

443485
CONCEDIDA
76 MAR 1977

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.:	_____
	Co 1 B

Solicitante: HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.

Residencia : P.O. Box 189, Niagara Falls, NEW YORK 14302,
Estados Unidos.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense
No 532.666 del 13 de Diciembre de 1974

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA GENERAR CONTINUAMENTE
UNA MEZCLA QUE CONTIENE DIOXIDO DE CLORO, CLORO
Y UNA SAL NEUTRA DE UN METAL ALCALINO "

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporciona un procedimiento mejorado para la producción de dióxido de cloro, en el que se hacen reaccionar en una sola vasija un clorato de metal alcalino y un ácido mineral y los cristales de sal se separan de la suspensión de cristales del generador.

5

PRODUCCION DE DIOXIDO DE CLORO

Esta invención se refiere a la producción de dióxido de cloro y cloro. Más especialmente, esta invención se refiere a mejoras en un método para el tratamiento del efluente que contiene azufre que emana de los generadores de dióxido de cloro.

10

Como el dióxido de cloro es de considerable importancia comercial en los campos de blanqueo de pulpa, purificación de aguas, blanqueo de grasas, separación de fenoles de los residuos industriales, blanqueo de textiles y similares, es muy interesante proporcionar procedimientos mediante los cuales pueda ser generado económicamente el dióxido de cloro.

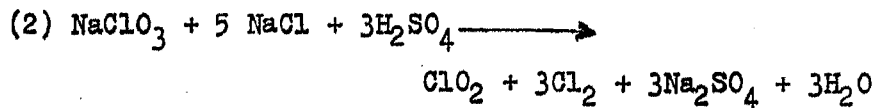
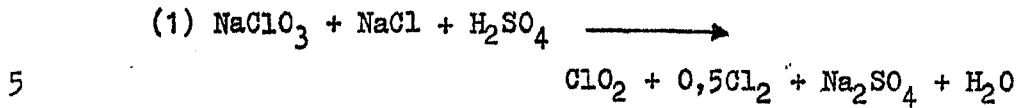
15

Uno de los medios de generar dióxido de cloro es la reacción de un clorato de metal alcalino, un cloruro de metal alcalino y un ácido mineral. Preferiblemente, en estos procesos, el clorato de metal alcalino empleado es clorato sódico, el cloruro de metal alcalino es cloruro sódico y el ácido mineral es ácido sulfúrico o una mezcla de ácido sul-

20

25

1 fúrico con otros ácidos minerales como fosfórico o clorhídrico. Las reacciones que se producen son ilustradas en las siguientes ecuaciones:



10 Estas reacciones se emplean comercialmente, alimentando continuamente las sustancias reaccionantes en una vasija de reacción y sacando continuamente de la vasija el dióxido de cloro y el cloro producidos allí.

15 La reacción (1) que es la preferida porque produce fundamentalmente dióxido de cloro, es el resultado del empleo de cantidades aproximadamente equimoleculares de clorato y cloruro.

20 En la patente estadounidense nº 3.563.702, se describe un procedimiento en una sola vasija para la producción de dióxido de cloro, en el que se alimenta continuamente una solución de clorato de metal alcalino, un cloruro de metal alcalino y un ácido mineral a una sola vasija que actúa de generador-evaporador-cristalizador, en proporciones suficientes para generar dióxido de cloro, a una temperatura comprendida aproximadamente entre 65 y 85°C y a una acidez en el generador de 2 a 4 N aproximadamente, separando el agua del sistema de reacción por evaporación provocada a vacío con

25

1 simultánea retirada de dióxido de cloro, cristalizando la sal neutra de metal alcalino del ácido mineral dentro del generador-evaporador-cristalizador y retirando los cristales del generador en forma de suspensión.

5 En los sistemas de reacción donde la normalidad del ácido se mantiene entre 2 y 4 aproximadamente, la reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad relativamente pequeña de un catalizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxido de vanadio, iones plata, iones manganeso, 10 iones dicromato y iones arsénico.

Como la reacción que produce el dióxido de cloro transcurre dentro del generador, en las reacciones donde se utiliza ácido sulfúrico como ácido mineral reaccionante, cristalizan y se sedimentan en el fondo del generador, de donde 15 se sacan en forma de suspensión, cristales de sulfato sódico, sulfato ácido de sodio y/o hidratos de sulfato sódico, en cantidades y presencia que dependen generalmente de la concentración de ácido utilizada.

20 En general, las técnicas del pasado para procesar la suspensión retirada han utilizado la separación centrífuga, la filtración y otras técnicas de separación corrientes. Las aguas madres y las aguas acuosas, empleadas en estos procesos de separación pueden ser devueltas o no al generador.

25 Sin embargo, estos procedimientos de tratamiento de la suspensión de cristales no han resultado totalmente satis-

1 factorios en el procedimiento en una sola vasija (PSV) de
bido a problemas de mantenimiento, a la necesidad de fuen-
tes adicionales de vapor de agua para el funcionamiento del
filtro y, lo que es más importante, debido a que la filtra-
5 ción no funciona de manera que se devuelvana una eficiencia
del 100 % al reactor los cloratos y cloruros presentes en
la suspensión de cristales retirada.

El procedimiento en una sola vasija también puede ser
realizado a elevadas normalidades del ácido, manteniendo la
10 normalidad del ácido en el generador en valores compendi-
dos aproximadamente entre 4 y 11 N. Manteniendo la reacción
a estos niveles de ácido tan altos, se obtienen ciertas
ventajas. Se reduce la concentración del clorato, que es el
más caro, en un factor de hasta alrededor de 10 con respecto
15 a la requerida en el procedimiento a baja concentración de
ácido. La menor concentración de clorato permite poner en
marcha, interrumpir y ajustar la velocidad del sistema de
forma rápida y económica. Asimismo, lo que es muy importan-
te, se elimina la necesidad de la presencia de un cataliza-
20 dor y se reducen al mínimo las pérdidas debidas a arrastre,
salpicaduras y similares.

En general, cuando la concentración de ácido en el gene-
rador se mantiene en niveles bajos, es decir, alrededor de
2 a 4 N, la vasija de reacción contiene en suspensión clora-
25 to, cloruro, ácido sulfúrico y sulfato sódico cristalino.

1 Generalmente, cuando la concentración de ácido en el
generador se mantiene en los niveles altos, es decir, des-
de 4 a 11 N aproximadamente, la vasija de reacción contie-
ne en la suspensión clorato y cloruro, ácido sulfúrico y
5 sulfato ácido de sodio.

 Un objeto de esta invención es proporcionar un procedi-
miento mejorado para el tratamiento de la suspensión de cris-
tales obtenida en la producción de dióxido de cloro en una
sola vasija, separar eficientemente los constituyentes cris-
10 talinos de la misma y devolver prácticamente la totalidad
del clorato, cloruro y ácido sulfúrico al generador para su
posterior reacción.

 De acuerdo con esta invención, la suspensión del proce-
so en una sola vasija se introduce en la parte superior de
15 una columna de separación, se agrega continuamente agua a
una temperatura de unos 30 a 70°C a través de una entrada si-
tuada cerca del fondo de la columna de separación, en contra
corriente con el flujo descendente de la suspensión, siendo
lavados continuamente por el agua los cristales contenidos
20 en la suspensión descendente y retirando los cristales en
forma de suspensión acuosa a través de una salida situada
cerca del fondo de la columna de separación.

 Mediante este procedimiento, aumenta la eficiencia del
sistema generador de dióxido de cloro, siendo devuelta prác-
25 ticamente la totalidad del cloro, clorato y ácido mineral al
generador en una operación de lavado continuo y se requie-

1 re menos energía para hacer funcionar al sistema. Además,
en los sistemas donde el generador opera a concentracio-
nes altas de ácido, el sulfato sódico se recupera en forma
de sulfato sódico neutro, en contraposición a los sulfatos
5 ácidos de sodio indeseables recuperados en las técnicas de
filtración de la suspensión.

El tamaño de la columna de separación puede ser del or-
den de 6-24 pies (183-731cm) de diámetro y 10-15 pies
(305-457 cm.) de longitud o más, dependiendo fundamental-
10 mente del tamaño del generador empleado.

Los caudales de suspensión y agua se ajustan de forma
que se obtenga una máxima eficiencia de lavado sin aumentar
sustancialmente las necesidades de vapor de agua para la
evaporación a vacío en el generador, generalmente alrededor
15 de 0,4 a 4 kg de agua por cada kg de sulfato sódico produci-
do, continuamente en el generador y el agua restante sufi-
ciente para separar continuamente el sulfato sódico como
suspensión fluída de la columna de separación. La suspensión
de sulfato sódico cristalino se retira y utiliza, por ejem-
20 plo bombeando a un sistema digestor de molino de líquidos o
se disuelve en las aguas negras de una fábrica de papel-
kraft.

Las Figuras 1 y 2 ilustran las columnas de separación
que son ventajosamente empleadas en el procedimiento de es-
25 ta invención. Las Figuras 1 y 2 son vistas alzadas vertica-

1 les esquemáticas.

Refiriéndonos ahora a la Figura 1, el aparato contiene una columna o torre de separación 1, construída con un material resistente a la corrosión, como titanio, plásticos o
5 cerámica. Preferible aunque no necesariamente, la columna es esencialmente cilíndrica, con un dispositivo de entrada 10 en su extremo superior para la introducción de la suspensión de cristales procedente del reactor de una sola vasija (no mostrado). El extremo inferior de la columna está provisto de una entrada 7 de agua caliente y un dispositivo 6 de retirada de los cristales lavados. La columna 1 está dividida en múltiples zonas de lavado 9, 11, etc., mediante
10 unas cornisas cónicas descendentes 4, en forma de embudo, provistas de aperturas 5 en el vértice para descargar hacia abajo la suspensión de cristales en una zona de lavado turbulento 9 y 11, siendo dirigido el flujo de suspensión de cristales hacia abajo desde una cornisa a otra y por las sucesivas zonas turbulentas de lavado.
15

Cada cornisa en forma de embudo está provista de múltiples aperturas 3 situadas en la unión de la porción superior de la cornisa con la pared de la columna o cerca de esta unión. A medida que la suspensión de cristales desciende por la cornisa y a través de la apertura 5, el flujo ascendente de agua caliente de lavado es desviado en parte a través de las aperturas 3, estableciendo un flujo circulatorio
20
25

1 alrededor de las cornisas en forma de embudo, creando turbu-
lencia en las zonas inmediatamente debajo de las aperturas
de las cornisas y liberando continuamente los cristales de
sulfato del clorato, cloruro y ácido sulfúrico que son con-
5 tinuamente devueltos al generador. El control del flujo des-
cendente de los cristales y el grado de turbulencia se efec-
túa convenientemente ajustando los tamaños relativos de las
aperturas 5 de salida de cristales y de las aperturas 3.

10 La zona 8 del aparato es una zona relativamente no tur-
bulenta donde los cristales se sedimentan por la acción de
la gravedad y no son arrastrados por el líquido ascendente
a la zona de lavado superior.

15 La columna de separación puede situarse inmediatamente
debajo del generador de una sola vasija, en cuyo caso la
suspensión de cristales se mueve por la acción de la grave-
dad desde el generador 10 a la columna de separación y el
clorato, el cloruro y el ácido sulfúrico son continuamente
devueltos directamente al generador en la porción del agua
de lavado dirigida por el flujo ascendente al generador.

20 El número total de cornisas situadas en la columna de se-
paración puede variar, dependiendo en general de la eficien-
cia de lavado y de la cantidad de agua de lavado a utilizar
y de consideraciones de espacio. En uso, empleando los ge-
neradores de una sola vasija existentes en el mercado, con
25 una capacidad de unos 6000 galones (22.712 litros), se ha

1 encontrado que resultan eficaces las columnas de separación
del tipo descrito que contienen alrededor de 0,5 a 1 corni-
sa por pie lineal (30 cm) de columna. En general, se prefie-
ren las columnas con una longitud de unos 10-15 pies (3-4,6
5 m), conteniendo alrededor de 8-10 cornisas separadas entre
sí aproximadamente unos 30 cm.

En los casos en que las cuestiones de espacio y otros
factores exigen la colocación de la columna de separación
en un lugar adyacente al generador de una sola vasija, la
10 suspensión de cristales sacada del fondo del generador es
bombeada mediante un dispositivo de bombeo adecuado (no mos-
trado) a la parte superior de la columna de separación y el
agua de lavado que contiene clorato, cloruro y ácido sulfú-
rico es devuelta desde la zona 12 de la columna de separa-
15 ción al generador a través de unos dispositivos adecuados
de salida y transporte (no mostrados).

La Figura 2 representa otra columna de separación útil
en el procedimiento de esta invención. La columna de sepa-
ración, como en el caso de la columna de la Figura 1, pue-
20 de estar situada junto al generador de una sola vasija o
inmediatamente debajo. Cuando la columna de separación está
situada inmediatamente debajo del generador de una sola va-
sija, la suspensión de cristales se mueve continuamente des-
de el fondo del generador (no mostrado) hasta la parte supe-
rior de la columna 1 en la zona 4. A través de 2 se admite
25

1 continuamente en la columna agua caliente de lavado que fluye hacia arriba a través de la columna, lavando continuamente los cristales descendentes y devolviendo continuamente al generador, desde la parte superior de la columna, el clorato, el cloruro y el ácido sulfúrico separado de los cristales. Los cristales lavados descienden hasta una zona 5 de recogida de cristales desde donde son retirados por la salida 3. La salida 3, que en la figura está situada en un punto de la columna 1 por encima de la entrada 2 de agua caliente, puede cambiar de posición cerca del fondo de la columna.

5
10 Como en el caso de la columna de la Figura 1, esta columna de separación también puede estar situada junto al reactor de una sola vasija, en cuyo caso se utilizan dispositivos de bombeo para alimentar continuamente la suspensión de cristales desde el generador a la columna de separación y el agua que contiene el clorato, el cloruro y el ácido sulfúrico separados es sacada continuamente de la parte superior de la columna y devuelta continuamente al generador a través de medios adecuados de bombeo y entrada.

15
20 Utilizando el procedimiento de esta invención, se ha encontrado que la cantidad de clorato, cloruro y ácido sulfúrico que queda en el sulfato recuperado es aproximadamente de 0,2 a 0,25 la cantidad que queda en el sulfato cuando se utilizan las técnicas comunes de separación empleando filtros. Además, utilizando el procedimiento de esta invención, donde el generador de una sola vasija opera a grandes normalidades

1 des de ácido, los sulfatos ácidos indeseables producidos son
convertidos en sulfato sódico neutro durante el lavado, lo que
no es posible cuando se utilizan procedimientos de separación
del tipo de filtró o centrífuga.

5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para generar continuamente una mez
cla que contiene dióxido de cloro, cloro y una sal neutra de -
10 un metal alcalino, en el cual

(a) en un generador-evaporador-cristalizador de una so
la vasija, se hacen reaccionar continuamente un clorato de me
tal alcalino, un cloruro de metal alcalino y un ácido mineral
fuerte seleccionado entre el grupo formado por ácido sulfúrico
15 y mezclas de ácido sulfúrico y un miembro del grupo formado por
ácido clorhídrico y ácido fosfórico, en proporciones adecuadas
para generar dióxido de cloro y cloro;

(b) la temperatura se mantiene entre 65 y 85°C aproxi
madamente;

20 (c) la acidez de la solución reaccionante se mantiene
dentro de un intervalo comprendido entre 2 y 11 N aproxima
damente;

25 (d) la solución reaccionante se somete a un vacío de
unos 100 a 400 mm de mercurio absolutos para efectuar la eva
poración del vapor de agua;

1 (e) el dióxido de cloro y el cloro producidos en dicha
solución reaccionante se retiran en mezcla con el vapor de -
agua y la reacción se lleva a cabo en presencia de por lo menos
un catalizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxi
5 do de vanadio, iones plata, iones manganeso, iones dicromato y
iones arsénicos y

(f) la sal neutra de metal alcalino de dicho ácido mi-
neral se cristaliza dentro del generador-evaporador-cristaliza
dor y se saca del mismo;

10 cuyo procedimiento se caracteriza porque consiste en:

hacer pasar continuamente los cristales de sal neutra
de metal alcalino producidos en dicho generador-evaporador-cris
talizador, en forma de suspensión, a la parte superior de una
columna de separación en flujo descendente;

15 hacer pasar en contracorriente una corriente de agua
caliente, continuamente hacia arriba a través de dicha columna
a un caudal suficiente para efectuar el lavado de los cristales
descendentes con lo que el clorato, el cloruro y el ácido recu
perados en el lavado son continua y prácticamente por completo
20 devueltos a dicho generador-evaporador-cristalizador y

retirar continuamente la suspensión de cristales de sal
neutra de metal alcalino, esencialmente pura, del fondo de di-
cha columna de separación.

25 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en que
la acidez de la solución reaccionante se mantiene dentro de un

1 intervalo comprendido entre más de 4 y 11 N aproximadamente.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, -
donde el ácido mineral es ácido sulfúrico, el clorato de metal
alcalino es clorato sódico y el cloruro de metal alcalino es
5 cloruro sódico, y la acidez de la solución se mantiene entre 2
y 4 N aproximadamente.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, don
de la temperatura del agua de lavado se mantiene entre 30 y
70°C paroximadamente y la acidez de la solución se mantiene en
10 tre 2 y 4 N aproximadamente.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, don
de el agua caliente de lavado es alimentada continuamente a la
columna de separación a un caudal suficiente para proporcionar
alrededor de 0,4 a 4 libras de agua por cada libra de cristales
15 de sal de metal alcalino producidos en dicho generador-evapora
dor-cristalizador y la acidez de la solución se mantiene entre
2 y 4 N aproximadamente.

6. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde la
reacción se lleva a cabo a una normalidad del ácido de 10 apro
20 ximadamente.

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha
de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDI
MIENTO PARA GENERAR CONTINUAMENTE UNA MEZCLA QUE CONTIENE DIO-
XIDO DE CLORO, CLORO Y UNA SAL NEUTRA DE UN METAL ALCALINO".
25

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 13 de Diciembre de 1975
BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25



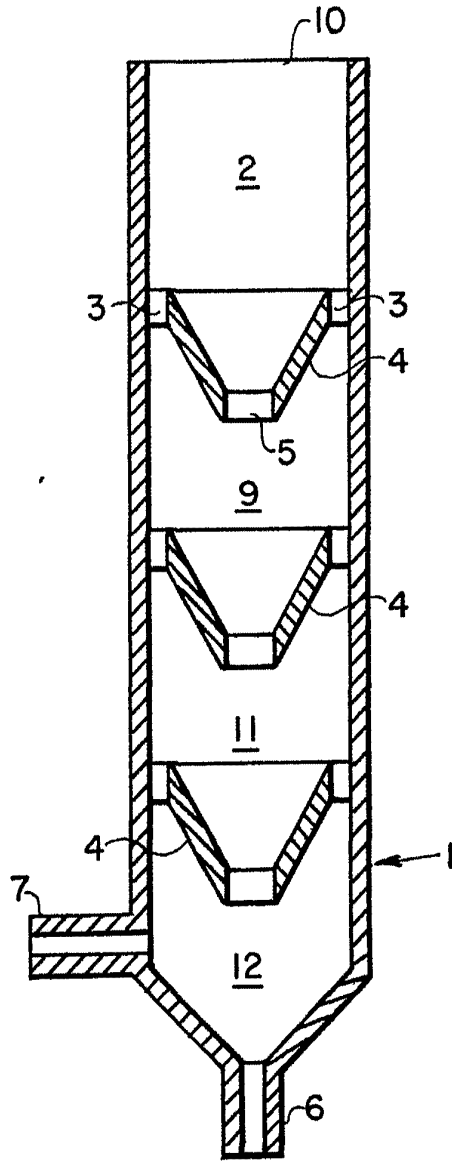


FIG. 1

ESOLA VARIABLE
Madrid, 13 Diciembre de 1975
BERNARDO UNGRIA

P. P.

Ungria

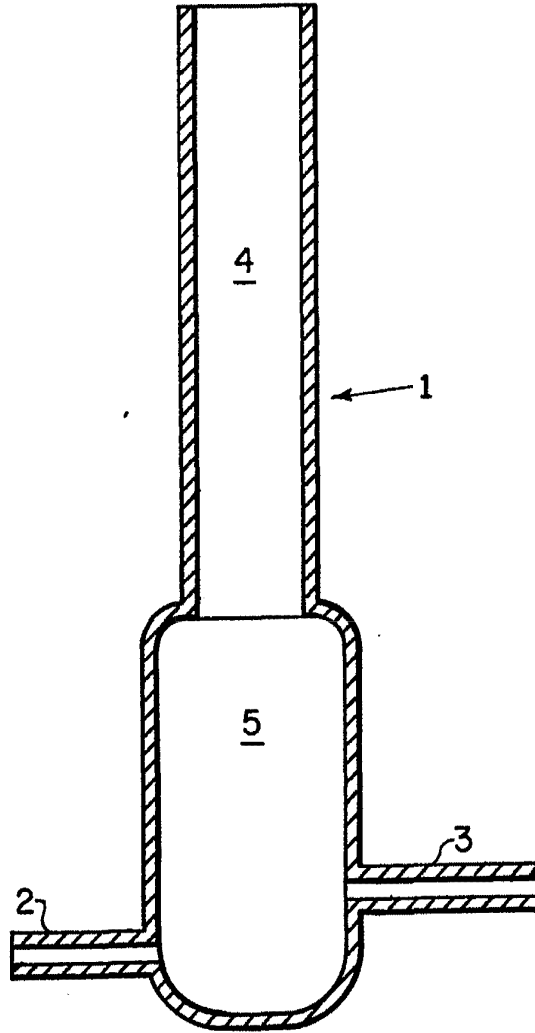


FIG. 2

ESCALA VARIABLE
Madrid, 13 Diciembre 1975
BERNARDO UNGRIA

P.F.
[Handwritten signature]