



4 1 3 7 2 2

413722

P-53.877

DCR-B-PKT/AMD S. 72/8

Fe-18-4-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.:

C01D

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

establecida en rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruselas,
Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE GRANULOS QUE CONTIENEN
CLORITO DE SODIO DOTADOS DE UNA ESTABILIDAD MEJORADA".

(Clase Internacional C01b)

413722



La presente invención concierne a gránulos de clorito de sodio que poseen una estabilidad mejorada; describe también procedimientos que permiten obtener tales gránulos.

5 El clorito de sodio del comercio se presenta en estado de soluciones acuosas o de producto sólido.

Es sabido que el clorito de sodio tiene sólo una estabilidad relativa y que manifiesta cierta tendencia a la descomposición --a veces explosiva-- cuando se
10 le somete a choques o a una elevación de temperatura, incluso por la simple presencia de ciertas sustancias extrañas tales como las materias orgánicas o el azufre y sus compuestos. Con objeto de evitar este inconveniente, se conoció un procedimiento de mezclar el clorito sólido con un diluyente
15 inerte compatible capaz de reducir esta sensibilidad. Se pueden citar el cloruro de sodio, el carbonato de sodio y otras sales inorgánicas, entre las cuales se mencionan los nitratos de metales alcalinos o alcalino-térreos como poseedores de una eficacia notable (patente de los EE.UU.
20 2.711.363, de fecha 9.3.1954, a nombre de FARBWERKE HOECHST A.G.).

El clorito de sodio sólido se puede presentar, por ejemplo, en estado de polvo o de gránulos. La
25 presentación en estado de gránulos se ha revelado como particularmente interesante, especialmente por el hecho de que la

413722



ausencia de pequeñas partículas reduce los riesgos de toxicidad y el peligro de incendio en contacto con materias combustibles; además, los procedimientos de granulación permiten obtener partículas de composición homogénea y de dimensiones pre-

5 determinadas. En este orden de ideas, la Sociedad Solicitante ha descrito, en una patente anterior (patente belga 765.629, de fecha 13.4.1971), un procedimiento de fabricación de gránulos de clorito de sodio a partir de un medio acuoso que contiene este producto, procedimiento caracterizado por el hecho

10 de que se evapora el agua de dicho medio acuoso por introducción de éste en un secador de lecho fluidizado, efectuándose el secado en presencia constante de gérmenes cuyas dimensiones son inferiores a las de los gránulos deseados; la solución y/o el sólido utilizados en este procedimiento pueden contener una sustancia inorgánica inerte compatible con el clorito.

15

Si bien tales gránulos están ya dotados de una estabilidad satisfactoria, se impone investigar en busca de medios que permitan llevar esta propiedad a un nivel lo

20 más elevado posible.

Los trabajos de la Sociedad Solicitante orientados hacia este objetivo, la han llevado a comprobar que los gránulos a base de clorito de sodio completamente revestidos de una sustancia inorgánica inerte y compatible poseen

25 propiedades de estabilidad superiores a las de los productos

413722

77



conocidos hasta el presente, en particular en lo que concierne a la tendencia a la descomposición debida a la presencia de sustancias extrañas.

5 Por ello, el objeto de la presente invención consiste en gránulos que contienen clorito de sodio dotados de una estabilidad mejorada, caracterizados por el hecho de que su superficie está constituida exclusivamente por una sal inorgánica inerte y compatible con el clorito o por una mezcla de dos o varias de tales sales.

10 El centro de los gránulos así revestidos puede ser de clorito solo o, la mayor parte de las veces, de una mezcla de clorito con una o varias otras sales, especialmente diluyentes; es posible, por ejemplo, someter al revestimiento gránulos preformados fabricados por el procedimiento de granulación en lecho fluidizado descrito en la patente anteriormente citada de la Sociedad Solicitante.

15 El método utilizado para el revestimiento de los gránulos preformados no constituye un criterio crítico de la invención. Todos los procedimientos de revestimiento conocidos en sí mismos pueden ser utilizados con la condición de que sean compatibles con las propiedades del clorito de sodio. Así, un método particularmente ventajoso consiste en revestir gránulos preformados de clorito de sodio sometién-
20 dolos, en lecho fluidizado y a temperatura adecuada, a la pulverización de una solución que contiene una o varias sustan-
25

413722



5 cias inorgánicas inertes y compatibles, siendo la temperatura tal que permita una evaporación rápida del disolvente. Otros procedimientos son convenientes también para fabricar gránulos a base de clorito de sodio, completamente revestidos de una o varias sustancias de revestimiento inertes, por ejemplo por tratamiento de gránulos preformados con una solución de revestimiento en una solera giratoria, en un tambor granulador o en cualquier otro dispositivo equivalente. El punto característico de la invención reside en el hecho de que los gránulos que contienen clorito de sodio deben estar completamente recubiertos de un revestimiento, ejerciendo éste desde ese momento una propiedad de barrera que disminuye la sensibilidad del clorito.

15 La sustancia o sustancias de revestimiento se pueden seleccionar entre las sales inorgánicas inertes y compatibles con el clorito, particularmente entre los nitratos, los carbonatos o bicarbonatos, los fosfatos, los silicatos y los cloruros de metales alcalinos o alcalino-térreos. Están especialmente indicadas las sales de sodio o de potasio.

20 Quedará más esclarecida la invención a la vista de los ejemplos que se dan a continuación, a los cuales no es preciso dar, sin embargo, carácter alguno limitativo del alcance de la invención.

25 Ejemplo 1 - Revestimiento en lecho fluidizado

413722

17



Se describe en este ejemplo un procedimiento de revestimiento discontinuo, en lecho fluidizado, de granulos preformados.

5 El aparato utilizado consiste en un cilindro de 30 cm de diámetro y de 150 cm de altura, provisto en su base de una placa de distribución del gas (orificios de 2 mm). Está previsto, además, un haz tubular para calentamiento mediante vapor de agua expandido a una presión efectiva de 1 kg/cm².

10 Inicialmente se introducen en este aparato 40 kg de granulos homogéneos de clorito técnico, con 80% de clorito de sodio, de granulometría comprendida entre 0,5 y 0,6 mm y cuyo peso específico por caída libre es 1,45 kg/dm³, obtenidos según el procedimiento de granulación en lecho fluidizado descrito en el ejemplo 2 de la patente anteriormente
15 citada de la Sociedad Solicitante (patente belga 765.629). Se hace pasar, por la placa de distribución del gas, un caudal de aire de 150 m³ normales/hora calentado a 120°C y se introducen, por medio de un pulverizador neumático colocado en
20 la pared a 15 cm del fondo, en 5 horas y media, 54 kg de una solución de sustancia de revestimiento que contiene 800 g de nitrato de sodio por kg de agua. Debido a la temperatura del aire de fluidización y al calor desprendido por el haz tubular, la temperatura del lecho fluidizado es de 60°C; la
25 altura del lecho es de 60 cm.

413722



Se trasiegan del aparato, después de dete-
ner su funcionamiento, 64 kg de gránulos que comprenden en
total 50% de clorito de sodio pero totalmente revestidos de
nitrato de sodio. La granulometría media de estos gránulos
5 es de 0,75 mm; el peso específico por caída libre es de
1,35 kg/dm³.

En lugar de proceder en régimen discontinuo
como anteriormente, se puede realizar el revestimiento en
lecho fluidizado en régimen continuo. En este caso, es
10 útil trabajar en un lecho dividido en varios compartimientos
a fin de imponer un cierto método. La salida del producto
revestido se puede hacer por simple desbordamiento o por
elutriación por una tubuladora situada a un nivel cualquiera
del lecho.

15

Ejemplo 2 - Revestimiento en solera giratoria

La solera giratoria utilizada tiene un diá-
metro de 70 cm y una altura de 11,5 cm. Dicha solera es arras-
trada por un variador de velocidades accionado a motor. La
20 inclinación de la solera se puede regular. El calentamiento
de la solera es proporcionado por soplado de aire caliente en
la superficie del lecho de gránulos.

La solución es conducida a la parte superior
del lecho de gránulos por un pulverizador perforado con un
25 solo orificio.

413722



Un rascador impide la acumulación de las costras y favorece el mezclado.

5 El clorito de 80% se introduce por la parte superior del aparato, y un vertedero regula la altura de producto en la solera giratoria.

La carga inicial consiste en 15 kg de gránulos de clorito técnico (80% de NaClO_2) de 0,6 mm de diámetro aproximado, procedentes de otro aparato de granulación.

10 La inclinación de la solera es de 48° , la velocidad de rotación de 32 vueltas/minuto, y la temperatura del lecho de partículas es de 60°C .

15 La solución inyectada tiene una concentración de 444 g de NaNO_3 /kg de solución, y se halla a una temperatura de 20°C . El caudal de solución es de 36 kg de solución/hora.

El clorito técnico introducido tiene la composición siguiente:

20	NaClO_2	800 g/kg
	NaClO_3	20 g/kg
	NaCl	150 g/kg
	NaOH	5 g/kg
	Na_2CO_3	20 g/kg

25 El caudal de clorito técnico es de 2,67 kg/h. Después de un tiempo suficiente de puesta a régimen, la pro-

413722

17



ducción de granulado mixto de clorito revestido de nitrato es de 4,27 kg/h; el producto tiene la composición siguiente:

	NaClO_2	500 g/kg
5	NaClO_3	12,5 g/kg
	NaCl	93,9 g/kg
	NaOH	3 g/kg
	Na_2CO_3	12,5 g/kg
10	NaNO_3	375 g/kg

El diámetro medio del producto revestido es de 0,75 mm. El peso específico por caída libre es de 1,3 kg/dm³.

15 Ejemplo 3 - Revestimiento en tambor giratorio

El tambor giratorio tiene un diámetro de 0,5 m y una longitud de 1,2 m. Descansa sobre rodillos. Es arrastrado por un variador de velocidades accionado a motor, y su inclinación es regulable.

20 Los extremos del cilindro giran en empaquetaduras mantenidas por collares.

Se puede disponer un árbol provisto de paletas en el fondo del tambor; el eje de este árbol es paralelo al eje del tambor, y su sentido de rotación es inverso al del tambor.

7.5.73

413722

17 MAY 1973



La velocidad de rotación es proporcional a la velocidad de rotación del tambor.

Es posible, por tanto, producir así un movimiento interior de vaivén en los gránulos.

5 En el extremo del tambor, un vertedero regula la altura de la capa de gránulos en el tambor.

El calor es aportado por gases calientes que atraviesan el tambor. La salida del tambor se mantiene a la presión atmosférica.

10 La carga inicial de clorito técnico (80% de NaClO_2) es de 20 kg. El caudal de clorito técnico se introduce en la entrada del aparato, a un régimen de 4,13 kg/h; el diámetro medio es de 0,6 mm. Este producto procede de otro aparato de granulación.

15 La solución de NaNO_3 es introducida por un pulverizador de varios orificios que deja verter la solución sobre los gránulos. El caudal de solución es de 5,58 kg de solución/h, y su concentración de 444 g de NaNO_3 /kg de solución. La solución se introduce a 20°C.

20 La velocidad de rotación del tambor es de 20 vueltas/minuto, y la inclinación es de 5 cm/m. La temperatura del lecho de gránulos es de 60°C. El caudal de aire caliente a 120°C es de 120 kg de aire/hora. La producción alcanza 6,61 kg de granulado mixto de clorito revestido de nitrato de la misma composición que el del ejemplo anterior.

25

413722



El peso específico por caída libre del producto obtenido es de 1,25 kg/dm³.

Ejemplo 4

5 Los ensayos relacionados a continuación tienen por objeto evaluar la estabilidad del clorito de sodio bajo diversas presentaciones.

Se han realizado dos tipos de ensayo, denominado uno de ellos "ensayo del cigarrillo", y estando orientado el otro a una medida de la temperatura de descomposición.

El ensayo del cigarrillo está basado en el hecho comprobado de que cuando se pone un cigarrillo encendido en contacto con el clorito, la elevación local de la temperatura provoca la descomposición del clorito y el oxígeno liberado activa la combustión del cigarrillo propagando así rápidamente la descomposición. Es posible determinar cualitativamente y con gran rapidez la extensión y la violencia de la descomposición, dado que se puede separar sin dificultad la masa compacta de producto escorificado. Se realiza el ensayo depositando horizontalmente medio cigarrillo encendido en el centro de una tortera de 24 mm de altura, 142 mm de sección de base y 172 mm de sección superior, que contiene 200 g del producto examinado.

25 Para la medida de la temperatura de descom-

413722



posición, se introducen 10 g del producto a examinar en un
crisol de porcelana (30 x 25 mm) que se introduce, abierto,
en un horno eléctrico cuya velocidad de calentamiento se re-
gula de tal manera que se aumente la temperatura en aproxi-
5 madamente 2°C por minuto. La pared del crisol está perfo-
rada, a la mitad de su altura, por un orificio de tal diá-
metro (aproximadamente 3 mm) que se pueda introducir por
él un termopar de cromel-alumel constituido por hilos de
0,64 mm de diámetro empotrados en una vaina de porcelana
10 cuyo diámetro exterior es de 2,8 mm. Las variaciones de la
fuerza electromotriz engendradas por la elevación de la tem-
peratura son registradas por puntos cada 3 segundos en un re-
gistrador HONEYWELL cuya escala está limitada a 25 mV. Se
anotan así fácilmente las variaciones de la temperatura en
15 función del tiempo, traduciéndose la descomposición térmica
del producto ensayado por una subida repentina de la tempera-
tura. La comparación de las temperaturas de descomposición
de las diversas muestras examinadas permite evaluar la tenden-
cia a la descomposición de los distintos productos.

20 Estos dos ensayos se han realizado sobre grán-
ulos no revestidos que contienen 50% de clorito de sodio y
50% de nitrato de sodio, y sobre gránulos con 50% de clorito
de sodio cuya superficie exterior está constituida únicamente
por nitrato, habiéndose preparado estos últimos gránulos reves-
25 tidos como se describe en el Ejemplo 1. En ausencia de mate-

413722



rias contaminantes, que puedan acelerar la descomposición del clorito, se han obtenido los resultados que se indican a continuación:

5 - ensayo del cigarrillo: en los dos casos, reacción parcial localizada en el recinto en que se halla el cigarrillo, y que no se propaga; pérdida de peso nula;

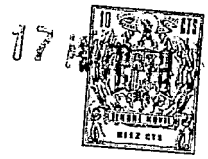
10 - medida de la temperatura de descomposición: 198°C para los gránulos revestidos, y 185°C para los gránulos no revestidos.

15 Se puede llegar a la conclusión de que, en ausencia de contaminantes, los gránulos revestidos y los gránulos no revestidos tienen un comportamiento bastante similar, apreciándose sin embargo una ligera superioridad de los gránulos revestidos.

20 En presencia de materias contaminantes, los gránulos revestidos manifiestan, por el contrario, una superioridad acusada, en especial por lo que se refiere a la temperatura de descomposición. Las tablas 1 y 2 que figuran a continuación, resumen los resultados constatados.

25 Para el ensayo del cigarrillo, se comparan los gránulos de 50% de clorito de sodio revestidos y no revestidos, tal como se obtienen y en presencia de 2% de azufre

413722



sublimado (contaminante tipo); se ha determinado la pérdida de peso de la muestra en %, la masa escorificada en % en peso, y las características de la reacción en presencia del cigarrillo.

5

Para la determinación de la temperatura de descomposición, se comparan también gránulos de 50% de clorito de sodio revestidos y no revestidos, siendo los contaminantes, respectivamente, azufre sublimado, glucosa y aceite mineral, añadidos a razón de 2% en peso.

10

15

20

25

7.5.73

413722



Tabla 1 - Ensayo del cigarrillo

Productos Examinados	Tal como se obtienen			En presencia de 2% de S sublimado		
	Pérdida de peso %	Masa escofificada %	Características de la reacción	Pérdida de peso %	Masa escofificada, %	Características de la reacción
Gránulos no revestidos con 50% de clorito de sodio (50% de NaNO_3)	0	2	local	7	93	total y rápida
Gránulos revestidos con 50% de clorito de sodio (12,5% de NaCl , 37,5% de NaNO_3)	0	2	local	5	95	total, pero <u>muy lenta</u>

413722



Tabla 2 - Temperatura de descomposición, °C

Productos examinados	Tal como se obtienen	+ 2% de S sublimado	+ 2% de glucosa	+ 2% de aceite
Gránulos no revestidos con 50% de clorito de sodio	185	56	100	187
Gránulos revestidos con 50% de clorito de sodio	198	201	139	187

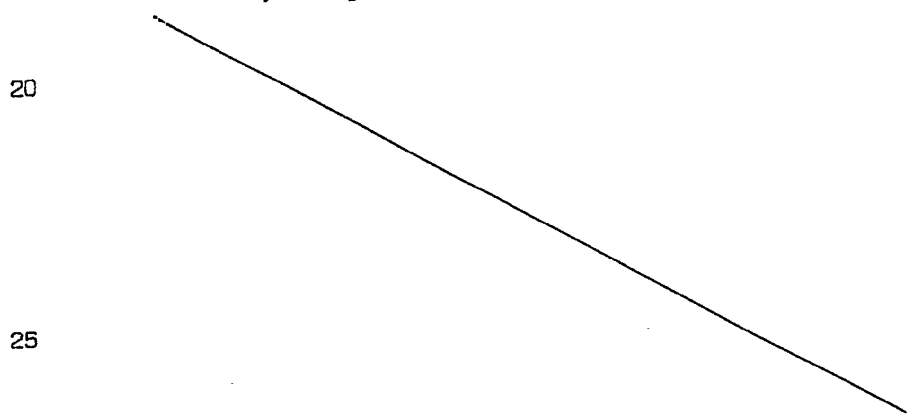


413722

En el caso de empleo de aceite como contaminante, la temperatura de descomposición es la misma para los gránulos revestidos y no revestidos; esto se debe atribuir al hecho de que el contaminante es líquido y que, como tal, se difunde a través de la masa de los gránulos, estén éstos revestidos o no.

Además del avance técnico indicado en las tablas anteriores, se ha comprobado que, en presencia de azufre sublimado, los gránulos no revestidos se descomponen espontáneamente y de manera violenta después de permanecer almacenados durante 3 horas a la temperatura ambiente, mientras que los gránulos revestidos no sufren esta descomposición espontánea ni aun después de permanecer almacenados durante 5 días.

Es evidente que la mejora de la estabilidad de los gránulos de clorito es función de la cantidad de sustancia de revestimiento utilizada. Este hecho se aprecia en las tablas 3 y 4 siguientes:



7.5.1973

413722



Tabla 3 - Influencia de la cantidad de sustancia de revestimiento.

Ensayo del cigarrillo

Productos examinados	Tal como se obtienen			En presencia de 2% de S sublimado		
	Pérdida de peso, %	Masa escorificada, %	Características de la reacción	Pérdida de peso, %	Masa escorificada, %	Características de la reacción
Gránulos no revestidos con 80% de NaClO_2 (20% de NaCl)	7	93	total y rápida	35	66	total y <u>violenta</u>
Gránulos revestidos con 70% de NaClO_2 (17,5% NaCl - 12,5% NaNO_3)	0	5	local	25	75	total y rápida
Gránulos revestidos con 60% de NaClO_2 (15% de NaCl - 25% de NaNO_3)	0	2	local	8	92	total pero lenta
Gránulos revestidos con 50% de NaClO_2 (12,5% de NaCl - 37,5% de NaNO_3)	0	2	local	5	96	total pero <u>muy lenta</u>

413722

17



Tabla 4 - Influencia de la cantidad de sustancia de revestimiento.

Temperatura de descomposición, °C

Productos examinados	Tal como se obtienen	+ 2% de azufre sublimado
Gránulos no revestidos con 80% de NaClO_2	204	112
Gránulos revestidos con 70% de NaClO_2	199	131
Gránulos revestidos con 60% de NaClO_2	202	163
Gránulos revestidos con 50% de NaClO_2	198	201

413722



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 4 de Mayo de 1972, bajo el nº 117.080, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la fabricación de gránulos que contienen clorito de sodio dotados de una estabilidad mejorada, caracterizado por el hecho de que gránulos preformados que contienen clorito de sodio son revestidos por medio de una o varias sales inorgánicas inertes y compatibles con el clorito.

20

2ª.- Un procedimiento para la fabricación de gránulos que contienen clorito de sodio dotados de una estabilidad mejorada de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la o las sales orgánicas inertes utilizadas para el revestimiento se seleccionan entre los

25

7.5.73

- 20 -

arte

413722



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

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

5

17 MAYO 1973

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaso
Per Fedeg

10

15

20

25

7.5.73

TM