapa b) es preferentemente controlada o regulada, por ejemplo, por medio de un dispositivo de termostatación, preferentemente de unos valores inferiores a 150° C, en especial con valores inferiores a 80° C.

35 El tiempo de permanencia media de las partículas en la etapa b) es generalmente del orden de 0,5 a 60 minutos, preferentemente de 1 a 30 minutos, más en concreto de 2 a 15 minutos.

40 Los gránulos de ferrato (VI) son retirados preferentemente de forma continua del reactor en la etapa b) y están, preferentemente, esencialmente secos, esto es, por lo general contienen más de 0,4% en peso de agua libre, preferiblemente más de 0,2% en peso, de una manera particularmente preferida más de 0,1 % en peso. Se entiende por agua libre, toda agua que no se encuentra bajo forma de agua de cristalización o de solvatación de los constituyentes de los gránulos.

45 De una forma general, las etapas a) y b), según la invención, pueden ser realizadas de forma más o menos independiente tanto en cuanto al tiempo como en cuanto al espacio. Aunque, en una forma de realización especialmente preferida, el procedimiento se lleva a cabo de forma continua, esto es, las partículas revestidas son tomadas en la etapa a), introducidas de forma continua en el reactor de lecho fluido de la etapa b) y retiradas de forma continua del reactor tras la conversión de las sales y óxidos de hierro en ferratos (VI).

Descripción detallada de la invención

55 Otras particularidades y características de la invención resultarán de la descripción detallada de algunos modos de realización ventajosa presentados *infra*, a título ejemplificativo, en referencia a las figuras que se acompañan.

60 Fig. 1: (a) partículas de NaOH antes de la etapa a) en microscopio óptico, (b) partículas de sulfato ferroso monohidrato antes de la etapa a) en microscopio electrónico de exploración,

Fig. 2: (a) partículas de NaOH antes de la etapa a) en microscopio óptico, (b) partículas de NaOH después del revestimiento de la etapa a) por partículas de sulfato ferroso monohidrato en microscopio óptico,

65 Fig. 3: corte transversal de una partícula de NaOH revestida de partículas de sulfato ferroso monohidrato después de la etapa a) en microscopio electrónico de exploración, y composición elemental por microscopio electrónico de exploración del núcleo (1) y del revestimiento (2).

Ejemplos**Ejemplo 1: Partículas de NaOH de 2 mm y de sulfato ferroso monohidrato****Etapa a): Revestimiento de partículas de NaOH por partículas de sulfato de hierro**

Ha sido utilizado para estos ensayos (ver figura 1(a) o 2(a)) hidróxido de sodio en forma de partículas de 2 mm de diámetro. El sulfato de hierro fue sulfato ferroso monohidrato (ver Fig. 1(b)). El revestimiento ha sido efectuado en un reactor giratorio de una capacidad de 2,5 litros en ausencia de atmósfera. La evolución de la temperatura ha sido seguida durante el revestimiento, mostrando una reacción exotérmica elevando la temperatura hasta 60° C. Las partículas de NaOH adquieren un color gris – negro, pero conservando más o menos la misma forma (ver igualmente la Figura 2(b)).

Las sustancias iniciales, NaOH y sulfato ferroso monohidrato, al igual que las partículas revestidas después de la etapa a), han sido caracterizadas por microscopio óptico, por microscopio electrónico de exploración y la tenencia de hierro de las partículas revestidas ha sido determinada por análisis químico. Las imágenes de las partículas de NaOH y de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se muestran en la Figura 1 (a) y 1 (b), respectivamente.

Las partículas de NaOH son partículas esencialmente esféricas de un diámetro inferior o igual a 2 mm (Fig. 1(a) o 2(a)), mientras que las partículas de sulfato ferroso monohidrato están formadas por granos de diferentes formas de un diámetro equivalente inferior a 30 μm (Fig. 1 (b)).

Las partículas obtenidas después del revestimiento que se muestran en la Fig. 2 (b) han conservado su forma, pero han aumentado de talla debido a la reacción con el sulfato de hierro.

Los análisis por microscopio electrónico de exploración de estas partículas revestidas se muestran en la Fig. 3. El examen de estos resultados parece indicar que

- El revestimiento se compone esencialmente de Na, O, S y Fe indicando la “reacción” del NaOH con el sulfato de hierro
- Las partículas de NaOH se hacen porosas facilitando así la difusión de gas de reacción durante la síntesis de los ferratos
- El núcleo está constituido esencialmente de Na y de O indicando la presencia de NaOH que no ha sido re – tratado (se debe hacer notar que el exceso de NaOH era cuatro veces la cantidad estequiométrica de la ecuación [3] *supra*).

Etapa b): Síntesis de ferrato (VI) en un reactor de lecho fluido de un diámetro de 1,75 cm.

Para la síntesis se ha utilizado un reactor de lecho fluido de un diámetro interior de alrededor de 1,75 cm., provisto de una camisa de termostatación.

Han sido cargados aproximadamente 10 gramos de las partículas revestidas de la etapa a) en el reactor y la exigencia de fluidización ha sido regulada en 1100 L/h. El contenido en cloro en el gas de fluidización (aire + Cl_2 , N_2 + Cl_2) fue de 5 % de molares y el tiempo de permanencia fue de 15 minutos. La temperatura del fluido de termostatación ha sido variada de 25 a 55° C.

La observación visual ha indicado una buena fluidización de los sólidos sin formación de polvos (finos). Las partículas de ferrato después de la etapa b) han sido comparados a las de antes de la conversión y presentaban una forma similar, pero el color púrpura indicaba la presencia de ferrato. En otra, la disolución de los sólidos posterior a la etapa b) en el agua ha confirmado la presencia de hierro en estado hexavalente.

Tabla 1: Condiciones experimentales y eficacia de la síntesis de Fe(VI) utilizando partículas de NaOH de 2 mm.

Air + Cl_2 L/h	Cl_2 %	T °C	T min	Fe_{total} g/kg	Fe^{VI} g/kg	Fe^{VI} %
1100	-5.5	25	15	73.5	14.8	20.1
1100	-5.5	35	15	74.5	15.8	21.2
N_2 + Cl_2 , L/h						
1100	-5.5	25	15	76.9	9.8	12.7
1100	-5.5	35	15	81.6	14.4	17.6
1100	-5.5	45	15	80.6	18.4	22.8
1100	-5.5	55	15	73.2	21.1	28.8

Estos sólidos contenían entre 70 y 80 g/kg de hierro. Los mejores resultados han sido obtenidos al utilizar el nitrógeno como gas de fluidización, probablemente debido a la presencia de humedad en el aire susceptible de descomponer los ferratos. Los rendimientos más elevados han sido obtenidos cuando la temperatura de termostatación ha sido fijada en 55° C.

Ejemplo 2: Síntesis de ferrato en un reactor de lecho fluido de un diámetro de 2 cm. con partículas de NaOH de 1 mm y partículas de sulfato de hierro

Etap a): Revestimiento de partículas de NaOH por partículas de sulfato de hierro

Ha sido utilizado hidróxido de sodio para los ensayos en forma de partículas de aproximadamente 1 mm. de diámetro. La forma de trabajo en los ensayos y los resultados obtenidos son casi análogos a los contenidos en la etapa a) del Ejemplo 1.

Etap a b): Síntesis de ferrato (VI) en un reactor de lecho fluidizado de un diámetro de 2 cm.

Las partículas revestidas en la etapa a) han sido tratadas de una forma similar al ejemplo 1, etapa b) pero en un reactor de lecho fluido de un diámetro de 2 cm. y de una exigencia de 800 L/h.

La temperatura de termostatación ha sido modificada de 18 a 55° C, mientras que el contenido en cloro ha sido fijado en 2,5 y en 5,0 %, respectivamente.

El análisis visual en el agua de los ensayos con un 2,5 % de cloro no ha revelado la presencia de ferratos, contrariamente a los productos de síntesis obtenidos con 5,0 % de cloro, lo que indica que la síntesis de ferrato está afectada por la presión parcial del cloro.

Tabla 2: Condiciones experimentales y eficacia de la síntesis de Fe(VI) en un reactor de lecho fluido de un diámetro de 2 cm. utilizando partículas de NaOH de 1 mm.

Air + Cl ₂ L/h	Cl ₂ %	T °C	T min	Fe _{total} g/kg	Fe ^{VI} g/kg	Fe ^{VI} %
800	-5.0	40	5	73.5	36.2	49.3
800	-5.0	50	5	74.2	36.8	50.3
N ₂ + Cl ₂ , L/h						
800	-5.0	40	5	71.5	39.7	55.5
800	-5.0	50	5	73.6	37.5	51.0

Estos resultados indican que el producto de síntesis contenía entre 72 y 74 g/kg de hierro y aproximadamente la mitad era de fer(VI). Por otro lado, el rendimiento en presencia de aire es ligeramente inferior al de la atmósfera de nitrógeno.

Documentos de patente citados en la descripción:

- Patente estadounidense 4405573 A
- Patente francesa 2800056 A1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de gránulos de ferrato (VI) que comprende las etapas:
- 5 A) Revestimiento de partículas sólidas de un hidróxido de metal alcalino y/o terroso alcalino con partículas sólidas de una o más sales u óxidos de Fe (II) y/o Fe (III).
B) Conversión en un reactor de lecho fluido de la sal o sales u óxidos de Fe (II) y/o Fe (III) en ferrato (VI) en un cloro que contenga gas de fluidización.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las sales de Fe (II) y/o de Fe (III) se seleccionan de sulfatos ferrosos o férricos, nitratos, hidróxidos o cloruros además de mezclas de los mismos.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el hidróxido de metal alcalino y/o terroso alcalino se selecciona de hidróxido de sodio, potasio, calcio y bario, además de mezclas de los mismos.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sal o sales de hierro es o son sulfato ferroso y/o férrico, preferentemente sulfato ferroso monohidrato, y el hidróxido de metal alcalino y/o terroso alcalino es hidróxido de sodio y/o potasio, preferentemente hidróxido de sodio.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa a) se lleva a cabo en mezclador, en particular en un mezclador rotatorio o en un mezclador fijo con palas rotatorias de mezclado.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de gas del cloro es aire o nitrógeno que contienen de 1 a 40 % de mol, preferentemente entre 3 a 15 % mol de cloro.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el gas de fluidización que contiene cloro saliendo del reactor de lecho fluidizado es recirculado en el reactor, si es necesario después de ajustar su nivel de cloro.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de la etapa b) es controlada por medio de un dispositivo termostato con valores de menos de 150° C, preferentemente de menos de 80° C.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, operado en forma continua.

Fig. 1

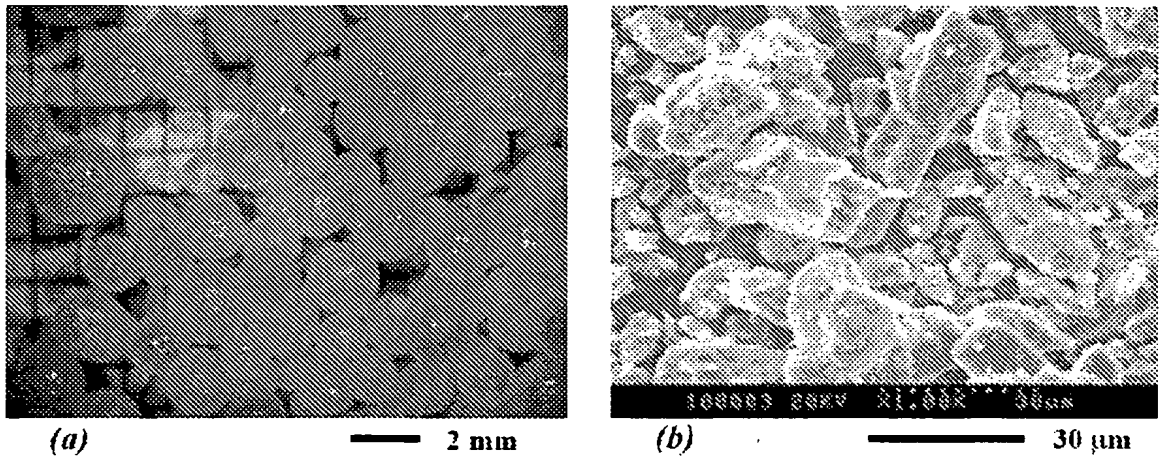


Fig. 2

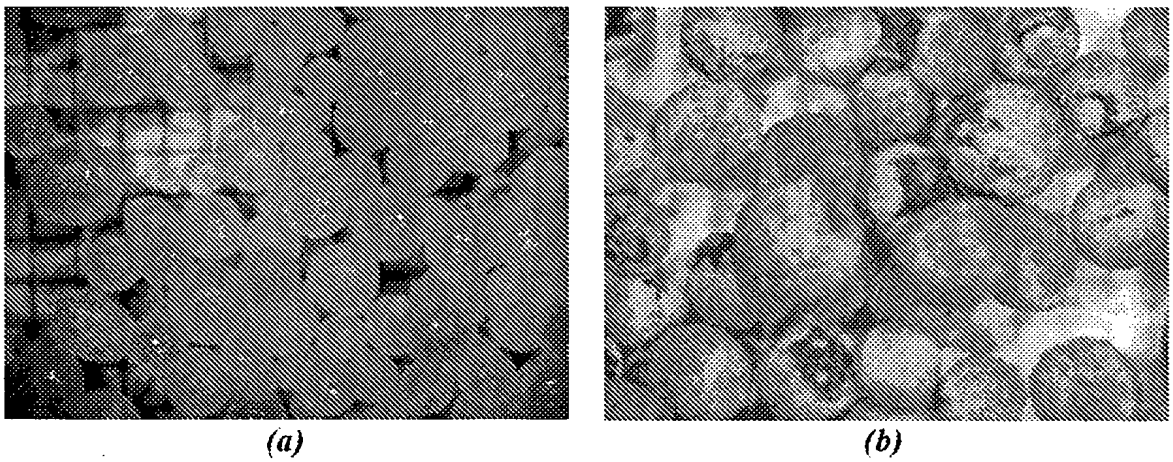


Fig. 3

