

364342

-3 M



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-01</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOOKEr CHEMICAL CORPORATION

RESIDENCIA: Niágara Falls, New York 14302,

Estados Unidos

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA GENERACION DE
DIOXIDO DE CLORO Y CLORO Y LA PRODUCCION
DE UNA SAL DE METAL ALCALINO"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 710.648 del 5-3-1.968

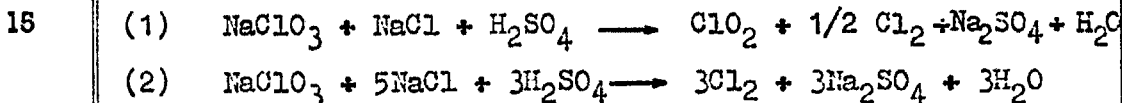
gc.-



1 Este invento se refiere a un nuevo procedimiento económico y muy eficaz para la generación de dióxido de cloro.

5 Como el dióxido de cloro es de considerable importancia comercial en los campos del blanqueo de pulpa, purificación de agua, blanqueo de grasas, separación de fenoles de los desechos industriales, blanqueo de textiles y similares, es muy conveniente disponer de un procedimiento mediante el cual pueda ser producido económicamente.

10 Uno de los métodos de producción de dióxido de cloro consiste en hacer reaccionar clorato, cloruro y un ácido fuerte. Las reacciones que tienen lugar están representadas a continuación, donde, a título de ilustración, el clorato utilizado es clorato sódico, el cloruro es cloruro sódico y el ácido fuerte es ácido sulfúrico.



20 Esta reacción puede ser y es utilizada en escala comercial, introduciendo continuamente las sustancias reaccionantes en una vasija de reacción y sacando de forma continua el cloro y el dióxido de cloro producidos de la vasija de reacción.

25 La reacción (1), que es la preferida puesto que produce dióxido de cloro, se favorece mediante el uso de cantidades aproximadamente equimoleculares de clorato y cloruro. Cuando se emplean cantidades aproximadamente equimoleculares de dichas sustancias reaccionantes, el proceso es muy eficaz, convirtiéndose alrededor del 95 % o más del clorato sódico añadido en dióxido de cloro. No obstante, cuando se emplean cantidades aproximadamente equimoleculares de estas sustancias reaccionantes, la mezcla de reacción debe ser man

30



1 tenida con una gran acidez (aproximadamente 10 N cuando se
emplea ácido sulfúrico) para hacer que casi todo el clorato
y el cloruro reaccionen de forma que las pérdidas de estas
sustancias reaccionantes en la solución efluente sean míni-
5 mas. Pero esto conduce a la pérdida de alrededor de 3,2 kg
de ácido sulfúrico y 2,1 kg de sulfato sódico en la solución
efluente por cada kg de dióxido de cloro producido.

 En situaciones en las que el ácido y el sulfato só-
dico efluentes pueden ser recuperados y empleados útilmente,
10 este proceso es muy económico y es ampliamente utilizado. Por
ejemplo, en los molinos de pulpa de papel kraft, en los que
se produce dióxido de cloro por este procedimiento para
blanquear la pulpa, frecuentemente el ácido efluente es uti-
lizado para acidular el jabón de tall-oil para producir tall-
15 oil. Después de separar el tall-oil, la solución acuosa se
introduce en el sistema de recuperación química del molino
kraft, aprovechando así el sulfato sódico contenido en la
solución efluente.

 En otras situaciones en las que no puede recuperarse
20 el ácido de esta forma, la solución efluente puede ser intro-
ducida directamente en el sistema de recuperación química
del molino kraft, para recuperar el sulfato sódico. En algu-
nos casos, el ácido también es útil para contribuir al man-
tenimiento del nivel de sulfuro en el licor de cocción. En
25 otros casos, el ácido se considera innecesario y su valor
es escaso o nulo.

 Otra forma de recuperar la totalidad del efluente
del generador de dióxido de cloro consiste en añadir la so-
lución acuosa de clorato sódico y cloruro sódico al líquido
30 efluente de un generador de dióxido de cloro más algo de



1 agua adicional y enfriar la mezcla a aproximadamente -15°C ,
con objeto de cristalizar sal de Glauber (sulfato sódico
decahidrato) en una vasija de cristalización independiente
5 en la que la solución es enfriada mediante una unidad de
refrigeración y un cambiador de calor. Se separan los cris-
tales y el líquido madre, que ahora contiene ácido clórico
y ácido clorhídrico, junto con el ácido sulfúrico en exceso,
se devuelve al generador para producir más dióxido de cloro.
10 Toda el agua agregada al sistema es separada por evapora-
ción. Esto se consigue pasando una corriente del líquido
del generador a través de un evaporador independiente para
separar el agua añadida y a continuación devolviendo una
corriente concentrada al generador.

15 Un objeto de este invento es proporcionar un método
simplificado de producción de dióxido de cloro. Otro objeto
de este invento es proporcionar un método para realizar la
generación de dióxido de cloro y la cristalización del sub-
producto sulfato en una sola vasija de reacción y crista-
lización. Otro objeto más de este invento es proporcionar
20 un uso más económico del clorato y del ácido utilizados pa-
ra realizar la generación del dióxido de cloro por recicla-
do del líquido madre después de la separación de la sal pa-
ra su posterior reacción. Estos y otros objetos se pondrán
en evidencia a los expertos en la técnica mediante la des-
25 cripción que sigue.

30 De acuerdo con este invento, se proporciona un pro-
cedimiento para la producción de dióxido de cloro y cloro
que consiste en hacer reaccionar un clorato de metal alcal-
lino, un cloruro y un ácido fuerte en una sola vasija, en



1 presencia de una cantidad relativamente pequeña de un catalizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxido de vanadio, iones plata, iones manganeso, iones dicromato y iones arsénico.

5 El presente invento implica un procedimiento simplificado para realizar las tres etapas de generación de dióxido de cloro y cloro, cristalización de una sal de metal alcalino y evaporación del agua del sistema. Lo que previamente se realizaba en tres vasijas distintas, ahora se realiza en una sola vasija. Haciendo funcionar esta combinación
10 única de generador, cristizador y evaporador bajo un vacío adecuado, que es el método preferido de puesta en práctica de este invento, y comunicando calor al líquido, por ejemplo mediante un cambiador de calor incorporado a la vasija,
15 se evapora agua de la misma para mantener la acidez y concentración deseadas, mientras realiza una función secundaria de diluir el dióxido de cloro y reducir al mismo tiempo al mínimo el riesgo de llegar a una concentración explosiva de dióxido de cloro.

20 La Tabla I ilustra las condiciones de reacción que pueden ser utilizadas en el procedimiento de este invento. La columna (1) describe las condiciones de reacción preferidas, la columna (2) contiene las condiciones de reacción más preferidas y la columna (3) describe las condiciones
25 de reacción preferidas sobre todas.



1

TABLA I

<u>Condiciones de reacción</u>	(1)	(2)	(3)
Temperatura, °C	-25 a 105	30 a 95	65 a 88
Presión, mm de Hg absolutos	50 a 760	100 a 400	150 a 250
Molaridad de ión clorato	0,2 a saturación	0,5 a 2,5	1,0 a 2,0
Molaridad de ión cloruro	0,2 a saturación	0,3 a 2,5	0,5 a 2,0
Normalidad del ácido	2 a 12	2,5 a 6	3 a 4

5

10

15

20

25

30

En el procedimiento de esta solicitud, se introducen las soluciones reaccionantes en un generador-evaporador-cristalizador, que en adelante denominaremos "vasija única". Se introducen en el generador, donde reaccionan, una solución reaccionante constituida por un clorato y un cloruro de metal alcalino y una segunda solución formada por un ácido fuerte. Aunque no es esencial, se prefiere aplicar vacío a la superficie líquida dentro del generador para separar el producto de reacción y el agua. Este vacío puede ser aplicado, por ejemplo, mediante un sistema de vacío del tipo de evacuador venturi tal como el producido por una gran presión de agua, vapor de agua o aire. El producto, dióxido de cloro y cloro mezclados con agua, puede ser sometido a nuevas transformaciones después de ser extraído del sistema.

A medida que transcurre la reacción en el citado generador, se forman cristales de sulfato sódico, bisulfato y/o sulfato sódico decahidrato, que sedimentan en el fondo del generador de donde se sacan en forma de suspensión espesa.

La suspensión puede ser pasada a un separador de cristales externo en el que los cristales se separan por método



1 dos conocidos tales como centrifugación, filtración u otras
técnicas de separación de sólido-líquido. Para lavar los
cristales separados se puede pasar agua de lavado a través
del separador de cristales. El líquido madre de los cristales
5 puede ser devuelto al generador, así como las aguas de
lavado.

Aunque puede utilizarse cualquier tipo de equipo para
evacuar la vasija única, puede emplearse ventajosamente
una trompa de agua en la que el agua sirve para producir el
vacío necesario, condensar el vapor de agua y disolver el
10 dióxido de cloro y el cloro producido.

No obstante, no es esencial que la vasija única funcione
a vacío y a una temperatura de la solución reaccionante
correspondiente a su punto de ebullición. En lugar de
ello, el agua que es necesario evaporar puede ser evaporada
15 haciendo pasar una corriente de gas inerte, tal como nitrógeno
o aire, por ejemplo a una presión prácticamente igual a la
atmosférica, a través de la solución reaccionante. Este
método, sin embargo, tiene el inconveniente de diluir fuertemente
20 el dióxido de cloro con el gas inerte.

El clorato y el cloruro, que pueden ser clorato sódico
y cloruro sódico, pueden ser introducidos en el generador-
evaporador-cristalizador en forma de solución acuosa con
25 teniendo cualquier proporción deseada de las dos sustancias
reaccionantes o en forma de soluciones distintas de ambos.
La relación de cloruro a clorato influye sobre la relación
de ClO_2/Cl_2 desprendidos. También es posible agregar estas
sales en forma seca. En cualquier caso, estas sustancias
30 reaccionantes se añaden de forma continua a la vasija de
reacción.



-3 M

1 Tambien se agrega de forma continua al generador-
evaporador-cristalizador una corriente separada de un ácido
fuerte, como el ácido sulfúrico, a cualquier concentración
deseada, incluidas las concentraciones superiores al 100 %,
5 es decir, soluciones que contienen SO_3 disuelto en ácido
sulfúrico. La composición de la solución en la vasija puede
ser variada dentro de una amplia gama de acidez, concentra-
ción de clorato y concentración de cloruro y puede ser man-
tenida a diferentes temperaturas sobre un intervalo muy am-
10 plio (véase Tabla I).

 De la solución de reacción se evapora agua suficien-
te para formar una solución sobresaturada con respecto a la
sal de metal alcalino del ácido fuerte produciendo con ello
la cristalización en la vasija de dicha sal de metal alcali-
15 no del ácido utilizado en el proceso. La sal de metal alcali-
no se extrae de la vasija en forma periódica o continua y
el ClO_2 y Cl_2 desprendidos, junto con vapor de agua y cual-
quier gas inerte introducido en la vasija, son también ex-
traídos de la misma.

20 Como observarán los expertos en la técnica, no pode-
mos limitarnos a la selección de cualquier combinación posi-
ble de los valores dados en la Tabla I como intervalos de
operación, sino que para cada valor en cualquier intervalo
dado, existe una gama de valores correspondientes que caen
25 dentro de los otros amplios límites dentro de los cuales
puede ponerse en práctica el procedimiento.

 A continuación damos una forma de realización del
proceso:

30 Se selecciona una relación de cloruro a clorato en



1 las soluciones de alimentación adecuada para dar la rela-
ción deseada de ClO_2/Cl_2 . La relación molar de cloruro a
clorato en las soluciones de alimentación al generador-eva-
porador-cristalizador puede ser variada dentro de amplios
5 límites. Desde el punto de vista práctico, generalmente es-
tará comprendida entre 0,8:1 y 6:1, aproximadamente, de clo-
ruro a clorato. Según la actividad de la solución reaccio-
nante en la combinación de generador- evaporador-cristaliza-
dor y la temperatura de dicha solución reaccionante, el uso
10 de soluciones de alimentación en las que la relación molar
de cloruro a clorato es próxima a 0,8:1 o 6:1 puede condu-
cir a la precipitación de clorato sódico o de cloruro sódico
respectivamente, que serán recuperados junto con la sal
de metal alcalino del ácido empleado en el procedimiento.
15 Esto puede ser evitado alterando la composición de las so-
luciones de alimentación de forma que la relación molar de
cloruro a clorato sea más próxima a la parte central del
intervalo de 0,8:1 a 6:1. Para la producción de dióxido de
cloro, se prefiere el uso de soluciones de alimentación con
20 una relación molar del orden de 1,0:1 a 1,3:1. Las veloci-
dades a las que se introducen en la vasija el clorato, el
cloruro y el ácido, se eligen entonces de forma que dé la ve-
locidad de producción deseada de ClO_2 , Cl_2 y sal de metal al-
calino. La acidez y la temperatura están relacionadas entre
25 sí y se eligen de forma que se obtenga la sal alcalina de-
seada y la velocidad deseada de producción de esta sal,
 ClO_2 y Cl_2 . En este método de operación, las concentracio-
nes de cloruro y clorato en la solución de reacción son
variables dependientes y, en condiciones estacionarias, se
30



- 3 M

1 ajustan por sí solas a los niveles requeridos por las res-
tantes condiciones de operación de la vasija.

5 Otro método posible de operación consiste en seleccio-
nar primero la concentración deseada de iones clorato y clo-
ruro en la solución generadora y después ajustar las alimen-
taciones de clorato y cloruro en la medida necesaria para
mantener dichas concentraciones deseadas en la solución ge-
neradora. Este es quizás un tipo más fundamental de con-
trol del procedimiento puesto que se cree que las concentra-
10 ciones reales de la solución determinan el rendimiento y la
velocidad de producción de dióxido de cloro.

15 Para ajustar el contenido del generador-evaporador-
cristalizador a la temperatura deseada, en el caso en que
se aplique vacío a la vasija, el grado de vacío aplicado al
generador-evaporador-cristalizador se ajusta hasta que la
solución reaccionante se encuentre en su punto de ebulli-
ción cuando está a la temperatura deseada y el suministro
de calor al generador-evaporador-cristalizador se ajusta
20 para elevar la temperatura de la reacción hasta el punto de
ebullición y evaporar agua a una velocidad suficiente para
mantener un volumen de líquido prácticamente constante en
el generador-evaporador-cristalizador.

25 La evaporación de agua a la velocidad citada provoca
la formación del producto cristalino deseado en la solu-
ción reaccionante del generador-evaporador-cristalizador.
El suministro total de energía al sistema desde todos los
orígenes, después de haber alcanzado las condiciones esta-
cionarias, es tal que todo el agua que se está añadiendo al
sistema y que se está formando por las reacciones que tienen
30 lugar en el mismo, menos cualquier agua de cristalización



- 3

1 de cualquiera de las sales de metales alcalinos cristali-
nas recuperadas del sistema, es evaporada de la solución
reaccionante del generador-evaporador-cristalizador y es
5 extraída del sistema en forma de vapor de agua. Este sumi-
nistro total de energía depende de la temperatura elegida,
del correspondiente vacío, de la geometría del sistema, de
la velocidad a la que se está agregando agua al sistema des-
pués de haber alcanzado las condiciones estacionarias y de
10 la velocidad de extracción del agua en forma de agua de
cristalización.

Este procedimiento presupone el retorno al genera-
dor-evaporador-cristalizador de prácticamente la totalidad
del efluente líquido extraído del mismo y del procedente
de la separación de la fase cristalina sólida. Si no se
15 devuelve al generador-evaporador-cristalizador práctica-
mente la totalidad de este efluente líquido, la velocidad
a la que es necesario evaporar el agua en el mismo será re-
ducida en la proporción en que es separada el agua del sis-
tema. Generalmente no es conveniente realizar el proceso
20 de esta última forma porque se producirían pérdidas de clo-
rato, cloruro y ácido sulfúrico del sistema, aumentando el
costo de la operación. En algunas circunstancias, sin em-
bargo, por ejemplo cuando se requiere ácido sulfúrico pa-
ra obtener tall-oil, puede ser conveniente separar algo del
25 efluente del sistema en lugar de reciclar la totalidad del
mismo.

En general, cierta parte de la solución reaccio-
nante abandonará la vasija junto con los cristales. El re-
ciclado de esta solución reaccionante a la vasija después
30 de separar los cristales puede ser conveniente desde un



1 punto de vista económico si se trata de cantidades relativamente grandes de líquidos madre.

5 Seleccionando las condiciones adecuadas de temperatura, acidez y concentración de clorato sódico o cloruro sódico en la solución reaccionante, la fase sólida que cristaliza puede ser NaHSO_4 , $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ o $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, etc. Los cristales pueden ser separados del generador-evaporador-cristalizador en forma de suspensión espesa, separados del líquido por
10 filtración, centrifugación u otros medios y, si se desea, lavados con agua, devolviendo el líquido al generador-evaporador-cristalizador.

15 Puesto que no es necesario sacar del sistema ninguna cantidad importante del efluente líquido de la combinación generador-evaporador-cristalizador, la concentración de ácido, clorato o cloruro en la solución reaccionante puede variarse dentro de amplios límites sin pérdida importante de estas sustancias del sistema.

20 Debe entenderse que pueden utilizarse otros cloratos y cloruros distintos del clorato sódico y cloruro sódico. Así, pueden emplearse cloratos y cloruros de potasio y de litio. Si se desea también pueden emplearse mezclas de estas sales. También debe entenderse que el ácido sulfúrico puede ser sustituido por ácido fosfórico, formándose
25 los correspondientes fosfatos del metal alcalino del clorato y cloruro empleados.

30 Las reacciones que tienen lugar en el generador son extraordinariamente complejas y están influenciadas por muchos factores. En el generador hay iones sodio, iones clorato, iones cloruro, iones sulfato, iones hidrógeno, agua,



1 dióxido de cloro y cloro. Además, puede haber iones cló-
rico, cloroso e hipocloroso y, como se demuestra, por ejem-
plo, en la patente estadounidense 2.936.219, puede haber
iones clorito e hipoclorito. La concentración de estos
5 iones, la temperatura de la mezcla de reacción, las veloci-
dades relativas de las muchas reacciones que tienen lugar,
la acidez de la mezcla de reacción, la concentración del
catalizador presente, todos ellos son factores que influyen
en el sistema y en los resultados que se obtienen.

10 En una de las realizaciones preferidas del soli-
citante, la acidez del sistema se mantiene en un valor in-
ferior a 6 N, preferiblemente entre 3 y 4 N aproximadamente.
Se ha descubierto que, en esta realización, se produce sul-
fato sódico. La producción de sulfato sódico en lugar de
15 bisulfato sódico es muy conveniente ya que el sistema que
produce solamente este último requiere el empleo de una
cantidad mucho mayor de ácido que un sistema que solamente
produce el primero.

20 Cuando se pone en práctica la realización prefe-
rida antes mencionada, es preferible que la temperatura de
la mezcla de reacción se mantenga alrededor de 65-88°C,
aunque todavía se prefiere mejor una temperatura de reac-
ción comprendida entre unos 70° y 80°C. Se prefiere mante-
ner el sistema a una presión comprendida aproximadamente
25 entre 150 y 250 mm absolutos de mercurio, aunque es toda-
vía mejor una presión de unos 180 a 220 mm absolutos de
mercurio. Es preferible que la normalidad del ácido del sis-
tema se mantenga en las proximidades de 3-4, aunque todavía
es mejor mantener una normalidad del orden de 3,4 a 3,8. Se
30 prefiere mantener la molaridad del ión cloruro entre 0,5 y



1 2 aproximadamente, la molaridad del ión clorato entre 1 y 2
aproximadamente y la relación molar de cloruro a clorato
entre 1 y 1,3.

5 El procedimiento del solicitante se lleva a cabo
en presencia de un catalizador seleccionado entre el grupo
formado por iones plata, iones manganeso, iones dicromato,
iones arsénico y pentóxido de vanadio.

10 El catalizador preferido sobre todos los demás es
el ión plata. Debe emplearse entre 0,0001 y 1,5 g, aproxi-
madamente, de ión plata por litro de solución reaccionante.
Aunque puede utilizarse más de alrededor de 1,5 g de ión
plata, no se obtiene ningún aumento significativo de la efi-
cacia con un exceso de dicho ión.

15 El ión manganeso es otro de los catalizadores pre-
feridos. Debe emplearse de 0,001 a 4 g, aproximadamente, de
ión manganeso por litro de solución reaccionante; de nuevo,
aunque también se puede emplear más de 4 g de ión manganeso
por litro de solución reaccionante, no se obtiene ningún
aumento significativo en la eficacia mediante el empleo de
20 una cantidad excesiva de dicho ión.

 El ión dicromato, especialmente en forma de un
dicromato de metal alcalino como dicromato sódico y potási-
co, es otro de los catalizadores preferidos. Debe ser utili-
zado a concentraciones comprendidas aproximadamente entre
25 0,5 y 25 g por litro, entendiéndose de nuevo que, si se de-
sea, se pueden emplear más de 25 g por litro.

 El ión arsénico y el pentóxido de vanadio son tam-
bién catalizadores preferidos. Cuando se utilizan, debe ha-
cerse en una concentración comprendida aproximadamente en-
30 tre 0,5 y 25 g por litro.



-3-

1 Los solicitantes han descubierto que, bastante
inesperadamente, cuando ponen en práctica la realización
preferida mencionada de su invento, se obtienen varios re-
sultados muy beneficiosos. En primer lugar, como se separa
5 sulfato sódico del sistema por cristalización (en lugar de
bisulfato sódico), la cantidad de ácido fuerte requerida es
mucho menor. Así, por ejemplo, cuando se emplea ácido sul-
fúrico como ácido fuerte, es necesario aproximadamente un
60 % menos de este reactivo. En segundo lugar, el sistema
10 puede trabajar a una concentración mucho menor de clorato,
trabajando a concentraciones que son muy inferiores a las
del punto de saturación. Como la concentración de clorato
en el sistema influye sobre la velocidad de producción de
dióxido de cloro, ya que la velocidad de la reacción (1),
15 supra, depende de dicha concentración, en los procedimien-
tos de la técnica anterior se ha trabajado en el punto de
saturación del clorato o en sus proximidades, creando con
ello la posibilidad de que toda la mezcla de reacción soli-
difique. Los solicitantes pueden evitar este riesgo tra-
20 bajando a una concentración de clorato menor.

Los resultados mencionados son bastante sorprendentes. Como ya se ha indicado con anterioridad, incluso
sin la presencia de un catalizador la mezcla de reacción
mencionada es muy compleja, estando afectada por muchos fac-
25 tores. Cuando se introduce un catalizador en la mezcla, se
crea un sistema infinitamente más complejo, porque ahora se
encuentra presente un componente adicional que afecta a las
velocidades de reacción de algunas o de todas las reaccio-
nes competidoras que tienen lugar. La cristalización de sul-
30 fato sódico, incluso en un sistema en el que se encuentran



1 presentes un número relativamente bajo de componentes, es
un fenómeno muy complejo que no puede ser previsto, por ejem-
plo, simplemente basándose en los diagramas de fase. Cuando
se introducen iones sodio y sulfato en el sistema extraor-
5 dinariamente complejo de este invento, resulta imposible pre-
decir si precipitará clorato sódico, bisulfato sódico, sul-
fato sódico decahidrato, cualquier sulfato sódico y/o todos
ellos o ninguno. Los solicitantes han descubierto que, en
su realización preferida, precipita sulfato sódico, predomi-
10 na la reacción (1) y se suprime la formación de cloro, obte-
niéndose un elevado rendimiento del dióxido de cloro deseado
de una reacción que transcurre a una velocidad relativamen-
te alta.

15 Debe entenderse que en lugar de cloruro de metal
alcalino o en combinación con el mismo puede emplearse clo-
ruro de hidrógeno como fuente de ión cloruro y como parte
del ácido fuerte requerido.

20 En el procedimiento de este invento se prefiere
utilizar ácido sulfúrico, aunque también se pueden emplear
ácido clorhídrico y/o ácido fosfórico.

Para ilustrar una de las realizaciones preferidas
de este invento, se incluye el siguiente ejemplo que no de-
be considerarse limitativo.

EJEMPLO 1

25 En un generador de vasija única, como el descrito
anteriormente, se introduce clorato sódico, cloruro sódico
y una solución acuosa al 50 % de ácido sulfúrico, a una ve-
locidad tal que las concentraciones medias de clorato y clo-
ruro en el generador son de 2,0 y 1,2 M, respectivamente y
30 la normalidad media del ácido sulfúrico es de 3,7. El genera-



1. dor se mantiene a una temperatura de 78°C y una presión de
200 mm absolutos de mercurio. El volumen de la mezcla de
reacción se mantiene a un nivel constante expulsando por
ebullición el exceso de agua añadido con las soluciones de
5 alimentación. De la solución cristaliza sulfato sódico an-
hidro que se retira del sistema.

La reacción transcurre durante 48 horas.

En este periodo se introducen en el generador un
total de 4750 g de clorato sódico y 4120 g de cloruro só-
10 dico. Con ello se obtiene un total de 2580 g de dióxido de
cloro y 2790 g de cloro. El rendimiento de dióxido de clo-
ro, calculado sobre el clorato sódico consumido, es de
83,5 %.

A continuación este mismo generador se vacía y se
15 vuelve a cargar con solución que contiene dicromato sódico.
Igual que antes, funciona a 78°C y una presión de 200 mm
de mercurio. Se introduce continuamente una solución acuo-
sa de clorato sódico 3,2 M y de cloruro sódico 3,36 M, jun-
to con una solución acuosa al 50 % de ácido sulfúrico.

20 En un periodo de 7 horas, después de alcanzar el
estado estacionario, la solución del generador tiene las
siguientes concentraciones medias: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,2 M;
 Na_2SO_4 , 3,8 M; NaClO_3 , 0,98 M; NaCl , 0,80 M. En este perio-
do se introduce en el generador un total de 545 g de clo-
25 rato sódico, 314 g de cloruro sódico y 357 g de ácido sul-
fúrico. De esta forma se obtiene un total de 187 g de dió-
xido de cloro y 130 g de cloro. El rendimiento de dióxido
de cloro, calculado sobre el clorato sódico consumido, es
del 95 %.

30 Cuando se emplean otros catalizadores, tal como



1 nitrato de plata, cloruro manganeso, pentóxido de vanadio y
ión arsénico, también se obtienen buenos resultados.

EJEMPLO 2

5 Se repite esencialmente el procedimiento del Ejem-
plo 1, con la excepción de que se cargan inicialmente como
catalizador 1,114 g/litro de nitrato de plata. Incluso des-
pués de haberse producido 10.000 g de dióxido de cloro (con
una eficacia del orden de 40 átomos-gramo por ciento) no
existen indicaciones de debilitamiento del catalizador. Los
10 inesperados y beneficiosos resultados del procedimiento de
este invento son evidenciados por el hecho de que cuando
no se emplea ningún catalizador solamente se obtiene una
eficiencia de alrededor de 33 átomos-gramo por ciento. Cuan-
do se emplean concentraciones de nitrato de plata de
15 0,0057 g/litro, se obtienen prácticamente los mismos resul-
tados.

EJEMPLO 3

20 Se repite esencialmente el procedimiento del Ejem-
plo 1, con la excepción de que se emplea cloruro de manga-
neso como catalizador. Cuando se utilizan 2,7 g/litro de
cloruro de manganeso, se obtiene una eficiencia de 43 áto-
mos-gramo por ciento.

25 Cuando se emplean otros catalizadores y/o los mis-
mos catalizadores a concentraciones diferentes, también se
obtienen buenos resultados. Así, por ejemplo, se obtienen
buenos resultados con un catalizador de nitrato de plata a
una concentración de 0,0001 g de ión plata por litro. Tam-
bién se obtienen buenos resultados, por ejemplo, con una
concentración de 0,001 g de ión manganeso por litro. Igual-
30 mente se obtienen buenos resultados, por ejemplo, con una



1

concentración de 0,5 g de ión dicromato, ión arsénico o pentóxido de vanadio por litro.

5

Debe entenderse que el procedimiento del solicitante no se limita a la práctica en una vasija única, aunque se prefiere hacerlo así por conveniencia. El procedimiento de este invento puede ser puesto en práctica en cualquier sistema en el que se separe una sal alcalina pero se conserve el líquido madre de dicha sal.

10

Aunque se han descrito varias realizaciones del presente invento, no debe considerarse que los métodos descritos son limitativos del alcance del mismo, ya que como puede observarse es posible introducir diversos cambios. Además se pretende que cada uno de los elementos citados en cualquiera de las siguientes reivindicaciones se entienda como referido a todos los elementos equivalentes para conseguir prácticamente los mismos resultados de una forma esencialmente igual o equivalente. Pretendemos proteger ampliamente el invento en cualquier forma en que sean utilizados sus principios.

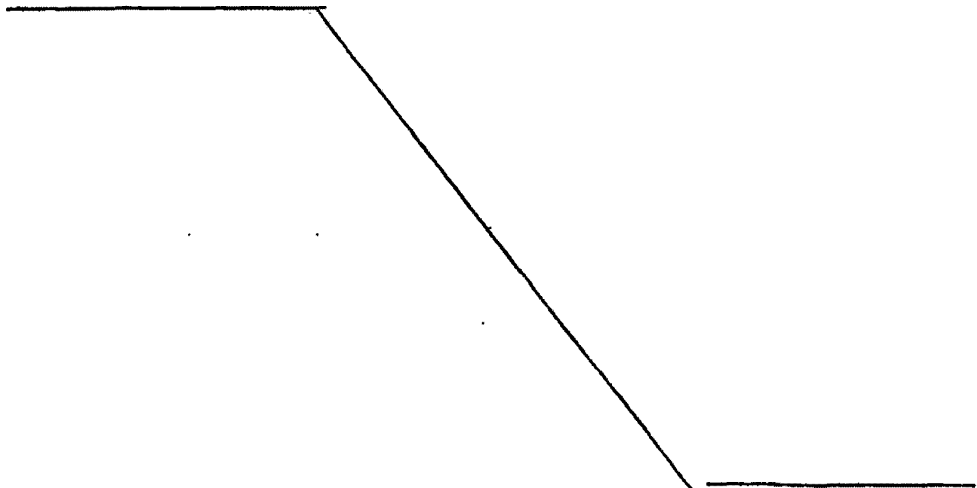
15

20

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

25

30





REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25

1. Un procedimiento para la generación de dióxido de cloro y cloro y la producción de una sal de metal alcalino, que consiste en alimentar de forma continua un clorato de metal alcalino, un cloruro de metal alcalino y un ácido fuerte a un generador, en una proporción adecuada para formar una mezcla de reacción para la generación de dióxido de cloro y cloro; mantener la temperatura entre -25° y 105°C aproximadamente para producir la generación de dióxido de cloro y cloro, manteniendo dicha temperatura de la solución reaccionante inferior a la temperatura por encima de la cual se produce una descomposición sustancial de dicho dióxido de cloro; mantener la acidez de dicha solución reaccionante mediante la adición del citado ácido fuerte y la separación de agua por evaporación; extraer dicho dióxido de cloro y cloro producidos en dicha solución reaccionante, mezclados con dicho vapor de agua; eliminándose dicho vapor de agua en cantidad suficiente para dar una solución sobresaturada con respecto a una sal de metal alcalino de dicho ácido fuerte, con lo que cristaliza dicha sal y extrayendo y recuperando de dicha vasija dicha sal de metal alcalino, en cuyo procedimiento la reacción citada se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxido de vanadio, iones plata, iones manganeso, iones dicromato y iones arsénico.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho ácido fuerte es ácido sulfúrico.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que la acidez de la mezcla de reacción está compren-

30



1 dida aproximadamente entre 2,5 y 6 N.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que:

- 5 a) la temperatura de reacción se mantiene aproximadamente entre 30° y 95°C;
- b) la mezcla de reacción se somete a un vacío comprendido entre 100 y 400 mm de mercurio, aproximadamente, separando de esta forma de la misma el dióxido de cloro, cloro y agua;
- 10 c) se encuentran presentes por litro de mezcla de reacción, aproximadamente de 0,5 a 2,5 y de 0,3 a 2,5 moles de clorato y cloruro, respectivamente.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que:

- 15 a) la temperatura de reacción se mantiene aproximadamente entre 65° y 85°C;
- b) la mezcla de reacción se somete a un vacío comprendido aproximadamente entre 150 y 200 mm absolutos de mercurio;
- 20 c) se encuentran presentes, por litro de mezcla reaccionante, aproximadamente de 1,0 a 2,0 moles y de 0,5 a 2,0 moles de clorato y cloruro, respectivamente;
- d) la mezcla de reacción se mantiene a una acidez comprendida entre 3 y 4 N.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que:

- a) la temperatura de reacción está comprendida aproximadamente entre 70° y 80°C;
- 30 b) la mezcla de reacción está sometida a un vacío comprendido aproximadamente entre 180 y 220 mm absolutos de



1

mercurio;

c) la mezcla de reacción se mantiene a una acidez comprendida aproximadamente entre 3,4 y 3,8 N.

5

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, en el que la relación molar de cloruro/clorato presentes en la mezcla de reacción está comprendida entre 1 y 1,3 aproximadamente.

10

8. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que se emplea como catalizador de 0,0001 a 1,5 g de ión plata, aproximadamente, por litro de solución reaccionante.

15

9. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que se emplea como catalizador de 0,5 a 25 g de ión dicromato, aproximadamente, por litro de solución reaccionante.

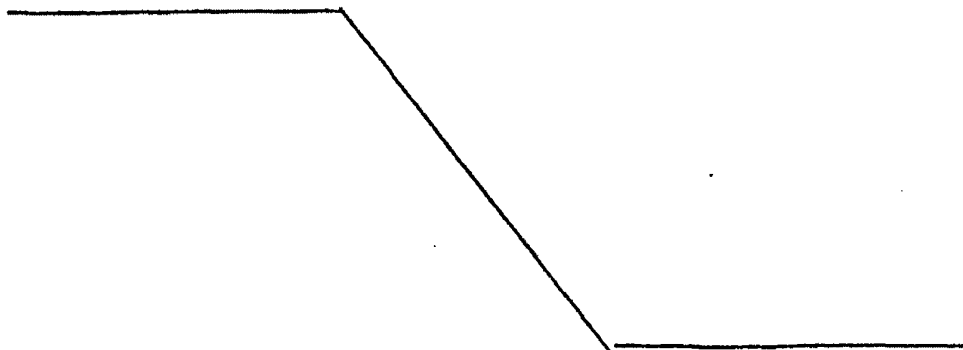
20

10. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que se emplea como catalizador de 0,001 a 4 g de ión manganeso, aproximadamente, por litro de solución reaccionante.

25

11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA GENERACION DE DIOXIDO DE CLORO Y CLORO Y LA PRODUCCION DE UNA SAL DE METAL ALCALINO".

30





-3 MAR

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria, que consta de veintitrés páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 3 de marzo de 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30