



343251

343251

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

por "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DEL BROMITO DE CALCIO Y DE LOS BROMITOS ALCALINOS", a favor de la firma francesa SOCIÉTÉ D'ÉTUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE, domiciliada en PARIS (8<sup>a</sup>), "11 Avenue de Friedland". - Francia.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención concierne a un procedimiento de fabricación del bromito de calcio y de los bromitos alcalinos. Se refiere más especialmente a la obtención directa de bromito de calcio en estado sólido y la preparación de soluciones de bromitos alcalinos a partir de este bromito de calcio.

5.

En la Patente española Nº 235.257 la actual solicitante ha descrito un procedimiento de preparación de soluciones concentradas de bromitos alcalinos y alcalino-térreos. En particular, en esa Patente se ha descrito la preparación del bromito de calcio en solución acuosa por evolución de una solución de

10.

343251



- hipobromito de calcio conteniendo de 300 a 330 g. de bromo activo por litro y cuyo pH inicial es ajustado a 10,6-10,9, estando mantenida la temperatura en la proximidad de 0°C. durante la evolución. Contrariamente a los otros bromitos alcalinos y alcalino-térreos, el bromito de calcio no puede ser obtenido en condiciones satisfactorias por concentración de sus soluciones porque, sea cual sea el método utilizado, se comprueba una descomposición importante del bromito en el curso de la concentración.
- 5.
10. Es igualmente conocido por la Patente española 250.561 Adicional a la Patente española 235.257, y la Patente americana 3.095,267 que pertenecen a la solicitante, que es posible preparar directamente los bromitos de bario ó de estroncio en el estado sólido por evolución de los hipobromitos de bario ó de estroncio en suspensión en una solución acuosa saturada del hipobromito tratado. Según este procedimiento, se prepara una suspensión de hipobromito sólido, se ajusta el pH de esta suspensión a un valor comprendido entre alrededor de 10,5 y 11,5 y se mantiene la mezcla a temperatura inferior a la temperatura ordinaria y, de preferencia en la proximidad de 0°C. Cuando el tanto por ciento de transformación del hipobromito en bromito ha alcanzado su máximo, se añade a la suspensión una cantidad de barita ó de estronciana suficiente para elevar el pH hasta alrededor de 12,9 y se separa el sólido precipitado que contiene esencialmente bromito de bario o de estroncio y, como impurezas principales, bromato de bario ó de estroncio.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Se sabe igualmente que los bromitos de bario y de estroncio constituyen una primera materia interesante para la preparación de los bromitos alcalinos por doble descomposición con una sal alcalina soluble en el agua y dando una sal de bario



343251

ó de estroncio insoluble tal como un sulfato ó un carbonato alcalino.

5. Evidentemente se ha buscado preparar también el bromito de calcio sólido que, desde el punto de vista industrial, presenta más interés que los otros bromitos alcalino-térreos puesto que la cal es una primera materia netamente menos costosa que la barita ó la estronciana. Se ha pues comprobado que el procedimiento antes descrito, que da excelente resultado para la preparación de las sales de bario ó estroncio, no es aplicable en
10. el caso de la sal de calcio. En efecto, la obtención directa de una suspensión de hipobromito de calcio en su solución saturada por el método empleado para los hipobromitos de bario y de estroncio y consistente en añadir bromo a una suspensión de la base correspondiente no es posible con la cal porque, más allá
15. de una cierta concentración, la mezcla espesaba fuertemente y se llega rápidamente a una toma en masa. Es igualmente imposible obtener una suspensión de hipobromito de calcio por concentración de la solución saturada.
20. Se ha encontrado ahora un nuevo procedimiento que permite preparar directamente bromito de calcio en estado sólido. El bromito así obtenido de manera económica puede seguidamente ser utilizado para la fabricación de bromitos alcalinos.
25. Según el procedimiento de la invención, se mezclan progresivamente en un reactor mantenido a temperatura inferior a aproximadamente 20°C. y bajo agitación, bromo y un reactivo constituido por cal apagada sola ó cal apagada e hipoclorito de calcio reglando los gastos de estos dos reactivos de manera que el pH del medio no descienda por debajo de 10 y que, antes de
30. que la cantidad de bromuro de calcio presente en el medio haya alcanzado el 20% en peso y hasta el fin de la mezcla, las pro-

343251



- porciones de los reactivos están constantemente mantenidas en la proximidad de la proporción estequiométrica correspondiente a 1 mol de bromo para 1 mol de cal, se prosigue esta adición hasta que se haya añadido la totalidad de los dos reactivos, ajustándose el pH de la mezcla a un valor comprendido entre 9,3 y 10,5, se mantiene bajo agitación en una duración suficiente para que la cantidad de hipobromito restante en la mezcla represente menos de alrededor de un 15% del poder oxidante total, y se separa de su agua-madre el sólido precipitado conteniendo bromito de calcio.
- 5.
- 10.
- Bien entendido que es interesante operar en medio reaccional alcalino todo lo concentrado posible, habiéndose observado que la relación ponderal  $\text{Ca(OH)}_2$  / agua no debe pasar de alrededor de un 45%. El rendimiento en bromito tiende a disminuir cuando la concentración del medio reaccional aumenta hasta más allá de un cierto límite correspondiente a una relación  $\text{Ca(OH)}_2$  / agua de alrededor del 40%. Hay por consiguiente ventaja al operar con una relación  $\text{Ca(OH)}_2$  / agua comprendida entre un 30 y un 40%, aproximadamente.
- 15.
- 20.
- Cuando se utiliza como reactivo cal apagada e hipoclorito de calcio, la proporción de este último debe ser elegida de manera que la relación molar hipoclorito/cal no pase de 1.5. El hipoclorito empleado puede ser un producto cualquiera a base de hipoclorito de calcio y, en particular, un producto del comercio. Se utilizan especialmente los productos comerciales más corrientes en los que el hipoclorito está presente bajo una de las formas siguientes: hipoclorito de calcio dihidratado neutro  $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; hipoclorito de calcio hemibásico  $(\text{CaClO})_2 \cdot 0,5 \text{Ca(OH)}_2$ ; ó hipoclorito de calcio dibásico  $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 2\text{Ca(OH)}_2$ .
- 25.
- 30.
- Los productos comerciales contienen generalmente al lado del

343251



hipoclorito bajo una de las precitadas formas, cal libre y otras diversas impurezas tales como el cloruro y el carbonato de calcio. Estas impurezas no estorban la reacción de formación del bromito pero es evidente que para reglar la cantidad de bromo a introducir, se debe tener en cuenta toda la cal presente en el hipoclorito utilizado, ya sea libre o se encuentre bajo forma ligada.

5.

El empleo de hipoclorito de calcio permite obtener directamente un sólido con mayor contenido en bromito de calcio y de más débil contenido en bromuro de calcio.

10.

Según un modo de realización del procedimiento de la invención, se pueden introducir simultánea ó sucesivamente los reactivos en el recipiente en que se efectúe la mezcla, reglando los gastos de manera que las proporciones de bromo y de cal sean mantenidas en la proximidad de la estequiométrica desde el principio de la adición. En este caso, se puede añadir el hipoclorito y la cal sea separada, sea simultáneamente bajo forma de una sola suspensión conteniendo las proporciones deseadas de hipoclorito y de cal.

15.

Según otro modo de realización, se introduce desde luego en el recipiente de mezcla un pié de cuba constituido sea por una lechada de cal, sea por una suspensión acuosa de hipoclorito de calcio conteniendo eventualmente cal. En todos los casos en que este pié de cuba contiene cal, se le añade bromo hasta que la cantidad de bromo introducida corresponda prácticamente a un mol de bromo por mol de cal. En estas condiciones, la cantidad de cal presente en el pié de cuba se debe elegir de modo que la proporción de bromuro de calcio formado según la reacción:

25.



30.

sea inferior a un 20% y, de preferencia, inferior al 15% en peso

343251



cuando la cantidad de bromo añadida alcanza prácticamente la estequiométrica. Seguidamente se introduce sucesiva ó simultáneamente lechada de cal y bromo controlando los gastos durante toda la duración de la adición para mantener en la mezcla proporciones próximas a la estequiométrica.

5.

Se ha comprobado que se obtienen resultados satisfactorios reglando los gastos de los reactivos de suerte que la cantidad de cal en exceso sobre la estequiométrica permanezca inferior al 1% en peso de la mezcla.

10.

Se puede igualmente controlar las proporciones de reactivos en la mezcla utilizando únicamente la medición del pH. Con este modo operatorio, cuando se emplea como primera materia la cal apagada, solo, se obtienen resultados satisfactorios reglando los gastos de reactivos (bromo y lechada de cal) de manera que el pH

15.

de la mezcla quede comprendido entre 10 y 11 y, de preferencia, entre 10.2 y 10.8. En presencia de hipoclorito, se regla la adición de los reactivos de manera que el pH esté comprendido 10 y 11.8 aproximadamente. Dentro de estos límites, es preferible operar en el dominio de los pH más bajos cuando la proporción de

20.

hipoclorito empleada sea débil así, por ejemplo, se opera ventajosamente a pH comprendido entre 10 y 11 cuando la relación molar hipoclorito/cal no pasa de alrededor de 0,5.

25.

Según un método preferido de puesta en práctica de la invención, se regla automáticamente el gasto de bromo y/o de lechada de cal en respuesta a la medición del pH en la reacción. Este método permite no solamente un control muy preciso de las proporciones de los reactivos, y por ello una más grande seguridad de marcha, sino también permite una notable economía de mano de obra.

30.

En toda la duración de adición de los reactivos se mantiene

343251



una agitación suficiente para que el bromo sea dispersado en la mezcla todo lo más rápidamente posible a fin de evitar todo exceso local de bromo ó todo sobrecalentamiento en un punto de la mezcla. Esta está de preferencia enfriada a temperatura inferior a la temperatura ambiente y se obtienen buenos resultados operando entre 0 y 15°C. aproximadamente y, en particular, entre 5 y 10°C.

5. La duración total de adición de los reactivos es evidentemente variable según las cantidades tratadas, la superficie de refrigeración del reactor utilizado y la eficacia de la agitación. Cuando esta adición es terminada, se ajusta el pH de la suspensión a un valor comprendido entre 9,3 y 10,5 y continúa agitando la mezcla.

10. Los ensayos han mostrado que al final de la adición de los reactivos el rendimiento en bromito (poder oxidante del bromito/poder oxidante total) ha alcanzado ya un valor elevado, generalmente del orden de 55-60%. En el dibujo anexo se ha representado en ordenadas el contenido ó rendimiento en bromito (curva 1), el contenido en hipobromito (curva 2) y el contenido en bromato (curva 3) en función de los tiempos de una mezcla obtenida por adiciones sucesivas de lechada de cal y de bromo en proporciones prácticamente estequiométricas. El tiempo 0 está contado en el momento en que, terminada la adición de los reactivos, se ha ajustado el pH a 10.05. Durante todo el fin de la operación se ha mantenido la mezcla bajo agitación a una temperatura vecina de los 5°C.

20. Los contenidos en bromito, hipobromito y bromato están calculados en % del poder oxidante total que no varía prácticamente en el curso de la operación y corresponde a la suma de los poderes oxidantes de cada uno de estos tres cuerpos.

30.

343251



La curva 1 muestra que el rendimiento en bromito aumenta desde luego bastante rápidamente en función de los tiempos y alcanza un 74% en 105 minutos; seguidamente aumenta solo débilmente (hasta un 75%) durante los 120 minutos siguientes. La

5. proporción de hipobromito disminuye desde luego rápidamente, después más lentamente pero de manera sensible y la proporción de bromato crece lenta y regularmente.

Teniendo en cuenta únicamente el rendimiento en bromito, es evidente que será preferible detener la operación desde el momento en que alcanza un valor próximo a su valor máximo. Sin embargo, en la práctica industrial, es ventajoso que la cantidad de hipobromito restante en la solución sea también débil en lo posible porque la presencia de hipobromito en el agua-madre aumenta notablemente los riesgos de descomposición del bromito en el curso de los estados ulteriores de fabricación.

10. Se ha comprobado que estos últimos estados de fabricación podrían ser conducidos de manera satisfactoria si la operación se prosigue hasta que esta cantidad de hipobromito restante en la mezcla representa menos de un 15% y, de preferencia, menos de un 10% del poder oxidante total.

15. Igualmente, se ha encontrado que siendo las mismas todas las demás condiciones, la duración de la operación, contada a partir del momento en que la adición de los reactivos ha terminado, depende del pH inicial de la mezcla. Así, por ejemplo, se ha observado duraciones de operaciones que varían de 15 a 240 minutos para pH pasando de 9,3 a 10,5.

20. Cuando el contenido de la mezcla en hipobromito ha alcanzado el valor deseado, se separa el sólido precipitado por cualquier medio conveniente tal como filtración, oreo, etc.

25. Se obtiene así un producto todavía impregnado de agua-madre

30.

343251



que puede contener más de un 50% en peso de bromito de calcio. Este producto húmedo puede ser tratado, sea para obtener bromito de calcio purificado, sea utilizado directamente para preparar un bromito alcalino.

5. Se puede purificar el producto impregnado de agua-madre por lavado con ayuda de agua ligeramente alcalinizada; así, por ejemplo, por puesta en suspensión en su peso de agua alcalinizada de pH 12 de una sal húmeda que contenga como impureza un 18% de bromuro de calcio después de la separación del sólido del agua de lavado, es posible bajar el contenido en bromuro por debajo de un 4%. El bromito de calcio bruto obtenido a partir del hipoclorito de calcio y de cal contiene una proporción de bromuro de calcio notablemente más débil que el obtenido utilizando la cal sola. Así, el producto húmedo separado de su agua-madre contiene generalmente menos de un 2% de bromuro de calcio contra un 9 a un 12% en término medio para el producto preparado únicamente a partir de cal. El procedimiento de la invención es pues muy flexible puesto que permite preparar un producto de débil contenido en bromuro eligiendo el modo operatorio según las condiciones de la explotación; purificación de la sal obtenida a partir de cal solo u obtención directa de la sal más pura a partir de hipoclorito y de cal.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Si se desea una sal prácticamente pura, se disuelve el producto lavado en el agua alcalinizada y se hace recrystalizar el bromito por evaporación y enfriamiento. Se ha podido obtener así bromito de calcio cristalizado con 3 moléculas de agua  $\text{Ca}(\text{BrO}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  prácticamente exento de hipobromito y de bromuro de calcio y no conteniendo más de un 2% de bromato de calcio. La composición de esta sal conservada durante 165 ho-
- 30.

343251



ras en frasco cerrado, en la oscuridad y a una temperatura de 35°C., no varia prácticamente. El bromito de calcio constituye, como los otros bromitos ya preparados, un agente oxidante activo en medio alcalino.

5. Según un modo de realización preferido del procedimiento de la invención, se efectúa la fabricación del bromito de calcio en dos fases distintas realizadas en dos recipientes separados. En el primer recipiente ó mezclador se introducen los reactivos reglando los gastos como ya se ha indicado antes y, de preferencia, utilizando únicamente la medición del pH. En el segundo recipiente ó reactor, se prosigue la reacción después de haber ajustado el pH de la mezcla entre 9,3 y 10,5 hasta que la cantidad de hipobromito restante en la mezcla represente menos de un 15% aproximadamente del poder oxidante total, como ya se especificó antes.
- 10.
15. Cuando se opera en dos recipientes separados, es ventajoso que el mezclador sea de débil dimensión, lo que permite una homogeneización más eficaz y más rápida de la mezcla y, por consiguiente, un mejor control de los reactivos en presencia. Así, por ejemplo, el mezclador puede tener, sin inconvenientes, una capacidad de 6 a 10 veces menor que la del reactor; cuando el mezclador está lleno, su contenido pasa al reactor, por ejemplo por desbordamiento, con ayuda de una bomba ó de cualquier otro medio análogo.
- 20.
25. El hecho de operar en dos recipientes separados y especialmente con un mezclador de capacidad más pequeña que la del reactor, presenta otra ventaja; no es necesario agitar fuertemente una gran masa de líquido. En efecto, si una fuerte agitación es preferible para realizar una buena mezcla, una agitación moderada basta para terminar la operación en el reactor.
- 30.

343251



El procedimiento en dos fases distintas presenta también una ventaja particular si se busca preparar un bromito de calcio conteniendo una débil cantidad de impurezas a partir de cal de cualidad técnica que contiene generalmente una cantidad más ó menos importante de impurezas insolubles. En este caso es ventajoso prever, entre las fases de mezcla y de reacción, una separación de las materias insolubles presentes. Se puede, por ejemplo, disponer un filtro entre el mezclador y el reactor, lo que permite introducir en este último una solución límpida, desembarazada de las impurezas insolubles procedentes de la cal.

Una aplicación particularmente interesante del bromito de calcio obtenido según el procedimiento de la presente invención consiste en utilizar esta sal para la preparación de soluciones de bromitos alcalinos. Para esta finalidad se puede emplear un producto purificado pero es ventajoso utilizar directamente el producto todavía impregnado de su agua-madre tal como se obtiene después de la filtración ú oreo. El bromito de calcio más puro obtenido a partir de hipoclorito de calcio y de cal permite evidentemente preparar soluciones de bromitos alcalinos de contenido más débil en sales extrañas.

Varios modos operatorios son posibles para preparar una solución de bromito alcalino. Se puede disolver el bromito de calcio húmedo en agua ligeramente alcalinizada, y añadir seguidamente poco a poco la cantidad necesaria de carbonato ó sulfato aloalino en esta solución. Se puede igualmente preparar una solución de carbonato ó sulfato en la cual se añade progresivamente el bromito de calcio. En los dos casos se agita la mezcla para facilitar la reacción de doble descomposición. Se emplea una cantidad de carbonato ó sulfato alcalino correspondiente prácticamente a la estequiométrica con respecto al calcio presente



343251

en la sal y susceptible de pasar en solución ó un ligero exceso de carbonato ó sulfato, no pasando generalmente de un 10% en peso. Se separa seguidamente el carbonato ó sulfato de calcio precipitado de la solución de bromito de sodio.

5. Es posible, utilizando el bromito de calcio, obtener soluciones concentradas de bromito de sodio pudiendo contener hasta 500g/l. de bromo activo bajo forma de bromito. Estas soluciones tienen la ventaja de ser más puras que las obtenidas hasta ahora por los métodos usuales; así, en una solución de bromito de sodio preparada según la presente invención y conteniendo 100 moles de sales disueltas, hay alrededor de 70 a -80 moles de bromito y de 30 a 20 moles de sales extrañas (bromuro, bromato, etc.) mientras que en las soluciones obtenidas industrialmente hasta ahora, la proporción es de alrededor de 10 moles de bromito para 90 moles de sales extrañas.

Se dan a continuación, a título de ejemplo no limitativo, algunos modos de poner en práctica la invención.

EJEMPLO 1º.

- Se utiliza como primera materia cal comercial conteniendo 94.5% de  $\text{Ca(OH)}_2$ . En una cuba provista de un agitador se introduce desde luego lechada de cal conteniendo 0.5 kg. de cal (correspondiente al 1/5 de la cantidad total que se quiere introducir). En este pié de cuba enfriado a 5°C. se añade bajo agitación 0.990 kg. de bromo, después alternativamente lechada de cal y bromo controlando los gastos de manera que el exceso estequiométrico de cal respecto al bromo presente no pase de un 0,7% en peso de la mezcla y que, cuando se adiciona bromo, el pH no descienda por debajo de 10.

- Después de adionar toda la cal (2,5 kg. en total) en la cuba de reacción, el pH del medio es de 10.05; se añade enton-

343251



ces muy lentamente bromo para ajustar el pH a 9,62. La adición de los reactivos ha durado 125 minutos, se ha añadido en total 4.955 kg. de bromo, siendo la relación ponderal  $\text{Ca(OH)}_2$ /agua de 32,5%. El contenido en bromito del medio reaccional es de 64% con relación al poder oxidante total.

5.

Se continúa agitando la mezcla manteniendo siempre la temperatura a 52C. durante 125 minutos. El rendimiento en bromito alcanza entonces 71% y el contenido total de la mezcla en hipoclorito no representa más del 9,6% con respecto al poder oxidante total.

10.

Se filtra para separar el sólido precipitado de su agua-madre y se obtiene un producto húmedo que tiene la composición siguiente en % en peso:

	$\text{Ca(BrO}_2)_2$ . . . . .	57.5
15.	$\text{Ca(BrO)}_2$ . . . . .	1.4
	$\text{Ca(BrO}_3)_2$ . . . . .	1.2
	$\text{CaBr}_2$ . . . . .	9.6
	$\text{Ca(OH)}_2$ . . . . .	1,8

Una parte de esta sal (1,365 kg.) es utilizada para preparar una solución de bromito de sodio. Se disuelven 0,437 kg. de carbonato de sodio en 7 kg. de agua añadiendo después progresivamente, bajo agitación, el bromito de calcio húmedo. Se prosigue la agitación durante 1 hora y después se filtra.

20.

La solución clarificada contiene 254g/l. de bromo activo bajo forma de bromito de sodio y su contenido en Ca es inferior a 0.003%. En 100 moles de esta solución de sales, el bromito de sodio representa 76 moles, siendo las otras sales el bromuro de sodio (20,3 moles), el bromato (2,6 moles) y el hipobromito (1,1 moles).

25.

El resto del bromito de calcio húmedo es lavado por pues-

30.



343251

- ta en suspensión en su peso de agua alcalinizada a pH 12. Se separa la sal por filtración disolviéndola después en el agua alcalinizada a pH 12 para obtener una solución saturada a temperatura ambiente. Después de clarificada la solución para eliminar el carbonato de calcio no disuelto, se evapora bajo vacío manteniendo la temperatura en la proximidad de los 20°C. Después de la eliminación del 40% del agua de la solución, se baja la temperatura a 0°C. y se separa la sal precipitada que se seca en presencia de potasa cáustica manteniendo la temperatura entre 5 y 10°C. El análisis muestra que la sal está constituida por bromito de calcio cristalizado  $(\text{BrO}_2)_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  no conteniendo más de un 0.18% de bromato de calcio como impureza.

EJEMPLO 2º.

- En un mezclador de 25 litros de capacidad, se introduce, de una parte, bromo y, de otra parte lechada de cal preparada a partir de cal apagada conteniendo 97,5 de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y en la cual la relación  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{agua}$  es igual a 34.8%. Se añade el bromo lentamente en continuo y la lechada de cal con ayuda de un dispositivo automático que permite reglar el gasto en respuesta a la medida del pH, estando éste constantemente mantenido entre 10,3 y 10,7. La mezcla es enfriada para que su temperatura esté comprendida entre 0 y 5°C. y mantenido bajo fuerte agitación para obtener una homogeneización rápida de los reactivos añadidos.
- Se envía la mezcla así preparada, con ayuda de una bomba, a un reactor de 200 litros. Se introduce así en el reactor una mezcla obtenida a partir de 57.7 kg. de bromo, 26 kg. de cal y 73 kg. de agua. Se ajusta entonces el pH de la mezcla a 10,2 mediante adición de la cantidad de bromo necesaria y se mantiene bajo agitación moderada durante 150 minutos. El rendi-

343251



mientoen bromito alcanza entonces un 72.8% y el contenido en hipobromito de la mezcla no representa más que un 11.1% del poder oxidante total.

5. Se filtra para separar el precipitado de su agua-madre y se obtiene un sólido húmedo que tiene la siguiente composición en % en peso:

	Ca(BrO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	47,6
	Ca(BrO) <sub>2</sub>	0,9
	Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,2
10.	CaBr <sub>2</sub>	11,2
	Ca(OH) <sub>2</sub>	3,4

Se pone 1 kg. de este sólido en suspensión en 1 kg. de agua y, enfriada esta suspensión a 12°C., se añade progresivamente bajo viva agitación una solución de dihidróxido de litio preparada disolviendo 127 g. de LiOH en 2,5 litros de agua. Después de media hora, aproximadamente, de agitación, se filtra para separar Ca(OH)<sub>2</sub> que ha precipitado y se obtiene una solución que contiene 300 g/l. de bromo activo bajo forma de bromito de litio.

20. EJEMPLO 3º.

Se utiliza un hipoclorito de calcio técnico que tiene la composición siguiente:

	Ca(ClO) <sub>2</sub>	67,1 %
	Ca(OH) <sub>2</sub>	20,6 %
25.	CaCl <sub>2</sub>	7,9 %
	CaCO <sub>3</sub>	3,3 %

Se prepara con ayuda de este hipoclorito una suspensión acuosa que contiene 6.7 kg. de hipoclorito y 13 kg. de agua. En esta suspensión vivamente agitada y mantenida a 5°C., se introduce desde luego bromo solo y, cuando el pH de la mezcla

343251



alcanza el 10,6, se envia bromo y lechada de cal preparada a partir de cal comercial al 87% de  $\text{Ca(OH)}_2$ , reglando los gastos de manera de mantener el pH a dicho valor de 10,6.

5. Después de introducir 0.93 kg. de  $\text{Ca(OH)}_2$  bajo forma de lechada de cal, se ajusta el pH de la mezcla a 10 mediante adición de la cantidad necesaria de bromo. Se mantiene la mezcla bajo agitación en enfriamiento de manera que la temperatura sea de 9°C. Después de 20 minutos el rendimiento en bromito alcanza el 70,8% y el contenido en hipobromito no representa más que un 5,2% del poder oxidante total.
- 10.

Se separa el precipitado obtenido de su agua-madre y se obtiene un sólido húmedo que tiene la composición siguiente:

	$\text{Ca(BrO}_2)_2$	. . . . .	62,5 %
	$\text{Ca(BrO)}_2$	. . . . .	1,5 %
15.	$\text{Ca(BrO}_3)_2$	. . . . .	0.9 %
	$\text{Ca(OH)}_2$	. . . . .	1,25 %

Esta sal contiene menos de un 2% de halogenuros (Cloruro + bromuro de calcio).

20. Se pone 1 kg. de este sólido húmedo en suspensión en 4,1 litros de agua mantenida a 12°C. y alcalinizada a pH 12. Se añade a esta suspensión 326 g. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se agita durante 30 minutos. Se filtra para separar el precipitado de  $\text{CaCO}_3$  y se obtiene una solución de bromito de sodio que contiene 334 g/l. de bromo activo bajo forma de bromito.

343251



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a las prioridades de las solicitudes de Patente francesas siguientes: N<sup>o</sup> PV. 70406, depositada el 22 de Julio de 1966; N<sup>o</sup> PV. 106449, depositada el 16 de Mayo de 1967; y N<sup>o</sup> PV. 107138, depositada el 22 de Mayo de 1967, las tres respondiendo al principio de unidad de invención; y que se declaren como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

10. 1.- Procedimiento de fabricación del bromito de calcio y de los bromitos alcalinos, en el que la preparación del bromito de calcio se realiza directamente al estado sólido, c a r a c t e r i z a d o porque en un reactor se mezclan progresivamente, manteniéndose el reactor a temperatura inferior a 20°C, aproximadamente, y bajo agitación, bromo y un reactivo constituido por
15. cal apagada ó por cal apagada e hipoclorito de calcio, reglando los gastos de estos dos reactivos de manera que el pH del medio no descienda por debajo de 10 y que, antes de que la cantidad de bromuro de calcio presente en el medio haya alcanzado el 20%
20. en peso y hasta el fin de la mezcla, las proporciones de los reactivos se mantengan constantemente en la proximidad de la estequiometría correspondiente a 1 mol de bromo para 1 mol de cal, prosiguiéndose esta adición hasta que se haya añadido la totalidad de los dos reactivos, ajustándose el pH de la mezcla a un valor comprendido entre 9,3 y 10,5, manteniéndose bajo agi-
25. tación durante una duración suficiente para que la cantidad de hipobromito restante en la mezcla represente menos de alrededor de un 15% del poder oxidante total, y se separa de su agua-madre el sólido precipitado que contiene al bromito de calcio.

343251



- 2.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, c a -  
r a c t e r i z a d o porque la relación ponderal  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /agua  
del medio reaccional no pasa de un 45%.
5. 3.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y  
2, c a r a c t e r i z a d o porque la relación  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /agua  
del medio reaccional está comprendida entre 30 y 40%.
10. 4.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, c a -  
r a c t e r i z a d o porque la proporción de hipoclorito de  
calcio es elegida de manera que la relación molar hipoclorito/  
cal no pasa de 1,5.
15. 5.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, c a -  
r a c t e r i z a d o porque se reglan los gastos de reactivos  
de suerte que la cantidad de cal en exceso sobre la estequiomé-  
trica permanezca inferior a un 1% en peso de la mezcla.
20. 6.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, c a -  
r a c t e r i z a d o porque se reglan los gastos de reactivos  
de manera que el pH de la mezcla permanezca comprendido entre  
10 y 11 y, de preferencia, entre 10,2 y 10,8 cuando se emplea  
como primera materia solamente cal apagada.
25. 7.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, c a -  
r a c t e r i z a d o porque se reglan los gastos de reactivos  
de manera que el pH de la mezcla permanezca comprendido entre  
10 y 11,8 cuando se emplea como primera materia el hipoclorito  
de calcio y la cal.
30. 8.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, c a -  
r a c t e r i z a d o porque se regla automáticamente el gasto  
de uno de los reactivos, ó de los dos, en respuesta a la medición  
del pH de la mezcla.
- 9.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a  
8, c a r a c t e r i z a d o porque se opera a una temperatura

343251



comprendida entre 0 y 15°C., de preferencia entre 5 y 10°C.

5. 10.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se reglan los gastos de lechada de cal y de bromo de manera de mantener proporciones de reactivos próximas a la estequiométrica desde el principio de la mezcla.
10. 11.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se reglan los gastos de lechada de cal y de bromo de manera de mantener proporciones de reactivos próximas a la estequiométrica antes de que la cantidad de bromuro de calcio presente en el medio haya alcanzado un 15% en peso.
15. 12.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se detiene la operación cuando la cantidad de hipobromito restante en la mezcla reaccional representa menos de alrededor de un 10% del poder oxidante total.
20. 13.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se opera en dos fases distintas realizadas en dos recipientes separados, uno para efectuar la mezcla y el otro para terminar la operación.
25. 14.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se efectúa la mezcla en un recipiente de capacidad de 6 a 10 veces más pequeña que la del recipiente en el cual se termina la operación.
30. 15.- Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, con arreglo al cual el producto sólido obtenido contiene, a lo menos, un 50% en peso de bromito de calcio.
- 16.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 15, con arreglo al cual el precitado producto sólido sirve como

3432512



material de partida para que, mediante cristalización se purifique prácticamente, teniendo el bromito de calcio cristalizado resultante la fórmula  $(\text{BrO}_2)_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

5. 17.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 15, con arreglo al cual el precitado producto sólido conteniendo bromito de calcio es susceptible de una doble descomposición con un carbonato ó sulfato alcalino para la preparación de una solución de bromito alcalino.


10. -18.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 17, con arreglo al cual el precitado producto sólido conteniendo bromito de calcio es susceptible de dicho empleo utilizando una cantidad de carbonato ó sulfato alcalino prácticamente estequiométrica en relación al calcio presente en el referido producto sólido y susceptible a su vez de pasar en solución, 15. ó un exceso que no supere a un 10% respecto a la estequiométrica.

19.- Procedimiento de fabricación del bromito de calcio y de los bromitos alcalinos.

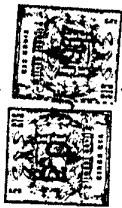
Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de una lámina de dibujos.

Madrid, a 20 de Julio de 1967

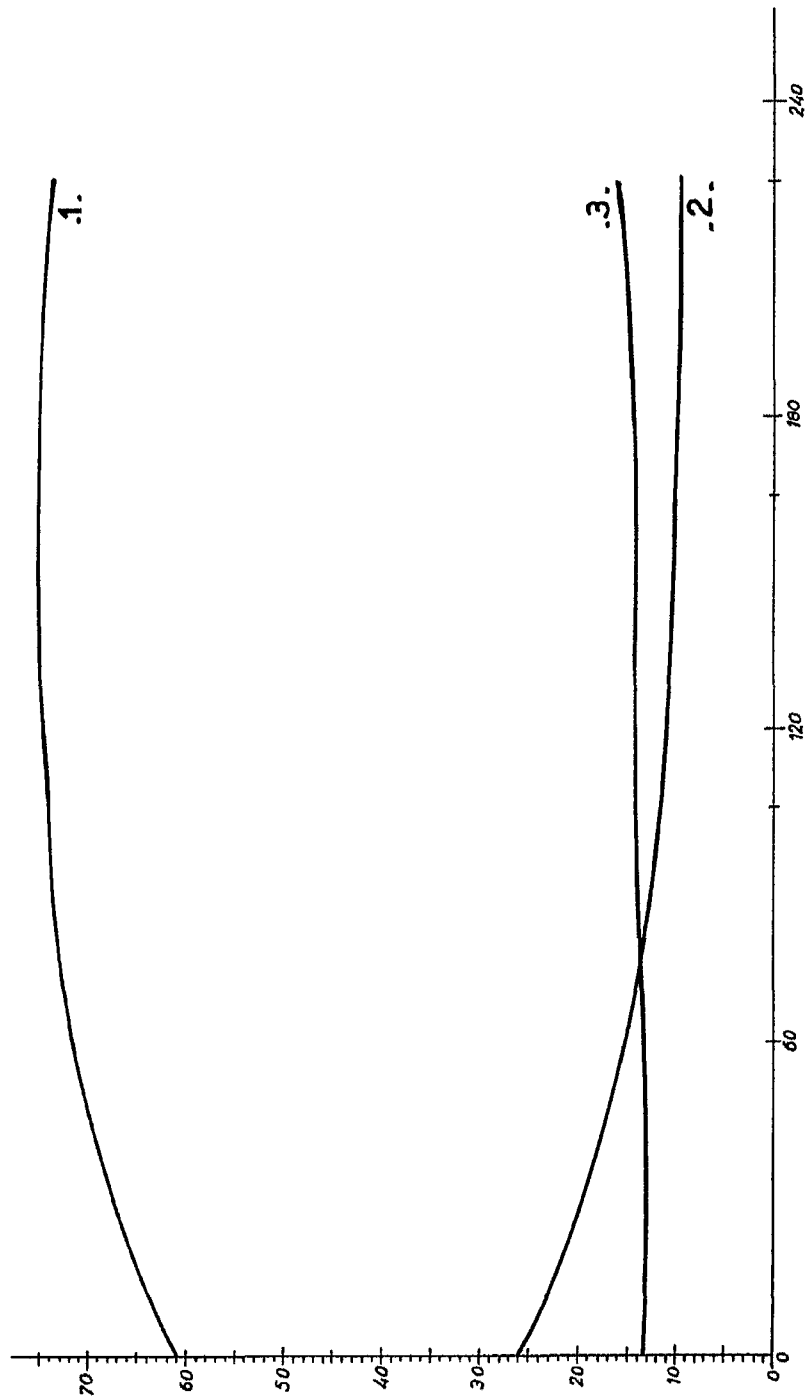
SOCIETE D'ETUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE  
p. a.

JAIMÉ ISENA  
  
Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

343251



343251

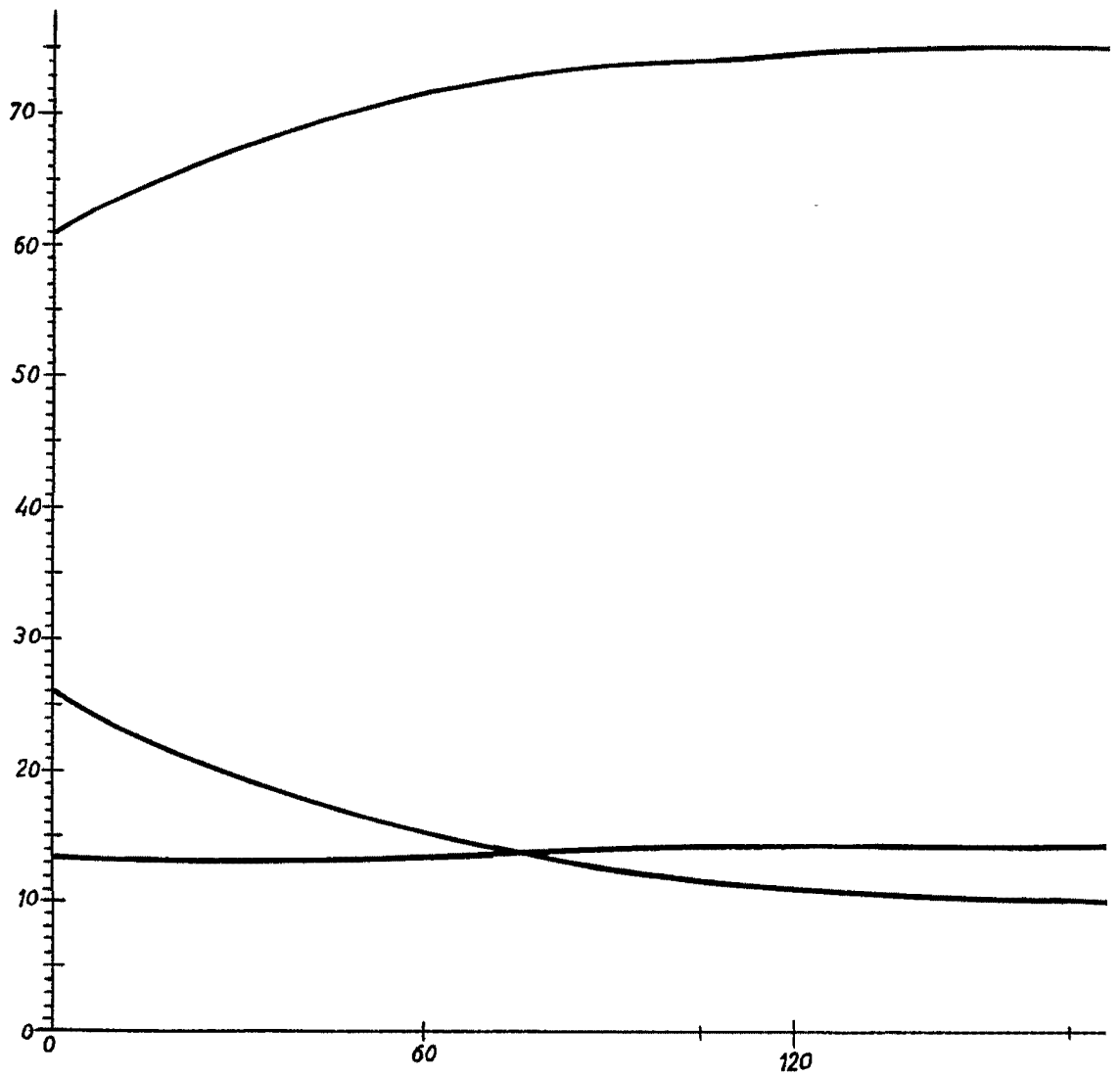


Madrid 20 Junio 1967

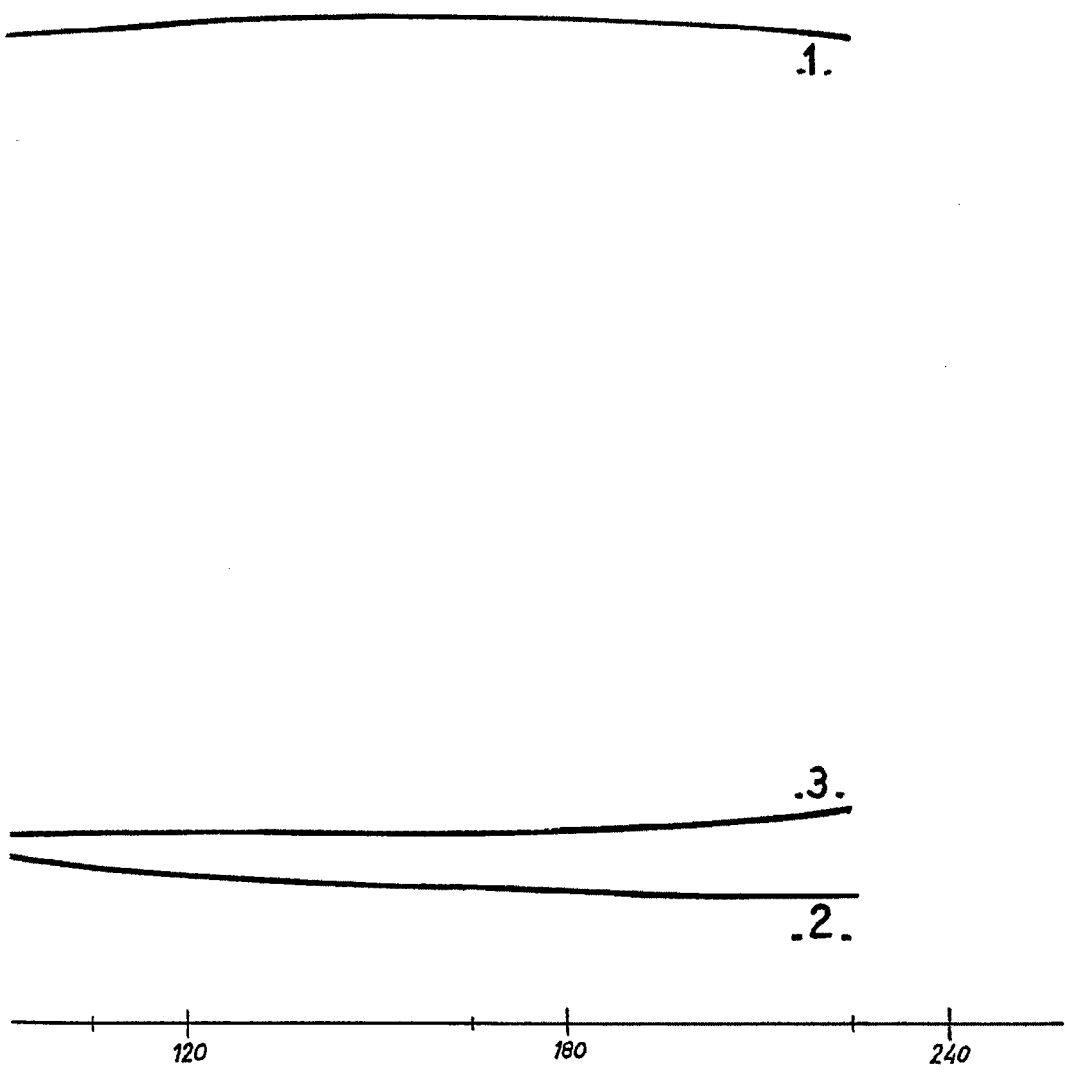
JAMES ISRAEL

James Israel

343251



343251



*Madrid 20 Julio 1967*  
JAIME ISEBES

*[Signature]*

Ediciones de la Universidad