

316423

P.- 29.849

Case P. 268

12 AGO 1965



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ELECTRIC REDUCTION COMPANY OF CANADA LTD., entidad canadiense, establecida en 137 Wellington Street, West, Toronto, Ontario, Canada, por:

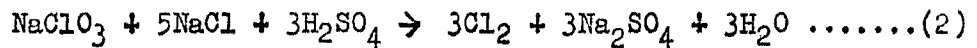
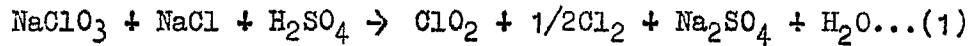
" UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA FABRICACION DE DIOXIDO DE CLORO Y CLORO "

El dióxido de cloro ha sido y es fabricado junto con algo de cloro introduciendo una solución acuosa de clorato sódico y cloruro sódico y ácido sulfúrico concentrado en un recipiente de reacción de una manera continua. El
5 cloro y el dióxido de cloro así producidos son separados de la solución de reacción por una corriente de aire o por evacuación, y los otros productos de reacción y el ácido en exceso requeridos para hacer que la reacción prosiga a una velocidad suficientemente alto rebosan desde el reci-
10 piente de reacción desperdiciándose o pasando a un proceso



12

de recuperación adecuado. Intervienen dos reacciones que están representadas por las ecuaciones siguientes:



5 Se favorece la reacción (1), que lleva al máximo la producción de ClO_2 , por una proporción equimolecular de NaClO_3 y NaCl . Pueden utilizarse ácidos diferentes del H_2SO_4 .

Aunque este procedimiento trabaja con un gran rendimiento, convirtiéndose el 95% o más del clorato sódico añadido en dióxido de cloro cuando las proporciones de NaClO_3 y NaCl son aproximadamente equimoleculares, la solución reaccionante tiene que ser mantenida muy ácida, aproximadamente 10 N en el caso del ácido sulfúrico, si ha de reaccionar casi todo el clorato y el cloruro, para reducir al mínimo la pérdida de estos reaccionantes en la solución efluente, Esto significa que se pierden aproximadamente 3,2 kg en la solución efluente junto con aproximadamente 2,1 kg de sulfato sódico por kilogramo de dióxido de cloro producido.

20 En las situaciones en que pueden recuperarse y emplearse útilmente el ácido y el sulfato sódico efluentes, este procedimiento es muy económico y es ampliamente utilizado. Por ejemplo, en los molinos para pasta kraft donde se produce dióxido de cloro por este procedimiento para el blanqueo de la pasta, se utiliza a menudo el ácido efluente para la acidificación de jabón de aceite de tall para producir aceite de tall. Después de separar el aceite de tall, la solución acuosa es introducida en el sistema de recuperación de productos químicos del molino para pasta kraft obteniendo de este modo la cantidad de sulfato sódico con-



tenido en la solución efluente.

En otras situaciones en que no puede recuperarse el contenido de ácido de tal manera, la solución efluente puede ser introducida directamente en el sistema de recuperación de productos químicos del molino para pasta kraft con objeto de recuperar el contenido de sulfato sódico.

En algunos casos, el ácido es valioso también para ayudar a mantener el carácter sulfuroso del líquido de cocción.

En otros casos, se considera el ácido innecesario y no tiene valor alguno.

Se ha propuesto en la memoria de la patente canadiense No. 543.589 recuperar un sulfato ácido de sodio en forma sólida desde el efluente procedente del recipiente de reacción y reciclar las aguas madres resultantes.

La presente invención está basada en el concepto de que es posible realizar el tipo de procedimiento denominado en lo que sigue procedimiento de Rapson, descrito en dicha memoria de patente canadiense, a concentraciones tan bajas de agua y H_2SO_4 con relación al $NaClO_3$ y al $NaCl$ presentes

en el generador que se precipita sulfato sódico anhidro dentro del generador. En dicha memoria de patente canadiense, la concentración mínima de H_2SO_4 descrita es 2,5 molar y el énfasis en las descripciones publicadas y el funcionamiento del procedimiento de Rapson ha pesado sobre el

trabajo con gran acidez y bajas concentraciones de $NaClO_3$ y $NaCl$ del orden de 0,05 molar y 0,07 molar, respectivamente, aunque la descripción de la memoria de patente canadiense está redactada en términos suficientemente amplios para incluir dentro de su ámbito general las condiciones

de trabajo que se sabe ahora conducirían a la precipita-

316423



ción de un sulfato ácido de sodio en el generador. La realización del procedimiento en estas zonas marginales de la descripción general de la memoria de patente canadiense no ha sido entrevista hasta ahora como posibilidad práctica debido a que significaría una pérdida demasiado grande de NaClO_3 y NaCl en el efluente.

Se ha propuesto, además, enfriar la mezcla de reacción utilizada para producir ClO_2 en condiciones tales que se producen cristales de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, pero si se lleva a cabo la reacción de acuerdo con el procedimiento de Rapson, esto necesita transferir el líquido efluente a un recipiente de cristalización separado al cual puede añadirse agua adicional.

Para una máxima economía es deseable que los contenidos de sodio y de sulfato sean recuperados en la forma de Na_2SO_4 en vez de un sulfato ácido o un Na_2SO_4 hidratado. De acuerdo con la invención, se ha encontrado que realizando un procedimiento del tipo Rapson con concentraciones suficientemente bajas de ácido y agua, puede obtenerse este resultado.

La invención consiste en un procedimiento continuo para la fabricación de dióxido de cloro y cloro que comprende añadir un clorato de metal alcalino, un cloruro de metal alcalino, ácido sulfúrico y agua, en las proporciones requeridas, a un generador para producir dióxido de cloro y cloro desde la mezcla de reacción así obtenida en el generador, retirar efluente líquido del generador a una velocidad tal que se mantenga en él un estado constante, reciclar el efluente al generador directamente o a través de un recipiente evaporador-cristalizador, mantener la mezcla de reacción en el



generador a una temperatura que sea al menos 30°C, tal que se produzca dióxido de cloro y cloro desde la mezcla de reacción, mantener una presión parcial de agua en el generador o en dicho recipiente tal que se asegure la evaporación del agua a una velocidad suficiente para dar lugar a la cristalización del sulfato anhidro de metal alcalino dentro del generador o de dicho recipiente, manteniéndose la acidez de la mezcla en el generador entre 1,0 y 2,4 molar, retirar el vapor de agua así evaporado y el dióxido de cloro y el cloro producido a partir de la mezcla de reacción del generador o de dicho recipiente, y retirar periódica o continuamente la fase sólida cristalizada del generador o de dicho recipiente, manteniéndose la temperatura en todas partes por debajo de aquélla a la que tendría lugar una descomposición sustancial del dióxido de cloro.

Una ventaja de la invención es que es posible llevarla a cabo en un solo recipiente, es decir, el generador mencionado en el párrafo precedente, prefiriéndose la explotación de esta manera. Sin embargo, puede realizarse la invención en un sistema que comprende dos recipientes: el generador y un recipiente evaporador-cristalizador. En este caso, el efluente procedente del generador es hecho pasar al evaporador-cristalizador, donde se evapora la mayoría o al menos algo del agua y tiene lugar algo o toda la cristalización del Na_2SO_4 . Se apreciará que el recipiente en el que se produce la cristalización, no es enfriado como había de serlo si se estuviese produciendo el decahidrato.

Con objeto de asegurar la cristalización del Na_2SO_4 , la presión parcial de agua en el generador tiene que estar sustancialmente por debajo de la atmosférica. Esto se realiza



preferiblemente manteniendo un vacío parcial en el generador. Para este fin puede utilizarse convenientemente un educ-
tor de chorro de agua en el que el agua sirve para producir
el vacío necesario, condensar el vapor de agua y disolver
5 el dióxido de cloro y el cloro producidos para dar una solu-
ción que puede ser utilizada directamente para blanquear la
pasta u otros fines, tales como tratamiento por agua. El va-
por de agua, que es separado por ebullición en el generador,
sirve para diluir el ClO_2 y reducir así al mínimo el riesgo
10 de una descomposición explosiva.

En vez de obtener la presión parcial deseada de
agua por medio de un vacío parcial, puede utilizarse una
corriente de un gas inerte, tal como aire o nitrógeno sus-
tancialmente a la presión atmosférica. Sin embargo, este
15 método tiene la desventaja de que el ClO_2 se diluye lentamen-
te con el gas inerte. Una tercera posibilidad es obtener
la presión parcial deseada por medio de un gas inerte a una
presión intermedia entre la presión atmosférica y la que se
requeriría si fuera suministrado un gas inerte. En este caso,
20 se requiere una cantidad más pequeña de gas inerte pro rata
y, consiguientemente, hay una menor dilución del ClO_2 produ-
cido.

Puede aplicarse cualquiera de estos métodos para
controlar la presión parcial de agua al recipiente evapora-
25 dor-cristalizador, si se utiliza éste. En este caso, es ven-
tajoso retirar el ClO_2 y el Cl_2 del generador, y con este
fin puede aplicarse un gas separador o de vacío al líquido
en el generador así como al líquido en el evaporador-crista-
lizador.

30 El clorato sódico y el cloruro sódico pueden ser



introducidos en el generador como una solución acuosa que contiene cualquier proporción deseada de los dos reaccionantes, o como soluciones separadas de los dos. Es posible también añadir estas sales en forma seca. En cualquier caso
5 pueden ser añadidas continuamente al generador. Una corriente separada de ácido sulfúrico de cualquier concentración deseada, incluyendo concentraciones por encima del 100% (esto es, soluciones que contienen SO_3 disuelto en ácido sulfúrico) es añadida también, preferiblemente de manera continua,
10 al generador.

La proporción molar del cloruro a clorato en la solución de alimentación puede ser variada en un amplio margen. Desde un punto de vista práctico, estará comprendida generalmente entre aproximadamente 1:1 y 6:1. Dependiendo
15 de la acidez y de la temperatura de la solución de reacción, el uso de una solución de alimentación en la que la proporción molar de cloruro a clorato está próxima a 1:1 o a 6:1, puede conducir a la precipitación del clorato sódico o del cloruro sódico, respectivamente, los cuales serán recuperados
20 junto con sulfato sódico anhidro. Esto puede evitarse llevando la proporción molar de cloruro a clorato de la solución de alimentación mas cerca del centro del margen de 1:1 a 6:1. Para llevar al máximo la producción de dióxido de cloro se recomienda el uso de una solución de alimentación
25 con una proporción molar del orden de 1,1:1 a 1,3:1.

Si se mantiene la temperatura de la solución de reacción por encima de aproximadamente 43°C y la molaridad del ácido entre aproximadamente 1 molar y aproximadamente 2,2 molar, cristalizará sulfato sódico anhidro cuando se haya
30 evaporado la cantidad de agua requerida. Con acideces más



altas, es decir, en torno de 2,4 molar, puede cristalizarse también algo de sesquisulfato sódico $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$. La temperatura de la solución de reacción puede ser del orden de aproximadamente 100°C , pero, en cualquier caso, tiene
5 que estar por debajo de la temperatura a la que el dióxido de cloro producido se descompondría en un grado significativo.

Una forma de realizar el procedimiento es la siguiente:

10 Se elige una proporción de cloruro a clorato en las soluciones de alimentación para dar la proporción deseada de ClO_2 Cl_2 . Las velocidades a que son alimentados al recipiente el clorato, el cloruro y el ácido, son escogidas después de modo que permitan la velocidad de producción
15 deseada de ClO_2 , Cl_2 y sulfato sódico anhidro. La acidez y la temperatura están relacionadas entre sí y se eligen de modo que se produzca sulfato sódico anhidro y se determine la velocidad de producción deseada de esta sal, ClO_2 y Cl_2 . La acidez de la solución de reacción tiene que estar
20 entre aproximadamente 1 molar y 2,4 molar en H_2SO_4 . La concentración de cloruro y clorato en la solución de reacción son variables dependientes, y, bajo condiciones de estado constante, se ajustan ellas mismas a los niveles requeridos por otras condiciones de trabajo.

25 Con objeto de ajustar el contenido del generador a la temperatura deseada, se aplica un vacío correspondiente y se ajusta la velocidad de entrada de calor en la solución de reacción para elevar la temperatura de la reacción hasta el punto de ebullición y para evaporar agua a una velocidad
30 suficiente para mantener un volumen sustancialmente constante

316423



de líquido en el generador.

La velocidad de entrada total de energía en el sistema desde todas las fuentes después de que se han alcanzado las condiciones de estado constante es tal que toda el agua añadida al sistema y formada por la reacción, es evaporada desde la solución de reacción y retirada como vapor de agua del sistema. Esta velocidad de entrada de energía está relacionada con la temperatura escogida, el vacío correspondiente, la geometría del sistema y la velocidad a la que el agua está siendo añadida al sistema después de que se han alcanzado las condiciones de estado constante.

En algunas circunstancias, por ejemplo, cuando se requiere ácido sulfúrico para preparar aceite de tall, puede ser ventajoso separar algo del efluente del sistema en vez de reciclarlo todo. Esto reducirá la velocidad a la que es necesario evaporar el agua desde el generador.

Los cristales de Na_2SO_4 pueden ser separados del sistema periódica o continuamente como una suspensión, separada del líquido de reacción por filtración, centrifugación u otros medios, y lavada con agua. El líquido puede ser devuelto al generador.

Debe entenderse que pueden emplearse cloratos y cloruros diferentes del clorato sódico y del cloruro sódico.

Así, pueden utilizarse cloratos y cloruros de potasio y de litio.

El dibujo que se acompaña es una representación esquemática de un aparato que puede ser utilizado para la puesta en práctica de la invención. En el dibujo está representado un generador- evaporador- cristalizador 10. Una



parte de la solución de reacción 26, que puede contener algunos cristales, es retirada de la cámara inferior del generador- evaporador- cristalizador 10 a través de las tuberías 11 y 11a a través de una bomba 12 y un intercambiador de calor 13, siendo devuelta finalmente a la cámara superior del recipiente 10. El recipiente 10 es cargado continuamente con ácido sulfúrico a través de las tuberías 14 y 11.

A la parte superior de una torre lavadora con relleno 28 son cargadas continuamente a través de la tubería 15 soluciones acuosas de clorato sódico y cloruro sódico. Una parte de estas soluciones es recirculada a través de la torre 28 retirándola desde la parte inferior de la torre a través de una tubería 29 y una bomba 30 e introduciéndola de nuevo en la tubería 15 por encima de la torre en cantidad suficiente para proporcionar un humedecimiento apropiado del relleno de la torre. Otra parte de la solución es retirada de junto a la parte inferior de la torre 28 a través de las tuberías 15a y 11b, la bomba 12 y el intercambiador de calor 13 y es introducida en la cámara superior del recipiente 10 a través de las tuberías 11 y 11a. Puede suministrarse calor a la solución de reacción 26 a través del intercambiador de calor 13 o por calentamiento de las soluciones de alimentación.

Una suspensión compuesta de cristales y la solución de reacción 26 es retirada del recipiente 10 a través de la tubería 16 a la bomba 27 pasando a un dispositivo filtrador y lavador 17. Los cristales son lavados con agua que entra en el dispositivo 17 a través de una tubería 19 que está conectada a una reserva de agua (no mostrada). Los cristales lavados son descargados a través de una tubería 18,



en tanto que la solución de reacción, de la que se han separado los cristales, y el agua de lavado son devueltos, a través de la tubería 20, las bombas 21 y 12, las tuberías 11 y 11a y el intercambiador de calor 13 al recipiente 10.

5 La bomba 21 puede ser utilizada también para crear el vacío que puede ser requerido para el funcionamiento del dispositivo filtrador y lavador 17.

Se aplica un vacío a la cámara superior del recipiente 10 a través de la tubería 22 y de la torre de relleno 10 28 desde un eductor de venturi 23 conectado a través de una tubería 24 a una reserva de agua (nommostrada). La tubería 25 es la salida del eductor 23.

El dióxido de cloro, el cloro, el vapor de agua y, posiblemente, algo de cloruro de hidrogeno son retirados 15 del generador por el eductor 23. En la torre 28, el cloruro de hidrógeno es separado de la corriente gaseosa y devuelto al generador con las soluciones de limentación de clorato sódico y cloruro sódico. En el eductor 23, se condensa el vapor de agua, y una solución de dióxido de cloro y cloro 20 disuelta en agua es retirada a través de la tubería 25.

Se apreciará que puede utilizarse una rama barométrica que conduce a un depósito de obturación en lugar de la cámara inferior del generador-evaporador-cristalizador 10.

25 Los ejemplos que siguen ilustran la invención:

Ejemplo 1

Un generador-evaporador-cristalizador fué hecho trabajar continuamente con una alimentación de clorato y cloruro consistente en 12,5 ml/min de una solución 3,33 30 molar con respecto al NaClO_3 y 3,11 molar con respecto al



NaCl y una alimentación de 2,5 ml/min de H₂SO₄ al 93%. Se evaporó continuamente agua, se separaron continuamente ClO₂ y Cl₂ y se cristalizó continuamente sulfato sódico anhidro (Na₂SO₄) en proporciones equivalentes a estas alimentaciones. Durante 6 horas se mantuvieron condiciones de estado constante en la solución de reacción del generador-evaporador-cristalizador de clorato sódico 2,74 molar, cloruro sódico 0,69 molar y H₂SO₄ 2,00 molar, una temperatura de 75°C y una presión de 167 milímetros de mercurio en el espacio del vapor sobre la solución de reacción. El producto gaseoso dió en el análisis 42,1 átomos-gramo por ciento de ClO₂ y los cristales separados por filtración dieron en el análisis Na₂SO₄ anhidro sustancialmente puro después del lavado.

15 Ejemplo II

Un generador-evaporador-cristalizador fue hecho trabajar continuamente con una alimentación de clorato y cloruro consistente en 12,5 ml/min de una solución 3,33 molar con respecto al NaClO₃ y 3,19 molar con respecto al NaCl y una alimentación de 2,36 ml/min de H₂SO₄ al 93%. Se evaporó agua continuamente, se separaron continuamente ClO₂ y Cl₂ y se cristalizó continuamente sulfato sódico anhidro (Na₂SO₄) en proporciones equivalentes a estas alimentaciones. Durante 5,5 horas se mantuvieron condiciones de estado constante en la solución de reacción del generador-evaporador-cristalizador de clorato sódico 2,71 molar, cloruro sódico 0,60 molar, H₂SO₄ 2,11 molar, una temperatura de 74°C y una presión de 172 mm de mercurio en el espacio de vapor sobre la solución de reacción. El producto gaseoso dió en el análisis aproximadamente 45 átomos-gramo por ciento



de ClO_2 y los cristales separados por filtración dieron en análisis Na_2SO_4 anhidro sustancialmente puro después del lavado.

5 El término "átomos-gramo por ciento de dióxido de cloro" significa la proporción de átomos-gramo de cloro presentes en un volumen dado de gas en forma de dióxido de cloro dividido por el número de átomos-gramo de cloro presentes tanto en forma de dióxido de cloro como de cloro molecular multiplicado por 100.

10 Es posible realizar la invención de tal manera que la mayor parte o al menos algo de la evaporación del agua tenga lugar en un recipiente separado. Así, puede emplearse tanto un generador como un evaporador-cristalizador en el sistema, siendo llevado el efluente del generador por
15 el evaporador-cristalizador. Puede insuflarse aire u otro gas inerte a través del generador o puede aplicarse un vacío al mismo para barrer el cloro y el dióxido de cloro desprendidos, al tiempo que el evaporador-cristalizador puede ser operado bajo vacío y a una temperatura en exceso
20 de 30°C y menor que aproximadamente 100°C , correspondiente preferiblemente al punto de ebullición de la solución que hay en él, y el agua en el sistema, que no ha sido separada como vapor de agua del generador, es así separada en el evaporador-cristalizador junto con cualquier cloro y dióxido de cloro adicionales que puedan ser desprendidos en él.
25 En esencia, esto equivale a separar las funciones del generador-evaporador-cristalizador 10. Las materias primas pueden ser añadidas al generador a través del evaporador-cristalizador, aunque es deseable evitar condiciones en este recipiente que conduzcan a una producción significativa de ClO_2
30



y Cl_2 , a menos que las condiciones sean tales que solamente se separe por cristalización Na_2SO_4 .

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 13 de Agosto de 1964, nº 33093/64, se
5 acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presenta para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por veinte años son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento continuo para la fabricación de dióxido de cloro y cloro que comprende añadir un clorato de metal alcalino, un cloruro de metal alcalino, ácido sulfúrico y agua a un generador en las proporciones requeridas para producir dióxido de cloro y cloro a partir de la mezcla
20 de reacción así obtenida en el generador, retirar efluente líquido del generador a una velocidad tal que se mantenga un estado constante en él, reciclar el efluente al generador directamente o a través de un recipiente evaporador-cristalizador, mantener la mezcla de reacción en el generador a una
25 temperatura, que sea al menos de 30°C , tal que se produzca dióxido de cloro y cloro desde la mezcla de reacción, mantener una presión parcial de agua en el generador o en dicho recipiente tal que se asegure la evaporación del agua a una
30 velocidad suficiente para dar lugar a la cristalización del sulfato anhidro de metal alcalino dentro del generador o de



dicho recipiente, manteniéndose la acidez de la mezcla en el generador entre 1,0 y 2,4 molar, retirar el vapor de agua así evaporado y el dióxido de cloro y el cloro producidos a partir de la mezcla de racción del generador o de dicho recipiente, y retirar periódica o continuamente la fase sólida cristalizada del generador o de dicho recipiente, manteniéndolo la temperatura en todas partes por debajo de aquélla a la que se produciría una descomposición sustancial del dióxido de cloro.

10 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el clorato es clorato sódico y el cloruro es cloruro sódico.

15 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que se mantiene la acidez de la mezcla en el generador entre 1,0 y 2,2 molar.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en el que la proporción molar de cloruro a clorato alimentado al generador está comprendida entre 1:1 y 6:1, preferiblemente entre 1:1 y 1,3:1.

20 5.- Un procedimiento continuo para la fabricación de dióxido de cloro y 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.

25 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

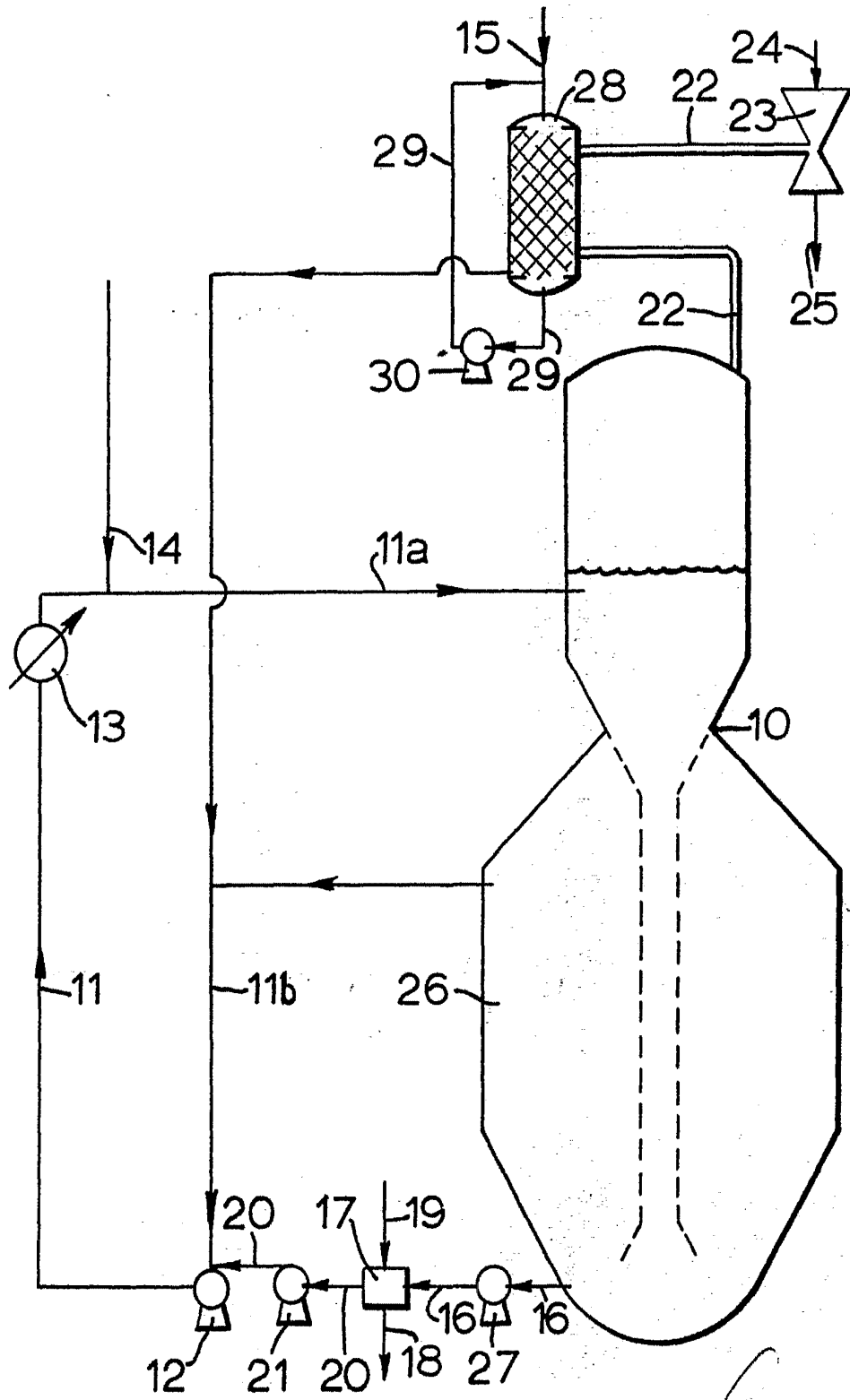
Madrid,

12 ABO. 1965

P. A. Alberto de Elizaburu
Per. P. P. P.

316423

316423



Alberto de Eizabing
Per. Eng.

**POOR
QUALITY**