

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97778

REQUERENTE: EKA NOBEL AB, sueca, com sede em S-445 01
BOHUS, Suécia.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CLORATO DE METAL
ALCALINO"

INVENTORES: Ann Wide

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Suécia em 29 de Maio de 1990, sob o nº 900 19 27-4.

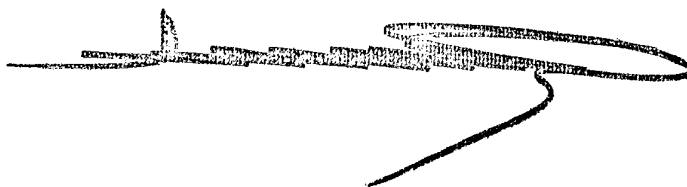


Descrição referente à patente de invenção de EKA NOBEL AB, sueca, industrial e comercial, com sede em S-445 01 BOHUS, Suécia, (inventor: Ann Wide, residente na Suécia), para: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CLORATO DE METAL ALCALINO".

DESCR I Ç Ã O

A presente invenção refere-se a um método de produção electrolítica de clorato metálico de alquilo que é obtido pela cristalização e separação dos cristais de uma solução reciclada pelo processo de eletrólise. Uma dada proporção dos cristais resultantes é separada e removida da solução mãe após algum tempo de contacto com esta, que é inferior ao correspondente aos cristais remanescentes.

O clorato metálico de alquilo, em particular o clorato de sódio, é usado como matéria prima na



produção de dióxido de cloro que é um importante branqueador químico, especialmente para fibras celulósicas. O clorato de sódio é produzido através da electrólise de cloreto de sódio em solução aquosa. A solução circula entre um reactor electroquímico e tanques de reacção nos quais se realizam reacções adicionais. Parte do canal é conduzida para um cristalizador no qual é recuperado o clorato de sódio sob a forma sólida. A parte remanescente do caudal é reciclada para o reactor de electrólise juntamente com a solução mãe do cristalizador e com uma quantidade equivalente de cloreto de sódio novo. A cristalização tem lugar de forma contínua ou em lotes com arrefecimento directo, indirecto ou por evaporação. Do cristalizador, é removida uma lama da qual os cristais são retirados e lavados. Por razões de facilidade de manuseamento, pretende-se obter cristais relativamente grandes. Frequentemente, é utilizado um cristalizador contínuo com classificação, o que implica que a solução mãe circule de forma a que os cristais mais pequenos sejam arrastados por um caudal separado, ao qual é misturada solução nova, para reciclagem no cristalizador.

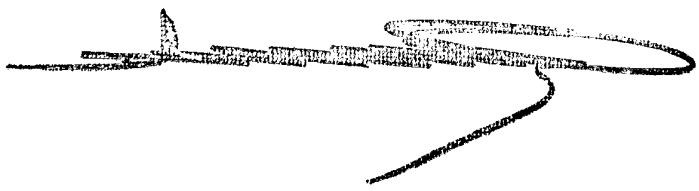
O cloreto de sódio adicionado é frequentemente contaminado por sulfato, do qual apenas uma pequena quantidade é removida do sistema com o produto. O sulfato é portanto acumulado no electrólito até que a solubilidade do produto de sulfato de sódio seja excedida. Contudo, dependendo de precipitações locais, surgem dificuldades sob a forma de tensões eléctricas excessivas e de custos de energia acrescidas pelo baixo teor em sulfato no electrólito.

O sulfato pode ser removido do sistema por precipitação com, por exemplo, cálcio ou bário. No entanto, esta operação requer equipamento para precipitação e filtragem em simultâneo. Com a necessidade de tomar cuidado com o precipitado, por exemplo, por descarga. Adicionalmente, os conteúdos demasiado elevados de cálcio podem causar precipitação nos cátodos, enquanto os conteúdos elevados de bário podem originar reacções irreversíveis nos ânodos.



Na Patente Norte-Americana Nº. 4702805 é apresentado um método para a produção electrolítica de clorato de sódio no qual o sulfato é removido do sistema pela sujeição a refrigeração de um caudal parcial da solução mãe, a partir do cristalizador, de modo que os cristais de clorato de sódio contendo quantidades relativamente elevadas de sulfato se formam e são removidos. O conteúdo de sulfato de electrólito pode ser mantido a um nível suficientemente baixo para que não surjam dificuldades. A ideia baseia-se no facto de a solubilidade do sulfato de sódio se reduzir substancialmente a baixas temperaturas, o que requer o arrefecimento para temperaturas abaixo de 5°C, preferencialmente abaixo de -5°C, o que, mais uma vez, requer equipamento de refrigeração utilizando refrigerantes, tal como o freon ou amoníaco, que normalmente não estão disponíveis nas instalações de produção de clorato. Isto significa que os custos de investimento e de operação serão relativamente elevados, e adicionalmente, os refrigerantes são um risco para o ambiente. Também, a solução mãe refrigerada estará a uma temperatura tão baixa que não permitirá a sua mistura imediata com o electrólito (a uma temperatura mais elevada), de modo que podem surgir dificuldades do tipo de formação de camadas ou de precipitação. O clorato cristalizado por refrigeração é caracterizado por possuir um conteúdo de até 11%, em peso, de sulfato de sódio, um valor que é demasiado elevado para muitas aplicações. A técnica acima referida é também descrita por C. Moser em "Control of Sulphate in the Production of Crystal Sodium Chlorate", Modern Chlor-Alkali Technology, Vol. 4, págs. 325-332.

Surpreendentemente, já foi encontrada a forma de obter cristais de clorato metálico de alquilo possuindo um maior conteúdo de sulfato a temperaturas muito mais elevadas. A presente invenção baseia-se no conhecimento de os cristais de clorato metálico ou alquilo inicialmente formados possuírem um teor de sulfato mais elevado do que aqueles a que, através de um maior tempo de contacto com a solução mãe, se permitiu o crescimento até ao tamanho que normalmente possuem quando dela são separados. A presente



invenção relaciona-se portanto com um método de produção electrolítica de clorato metálico de alquilo que é recuperado por cristalização e separação dos cristais de uma solução reciclada pelo processo de electrólise, sendo o sulfato removido do sistema devido ao conteúdo mais elevado em sulfato de parte dos cristais de clorato metálico de alquilo do que no resto dos cristais produzidos, de acordo com as reivindicações anexas.

De acordo com a presente invenção, uma proporção específica dos cristais formados é separada e removida da solução mãe depois de algum tempo de contacto com ela, que é inferior ao tempo de contacto dos cristais remanescentes, de forma que eles obtêm um teor de sulfato que é superior ao existente nos cristais que estiveram em contacto com a solução mãe durante um período de tempo mais longo. Sem compromisso com qualquer teoria específica, presume-se que se forma uma solução sólida na qual iões de sulfato substituem alguns dos iões de clorato nos cristais de clorato de sódio. No entanto, estes não são estáveis relativamente ao teor de sulfato, voltando o sulfato para a solução mãe se o tempo de contacto dos cristais com aquela solução for demasiado longo. Por tempo de contacto entende-se o intervalo de tempo que decorre entre a formação do cristal e a sua separação completa da solução mãe. É difícil indicar um valor numérico para o tempo de contacto, embora o tempo possa ser controlado através dos parâmetros de regulação de que depende, tais como o tempo de permanência da solução no cristalizador, ou a dimensão dos cristais quando separados da solução mãe.

Verificou-se também que um teor mais elevado de sulfato é favorecido pelo rápido estabelecimento da supersaturação na solução. De acordo com a presente invenção, é portanto desejável que os cristais possuidores de teores de sulfato mais elevados sejam recuperados de pelo menos uma parte da quantidade total da solução da qual os cristais são removidos, sendo a referida parte sujeita a arrefecimento rápido e/ou evaporação do solvente para o estabelecimento rápido de uma solução supersaturada e a ob-



tenção de cristais possuindo um teor mais elevado de sulfato. Os valores numéricos desejáveis para estes parâmetros dependem do carácter individual do método de processamento de clorato, podendo ser determinados experimentalmente pelos especialistas na matéria. Na maioria dos casos práticos, constatou-se ser desejável para o estabelecimento rápido da supersaturação por arrefecimento, que a taxa de arrefecimento fosse superior a 0,1°C por minuto, preferencialmente superior a 0,2°C por minuto, mais preferencialmente superior a 0,25°C por minuto. Se a supersaturação for estabelecida de forma demasiado rápida, os cristais serão pequenos e difíceis de manipular. O limite superior é estabelecido pela eficiência do equipamento de separação. Na prática, é frequentemente preferido ter uma taxa de arrefecimento não superior a 1°C por minuto, preferencialmente não superior a 0,7°C por minuto. O arrefecimento pode ter lugar de modo directo, indirecto ou por evaporação. No arrefecimento por evaporação, a remoção do solvente contribui para a supersaturação, mas esta contribuição é muito menor do que a proporcionada pela diminuição de temperatura, pelo que a taxa de arrefecimento desejável é substancialmente a mesma que no arrefecimento sem evaporação. Na cristalização contínua, a taxa de arrefecimento é calculada de acordo com a fórmula $Q \cdot (T_{in} - T_{out}) / V$,

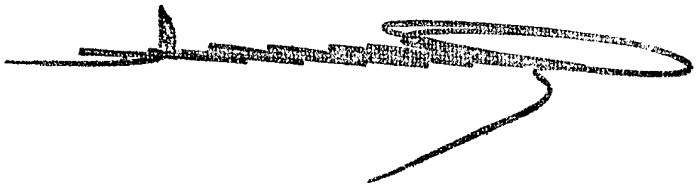
em que

Q representa o caudal em volume de solução para o interior do cristalizador,

V representa o volume de solução no interior do cristalizador,

T_{in} e T_{out} representam, respectivamente, as temperaturas de entrada e de saída.

Se o cristalizador fôr operado de forma a que os cristais mais pequenos circulem em caudais separados, sem serem removidos como produto, o tempo médio de permanência dos cristais será superior ao do da solução; por esta razão a taxa de arrefecimento calculada de acordo com a fórmula anterior

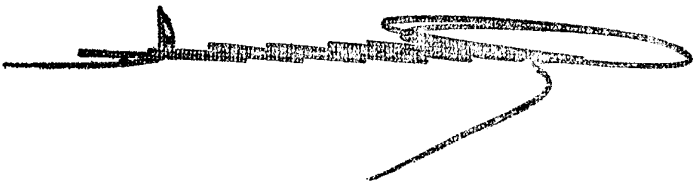


deve ser ligeiramente superior à determinada de outra forma, preferencialmente superior a 1°C por minuto.

Para evitar o retorno à solução do sulfato existente nos cristais com mais elevado teor em sulfato, estes cristais devem ser separados de forma relativamente rápida da solução mãe, desejavelmente em menos de 30 minutos, preferencialmente em menos de 20 minutos, após o arrefecimento e/ou a evaporação do solvente ter sido completada. Num cristalizador contínuo, o momento em que o arrefecimento e/ou a evaporação são concluídos é o momento em que os cristais dispoem de um teor mais elevado em sulfato deixam o recristalizador.

Verificou-se ser desejável remover os cristais possuidores de teores mais elevados de sulfato numa quantidade tal que o teor em sulfato de sódio no electrólito nunca excedesse 20 g/l. A quantidade exacta retirada é ajustada à quantidade de sulfato fornecido ao processo através das matérias primas e à quantidade removida juntamente com o produto principal, que usualmente contém de 20 a 100 mg de sulfato de sódio por Kg. De acordo com a presente invenção, é possível, pela cristalização a temperaturas inferiores a 6°C, na maioria dos casos abaixo de 15°C, obter cristais de cloreto metálico de alquilo contendo de 200 a 2000 mg com sulfato de sódio por kg. Na aplicação prática, é frequentemente desejável que pelo menos 3% em peso do volume total do produto seja retirado sob a forma de cristais possuindo um teor de sulfato mais elevado. Embora seja possível remover todo o produto sob a forma de cristais possuindo um teor de sulfato mais elevado, é frequentemente desejável, na aplicação prática, que a quantidade removida seja inferior a 50%, em peso, preferencialmente inferior a 30%, em peso, do volume total de produto.

A presente invenção será agora descrita de forma mais detalhada, sendo feitas referências aos desenhos anexos nos quais as figs. 1, 2 e 3 ilustram de modo esquemático diferentes configurações para a produção de clorato de sódio. Mesmo que as descrições detalhadas se refiram



ao clorato de sódio, a presente invenção é também aplicável na produção de outros cloratos metálicos de alquilo.

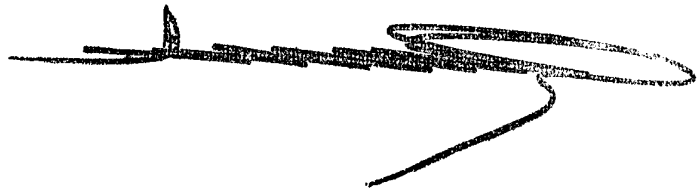
Uma configuração preferida para a obtenção de cristais de clorato possuindo um teor muito elevado de sulfato é a separação contínua dos cristais possuindo uma dimensão inferior a uma dimensão pré-determinada para os cristais remanescentes, e separar e remover pelo menos uma parte deles da solução mãe, após terem estado em contacto com a solução referida por um período de tempo mais curto do que os cristais remanescentes. A pequena dimensão dos cristais é uma indicação de terem sido formados recentemente, razão pela qual o teor em sulfato é superior ao existente nos cristais que cresceram até uma maior dimensão por terem estado em contacto com a solução mãe durante um período de tempo mais longo. Separando e removendo pelo menos uma parte destes pequenos cristais da solução mãe, é aumentada a quantidade de sulfato que abandona o processo. Verificou-se que a quantidade de sulfato é aumentada à medida que a dimensão dos cristais diminui, mesmo que o teor, para uma dada dimensão, dependa das propriedades de um dado cristizador, e dos parâmetros de operação, tais como o tempo de permanência, temperaturas, taxa de arrefecimento, taxa de evaporação, etc. A quantidade de sulfato removida pode assim ser controlada quer seleccionando uma dimensão máxima pré-determinada para os cristais separados dos remanescentes, quer pela selecção da proporção destes cristais que deve ser separada e removida da solução mãe. As quantidades e dimensão desejadas são determinadas por optimização económica para cada processo individual. Na aplicação prática, é frequentemente desejável que sejam separados continuamente dos cristais remanescentes, os cristais inferiores a $250 \mu\text{m}$, preferencialmente inferiores a $200 \mu\text{m}$, pelo que pelo menos uma parte destes cristais é separada e removida da solução mãe. Para evitar o retorno do sulfato à solução, a separação deve ser realizada em menos de 30 minutos preferencialmente em menos de 20 minutos, após os cristais pequenos terem sido separados dos cristais remanescentes. De preferência, esta operação é realizada pela concentração e



filtragem da lama recolhida do cristizador, opcionalmente complementada com a secagem num ciclone ou num centrifugador, após o que os cristais são lavados. Para minimizar a dissolução, a lavagem pode ser efectuada com uma solução saturada de clorato.

Um método preferido para a separação dos cristais mais pequenos dos cristais remanescentes é a realização da cristalização num cristizador com classificação, i.e. num cristizador no interior do qual a solução mãe circula de modo que os cristais abaixo de uma dimensão pré-determinada são arrastados por um caudal separado. Em vez de se misturar este caudal com o fornecimento de solução fresca para reciclagem do cristizador e, opcionalmente, dissolução, como num cristizador convencional, pelo menos uma parte destes cristais pequenos é separada e removida da solução mãe sendo retirada como produto. Desta forma, são obtidos cristais possuindo um teor em sulfato mais elevado, pelo que a quantidade de sulfato que abandona o processo é superior à que se verificaria se apenas os cristais que tivessem crescido até à sua dimensão normal fossem retirados do processo. Os cristais possuindo um teor mais elevado de sulfato podem ser recuperados desta forma a partir de pelo menos um de vários cristizadores ligados em paralelo, ou alternativamente a partir de um cristizador a partir do qual o produto é recolhido. Esta configuração é descrita em maior detalhe em combinação com a Fig. 1 que ilustra esquematicamente o processo para a produção de cloreto de sódio.

O processo de electrólise 1 para o qual o cloreto de sódio é fornecido de forma contínua, é executado utilizando a técnica convencional e compreende o passo de electrólise, numa pluralidade de células de electrólise, e os passos dos tratamentos adicionais, em equipamento auxiliar apropriado. Do processo 1 é obtido um caudal electrolítico 2 que é conduzido para um cristizador 3. No interior ou em ligação com o cristizador, os cristais com dimensão interior a 250 μm , preferencialmente com dimensão inferior a 200 μm , são separados dos outros cristais. Prefe-



rencialmente, é usado um cristalizador com classificação no interior no qual a solução mãe circula de modo que os cristais mais pequenos sejam arrastados por um caudal separado 4, do qual pelo menos alguns cristais são separados e removidos, por exemplo permitindo que um caudal secundário 5 conduza os cristais para um equipamento de separação 6, no qual os cristais são separados da solução mãe. A solução pode então ser reciclada para o processo electrolítico 1, como apresentado na Figura, ou para o cristalizador 3. Se qualquer um dos cristais pequenos não fôr conduzido ao equipamento de separação 6, será misturado de forma adequada 7 com a solução proveniente do processo de electrólise 2 para reciclagem para o cristalizador 3 e, opcionalmente, dissolução. De preferência, é utilizado um cristalizador contínuo de vácuo com evaporação por arrefecimento, embora outros tipos de cristalizadores, tais como cristalizadores de lotes, ou refrigerados, com arrefecimento directo ou indirecto, e operando à pressão atmosférica, estejam englobados no âmbito da presente invenção. A solução 2 conduzida para o cristalizador 3 terá de preferência uma temperatura compreendida entre 50 e 90°C, mais preferencialmente de 60 a 75°C, enquanto a solução mãe terá de preferência uma temperatura entre 15 e 45°C, mais preferencialmente entre 25 e 40°C. O produto principal é removido sob a forma de uma lama 8 que é conduzida para um equipamento de separação 9, operando de modo convencional. As soluções aliviadas da fase sólida são recicladas no processo de electrólise 1, possivelmente após a sua combinação. Também é possível separar os cristais mais pequenos da lama 8 e conduzir pelo menos parte deles para o equipamento de separação 6, atrás mencionado.

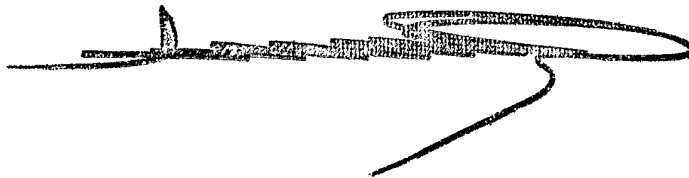
Em certos casos, pode ser obtida uma remoção de sulfato suficiente do sistema através da recuperação dos cristais que tiveram um menor tempo de contacto com a solução mãe num cristalizador, do qual todo o produto é retirado sob a forma de lama, sendo os cristais existentes na lama, possuindo dimensão inferior a uma dimensão pré-determinada, separados dos cristais remanescentes, e sendo pelo menos uma parte deles separada e removida da solução



mãe. Neste caso, não é necessário um cristalizador com classificador.

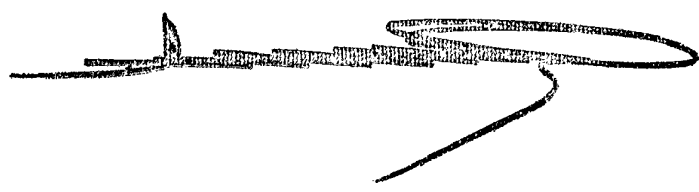
Dado que os cristais possuindo teores mais elevados de sulfato, de acordo com a descrição anterior, ao contrário das técnicas anteriores, podem ser recuperados do mesmo cristalizador que o produto principal, a necessidade de investimento será relativamente baixa. O teor de sulfato de sódio destes cristais é frequentemente de 200 a 2000 mg/kg, o que é aceitável para muitas aplicações. O produto principal contém, usualmente, de 20 a 110 mg de sulfato de sódio por kg.

Uma outra configuração preferida é a recuperação da maior parte do clorato metálico de alquilo em pelo menos um cristalizador principal, enquanto o clorato possuindo um teor mais elevado de sulfato é recuperado num cristalizador separado no qual o tempo de permanência da solução, após o arrefecimento e/ou evaporação ter sido iniciado, é comparativamente menor, desejavelmente inferior a 3 h, preferencialmente inferior a 1,5 h, que deve ser comparado com o tempo de permanência de 3 a 8 h no cristalizador principal. Desta forma, o intervalo de tempo durante o qual os cristais estão em contacto com a solução mãe num cristalizador separado é reduzido, tendo os cristais, portanto, um teor mais elevado de sulfato. Com a utilização de um cristalizador separado, é mais fácil ajustar os parâmetros de processamento para a obtenção de cristais, tais como o tempo de permanência, temperaturas, taxa de arrefecimento, taxa de evaporação, etc, de modo que o seu teor de sulfato possa ser controlado de forma mais fácil. Após o arrefecimento e/ou a evaporação do solvente terem sido completadas, os cristais devem ser separados da solução mãe em menos de 30 minutos, preferencialmente em menos de 20 min. O cristalizador separado pode operar continuamente ou por lotes, com arrefecimento directo, indirecto ou por evaporação. Contudo, tendo em vista o investimento e os custos de operação, é preferida a operação por lotes no cristalizador separado, preferencialmente à pressão atmosférica. A taxa de arrefecimento deve ser preferencialmente de 0,1 a 1°C/minuto, mais prefe-



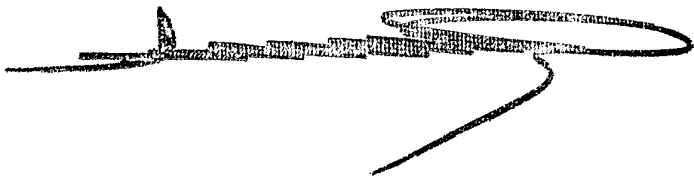
rencialmente de 0,2 a 0,6°C/min, e especialmente de 0,25 a 0,5°C/min. Se o cristalizador separado fôr um cristalizador contínuo com classificação, de modo que os cristais mais pequenos sejam reciclados para o cristalizador sem serem removidos, a taxa de arrefecimento deve ser preferencialmente de 1 a 3°C/min. Num cristalizador por lotes, os cristais podem sedimentar, pelo que podem ser separados da solução mãe por filtragem e lavagem, opcionalmente com uma solução saturada de clorato. A remoção de água também pode ser realizada num ciclone ou num centrifugador. Se o cristalizador fôr contínuo, pode ser removida uma lama e, opcionalmente, ser concentrada antes de os cristais serem separados da forma acima descrita. Se se utilizarem vários cristalizadores principais, a sua ligação deve ser efectuada em paralelo.

Uma forma preferida para a execução desta configuração é recuperar os cristais possuindo um teor mais elevado de sulfato num cristalizador separado, ligado em paralelo ao cristalizador principal, como é descrito em maior detalhe em combinação com a fig. 2, que ilustra esquematicamente um processo para a produção de clorato de sódio. Um caudal de electrólito 2 do processo electrolítico 1 é dividido em dois caudais parciais. Um caudal 12 é conduzido para o cristalizador principal 3, que pode operar continuamente ou por lotes, com arrefecimento directo, indirecto ou por evaporação, embora seja mais preferida a operação contínua sob vácuo com arrefecimento por evaporação. O cristalizador principal é de preferência abastecido com uma solução a uma mistura de 50 a 90°C, mais preferencialmente de 60 a 75°C, estando a solução mãe a uma temperatura de 15 a 45°C, preferencialmente de 25 a 40°C. A lama do cristalizador 3 é fornecida a um separador 9 no qual os cristais são separados e removidos de forma vonhecida. O outro caudal parcial 13 do electrólito é conduzido a um cristalizador separado 14 ligado a um separador 6, na qual os cristais são separados e removidos da solução mãe. Também o cristalizador separado 14 pode operar continuamente ou por lotes com arrefecimento directo, indirecto ou por evaporação. A solução fornecida está de preferência a uma temperatura de 35 a



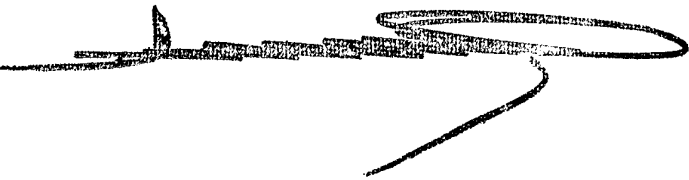
90°C, mais preferencialmente de 45 a 75°C, estando a solução mãe a uma temperatura de 15° a 45°C, preferencialmente de 25 a 40°C. É preferível reduzir a temperatura de origem do electrólito do caudal parcial 13 através da utilização de alguma na sua energia térmica para fins de aquecimento. Os cristais de cloreto de sódio recuperados do cristalizador separado 14 possuem um teor de sulfato de sódio muito mais elevado, usualmente de 200 a 2000 mg/kg, do que os recuperados no cristalizador principal 3, usualmente de 20 a 100 mg/kg. As soluções saídas dos separadores 6, 9, das quais a matéria sólida foi removida, são recicladas para o processo de electrólise 1, podendo ser combinadas. Os caudais 12, 13 para os cristalizadores são divididos em função de vários factores; antes de mais a quantidade de sulfato fornecida ao processo, e os teores de sulfato nos produtos do cristalizador respectivo, cujos teores podem ser controlados pelos tempos de permanência, taxas de arrefecimento e outros parâmetros do processamento. Dado que a quantidade de cristais obtida a partir de uma dada quantidade de solução depende da taxa de arrefecimento e/ou evaporação no cristalizador, é impossível apresentar um valor numérico genérico para a distribuição do caudal. Se ambos os cristalizadores forem do mesmo tipo, com o mesmo grau de arrefecimento e de evaporação do solvente, aproximadamente entre 3 e 50% em peso preferencialmente entre 3 e 30% em peso do caudal irá para o cristalizador separado, de modo a ser assegurado que de 3 a 50% e de 3 a 30% em peso, respectivamente, do volume total de produto consiste em cristais possuindo um teor de sulfato mais elevado.

Outro modo preferido de execução é recuperar os cristais possuidores dos mais elevados teores de sulfato num cristalizador separado, abastecido com pelo menos uma parte da solução mãe do cristalizador principal. Esta descrição é feita em conjunto com a Fig. 3 que representa de forma esquemática um processo para a produção de clorato de sódio. Um caudal de electrólito 2 saindo de um processo de electrólise 1 é conduzido para um cristalizador



principal 3 ligado a um separador 9, operado de forma análoga à acima descrita relativamente à Fig. 2.

Pelo menos uma parte da solução mãe 13 (que não contém fase sólida) saída do separador 9 é conduzida a um cristalizador separado 14 ligado a um separador 6, no qual os cristais de clorato de sódio possuindo teores mais elevados de sulfato são recuperados. É também possível conduzir a solução mãe directamente do cristalizador principal 3 para o cristalizador separado 14. O valor da proporção do volume total da solução mãe retirada do cristalizador principal para o cristalizador separado 14 depende de variados e diferentes factores; primariamente da quantidade de sulfato fornecido ao processo e dos teores em sulfato nos produtos do cristalizador respectivo, podendo estes teores ser controlados pelos tempos de permanência, taxas de arrefecimento e outros parâmetros de processamento. Dado que a quantidade de cristais obtida a partir de uma dada quantidade de solução depende dos teores de clorato e sulfato na solução, e do grau de arrefecimento e/ou evaporação no cristalizador é impossível indicar um valor numérico genérico. Se a solução mãe proveniente do cristalizador principal 3 estiver a uma temperatura de 30°C e fôr arrefecida até 15°C no cristalizador separado, aproximadamente 5 a 85% da solução mãe deve ser preferencialmente encaminhada desta forma. Em muitos casos, é desejável conduzir mais de metade ou mesmo todo o caudal 13 para o cristalizador separado 14. O cristalizador separado 14 é de preferência, abastecido com uma solução a uma temperatura de 15 a 45°C, mais preferencialmente de 25 a 40°C, estando a solução mãe a uma temperatura de 6 a 30°C, preferencialmente de 6 a 25°C. Noutros aspectos, o cristalizador 14 e o separador 6 funcionam da forma anteriormente descrita em relação com a fig. 2. Também os teores de sulfato nos cristais de clorato do cristalizador respectivo se situam ao mesmo nível da ligação dos cristalizadores em paralelo. A solução saída do separador 6 é reciclada para o processo de electrólise 1. No caso de parte da solução do separador 9 não ser conduzida ao crista-




lizador separado também será reciclada para o processo eletrolítico.

Comparada com a técnica anterior, a presente invenção tal como anteriormente descrita apresenta vantagens consideráveis. Ao contrário da técnica de refrigeração referida na introdução, o requisito de arrefecimento pode ser obtido a partir de sistemas baseados em água que frequentemente já estão disponíveis em fábricas de clorato, e adicionalmente não existem dificuldades devidas às diferenças de temperatura excessivas das soluções e serem misturadas. Assim, é comparativamente simples e não dispendioso melhorar um processo existente com o método de acordo com a presente invenção. Ao contrário da técnica de refrigeração, nenhuma parte do clorato produzido possui um teor de sulfato mais elevado de que o aceitável para a maioria das aplicações.

A presente invenção será agora ilustrada pelos seguintes Exemplos não restritivos. Todos os componentes estão expressos em partes por peso, a menos que exista indicação contrária.

EXEMPLO 1: Dividiu-se 4 l de electrólito de um processo de clorato de sódio a uma temperatura de 70°C e contendo 600 g/l de NaClO_3 , 115 g/l de NaCl e 13,6 g/l de Na_2SO_4 , em dois lotes iguais. Um lote foi arrefecido sob agitação até 22°C durante 25 minutos, isto é, 1,92 C/minuto, contendo os cristais resultantes 2070 ppm de Na_2SO_4 . O outro lote foi arrefecido sob agitação até à temperatura 22°C durante 3 h e 40 minutos, isto é, 0,22°C/minuto, contendo os cristais resultantes 414 ppm de Na_2SO_4 .

EXEMPLO 2: Introduziu-se 100 l de solução mãe de um cristalizador de clorato de sódio contendo 520 g/l de NaClO_3 , 152 g/l de NaCl e 13,6 g/l de Na_2SO_4 num cristalizador operando por lotes à pressão atmosférica e arrefecidos durante 60 minutos, sob agitação de 27,4°C para 11,5°C, isto é,



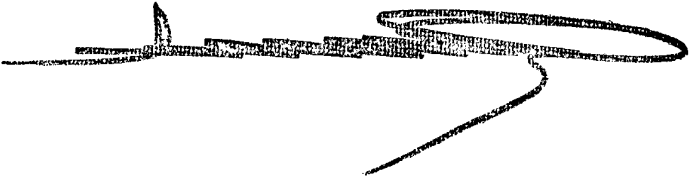
0,27°C/minuto. A solução foi então estabilizada sob agitação durante 30 minutos, permitindo-se que os cristais de clorato de sódio sedimentassem, sendo de seguida filtrados da solução e lavados. Continham 89 ppm de Na₂SO₄.

EXEMPLO 3: Introduziu-se 100 l de solução mãe de um cristalizador de clorato de sódio contendo 500 g/l de NaClO₃, 138 g/l de NaCl e 12,4 g/l Na₂SO₄ num cristalizador operando por lotes à pressão atmosférica e arrefecidos durante 30 minutos, sob agitação, de 27,0°C para 12,0°C, isto é, 0,5°C/minuto. A solução foi então estabilizada sob agitação durante 15 minutos, permitindo-se que os cristais de clorato de sódio sedimentassem, sendo de seguida filtrados da solução e lavados. Continham 990 ppm de Na₂SO₄.

EXEMPLO 4: Introduziu-se 19 m³ de electrólito de um processo de clorato de sódio contendo 463 g/l de NaClO₃, 105 g/l de NaCl e 16,,8 g/l de Na₂SO₄ num cristalizador operando por lotes à pressão atmosférica e arrefecidos durante 60 minutos, sob agitação, de 38,0°C para 21,0°C, isto é, 0,28°C/minuto. Os cristais de clorato de sódio resultantes puderam sedimentar de imediato sendo de seguida filtrados da solução e lavados. Continham 1630 ppm de Na₂SO₄ e possuíam um diâmetro médio de 190 µm.

Os Exemplos mostram que uma taxa de arrefecimento elevada e um tempo de contacto reduzido entre os cristais e a solução mãe produz um teor de sulfato mais elevado nos cristais

EXEMPLO 5: Introduziu-se num cristalizador contínuo de vácuo com capacidade nominal para 40 mm³ e uma produção total aproximada de 7 toneladas de NaClO₃/h, uma quantidade de 40 m³ de electrólito por hora, estando o electrólito à temperatura



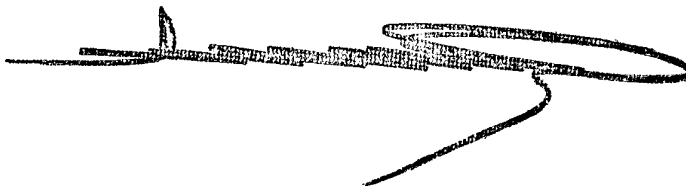
de 70°C, e a solução mãe à temperatura de 32°C e contendo 600 g/l de NaClO₃, 115 g/l de NaCl e 15 g/l de Na₂SO₄. A taxa de arrefecimento Q. (Tin-Tout)/V foi de 0,63 C/minuto. Os cristais de dimensão inferior a 90 μm continham em média, 1323 ppm de Na₂SO₄ e os cristais com uma dimensão de 250 a 500 μm continham 73,5 ppm de Na₂SO₄ e os cristais com uma dimensão excedendo 1,6 mm continham 44,1 ppm de Na₂SO₄.

Como é evidente a partir deste Exemplo, é possível remover do processo cristais possuindo teores mais elevados de sulfato pela separação contínua dos cristais abaixo de uma dimensão pré-determinada para os cristais remanescentes, e pela sua separação e remoção da solução mãe.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1ª -

Processo para a produção de electrolítica de clorato de metal alcalino obtido pela cristlização e separação dos cristais de uma solução aquosa relciclada para o processo de electrólise, sendo o sulfato re-



movido do sistema devido a um teor mais elevado de sulfato em parte dos cristais de clorato de metal alcalino produzidos do que no resto dos cristais produzidos, caracterizado pelo facto de uma proporção específica dos cristais formados ser separada e removida do licor mãe após ter estado em contacto com ele por um período de tempo mais curto do que os cristais remanescentes, pelo que se obtém um teor de sulfato que é mais elevado do que o dos cristais que estiveram em contacto com o licor mãe por um período de tempo mais longo.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os cristais dispendo de um teor de sulfato mais elevado serem recuperados, de pelo menos uma parte, da quantidade total da solução da qual os cristais são recuperados, sendo a parte referida submetida a um arrefecimento rápido e/ou evaporação do solvente para o rápido estabelecimento de uma solução supersaturada e obtenção de cristais dispendo de um teor de sulfato mais elevado.

- 3ª -

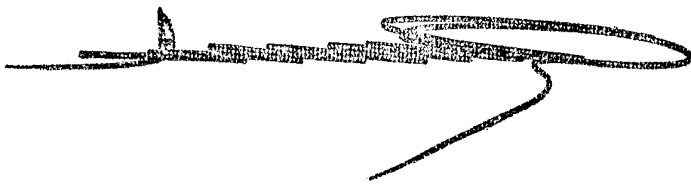
Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de a supersaturação rápida ser estabelecida por uma taxa de arrefecimento superior a 0,1°C por minuto.

- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo facto de os cristais dispendo de um teor mais elevado de sulfato serem separados do licor mãe até 30 minutos após o arrefecimento e/ou evaporação do solvente ter sido completado.

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 4, caracterizado pelo facto de os cristais mais pequenos do que um tamanho pré-determinado serem continuamente separados dos cristais remanescentes, sendo pelo menos parte deles separada e removida do licor mãe após



ter estado em contacto com ele por um período de tempo mais curto do que os cristais remanescente.

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de os cristais com um tamanho inferior a 250 μm serem continuamente separados.

- 7ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 5 ou 6, caracterizado pelo facto de os cristais que estiveram em contacto com o licor mãe por um período de tempo mais curto serem recuperados de um cris-talizador no qual o licor mãe circula de tal forma que os cristais abaixo de um tamanho pré-determinado são arrastados por um fluxo separado do qual pelo menos alguns cristais são separados e removidos.

- 8ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 5 ou 6, caracterizado pelo facto de os cristais que estiveram em contacto com o licor mãe por um período de tempo mais curto serem recuperados de um cris-talizador no qual todo o produto é retirado sob a forma de uma lama, sendo os cristais existentes na lama abaixo de um tamanho pré-determinado separado dos cristais remanescentes, e sendo pelo menos uma parte deles separada e removida do licor mãe.

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de a parte principal de clorato de metal alcalino ser recuperada pelo menos num cris-talizador principal, enquanto os cristais de clorato que estiveram em contacto com o licor mãe por um período de tempo mais curto são reparados num cris-talizador separado.

- 10ª -

Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de o tempo de permanência da solução no cris-talizador separado, após o arrefecimento

e/ou evaporação do solvente ter começado, ser inferior a 3 h.

- 11ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 9 e 10, caracterizado pelo facto de o cristalizador separado ser operado por cargas.

- 12ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo facto de o cristalizador separado estar ligado em paralelo com o cristalizador principal.

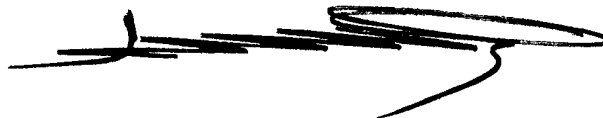
- 13ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo facto de o cristalizador separado ser abastecido com pelo menos uma parte do licor mãe do cristalizador principal.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente sueco apresentado em 29 de Maio de 1990, sob o Nº. 900 19 27-4.

Lisboa, 28 de Maio de 1991

CAPIA DE LICENÇA DE USO DE PATENTE





R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE CLORATO DE METAL ALCALINO"

A presente invenção refere-se a um processo para a produção electrolítica de clorato de metal alcalino obtido pela cristalização e separação dos cristais a partir de uma solução aquosa reciclada para o processo de electrólise, sendo o sulfato removido do sistema devido ao teor mais elevado de sulfato em parte dos cristais de clorato de metal alcalino produzidos do que no resto dos cristais produzidos, em que uma proporção específica dos cristais formados é separada e removida do licor mãe após ter estado em contacto com ele por um período de tempo mais curto do que os cristais remanescentes, pelo que se obtem um teor de sulfato que é mais elevado do que o dos cristais que estiveram em contacto com o licor mãe por um período de tempo mais longo.

Fig. 1

•
•
•

