



ESPAÑA

(18) ES	(21) NÚMERO 45/43	(19) AI
(22) FECHA DE PRESENTACION	3.3.76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 556,379	(32) FECHA 7.3.75	(33) PAIS estadounidense.
---	----------------------	------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL CO1B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(24) TITULO DE LA INVENCION MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA GENERAR CONTINUAMENTE UNA MEZCLA QUE CONTIENE DIOXIDO DE CLORO, CLORURO Y SULFATO.

(71) SOLICITANTE (ES) HOOKER CHEMICALS & PLASTICS CORP.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Niagara Falls, New York U.S.A.

(72) INVENTOR (ES) WILLARD A. FULLER.
--

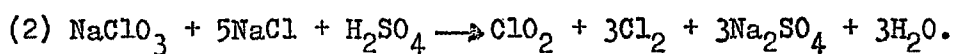
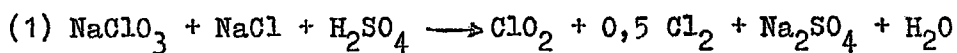
(73) TITULAR (ES) El mismo solicitante.
--

(74) REPRESENTANTE DON BERNARDO UNGRIA GOLBURU.
--

1 Esta invención se refiere a la producción de dióxido de cloro . Más especialmente, esta invención se refiere a mejoras en un método para el tratamiento de suspensiones que contienen sulfato, que emanan de los generadores de dióxido de cloro por el proceso en una sola vasija.

5 Como el dióxido de cloro es de considerable interés e importancia comercial en los campos del blanqueo de pulpas, purificación de aguas, blanqueo de grasas, eliminación de fenoles de los residuos industriales, blanqueo de textiles y similares, es muy conveniente proporcionar procedimientos mediante los cuales pueda ser producido económicamente el dióxido de cloro y pueda controlarse el tipo de efluentes producidos.

10 Uno de los medios de producción de dióxido de cloro consiste en la reacción de un clorato de metal alcalino, un cloruro alcalino y un ácido mineral como el ácido sulfúrico. Estas reacciones son ilustradas mediante las siguientes ecuaciones:



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

25 La reacción 2, que es la preferida ya que produce fundamentalmente dióxido de cloro, es el resultado del uso de cantidades aproximadamente equimoleculares de clorato y cloruro. En la patente estadounidense 3.563.702 se describe un procedimiento en una sola vasija para la producción de dióxido de cloro, incorporándose aquí sus enseñanzas por refe-

30

1 rencia, en el que se introducen continuamente el clorato de
metal alcalino, el cloruro de metal alcalino y un ácido mi-
neral en un generador-evaporador-cristalizador de una sola
vasija, en proporciones suficientes para producir dióxido
5 de cloro y cloro, a una temperatura de unos 65 a unos 85°C
y a una acidez de aproximadamente 2 a más de aproximadamente
4N, en presencia de un catalizador, o a 4-11N sin cataliza-
dor, se separa el agua por evaporación inducida por un va-
cío de 100-400 mm absolutos de mercurio, con retirada simul-
10 tánea del dióxido de cloro y el cloro, se cristaliza la sal
del ácido mineral dentro del generador y se sacan los crista-
les de la vasija.

15 Como la reacción se produce dentro del generador,
en las reacciones donde se emplea ácido sulfúrico como áci-
do mineral reactivo cristalizan y se sedimentan en el fon-
do del generador, de donde se sacan en forma de suspensión,
cristales de sulfato sódico y sulfato ácido de sodio en can-
tidades y presencia que dependen generalmente de la concen-
tración de ácido utilizada.

20 Además del ácido sulfúrico, también puede emplearse
ácido clorhídrico como ácido mineral reactivo, en cuyo caso
los cristales sacados del generador son cristales de cloruro
de metal alcalino. Sin embargo, el proceso con ácido clorhí-
drico produce como subproducto un cloruro metálico alcalino
25 que con frecuencia es menos interesante que el sulfato de
metal alcalino. El sulfato sódico es un subproducto valio-
so, útil en las operaciones de fabricación de pulpa Kraft,
igual que el dióxido de cloro. Por lo tanto, los sistemas
que producen dióxido de cloro y sulfato sódico son especial-
30 mente útiles siempre que pueda efectuarse una coordinación

1 in situ con las operaciones de formación de pulpa, utilizando tanto el producto primario dióxido de cloro como el sulfato sódico recuperado en el proceso de formación de pulpa, especialmente en las operaciones en fábricas de papel Kraft.

5 Sin embargo, en algunos casos las necesidades de sulfato sódico son considerablemente reducidas o evitadas. En ciertos tipos de procesos de formación de pulpa, no es necesario el sulfato sódico. En ciertas operaciones de las fábricas de papel kraft, las necesidades de sulfato sódico pueden ser reducidas o variadas y la eliminación del exceso de sal produce problemas, a causa de las normas de protección ambiental actualmente en vigor. Aunque las necesidades de cantidades reducidas de sulfato sódico pueden variar, se mantienen las necesidades de dióxido de cloro.

15 En los casos donde se requieren cantidades pequeñas o nulas de sulfato sódico, el procedimiento en una sola vasija puede ser transformado para utilizar ácido clorhídrico como ácido mineral reactivo, en cuyo caso el subproducto es cloruro sódico. Sin embargo, estos sistemas no son tan eficaces como los sistemas que emplean ácido sulfúrico. Además, solamente se produce cloruro sódico y en los casos en que son necesarias algunas cantidades variables de sulfato sódico, la producción de la cantidad requerida de sulfato sódico exigiría pasar de un sistema catalizado con ácido sulfúrico a un sistema catalizado con ácido clorhídrico y viceversa, con todos los problemas propios de ambos.

25
30 Un objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento en el que puede utilizarse una sola vasija con la máxima eficacia para producir dióxido de cloro y puede regularse la recuperación del subproducto salino para producir la

1 sal deseada en las cantidades deseadas, sin necesidad de mo-
dificar las condiciones en el reactor.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un
procedimiento mejorado para el tratamiento de la suspensión
de cristales producida en los reactores de una sola vasija
para devolver al generador el clorato y el sulfato conteni-
dos en el efluente que contiene sólidos para su posterior
reacción y convertir el sulfato en cloruro cuando sea ne-
cesario.

10 De acuerdo con el procedimiento de esta invención,
en la parte superior de una columna de metátesis se introduce
la suspensión del proceso de una sola vasija conteniendo cris-
tales de sulfato de metal alcalino y clorato. A través de una
15 entrada situada cerca del fondo de la columna de metátesis
se introduce en contracorriente con el flujo descendente de
la suspensión un ácido clorhídrico acuoso con una concentra-
ción del 32 al 37 % aproximadamente y a una temperatura supe-
rior a unos 20°C, de forma continua o intermitente, reaccio-
nando los cristales contenidos en la suspensión con el ácido
20 clorhídrico para producir cloruro sódico y ácido sulfúrico,
siendo lavados el ácido sulfúrico regenerado y el clorato en
la parte superior de la columna para pasarlos al regenerador
y retirándose el cloruro sódico en forma de suspensión acuosa
a través de una salida situada cerca del fondo de la columna
25 de metátesis.

30 El uso de este procedimiento presenta muchas venta-
jas. El procedimiento permite emplear la reacción con ácido
sulfúrico que es la más eficiente en el generador-evaporador-
cristalizador de una sola vasija sin tener que cambiar a la
reacción con ácido clorhídrico que es menos eficiente en los

1 casos en que se requieren cantidades menores del subproducto
sulfato sódico. En los casos donde se desea el sulfato sódico
5 en cantidades mayores o máximas, el procedimiento permite
conseguir este aumento simplemente reduciendo o periódicamente
sustituyendo la corriente de ácido clorhídrico que entra
por la base de la columna de metátesis por una corriente de
agua de lavado. En los casos donde se desea una producción
10 máxima de sulfato sódico, el agua de lavado ascendente funciona
para devolver continuamente al generador prácticamente
la totalidad del cloruro, del clorato y del ácido sulfúrico,
requiriendo una entrada de energía al sistema relativamente
baja. Además, bajo estas condiciones, y cuando el generador
funciona con altas concentraciones de ácido, del orden de
15 alrededor de 10-11N, el lavado con agua permite recuperar
el sulfato sódico en forma de sulfato sódico neutro en lugar
de los indeseables sulfatos ácidos de sodio recuperados por
las técnicas de filtración de la suspensión empleadas en el
pasado.

20 Las velocidades a las cuales se introducen el ácido
clorhídrico o el agua en la base de la columna de metátesis
dependen naturalmente de la conversión deseada o del lavado
a efectuar. En los casos en que ha de efectuarse una conver-
sión total del sulfato sódico en cloruro sódico, la cantidad
de ácido clorhídrico introducida continuamente en la columna
25 de metátesis será como mínimo el doble de la de sulfato sódico
que está siendo producida en el reactor, calculado en
moles. En los casos en que el sulfato sódico a separar debe
ser reducido a cantidades predeterminadas, se ajusta el caudal
de ácido clorhídrico a la columna de metátesis para permitir
30 que se produzca eficazmente el grado deseado de conver-

1 sición, recuperándose el sulfato sódico no convertido en el fondo de la columna.

5 Los caudales de suspensión de sulfato sódico descendente y de ácido clorhídrico ascendente se ajustan de manera que se consiga una máxima eficacia de conversión sin aumentar sustancialmente las necesidades de vapor de agua para la evaporación a vacío en el generador.

10 Generalmente, el lavado y la reacción de conversión requieren ajustar los caudales para conseguir un tiempo de retención del orden de 10 a 60 minutos, preferiblemente de 15 a 40 minutos aproximadamente.

15 Las Figuras 1 y 2 ilustran las columnas de metátesis que se emplean ventajosamente en este procedimiento. Las Figuras 1 y 2 son vistas alzadas verticales esquemáticas.

20 Refiriéndonos ahora a la Figura 1, el aparato está constituido por una columna o torre de metátesis 1, construida en un material resistente a la corrosión como titanio, plásticos, cerámica, vidrio o similares. Preferible aunque no necesariamente la columna es prácticamente cilíndrica, con un dispositivo de entrada 10 situado 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 de metátesis está provisto de una entrada 7 para ácido clorhídrico y/o agua caliente y de un dispositivo para variar la cantidad de ácido clorhídrico y de agua caliente entrantes (no mostrado) y una salida para la suspensión de cristales, indicada generalmente en 6. La columna 1 está dividida en múltiples zonas de reacción/lavado 9, 11, etc, mediante unos rebordes 4 en forma de embudo, cuya pendiente se dirige hacia abajo y hacia adentro,

25

30

1 provistos de aperturas 5 en el vértice para descargar la sus-
pensión de cristales hacia abajo en las zonas turbulentas de
lavado/reacción 9, 11, etc, siendo dirigida la corriente de
5 suspensión de cristales hacia abajo desde un reborde a otro
y atravesando las sucesivas zonas turbulentas de reacción/lavado.

Cada reborde en forma de embudo está provisto de múltiples aperturas 3 situadas en la unión de la porción superior del reborde y la pared de la columna o cerca de dicha unión.

10 A medida que la suspensión de cristales desciende por el reborde y a través de la apertura 5, el flujo ascendente de ácido clorhídrico es desviado en parte a través de las aperturas 3, creando una turbulencia en las zonas inmediatamente debajo de las aperturas de los rebordes y continuamente convirtiendo el sulfato sódico y devolviendo el ácido sulfúrico y el clorato al generador. El control del flujo descendente de los
15 cristales y del grado de turbulencia se consigue convenientemente ajustando los tamaños relativos de las aperturas 5 de salida de los cristales y de las aperturas 3.

20 La zona 8 de la columna es una zona relativamente en reposo o no turbulenta.

La columna de metátesis puede situarse inmediatamente debajo del generador de una sola vasija, en cuyo caso la
25 suspensión de cristales desciende por la acción de la gravedad desde el generador 10 hasta la columna y el clorato y el ácido sulfúricos son devueltos directamente de forma continua al generador mediante el flujo ascendente.

30 El número total de rebordes situados en la columna de metátesis puede variar, dependiendo en general de la eficacia de la reacción y de las cantidades de materiales utili-

1 zadas. En uso, empleando generadores de una sola vasija comer-
5 ciales, con una capacidad de unos 6.000 galones (22.722 li-
tros), resultan eficaces las columnas de metátesis del tipo
descrito conteniendo alrededor de 0,5 a 1,5 rebordes por pie
lineal (30 cm) de columna. En general, se prefieren las colum-
nas de unos 10-15 pies (3,0-4,6 m) de longitud, conteniendo
de 8 a 10 rebordes con una separación de aproximadamente 1
pie (30 cm).

10 En los casos donde el espacio y otros factores exi-
gen la colocación de la columna de metátesis en un punto si-
tuado junto al generador de una sola vasija, la suspensión de
cristales retirada del fondo del generador se bombea a la par-
te superior de la columna de metátesis mediante un dispositi-
vo de bombeo adecuado (no mostrado) y el clorato y el ácido
15 sulfúrico son devueltos desde la zona 12 de la columna de
metátesis al generador a través de una salida y unos medios
transportadores adecuados (no mostrados).

20 La Figura 2 representa otra columna de metátesis que
puede ser utilizada en el procedimiento de esta invención. La
columna de metátesis, como en el caso de la columna de la Fi-
gura 1, puede estar situada junto al generador de una sola va-
sija o inmediatamente debajo de éste. En los casos en que la
columna de metátesis está situado inmediatamente debajo del
25 generador de una sola vasija, la suspensión de cristales se
mueve continuamente desde el fondo del generador (no mostra-
do) hasta la parte superior de la columna 1 en la zona 1. Se
admite continuamente en la columna ácido clorhídrico a través
de 2 y asciende a través de la columna, reaccionando continua-
mente con los cristales de sulfato sódico y devolviendo con-
30 tinuamente al generador, desde la parte superior de la colum-

1 na, el clorato y el ácido sulfúrico sacados de la misma. El
cloruro sódico desciende a una zona 5 de recogida desde donde
es sacado por la salida 3. La posición de esta última, que
5 en la figura está situada en un punto de la columna 1 que se
encuentra por encima de la entrada 2 de ácido clorhídrico,
puede variar cerca del fondo de la columna.

Como en el caso de la columna de metátesis de la Fi-
gura 1, esta columna de metátesis también puede situarse jun-
to al generador de una sola vasija, en cuyo caso se utilizan
10 medios de bombeo para alimentar continuamente la suspensión
de cristales procedentes del generador a la columna de metá-
tesis y el agua conteniendo clorato y ácido sulfúrico es sa-
cada continuamente de la parte superior de la columna y de-
vuelta continuamente al generador a través de medios de bom-
15 beo y de entrada adecuados.

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar esta in-
vención.

EJEMPLO 1

20 Utilizando la columna de metátesis mostrada en la
Figura 1, provista de 11 rebordes, la entrada de ácido clor-
hídrico diluido se sitúa entre el quinto y el sexto rebordes
a partir del fondo con una entrada de agua situada en el fon-
do de la columna. La reacción que produce dióxido de cloro en
el generador de una sola vasija se ajusta para producir sul-
25 fato sódico a una velocidad de 57,6 libras por hora (26,1 kg/
h). Se introduce en la columna de metátesis ácido clorhídrico
acuoso, en forma de ácido al 36 %, a un caudal de 28 libras
(12,7 kg) por hora, agregando 50 libras (22,7 kg) por hora
de agua caliente al fondo de la columna para lavar el cloruro
30 sódico producido en la columna de metátesis. Por la parte su-

1 perior de la columna se recuperan 23,5 libras (10,7 kg) por
hora de ácido sulfúrico. El análisis de la suspensión de sal
recuperada en la parte inferior de la columna da una recupe-
5 ración de 28,06 libras (12,73 kg) por hora de cloruro sódico,
43,82 libras (19,88 kg) por hora de agua, 0,08 libras (0,036
kg) por hora de ácido clorhídrico y 0,02 libras (0,09 kg)
por hora de sulfato sódico, lo que indica una conversión
prácticamente completa del sulfato sódico en cloruro sódico
en la columna.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Mejoras introducidas en un procedimiento para
generar continuamente una mezcla que contiene dióxido de
cloro, cloruro y sulfato, donde:

20 (a) se hacen reaccionar continuamente un clorato de
metal alcalino, un cloruro de metal alcalino y ácido sulfúri-
co en un generador-evaporador-cristalizador de una sola vasi-
ja, en proporciones suficientes para producir dióxido de clo-
ro y cloro;

 (b) se mantiene la temperatura dentro de un interva-
lo comprendido entre 65 y 85°C aproximadamente;

 (c) se mantiene la acidez de la solución reaccionan-
te en un intervalo comprendido entre 2 y 4N aproximadamente;

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

 (e) el dióxido de cloro y el cloro producidos en di-
cha reacción se sacan en mezcla con dicho vapor de agua y la
reacción se lleva a cabo en presencia de por lo menos un ca-

1 talizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxido
de vanadio, iones plata, iones manganeso, iones dicromato y
iones arsénico y

5 (f) el sulfato neutro de metal alcalino es cris-
talizado dentro de dicho generador-evaporador-cristalizador
de una sola vasija y después sacado de aquél;

la mejora que consiste en

10 pasar continuamente los cristales de sulfato neu-
tro de metal alcalino producidos en dicho generador-evapora-
dor-cristalizador de una sola vasija, en forma de suspensión,
a la parte superior de una columna de metátesis, en corrien-
te descendente;

15 pasar en contracorriente una corriente de ácido
clorhídrico diluido que asciendo a través de dicha columna a
una velocidad y en cantidades suficientes para efectuar la
reacción con dicho sulfato de metal alcalino, convertir el
sulfato de metal alcalino en ácido sulfúrico y cloruro de
metal alcalino, devolver continuamente el clorato y el áci-
do sulfúrico prácticamente por completo a dicho generador-
20 evaporador-cristalizador de una sola vasija y

sacar continuamente la suspensión de cloruro de
metal alcalino por la parte inferior de dicha columna de
metátesis.

2. Mejoras según la reivindicación 1, donde:

25 (a) dicha reacción se realiza en proporciones su-
ficientes para producir dióxido de cloro, cloro y un sulfa-
to de metal alcalino, en ausencia de un catalizador;

(b) se mantiene la acidez de la solución reaccio-
nante entre 4 y 11N aproximadamente; y

1 (c) se cristaliza continuamente sulfato ácido de metal alcalino dentro de dicho generador-evaporador-cristalizador de una sola vasija y se saca continuamente del mismo;

5 la mejora que consiste en:

pasar continuamente los cristales de sulfato ácido de metal alcalino producidos en dicho generador-evaporador-cristalizador de una sola vasija, en forma de suspensión, a la parte superior de una columna de metátesis en corriente descendente.

10 3. Mejoras según la reivindicación 1, donde el clorato de metal alcalino es clorato sódico y el cloruro de metal alcalino es cloruro sódico.

15 4. Mejoras según la reivindicación 1, donde el ácido clorhídrico acuoso tiene una concentración de 32 a 37% en peso aproximadamente.

5. Mejoras según la reivindicación 1, donde la temperatura del ácido clorhídrico acuoso es alrededor de 20 a 35°C.

20 6. Mejoras según la reivindicación 1, donde se introduce continuamente agua caliente en dicha columna de metátesis en el fondo de la misma para efectuar el lavado del cloruro de metal alcalino.

25 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA GENERAR CONTINUAMENTE UNA MEZCLA QUE CONTIENE DIOXIDO DE CLORO, CLORURO Y SULFATO.

1

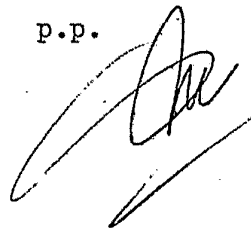
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de catorce páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5

Madrid, 3 Marzo 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

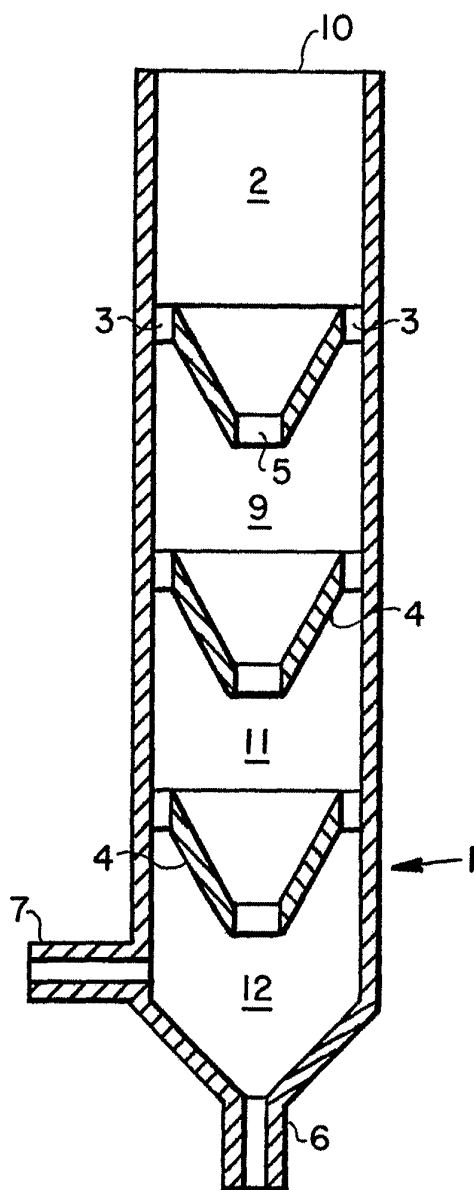


FIG. 1

ESCALA VARIABLE
Madrid, 3 marzo 1.976
BERNARDO YICKLA
D. P. A.

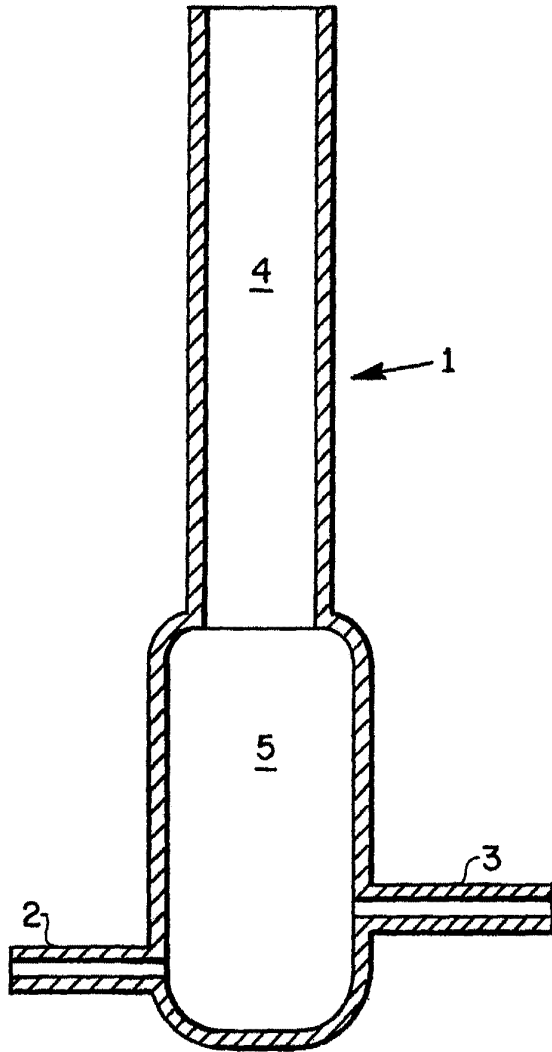


FIG. 2

ESCALA VARIABLE
Madrid, 3 marzo 1.976
BERNARDO VINGRIA
P. B.