

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 406**

51 Int. Cl.:
C01B 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05771029 .5**
96 Fecha de presentación: **12.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1773715**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **FABRICACIÓN DE AGENTE DE BLANQUEO DE HIPOCLORITO BAJO EN SAL, DE ALTA CONCENTRACIÓN.**

30 Prioridad:
12.07.2004 US 587102 P
11.07.2005 US 178580

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

73 Titular/es:
POWELL TECHNOLOGIES LLC
740 EAST MONROE
ST. LOUIS, MI 48880, US

72 Inventor/es:
POWELL, Duane J.;
BEBOW, Robert, B. y
HARDMAN, Brent, J.

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 374 406 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fabricación de agente de blanqueo de hipoclorito bajo en sal, de alta concentración.

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la fabricación de un agente de blanqueo de hipoclorito, en particular a un procedimiento y a una planta para la fabricación de tal agente de blanqueo, especialmente un agente de blanqueo de hipoclorito de sodio.

10

Antecedentes de la invención

El agente de blanqueo (hipoclorito de sodio) es un producto químico comercial que se usa en numerosas aplicaciones. La química básica para la fabricación del agente de blanqueo es un tema de conocimiento común en los campos de la química y la ingeniería química. Se deja reaccionar cloro en fase líquida y/o gaseosa con una disolución de hidróxido de sodio (sosa cáustica) para proporcionar hipoclorito de sodio acuoso. Mientras que la química básica puede considerarse bastante más elemental, y esencialmente común a todos los procedimientos para la fabricación comercial del agente de blanqueo, los procedimientos específicos que se han descrito en la bibliografía de patentes difieren en diferentes formas.

15

20

Cada uno de los diversos procedimientos conocidos para la fabricación comercial de agente de blanqueo puede caracterizarse como o bien un procedimiento de producción por lotes (discontinuo) o bien un procedimiento de producción continuo. Cada tipo de procedimiento puede tener sus propias ventajas particulares.

25

Un procedimiento continuo que se controla apropiadamente es más probable que se realice con eficacia de producción superior que un procedimiento por lotes correspondiente, y por tanto es probable que sea más económico que un procedimiento por lotes. Sin embargo, la manera específica en la que un procedimiento continuo se realiza desempeña un papel significativo en la naturaleza y calidad del producto de agente de blanqueo resultante.

30

Las patentes estadounidenses n.ºs 4.428.918 y 4.708.303 describen cada una un procedimiento continuo respectivo para la fabricación de disoluciones de hipoclorito de sodio concentradas (es decir, de alta concentración). Sin embargo, el cloruro de sodio (sal) es también un producto de la reacción básica, y su eliminación del producto de hipoclorito de sodio acuoso puede mejorar tanto el procedimiento continuo como el producto resultante. Ninguno de esos procedimientos elimina toda la sal del producto resultante.

35

La patente estadounidense n.º 4.428.918 describe el producto resultante como una disolución acuosa de hipoclorito de sodio que se recupera a una tasa por hora de 1775 kg (kilogramos) y que contiene 257 g (gramos) de hipoclorito de sodio y 94 g de cloruro de sodio disuelto por kg de producto. Se dice que el procedimiento crea una suspensión de la que se elimina algo de sal mediante un aparato de filtración a través del que se hace circular una fracción por hora de 2051 kg de la suspensión. Es a partir de ese aparato de filtración que la disolución acuosa de hipoclorito de sodio se recupera, y se dice que el aparato de filtración separa una torta que contiene, en peso, el 80,1% de cloruro de sodio y el 19,9% de hipoclorito de sodio. La patente no menciona la presencia de ningún clorato de sodio o sosa cáustica en exceso en el producto de hipoclorito de sodio resultante.

40

45

La patente estadounidense n.º 4.428.918 tampoco cuantifica el tamaño del cristal de sal en la suspensión, pero observa que la eliminación económica de cristales de sal finos es difícil. Se dice que el tamaño del cristal aumenta mediante una recirculación de la suspensión a través de un intercambiador de calor que enfría la suspensión. También se dice que se alcanza finalmente un punto en el que no se obtienen aumentos adicionales en el tamaño del cristal. Se entiende que la suspensión existe por toda la columna en la que está produciéndose la cristalización y, por tanto, no existiría zona de agua madre esencialmente libre de cristales.

50

La patente estadounidense n.º 4.708.303 describe un procedimiento continuo en el que la sal se cristaliza de la suspensión en lo que se describe como segunda etapa, o cristalizador. Una disolución, que se obtiene a partir de una primera etapa y que se dice que contiene el 14,5% de hipoclorito de sodio y el 3,2% de hidróxido de sodio, se introduce en la segunda etapa en la que se hace reaccionar con cloro para crear una disolución acuosa de hipoclorito de sodio con sal presente tanto en disolución como en suspensión. La disolución se somete a agitación mecánica dentro del cristalizador mientras que la disolución está retirándose de la parte superior del cristalizador, se recircula a través de un intercambiador de calor externo y se reintroduce en la parte inferior del cristalizador. Una fracción de la disolución que se extrae de la parte superior del cristalizador se desvía del intercambiador de calor para formar el producto de agente de blanqueo resultante que se dice que comprende el 25% de hipoclorito de sodio, el 9,5% de cloruro de sodio y un ligero exceso de sosa cáustica (0,3% - 0,8% en peso).

55

60

También se dice que no precipita sal en la primera etapa en la que se hacer reaccionar cloro con una disolución cáustica para crear la disolución introducida en la segunda etapa. Se dice que la sal cristalizada va a eliminarse de

65

la segunda etapa mediante precipitación, o bien de manera continua o bien intermitente, y se dice que tiene un tamaño del cristal medio en las proximidades de 400 micras (aproximadamente de 400 a 500 micras). Se dice que la sosa cáustica ligeramente en exceso evita la formación de clorato de sodio (NaClO_3), pero la patente no dice nada acerca de cualquier cantidad de clorato de sodio que el producto de agente de blanqueo podría contener realmente.

Debido a que la patente estadounidense n.º 4.708.303 requiere la agitación del contenido del cristizador para promover la reacción, se entendería que la disolución extraída de la parte superior del cristizador no estaría libre de cristales de sal.

Ambas patentes reconocen que ciertos procedimientos por lotes pueden producir agente de blanqueo de alta concentración acuoso del que se han eliminado cantidades significativas de sal. Se hace referencia a diversos procedimientos por lotes en las patentes citadas, tanto nacionales como extranjeras.

Se cree que un procedimiento continuo que puede producir de manera constante el agente de blanqueo de alta concentración acuoso con bajas concentraciones de tanto cloruro de sodio como clorato de sodio con un ligero exceso de sosa cáustica residual sería beneficioso para industria. Un producto que tenga incluso una concentración mayor, y concentraciones de sal y clorato inferiores a las mencionadas en las patentes estadounidenses n.ºs 4.428.918 y 4.708.303 sería especialmente beneficioso. Los beneficios residen tanto en la utilidad del producto como en factores económicos relevantes. El documento JP 54118398 A da a conocer un aparato para la preparación de disolución de hipoclorito de sodio acuosa de alta concentración que comprende un tanque equipado con un faldón deflector de pared cilíndrica interior y que tiene una entrada y una salida para el intercambiador de calor conectado entre la entrada y la salida. No se da a conocer una salida adicional a través de la que el agua madre fluye o que incluya un tanque de espesamiento. El documento JP 11060204 A se refiere a la producción de una disolución acuosa de hipoclorito de sodio con un cierto contenido en sal. Este documento no da a conocer un procesamiento adicional de la suspensión empleada mediante su espesamiento previo, procesamiento y reintroducción del filtrado resultante del espesamiento previo de la suspensión acuosa en el proceso de espesamiento previo. El documento EP 0 099 152 A se refiere a un procedimiento similar al descrito anteriormente pero tampoco contiene ninguna indicación de un procesamiento mediante el espesamiento previo de la suspensión retirada del tanque cristizador. El documento JP 62270406 A da a conocer un procedimiento según el cual una disolución acuosa altamente concentrada de NaOH se alimenta de manera continua a partir de una tubería de entrada a un tanque de reacción erguido de tipo cilíndrico y se introduce parte de la disolución de reacción que no contiene ningún componente de cristal de sal a partir de un ciclón en el tanque. Entonces se introduce gas de cloro para clorar la disolución de NaOH. Se saca una disolución de reacción de una tubería de salida y se centrifuga para separar el componente de sal. La parte de la disolución de reacción que no contiene ningún componente de sal se saca parcialmente y se transporta al tanque de reacción. La disolución de reacción que contiene el componente de sal se envía de manera continua a un separador sólido-líquido y se somete a separación sólido-líquido en una disolución acuosa altamente concentrada de hipoclorito de sodio y un subproducto de componente de cristal de sal.

Sumario de la invención y descripción del procedimiento de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de este tipo, a un aparato que produce el agente de blanqueo mediante tal procedimiento y al producto de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración resultante.

El agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración producido mediante el aparato y procedimiento de la invención, cuando se diluye hasta una concentración inferior comparable con agentes de blanqueo domésticos comerciales típicos tiene estabilidad mejorada, y por tanto semivida prolongada cuando se compara con tales agentes de blanqueo.

Un aspecto genérico de la invención comprende un método para la fabricación continua de un agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso, bajo en sal, de alta concentración a partir de un agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso de concentración inferior que tiene algo de hidróxido de sodio y está esencialmente libre de cristales (sal) de cloruro de sodio, comprendiendo el método: hacer reaccionar de manera continua en un tanque 1) el agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso de baja concentración que tiene algo de hidróxido de sodio y está esencialmente libre de cristales de sal, 2) disolución de hidróxido de sodio acuosa que tiene una concentración en peso dentro del intervalo de desde el aproximadamente 45% hasta el aproximadamente 51%, y 3) cloro en fase líquida y/o gaseosa que puede incluir o no gases inertes para crear una disolución que tiene a) una zona de precipitación en la que precipitan cristales de sal de la disolución y caen hacia abajo para formar una suspensión, algo de la cual se retira, luego se enfría y luego se reintroduce en la zona de precipitación, y b) por encima de la zona de precipitación, una zona de agua madre libre de cristales que consiste en esencialmente agua madre libre de cristales que contiene un porcentaje en peso de hipoclorito de sodio superior al del agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso de concentración inferior que está haciéndose reaccionar.

Un aspecto genérico adicional comprende un método para la fabricación continua de un agente de blanqueo de hipoclorito acuoso, bajo en sal, de alta concentración a partir de un agente de blanqueo de hipoclorito acuoso de concentración inferior que tiene algo de hidróxido y está esencialmente libre de cristales de cloruro (sal), comprendiendo el método: hacer reaccionar de manera continua en un tanque 1) el agente de blanqueo de

hipoclorito acuoso de concentración inferior que tiene algo de hidróxido y está esencialmente libre de cristales de sal, 2) disolución de hidróxido acuosa, 3) cloro en fase líquida y/o gaseosa que puede incluir o no gases inertes para crear una disolución que tiene a) una zona de precipitación en la que precipitan cristales de sal de la disolución y caen hacia abajo para formar una suspensión, algo de la cual se retira, luego se enfría y luego se reintroduce en la zona de precipitación, y b) por encima de la zona de precipitación, una zona de agua madre libre de cristales que consiste esencialmente en agua madre libre de cristales que contiene un porcentaje en peso de hipoclorito superior al del agente de blanqueo de hipoclorito acuoso de concentración inferior que está haciéndose reaccionar.

Otro aspecto genérico de la invención comprende un producto de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración que comprende una disolución acuosa de más del 25% en peso de hipoclorito de sodio con un ligero exceso de hidróxido de sodio (sosa cáustica) y una razón, en una base en % en peso, de NaCl (sal) con respecto a NaOCl (hipoclorito de sodio), inferior a sustancialmente 0,38 al 25% en peso de hipoclorito de sodio disminuyendo la razón a medida que el porcentaje de hipoclorito de sodio aumenta por encima del 25%.

Otro aspecto genérico de la invención comprende el aparato para preparar agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso, bajo en sal, de alta concentración que comprende: un tanque de reacción en el que se introducen y se hacen reaccionar 1) un producto acuoso que contiene al menos aproximadamente el 15% en peso de hipoclorito de sodio y el 4,5% en peso hidróxido de sodio, y esencialmente libre de cristales de sal, 2) hidróxido de sodio acuoso que tiene una concentración en peso dentro del intervalo de desde aproximadamente el 45% hasta aproximadamente el 51%, y 3) cloro en fase líquida y/o gaseosa que puede incluir o no gases inertes para crear una disolución que tiene a) una zona inferior en la que precipitan cristales de sal de la disolución y caen hacia abajo para formar una suspensión, algo de la cual se retira, luego se enfría y luego se reintroduce en la zona inferior en la que está precipitando la sal, y b) una zona superior de agua madre esencialmente libre de cristales que tiene más del 25% en peso de hipoclorito de sodio y menos de aproximadamente el 9,5% en peso de sal, teniendo el tanque una salida por la que se retira la suspensión de la zona inferior y una entrada dispuesta a una elevación más alta que la de la salida por la que la suspensión retirada se reintroduce en la zona inferior, un intercambiador de calor conectado entre la entrada y la salida para transferir calor desde la suspensión retirada hasta el refrigerante líquido que fluye a través del intercambiador de calor, y un faldón deflector de pared cilíndrica interior que actúa conjuntamente con una pared cilíndrica del tanque para formar una zona anular en calma que se abre en la parte inferior y se extiende hacia arriba para definir un límite interno para dentro de la zona superior.

Un aspecto genérico adicional comprende el aparato para preparar agente de blanqueo de hipoclorito acuoso, bajo en sal, de alta concentración que comprende: un tanque de reacción en el que se introducen y se hacen reaccionar 1) un producto acuoso que contiene hipoclorito e hidróxido, y esencialmente libre de cristales de sal, 2) hidróxido acuoso y 3) cloro en fase líquida y/o gaseosa que puede incluir o no gases inertes para crear una disolución que tiene a) una zona inferior en la que precipitan cristales de sal de la disolución y caen hacia abajo para formar una suspensión, algo de la cual se retira, luego se enfría y luego se reintroduce en la zona inferior en la que está precipitando la sal, y b) una zona superior de agua madre esencialmente libre de cristales, teniendo el tanque una salida por la que se retira la suspensión acuosa de la zona inferior y una entrada dispuesta a una elevación más alta que la de la salida por la que la suspensión acuosa retirada se reintroduce en la zona inferior, un intercambiador de calor conectado entre la entrada y la salida para transferir calor desde la suspensión retirada hasta el refrigerante líquido que fluye a través del intercambiador de calor, y un faldón deflector de pared cilíndrica interior que actúa conjuntamente con una pared cilíndrica del tanque para formar una zona anular en calma que se abre en la parte inferior y se extiende hacia arriba para definir un límite interno para dentro de la zona superior.

Brevemente, un ejemplo del aparato que aplica los principios de la invención comprende una etapa que comprende un tanque o recipiente dentro del que se introducen:

1) una disolución acuosa que comprende ciertos porcentajes en peso de hipoclorito de sodio e hidróxido de sodio y que está esencialmente libre de cristales (sal) de cloruro de sodio;

2) una disolución acuosa que comprende un cierto porcentaje en peso de hidróxido de sodio; y

3) cloro en fase líquida y/o gaseosa que puede incluir o no gases inertes.

Por conveniencia, esta etapa puede denominarse algunas veces etapa cristalizadora.

La disolución acuosa de hipoclorito de sodio e hidróxido de sodio mencionada anteriormente puede producirse de cualquier manera adecuadamente apropiada o bien en la misma instalación, tal como en una etapa anterior, o bien puede fabricarse en otro lugar y enviarse a la instalación. Por conveniencia, tal etapa anterior puede denominarse algunas veces etapa preliminar. Siendo previa a la etapa cristalizadora, la etapa preliminar también puede denominarse algunas veces primera etapa, en cuyo caso la etapa cristalizadora puede denominarse algunas veces segunda etapa.

Un procedimiento preferido para la primera etapa comprende un procedimiento continuo que produce una disolución acuosa que contiene más del 15% en peso de hipoclorito de sodio sin la precipitación de cloruro de sodio y con un

ligero exceso de sosa cáustica, al menos el 0,5% en peso, pero preferiblemente algo superior. La disolución se produce introduciendo cloro, en fase líquida y/o gaseosa, húmedo o seco, con o sin gases inertes, y sosa cáustica (hidróxido de sodio) de suficiente concentración en la primera etapa. Si se requiere la dilución del hidróxido de sodio, deberá usarse agua.

5 Si la sosa cáustica que se introduce en el tanque de la primera etapa tiene una concentración de al menos el 24%, el producto líquido de la primera etapa excederá el 15% en peso de hipoclorito de sodio (NaOCl) y el 4,5% en peso de hidróxido de sodio (NaOH). Por tanto, el uso de sosa cáustica en la primera etapa de al menos el 24% de concentración es significativo para ciertos de los principios inventivos dados a conocer en el presente documento, aunque principios más generales de la invención no requieren necesariamente que la sosa cáustica tenga una concentración tan alta. Por ejemplo, ciertos agentes de blanqueo cuyas composiciones son las mismas que las de los productos de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración de la invención (cuyas características se describirán a continuación) producidos mediante prácticas preferidas del procedimiento de la invención, pueden producirse en procedimientos en los que la concentración de la alimentación de sosa cáustica en la primera etapa es en cierto grado inferior al 24%.

Los productos de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración de la invención son los que comprenden una disolución acuosa de más del 25% en peso de hipoclorito de sodio y una razón, en una base en % en peso, de NaCl (sal) con respecto a NaOCl (hipoclorito de sodio), inferior a sustancialmente 0,38, con un ligero exceso de hidróxido de sodio (sosa cáustica). Tras la eliminación de los sólidos, un agente de blanqueo que tiene aproximadamente el 30% en peso de hipoclorito de sodio y una razón de NaCl/NaOCl de aproximadamente 0,21 a aproximadamente 0,25, con un ligero exceso de sosa cáustica, es un ejemplo de los productos de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración de la invención dados a conocer en el presente documento.

25 El porcentaje en peso eficaz total de sosa cáustica usado para producir el agente de blanqueo es superior al 33% en peso cuando el hidróxido de sodio de la primera etapa se añade al hidróxido de sodio de la segunda etapa en una base en porcentaje en peso sin adición de cloro en ninguna de las etapas. Este es el porcentaje en peso de sosa cáustica en la disolución si no se añade cloro en o bien la primera etapa o bien la segunda etapa. Más del 33% de hidróxido de sodio, cuando se clora hasta el punto final más del 25% en peso de hipoclorito de sodio con un ligero exceso de sosa cáustica, produciría menos del 9,5% de NaCl si el procedimiento pudiese realizarse en una etapa con el mismo resultado final y toda la sal precipitada se eliminase de la disolución tras la cloración de la sosa cáustica. La temperatura de cualquier etapa puede exceder los 30°C. Sin embargo, controlando la temperatura de la segunda etapa hasta aproximadamente 30°C., se observará que el agua de la torre de enfriamiento puede usarse ventajosamente en una práctica preferida del procedimiento de la invención que usa ciertos tipos de intercambiadores de calor. Los principios de la invención, sin embargo, también contemplan el uso de agua enfriada o temperada en otra práctica preferida para ciertos otros tipos de intercambiadores de calor.

Se alimentan la disolución del tanque de la primera etapa, una disolución de sosa cáustica en una cantidad dentro de un intervalo de desde aproximadamente el 45% hasta aproximadamente el 51% de sosa cáustica en peso (se prefiere del 48% al 51%) y cloro a la segunda etapa en la que cierto equipo está dispuesto para formar un cristizador de enfriamiento superficial. Un cristizador de enfriamiento superficial es cualquier sistema que proporciona suficiente tiempo de retención, supersaturación y enfriamiento de los procesos químicos para lograr el crecimiento cristalino. Las dos disoluciones se añaden por separado a la segunda etapa para prevenir la formación de hidratos. El cloro puede ser líquido y/o gas, seco o húmedo, con o sin gases inertes. El porcentaje de sosa cáustica en exceso en disolución se controla de cualquier manera adecuada usando una medición apropiada, tal como medición redox, mediante un equipo disponible comercialmente.

Un intercambiador de calor es un equipo que está asociado con el tanque de la segunda etapa. Se eliminan los calores de disolución y reacción de la disolución en el tanque de la segunda etapa recirculando la disolución a través de ese intercambiador de calor. Usando una alta tasa de recirculación a través del intercambiador de calor, la caída de temperatura entre la salida de recirculación del tanque y el retorno de recirculación al tanque puede mantenerse pequeña, y controlar de ese modo la cristalización de la sal dentro del tanque en una forma deseada mientras que se evita la contaminación del intercambiador de calor. El uso de una tasa de recirculación alta para mantener esa caída de temperatura pequeña de modo que se controle la formación de cristales de sal de manera particular es otro aspecto de la invención. Sería típica una caída de temperatura dentro de un intervalo de desde aproximadamente 0,55°C hasta aproximadamente 2,22°C (de 1°F a aproximadamente 4°F), siendo lo más preferible un intervalo de desde aproximadamente 0,55°C hasta aproximadamente 1,11°C (de 1°F a aproximadamente 2°F).

Con el fin de controlar la caída de temperatura hasta dentro de tal intervalo, el intercambiador de calor es uno que tiene suficiente área superficial de transferencia de calor en relación con las tasas de flujo de los líquidos respectivos que pasan a través del mismo y que presenta baja restricción a los flujos. Mediante un control adecuado de los procesos químicos en la etapa cristalizadora, la temperatura de esos procesos puede mantenerse dentro de un intervalo que permite que se use el agua de la torre de enfriamiento como líquido de enfriamiento en ciertos tipos de intercambiadores de calor, un aspecto adicional de la invención que evita la necesidad de usar agua refrigerada más cara. Los principios de la invención, sin embargo, también contemplan el uso de agua refrigerada o enfriada para ciertos otros tipos de intercambiadores de calor.

Un aspecto adicional de la invención implica controlar la diferencia de temperatura entre la disolución de recirculación y el líquido de enfriamiento que pasan a través del intercambiador de calor. Un intervalo diana de diferencia de temperaturas que evita la incrustación del intercambiador de calor depende del diseño del intercambiador de calor particular. Para un intercambiador de calor de tipo placas y bastidor, la diferencia de temperatura puede tener un intervalo de desde aproximadamente 1,11°C hasta aproximadamente 1,66°C (de 2°F a aproximadamente 3°F). La diferencia de temperatura puede tener un intervalo más grande, 2,77°C - 8,33°C (5°F - 15°F), por ejemplo, para otros intercambiadores de calor, tales como uno de tipo de haz tubular cuando se usa con un cristizador de enfriamiento superficial Swenson.

El procedimiento de la invención forma un agua madre esencialmente libre de cristales próxima a la parte superior del tanque de la etapa cristalizadora y una suspensión de sal próxima a la parte inferior. Como disoluciones nuevas de agente de blanqueo y sosa cáustica se alimentan de manera continua al tanque, la suspensión acuosa en la parte inferior se bombea hacia afuera continuamente mientras que el agua madre se eleva basándose en los flujos de entrada a y los flujos de salida del tanque totales. El nivel al que se eleva el agua madre se controla, o regula, o bien para permitir o bien para no permitir que el agua madre rebose. Cuando se permite que el agua madre rebose, se recoge el rebosamiento como agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración.

Un faldón deflector, dentro de la pared lateral cilíndrica del tanque de la etapa cristalizadora forma una pared cilíndrica que crea una zona anular en calma entre el faldón deflector y la pared lateral del tanque. La zona anular en calma tiene una zona superior de agua madre libre de cristales y una zona inferior en la que la sal precipita y cae hacia abajo. El faldón deflector rodea una zona interna central. La zona anular en calma está esencialmente libre de turbulencia, especialmente en la parte superior. Mediante el rebosamiento continuo del agua madre a una tasa apropiada, precipita sal dentro de la zona inferior, y sin turbulencia en dicha zona, cae hacia abajo, añadiéndose a la suspensión acuosa y supersaturando la disolución restante, promoviendo de ese modo la formación y el crecimiento de cristales en la disolución.

Debido a la naturaleza del procedimiento de la invención, el agua madre no tiene que extraerse necesariamente, o rebosar, de la zona superior para provocar la cristalización de la sal, aunque los tamaños de los cristales resultantes pueden ser generalmente más pequeños que cuando el agua madre se extrae para supersaturar la disolución restante. Ciertas condiciones de control de procedimiento para el procedimiento de la invención pueden crear concentraciones de sal suficientemente grandes para provocar la cristalización sin la necesidad de la extracción de ningún agua madre.

Como consecuencia del enfriamiento superficial proporcionado por la etapa cristalizadora, con o sin extracción del agua madre, la sal se separa por cristalización de manera continua de la disolución en el tanque cristizador y cae hacia abajo para reponer continuamente la suspensión en la parte inferior del tanque.

El procedimiento se realiza de tal manera que el enfriamiento superficial de la sal cristalizada en disolución promueve el crecimiento del cristal. El aumento resultante en el tamaño del cristal ayuda en la separación de los cristales tanto mientras caen a través de la disolución en el tanque para formar la suspensión acuosa en la parte inferior como en la recuperación posterior mediante separación de la suspensión posteriormente en el procedimiento. La distribución resultante de tamaños de los cristales de sal en la suspensión hace que sean muy adecuados para su recuperación final como sólidos esencialmente secos, un aspecto todavía adicional de la invención. La recuperación se realiza procesando la suspensión acuosa de sal de una manera continua usando lo que son procesos esencialmente mecánicos.

La suspensión acuosa de la etapa cristalizadora se introduce de manera continua en un tanque de espesamiento previo en el que la suspensión acuosa se agita mecánicamente, o bien mediante una mezcladora y/o bien mediante soplado de aire a presión a través del mismo. Al mismo tiempo, la suspensión está bombeándose de manera continua desde el tanque de espesamiento previo hasta un dispositivo de espesamiento previo tal como un hidrociclón, espesador estático o tamiz curvado que elimina más líquido, o filtrado. Este filtrado del dispositivo de espesamiento previo se recircula al tanque de espesamiento previo por detrás de un deflector dentro del tanque para evitar cualquier alteración sustancial de la suspensión en el tanque.

La suspensión más completamente espesada del dispositivo de espesamiento previo se alimenta entonces a una centrífuga que elimina casi todo el líquido restante, produciendo un producto que tiene aproximadamente el 98% de sal y aproximadamente el 2% de líquido.

Una centrífuga preferida es una centrífuga de dos etapas que permite que el producto se lave con agua para la eliminación del hipoclorito residual del producto de sal final. El filtrado de la primera etapa de la centrífuga se devuelve al tanque de espesamiento previo.

El producto de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración producido mediante el procedimiento de la invención es líquido que rebosa del tanque de espesamiento previo próximo a la parte superior del tanque de espesamiento previo. Debido a que tiene sustancialmente la misma composición que el producto de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración que rebosa del tanque de espesamiento previo, cualquier rebosamiento

de agua madre del tanque de la etapa cristalizadora puede añadirse al producto de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración que rebosa del tanque de espesamiento previo. El punto de rebosamiento en el tanque de espesamiento previo se separa de la suspensión acuosa en el tanque mediante un deflector o pared interna intermedia, tal como aquel por detrás del cual se introduce el filtrado recirculado del dispositivo de espesamiento previo, para prevenir que se arrastren cristales de sal con el líquido de rebosamiento.

El producto de agente de blanqueo bajo en sal, de alta concentración producido mediante el procedimiento de la invención tiene un concentración de agente de blanqueo superior al 25% en peso. La concentración específica de un producto de agente de blanqueo particular puede limitarse por problemas de descomposición durante el proceso de producción y el tamaño de cristales de sal precipitado, especialmente cuando la concentración de agente de blanqueo se acerca a su límite superior, que en la práctica es de aproximadamente el 35%.

Breve descripción de los dibujos que ilustran la práctica del procedimiento de la invención

La figura 1 ilustra esquemáticamente un ejemplo de la etapa cristalizadora de enfriamiento superficial que se ha descrito anteriormente.

La figura 2 ilustra esquemáticamente un ejemplo de procesamiento posterior a la etapa cristalizadora.

Descripción del procedimiento de la invención y el equipo con referencia a los dibujos

El procedimiento de la invención dado a conocer anteriormente se ilustra y se describe adicionalmente con referencia a las figuras 1 y 2. La etapa mostrada en la figura 1 comprende un cristalizador 10 de enfriamiento superficial que comprende un tanque 12 con el que está asociado un intercambiador 14 de calor, tal como se describió anteriormente. Los dibujos no muestran una primera etapa como la descrita anteriormente, pero la descripción de los dibujos se realizará con la suposición de que ese está presente, aunque debe apreciarse que el agente de blanqueo de baja concentración que se introduce en el cristalizador podría haberse fabricado en otro lugar mediante procedimientos similares y enviarse para su uso en el cristalizador. El tanque 12 comprende una pared 12A lateral cilíndrica, una pared 12B inferior cónica y una pared 12C superior. Un faldón 16 deflector de pared cilíndrica está soportado de cualquier manera adecuada dentro del tanque para funcionar conjuntamente con la pared 12A lateral para formar una zona 18 anular en calma exterior que se abre en la parte inferior. El faldón 16 deflector rodea una zona 20 central interna.

Esta etapa cristalizadora tiene diversas entradas a y salidas del tanque 12. Una salida 22 de recirculación está en o cerca del punto bajo central de pared 12B inferior cónica. Una salida 24 de suspensión está en cualquier ubicación apropiada. Aunque el dibujo muestra la ubicación a una elevación más baja que la parte inferior de la zona 18, la ubicación precisa no es crítica generalmente. La salida incluso puede estar en un extremo de una tubería que penetra y se extiende al interior del tanque más allá de la pared del tanque o por medio de una tubería que se conecta en T en un conducto 33. Una salida 26 de agua madre, o producto, está próxima a la parte superior de la zona 18, pero a una elevación por debajo de la del borde superior del faldón 16 deflector. Una salida 28 de ventilación proporciona un escape para cualquier gas de cloro residual y gases inertes hacia un lavador químico de cloro comercial convencional (no mostrado específicamente).

Las dos entradas al tanque 12 son una entrada 30 de cloro y una entrada 32 de recirculación. Una bomba 34 de recirculación extrae líquido de la parte inferior del tanque a través de la salida 22 y el conducto 33 que conduce al lado de succión de la bomba. La bomba bombea el líquido a través de un conducto 35 que conduce desde la salida de la bomba hasta el intercambiador 14 de calor. Se añade sosa cáustica nueva a la disolución de recirculación a través de una entrada 36 de sosa cáustica al interior del conducto 35 entre la bomba 34 y el intercambiador 14 de calor. Se añade agente de blanqueo de la primera etapa del procedimiento a través de una entrada 38 de agente de blanqueo al interior de un conducto 37 que se extiende desde el intercambiador 14 de calor hasta la entrada 32 de recirculación. Aunque el aparato ilustrado muestra el tanque que tiene una única entrada a través de la que se introduce una mezcla de agente de blanqueo, sosa cáustica nueva y disolución de recirculación, pueden usarse otras disposiciones de cañerías para permitir la introducción por separado en diferentes ubicaciones, acordes con evitar la alteración en la zona en calma.

La disolución de recirculación, complementada apropiadamente mediante adiciones controladas de sosa cáustica nueva y agente de blanqueo de la primera etapa, se introduce de nuevo en el tanque 12 a través de entrada 32 de recirculación. La ubicación real en la que la disolución de recirculación se introduce en la disolución ya en el tanque es en cualquier ubicación adecuada que no cree turbulencia en la zona 18 anular. El dibujo muestra una ubicación dentro de la zona 20 interna, preferiblemente en una ubicación central algo por encima de la parte inferior de la zona, en la que la disolución de recirculación se descarga a través de un embudo 39 erguido de diámetro creciente para promover una buena distribución de la disolución de recirculación dentro de esa zona sin crear turbulencia en la zona 18.

El cloro que pasa a través de la entrada 30 se transporta a un sistema 40 de distribución que está próximo a la parte inferior de zona 20 interna y dispuesto para dirigir el cloro hacia arriba en el líquido en la zona 20 creando una

ES 2 374 406 T3

reacción adicional principalmente dentro de la zona 20 con disolución que está introduciéndose de manera continua a través de un embudo 39.

5 Teniendo la suspensión que resulta de la reacción continua de cloro y sosa cáustica dentro del tanque 12 una densidad que la mantiene hacia la parte inferior del tanque y cayendo la sal que está cristalizada hacia abajo en la suspensión, el agua madre en la parte superior de la zona en calma, que puede retirarse o no del tanque a través de la salida 26, tiene una composición esencialmente igual que la composición inventiva de constituyentes descritos anteriormente.

10 El procedimiento continuo implica además extraer la suspensión del tanque a través de la salida 24 bombeándola hacia afuera por medio de una bomba 25 para su procesamiento posterior según la figura 2. Aunque el dibujo muestra la salida 24 ubicada en la pared 12B, la salida, tal como se mencionó anteriormente, podría estar en cualquier ubicación adecuada, incluyendo una conexión en T en el conducto 33.

15 La tasa a la que se libera calor mediante los procesos químicos que se producen en el etapa cristalizadora es una función del rendimiento a través del cristizador. Por consiguiente, se controlan la tasa de recirculación y la tasa del líquido de enfriamiento a través del intercambiador de calor en relación con el rendimiento del cristizador de manera que se mantienen tanto la caída de temperatura pequeña en la disolución de recirculación mientras pasa a través del intercambiador de calor como una diferencia de temperatura entre la disolución de recirculación y el líquido de enfriamiento apropiada para el tipo particular de intercambiador de calor usado, tal como se mencionó anteriormente. Es en ese contexto en el que se dice que el procedimiento tiene una tasa de recirculación alta.

20 La figura 2 muestra el equipo adicional que incluye un tanque 44 de espesamiento previo que es similar al tanque 12 porque tiene una pared 44A lateral, una pared 44B inferior y una pared 44C superior. También tiene un deflector 46 interno, que crea una zona 48 exterior entre sí mismo y la pared 44A lateral y una zona 50 interna hacia el lado opuesto de sí mismo. El deflector 46 no necesita ser un faldón completo.

25 La suspensión del tanque 12 se introduce en la zona 50 a través de una entrada 52 de suspensión acuosa. Se realiza la agitación de la suspensión acuosa dentro de la zona 50, por ejemplo, mediante el uso de presión de aire. Se suministra el aire a presión a través de una entrada 54 de aire a un sistema 56 de distribución que está próximo a la parte inferior de la zona 50 interna y dispuesto para dirigir el aire hacia arriba en la suspensión en la zona 50. Se ventilan el aire y cualquier gas arrastrado a través de una salida 58 de ventilación en la pared 44C superior sobre la zona 50. Puede usarse un agitador mecánico en lugar de, o conjuntamente con, inyección de aire.

30 La suspensión acuosa tiende a caer a la parte inferior del tanque donde se bombea hacia fuera a través de una salida 60 de suspensión mediante una bomba 62 de recirculación. La suspensión acuosa bombeada se transporta a una entrada 64 de un hidrociclón 66 que funciona para eliminar más líquido de la suspensión acuosa, aumentando la concentración de la disolución en la suspensión que pasa a través de un conducto 67 desde el hidrociclón 66 hasta una centrífuga 68 que se usa para la recuperación de la sal cristalizada mediante centrifugación de la suspensión.

35 Una centrífuga preferida es una centrífuga de dos etapas que permite que el producto se lave tras pasar a través de una primera etapa de centrífuga centrifugándose entonces el producto lavado en una segunda etapa. El agua es un ejemplo de un fluido que puede usarse para el lavado. Por tanto, la figura 2 muestra una entrada 70 de agua de lavado y una salida 72 de agua de lavado. El lavado del producto elimina el hipoclorito del producto de sal final que se envía desde la centrífuga a una salida 74 de sólidos. El filtrado de la primera etapa de la centrífuga 68 se devuelve a través de un conducto 75 al tanque 44 de espesamiento previo en una primera entrada 76 de retorno de filtrado, y el filtrado del hidrociclón 66 se devuelve a través de un conducto 69 por medio de una segunda entrada 78 de retorno de filtrado. Una salida 80 del producto está próxima a la parte superior de la zona 48. El líquido que se retira a través de la salida 80 tiene sustancialmente la misma composición que el producto de agente de blanqueo líquido que se retiró del tanque 12 a través de la salida 26, lo que significa que tiene más del 25% en peso de hipoclorito de sodio y menos del 9,5% en peso de sal (cloruro de sodio). Las tasas respectivas de retirada pueden ser diferentes. Por ejemplo, la tasa de la salida 80 puede ser del orden de cuatro a seis veces la tasa de la salida 26. Las tasas pueden variar ampliamente basándose en los tiempos de residencia, temperaturas y concentraciones, y tal como se explicó anteriormente, incluso podría no existir retirada de agua madre a través de la salida 26.

40 El producto de agente de blanqueo de la invención contendrá alguna cantidad de hipoclorato de sodio. Esa cantidad es en cierto grado una función de la temperatura de reacción. En general, una temperatura de reacción inferior dará como resultado una concentración de clorato inferior. Por consiguiente, ciertos principios del procedimiento de la invención se aplican a plantas que usan agua refrigerada, en contraposición al agua de la torre de enfriamiento, con el fin de permitir que la temperatura de reacción sea más baja. Por otro lado, la alta concentración del producto de agente de blanqueo producido mediante el procedimiento de la invención permite su dilución mediante la adición de agua, y mientras que necesariamente reducirá la concentración del agente de blanqueo, también será eficaz en la reducción de la concentración de clorato.

65 Aunque se ha hecho referencia a la primera etapa del procedimiento que produce un producto de agente de blanqueo líquido que tiene más del 15% en peso de hipoclorito de sodio (NaOCl) y el 4,5% en peso de hidróxido de

- 5 sodio (NaOH), los principios genéricos de la invención contemplan que puedan usarse agentes de blanqueo de concentración inferior, o agentes de blanqueo concentrados que se han diluido, incluso si se producen en otro lugar. Pero en una instalación que tiene una primera etapa de este tipo para producir el agente de blanqueo que se hace reaccionar en la etapa cristalizadora, la necesidad de interrumpir temporalmente la segunda etapa para mantenimiento o similar, no significa que la primera etapa también tiene que interrumpirse. El agente de blanqueo de la primera etapa es de calidad comercial adecuada que con o sin dilución, puede desviarse de la segunda etapa y usarse en otro lugar en la misma instalación, o bien enviarse a una instalación lejana.
- 10 Aunque se ha ilustrado y descrito una realización actualmente preferida de la invención, debe apreciarse que los principios de la invención pueden aplicarse a todas las realizaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones que siguen a continuación en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Método para la fabricación continua de un agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso, bajo en sal, de alta concentración a partir de un agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso de concentración inferior que tiene algo de hidróxido de sodio y está esencialmente libre de cristales (sales) de cloruro de sodio que comprende una disolución acuosa de más del 25% en peso de hipoclorito de sodio, y una razón en una base en % en peso de NaCl (sal) con respecto a NaOCl (hipoclorito de sodio) inferior a 0,38 al 25% en peso de hipoclorito de sodio disminuyendo la razón a medida que el porcentaje de hipoclorito de sodio aumenta por encima del 25%, comprendiendo el método:
- hacer reaccionar de manera continua en un tanque
- 1) el agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso de concentración inferior que contiene al menos el 15% en peso de hipoclorito de sodio y el 4,5% en peso hidróxido de sodio y está esencialmente libre de cristales de sal,
 - 2) disolución de hidróxido de sodio acuosa que tiene una concentración en peso dentro del intervalo de desde el 45% hasta el 51%,
 - 3) cloro en fase líquida y/o gaseosa que puede incluir o no gases inertes para crear una disolución que tiene
 - a) una zona de precipitación en la que precipitan cristales de sal de la disolución y caen hacia abajo para formar una suspensión, algo de la cual se retira, luego se enfría y luego se reintroduce en la zona de precipitación, y
 - b) por encima de la zona de precipitación, una zona de agua madre libre de cristales que consiste esencialmente en agua madre libre de cristales que contiene un porcentaje en peso de hipoclorito de sodio superior al del agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso de concentración inferior que está haciéndose reaccionar, en donde se realiza la reacción en un tanque cristalizador, se retira la suspensión del tanque cristalizador y se procesa adicionalmente para espesarla, y la suspensión espesada todavía se procesa adicionalmente para eliminar sustancialmente todo el líquido de manera que quedan cristales de sal sustancialmente libres de líquido,
- el procesamiento adicional de la suspensión comprende procesar la suspensión retirada del tanque cristalizador de manera que se espesa previamente, y entonces se procesa mecánicamente la suspensión acuosa espesada previamente para eliminar sustancialmente todo el líquido de manera que quedan cristales de sal sustancialmente libres de líquido,
- en el que el filtrado que resulta del espesamiento previo de la suspensión se reintroduce en el proceso de espesamiento previo, y
- en el que el agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso, bajo en sal, de alta concentración se extrae de la zona de agua madre del cristalizador o del líquido de la parte superior del tanque de espesamiento previo.
2. Método según la reivindicación 1, en el que una parte del proceso de espesamiento previo se realiza en un tanque de espesamiento previo, y el filtrado que resulta del espesamiento previo de la suspensión se reintroduce en el tanque de espesamiento previo.
3. Método según la reivindicación 2, en el que la adición continua de suspensión nueva del tanque cristalizador provoca que el nivel del líquido en el tanque de espesamiento previo se eleve hasta una elevación a la que el líquido que tiene sustancialmente la misma composición que el agua madre en el tanque cristalizador rebosa del tanque de espesamiento previo.
4. Método según la reivindicación 3, que incluye el rebosamiento del agua madre de una zona en calma del cristalizador, y el mezclado entre sí del agua madre que rebosa del tanque cristalizador y el líquido que rebosa del tanque de espesamiento previo.
5. Método según la reivindicación 3, en el que la elevación a la que el líquido rebosa del tanque de espesamiento previo se define mediante un extremo superior de un deflector en el tanque de espesamiento previo, y el deflector está dispuesto para impedir que el filtrado que está reintroduciéndose en el tanque de espesamiento previo altere significativamente la suspensión acuosa en el tanque de espesamiento previo.
6. Aparato para preparar agente de blanqueo de hipoclorito de sodio acuoso, bajo en sal, de alta concentración que comprende una disolución acuosa de más del 25% en peso de hipoclorito de sodio, y una razón en una base de % en peso de NaCl (sal) con respecto a NaOCl (hipoclorito de sodio) inferior a 0,38 al 25% en peso de hipoclorito de sodio disminuyendo la razón a medida que el porcentaje de hipoclorito de sodio aumenta por encima del 25% que comprende:

un tanque de reacción en el que se introducen y se hacen reaccionar

5 1) un producto acuoso que contiene al menos aproximadamente el 15% en peso de hipoclorito de sodio y el 4,5% en peso hidróxido de sodio, y esencialmente libre de cristales de sal,

2) hidróxido de sodio acuoso que tiene una concentración en peso dentro de un intervalo de desde aproximadamente el 45% hasta el aproximadamente el 51%, y

10 3) cloro en fase líquida y/o gaseosa que puede incluir o no gases inertes para crear una disolución que tiene

a) una zona inferior en la que precipitan cristales de sal de la disolución y caen hacia abajo para formar una suspensión, algo de la cual se retira, luego se enfría y luego se reintroduce en la zona inferior en la que precipita la sal, y

15 b) una zona superior de esencialmente agua madre libre de cristales que tiene más del 25% en peso de hipoclorito de sodio y menos de aproximadamente el 9,5% en peso de sal,

20 teniendo el tanque una salida por la que se retira la suspensión de la zona inferior y una entrada dispuesta a una elevación más alta que la de la salida por la que la suspensión retirada se reintroduce en la zona inferior,

un intercambiador de calor conectado entre la entrada y la salida para transferir calor desde la suspensión retirada hasta el refrigerante líquido que fluye a través del intercambiador de calor, y

25 un faldón deflector de pared cilíndrica interior que actúa conjuntamente con una pared cilíndrica del tanque para formar una zona anular en calma que se abre en la parte inferior y se extiende hacia arriba para definir un límite interno para dentro de la zona superior,

30 que incluye una salida adicional a través de la que el agua madre rebosa de la zona superior y que está dispuesta a una elevación por debajo del extremo superior del faldón deflector,

35 un tanque de espesamiento previo en el que se introduce la suspensión del tanque de reacción y se procesa adicionalmente para espesarla previamente, y equipo mecánico para procesar la suspensión espesada previamente para eliminar sustancialmente todo el líquido de manera que quedan cristales de sal sustancialmente libres de líquido, y

un retorno del equipo mecánico al tanque de espesamiento previo para reintroducir el filtrado que resulta del uso del equipo mecánico en el tanque de espesamiento previo.

40 7. Aparato según la reivindicación 6, en el que el tanque de espesamiento previo tiene una salida a una elevación a la que el líquido que tiene sustancialmente la misma composición que el agua madre en el tanque de reacción puede rebosar del tanque de espesamiento previo.

45 8. Aparato según la reivindicación 7, que incluye una salida en el tanque de reacción a través de la que el agua madre rebosa del tanque de reacción y se mezcla posteriormente junto con el líquido que rebosa a través de la salida del tanque de espesamiento previo.

50 9. Aparato según la reivindicación 7, en el que la elevación de la salida a la que el líquido rebosa del tanque de espesamiento previo se define mediante un extremo superior de un deflector en el tanque de espesamiento previo, y el deflector está dispuesto para impedir que el filtrado que está reintroduciéndose en el tanque de espesamiento previo altere significativamente la suspensión en el tanque de espesamiento previo.

DIAGRAMA DEL PROCEDIMIENTO DE AGENTE DE BLANQUEO BAJO EN SAL

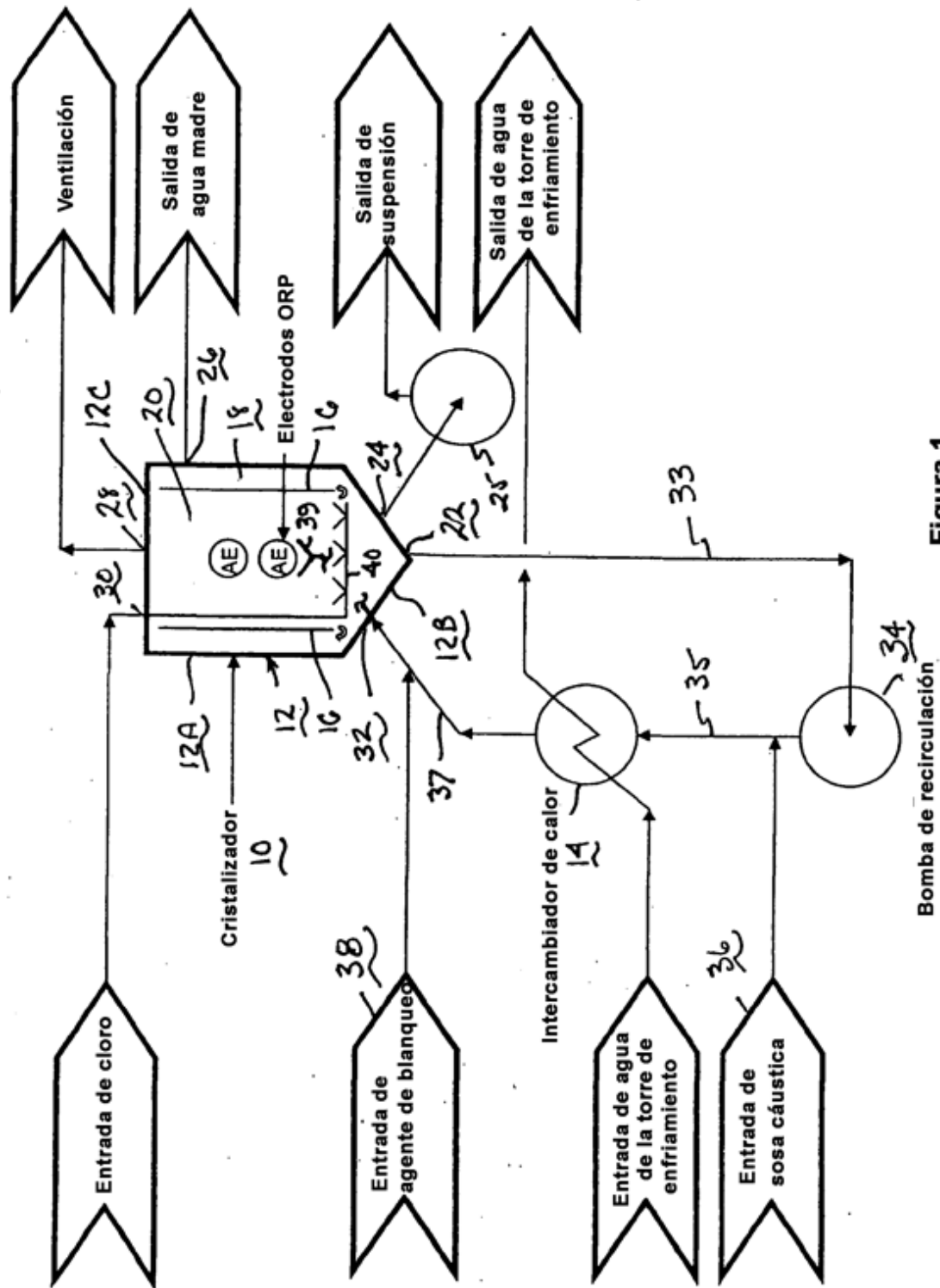


Figura 1

Bomba de recirculación

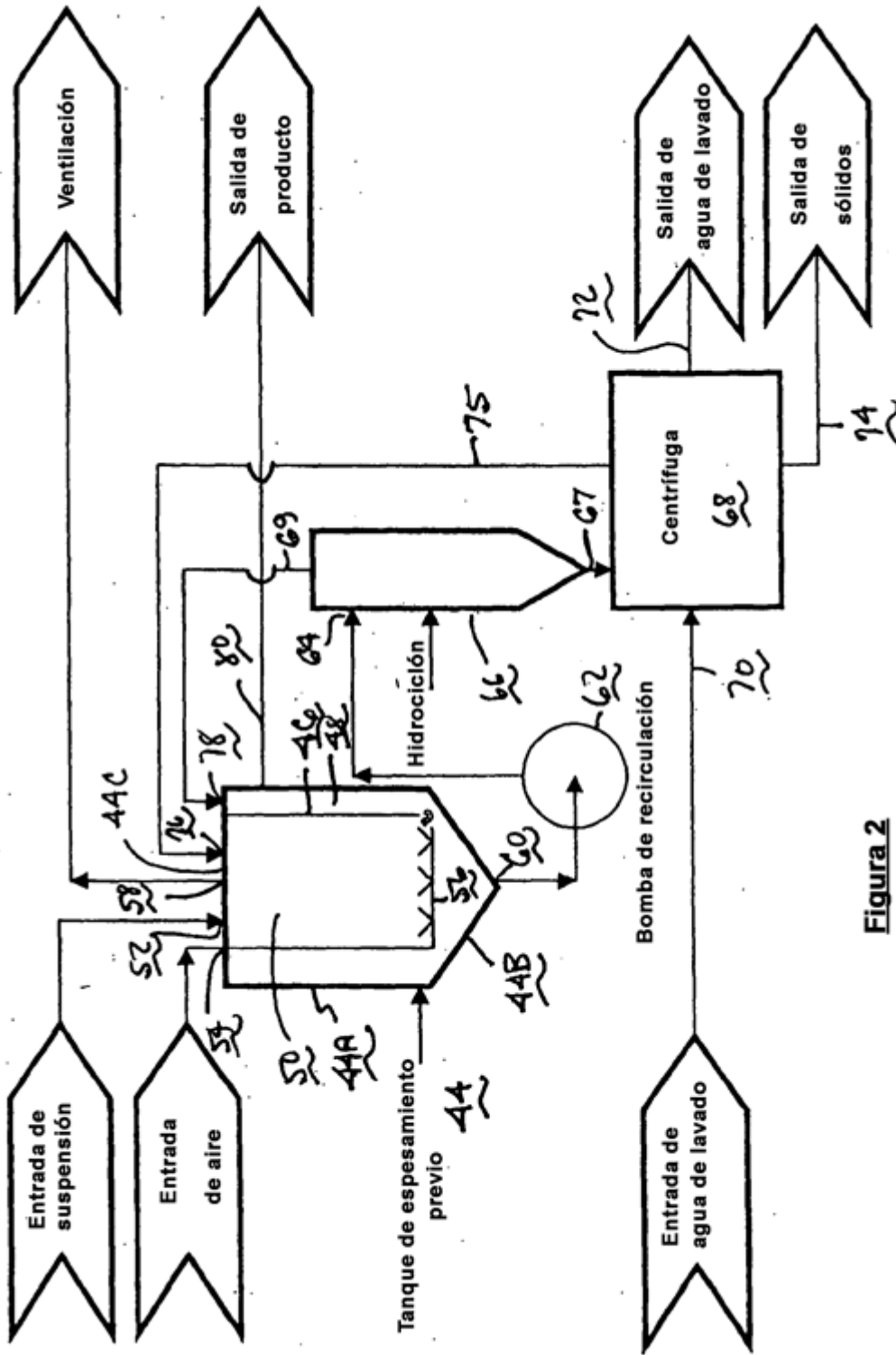


Figura 2