

387068

P. 46.585

NOH-B
MDL/AMD
Cas S. 69/56

387068

22 ENE 56



Memoria descriptiva

SECCION	INDICACION
CLASIFICACION	C
CLASE	CO1
SUBCLASE	B

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de SOLVAY ET CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en rue du Prince Albert 33, Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PERCARBONATO DE SODIO"
(Clase Internacional CO1b)

18.1.71

387068

22 ENE



El presente invento concierne a un procedimiento mejorado de preparación de percarbonato de sodio, de fórmula $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, al estado de gránulos resistentes a la abrasión.

5 El procedimiento clásico de preparación del percarbonato de sodio consiste en mezclar carbonato de sodio al estado sólido o también al estado de suspensión o de solución en agua, con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, en enfriar la mezcla de reacción con vistas a
10 cristalizar el percarbonato, y después en separar este último desde el medio de reacción. En las mejores condiciones, el rendimiento de producto terminado es del orden de 75% con relación al peróxido de hidrógeno empleado.

15 Para mejorar este rendimiento, es usual corrientemente introducir en la mezcla, en el curso de la reacción, una cantidad importante de NaCl para disminuir la elevada solubilidad del percarbonato en las aguas madres de cristalización; a pesar de esta operación, denominada salificación o precipitación salina, no se alcanzan más que rendimientos del orden de 80-85% con relación al peróxido de
20 hidrógeno empleado y de 70-75% con relación al carbonato de sodio, el cual es introducido generalmente en exceso con relación al peróxido de hidrógeno; además, por razón de las cantidades relativamente importantes de NaCl añadidas al medio de reacción, del orden de 0,5 a 1 kg de NaCl/
25 kg de percarbonato recogido, hay que devolver el ciclo de preparación una parte muy importante de las aguas madres. Esta recirculación provoca una acumulación de las impurezas en las aguas madres y por consiguiente también en el
30 percarbonato obtenido; estas impurezas pueden perjudicar a



la estabilidad del percarbonato. Por otra parte, la presencia de una cantidad importante de NaCl en las aguas madres que impregnan el percarbonato de sodio, después de su separación desde el medio de reacción, provoca un aumento
5 del contenido de NaCl del producto final, que puede llegar hasta 2,5-3%.

Se pueden preparar también el percarbonato de sodio por acción de peróxido de sodio sobre bicarbonato de sodio en presencia de una solución acuosa de peróxido de
10 hidrógeno; en este caso igualmente, es necesaria una precipitación salina con NaCl.

También es sabido preparar productos de adición con peróxido de hidrógeno, especialmente un percarbonato de sodio particular de fórmula $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ por in-
15 troducción de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en un lecho fluidificado constituido por carbonato de sodio sólido, siendo tal la concentración del peróxido de hidrógeno que la proporción $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ sea la misma que en el producto acabado; en este procedimiento, el aire u otro gas de
20 fluidificación, introducido a la temperatura ambiente, sirve únicamente para evacuar las calorías que resultan de la reacción.

Este procedimiento suministra productos cuyas granulometría, densidad aparente, y resistencia a la abra-
25 sión están ligadas con las propiedades correspondientes de los granos del carbonato de sodio utilizado. Necesita además el empleo de soluciones concentradas de peróxido de hidrógeno y no permite preparar percarbonatos de sodio de fórmula $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

30 La firma solicitante ha comprobado, en el curso de

387068

22 EN



5 sus ensayos según este procedimiento, que en el curso de la reacción en lecho fluidificado entre carbonato de sodio sólido y una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, es necesario trabajar a una temperatura inferior a 25°C, y
10 utilizar soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno muy concentradas, del orden de 80-90%, para fijar la máxima cantidad posible de H_2O_2 ; además, para obtener los resultados más favorables, es necesario utilizar carbonato de sodio muy fino, con diámetro medio de aproximadamente 100
15 micras, lo cual implica caudales muy pequeños del aire de fluidificación teniendo como consecuencia una pequeña capacidad de producción del reactor con lecho fluidificado.

En estas condiciones, se observa a pesar de todo una pérdida de peróxido de hidrógeno por evaporación del
20 orden de 50%: en efecto, los granos de carbonato no reaccionan con el peróxido de hidrógeno más que en la superficie, y se obtienen en definitiva gránulos con estructura heterogénea, constituidos por un núcleo de carbonato de sodio revestido con una cáscara o envoltente de percarbonato de sodio, cuyo contenido de oxígeno activo, del orden de
25 70-80 g/kg, es evidentemente insuficiente.

La firma solicitante ha encontrado un procedimiento que permite evitar los inconvenientes antedichos y obtener percarbonato de sodio de fórmula $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ al
30 estado de gránulos resistentes a la abrasión, además, con un excelente rendimiento con relación a los reactivos empleados.

El procedimiento que constituye el objeto del invento, en el cual se evapora, en un secador con lecho fluidificado, el agua de un medio acuoso que contiene el percar-

387068



22 ENE

bonato de sodio, consiste en efectuar la evaporación de modo continuo en presencia constante de gérmenes o núcleos de percarbonato de sodio cuyas dimensiones son inferiores a las de los gránulos que se desean obtener.

5 Se influye sobre la granulometría del percarbonato de sodio recogido a la salida del secador con lecho fluidificado trabajando constantemente en presencia de núcleos o gérmenes de cristalización de los que se regula la velocidad de introducción o de formación en el secador. Estos
10 núcleos, cuyas dimensiones deben ser inferiores a las de los gránulos de percarbonato de sodio que se desean obtener, son preferentemente partículas de percarbonato de sodio. Partículas de otras per-sales inorgánicas, tales como perborato de sodio o fosfatos per-hidratados son también
15 absolutamente convenientes, dado que aseguran igualmente una repartición homogénea del oxígeno activo en los gránulos.

Diversas variantes permiten asegurar la presencia constante de los núcleos de cristalización.

20 Así, se puede alimentar por ejemplo el secador de modo continuo con una suspensión acuosa que resulta de la cristalización parcial del percarbonato de sodio; en este caso, se regula el grado de cristalización del percarbonato influyendo sobre el tiempo de contacto de los reactivos
25 antes de la alimentación en el secador con lecho fluidificado, o también sobre la temperatura del medio acuoso que contiene el percarbonato de sodio; como, además, existe interés en situarse preferentemente en condiciones tales que el percarbonato de sodio se encuentra en sobresaturación en el medio acuoso con el fin de reducir la canti-
30

387068

22 EN



dad de agua a evaporar, se trabaja entonces en presencia de inhibidores de cristalización tales como polifosfatos, etc; por lo tanto, se puede regular también el grado de cristalización de la solución acuosa de percarbonato de sodio haciendo variar la cantidad de inhibidor de cristalización.

Se puede alimentar también el secador de modo continuo con los núcleos de cristalización por una parte y, por otra parte, bien con una solución acuosa de percarbonato de sodio, bien también con los reactivos capaces de generar el percarbonato de sodio en el secador, por ejemplo una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y una solución acuosa de carbonato de sodio, introducidos de modo separado y simultáneo; en este caso, se utilizarán, en calidad de núcleos, partículas de percarbonato de sodio con diámetro medio inferior al de los gránulos preparados en el secador, obtenidos por ejemplo por trituración de una fracción de percarbonato de sodio producido en el secador con lecho fluidificado, o preparado por otro procedimiento, por ejemplo por cristalización en medio acuoso, también en este caso se pueden introducir, en calidad de núcleos, partículas de otras per-sales inorgánicas tales como perborato de sodio o fosfatos per-hidratados.

Una última variante particularmente interesante consiste en formar las partículas que actúan como núcleos de formación de nuevos gránulos, por destrucción mecánica, en el seno del secador con lecho fluidificado, de una parte de los gránulos ya formados; con esta finalidad, se equipa el secador con lecho fluidificado con dispositivos tales como agitadores, trituradores, rascadores, etc.,

387068

22 ENE



aptos para funcionar de modo continuo.

El procedimiento puesto a punto por la firma solicitante es exclusivamente un procedimiento continuo.

5 En efecto, la firma solicitante ha observado en el curso de sus ensayos varios fenómenos que se examian a continuación.

De una manera clásica, para cebar una operación de secado en lecho fluidificado, es necesario establecer de modo previo un lecho fluidificado de partículas sólidas
10 por insuflación de una corriente de aire o de otro gas, inyectar después en el lecho de partículas así constituido la fase líquida desde la que se desea evaporar el agua o el disolvente.

Trabajando de esta manera, la firma solicitante,
15 que había establecido primeramente un lecho fluidificado de partículas sólidas de percarbonato de sodio, ha comprobado que en el curso de la inyección subsiguiente en este lecho de una solución acuosa de percarbonato de sodio, no se forma ninguna partícula nueva, sino que por el contrario las partículas sólidas pre-existentes en el lecho au-
20 mentan de tamaño progresivamente.

Este fenómeno se verifica cualquiera que sea el diámetro medio de estas partículas al principio, y al cabo de un cierto tiempo los gránulos que resultan de este aumento de tamaño adquieren dimensiones demasiado im-
25 portantes para poder permanecer al estado fluidificado; entonces caen a la base del secado y el lecho fluidificado se desceba; provediendo de esta manera, es necesario por lo tanto interrumpir la operación cada vez que los grá-
30 nulos han alcanzado la dimensión deseada y volver a comen-

387068

22 ENZ



zar el ciclo; en otros términos, se trata esencialmente de un procedimiento discontinuo poco práctico.

Por el contrario, la firma solicitante ha podido comprobar que alimentando el lecho fluidificado de percarbonato de sodio con una suspensión acuosa de percarbonato de sodio que resulta de la cristalización parcial del percarbonato, el aumento de tamaño de los gránulos más grandes presentes en el lecho fluidificado en un momento dado es frenado considerablemente en beneficio del aumento de tamaño de las partículas sólidas más pequeñas de nueva aportación introducidas por la suspensión. De este modo, se establece un equilibrio, del cual se puede obtener provecho para retirar de modo continuo del lecho fluidificado gránulos con dimensiones previamente determinadas.

La firma solicitante ha podido verificar igualmente que este equilibrio se establece cualquiera que sea el modo de introducción de estas partículas más pequeñas, llamadas aquí núcleos, con la condición de que esta introducción tenga lugar de modo continuo.

Por otro lado, la temperatura del aire o de otro gas introducido para mantener el lecho al estado fluidificado no parece ejercer ninguna influencia marcada, al menos en el margen de las temperaturas comprendidas entre 100 y 180°C; es sorprendente comprobar que a estas temperaturas no se ha observado ninguna pérdida de peróxido de hidrógeno por evaporación; la única pérdida de H_2O_2 , inferior al 5% en todos los ensayos, es debida únicamente a una descomposición.

En el procedimiento que constituye el objeto del invento, el percarbonato de sodio puede resultar de la ac-



ción de peróxido de sodio sobre bicarbonato de sodio en presencia de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Preferentemente, se le prepara haciendo reaccionar entre sí una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de peróxido de hidrógeno; en este caso, es interesante emplear soluciones acuosas de carbonato de sodio próximas a la saturación y soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno relativamente concentradas, por ejemplo de 15 a 35%, de manera que se reduzca la cantidad de agua a evaporar en la etapa reivindicada por la presente patente.

Además, es ventajoso preparar el percarbonato de sodio en presencia de estabilizadores conocidos, tales como por ejemplo silicato de sodio, sulfato de magnesio, silicato de magnesio, que se han formado eventualmente "in situ".

Con relación al procedimiento clásico de preparación del percarbonato por cristalización en fase acuosa, el procedimiento del presente invento presenta numerosas ventajas, especialmente:

- la supresión de la precipitación salina y la obtención de percarbonato de sodio que no contiene NaCl, el cual es perjudicial para su estabilidad.
- rendimientos con relación al carbonato de sodio de 100% y con relación al peróxido de hidrógeno de 95% y superiores.
- obtención de percarbonato de sodio con un contenido elevado de oxígeno activo, superior o igual a 145 g/kg, contra 140-142 g/kg en el procedimiento por cristalización.

387068 22 ENE 69



- obtención de una granulometría más estrecha, caracterizada por la ausencia de productos finos.

5 - aumento de la resistencia a la abrasión de los granos, es decir disminución del índice de desgaste: 1 a 2% para el percarbonato de sodio obtenido en lecho fluidificado, contra 5 a 7% para el obtenido por cristalización en medio acuoso.

10 Los valores de los índices de desgaste están dados por un ensayo que está descrito en la patente española 368.696 del 29.6.1969 a nombre de la firma solicitante.

En los ejemplos que siguen, el secador es un cilindro de 15 cm de diámetro y de 60 cm. de altura, provisto en su base con un tejido de vidrio que asegura la repartición del aire en el lecho fluidificado.

15 La alimentación del secador con el medio acuoso se efectúa en el seno de la capa fluidificada, mientras que los gránulos de percarbonato de sodio formados son evacuados por una tubería lateral situada a 12,5 cm. por encima del fondo.

20 Para hacer comenzar los ensayos, se establece en el secador un lecho fluidificado de núcleos de percarbonato de sodio de la manera siguiente: se introducen en el secador por ejemplo 200-500 g de percarbonato de sodio fino, es decir una cantidad inferior a la que corresponde al relleno completo del lecho, la cual es de 750 g para una velocidad de aire de 50 cm/segundo y se insufla por la parte inferior del secador aire previamente calentado de manera que se fluidifiquen los núcleos.

25 EJEMPLO 1

30 En una cuba de cristalización, se introduce de



modo continuo una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 20% con un caudal de 570 g/hora y una solución acuosa de carbonato de sodio al 30% con un caudal de 790 g/hora, de manera que se forme una suspensión acuosa de percarbonato de sodio en la cual el grado de cristalización es de aproximadamente 20%.

Esta suspensión acuosa es enviada de modo continuo, con un caudal de 1360 g/hora, al secador que contiene inicialmente 500 g de núcleos de percarbonato de sodio al estado fluidificado, al mismo tiempo que se insufla en ella, con la velocidad de 50 cm/segundo, aire llevado a 110°C. La temperatura del lecho fluidificado llega a 47°C.

Se evacuan por la tubería lateral 350 g de percarbonato de sodio por hora.

Las características físicas del percarbonato de sodio obtenido son la siguientes:

Oxígeno activo, en g/kg	:	147
Granulometría % de rechazo a 1,000 mm:		0,4
	0,710 mm:	6,9
	0,500 mm:	47,6
	0,350 mm:	99,1
	0,250 mm:	100,0
	diámetro medio en mm:	0,490
Indice de desgaste, en %	:	1

Ejemplo 2

El secador, que contiene al principio un lecho fluidificado de 400 g de núcleos de percarbonato de sodio, es alimentado de modo continuo con una solución acuosa de

387068



22 ENE 1971

peróxido de hidrógeno al 20% con un caudal de 975 g/hora y con una solución acuosa de carbonato de sodio al 30% con un caudal de 1350 g/hora.

5 Se asegura la presencia constante de núcleos en el lecho fluidificado por destrucción mecánica de una parte de los gránulos por medio de un rascador que funciona de modo continuo.

10 El aire, llevado a 125°C, es introducido en el secador a la velocidad de 65 cm/segundo; en estas condiciones, la temperatura del lecho fluidificado llega a 49°C.

El percarbonato de sodio granular que se evacúa por la tubería lateral a razón de 600 g/hora, presenta las características físicas siguientes:

15	Oxígeno activo, en g/kg	: 146
	Granulometría, % de rechazo a :	
	1,000 mm:	0,2
	0,710 mm:	8,2
	0,500 mm:	28,7
	0,350 mm:	73,8
20	0,250 mm:	100,0
	diámetro medio, en mm	: 0,415
	Índice de desgaste, en %	: 2

Ejemplo 3

25 El secador, en el cual se ha establecido de modo previo un lecho fluidificado de 500 g de percarbonato de sodio fino obtenido por trituración de producto granular, es alimentado de modo continuo y separadamente con una solución sobresaturada de percarbonato de sodio al 26% de
30 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ con un caudal de 2500 g/hora y con percarbo-

387068



nato de sodio fino obtenido por trituración de una parte de la producción, introducida a razón de 50 g/hora.

El aire, llevado a 150°C, es insuflado en el secador a la velocidad de 50 cm/segundo; en estas condiciones, la temperatura del lecho fluidificado llega a 54°C.

La producción horaria del secador es de 700 g de gránulos de percarbonato, de los cuales 50 g son recirculados a la alimentación después de trituración.

Las características físicas de los gránulos obtenidos son los siguientes:

Oxígeno activo, en g/kg	:	148
Granulometría, % de rechazo a 1,000 mm:		0,3
		0,710 mm: 6,0
		0,500 mm: 92,5
		0,350 mm: 99,9
		0,250 mm: 100,0
diámetro medio en mm	:	0,600
Índice de desgaste, en %	:	1

Los resultados obtenidos en estos tres ejemplos ponen en evidencia la granulometría muy estrecha y la buena resistencia a la abrasión que caracterizan a los productos obtenidos por el procedimiento según el invento.

Además, se han hecho figurar en la tabla I siguiente los resultados que muestra la evolución en el curso del tiempo de la granulometría de un percarbonato de sodio preparado según el modo operatorio del Ejemplo 3 y de un percarbonato de sodio preparado, a título de comparación, según el mismo modo operatorio, pero en el cual se ha suprimido la introducción continua de núcleos de percarbo-

387068

22 ENE 3



nato.

Tabla I

	Introducción de núcleos			No			
	Si	Si	Si	2	5	7	
Duración del ensayo, en horas	2	5	8	2	5	7	
5 % de rechazo a :	1,000 mm	0,2	0,5	0,3	1,2	2,4	20,9
	0,710 mm	3,8	8,8	4,5	10,2	53,0	95,6
	0,500 mm	61,9	96,0	90,1	27,2	99,6	99,5
	0,350 mm	99,3	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9
	0,250 mm	99,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
10 Diámetro medio, en mm	0,550	0,605	0,600	0,610	0,725	0,875	

Estos resultados muestran con claridad que la introducción continua de núcleos de percarbonato permite obtener gránulos cuyas características presentan valores casi uniformes en el curso del tiempo, mientras que la supresión de la introducción de los núcleos conduce a un aumento rápido del tamaño del producto y conduce a la parada del secador después de 7 horas de funcionamiento, por falta de fluidificación.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 14 de Enero de 1970 bajo el N.º. 70.01315, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-



tente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento de preparación de percarbonato de sodio de fórmula $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ al estado de gránulos
5 resistentes a la abrasión, por evaporación en un secador con lecho fluidificado del agua de un medio acuoso que contiene percarbonato de sodio, caracterizado porque la evaporación se efectúa de modo continuo en presencia constante de núcleo de percarbonato de sodio cuyas dimensiones
10 son inferiores a las de los gránulos que salen del secador.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el secador es alimentado con una suspensión acuosa de percarbonato de sodio que resulta de
15 su cristalización parcial.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el secador es alimentado separadamente con una solución acuosa de percarbonato de sodio y con los núcleos.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el secador es alimentado separadamente con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, con una solución acuosa de carbonato de sodio y con los núcleos.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los núcleos son formados "in situ" en el secador por destrucción mecánica de los gránulos formados en el curso de la evaporación.

6.- Procedimiento de preparación de percarbonato de sodio.

387068

22 ENE 1971



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid,

22 ENE 1971

P. A.

ANDRÉS BARRAL
Por Poderes
[Handwritten signature]

19.1.71

BPD/.

[Handwritten signature]