

257623

21



257623

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DEL DIOXIDO DE CLORO", a favor de D. José Vidal Sanllehi, de nacionalidad española, domiciliado en Barcelona, Pl. Núñez de Arce, 7, 5<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

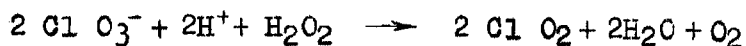
La presente invención se refiere a la producción de dióxido de cloro, particularmente por un método perfeccionado que comprende la reacción entre un clorato, un ácido mineral fuerte y el peróxido de hidrógeno u otro oxidante como el perborato.

Varios procedimientos propuestos hasta el presente para la producción de dióxido de cloro obtienen este gas mezclado con cloro que se ha formado como

257623



subproducto. Una excepción a tales métodos es uno que comprende la reacción entre un clorato, un ácido fuerte y el peróxido de hidrógeno según la siguiente ecuación:



5. El peróxido de hidrógeno parece actuar en la reacción como un agente reductivo selectivo para formar dióxido de cloro sin la formación de cloro o perclorato. La reacción ha sido realizada en presencia o ausencia del ion cloruro.

10. Se creía anteriormente que las temperaturas por encima de 70°C debían ser evitadas cuidadosamente al llevar a cabo la reacción representada por la ecuación precedente, pues de lo contrario resultaría una pobre conversión del clorato a dióxido de cloro y existiría el peligro de descomposiciones explosivas. En consecuencia, la reacción se realizaba normalmente a temperaturas muy por debajo de los 70° C. Estas bajas temperaturas exigen tiempos de reacción relativamente largos, tanto si un cloruro se encuentra presente en la reacción como si no.

20. En prácticamente todos los métodos anteriores para producir dióxido de cloro a partir de cloratos, incluyendo el anterior que emplea peróxido de hidrógeno como reactivo, ha sido corriente separar el dióxido de cloro de la mezcla de la reacción, a medida que se iba formando, por medio de una corriente gaseosa. Tal sistema es evidentemente desfavorable cuando el dióxido de cloro debe emplearse en forma de solución diluida, dado que entonces debe ser reabsorbido del gas portador para dar lugar a la citada disolución diluida.

30. Uno de los fines de la presente invención es

257623 MAR 19



obtener un método perfeccionado para producir dióxido de cloro mediante la reacción de un clorato, un ácido fuerte y el peróxido de hidrógeno u otro oxidante como el perborato. Una finalidad particular es obtener un método perfeccionado y eficaz en que tal reacción se realice de manera rápida, continua y sin posibilidades no deseadas de producir soluciones diluidas de dióxido de cloro directamente. Otros fines serán expuestos en la descripción que sigue.

5. 10. Los fines de la invención se obtienen mezclando en las debidas proporciones para la reacción para producir dióxido de cloro, soluciones acuosas de un clorato metálico de la naturaleza que se indicará después, un cloruro inorgánico de la naturaleza que también se indicará,
15. peróxido de hidrógeno u otro oxidante como el perborato y un ácido mineral fuerte, en una zona de reacción en la cual dichas soluciones son mezcladas rápidamente. La mezcla resultante se mantiene a una temperatura esencialmente por encima de los 70° C durante un tiempo no superior
20. a los 5 minutos mientras que se va sacando continuamente la mezcla obtenida de la zona de reacción a una velocidad similar a la de introducción o alimentación de los materiales. La mezcla formada se diluirá preferentemente inmediatamente a su extracción de la zona de reacción para
25. producir de manera continua y directa una solución diluida de dióxido de cloro.

- Contrariamente a prácticas y tendencias anteriores, se ha descubierto recientemente que temperaturas de reacción esencialmente superiores a 70° C son en la
30. práctica altamente ventajosas, con la condición de que la reacción para producir dióxido de cloro se realice



- en la presencia de un cloruro, que cataliza la reacción, y de la cantidad suficiente de peróxido, perborato u otro oxidante que impida la formación de cloro libre, que retarda la reacción. Se ha encontrado que en estas
5. condiciones y a dichas temperaturas, el dióxido de cloro se produce rápidamente en gran proporción y sin descomposición excesiva o peligro de explosión. La reacción se completa normalmente en un tiempo no superior a los 5 minutos, y en condiciones normales son suficientes
10. tiempos de reacción que no exceden de un minuto.

- Cualquiera de los cloratos metálicos de los grupos alcalinos y alcalinotérreos y también el clorato magnésico pueden ser empleados en la realización de la invención, prefiriéndose el clorato de sodio por motivos
15. económicos y de suministro.

- Del mismo modo, para la obtención del ion cloruro como catalizador puede usarse cualquiera de los cloruros metálicos alcalinos o alcalinotérreos y también el cloruro magnésico y el cloruro de hidrógeno.
20. Se prefiere el cloruro de sodio.

- Como ácido reactivo puede emplearse cualquier ácido mineral fuerte. Son indicados los ácidos fosfórico, perclórico, hidroclicórico y sulfúrico, prefiriéndose generalmente el último. El ácido hidroclicórico puede
25. ser usado, total o parcialmente, para suministrar tanto el ácido fuerte como el ion cloruro.

- Como peróxido reactivo se usará generalmente peróxido de hidrógeno de las concentraciones comerciales más corrientes del 30 al 50%. También puede usarse
30. soluciones mucho más concentradas, del orden del 70% o más, pero no tan frecuentes en el comercio. Pueden



emplearse, asimismo, otras fuentes de obtención de peróxido, tales como el peróxido de sodio, el perborato de sodio, el perhidrato carbonato de sodio y otros análogos si se emplean un ácido fuerte adicional para neutralizar la alcalinidad adicional de tales fuentes de peróxido.

Es esencial que el clorato y el ácido fuerte sean introducidos por separado en la zona de reacción. Cada uno de los reactivos y el cloruro catalizador deben ser introducidos separadamente. Sin embargo es conveniente mezclar previamente el peróxido, el clorato y el cloruro e introducir la solución de esta mezcla en la zona de reacción mientras que el ácido fuerte es introducido por separado. Si se desea, el peróxido puede ser mezclado previamente con el ácido, y la solución resultante introducida por separado de otra solución que contenga el clorato y el cloruro. Generalmente es conveniente emplear disoluciones de clorato, cloruro y peróxido tan concentradas como sea posible, siempre teniendo en cuenta las proporciones adecuadas de los reactivos y del catalizador.

La relación molar del ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) al ion clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) en la mezcla de la reacción puede variar considerablemente, por ejemplo, desde 0,1 a 2, pero se prefiere un valor alrededor de 0,3 que corresponde a la fracción molar de una disolución típica de clorato de sodio.

La relación molar del peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al ion clorato oscila generalmente entre 0,2 y 1. Cuando se desea un resultado libre de cloro y de peróxido de hidrógeno, se prefiere una fracción molar

21 MAR

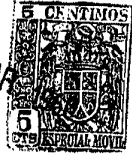


- de 0,5 correspondiente a proporciones estequiométricas. Si se emplea una proporción de peróxido inferior a la estequiométrica se obtendrá un producto que contendrá cloro libre. Por el contrario, el uso de una cantidad excesiva de peróxido reduce al mínimo la formación de cloro y acelera la reacción, pero da un producto conteniendo el exceso de peróxido, lo cual puede ser inconveniente en casos especiales. En una realización preferente la solución de clorato de sodio y de peróxido de hidrógeno se mezclan para obtener, por ejemplo, una solución que contenga clorato de sodio, cloruro de sodio y peróxido de hidrógeno en las concentraciones molares de, respectivamente, 3,9, 1,1 y 1,95. Tal disolución y el ácido fuerte son introducidos de manera continua pero por separado en la zona de reacción, mantenida a la temperatura adecuada.
- 5. siva de peróxido reduce al mínimo la formación de cloro y acelera la reacción, pero da un producto conteniendo el exceso de peróxido, lo cual puede ser inconveniente en casos especiales. En una realización preferente la solución de clorato de sodio y de peróxido de hidrógeno se mezclan para obtener, por ejemplo, una solución que contenga clorato de sodio, cloruro de sodio y peróxido de hidrógeno en las concentraciones molares de, respectivamente, 3,9, 1,1 y 1,95. Tal disolución y el ácido fuerte son introducidos de manera continua pero por separado en la zona de reacción, mantenida a la temperatura adecuada.
  - 10. para obtener, por ejemplo, una solución que contenga clorato de sodio, cloruro de sodio y peróxido de hidrógeno en las concentraciones molares de, respectivamente, 3,9, 1,1 y 1,95. Tal disolución y el ácido fuerte son introducidos de manera continua pero por separado en la zona de reacción, mantenida a la temperatura adecuada.
  - 15. reacción, mantenida a la temperatura adecuada.

- En general, el ácido fuerte estará moderadamente concentrado, por ejemplo, del 30 al 95% en el caso del ácido sulfúrico, pero la concentración óptima dependerá de la concentración del clorato en la solución con que se mezcla. Es conveniente algo de ácido en exceso sobre la proporción estequiométrica. La cantidad de ácido deberá ser, en general, suficiente para producir en la mezcla resultante un pH no superior a 1, y una cantidad equivalente como mínimo a 3 moles de ion hidrógeno ( $H^+$ ) por mol de ion clorato es la proporción preferible.
- 20. que se mezcla. Es conveniente algo de ácido en exceso sobre la proporción estequiométrica. La cantidad de ácido deberá ser, en general, suficiente para producir en la mezcla resultante un pH no superior a 1, y una cantidad equivalente como mínimo a 3 moles de ion hidrógeno ( $H^+$ ) por mol de ion clorato es la proporción preferible.
  - 25. por mol de ion clorato es la proporción preferible.

- La mezcla de las dos disoluciones separadas en la zona de reacción debe realizarse mediante un agitado eficaz para producir un flujo turbulento. La citada mezcla se realiza de forma conveniente en un aparato tubular en el cual las disoluciones son mezcladas de forma continua y por separado en las proporciones debidas. Las disolu-
- 30. el cual las disoluciones son mezcladas de forma continua y por separado en las proporciones debidas. Las disolu-

21 MAR



ciones se mezclan mediante flujo turbulento en el aparato reactor que se proyecta para dar lugar al tiempo de reacción deseado.

Para obtener la reacción a la velocidad desea-

5. da, la temperatura debe estar substancialmente por encima de los 70° C, por lo menos a 75° C. En temperaturas de hasta 100° C no se ha hallado dificultades con descomposiciones excesivas o peligros de explosión y es posible que puedan usarse temperaturas aún más elevadas.
10. A temperaturas comprendidas entre los 80 y 90° C, la reacción parece ser tan rápida como se necesita y por ello se prefieren aquellas temperaturas.

Puede realizarse un control de la temperatura

15. en la zona de reacción mediante calentamiento o refrigeración externa. Sin embargo, generalmente es más práctico ajustar las temperaturas y concentraciones de las soluciones que se mezclan para obtener la temperatura deseada por reacción adiabática. Esto es posible, por ejemplo, introduciendo y mezclando en la zona de reacción en las
20. proporciones adecuadas la disolución de clorato (conteniendo clorato, cloruro y peróxido de hidrógeno a las concentraciones molares respectivamente de 3,9, 1,1 y 1,95) con ácido sulfúrico al 90%, en que el calor de reacción y el calor de disolución del ácido sulfúrico
25. son suficientes para producir en conjunto una temperatura final de alrededor de los 80° C.

Tiempos de contacto o de reacción mayores de un minuto aproximadamente, tienden a producir mayores conversiones de clorato en dióxido de cloro, pero tal

30. ganancia queda contrarrestada por el mayor coste de los espacios más grandes de reacción para lograr dichos

257623

21 MAR



- tiempos; además el uso de pequeños espacios de reacción, por ejemplo para lograr tiempos de reacción no superiores a los 5 minutos y preferentemente no mayores de un minuto, reduce el peligro de explosión debido a operaciones incorrectamente realizadas. Así, usando un espacio de reacción pequeño en unión de un tiempo de reacción no superior a un minuto, se reduce al mínimo la posibilidad de peligro, y mediante una construcción adecuada y protección del equipo la operación puede realizarse enteramente de forma segura. En condiciones óptimas es posible la conversión en dióxido de cloro del 90% o más del clorato en un tiempo de reacción de un minuto.
- 5.
  - 10.

La disolución de dióxido de cloro que sale de la zona de reacción puede usarse de la forma conocida.

- 15.
- 20.
- 25.

- 30.



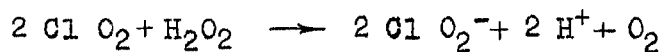
- berlo. Para algunas aplicaciones en que se requiere dióxido de cloro gaseoso diluido, la solución acuosa resultante de tal dilución del producto puede separarse por medio de aire u otro gas inerte de forma segura para obtener
5. el dióxido de cloro gaseoso diluido que se desee. En tal caso no son precisos controles automáticos y precauciones para evitar concentraciones arbitrarias de dióxido de cloro gaseoso, dado que la concentración del gas no puede superar la presión de equilibrio del vapor de la
10. disolución acuosa, de la cual se ha separado el dióxido de cloro.

La solución diluida resultante puede contener más cantidad de ácido de la deseada o necesitada en algunos casos. En tales circunstancias el ácido en exceso

15. puede neutralizarse, sencillamente, mezclando la solución diluida con la cantidad necesaria de álcali, o bien añadiendo álcali a la corriente de solución diluida, preferentemente de forma continua.

La presencia de un exceso de peróxido en la

20. corriente de disolución diluida puede tener como resultado una reducción del dióxido de cloro a cloruro según la ecuación:



Tal reacción puede ser evitada, disponiendo

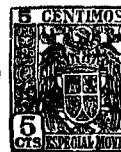
25. en las proporciones adecuadas las substancias que se introducen para reaccionar en el reactor, de modo que el peróxido aparezca en las proporciones correctas.

Si se desea como resultado una disolución

30. conteniendo cloruro, puede obtenerse fácilmente introduciendo los productos a reaccionar de tal forma que el peróxido se halle en exceso y neutralizando el produc-

257623

21 MAR



to con la cantidad suficiente de álcali. En este caso la reacción es:



Si se desea una solución diluida conteniendo

- 5. al mismo tiempo dióxido de cloro y peróxido, se ha encontrado que la formación de cloro resultante de la presencia de un exceso de peróxido, puede ser reducida a un mínimo neutralizando la solución diluida resultante hasta un grado de acidez muy débil, mediante una base débil,
- 10. tal como el acetato de sodio. Aunque la reducción del dióxido de cloro a cloruro por medio del peróxido es termodinámicamente favorable en condiciones débiles de acidez, la proporción de tal reducción es muy baja. Por ejemplo, disoluciones de dióxido de cloro y de peróxido de hidrógeno a un pH igual a 3 son relativamente estables durante
- 15. algunas horas aún a temperaturas superiores a los 70° C.

Para mejor comprensión de la invención se citan los siguientes ejemplos de reacción, en los cuales todas las relaciones y concentración porcentuales se refieren a peso.

20.

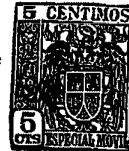
EJEMPLO 1º

Una disolución conteniendo clorato sódico (Cl O<sub>3</sub> Na), cloruro sódico (Cl Na) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a las concentraciones molares de, respectivamente,

- 25. 3,9, 1,1 y 1,95 y ácido sulfúrico al 90% (las dos disoluciones a la temperatura ambiente) se introducen por separado y de manera continua en un reductor tubular, en la proporción de un volumen de la disolución de clorato por 0,58 volúmenes de la de ácido. Se dispone el reactor de modo que realice la mezcla de las dos soluciones mediante
- 30. flujo turbulento en un tiempo de contacto de alrededor

257623

21 MAR



de 1 minuto. La temperatura de la mezcla en la zona de reacción es de alrededor de los 80° C. La mezcla resultante es absorbida continuamente mezclándola con agua a la temperatura ambiente en los tubos en flujo turbulento,

5. introduciéndose el agua en la proporción de 70 volúmenes por cada volumen de disolución de clorato. La concentración del dióxido de cloro en la disolución diluida es de alrededor de 0,05 molar y la producción de dióxido de cloro es casi el 90% referida al clorato introducido.

10.

EJEMPLO 2º

Se mezcla mediante agitación enérgica un volumen de una solución conteniendo dióxido de cloro, cloruro sódico, bisulfato sódico ( $\text{SO}_4 \text{HNa}$ ) y peróxido de hidrógeno a las concentraciones molares, respectivamente,

15. de 0,05, 0,05, 0,05 y 0,02, con 0,056 volúmenes de solución de acetato sódico 1 M. La relación molar del cloruro al dióxido de cloro en la solución resultante es únicamente 0,04 demostrando que el exceso de ácido en presencia del dióxido de cloro y el peróxido de hidrógeno puede ser neutralizado con las mismas condiciones de la reacción.

20.

EJEMPLO 3º

A una disolución que contiene dióxido de cloro, cloro, ácido sulfúrico y bisulfato sódico en las concentraciones molares, respectivamente de 0,08, 0,039, 0,1 y 0,2 se añade mediante agitación continua peróxido de hidrógeno en disolución acuosa al 35%, en una cantidad equivalente aproximadamente al contenido de cloro de la disolución. La concentración de dióxido

25.

30. de cloro después de la adición es 0,076 molar; quedan indicios de peróxido de hidrógeno y no aparece cloro



en cantidad detectable, mostrando ello una reducción selectiva del cloro por el peróxido de hidrógeno en solución ácida de dióxido de cloro.

EJEMPLO 4º

5. Un volumen de disolución conteniendo clorato sódico, cloruro sódico y peróxido de hidrógeno a las concentraciones molares respectivamente de 3,9, 1,1 y 1,95 se mezcla rápidamente con agitación vigorosa con 2,1 volúmenes de ácido sulfúrico al 50% estando cada una de estas disoluciones inicialmente a 80º C. Después de 15 segundos la mezcla resultante se absorbe y diluye rápidamente en agua a la temperatura ambiente. La solución diluida contiene dióxido de cloro equivalente al 72% del clorato introducido.

15. Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento anteriormente descrito, será variable a los efectos de la presente Patente de introducción.

N O T A.

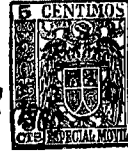
20. Se reivindica como objeto de esta Patente de introducción:

- 1.- Un procedimiento para la fabricación del dióxido de cloro, caracterizado por comprender la introducción continuada en las proporciones convenientes para producir dióxido de cloro, de soluciones acuosas de un clorato de un metal alcalino o alcalinotérreo o clorato magnésico; un cloruro de un metal alcalino, alcalinotérreo, magnesio o hidrógeno; peróxido de hidrógeno u otro oxidante como el perborato, y un ácido mineral fuerte en una zona de reacción en que dichas disoluciones son mezcladas rápidamente y la mezcla resultante mantenida a una temperatura comprendida entre los 75 y 100º C durante un tiempo



- no superior a los 5 minutos, introduciéndose la disolución del ácido en la zona de reacción separadamente de la disolución del citado clorato extrayendo continuamente de la zona de reacción la mezcla resultante comprendiendo una
5. disolución de dióxido de cloro, a una velocidad similar a la de introducción de los reactivos, entrando el clorato, el cloruro y el peróxido de hidrógeno o perborato en las proporciones equivalentes a 0,1 a 2 moles de ion cloruro y 0,2 a 1 mol de peróxido por cada mol de ion clorato.
10. 2.- Un procedimiento para la fabricación del dióxido de cloro, según la reivindicación anterior, caracterizado porque la mezcla resultante es extraída de la zona de reacción y diluida inmediatamente en agua para dar lugar directamente a una disolución diluida que comprenda el dióxido de cloro.
15. 3.- Un procedimiento para la fabricación del dióxido de cloro, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de clorato sódico, cloruro sódico, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico.
20. 4.- Un procedimiento para la fabricación del dióxido de cloro, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la introducción continuada y por separado de una solución de ácido sulfúrico y una solución que comprende clorato sódico, cloruro sódico y peróxido de hidrógeno en
25. las proporciones molares de 0,1 a 2 moles de cloruro y 0,2 a 1 mol de peróxido por mol de clorato, en un reactor tubular donde dichas soluciones se mezclan continuamente mediante flujo turbulento y la temperatura de la mezcla resultante se mantiene entre los 75 y los 100° C, durante
30. un tiempo no superior a 5 minutos, siendo las proporciones de dichas soluciones las adecuadas para producir una mez-

2576 23 MAR



cla con un pH no superior a 1, y extrayendo continuamente de dicho reactor una mezcla que comprende una disolución de dióxido de cloro, a una velocidad similar a la de introducción de las disoluciones en el reactor mencionado.

5. 5.- Un procedimiento para la fabricación del dióxido de cloro, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla resultante se diluye inmediatamente en agua para dar lugar directamente a una solución diluida que comprende el dióxido de cloro.

10. 6.- Un procedimiento para la fabricación del dióxido de cloro, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una disolución de clorato sódico, cloruro sódico y peróxido de hidrógeno a las concentraciones molares, respectivamente de alrededor de 3,9, 1,1 y 1,95 y una solución de ácido sulfúrico a una concentración que oscila entre el 30 y el 95%.

15. Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de introducción definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

20. 7.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DEL DIOXIDO DE CLORO".

Consta la presente memoria de catorce hojas, mecanografiadas por una sola cara.

25. Barcelona, veintiuno de marzo de mil novecientos sesenta.

P.A. de D. José Vidal Sanllehí,

L. DURÁN CORREJER  
P. P.

jc.