

166336

P. 3.603



166336

- 1 JUN 1944

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de Mo och Domsjö Aktiebolag, entidad sueca, establecida en Härnösand, SUECIA, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR BIOXIDO DE
"CLORO".

=====;

El presente invento se refiere a un procedimiento para producir bióxido de cloro haciendo reaccionar un clorato metálico, por ejemplo, clorato sódico, con un agente reductor gaseoso, por ejemplo, bióxido sulfúrico; procedimiento que desde el punto de vista técnico es de realización sencilla y económicamente favorable en comparación con procedimientos anteriores conocidos.

Según el invento, este resultado se obtiene poniendo



266336

5 el agente reductor gaseoso en reacción con el clorato en una solución acuosa adidificada de antemano por medio de cualquier ácido fuerte, con la excepción de ácidos halógenos, solución que es por lo menos 2-normal con relación a su contenido de ácido libre. A este fin, según una realización adecuada de dicho procedimiento, el agente reductor gaseoso se añade en mezcla con un gas inerte, por ejemplo, aire o nitrógeno, en dilución conveniente, por ejemplo, a una concentración de 5 a 10 % de volumen de la cantidad del gas.

10 Por el procedimiento del invento se obtiene un bióxido de cloro prácticamente libre de cloro (0 a 5 volúmenes de Cl_2 por 100 volúmenes de ClO_2) en alto rendimiento calculado sobre la cantidad de clorato consumida. Debidamente realizado, el procedimiento dará así un rendimiento de por lo menos 90 % del
15 rendimiento teórico.

20 Previamente se ha propuesto (solicitud de patente de los EE. UU. Nº 2.089,913) producir bióxido de cloro (en mezcla con cloro) reduciendo una solución acuosa de un clorato metálico por medio de bióxido sulfúrico. Así se obtenían mezclas gaseosas de ClO_2 y Cl_2 , en las cuales la proporción de ClO_2 : Cl_2 era de 5 a 10 : 1.

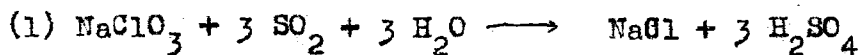
25 En comparación con otros procedimientos previamente conocidos, de producir bióxido de cloro, este procedimiento supone ciertas ventajas técnicas, que, sin embargo, no podían compensar la pérdida económica debida al hecho de que el rendimiento de bióxido de cloro es bajo. La solicitud de patente de los EE. UU. no da claramente ninguna cifra de rendimiento, pero resulta de un ejemplo de realización que el rendimiento de



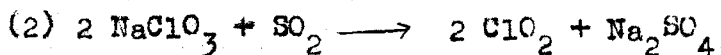
166886

bióxido de cloro solo alcanza a 60 % aproximadamente calculado sobre la cantidad de clorato consumida, lo cual además se ha confirmado con ensayos realizados.

Las investigaciones llevadas a cabo por el inventor han demostrado que el bajo rendimiento de este procedimiento conocido se debe principalmente al hecho de que una gran parte del bióxido sulfúrico introducido en la solución de clorato se consume para la formación de cloruro y ácido sulfúrico libre, de lo que resultan grandes pérdidas de clorato. Esta reducción completa del clorato a cloruro se realiza según la fórmula:

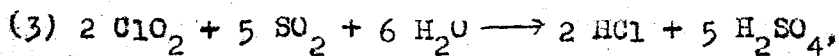


La reacción se realiza con considerable desarrollo de calor, causado por la oxidación del bióxido sulfúrico para formar ácido sulfúrico. Solo cuando se ha obtenido cierta concentración del ácido en la solución de reacción, empieza un desarrollo de bióxido de cloro a velocidad sucesivamente creciente, según la fórmula de reacción:



El procedimiento tiene un curso marcadamente autocatalítico, esto es, que se acelera a sí mismo, y después de cierto tiempo de reacción la velocidad del desarrollo de ClO_2 llega a un máximo, luego permanece durante algún tiempo relativamente constante, y después desciende rápidamente al final del procedimiento.

Haciendo reaccionar el bióxido sulfúrico con el bióxido de cloro presente en la solución, reacción que puede concebirse que se desarrolla según la fórmula de reacción:

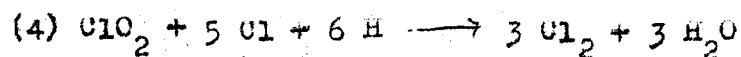




266336

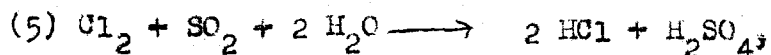
se forma una cantidad ulterior de ácido sulfúrico y cloruro, de lo que resultan pérdidas inevitables. Sin embargo, según todas las apariencias, son de extensión mucho menor que las ocasionadas por una reducción completa del clorato a cloruro.

5 Por razón del sucesivo aumento de las concentraciones de los iones cloruro e hidrógeno durante el procedimiento, surgen condiciones que permiten un desarrollo de cloro según la forma de realización esquemática:



Como es natural, esta fórmula solo se propone indicar estequiométricamente las grandes proporciones de iones, clorato, cloruro e hidrógeno, que son una condición para el desarrollo del cloro, y no pretende expresar exactamente el verdadero mecanismo de la reacción, en la cual es muy probable que desempeñen un papel importante ciertos productos intermedios inestables, por ejemplo, HClO_2 y HClO .

15 Finalmente, el cloro formado puede reducirse por el bióxido sulfúrico según la siguiente fórmula de reacción:



y, como resultado se forman nuevas cantidades de cloruro y ácido.

25 Como es evidente por el anterior análisis de las reacciones, que se basa en detalladas investigaciones experimentales, existen condiciones extraordinariamente complicadas en la reacción de bióxido sulfúrico con soluciones de clorato, y existen fuentes de pérdidas y el consiguiente rendimiento bajo de bióxido de cloro.

Según el presente invento, que se basa en las experien



166880

44

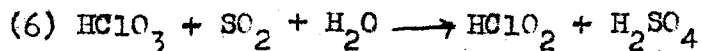
5
10
15
20
25

cias arriba mencionadas, se evitan estas pérdidas en gran medida por el hecho de que la solución de clorato reaccionante se mezcla antes de la reacción con cierta cantidad suficiente de ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, de modo que se obtiene una concentración del ácido relativamente alta. La cantidad de ácido sulfúrico añadida no debe ser demasiado pequeña ni demasiado grande para que pueda obtenerse un alto rendimiento de dióxido de cloro. Se ha comprobado que una concentración de ácido sulfúrico de 2.5 a 4 mol. por litro (7-normal a 8-normal) en la mezcla de reacción terminada rinde los mejores resultados, pero como es natural el procedimiento no se restringe a estas concentraciones. La concentración de clorato se mantiene con preferencia lo más alta posible, por ejemplo de 3-molar o algo más alta.

15
20
25

En la solución de clorato fuertemente acidificada como se acaba de decir, es concebible la presencia de ácido clórico libre, HClO_3 .

Así, en la reacción del dióxido sulfúrico con la solución de clorato ácida tendrá probablemente lugar una reducción primaria del ácido clórico a ácido cloroso, HClO_2 , según la fórmula:



Las combinación inestable HClO_2 primariamente formada reacciona, no obstante muy rápidamente con HClO_3 con desarrollo de dióxido de cloro, ClO_2 , según la fórmula:



Por razón del hecho de que la solución de clorato tiene ya inicialmente una alta concentración del ácido, se evita



944

166886

el considerable retraso del desarrollo de bióxido de cloro, retraso que se observa cuando se introduce bióxido sulfúrico en una solución de clorato neutra o solo ligeramente ácida, y determina una productiva formación de cloruro y ácido sulfúrico con pérdida concomitante de clorato.

Un factor importante para la realización favorable del procedimiento es además la manera como el agente reductor gaseoso, por ejemplo, el bióxido sulfúrico, se suministra a la solución de clorato ácida. Se ha comprobado que la concentración no debe rebasar el 10 % de volumen de SO_2 en la mezcla de gas inerte, y que los resultados más favorables se obtienen a bajos contenidos de SO_2 , por ejemplo, 5 % de volumen. Un buen contacto entre el gas que entra y la mezcla de reacción líquida es también de importancia esencial, y la manera más fácil de obtenerlo es por atomización del gas y vigorosa agitación del líquido.

De esta manera es posible realizar la reducción del clorato a bióxido de cloro con un rendimiento muy bueno, y obtener un bióxido de cloro casi completamente libre de cloro, y diluido con el gas inerte, por ejemplo, aire o nitrógeno, a tal concentración, por ejemplo, 5 % de volumen, que no haya riesgo de explosión.

El procedimiento tiene lugar en las condiciones arriba mencionadas con desarrollo muy poco importante de calor, y puede realizarse con gran ventaja a aproximadamente la temperatura ordinaria, por ejemplo, de 10 a 40° C, con preferencia de 20 a 25° C. Así no es necesario tomar medidas para calentar o enfriar la solución de reacción. La rapidez de la reacción y por tanto la de la evolución de bióxido de cloro es virtualmen-



166880

1944

te controlada por la cantidad del agente reductor gaseoso suministrado por unidad de tiempo en forma diluida, lo que hace posible un control extraordinariamente conveniente y seguro de la reacción.

5 La formación de cloruro es muy poco considerable (solo de 4 a 5 % del clorato se convierte en cloruro, con un rendimiento de 90 % de ClO_2) y depende principalmente de cierta reducción inevitable del bióxido de cloro por reacción con bióxido sulfúrico como ya se ha dicho.

10 Como resultado de la baja concentración del cloruro en la solución, el desarrollo de cloro será también muy insignificante (a un rendimiento de 90 % de bióxido de cloro, calculado sobre la cantidad de clorato consumida, la relación volumétrica media $\text{ClO}_2 : \text{Cl}_2$ en el gas desarrollado es igual a 30) y, en conjunto, apenas se manifiesta mientras la concentración del clorato es relativamente alta. Según una realización adecuada del procedimiento destinada a utilizar sustancias químicas presentes en la solución después de la reacción, por ejemplo, ácido sulfúrico y sulfato sódico, la concentración del ácido de la solución se aumenta después de la descomposición, por ejemplo, por evaporación, y si se quiere, adición de una cantidad ulterior de ácido después de lo cual la solución se enfría, haciendo que cristalice bisulfato sódico. Después de haber separado esta última sal, la concentración del ácido de la solución se regula a un valor adecuado, después de lo cual la solución está pronta a mezclarla con nueva solución de clorato, volviendo así a introducirse en el procedimiento.

El procedimiento del invento se puede realizar lo mismo



12663

mo continua que periódicamente. El contacto entre la solución de clorato ácido y el agente reductor gaseoso puede también hacerse de distintas maneras, por ejemplo, dejando que el gas finamente dividido pase al través de la solución de clorato ácida, que se mantiene en vigoroso movimiento por agitación mecánica.

La manera de realizar el procedimiento según el invento se describe más detalladamente a continuación por medio del siguiente ejemplo de realización.

E J E M P L O

10 100 mol de ácido sulfúrico 14,5-normal, preparado con 4 volúmenes de H_2SO_4 y 6 volúmenes de agua, se mezclaron con 100 mol de una solución de clorato sódico de 46 % de peso (que contenía 65 gr de $NaClO_3$).

15 Esta mezcla se introdujo en una vasija de reacción consistente en un frasco globular que tenía un volumen de 0,5 litros aproximadamente y estaba provisto de tres cuellos. Un agitador de vidrio, impulsado mecánicamente, se introdujo por el cuello central; por los otros dos se realizaron respectivamente la introducción y la carga de gas.

20 Un paso uniforme de nitrógeno con una velocidad de 40 litros por hora se mezcló con un paso de dióxido sulfúrico que tenía una velocidad de 2 litros por hora. Esta mezcla gaseosa se introdujo (a la temperatura ambiente) en la solución de clorato ácida, mientras la solución se mantenía constantemente en agitación muy vigorosa. De este modo se obtuvieron en el paso de nitrógeno que salía 37,7 gr de dióxido de cloro a concentración, prácticamente constante durante la mayor parte del tiempo del ensayo, y que ascendía aproximadamente al 5 % de volu-



1944

166380

men, correspondiendo a un rendimiento de 92 %. El bióxido de cloro desarrollado estaba, durante la mayor parte del proceso, casi completamente libre de cloro ($\text{ClO}_2 : \text{Cl}_2 = 50$ a 100) y solo hacia el final pudieron identificarse cantidades apreciables de cloro.

Después de desairear por completo a temperatura elevada, se analizó la solución de reacción restante y se obtuvieron, entre otros, los siguientes resultados:

Concentración de clorato : 0

Concentración de cloruro: 0,1-normal

Concentración de ácido: 8,4 normal.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza el 2 de junio de 1943, bajo el número 3981/1943, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

-O- N O T A -O-

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

1º - Un procedimiento para producir bióxido de cloro haciendo reaccionar un clorato metálico, por ejemplo, clo-



16638 0

1
2
3
4
5
rato sódico, con un agente reductor gaseoso, por ejemplo, bióxido sulfúrico, caracterizado por el hecho de que el agente reductor gaseoso se lleva a reaccionar sobre el clorato en una solución acuosa acidificada de antemano con cualquier ácido fuerte, a excepción de ácidos halógenos, la cual solución sea por lo menos 2-normal con relación a su contenido de ácido libre.

6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado porque el agente reductor gaseoso, por ejemplo, bióxido sulfúrico, se añade en mezcla con un gas inerte, por ejemplo, aire o nitrógeno, a concentración adecuada, por ejemplo, 5 a 10 % de volumen de la cantidad de gas.

3º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º., caracterizado porque el ácido usado para acidificar la solución de clorato es ácido sulfúrico, que se añade en tal cantidad que la concentración del ácido en la mezcla de reacción obtenida es de 6 a 9-normal.

4º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 3º., caracterizado porque la reacción se realiza a la temperatura de 10 a 40° C.

5º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 4º., caracterizado porque, después de añadir clorato y eventualmente otra cantidad de ácido, la solución de reacción consumida se vuelve a usar para la reacción.

6º - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 5º., caracterizado porque se recupera bisulfato sódico, por ejemplo, $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de la solución de reacción consumida, por evaporación y si se quiere por adición de ácido sulfúrico, y enfriando a temperatura adecuada, después de lo cual la solución



16688

restante se emplea para nueva reacción con clorato.

7º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la reacción se realiza periódica o continuamente.

8º - Un procedimiento para producir bióxido de cloro.

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

- 1 JUN 1944

P. A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder

CB/