



1949

- 3 AGO 1949

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

189315

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

• n

189315

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOCIÉTÉ D'ELECTRO-CHIMIE, D'ELECTRO-METALLURGIE ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'EGINE, Sociedad anónima francesa, establecida en 10, rue du General Foy, Paris, Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE PEROXIDO DE CLORO, CON PEQUEÑO CONTENIDO EN CLORO".

A menudo es necesario disponer de peróxido clórico lo más exento posible de cloro. En general la relación de volumen $Cl_2/ClO_2 + Cl_2$ no debe ser superior a 5%. En particular, la fabricación de los cloritos exige una mezcla gaseosa muy rica en ClO_2 . La presencia del cloro al lado del peróxido clórico debe, en efecto, ser muy limitada

5

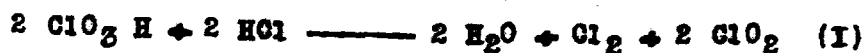


189315

porque da nacimiento a cloruros que, sumados a las impurezas habituales y en particular al agua que es necesario dejar en el clorite para garantizar la seguridad en su manipulación, reducen el título por debajo del valor comercialmente admisible de 85 %.

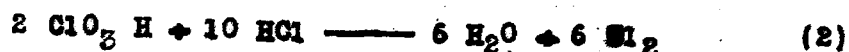
Sabido es que se puede obtener peróxido clórico haciendo actuar ácido clorhídrico sobre los cloratos alcalino, alcalino-terreos, o sobre el clorato de magnesio, o bien sobre el ácido clórico.

Esta producción se expresa por la reacción:



Pero el gas así obtenido está siempre mezclado con cloro y el peróxido clórico no puede teóricamente pasar del 66 % de la mezcla gaseosa.

La reacción (I) va por lo demás acompañada de la reacción secundaria generatriz de cloro solo:



lo cual reduce el porcentaje del peróxido clórico por debajo del valor teórico de 66 % de la reacción (1).

Los métodos conocidos de preparar una mezcla gaseosa de cloro y peróxido clórico según la reacción (1), es decir partiendo de clorato y de ácido clorhídrico o de mezclas de cloratos, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, fijan de manera precisa y detallada las condiciones experimentales que deben observarse para obtener un gas lo más rico posible en ClO_2 pero sin que esta riqueza rebase no obstante,



189315

en los ejemplos mencionados, una relación

$$\frac{\text{ClO}_2}{\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2} \quad \text{superior a 62 \%}$$

5 La producción por este procedimiento de una mezcla gaseosa de cloro y peróxido clórico en la cual la relación de volumen $\frac{\text{ClO}_2}{\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2}$ sea superior a 95 % necesita por tanto una depuración selectiva para eliminar el cloro.

Esta purificación puede realizarse:

10 bien haciendo pasar la mezcla gaseosa sobre cal que la libera de su cloro dando una mezcla de cloruros o de cloratos, la cual adicionada con una pequeña cantidad de cloro gaseoso, se conduce a la composición conveniente para entrar de nuevo en reacción con el ácido clorhídrico
15 para producir una nueva cantidad de una mezcla: cloro y peróxido clórico;

bien haciendo pasar, en condiciones bien determinadas, la mezcla gaseosa sobre azufre en presencia de agua, teniendo lugar la depuración según la reacción:



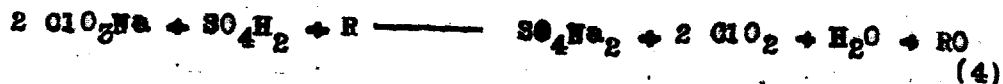
Por estos artificios se obtiene un gas rico en ClO_2 y por consiguiente propio para la fabricación de cloritos, pero estos procedimientos de depuración suponen complicaciones de aparatos y gastos suplementarios.

25 Sabido es que también se puede obtener el peróxido clórico por reducción de los cloratos en medio ácido. La reacción de reducción puede expresarse en general en la for-



189315

ma siguiente:



en la cual R representa un reductor.

5 Fuera del ácido clorhídrico ya citado, se han
propuesto ya muchos reductores: ácido oxálico, gas sulfu-
roso, compuestos amoniacales, alcoholes y aldehidos solu-
bles en agua, etc. Alguno de ellos tienen el inconve-
niente de introducir, en la mezcla gaseosa engendrada, ele-
mentos extraños (gas sulfuroso, gas carbónico, etc.) que
10 pueden ser molestos posteriormente para el empleo del peró-
xido clórico.

Al uso de los reductores puede asimilarse la uti-
lización del agua oxigenada según la reacción:



15 e del ácido persulfúrico y de sus sales.

El uso de reductores, del agua oxigenada o de los
persulfatos permite, pues, teóricamente, para preparar un
gas rico en ClO_2 utilizar la totalidad del clorato puesto
en obra en la reacción. Sin embargo estos métodos supe-
20 nen también gastos suplementarios que determinan una eleva-
ción del precio de coste del peróxido clórico y en ciertos
casos el peróxido clórico obtenido está contaminado de ele-
mentos extraños.

25 sabido es también que la acción de un ácido mine-
ral concentrado, por ejemplo el ácido sulfúrico o el fosfóri-
co, sobre un clorato metálico exento de cloruro, da peróxido
clórico.



1949

189315

Así con el ácido sulfúrico y el clorato sódico, se tiene la reacción:



5 Si esta reacción no permite transformar en ClO_2 más de $2/3$ del cloro disponible en el clorato, tiene en cambio la ventaja de que no necesita apelar a reductores y, si se conduce convenientemente, no obliga a una depuración complementaria de la mezcla gaseosa.

10 Sin embargo, este método no parece haber sido hasta ahora objeto de realizaciones industriales, en razón, por una parte, de los riesgos y peligros que supone y, por otra parte, la dificultad de evitar la presencia, al lado de ClO_2 , de cloro debido a la reacción secundaria:



15 El presente invento, debido a los trabajos del señor Andoynaud, tiene por objeto un procedimiento que permite resolver las dificultades encontradas en la explotación industrial de la reacción (5).

20 Este procedimiento consiste esencialmente en producir una mezcla gaseosa rica en ClO_2 y pobre en cloro, haciendo pasar a temperatura mantenida con preferencia entre 55 y 60°C , por el seno de una solución de clorato metálico en un ácido mineral concentrado que no sea el clorhídrico, una corriente de aire o de un gas inerte finamente dividido
25 que determina el desprendimiento del peróxido clórico y su arrastre fuera del medio de reacción.

La operación tiene lugar en ausencia de todo redue-



189315

tor. La mezcla gaseosa obtenida puede utilizarse directamente para fabricar cloritos sin que sea preciso someterla a purificación previa.

5 El procedimiento del invento permite realizar esta producción por medio de aparatos de gran sencillez, de poco precio, de gran comodidad de explotación y de gran seguridad de dirección debido al hecho de que como, uno de los elementos esenciales de la reacción, o sea el aire o el gas inerte se introduce en el aparato de manera regular y continua la
10 parada de esta introducción arrastra rápidamente la lentitud del desprendimiento de peróxido clórico, lo que hace en cierto modo autorreguladora la reacción.

Se suprimen los peligros de explosión evitando manipular botellas gruesas de ácido y de clorato; por el contrario se recomienda trabajar con soluciones ácidas y cuya concentración en clorato no sea demasiado elevada e iguales, por ejemplo, a la concentración de 6g/l de clorato sódico en una solución de ácido sulfúrico a 1200g/l, sin que este contenido en ácido deba considerarse como un límite superior. Tales
15 concentraciones corresponden a la solubilidad de la sal en la solución ácida de que se trata.
20

La solución así puesta en práctica es normalmente estable y no desprende sensiblemente peróxido clórico. Si se le insufla, por ejemplo mediante una piedra porosa, aire o un gas inerte muy dividido, se manifiesta inmediatamente
25 un desprendimiento de peróxido clórico, tanto más rápido cuanto más extremada sea la división del aire y que se prosigue regularmente mientras la solución contiene clorato. La

- 3



189315

velocidad del desprendimiento disminuye, no obstante, cuando la concentración en clorato cae al valor muy escaso de 1g/l.

5 Por otra parte el estado de grandísima división del aire o gas inerte reduce la influencia de la reacción secundaria (6) generatriz de cloro y permite también reducir de manera considerable el valor de la relación $Cl_2/Cl_2 + ClO_2$ de la mezcla gaseosa que pasan de 15 % a menos de 5 %.

10 Sin que esta condición deba ser considerada como esencial, y para obtener la regularidad del desprendimiento y la velocidad de reacción máxima, debe con preferencia utilizarse una solución de clorato sódico cuya concentración sea aproximadamente la de saturación en la solución ácida de que se trata.

15 La solicitante ha descubierto también que la elevación de la temperatura favorece la velocidad de la reacción; ésta, lenta en los alrededores de 25-30°, se vuelve muy rápida a 60°C. sin que por eso exista el riesgo o peligro de explosión.

20 Finalmente una de las ventajas del procedimiento es la de prestarse muy bien a un ciclo de fabricación continua.

25 Esta fabricación puede realizarse en recipientes sucesivos en serie en los cuales circula la solución y, mejor aún, en torres provistas o no de materiales de relleno, vacías o de platos de barboteo, pudiendo tener lugar la circulación del líquido y del gas en contracorriente o en corriente paralela; en este último caso el gas de inyección puede utilizarse como fluido motor para la circulación del líquido.

Se puede por ejemplo, hacer circular la solución



189315

de abajo arriba en una columna llena, siendo el aire admitido en la parte inferior y asegurando, como se acaba de decir, la circulación del líquido que desborda en la parte superior.

5 También se puede rociar la parte superior de una torre provista de anillos de Raschig o de platos de barbetes, con solución ^{ácida}/de clorato, introduciéndose independientemente el aire o el gas inerte en la base de la torre.

10 También se puede pulverizar la solución ácida de clorato en la parte superior de una torre vacía en cuya base se introduce una corriente de aire o de gas inerte.

Finalmente pueden combinarse entre sí los expresados modos de realización, e utilizarse cualquier otro dispositivo que asegure un contacto íntimo del aire o del gas inerte y de la solución.

15 La reacción dirigida según el invento, ofrece gran seguridad de explotación debido al hecho ya indicado arriba de que la detención de insuflación del aire o del gas inerte implica la lentitud inmediata del desprendimiento de peróxido clórico.

20 Esta autoregulación evita todo peligro de accidente que pueda resultar de un defecto de funcionamiento de los dispositivos que controlan la insuflación.

25 Para aumentar aún más la seguridad, puede introducirse un dispositivo de refrigeración de la solución bien en la columna bien en el circuito de la solución.

La saturación en clorato de la solución ácida utilizada puede asegurarse, en el generador o fuera del mismo, por el pase de soluciones parcialmente agotadas después de



1949

189315

calentamiento previo, sobre una masa de cristales de clorato
sólido, ya sea que estos cristales se hayan colocado sencii-
llamente en un depósito, ya que se utilice un aparato satura-
5 rador, provisto de medios de agitación, y en el cual se man-
tiene constantemente un exceso de cristales. Este saturador
se mantiene entonces a la temperatura deseada, por ejemplo,
calentando mediante un serpentín o una doble envuelta de cir-
culación de agua caliente o de vapor.

Para evitar la acumulación de los iones metálicos,
10 en la solución es ventajoso tomar una parte que se refrigera
para precipitar las sales cristalizables. Después de sepa-
rar estas sales, la solución se reajusta al título de ácido
deseado por una aportación exterior, y se reintroduce en el
ciclo, antes del saturador, a la misma proporción a que ha
15 tenido lugar la toma.

He aquí dos ejemplos de realización del procedi-
miento del invento;

Ejemplo 1.

En la parte inferior de una columna que contiene
20 1500 cm³ de una solución de ácido sulfúrico a la concentra-
ción de 123 0g/l, se disponen 71,73 g. de clorato sódico, y
luego se insufla, al través de una piedra porosa, aire a
razón de 30 litros por hora. Después de un período de 6,30
horas a la temperatura de 60°C, 69,23 g. de clorato sódico
25 se han transformado y han dado nacimiento a 30,23 g. de
ClO₂ y a 1,09 g. de cloro.

El porcentaje de peróxido clórico en la mezcla
gaseosa obtenida fue de 96,7%, y el porcentaje de clorato
transformado de 68,9%.



1949

189315

Ejemplo 2.

5 Se utiliza el aparato representado esquemáticamente en el dibujo anexo y que contiene una columna de 1750 litros de capacidad, de los cuales 1500 son de capacidad útil, en la cual se hicieron circular per hora, de abajo arriba por medio de una bomba 2, 1650 litros de una solución de ácido sulfúrico a 1250 g/l que contenía 6,5 g/l de clorato de sosa industrial. Al mismo tiempo se insufló en la parte inferior, a razón de 18 m³ per hora, aire finamente dividido al través de una placa porosa 3.

10 La mezcla gaseosa producida se evacuó en la parte superior por un conducto 4.

15 Una fracción del líquido que fluía de la parte superior de la columna por un conducto 5 se recogió en un cristizador cerrado 6 provisto de un agitador y de una envoltura de refrigeración en la cual circulaba salmuera.

20 La mezcla sólida de cristales de sulfato ácido y de persulfato sódico se separó de su agua madre por un filtro 7. El agua madre se recogió y reajustó al título de 1250 g/l de SO₄H₂ añadiendo ácido sulfúrico de 66 Baumé en una cuba 8. La solución regenerada se introdujo luego en 9 en el ciclo principal por una bomba ^{10/} y una tubería 11.

25 La solución de circulación pasó luego a un recalentador 12 de vapor e agua caliente, y luego a un saturador 13 de donde salió por un conducto 14 hacia la bomba 2 que la rechazó a la base de la columna 1 cerrando así el ciclo de la solución.

Había entrada adicionales de aire en 15 y 16 en el



- 3 AGO. 1949

189315

saturador y el cristizador, y los gases desprendidos mezclados con el aire se dirigen por conductos 17 y 18 hacia el colector general 5.

5 En el curso de un ciclo de fabricación continua, de 57 horas 15 minutos de duración, se disolvieron en la solución 531,8 kg. de clorato sódico al 100 %. El gas desprendido se retuvo en una segunda columna regada por una solución de sosa cáustica a la que se añadió regularmente agua oxigenada. Así se recogieron:

10 30 kg. de clorito sódico al 100 %.
16,8 kg. de cloruro sódico.

correspondiendo a un peso de:

ClO_2 : 226,7 kg.

Cl_2 : 10,2 kg.

15 lo que representaba una composición gaseosa media de:

ClO_2 : 96 %.

Cl_2 : 4 %.

El porcentaje del clorato desaparecido de la solución y transformado en ClO_2 fue de 67,5 %.

20 En toda la duración de esta fabricación, se consumieron 952 kg. de ácido sulfúrico al 100 % para el reajuste de la solución, y se eliminaron y recogieron en el filtro 7, 1246 kg. de cristales que contenían 2,5 kg. de clorato no descompuesto.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 7 de agosto de 1948, bajo el número 559.218, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.



1949

189315

- N O T A -

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;

5 1º.- Un procedimiento de preparar el peróxido clórico pobre en cloro, caracterizado porque se hace pasar, a temperatura mantenida con preferencia entre 55 y 60°C, por el seno de una solución de clorato metálico en un ácido mineral concentrado que no sea el clorhídrico, una corriente
10 de aire o de un gas inerte finamente dividido que determina el desprendimiento del peróxido de cloro y su arrastre fuera del medio reaccional.

15 2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º caracterizado porque la solución ácida puesta en práctica es una solución de ácido sulfúrico de 1150 a 1200 g. por litro.

20 3º.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la concentración de la solución en clorato sódico es vecina de la concentración de saturación del clorato en la solución ácida de que se trata.



189315

4°.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque se opera a temperatura superior a 40°C.

5
5°.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se realiza en forma continua.

10
6°.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado, porque se hace circular la solución de abajo arriba en una columna, siendo el aire o el gas inerte admitido en la parte inferior de esta columna y asegurando la circulación del líquido.

15
7°.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1° a 5°, caracterizado porque se riega la parte superior de una torre, provista de anillos de Raschig o de platillos de barboteo con la solución ^{ácida} de clorato, introduciéndose independientemente el aire o el gas inerte por la base de la torre.

20
8°.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1° a 5°, caracterizado porque se pulveriza la solución ácida de clorato en la parte superior de una torre vacía en cuya base se introduce una corriente de aire o de gas inerte.

25
9°.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se hace pasar la solución parcialmente agotada, después de calentamiento previo, sobre una masa de cristales de clorato.

10°.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se



1949

189315

toma una parte de la solución que se refrigera y, después de filtrar las sales precipitadas por esta operación, se añade ácido a esta solución que se vuelve a introducir en el ciclo.

5 11.- Un procedimiento de fabricación de peróxido de cloro, con pequeño contenido en cloro.

tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Entre líneas "ácida" "10".- Vale.

10 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas por una sola cara.

Madrid, - 3 AGO. 1949

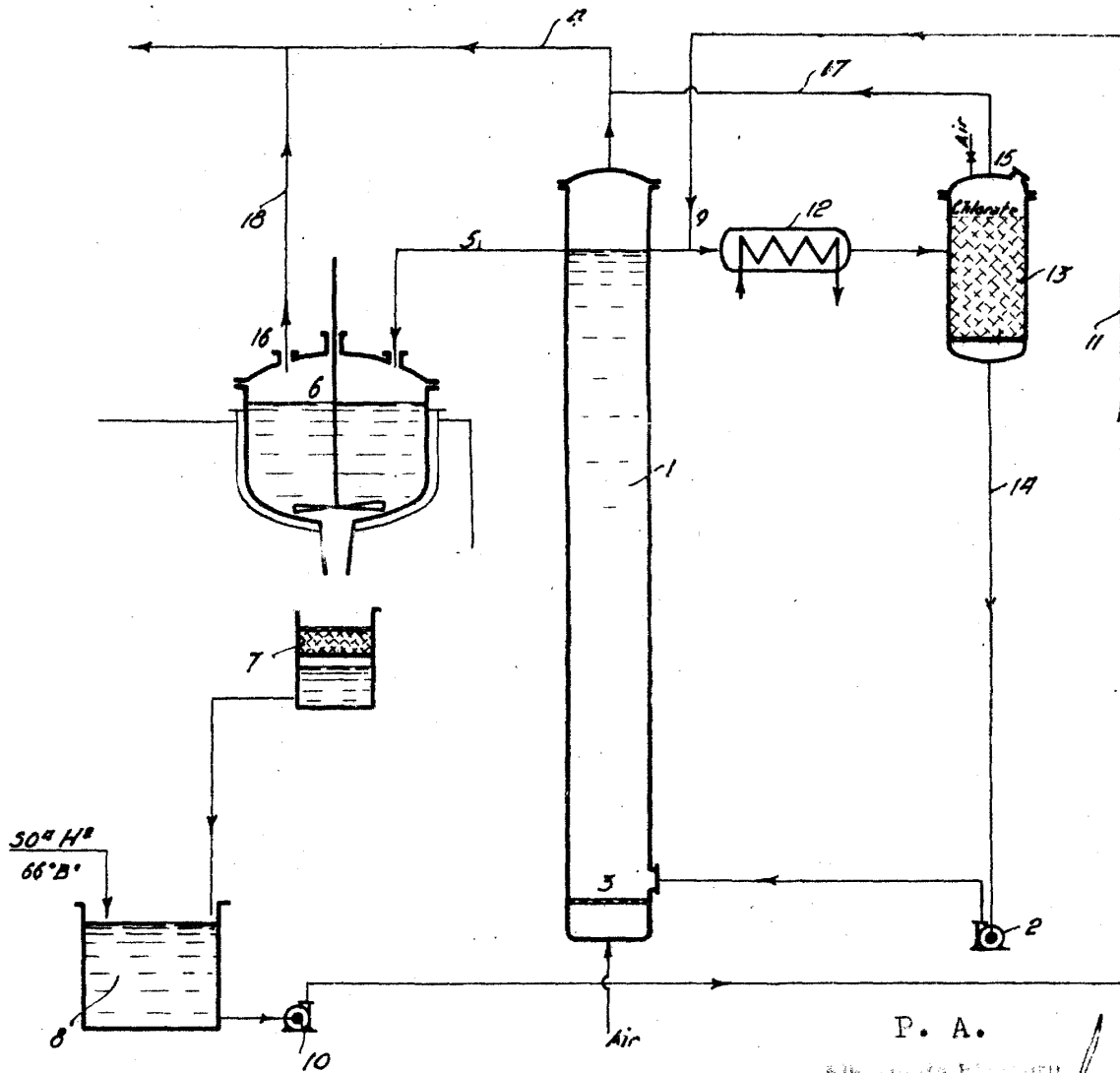
P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder

Ch/.

ESCALA VARIABLE. - SOCIETE D'ELECTRO-CHEMIE, D'ELECTRO-METALLURGIE
ET DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE, - I/I



P. A.

Autographe
[Signature]