

AI 422917 760916 COIB 11/10

422917



Fe 26-3-76

COIB

422917

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 25, Boulevard de l'AMIRAL BRUIX,
Paris 16, Francia.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO DE ESTABILIZACION
DEL CLORITO SODICO.

Prioridad: Patente francesa n.º 73 03917 del 5.2.73.

422917

- 2 -



1 Esta invención se refiere a la estabilización en almacenamiento del clorito sódico.

5 El clorito sódico no es un producto estable en almacenamiento. Es peligroso en forma anhidra: la presencia de un "punto caliente", como cualquier calentamiento brusco, puede provocar su explosión por dismutación en cloruro y clorato que puede dismutarse a su vez. En forma de su hidrato $\text{NaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no es estable en almacenamiento nada más que a una temperatura inferior a unos 38°C . En efecto, a una temperatura superior a este valor, el clorito sódico se disuelve en su agua de hidratación y se apelmaza durante el enfriamiento posterior. Esto es extraordinariamente molesto, en especial en los países cálidos.

15 Hasta la fecha no se ha propuesto ninguna solución válida para resolver el problema del almacenamiento del clorito sódico. Se ha propuesto estabilizar el clorito sódico en forma anhidra por dilución con cuerpos inertes sólidos, por ejemplo con nitrato sódico. Pero para alcanzar un efecto de estabilización válido, es necesario agregar el cuerpo inerte en una proporción del orden del 30 al 40 % del peso del clorito sódico a estabilizar. Por lo tanto, el título de clorito sódico del producto así estabilizado disminuye fuertemente.

20 La firma solicitante ha comprobado que el clorito sódico solo presentaba riesgo de descomposición si contenía menos de alrededor del 5 % en peso de agua. El clorito sódico que contiene alrededor del 5 % de agua o más ya no presenta peligro de descomposición porque, en caso de calentamiento brusco del producto, la cantidad de calor absorbida por el agua es suficiente para impedir la dismutación. Sin embargo, 25
30 el clorito sódico que contiene por lo menos alrededor de 5 %

422917



1 de agua se apelmaza si se lleva a una temperatura superior a
unos 38°C y después se enfría a continuación, como ya se ha
mencionado más arriba.

5 Esta invención proporciona un método de estabiliza-
ción del clorito sódico sencillo y eficaz, que permite evi-
tar a la vez el riesgo de descomposición del producto y su
apelmazamiento y permite no disminuir de forma sensible el
título de clorito sódico del producto estabilizado.

10 La estabilización del clorito sódico según esta inven-
ción consiste en agregar a dicho clorito una sal químicamente
inerte frente al clorito sódico y teniendo por lo menos un
hidrato cuyo punto de fusión sea superior a unos 50°C, en
cantidad tal que dicha sal pueda captar una cantidad de agua
por lo menos igual a alrededor del 5 % en peso del clorito
15 a estabilizar, estando tomados el clorito y la sal en una
forma tal que la relación en peso del agua, que está presente
después de la adición de dicha sal, con respecto al clorito
de sodio a estabilizar sea por lo menos igual a alrededor
del 5 % y secar el producto de manera que la cantidad de
20 agua no captable potencialmente por dicha sal estabilizante
se reduzca a un valor prácticamente nulo.

25 El clorito sódico a estabilizar puede encontrarse en
forma anhidra, en forma de su hidrato o bien en solución.
En el caso en que contenga menos de alrededor del 5 % en pe-
so de agua, la sal estabilizante debe ser agregada en forma
hidratada de tal manera que la relación en peso de agua a
clorito sea, una vez efectuada la adición de dicha sal esta-
bilizante, por lo menos igual al 5 % aproximadamente.

30 La firma solicitante ha comprobado, de forma sorpren-
dente, que cualquiera que sea la forma bajo la cual se en-

422917

- 4 -



1 encuentran el clorito a estabilizar y la sal estabilizante, la
recuperación del agua durante el secado se hacía en favor de
la sal estabilizante, seleccionada según los criterios dados
más arriba, y no del clorito.

5 Las sales estabilizantes que pueden ser utilizadas
según esta invención, evidentemente, deben ser químicamente
inertes frente al clorito sódico. Deben tener por lo menos
un hidrato cuyo punto de fusión sea superior a unos 50°C. Sin
embargo, es necesario observar que este valor de 50°C no es
10 crítico. El punto de fusión del hidrato de la sal estabilizan-
te simplemente debe ser suficientemente elevado para que el
efecto de estabilización resulte satisfactorio incluso en
climas muy cálidos.

15 El experto en la técnica puede determinar fácilmente
las sales estabilizantes utilizables según esta invención te-
niendo en cuenta los criterios dados más arriba: inercia quí-
mica frente al clorito sódico y existencia de por lo menos un
hidrato con un punto de fusión superior a unos 50°C. Se obser-
va, por ejemplo, que el fosfato sódico Na_3PO_4 puede conve-
20 nir como sal estabilizante según esta invención: es químicamente
inerte frente al clorito sódico y posee un decahidrato
estable hasta unos 65°C. Por el contrario, el acetato sódico
que posee un trihidrato estable hasta unos 58°C no puede con-
venir como sal estabilizante según esta invención porque no
25 es químicamente inerte frente al clorito sódico. Por lo tan-
to, es fundamental seleccionar la sal estabilizante utiliza-
ble según esta invención teniendo en cuenta los dos criterios
inscritos en lo que antecede y no uno sólo de ellos.

30 Como ejemplos de sales estabilizantes citaremos, sin
que esto constituya una limitación, el fosfato sódico, el

422917



1 metaborato sódico, el hipoclorito sódico, el pirofosfato só-
 dico, el pirofosfato potásico, el carbonato sódico, el car-
 bonato mixto de sodio y potasio $KNaCO_3$, la schömita $K_2Mg(SO_4)_2$,
 5 el sulfato magnésico, el cloruro magnésico y el cloruro cálcico.

Recordaremos también al arseniato ácido de sodio Na_2HASO_4 con un hidrato de $12H_2O$ estable hasta unos $100^\circ C$, que podría ser utilizable según la invención si no fuera un veneno.

10 La cantidad de sal estabilizante a agregar al clorito sódico a estabilizar según la invención debe ser tal que esta sal pueda captar una cantidad de agua por lo menos igual a alrededor del 5 % del peso del clorito a estabilizar. Sea una sal estabilizante S apropiada de la que un hidrato $S.nH_2O$ posee un punto de fusión superior a unos $50^\circ C$. Se designa por M (en gramos) su peso molecular en forma anhidra y por P (en gramos) el peso de clorito sódico que se desea esta-
 15 bilizar. Es necesario que la sal estabilizante pueda captar $P \times \frac{5}{100}$ g de H_2O . Por lo tanto, es necesario añadir al clorito sódico por lo menos $x = \frac{0,05 M \times P}{18 n}$ g de la sal estabilizante considerada. Se define y como el porcentaje mínimo en peso de sal estabilizante a añadir con relación al clorito sódico a estabilizar $y = \frac{5 M}{18 n}$, calculándose y sobre la base del peso del agente estabilizante bajo forma anhidra.
 20 Cuanto más pequeño sea el valor de y, menos se reducirá el título del clorito sódico estabilizado. Por lo tanto, interesa emplear sales estabilizantes apropiadas para las cuales n sea elevado. Por ejemplo, el empleo del fosfato sódico Na_3PO_4 , que posee un hidrato de $10H_2O$ estable hasta $65^\circ C$, es
 25
 30

422917



1 especialmente ventajoso. Por el contrario, el empleo del car-
bonato sódico, que posee un monohidrato estable hasta unos
102°C, no es interesante desde el punto de vista industrial.
A título comparativo, para estabilizar 100 g de clorito só-
5 dico según la invención es necesario emplear alrededor de
4,6 g de fosfato sódico o bien 30 g de carbonato sódico.

Se realiza un secado cuando el agua presente en el
clorito sódico al que se ha agregado la sal estabilizante no
es potencialmente captable en su totalidad por dicha sal.

10 El secado se efectúa hasta que la cantidad de este
"agua en exceso" sea prácticamente nula.

15 Sin embargo, hay que advertir que se puede tolerar
una cierta cantidad de agua en exceso, del orden del 1 al 2 %
del peso del clorito, sin que el producto se apelmace, a
condición de que los granos del producto estabilizado sean
bastante gruesos, es decir, que sean superiores a unos 2 mm
en su dimensión más pequeña. En efecto, si los granos son
suficientemente gruesos, el "puenteo" entre los granos es
limitado. Por consiguiente, para granos gruesos es posible
20 una cierta tolerancia sobre la cantidad de agente estabili-
zante a añadir o bien sobre la consecución del secado sin
perjudicar a la buena calidad de la estabilización. El seca-
do se efectúa habitualmente a una temperatura comprendida en-
25 tre unos 20 y 50°C. La temperatura máxima del secado, no obs-
tante, no es crítica y puede sobrepasar el valor anterior.
Depende de la estabilidad térmica del hidrato considerado de
la sal estabilizante y de la forma y de la progresividad del
secado. El secado se efectúa por cualquier medio apropiado
30 accesible al experto en la técnica, por ejemplo en lecho
fluidificado.

422917



1 El clorito sódico que puede ser estabilizado según esta invención puede ser puro o de calidad "técnica".

5 Las impurezas contenidas en el clorito sódico técnico, por otra parte, pueden ser sales utilizables como sales estabilizantes de acuerdo con esta invención.

10 Por lo demás, la firma solicitante ha comprobado en este aspecto que se podía emplear según la invención una mezcla de sales estabilizantes que respondieran a los criterios antes definidos, a condición de que fueran compatibles, es decir, que no dieran lugar a una reacción de formación de otra sal que no poseyera un hidrato o bien que poseyera un hidrato de estabilidad insuficiente.

15 Pero incluso en estos últimos casos es suficiente introducir las sales en forma anhidra en el clorito sódico que contiene alrededor de 5 % en peso de agua.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención de forma no limitativa.

EJEMPLO 1

20 Durante el proceso de preparación del clorito sódico se recogen en el tambor del filtro giratorio, a la salida de la artesa, 5154 g de una torta de clorito apenas escurrida. A esta pasta, cuya temperatura es de 60°C, se incorporan 600 g de fosfato trisódico, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, finamente molido en un molturador. Se granula la pasta obtenida. Los gránulos cilíndricos de 3 mm de diámetro y 6 mm de longitud tienen la composición siguiente:

25	NaClO_2 :	76,4 %
	Na_3PO_4 :	6,0 %
	H_2O :	16,0 %
30	inertes:	1,6 % (NaCl , NaClO_3 , etc.)

422917



1 Una parte de los gránulos así obtenidos, es decir
1605 g, se introduce en un secador de lecho fluidificado que
lleva una parrilla de 157 cm² de sección recorrida por aire
precalentado a 45°C. La velocidad del aire es de 2 m/segundo.
5 Al cabo de 15 minutos, se recogen 1321 g de granulado cuyo
análisis es:

NaClO ₂	:	84,0 %
Na ₃ PO ₄	:	6,6 %
H ₂ O	:	7,6 %
inertes	:	1,8 %

10 El ensayo de apelmazamiento del producto se efectúa de
la forma siguiente: se llena un tubo de vidrio de 1 m de al-
tura y 6 cm de diámetro con el producto hasta una altura de
0,75 m, que representa la carga normal de un barril de clo-
15 rito sódico. Se coloca el tubo así llenado en una estufa a
50°C y se observa la resistencia del producto.

El clorito estabilizado según este ejemplo no siempre
se ha derrumbado al cabo de 5 meses en estas condiciones. El
examen del producto por difracción de rayos X no descubre la
20 presencia del trihidrato NaClO₂.3H₂O.

A título comparativo, un clorito sódico no estabiliza-
do, cuya composición es:

NaClO ₂	:	81 %
Na ₂ SO ₄	:	5 %
sales diversas:	:	3 %
H ₂ O	:	11 %

25 colocado en un barril similar a 50°C se desploma al cabo de
1 hora formando una pasta escalonada sobre 0,3 m de altura.

30 La estabilidad térmica es determinada poniendo un punto
caliente (llama o varilla de hierro calentada) en contacto

422917



1 con el producto y observando si la reacción de descomposición se propaga con llama.

El producto de este ejemplo pasa con éxito el ensayo de estabilidad térmica.

5

EJEMPLO 2

Se retira la torta de filtración de clorito (3762 g) no a la salida de la artesa del filtro giratorio sino en una zona donde está completamente escurrida. El fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 265 \text{ g}$) se introduce no en forma de polvo sino en forma de solución saturada a 70°C (es decir, con 170 g de agua suplementaria). Después de moler y granular como en el caso anterior, el análisis de los gránulos es el siguiente:

15

NaClO_2	:	80,0 %
Na_3PO_4	:	6,8 %
H_2O	:	13,0 %

Secando durante 10 minutos a 45°C , la cantidad de agua es reducida al 7,8 %. El análisis de los gránulos es:

20

NaClO_2	:	85,0 %
Na_3PO_4	:	7,2 %
H_2O	:	7,8 %

y soportan con éxito los ensayos de estabilidad térmica y de apelmazamiento mencionados en el Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 3

25

Este ejemplo se refiere a la adición de fosfato sódico al clorito a estabilizar, juntamente con sulfato sódico.

30 Se toman 1496 g de la torta de clorito a la que se adicionan, en un mezclador, 316 g de fosfato sódico $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y 212 g de sulfato sódico anhidro, Na_2SO_4 . Los gránulos obtenidos como en el caso anterior, antes y después del secado

422917



1 en lecho fluidificado como en el Ejemplo 1, dan el siguiente análisis:

	<u>Antes de secar</u>	<u>Después de secar</u>	
5			
	NaClO ₂	71,2 %	79,0 %
	Na ₃ PO ₄	6,0 %	6,6 %
	Na ₂ SO ₄	9,3 %	10,3 %
	H ₂ O	13,5 %	4,1 %

10 Los ensayos de estabilidad y de apelmazamiento efectuados como en el Ejemplo 1 sobre el producto citado demuestran que el producto es estable. El ensayo de apelmazamiento se detuvo al cabo de 4 meses, observándose que los granulados habían mantenido su forma y continuaban despegándose muy fácilmente.

EJEMPLO 4

15 Este ejemplo ilustra la importancia del criterio de inercia química de la sal estabilizante frente al clorito sódico.

20 A la torta de filtración escurrida de clorito sódico (1620 g) se añaden en el molturador 300 g de acetato sódico NaCH₃COO·3H₂O. Después de granular y secar como en los ejemplos anteriores, se obtienen unos granulados cuya composición es la dada más adelante. Estos gránulos no se apelmazan pero la reacción de descomposición, una vez desencadenada, en lugar de detenerse en algunos segundos como en los
25 Ejemplos 1 a 3, se propaga con llama hasta la destrucción completa de la muestra.

30 La composición de los granulados antes y después del secado es la siguiente:

422917



1

	<u>Antes de secar</u>	<u>Después de secar</u>
NaClO ₂	71,9	80,0
NaCH ₃ COO	9,4	10,5
Inertes	2,3	2,6
H ₂ O	16,4	6,9

5

EJEMPLO 5

Una muestra tomada en el filtro rotatorio tiene la composición siguiente:

10

NaClO ₂	:	83,6 %
Inertes	:	5,4 %
H ₂ O	:	11,0 %

Se molturan 1000 g de este producto a 60°C con una solución que contiene 127 g de CaCl₂.2H₂O y 69 g de agua.

15

Se granula la pasta y después de endurecerla al aire, el análisis es el siguiente:

NaClO ₂	:	71,8 %
Inertes	:	4,6 %
CaCl ₂	:	8,3 %
H ₂ O	:	15,3 %

20

Se seca durante 20 minutos en aire a 50°C y se obtienen unos granulados cuyo análisis es:

NaClO ₂	:	79,1 %
Inertes	:	5,1 %
CaCl ₂	:	9,1 %
H ₂ O	:	6,7 %

25

Estos granulados pasan con éxito los ensayos de estabilidad y de apelmazamiento descritos en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 6

30

La solución de cloruro cálcico del ejemplo anterior se sustituye por 140 g de sulfato magnésico MgSO₄.7H₂O, siendo

422917



1

por lo demás igual el método operatorio.

Los granulados obtenidos dan el siguiente análisis:

5

NaClO₂ : 79,7 %

Inertes : 5,1 %

MgSO₄ : 6,0 %

H₂O : 9,2 %

Estos granulados son comparables a los del ejemplo anterior: son estables térmicamente y no se apelmazan.

10

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15

1.- Un procedimiento de estabilización del clorito sódico que consiste en agregar a dicho clorito una mezcla de sales químicamente inerte frente al clorito sódico y que tenga por lo menos un hidrato cuyo punto de fusión sea superior a 50 ° C aproximadamente, en cantidad tal que dicha sal pueda captar una cantidad de agua por lo menos igual a alrededor del 5 % del peso del clorito a estabilizar, tomándose dicho clorito y dicha sal en una forma tal que la proporción en peso del agua, que está presente después de la adición de dicha sal, con respecto al clorito sódico a estabilizar sea por lo menos igual al 5 % aproximadamente y secar el producto de manera que la cantidad de agua no captable potencialmente por dicha sal estabilizante sea llevada a un valor prácticamente nulo.

20

25

2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicha sal estabilizante es agregada a la torta húmeda de filtración procedente de un proceso de fabricación de clorito sódico.

30

3.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha

422917



1 de recaer la patente de invención que se solicita: " UN PRO
CEDIMIENTO DE ESTABILIZACION DEL CLORITO SODICO".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de trece páginas meca-
nografiadas.

Madrid, 4 Febrero 1.974
BERNARDO UNGRÍA
P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Bernardo Ungría', written over the typed name.

10

15

20

25

30

A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, possibly a date or initials.