

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 888**

51 Int. Cl.:
C01B 17/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06830362 .7**
96 Fecha de presentación: **05.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1973843**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento superficial de ditionita**

30 Prioridad:
09.12.2005 DE 102005058854

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.07.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
SCHNEIDER, Reinhard;
DORRA, Holger y
BECKMANN, Eberhard

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

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).

ES 2 384 888 T3

DESCRIPCIÓN

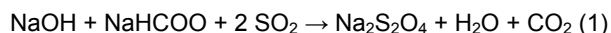
Procedimiento para el tratamiento superficial de ditionita

La presente invención hace referencia a un procedimiento para el tratamiento superficial de la ditionita alcalina, particularmente de la ditionita sódica, con un disolvente orgánico, en el que se disuelve un compuesto alcalino así como la ditionita alcalina obtenible por medio de este procedimiento económico.

La ditionita ($S_2O_4^{2-}$), cuyo representante comercial más importante es la ditionita sódica (NaS_2O_4), se designa también como hidrosulfito. Las ditionitas no se restringen a la anterior sal sódica, sino que pueden elaborarse asimismo para los demás metales alcalinos. La denominación ditionita, particularmente en el caso de la ditionita sódica, se encuentra también ampliamente extendida como denominación comercial (nombre comercial) asimismo como hidrosulfito. Por lo tanto, se conoce como hidrosulfito o ditionita alcalina, de manera totalmente general, una mezcla de productos, que contiene principalmente el producto procedimental deseado ditionita alcalina (designada en adelante como ditionita alcalina pura) así como - dependiendo del procedimiento de elaboración empleado - otros subproductos como los sulfitos (SO_3^{2-}), disulfitos ($S_2O_5^{2-}$), tiosulfatos ($S_2O_3^{2-}$) o formiatos ($HCOO^-$) de los correspondientes compuestos sódicos y eventualmente otros eductos como Impurezas.

El representante económico más importante de las ditionitas alcalinas, la ditionita sódica, puede elaborarse de diferentes tipos. Como procedimientos comerciales de fabricación existen, entre otros, la reducción de dióxido de azufre (SO_2 con zinc, con amalgama sódica o de manera electroquímica. Como procedimiento de fabricación es, sin embargo, el más importante a nivel mundial el procedimiento denominado del formiato, tal y como se describe, por ejemplo, en la DE-A 1 592 013 ó DE-A 27 03 282. Este procedimiento tiene, frente a los demás procedimientos, la ventaja de que la ditionita precipita como producto cristalino, mientras que en los demás procedimientos tiene que aislarse laboriosamente de la solución acuosa. Tal y como se discute aún minuciosamente en lo que sigue, es de muy gran importancia para la estabilidad del producto una separación lo más considerable posible de la ditionita que precipita como producto del agua.

En el procedimiento del formiato se hacen reaccionar hidróxido sódico, solución de formiato sódico y SO_2 en metanol según el equilibrio de reacción (1).



La mezcla de reacción es una suspensión y la temperatura de reacción se mantiene a $80^\circ C$. Se cargan previamente hidróxido sódico, formiato sódico, metanol y agua. A continuación, se dosifica SO_2 y se mantiene el valor del pH entre 5,0 y 6,0 dosificando continuamente SO_2 . Transcurridas unas horas, se detiene la generación de CO_2 y se filtra el producto ditionita sódica obtenido. La ditionita sódica consiste en hasta aprox. del 87 al 92% en peso (porcentaje en peso) de ditionita sódica pura. Los demás componentes son principalmente sulfito sódico/disulfito sódico así como algo de tiosulfato y formiato sódicos. El producto filtrado se lava con metanol y seguidamente se seca.

Resulta sin embargo perjudicial, en el caso de las ditionitas elaboradas por el procedimiento del formiato que, debido a la elaboración en suspensión ácida, queden, incluso tras el secado, residuos ácidos sobre el producto (grano ácido). Es además complicado eliminar totalmente el agua residual adherida, sobre todo porque la ditionita alcalina, particularmente el hidrosulfito, puede desintegrarse espontánea y profundamente a temperaturas superiores a los $100^\circ C$. El agua residual contenida en las ditionitas alcalinas, así como los ácidos adheridos, tienen también a temperatura ambiente el efecto secundario no deseado de que ambos actúan desintegrando la correspondiente ditionita, liberándose SO_2 . Al abrirlo, con frecuencia, el hidrosulfito comercial habitual huele muy fuerte a SO_2 . Este olor no sólo es muy desagradable, sino también tóxico (el valor de MAK se encuentra en 2,5 ppm). Cuanto mayor sea el contenido de agua residual en el producto, tanto más rápido se desintegrará la correspondiente ditionita alcalina, con formación de SO_2 . Por lo tanto, existe un fuerte esfuerzo para eliminar en la medida de lo posible el agua residual y las trazas de ácido del producto aislado y/o conservar el producto aislado con eliminación de la humedad.

Puede obtenerse una cierta estabilización añadiéndole - particularmente en el caso de la ditionita alcalina elaborada por el procedimiento del formiato - para la estabilización, del 1 al 3% en peso de carbonato sódico (Na_2CO_3), ya que un valor alcalino del pH del producto conllevaría una descomposición menor o al menos más lenta. Así la ditionita sódica comercializada bajo el nombre comercial hidrosulfito (con una proporción de ditionita sódica de generalmente aprox. un 87 al 92% en peso) contiene generalmente del 1 al 3% en peso de carbonato sódico (Na_2CO_3) para la estabilización. A pesar de la adición de carbonato sódico (Na_2CO_3), en este método se origina además una descomposición de la ditionita con formación de SO_2 - evidentemente en menor extensión que en el grano ácido no tratado -, ya que la superficie del producto no puede protegerse de manera efectiva mediante el carbonato sódico (Na_2CO_3) sólido añadido. Es decir, la ditionita existirá siempre como grano ácido y/o el agua residual sólo se eliminará en una pequeña proporción. Tampoco con una mayor adición de carbonato sódico (Na_2CO_3) puede detenerse este proceso. Aparte de lo mencionado, de este modo se reduce ulteriormente la proporción de ditionita

pura en el producto comercial hidrosulfito. Como la adición de carbonato sódico (Na_2CO_3) sólo origina una transformación parcial del núcleo ácido en alcalino, de este modo puede demostrarse también, que las soluciones acuosas de ditionita alcalina elaborada por el procedimiento del formiato tienen, a pesar de la adición de carbonato sódico (Na_2CO_3), un valor del pH de neutro a ácido. El problema de estabilidad de la ditionita sódica debido a las trazas de ácido presentes en el sólido, así como al agua residual, no se explica adicionalmente en los documentos antes descritos referidos al procedimiento del formiato (DE-A 1 592 013 y DE-A 27 03 282). El producto filtrado se lava exclusivamente con metanol, por lo que el agua formada en la reacción y los residuos ácidos sólo pueden eliminarse, sin embargo, de manera incompleta.

La SU-A 1 065 335 se relaciona con un procedimiento para purificar la ditionita sódica con empleo de hidróxido sódico a temperaturas elevadas. La ditionita sódica se trata además en dos etapas con hidróxido sódico, empleándose en la primera etapa hidróxido sódico en defecto frente a la ditionita sódica, aunque en exceso en el segundo paso procedimental. Entre estos dos pasos procedimentales se filtra el producto del hidróxido sódico usado. Aunque con este método pueden eliminarse las trazas de ácido del producto, tiene que efectuarse, a continuación, al menos un paso de secado, para poder extraer el agua existente, al menos parcialmente, del producto ditionita sódica.

La JP - A 4 844 192 se relaciona con un procedimiento para la elaboración de hidrosulfitos basado en el procedimiento del formiato. Los cristales de hidrosulfito aislados se lavan finalmente a 60 °C con metanol, conteniendo el metanol Na_2CO_3 . En este contexto ha de comprobarse sin duda que el carbonato sódico (Na_2CO_3) sea muy difícilmente soluble en metanol. A 25°C sólo se disuelven 0,311 g de Na_2CO_3 en 100 g de metanol (V.A. Stenger, J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, pág. 1111-1113). La cantidad de Na_2CO_3 disuelta adicionalmente no es suficiente para elevar el valor del pH del grano o eliminar completamente el agua existente. Si se utilizara Na_2CO_3 en exceso (o sea, una cantidad de Na_2CO_3 mayor que la soluble en metanol), el carbonato sódico (Na_2CO_3) se distribuiría como sólido sobre la superficie del producto (hidrosulfito), consiguiéndose el efecto ya descrito producido por la adición de carbonato sódico (Na_2CO_3) sobre el producto (elaboración del grano alcalino). Como la precipitación de carbonato sódico (Na_2CO_3) no puede distribuirse sin embargo totalmente sobre la superficie del producto, siempre pueden quedar atrás aún islas, designadas como grano ácido. Además la extracción del agua es incompleta.

La presente invención se basa, por consiguiente, en el objeto de proporcionar ditionita alcalina más estable, o sea, ditionita alcalina con una mejor estabilidad. Por mejor estabilidad debe entenderse particularmente que las ditionitas alcalinas tiendan menos a la descomposición con generación de SO_2 .

Este objeto se resuelve conforme a la invención con un procedimiento para el tratamiento superficial de la ditionita alcalina, en el que ésta se trata con un disolvente orgánico, disolviéndose en él un compuesto alcalino en una proporción de por lo menos un 1% en peso, relativo a la proporción de ditionita alcalina, siendo el compuesto alcalino un alcoholato.

El procedimiento conforme a la invención ofrece la ventaja de que, de este modo, puede elaborarse ditionita alcalina estable, que tenga una emisión reducida de SO_2 sobre el producto y un mejor olor. La ditionita alcalina elaborada con el procedimiento conforme a la invención muestra además una estabilidad mejorada respecto a la descomposición térmica y una menor tendencia al apelmazamiento.

Otra ventaja del procedimiento conforme a la invención es que cada ditionita alcalina, independientemente de su elaboración, puede someterse al tratamiento superficial. Si la ditionita alcalina tuviera una superficie ácida (grano ácido), lo que es la norma general en el caso de la ditionita alcalina preparada por el procedimiento del formiato, con el procedimiento conforme a la invención se eliminarán estas trazas de ácido de la superficie del grano. Independientemente de la ditionita alcalina utilizada, con el procedimiento conforme a la invención se reduce claramente el contenido de agua en la superficie del producto, lo que conduce a una estabilidad elevada del mismo. resulta además ventajoso que, con la estabilización elevada, deje de ser necesario agregar carbonato sódico (Na_2CO_3) a la ditionita alcalina elaborada para estabilizarla, lográndose un mayor grado de pureza del producto comercial.

Como ditionita alcalina puede emplearse en principio cualquier ditionita alcalina independientemente de su procedimiento de fabricación. Preferentemente se utiliza ditionita sódica, de manera especialmente preferente ditionita sódica elaborada por el procedimiento del formiato. La ditionita alcalina correspondiente puede usarse además en principio en forma pura - ditionita alcalina pura, preferentemente ditionita sódica pura - o, sin embargo, también con un menor grado de pureza, como existente, por ejemplo, en los productos comerciales. La correspondiente ditionita alcalina se empleará preferentemente en un grado de pureza del 87 al 92% en peso. Estas ditionitas presentan como componentes adicionales, independientemente del procedimiento de fabricación utilizado, subproductos como los sulfitos, disulfitos, tiosulfatos o formiatos, así como eventualmente otras impurezas. Las ditionitas alcalinas, particularmente la ditionita sódica, con un grado de pureza del 87 al 92% en peso, están ampliamente extendidas en esta forma como producto comercial.

Si en el procedimiento conforme a la invención se integrara ditionita alcalina preparada por el procedimiento del formiato, se elaboraría por métodos conocidos para el experto, como los descritos, por ejemplo, en la DE-A 1 592 013 o DE-A 27 03 282. En este denominado procedimiento del formiato se elabora ditionita alcalina, particularmente ditionita sódica, por reducción de SO₂ con los correspondientes formiato e hidróxido alcalinos, preferentemente hidróxido sódico (NaOH acuoso). La reacción se lleva a cabo preferentemente en metanol como disolvente. El denominado procedimiento del formiato se describe a grandes rasgos a continuación, en el ejemplo de elaboración del formiato sódico. Primero se hacen reaccionar monóxido de carbono e hidróxido sódico en metanol para dar formiato sódico (NaOOCH), recirculándose el metanol (al menos parcialmente) al proceso del formiato sódico. La carga previa de formiato sódico se hace reaccionar con dióxido de azufre e hidróxido sódico a presión elevada, preferentemente a 3 bar, y a temperatura elevada, preferentemente de 80 a 90°C, para dar ditionita sódica. A continuación, se efectúa una filtración del producto (ditionita sódica) así como eventualmente otro paso de secado a de aprox. 60 a 70°C a presión normal. En una forma de ejecución preferente, el procedimiento conforme a la invención se realiza tras la filtración de la suspensión, que precipita en la elaboración de la ditionita por el procedimiento del formiato. La ditionita alcalina preparada por el procedimiento del formiato tiene un grado de pureza de aprox. el 87 al 92% en peso.

Como disolvente orgánico sirven en principio todos los disolventes, que sean hidrosolubles y/o miscibles con agua. Ejemplos de estos disolventes son el tetrahidrofurano (THF), dioxano, éteres como el dimetilico, y alcoholes. Los disolventes preferentes tienen un punto de ebullición inferior a 100°C. Preferentemente se utilizan alcoholes, como metanol, etanol, isopropanol o butanol; de manera especialmente preferente metanol.

En el disolvente orgánico se disuelve al menos un compuesto alcalino, siendo el compuesto alcalino preferentemente un alcoholato. Bajo el término "compuesto de reacción alcalina" deberían entenderse todos los compuestos, que, mediante solución, mezcla u otro contacto con el agua, tengan un valor del pH > 7. Como compuesto alcalino resultan en principio apropiados todos los alcoholatos, que se disuelvan en el disolvente orgánico a emplear. La cantidad a emplear de compuesto alcalino tiene que alcanzar al menos un 1% en peso, relativo a la proporción de ditionita alcalina empleada en el procedimiento conforme a la invención. El compuesto alcalino se disuelve en el disolvente orgánico preferentemente en una proporción de hasta el 1 al 20% en peso, más preferentemente de hasta el 1 al 7% en peso, de manera especialmente preferente de hasta el 2,5 al 4,5% en peso, relativo a la proporción de ditionita alcalina. El compuesto alcalino se disuelve en el disolvente orgánico preferentemente hasta por lo menos el 1% en peso, relativo a la proporción de disolvente orgánico usado. El compuesto alcalino se disuelve en el disolvente orgánico preferentemente de hasta el 3 al 12% en peso, más preferentemente de hasta el 4 al 10% en peso, de manera especialmente preferente de hasta el 5 al 8% en peso, relativo a la proporción de disolvente utilizado.

Se prefieren además todos los alcoholatos que tanto se disuelvan en metanol, como también reaccionen alcalinamente. Más preferentes son los alcoholatos, como metanolato y etanolato sódicos y potásicos, prefiriéndose especialmente el metanolato sódico.

En el procedimiento conforme a la invención se trata la correspondiente ditionita alcalina con el disolvente orgánico, en el que se disuelve un compuesto alcalino. Bajo tratamiento ha de entenderse en principio aquel tipo de puesta en contacto de la ditionita alcalina con el disolvente orgánico. Esto comprende la mezcla así como el entremezclado, por ejemplo con un agitador, de los componentes individuales, disolviéndose en una forma de ejecución de la presente invención el compuesto alcalino en el disolvente orgánico en una mayor concentración y añadiéndose una carga previa de ditionita alcalina y el disolvente orgánico restante por separado. El compuesto alcalino se emplea preferentemente (en la forma de ejecución con la mayor concentración) como solución bombeable a del 10 al 50% en peso, del correspondiente disolvente, particularmente metilato sódico, en forma de solución metanólica a del 20 al 50% en peso, bombeable. Teniendo en cuenta el disolvente orgánico restante presente en la carga previa, la proporción de compuesto alcalino alcanza en total al menos un 1% en peso, relativo a la proporción de disolvente orgánico.

El tratamiento superficial (tratamiento de la ditionita alcalina con un disolvente orgánico, en el que se disuelve un compuesto alcalino) dura generalmente de algunos segundos a minutos, aunque también puede efectuarse eventualmente más largo. El tratamiento superficial se realiza preferentemente a temperatura ambiente y presión normal, pero eventualmente también a mayor temperatura, no pudiendo superar la temperatura máxima el punto de ebullición del disolvente utilizado. Si fuera necesario, el tratamiento superficial podría efectuarse también a mayor presión, por ejemplo empleando un filtro rotatorio a presión. El tratamiento superficial se realiza preferentemente durante una filtración, usándose las unidades de filtración habituales en condiciones estándar conocidas para el experto. Se prefiere además que el paso de filtración se lleve a cabo durante la fabricación de la ditionita alcalina. El tratamiento superficial puede realizarse, por ejemplo, durante la filtración de la suspensión, que precipita drante la preparación de la ditionita por el procedimiento del formiato.

A continuación del tratamiento superficial puede realizarse preferentemente un paso adicional de secado. Resultan apropiados todos los procedimientos industriales convencionales de secado en laboratorio, particularmente un

evaporador rotatorio en vacío por chorro de agua. Este otro paso de secado se practica preferentemente a de 40 a 80°C y/o durante de 0,1 a 1 hora.

Otro objeto de la presente invención es la ditionita alcalina, elaborada con el procedimiento conforme a la invención antes descrito. Preferentemente se tratará además de ditionita sódica, de manera especialmente preferente con un grado de pureza del 87 al 92% en peso.

La ditionita alcalina conforme a la invención tiene un menor contenido en agua que la ditionita alcalina conocida hasta ahora. Debido al menor contenido en agua, la ditionita alcalina conforme a la invención tendrá una menor emisión de SO₂ y, por consiguiente, una estabilidad mejorada respecto a la descomposición térmica. Por lo tanto, tendrá también una mejor estabilidad, lo que es muy ventajoso para la resistencia al almacenamiento del producto comercial. Si fuera necesario, podría añadirse, por ejemplo, carbonato sódico (Na₂CO₃) a la ditionita alcalina conforme a la invención, para su estabilización adicional. La adición de carbonato sódico (Na₂CO₃) no es, sin embargo, forzosamente necesaria.

Si la ditionita alcalina conforme a la invención se aplicara en agua, esta solución acuosa tendría un mayor valor del pH que, por ejemplo, la ditionita alcalina elaborada por el procedimiento del formiato. La ditionita alcalina conforme a la invención tiene en solución acuosa preferentemente un valor del pH mayor de 7,5, preferentemente de 8,5 a 12,5.

La presente invención debería explicarse más a fondo con los ejemplos. Los ensayos de laboratorio se efectúan tal y como sigue:

En cada caso se mezclan 100 g del producto comercial hidrosulfito F (estabilizado con del 1 al 2% en peso de carbonato sódico (Na₂CO₃)) con 50 ml de metanol y la cantidad calculada de solución de metilato sódico al 20% en peso (disuelto en metanol; en la Tabla 1 se indican, en la columna central, los correspondientes valores para el metilato así como la respectiva solución) y se secan en el evaporador rotatorio en vacío por chorro de agua a 50°C durante 60 min.

Tabla 1

Ejemplo nº	Metilato Añadido	SO ₂ en la Región Gaseosa*	Valor del pH 10 % en H ₂ O bajo N ₂
1	sin	140 ppm	7,0
2	3 g de metilato 15 g de solución	13 ppm	11,3
3	4 g de metilato =^ 20 g de solución	< 10 ppm	12,0
4	6 g de metilato =^ 30 g de solución	14 ppm	12,1
*Medición tras 3 semanas			

Tal y como puede extraerse de la anterior Tabla 1, la ditionita alcalina elaborada por el procedimiento conforme a la invención y sometida a un tratamiento superficial muestra una mayor estabilidad que el producto comercial no tratado (ejemplo 1), preparado conforme al procedimiento del formiato.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento superficial de la ditionita alcalina, **caracterizado porque** se trata la ditionita alcalina con un disolvente orgánico y en el disolvente orgánico se disuelve un compuesto alcalino hasta al menos un 1% en peso, relativo a la proporción de ditionita alcalina, siendo el compuesto alcalino un alcoholato.
- 5 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** se utiliza ditionita sódica.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el disolvente orgánico es un alcohol, particularmente metanol.
4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el compuesto alcalino metanolato sódico es.
- 10 5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la ditionita alcalina, particularmente ditionita sódica, tiene, antes del tratamiento superficial, un grado de pureza del 87 al 92% en peso.
6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la ditionita alcalina se elabora por reducción de SO_2 con formiato alcalino e hidróxido alcalino.
- 15 7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el tratamiento superficial se lleva a cabo durante una filtración en la preparación de la ditionita alcalina
8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el compuesto alcalino se disuelve en el disolvente orgánico en una cantidad de de hasta el 1 al 7% en peso, relativo a la proporción de ditionita alcalina, y/o de hasta el 4 al 10% en peso, relativo a la proporción de disolvente,
- 20 9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** a continuación, del tratamiento superficial un paso de secado se lleva a cabo.