



7-1 ABR 1919

423926

P - 56.921

Dow Case No:  
15.562-F

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

A nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 2030 Abbott Road, Midland, Michigan,  
Estados Unidos de América

**ANULADO**

PROHIBIDA LA CONSULTA

Y LA EXPEDICION DE

por: "UN METODO DE PURIFICACION DE SOLUCIONES DE HIDROXIDO  
DE SODIO"

COPIAS Y CERTIFICACIONES

(Clase Internacional C01d)



En una gran proporción los suministros habituales de hidróxido de sodio derivan, como subproducto, de la producción de cloro. Por ejemplo, se electroliza una solución acuosa de NaCl a Cl<sub>2</sub> y solución de NaOH. La solución de NaOH se trata después hasta obtener concentraciones utilizables comercialmente, por ejemplo 50% ó superior.

Básicamente existen dos tipos de células electrolíticas usadas en la producción de Cl<sub>2</sub>, la célula de diafragma y la célula de mercurio. Si bien la operación de la célula de diafragma es bastante económica, el efluente de subproducto de NaOH que procede de tales células contiene impurezas considerables, en particular NaCl. Un efluente típico de una célula de diafragma contiene, aproximadamente, de 8 a 10% de NaOH y 15% de NaCl. El efluente de la célula se concentra normalmente mediante evaporación, pero incluso en NaOH de 50%, la solución contiene todavía de 1 a 2% de NaCl, aproximadamente. La célula de mercurio, aun cuando más costosa de hacer funcionar, produce una solución de NaOH que tiene del orden de 0,01 a 0,001% de NaCl.

Han sido propuestos varios métodos para purificar soluciones de NaOH que contienen impurezas que se hacen insolubles al concentrar el NaOH, por ejemplo NaCl. La Patente de EE.UU. 2.127.496 (Waldeck) des-

21 ABR.



cribe un método en el que se enfria una solución de NaOH de 42-52% para formar cristales grandes de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y cristales de NaCl más pequeños. Los cristales de dihidrato se separan por filtración. Estos cristales de dihidrato pueden volver a fundirse para producir, por ejemplo, NaOH de 50% con impureza de NaCl inferior a 1%. La Patente de EE.UU. 2.178.694 (Muskat y otros) usa una técnica semejante para coprecipitar y separar cristales grandes de  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  de cristales de NaCl más pequeños. La solución de NaOH resultante contiene del orden de 0,1 a 0,5% de impureza de NaCl. Tales métodos adolecen del hecho de que los cristales de hidrato de NaOH se filtran con los cristales de NaCl, así como también de éstos. Por consiguiente, intrínsecamente algunos de los cristales de NaCl son adsorbidos sobre los cristales de hidrato de NaOH o se adhieren a éstos. Las etapas de lavado subsiguientes separan las impurezas solubles, pero las insolubles se disuelven sólo lentamente y permanecen como impureza en la solución de NaOH vuelta a fundir.

La expresión "solución de NaOH que contiene impureza insoluble", tal como se usa en la presente Memoria, se refiere a cualquier solución acuosa de NaOH que contiene una o más impurezas que al concentrar la solución de NaOH se harán insolubles y precipitarán



de la solución, por ejemplo  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ .

El método presente comprende coprecipitar  
cristales de hidrato de NaOH, por ejemplo  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y  
5 cristales de impureza insoluble, por ejemplo NaCl, y  
separar o clasificar estos cristales de modo que permi-  
te recoger hidrato de NaOH de una pureza que se aproxi-  
ma a la del NaOH de una célula de mercurio. Se enfría  
una solución de NaOH que contiene una impureza insolu-  
10 ble, por ejemplo un efluente concentrado de una célula  
de diafragma, a una temperatura en la que la solución  
está sobresaturada con respecto a un hidrato de NaOH.  
De la solución sobresaturada se forma una suspensión de  
cristales grandes del hidrato de NaOH y, debido a que  
15 forman núcleos espontáneamente, cristales finos de la  
impureza insoluble, por ejemplo, poniendo en contacto  
la solución sobresaturada con cristales de siembra del  
mismo hidrato de NaOH, en un cristalizador agitado. Los  
cristales grandes del hidrato de NaOH se separan de los  
20 cristales de la impureza más pequeños poniendo la sus-  
pensión en contacto a contracorriente con una solución  
de clasificación, por ejemplo agua o una solución de  
NaOH, de tal modo que los cristales finos de la impure-  
za son transportados con la solución de clasificación,  
25 mientras que los cristales grandes del hidrato de NaOH



sedimentan formando un lecho de cristales. Es crítico que no haya sedimentación sustancial de la suspensión de cristales mixtos antes de poner en contacto con la solución de clasificación, ya que, como se ha indicado anteriormente, el contacto sustancial entre el hidrato de NaOH y los cristales de la impureza han estorbado los métodos de separación de la técnica anterior. La solución de clasificación que contiene los cristales de la impureza se separa del lecho de cristales de hidrato de NaOH. Los cristales de la impureza y los finos de cristales del hidrato de NaOH que, debido a su pequeño tamaño, pueden haber sido transportados también por la solución de clasificación, se separan, por ejemplo por filtración o centrifugación. La solución de clasificación clarificada de este modo, después de la adición de solución de NaOH, puede ser recirculada a la etapa de enfriamiento. La separación de sólidos de la solución de clasificación es también una etapa crítica en el procedimiento presente dado que elimina lugares de nucleación para la formación del hidrato de NaOH por enfriamiento de la solución de clasificación recirculada que contiene solución de NaOH de reposición. Los cristales de NaOH se eliminan y separan de las aguas madres residuales, por ejemplo por centrifugación o filtración. Los cristales de hidrato se lavan después y funden produciendo,



por ejemplo, una solución de NaOH al 50% de pureza relativamente alta.

5 Aún cuando el método presente se adapta en particular a purificar un efluente de una célula de diafragma, tal procedimiento puede ser utilizado para mejorar otras soluciones de NaOH que contienen impurezas que son solubles inicialmente pero que se hacen insolubles a medida que precipita el hidrato de NaOH.

10 En la práctica de la presente invención la solución de sosa cáustica que contiene la impureza insoluble se enfria hasta un punto de sobresaturación con respecto a un hidrato de NaOH, es decir, una solución metastable en la que el hidrato de NaOH disuelto  
15 excede la cantidad que la solución puede contener bajo condiciones de equilibrio. El enfriamiento se efectúa mediante el uso de un equipo intercambiador de calor convencional o mediante el contacto directo de la solución de NaOH con un refrigerante líquido, por ejemplo, Freon o butano. En la última realización el desprendimiento de calor de vaporización enfría la solución de  
20 NaOH hasta la temperatura deseada, separándose el refrigerante al estado de gas. La concentración inicial de NaOH determina el hidrato de NaOH particular que precipitará. A continuación figura una lista de los hidratos  
25 de NaOH conocidos, el intervalo de concentración de NaOH





La impureza insoluble cristaliza también de la solución pero con un tamaño de partícula más pequeño por ejemplo 2,5 micras de diámetro, y peso inferior. Por consiguiente se aprecia que estos cristales poseen velocidades de sedimentación diferentes; los cristales del hidrato de NaOH se depositan más rápidamente que los cristales de la impureza insoluble a pesar de su peso específico más bajo.

Preferiblemente, se agita la solución durante el contacto con los cristales que actúan de núcleo de cristalización (cristales de siembra), por ejemplo con un agitador mecánico, en la zona de cristalización. La agitación no sólo aumenta el tamaño hasta el que crecen los cristales del hidrato de NaOH sino que también evita la inclusión de impurezas en los cristales del hidrato de NaOH. En una realización particular del método presente la formación de la suspensión, y la separación del hidrato de NaOH y los cristales de la impureza se llevan a cabo en una cámara única. La suspensión pasa desde la zona de cristalización en sentido ascendente a través de una zona de separación, tranquila, sin agitar, por ejemplo en la parte superior del cristalizador, lo que permite que los cristales grandes del hidrato de NaOH sedimenten retrocediendo a la región agitada. La solución sobresaturada se suministra al cris-



talizador y a través de éste a una velocidad controlada, de tal modo que los cristales de la impureza insoluble son sostenidos y transportados hacia arriba con la solución a medida que atraviesa la zona tranquila, pero se  
5 deja que los cristales del hidrato de NaOH sedimenten en la zona agitada formando un lecho de cristales. Así pues, en esta realización la solución sobresaturada sirve como solución de clasificación.

Alternativamente, la suspensión formada  
10 en la cámara de cristalización se separa y suministra a una disposición de columna de lavado a contracorriente donde se pone en contacto con una solución de clasificación de agua o de solución de NaOH. Las velocidades a que la suspensión y la solución de clasificación son  
15 suministradas a la columna son tales que los cristales pequeños de la impureza son transportados con la solución de clasificación al tiempo que los cristales grandes del hidrato de NaOH sedimentan.

Si la solución de NaOH se enfría por contacto con un refrigerante, tal contacto puede tener  
20 lugar en la cámara de cristalización, incorporando con ello enfriamiento para la formación de suspensión y separación opcional en un recipiente.

La solución de clasificación que contiene  
25 cristales de la impureza se retira desde la zona de se-



paración del cristalizador o desde la columna de lavado y se separan los cristales de la impureza.

La solución de clasificación se mezcla con soluciones de NaOH de reposición y se recircula.

5 Tales soluciones de reposición pueden ser añadidas antes o después de filtrar la solución empobrecida.

La filtración de la solución de clasificación es necesaria, para eliminar los cristales de la impureza de modo que no proporcionen núcleos de cristalización para el crecimiento futuro de cristales de la impureza durante el enfriamiento de la solución hasta sobresaturación.

La solución de clasificación puede contener también finos del hidrato de NaOH, es decir cristales que debido a su tamaño son transportados con la solución. Estos pueden ser separados también mediante filtración, o, alternativamente, la solución de clasificación puede ser calentada para fundir los finos del hidrato de NaOH. Esto evita la formación prematura de cristales del hidrato de NaOH durante el enfriamiento subsiguiente de la solución.

Los cristales del hidrato de NaOH se retiran de la cámara del cristalizador o columna de lavado y se separan de las aguas madres adheridas mediante centrifugación o de modo semejante. Las aguas



5 madres pueden recircularse a la solución de clasificación. Los cristales se lavan con  $H_2O$  o, de preferencia, con solución de NaOH. Los cristales pueden ser fundidos después para producir una solución de sosa cáustica de alta pureza.

El procedimiento presente se lleva a cabo preferiblemente usando un efluente concentrado de una célula de diafragma bajo condiciones que producen cristales de  $NaOH \cdot 2H_2O$ .

10 La figura 1 es un diagrama de procesos de una realización de un procedimiento tal.

La figura 2 es un diagrama de procesos de una segunda realización de un procedimiento tal.

15 Con referencia a la Figura 1, el sistema de flujo comprende un cambiador de calor 10; un regulador de caudal 11, por ejemplo un sistema de válvulas y bombas necesario para regular la velocidad de suministro de la solución de NaOH; una cámara de cristalización 12, por ejemplo un cilindro de fondo cónico  
20 con un agitador mecánico 13; opcionalmente, un calentador 14 para fundir los finos de  $NaOH \cdot 2H_2O$ ; y un filtro 15 para retirar los cristales de la impureza antes de recircular a través del cambiador de calor. La cámara de cristalización 12 está conectada a un filtro centrí-  
25 fugo 16 y un lavador de cristales 17.

21 ABR.



En la práctica de esta realización preferida, la solución de NaOH de la célula de diafragma se concentra hasta 45 a 52% en peso de NaOH, la zona de concentración que por sobreenfriamiento producirá NaOH.2H<sub>2</sub>O. La solución contiene en este punto aproximadamente de 1 a 2% de NaCl. La solución concentrada se suministra al cambiador de calor 10 y se enfría a una temperatura comprendida entre 5 y 12°C aproximadamente. La solución, ahora sobresaturada con respecto a NaOH.2H<sub>2</sub>O, se suministra a la zona de cristalización A de la cámara de cristalización 12 a través de un regulador de caudal 11. La solución sobresaturada se pone en contacto en el cristizador con cristales de NaOH. 2H<sub>2</sub>O que actúan como núcleos de cristalización, a una temperatura comprendida entre 5 y 12°C. Bajo estas condiciones precipita de la solución el NaOH.2H<sub>2</sub>O, junto con cristales de la impureza, principalmente NaCl, formando una suspensión. La suspensión se mueve a través de una zona de separación tranquila B de la cámara 12 en la que debido a la diferencia de velocidades de sedimentación, sedimentan los cristales de NaOH. 2H<sub>2</sub>O retrocediendo a la zona de cristalización mientras que los cristales de la impureza son transportados a su través. Así pues, a medida que la solución se mueve a través de la cámara 12, se va empobreciendo con respecto a NaOH, im-



purezas en solución y  $H_2O$  y se retira de la cámara de cristalización.

5 El regulador de caudal 11 suministra la solución sobresaturada a y a través de la cámara 12 a una velocidad tal que hace que los cristales de impureza de NaCl, más pequeños, sean transportados con la solución empobrecida, pero permitiendo que los cristales de  $NaOH \cdot 2H_2O$ , mayores, sedimenten en el fondo del cristizador.

10 La solución empobrecida que transporta los cristales de NaCl se suministra a través del filtro 15 para separar los materiales sólidos. Se añade solución de NaOH de reposición y la solución se recircula. Tal solución de reposición puede ser añadida antes o  
15 después de la filtración o incluso a la parte superior de la cámara de cristalización a medida que la solución empobrecida es retirada.

20 A pesar de las precauciones tomadas pueden ser transportados finos de cristales de  $NaOH \cdot 2H_2O$  con la solución empobrecida. Al igual que los cristales de NaCl, estos finos deben ser eliminados antes de recircular a través del cambiador de calor 10. Aún cuando esto puede hacerse mediante el filtro 15, se efectúa  
25 más eficazmente fundiendo los finos mediante el calentador 14. Es necesario calentar la solución empobrecida



sólo algunos grados centígrados con objeto de fundir los finos de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Los cristales producidos de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se retiran de la cámara y se hacen pasar a través de un filtro centrifugo 16 para separar las aguas madres. Las aguas madres pueden recircularse a la cámara 12. Los cristales de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se lavan para separar las aguas madres adheridas en el lavador 17. Se ha encontrado que un lavado conteniendo  $\text{NaOH}$  es superior a un lavado con agua para separar las aguas madres adheridas.

Los cristales de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de pureza elevada pueden ser fundidos después para producir  $\text{NaOH}$  al 50% que tiene un contenido de impurezas del orden del del  $\text{NaOH}$  de la calidad obtenida en célula de mercurio. Alternativamente los cristales de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pueden ser calcinados para producir sosa cáustica anhidra de alta pureza.

La Figura 2 presenta gráficamente un segundo medio de llevar a cabo el método de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  anteriormente descrito. Se usan números con la letra "a" cuando las piezas del equipo son equivalentes en las dos figuras. El sistema de flujo comprende un regulador de caudal lla; una cámara de enfriamiento-cristalización 12a, por ejemplo un cristalizador con pantallas de desviación, con tubo de aspiración; una columna



de clasificación 18; opcionalmente un calentador 14a; y un filtro 15a. La columna de clasificación está conectada al filtro centrifugo 16a y al lavador de cristales 17a.

5                    En la práctica de esta realización preferida, el efluente concentrado de una célula de diafragma se suministra a la cámara 12a donde se enfría hasta sobresaturación por contacto con un refrigerante líquido. Se forma en la cámara una suspensión de  
10    NaOH.2H<sub>2</sub>O y cristales de la impureza, por contacto de la solución sobresaturada con cristales que actúan de núcleo de cristalización. La velocidad de la solución de NaOH que entra en la cámara se regula mediante el regulador de caudal 12a de tal modo que sustancialmente  
15    no tiene lugar sedimentación de los cristales. La suspensión de cristales mixtos se retira desde el cristallizador y se suministra a la parte superior del clasificador 18, por ejemplo una columna de lavado por contacto a contracorriente. Se suministra una solución de  
20    clasificación de agua o de solución de NaOH al fondo del clasificador 18. Las velocidades de suministro para la suspensión y la solución de clasificación son tales que los cristales de la impureza son sostenidos o transportados con la solución de clasificación mientras  
25    que los cristales de NaOH.2H<sub>2</sub>O sedimentan en el fondo



del clasificador. La solución de clasificación que contiene los cristales de la impureza, se separa del clasificador. (En lugar de una sola columna de clasificación podría emplearse una serie de dos o más). La  
5 forma de actuar sobre la solución de clasificación y el  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  corre parejas con la realización de la Figura 1.

Los ejemplos que figuran seguidamente sirven para ilustrar adicionalmente los diversos aspectos  
10 de la presente invención.

Ejemplo A

Una solución concentrada de sosa cáustica de una célula de diafragma, que contenía 49,2% de  
15  $\text{NaOH}$  y 1,24% de  $\text{NaCl}$ , se sobreenfrió a  $7,7^\circ\text{C}$  haciendo pasar la solución a través de tubos cambiadores de calor con una envolvente, enfriados con agua. La solución sobresaturada se suministró a un cristizador agitado, de fondo cónico, mantenido a  $7,7^\circ\text{C}$  y se puso en contac-  
20 to con cristales de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como núcleos de cristalización. Los cristales de  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precipitaron junto con cristales de  $\text{NaCl}$ . La solución empobrecida se separó transportando con ella los cristales de  $\text{NaCl}$ . La solución empobrecida junto con solución de  $\text{NaOH}$  de  
25 reposición, se recirculó al cambiador de calor. Se apre-



21

ciará que ésta no es una realización del procedimiento presente dado que la solución agotada no se filtró para separar los cristales de NaCl antes de la recirculación. Los cristales de NaOH.2H<sub>2</sub>O producidos se separaron del cristalizador, se centrifugaron y lavaron con H<sub>2</sub>O en una cantidad igual al 10% del peso de los cristales. Los cristales lavados se fundieron y se analizaron. El producto contenía 51,45% de NaOH y 0,71% de NaCl.

10

Ejemplo 1

Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo A. Esta vez se incluyó un filtro en el sistema para filtrar la solución agotada y separar los cristales de NaCl antes del reciclo. El producto contenía 50,2% de NaOH y sólo 0,05% de NaCl.

Este ejemplo muestra la necesidad de la etapa de filtración en el presente procedimiento. La separación continua de los cristales de la impureza del cristalizador es una etapa esencial para producir NaOH de elevada pureza. Los cristales de NaOH.2H<sub>2</sub>O producidos no tienen NaCl sólido adherido, que es difícil de eliminar, sino sólo aguas madres adheridas que contienen impurezas disueltas que pueden separarse con mayor facilidad.

25



21 ABR. 1974

Ejemplo 2

Otra razón para separar las impurezas sólidas de la solución agotada antes de la recirculación es reducir o eliminar incrustaciones en el cambiador de calor. Los sólidos, en particular los cristales finos de hidrato de NaOH, si se les deja en los tubos del cambiador de calor, actuarán como núcleos para la formación de cristales al sobre-enfriar. Los tubos pronto quedarían obstruidos con cristales del hidrato de NaOH.

La solución filtrada del Ejemplo 1 se hizo circular a través de un cambiador de calor de tubo de acero inoxidable de unos 7,3 metros y 12,7 mm de diámetro, que tenía una camisa exterior para permitir la circulación a contracorriente de agua fría. La solución sobreenfriada se devolvió al cristizador. El sistema fue hecho funcionar continuamente durante 5 días sin formación apreciable de incrustaciones u obstrucciones de los tubos del cambiador de calor.

En muchos experimentos similares, pero sin filtrar la solución agotada, los tubos del cambiador de calor quedaron obturados con NaOH.  $2H_2O$  en un plano de 4 horas.

Ejemplo 3

Algunos de los cristales de NaOH.  $2H_2O$



5 producidos en el Ejemplo 1 fueron lavados con una solución de NaOH al 46% en lugar de con H<sub>2</sub>O. Se emplearon cantidades equivalentes de solución de lavado. Los cristales lavados con NaOH fueron fundidos y analizados. El producto contenía 51,95% de NaOH y sólo 0,0035% de NaCl.

10 Este ejemplo muestra la mejora de usar una solución de lavado de NaOH. Aparentemente la solución de NaOH es más eficaz para retirar las aguas madres adheridas.

#### REIVINDICACIONES

15

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:

20 1ª.- Un método de purificación de soluciones de hidróxido de sodio, en el que se enfría una solución de NaOH que contiene una impureza insoluble a una temperatura en la que dicha solución está sobre-

25



1 ABR 1974

saturada con respecto a un hidrato de NaOH, se forma una suspensión de cristales grandes del hidrato de NaOH y cristales finos de la impureza, se separan los cristales del hidrato de NaOH de los cristales de la impureza, y se lavan los cristales del hidrato de NaOH, cuyo método está caracterizado por las etapas de: (a) separar los cristales finos de la impureza de los cristales grandes del hidrato de NaOH poniendo la suspensión en contacto a contracorriente con una solución de clasificación de tal modo que los cristales finos de la impureza son transportados con la solución de clasificación, mientras que los cristales grandes del hidrato de NaOH, que se depositan más rápidamente, sedimentan formando un lecho de cristales; (b) separar la solución de clasificación que contiene los cristales finos de la impureza de los cristales grandes del hidrato de NaOH; (c) separar los cristales finos de la impureza de la solución de clasificación; (d) añadir solución de NaOH a la solución de clasificación y recircular para enfriar, y (e) separar del lecho al menos una parte de los cristales del hidrato de NaOH.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, que incluye la etapa adicional de calentar la solución de clasificación antes de la etapa (d) para fundir los finos de los cristales del hidrato de NaOH que



permanecen en la solución.

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que la solución sobresaturada se agita durante la formación de la suspensión.

5 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que los cristales del hidrato de NaOH se lavan con una solución de NaOH.

10 5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que la formación de la suspensión y la separación de los cristales se llevan a cabo en una cámara única y la solución sobresaturada sirve como solución de clasificación.

15 6ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que la solución de NaOH se enfría por contacto con un líquido refrigerante.

7ª.- Un método de purificación de soluciones de hidróxido de sodio.

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



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

Madrid,

P. A.

21 ABR. 1974  
Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

21.3.74

BPD/.



1-05

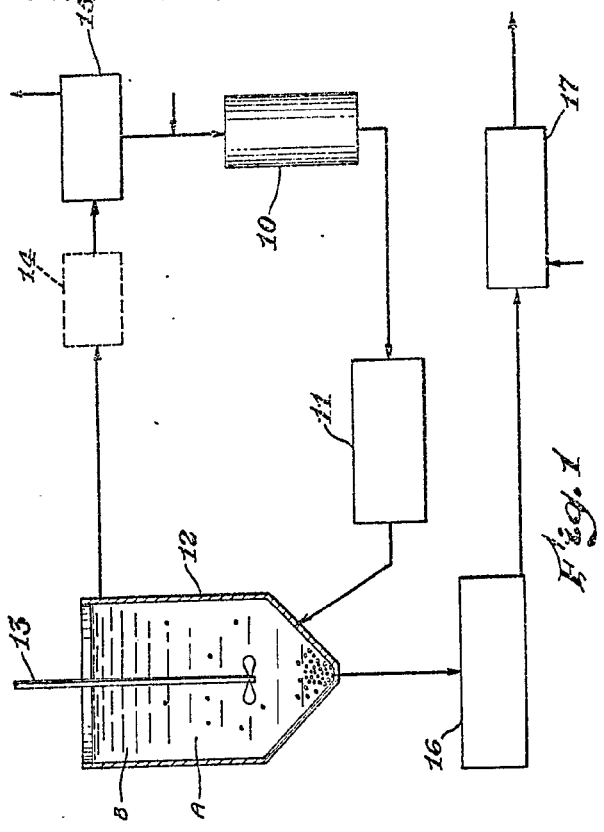


Fig. 1

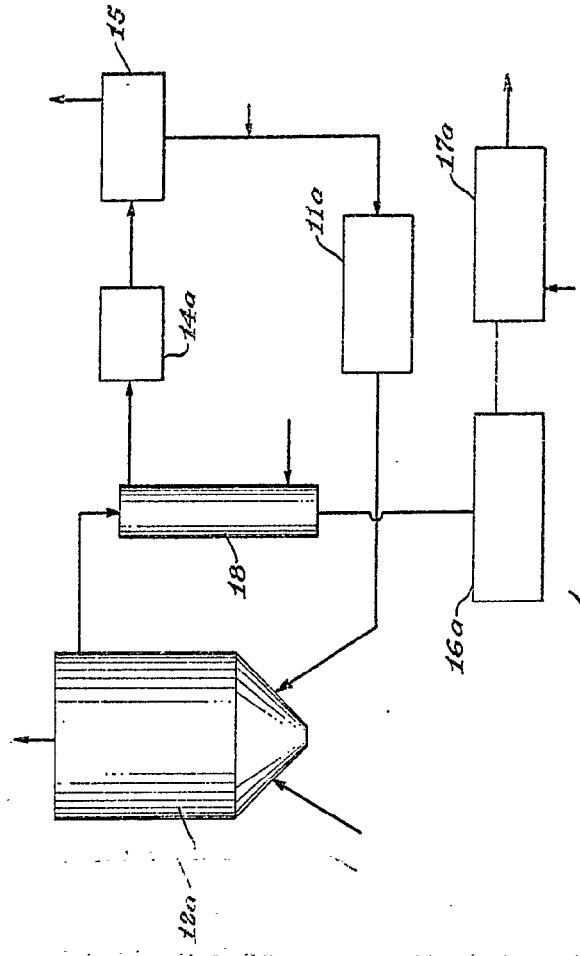


Fig. 2

Handwritten signature or name in the bottom right corner.

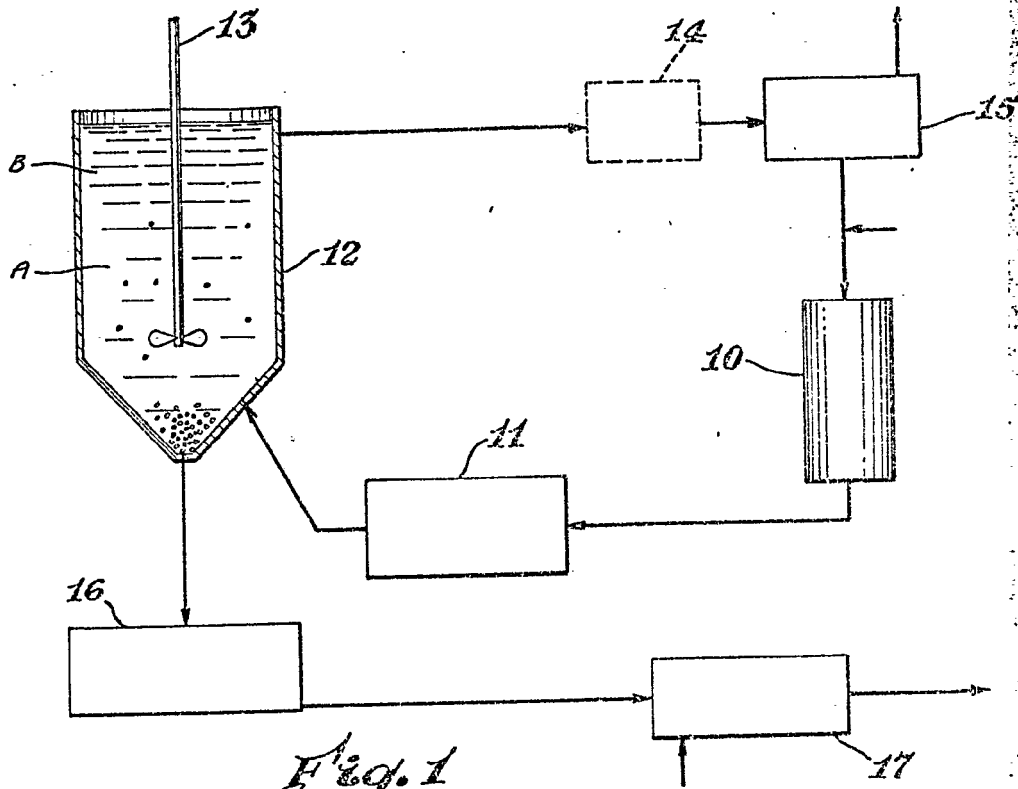
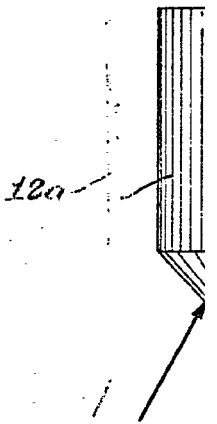


Fig. 1



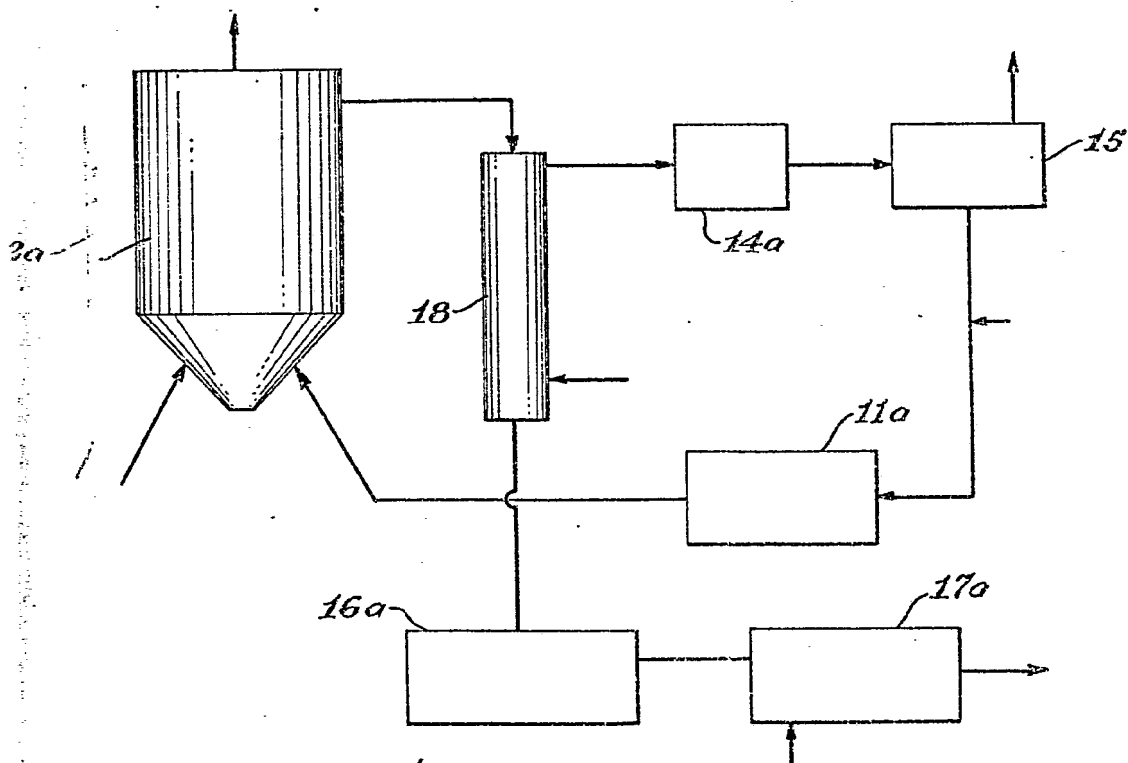


Fig. 2

ALBERTO DE MENDOZA  
Per cause