



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 447.847	10 A1
	21 FECHA DE PRESENTACION 12-5-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.996

F4040-K31
(Toatsu)/HF

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
50718/75 105588/75 68/76	13-5-75 2-9-75 6-1-76	Japón

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01D	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CONTINUAMENTE DITIONITO SODICO ANHIDRO EN LA FORMA DE GRANULOS GRANDES"

71 SOLICITANTE (S)
MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
2-5, 3-chome, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, Japón

72 INVENTOR (ES)
Kousuke Yamamoto, Shinji Takenaka y Kazuo Maeda

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Esta invención se refiere a un procedimiento pa-
ra producir continuamente ditionito sódico anhidro (al que
se hará referencia como hidrosulfito) a partir de ácido fór-
mico o formiato sódico, hidróxido sódico y anhídrido del
5 ácido sulfuroso, y a un procedimiento para producir conti-
nuamente hidrosulfito estable.

 El hidrosulfito es bastante inestable en condicio-
nes ácidas, y se descompone para producir compuestos tales
como sulfito ácido de sodio o tiosulfato sódico. La presen-
10 cia de tiosulfato sódico en el sistema de reacción favorece
de modo acelerado una reacción de formación de tiosulfato
sódico, y en consecuencia reduce drásticamente el rendimien-
to de hidrosulfito.

 Por otra parte, en condiciones de pH que no cau-
15 sen la descomposición del hidrosulfito, una reacción de for-
mación de hidrosulfito no transcurre satisfactoriamente. Por
consiguiente, con objeto de producir hidrosulfito, es nece-
sario ajustar la velocidad de adición del material de ali-
mentación correspondiente a cada etapa de la reacción, y
20 mantener el pH del sistema de reacción en valores especifi-
cados. Por esta razón, se han empleado generalmente métodos
por cargas para la producción de hidrosulfito.

 Recientemente, se sugirió un procedimiento para la
producción continua de hidrosulfito (Publicación de Patente
25 Japonesa nº 3957/73). De acuerdo con este procedimiento, se
utiliza una pluralidad de depósitos de reacción, y la reac-
ción se lleva a cabo de tal manera que el pH de la mezcla
de reacción en un depósito de reacción dado no llegue a ser
inferior que el existente en un depósito de reacción loca-
30 lizado inmediatamente delante de él, y la concentración de

1 alcohol en el depósito final se mantiene mayor que la exis-
tente en el depósito inmediatamente precedente. Dado que se
genera agua como subproducto en la reacción de formación
del hidrosulfito, el alcohol tiene que añadirse por porciones
5 a una pluralidad de depósitos con objeto de aumentar la con-
centración de alcohol en el depósito final como en este mé-
todo. Por lo demás, con el fin de mantener el pH de la mezcla
de reacción en cada depósito en un valor no más bajo que el
de la mezcla de reacción en el depósito precedente, a veces
10 es necesario añadir el material de alimentación por porcio-
nes a todos los depósitos. El procedimiento es, por tanto,
complicado, tanto en equipo como en operación.

Los autores de la invención han investigado con
detalle la relación de la velocidad de formación de hidro-
15 sulfito y la velocidad de formación de tiosulfato sódico
(velocidad de descomposición del hidrosulfito) con el pH
del sistema de reacción, la temperatura de reacción, la con-
centración de metanol, y la concentración de sulfito ácido
de sodio en el sistema de reacción. Esta investigación con-
20 dujo al descubrimiento de que puede obtenerse hidrosulfito
de pureza elevada con un gran diámetro de partícula y con
alto rendimiento al mismo tiempo que se reduce notablemente
la cantidad del subproducto tiosulfato sódico introduciendo
continuamente los materiales de partida (ácido fórmico o
25 formiato sódico, hidróxido sódico, y anhídrido del ácido
sulfuroso) y un disolvente (metanol y agua) sólo en un pri-
mer reactor de un aparato de reacción de etapa múltiple
constituido al menos por dos reactores, y ajustando el tiem-
po de residencia de la mezcla de reacción en el primer reac-
30 tor de tal manera que la conversión del anhídrido del ácido

1 sulfuroso en hidrosulfito esté comprendida dentro del intervalo de 25 a 50%.

Los autores de la invención han estudiado adicionalmente este método de fabricación, y han descubierto los
5 hechos siguientes:

1. Cuando se añade anhídrido del ácido sulfuroso en el primer reactor y reactores subsiguientes en el aparato de reacción de etapa múltiple, el pH de la mezcla de reacción puede elevarse notablemente y, por consiguiente,
10 la cantidad de tiosulfato sódico formada puede disminuirse notablemente, en comparación con el caso de que se adicione aquél sólo al primer reactor.

2. El diámetro de partida de los cristales de hidrosulfito como producto final depende en gran medida de la
15 conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito en el primer reactor.

3. Existe una correlación entre la temperatura de reacción y la pureza del hidrosulfito obtenido, y para aumentar su pureza, se requieren grados moderados de temperaturas altas.
20

El hidrosulfito es inestable en condiciones ácidas, y se descompone durante el almacenamiento por la acción de la humedad o el oxígeno del aire para generar una sustancia ácida que incrementa adicionalmente la susceptibilidad de
25 descomposición del hidrosulfito. Por esta razón, los productos de hidrosulfito existentes en el comercio contienen aproximadamente 5% de carbonato sódico como estabilizador. Esta estabilización se ha llevado a cabo previamente por mezclado del carbonato sódico en polvo con hidrosulfito secado. No
30 obstante, con tal método, es difícil mezclar una cantidad pe

1 queña de carbonato sódico uniformemente por una operación
continua. Además, puesto que el producto obtenido por este
método es una simple mezcla de carbonato sódico e hidrosul-
fita sódico, el hidrosulfito es todavía inestable y su pu-
5 reza decrece siempre en el transcurso del almacenamiento
durante largos períodos de tiempo.

Se han realizado extensas investigaciones en un
intento de resolver este problema, y se ha encontrado que
el problema se puede resolver eficaz y adecuadamente sumi-
10 nistrando el estabilizador en forma de una solución, y de-
jando que el estabilizador precipite en una suspensión es-
pesa que contiene cristales de hidrosulfito para revestir
así las superficies de los cristales de hidrosulfito.

La presente invención se ha llevado a la práctica
15 sobre la base de estos hechos.

Por consiguiente, es un objeto de esta invención
proporcionar un procedimiento para producir continuamente hi-
drosulfito en forma de gránulos grandes a partir de ácido
fórmico o formiato sódico, hidróxido sódico y anhídrido del
20 ácido sulfuroso.

Este objeto puede lograrse por un procedimiento
para la producción continua de hidrosulfito que comprende
hacer reaccionar ácido fórmico o formiato sódico, hidróxido
sódico y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso
25 utilizando un aparato de reacción en etapa múltiple, en el
que todas las cantidades requeridas de ácido fórmico o for-
miato sódico, hidróxido sódico, metanol y agua, y no menos
del 60%, basado en la cantidad requerida, del anhídrido del
ácido sulfuroso, se introducen en un primer reactor, y el
30 tiempo de permanencia de los materiales en el primer reactor

1 se ajusta de tal modo que la conversión del anhídrido del
ácido sulfuroso introducido en hidrosulfito esté compren-
dida dentro del intervalo de 25 a 50%; el resto del anhí-
drido del ácido sulfuroso se lleva a un segundo reactor; y
5 la temperatura de reacción en cualquier reactor dado se man-
tiene en un punto no inferior que en el reactor inmediata-
mente precedente.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un
procedimiento para producir continuamente hidrosulfito es-
10 table.

Este objeto puede lograrse por un procedimiento
para producir continuamente hidrosulfito por reacción de
ácido fórmico o formiato sódico, hidróxido sódico y anhí-
drido del ácido sulfuroso en metanol hidratado, en el que
15 una solución acuosa de carbonato sódico o hidróxido sódico
se añade como estabilizador a la suspensión espesa obteni-
da por la reacción, y después se separa el hidrosulfito de
la suspensión espesa resultante.

El procedimiento de esta invención incluye las
20 dos realizaciones siguientes.

(A) Una realización en la que sustancialmente la
totalidad de la cantidad requerida de anhídrido del ácido
sulfuroso se introduce en el primer reactor.

(B) Una realización en la que del 60 al 97% de la
25 cantidad requerida de anhídrido del ácido sulfuroso se in-
troduce en el primer reactor, y el resto se introduce en el
segundo reactor.

La presente invención se describirá específicamente
más adelante con referencia a los dibujos que se ajuntan, en
30 los cuales:

1 la Figura 1 es un esquema de procesos que muestra un ejemplo de la realización de la presente invención;

la Figura 2 es un esquema de procesos que muestra otro ejemplo de la realización de la presente invención;

5 la Figura 3 es una representación gráfica que muestra la relación entre el tiempo de permanencia (eje de abscisas) de la mezcla de reacción en el primer reactor y el pH (eje de ordenadas) de la mezcla de reacción en el primer reactor, que hace referencia al caso de la adición
10 de anhídrido del ácido sulfuroso al primer reactor en una cantidad de 80%, 90% y 100%, respectivamente, sobre la base de su cantidad requerida a 70°C y 75°C;

la Figura 4 es una representación gráfica que muestra la relación entre el tiempo de permanencia (eje de abscisas) de la mezcla de reacción en el primer reactor
15 y la conversión (eje de ordenadas) del anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito en el primer reactor, que hace referencia al caso de la introducción del anhídrido del ácido sulfuroso en el primer reactor en una cantidad de 80% y
20 90%, respectivamente, de su cantidad requerida;

la Figura 5 es una representación gráfica que muestra la relación entre el pH (eje de abscisas) de la mezcla de reacción y la velocidad de formación de tiosulfato
25 sódico (eje de ordenadas) a 70°C, 75°C y 82°C, respectivamente; expresada en gramos/material de partida. 100 horas.

la Figura 6 es una representación gráfica que muestra la relación entre el tiempo de reacción en horas (eje de abscisas) y la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito (eje de ordenadas) a 68°C, 70°C y 78°C.

30 La Figura 1 muestra un aparato de reacción de eta-

1 pa múltiple constituido por un primer reactor y un segundo
reactor (depósito de envejecimiento) que es el empleo más
sencillo de aparato adecuado para llevar a cabo la reali-
zación (A) de esta invención. Esta realización se describe
5 más adelante con referencia a la Figura 1.

Los números de referencia 1, 2, 3 y 4 representan
aberturas de entrada para una solución acuosa de metanol,
hidróxido sódico, formiato sódico, y anhídrido del ácido
sulfuroso, respectivamente. Los materiales de partida se su-
10 ministran continuamente a un primer reactor 5 a través de es-
tas aberturas de entrada. Estos materiales de partida pueden
suministrarse bien sea por separado o en forma de una mezcla.

La composición de los materiales de partida está
comprendida deseablemente dentro de un intervalo en el que
15 la proporción de anhídrido del ácido sulfuroso es menor que
la proporción teórica, y la proporción de formiato sódico
es mayor que la proporción teórica. Para una operación sa-
tisfactoria, se utilizan 70 a 90 partes de formiato sódico
y 26 a 37 partes de hidróxido sódico por cada 100 partes
20 en peso de anhídrido del ácido sulfuroso (todas las partes
que se indican en esta solicitud de patente son en peso).
Cuando aumenta la cantidad de anhídrido del ácido sulfuroso,
aumenta también la cantidad de tiosulfato sódico formada. Por
el contrario, cuando aumenta la cantidad de hidróxido sódi-
25 co, disminuye la velocidad de reacción, y la pureza del pro-
ducto se hace más deficiente. El empleo de grandes cantida-
des de formiato sódico no tiene mucha relación con los re-
sultados de la reacción, pero es económicamente indeseable,
dado que el formiato sódico que no ha reaccionado tiene que
30 recuperarse. En lugar de hidróxido sódico, pueden emplearse

1 otros agentes alcalinos tales como carbonato sódico o sul-
fito sódico, pero el hidróxido sódico es el más adecuado.

No se prefieren cantidades más pequeñas de meta-
nol, dado que las mismas ocasionan un aumento en la con-
5 centración de la suspensión. La concentración de la sus-
pensión, deseablemente, no será mayor que 30%. Si es menor
que 5%, disminuye el rendimiento de hidrosulfito. La can-
tidad de metanol es tal que mantenga la concentración de
la suspensión entre 5 y 20%, deseablemente entre 7 y 18%,
10 y es de 300 a 500 partes, preferiblemente de 380 a 450 par-
tes, por cada 100 partes de anhídrido del ácido sulfuroso.

Cuando la cantidad de agua es grande, aumenta la
velocidad de formación de hidrosulfito, y por consiguiente,
puede acortarse el tiempo de permanencia. Pero al mismo
15 tiempo, aumenta la velocidad de descomposición del hidro-
sulfito, y aumenta también la cantidad de tiosulfato sódico
formada. La cantidad óptima de agua debe determinarse de
acuerdo con las condiciones de la reacción, pero es de 0,16
a 0,43 veces, especialmente 0,20 a 0,34 veces, el peso de
20 metanol.

El tiempo de permanencia en el primer reactor 5
en el que la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso
en hidrosulfito está comprendida dentro del intervalo de
25 a 50% varía de un modo complicado de acuerdo, por ejem-
25 plo, con la temperatura de reacción, la cantidad del disol-
vente, la concentración de agua, la composición del mate-
rial de alimentación, y la concentración de sulfito ácido
de sodio disuelto, pero el tiempo de permanencia está re-
lacionado mucho más estrechamente con la temperatura de
30 reacción. De acuerdo con ello, el tiempo de permanencia

1 puede determinarse con relación a la temperatura de reac-
ción. Cuando la temperatura de reacción es 68°C, el tiempo
de permanencia es de 1,5 a 3,5 horas. Dicho tiempo es de
0,5 a 2,5 horas a 75°C, y de 0,25 a 1,0 horas a 82°C. El
5 tiempo de permanencia a otras temperaturas puede determinar-
se fácilmente sobre la base de su relación con las tempera-
turas de reacción dadas arriba. A una temperatura inferior
a 68°C, se requiere un tiempo de permanencia largo, y no se
consigue ninguna ventaja particular. A temperaturas más altas
10 que 85°C, aumenta la cantidad de tiosulfato sódico obtenido
como subproducto, y disminuye el rendimiento de hidrosulfito.
Por tanto, la temperatura de reacción en el primer reactor
5 en la presente realización es de 60 a 80°C, preferiblemen-
te de 70 a 78°C. El tiempo de permanencia en el primer reac-
15 tor 5 que asegura una conversión de 25 a 50% a temperaturas
de reacción comprendidas dentro de este intervalo es gene-
ralmente de 0,3 a 3,0 horas, y a temperaturas de reacción
más preferidas, de 0,5 a 1,5 horas.

20 La presión de reacción apenas afecta a la reac-
ción, y por consiguiente puede ser opcional. Sin embargo,
debe ser tal que pueda como mínimo mantener las temperatu-
ras de reacción, y generalmente, es de 0 a 5 kg/cm² manomé-
tricos.

25 Cuando la reacción se lleva a cabo en las condi-
ciones arriba indicadas, la concentración de sulfito ácido
de sodio disuelto en la mezcla de reacción alcanza de 8 a
14%, y el pH de la mezcla de reacción es de 4,6 a 5,1.

30 El hidrosulfito y el sulfito ácido de sodio forma-
dos en el primer reactor 5 precipitan parcialmente para for-
mar una mezcla semejante a una suspensión espesa. La concen-

1 tración de la suspensión, con respecto a la cantidad de me-
tanol, es de 5 a 30%, y en condiciones preferidas de 7 a
18%, como se ha indicado previamente. La concentración de
5 hidrosulfito en el contenido de sólidos de esta suspen-
sión es generalmente de 50 a 80%, y en condiciones especial-
mente preferidas, 65 a 75%. El resto es sulfito ácido de
sodio.

La suspensión del primer depósito de reacción 5
se envejece en un segundo reactor (depósito de envejeci-
10 miento) 6, en el que la pureza del hidrosulfito alcanza como
mínimo 90%. La temperatura de envejecimiento es de 75 a 87°C,
y el tiempo de envejecimiento es aproximadamente de 1 a 4
horas. El pH de la mezcla de reacción es mayor que el pH en
el primer reactor, y generalmente es de 5,5 como mínimo. El
15 envejecimiento puede realizarse en un número múltiple de
etapas, pero no puede lograrse ventaja sustancial alguna
con ello. Es suficiente que la reacción en el segundo reac-
tor sea tal que pueda mantener la temperatura de envejeci-
miento, y no hay necesidad alguna de elevar adicionalmente
20 la presión.

La suspensión de hidrosulfito que se ha enveje-
cito se envía luego por un conducto 10 a una operación de
post-tratamiento tal como la adición de un estabilizador.

El dióxido de carbono gaseoso y el formiato de
25 metilo generados en los reactores primero y segundo se en-
frían por medio de condensadores 7 y 8, y se envían a una
etapa de tratamiento de gases residuales pasando por un con-
ducto 9.

El hidrosulfito así obtenido tiene una pureza de
30 al menos 90% y un tamaño de partícula uniforme y grande, es

1 cómodo de utilizar, y cuando se seca se convierte en un pro-
ducto con una proporción reducida de polvo.

5 En el procedimiento de esta invención, no es ne-
cesario introducir la totalidad requerida de anhídrido
del ácido sulfuroso continuamente en el primer reactor
exclusivamente, sino que el anhídrido del ácido sulfuroso
puede dividirse en porciones e introducirse tanto en el
primero como en el segundo reactor. Cuando el anhídrido del
10 ácido sulfuroso se introduce por porciones, la reacción
puede realizarse dentro de un intervalo de pH elevado. Esto
presenta la ventaja de que la formación del subproducto
tiosulfato sódico puede inhibirse notablemente, y que puede
acortarse el tiempo de reacción. En este caso, asimismo, es
preciso ajustar el tiempo de permanencia en el primer reac-
15 tor de tal modo que la conversión del anhídrido del ácido
sulfuroso en hidrosulfito en el primer reactor sea de 25
a 50%. Para este fin, se prefiere emplear la realización (B)
arriba mencionada.

20 La Figura 2 muestra un ejemplo de un aparato ade-
cuado para llevar a cabo la realización (B) del procedi-
miento de esta invención, que es un aparato de reacción en
etapa múltiple constituido por un primer reactor, un segun-
do reactor y un tercer reactor (depósito de envejecimiento).

25 Los números de referencia 1, 2 y 3 representan
aberturas de entrada para metanol, agua, hidróxido sódico y
formiato sódico, respectivamente. Estos materiales se su-
ministran continuamente a un primer reactor 5 a través de
estas aberturas de entrada. El número de referencia 4 re-
30 presenta una abertura de entrada para anhídrido del ácido
sulfuroso, que se divide en porciones y se introduce tanto

1 en el primer reactor 5 como en el segundo reactor 6. Estos
materiales pueden introducirse individualmente o en forma
de mezcla. Por ejemplo, el anhídrido del ácido sulfuroso se
puede introducir como su solución en metanol.

5 La composición del material de alimentación, las
cantidades de metanol y agua, y la presión de reacción son
las mismas que en el caso de la realización (A) arriba des-
crita..

La proporción del anhídrido del ácido sulfuroso
10 a introducir en el primer reactor puede variarse dentro del
intervalo de 60 a 96% sobre la base de su cantidad requeri-
da seleccionando para ello adecuadamente la composición del
material de alimentación, la cantidad del disolvente, la
temperatura de reacción, el tiempo de permanencia, la con-
15 centración de agua, el pH de la mezcla de reacción, etc.
Cuando el anhídrido del ácido sulfuroso se introduce en el
primer reactor en una cantidad mayor que el 97% de su canti-
dad requerida, no habrá diferencia sustancial alguna entre
esta realización y la realización (A), y se reduce la im-
20 portancia de la adición por porciones del anhídrido del áci-
do sulfuroso. Por el contrario, cuando se introduce menos
del 60%, basado en la cantidad requerida, de anhídrido del
ácido sulfuroso en el primer reactor, la conversión del
anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito es baja y no
25 puede alcanzar fácilmente 25 a 50%. Por consiguiente, el hi-
drosulfito resultante se convierte en cristales finos, y no
se pueden obtener con facilidad resultados preferidos. La
cantidad de anhídrido del ácido sulfuroso a introducir en
el primer reactor con objeto de llevar a cabo esta realiza-
30 ción con la máxima efectividad es de 80 a 95% basado en su

1 cantidad requerida.

La Figura 3 muestra un ejemplo de la relación entre el tiempo de permanencia en el primer reactor y el pH de la mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 5 70°C y 75°C cuando se introduce el anhídrido del ácido sulfuroso en el primer reactor en una cantidad de 80%, 90% y 100%, respectivamente, basada en su cantidad requerida. Se puede ver que el pH de la mezcla de reacción aumenta notablemente cuando se introduce el anhídrido del ácido sulfu- 10 roso en una cantidad de 90% a 70°C, en comparación con el caso de la introducción del mismo en una cantidad de 100% a 70°C. Por consiguiente, en este caso, la cantidad de tiosulfato sódico se ve notablemente reducida.

La Figura 4 muestra un ejemplo de la relación entre 15 el tiempo de permanencia y la conversión en hidrosulfito (basada en el anhídrido del ácido sulfuroso; la misma base se aplicará más adelante en esta memoria) cuando se introduce anhídrido del ácido sulfuroso en el primer reactor en una cantidad de 80% y 90%, aproximadamente, basada en su 20 cantidad requerida. Cuando la conversión en hidrosulfito en el primer reactor es menor que 25%, el hidrosulfito resultante se convierte en cristales finos con un tamaño menor que 50 micras. Con objeto de obtener cristales de hidrosulfito que tengan un tamaño de al menos 100 micras, es necesario 25 ajustar la conversión en hidrosulfito en el primer reactor a al menos 25%, deseablemente al menos 30%. Para este fin, es deseable ajustar el tiempo de permanencia a 1,5 horas a 70°C y 0,5 horas a 75°C cuando se introduce el anhídrido del ácido sulfuroso en el primer reactor en una canti- 30 dad de 90% de su cantidad requerida, y a al menos 0,75 horas

1 cuando se introduce aquél en el primer reactor en una can-
tidad de 80% basada en su cantidad requerida. Sobre la ba-
se de esta relación, el tiempo de permanencia se puede de-
terminar incluso cuando la temperatura de reacción y la
5 proporción del anhídrido del ácido sulfuroso introducida en
el primer reactor sean distintas de las arriba descritas.

Es deseable el empleo de temperaturas altas para
ajustar la conversión en hidrosulfito en el primer reactor
a al menos 25%, y acortar el tiempo de permanencia en el
10 primer reactor. Sin embargo, como la relación entre la tem-
peratura de reacción y la velocidad de formación de tiosul-
fato sódico es como se muestra en la Figura 5, la mezcla
de reacción precisa ser mantenida a un pH alto para inhibir
la formación del subproducto tiosulfato sódico a tempera-
15 turas altas. De acuerdo con ello, no son prácticas tempera-
turas de reacción mayores que 80°C. La temperatura de reac-
ción en el primer reactor es generalmente de 60 a 80°C, y
preferiblemente de 70 a 78°C.

En esta realización del procedimiento de esta in-
20 vención, la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso
introducido en el primer reactor puede mantenerse entre
25 y 50%, preferiblemente entre 30 y 50%, ajustando para
ello el tiempo de permanencia a entre 0,3 y 3,0 horas cuan-
do la cantidad de anhídrido del ácido sulfuroso introducida
25 en el primer reactor es de 60 a 97% de su cantidad requeri-
da y la temperatura de reacción es de 60 a 80°C, y ajustan-
do el tiempo de permanencia a entre 0,5 y 1,5 horas cuando
la cantidad del anhídrido del ácido sulfuroso introducida
en el primer reactor es de 80 a 95% de su cantidad requeri-
30 da y la temperatura de reacción es de 70 a 78°C. En las con-

1 diciones de reacción arriba indicadas, el pH de la mezcla
de reacción es mayor que en el caso de la realización (A),
y generalmente es como mínimo de 4,8, y en condiciones pre-
feridas al menos 5,1. El hidrosulfito y el sulfito ácido
5 de sodio resultantes precipitan parcialmente, y la mezcla
de reacción se vuelve semejante a una suspensión espesa.
La composición de esta suspensión es sustancialmente la misma
que en la realización (A).

10 La suspensión resultante se envía al segundo reac-
tor 6. La función principal del segundo reactor es introdu-
cir el anhídrido del ácido sulfuroso remanente mientras se
mantiene la mezcla de reacción en un valor de pH alto, y
al mismo tiempo acortar el tiempo de permanencia en un ter-
cer reactor (depósito de envejecimiento) 7 maximizando para
15 ello la conversión en hidrosulfito.

Las condiciones de reacción en el segundo reactor
6 pueden variarse dentro de un intervalo relativamente am-
plio, pero se prefiere el procedimiento siguiente.

20 La Figura 6 es una representación gráfica que
muestra la relación general entre el tiempo de reacción y
la conversión en hidrosulfito para temperaturas de reacción
diferentes. Cuando se prolonga el tiempo de permanencia, la
conversión en hidrosulfito se aproxima a un valor constante
que depende de la temperatura de reacción. El valor es mayor
25 para las temperaturas más altas. Por ejemplo, a 68°C, la
conversión es 38%, y a 78°C, es 55%. De acuerdo con esto,
para aumentar la conversión en hidrosulfito en el segundo
reactor, la temperatura de reacción se mantiene deseable-
mente tan alta como sea posible, y es necesario que sea más
30 alta que la temperatura en el primer reactor. La temperatura

1 Óptima está comprendida entre 70 y 85°C, especialmente entre 73 y 83°C.

5 Cuando el tiempo de permanencia en el segundo reactor es corto (esto es, cuando la velocidad de introducción del resto del anhídrido del ácido sulfuroso en el segundo reactor es rápida), el pH de la mezcla de reacción se reduce excesivamente, y la cantidad del subproducto tiosulfato sódico aumenta. Por consiguiente, los resultados no son satisfactorios. De acuerdo con ello, el tiempo de permanencia en el segundo reactor se define naturalmente como el tiempo requerido para introducir el resto del anhídrido del ácido sulfuroso en el segundo reactor en tanto que se mantiene el pH de la mezcla de reacción en un valor que es aproximadamente el mismo que el pH de la mezcla de reacción en el primer reactor, esto es, un pH de al menos 4,9, especialmente al menos 5,1.

20 Generalmente, el tiempo de permanencia en el segundo reactor es largo cuando la conversión del hidrosulfito en el primer reactor es baja, y corto cuando la conversión es alta. El tiempo de permanencia es de 0,5 a 2,5 horas, correspondiente a la conversión de 50 a 25% en el primer reactor. El tiempo de permanencia en el segundo reactor es de 0,75 a 1,5 horas cuando la cantidad de anhídrido del ácido sulfuroso a introducir en el primer reactor es de 80 a 95% basado en su cantidad requerida, la temperatura de reacción en el primer reactor se mantiene entre 70 y 78°C, y el tiempo de permanencia en el primer reactor se ajusta entre 0,5 y 1,5 horas. Realizando la reacción en las condiciones arriba indicadas, la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito en el segundo reactor alcan-

30

1 za 45 a 65%, y en condiciones preferidas, 50 a 62%.

5 En lugar de introducir en el segundo reactor la totalidad del resto del anhídrido del ácido sulfuroso que queda después de la introducción en el primer reactor, una mayor parte de aquél podría introducirse como alimentación en el segundo reactor, y el resto, en un reactor subsiguiente. Esto, sin embargo, no proporciona una ventaja importante, dado que solamente da como resultado una ligera reducción en la cantidad del subproducto tiosulfato sódico.

10 La temperatura de envejecimiento en el tercer reactor 7 es aproximadamente 80 a 88°C. El tiempo de permanencia se ve afectado en gran manera por la conversión en hidrosulfito en los reactores previos, pero generalmente es de aproximadamente 1 a 3 horas. El pH de la mezcla de reacción en el tercer reactor es mayor que en el segundo reactor, y generalmente es de al menos 5,5. El envejecimiento puede llevarse a cabo en una pluralidad de reactores, pero como la conversión en hidrosulfito se ha elevado suficientemente en los reactores previos, el empleo de una pluralidad de depósitos de envejecimiento no es significativamente ventajoso.

25 En la Figura 2, el número de referencia 11 representa una abertura de salida para la suspensión de hidrosulfito, desde la cual la suspensión se envía a una etapa de post-tratamiento tal como la adición de un estabilizador, filtración o separación centrífuga. Los números de referencia 8, 9 y 10 designan condensadores de reflujo en los que el metanol o el formiato de metilo arrastrados por el subproducto dióxido de carbono se enfrían y retornan como reflujo.

30

1 El hidrosulfito así obtenido tiene una pureza de al menos 90% y un tamaño de partícula grande y uniforme, es cómodo de manipular, y cuando se seca, da un producto que no ocasiona polvo.

5 La característica principal de la producción continua de hidrosulfito por el procedimiento de esta invención que incluye las dos realizaciones (A) y (B) es que la cantidad de subproducto tiosulfato sódico es pequeña y se puede obtener hidrosulfito de alta pureza con rendimientos elevados. Otra importancia característica es que las partículas de hidrosulfito son grandes y de tamaño uniforme.

10 El tamaño de partícula del producto final está íntimamente relacionado con la composición de un sólido que precipita en la etapa inicial de la reacción de formación del hidrosulfito, esto es, en el primer reactor en el caso de un procedimiento continuo que utilice un número múltiple de reactores. Cuando el sólido tiene un contenido grande de sulfito ácido de sodio, el tamaño de partícula del producto se hace pequeño. Por esta razón, con objeto de obtener productos con un tamaño de partícula grande, es necesario reducir el contenido de sulfito ácido de sodio.

20 Por otra parte, la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en el primer reactor está íntimamente relacionada con el contenido de sulfito ácido de sodio en el sólido precipitado en el primer reactor. Manteniendo la conversión entre 25 y 50%, preferiblemente entre 30 y 50%, el contenido de sulfito ácido de sodio en el sólido precipitado se hace menor que 50%, y en condiciones preferidas, menor que 35%. Esto lleva a la producción de hidrosulfito que tiene un gran tamaño de partícula (120 a 200 micras). Cuando

25

30

1 este producto se envejece, el tamaño de partícula es uniforme, y la pureza del producto aumenta a 90% como mínimo.

En los procedimientos convencionales por cargas, el sulfito ácido de sodio es el único producto sólido en la
5 etapa inicial de la reacción, y el transcurso ulterior de la reacción da sólo como resultado partículas muy finas (menores de 50 micras) de hidrosulfito.

El procedimiento de esta invención tiene ventajas adicionales que se enumeran a continuación.

10 (1) el pH de la mezcla de reacción se puede controlar con facilidad. Así, puede conseguirse una operabilidad estable, y se puede obtener un producto de calidad uniforme.

(2) Excepto el anhídrido del ácido sulfuroso, todos
15 los materiales de reacción y los disolventes se pueden añadir sólo al primer reactor en su totalidad, y no hay necesidad alguna de añadirlos fraccionadamente a todos los reactores. Por consiguiente, el procedimiento se puede controlar fácilmente, y el aparato de reacción puede simplificarse.

20 (3) Como el producto tiene un tamaño de partícula grande y uniforme, las etapas comprendidas entre la recuperación por filtración y el envasado pueden realizarse continuamente.

De acuerdo con la invención, asimismo, puede pro-
25 ducirse continuamente hidrosulfito estable por un procedimiento que comprende hacer reaccionar ácido fórmico o formiato sódico, hidróxido sódico y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso, en el que se añade una solución acuosa de carbonato sódico o hidróxido sódico como estabilizador a la suspensión obtenida por la reacción anterior,
30

1 y después se separa el hidrosulfito de la suspensión.

5 Cuando se añade carbonato sódico en solución acuosa a la suspensión obtenida por la reacción, aquél precipita inmediatamente debido a que la mezcla de reacción es una solución acuosa que contiene 60 a 80% de metanol. El carbonato sódico precipitado se adhiere uniformemente a los cristales de hidrosulfito contenidos en la suspensión, y por esta razón, se puede obtener un efecto estabilizador acusado por adición de una pequeña cantidad de carbonato
10 sódico.

Adicionalmente, como la reacción entre el ácido fórmico o formiato sódico, hidróxido sódico y anhídrido del ácido sulfuroso para producir hidrosulfito transcurre a una presión elevada inducida por el subproducto gaseoso
15 dióxido de carbono, y la mezcla de reacción contiene dióxido de carbono gaseoso disuelto en ella, el hidrosulfito se puede estabilizar también por adición de una solución acuosa de hidróxido sódico en lugar de carbonato sódico a la mezcla de reacción para formar así carbonato sódico y simultáneamente dejar que éste se adhiera a los cristales de
20 hidrosulfito.

La cantidad del estabilizador a añadir es de 2 a 5% en peso como carbonato sódico basado en el peso de los sólidos contenidos en la suspensión. La concentración del
25 estabilizador en la solución acuosa es preferiblemente de 10 a 30% en peso para el carbonato sódico, y de 20 a 50% en peso para el hidróxido sódico.

La temperatura a la que se añade el estabilizador a la suspensión y el tiempo requerido para la adición no
30 están limitados en particular, sino que la adición puede

1 efectuarse entre la temperatura ambiente (15°C) y 80°C
durante 0,5 a 4 horas. El dióxido de carbono gaseoso reac-
ciona con el carbonato sódico para producir un bicarbonato
sódico que tiene un pequeño efecto estabilizador. Cuando
5 se utiliza carbonato sódico como estabilizador, así pues,
es deseable añadirlo en forma de una suspensión que no
contenga dióxido de carbono gaseoso disuelto en ella. Para
conseguir esto, se prefiere purgar el dióxido de carbono
gaseoso disuelto en la suspensión a la presión atmosférica
10 después de la reacción de formación del hidrosulfito, y
añadir luego una solución acuosa de carbonato sódico a la
suspensión.

El método más simple y más eficiente comprende
suministrar continuamente la suspensión obtenida en el de-
15 pósito de envejecimiento durante la fabricación continua
de hidrosulfito por el procedimiento de esta invención a
un depósito de adición de estabilizador mantenido a la pre-
sión atmosférica, purgar el dióxido de carbono gaseoso a
la presión atmosférica, y añadir continuamente una solución
20 acuosa de carbonato sódico a la suspensión. Para comodidad
en la operación, la temperatura del depósito de adición del
estabilizador y el tiempo de permanencia se ajustan prefe-
riblemente a 50-60°C, y menos de 1 hora, respectivamente.

Cuando se utiliza hidróxido sódico, es necesa-
25 rio disolver dióxido de carbono gaseoso en la suspensión.
De acuerdo con ello, después de la reacción a una presión
elevada de hasta 5 kg/cm² manométricos, es necesario añadir
una solución acuosa de hidróxido sódico mientras que se
mantiene la condición de presión elevada. Si la cantidad
30 de dióxido de carbono gaseoso disuelto es grande, el car-

1 bonato sódico reacciona adicionalmente con el dióxido de
carbono para formar bicarbonato sódico. El bicarbonato só-
dico es menos efectivo como estabilizador para el hidrosul-
fido que el carbonato sódico. Por el contrario, cuando exis-
5 te déficit de dióxido de carbono gaseoso, el hidróxido só-
dico añadido reacciona con el piro sulfito sódico o el sul-
fido ácido de sodio presente en la suspensión para formar
sulfito sódico que precipita en forma de cristales. Esto tien-
de a reducir la pureza de los cristales de hidrosulfido.

10 Como resultado de la adición del estabilizador
en esta forma, la presente invención hace que sea posible
realizar el procedimiento continuamente con un aparato muy
simple. Además, como el estabilizador cubre la superficie
de los cristales de hidrosulfido con eficiencia satisfacto-
15 ria, la cantidad del estabilizador puede ser pequeña, y ade-
más, puede producirse hidrosulfido estable durante largos
períodos de tiempo. En el procedimiento convencional que im-
plica añadir carbonato sódico en polvo a los cristales de
hidrosulfido, son esenciales las etapas de separación y se-
20 cado de los cristales de hidrosulfido antes de la adición
del estabilizador. En cambio, la presente invención no re-
quiere estas etapas, y por esta razón, no es probable que
los cristales de hidrosulfido se descompongan durante los
procedimientos de separación y secado, y se prestan por sí
25 mismos a una manipulación muy fácil.

Los ejemplos siguientes ilustran específicamente
la presente invención.

EJEMPLO 1

30 Un primer reactor de 1 litro equipado con camisa
y condensador de reflujo con utilización de agua de hielo se

1 cargó continuamente cada hora con 96,2 g de una solución
acuosa al 54,4% de formiato sódico, 327 g de una solución
constituida por 87,6% de metanol, 6,2% de agua y 6,2% de hidró-
xido sódico, y 67,4 g de anhídrido del ácido sulfuroso. Con
5 agitación, se dejó que la mezcla permaneciera en el reactor
durante 2,0 horas a una temperatura de reacción de 78°C y
una presión de reacción de 2,0 kg/cm². La conversión del
anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito en este momen-
to era 46,5%, y la concentración de la suspensión era 13,5%.
10 El sólido separado por filtración y secado se analizó, y se
encontró que contenía 73,67% de hidrosulfito, 0,11% de tiosul-
fato sódico, 23,00% de sulfito ácido de sodio y 3,16% de
formiato sódico. El pH de la mezcla de reacción era 4,96.

Mientras que se mantenía el tiempo de permanencia
15 arriba indicado, el producto de reacción semejante a una
suspensión se extrajo continuamente del primer reactor, y
se introdujo continuamente en un segundo reactor de 2 litros
(depósito de envejecimiento) del mismo tipo que el primer
reactor, donde se envejeció a 82°C con un tiempo de perma-
20 nencia de aproximadamente 3 horas.

Después del envejecimiento, la suspensión resul-
tante se extrajo continuamente, y se enfrió a 60°C. Los
cristales se separaron, se lavaron, y se secaron para pro-
porcionar hidrosulfito que tenía una pureza de 91% a un rit-
25 mo de 74,4 g/hora.

El rendimiento de hidrosulfito era 73,8% basado
en el anhídrido del ácido sulfuroso, y 50,5% basado en el
formiato sódico. El hidrosulfito resultante se encontraba en
forma de gránulos cristalinos uniformes que tenían un tama-
30 ño de partícula de 130 a 140 micras.

EJEMPLO 2

Se utilizó un aparato de reacción de etapa múltiple del mismo tipo que en el Ejemplo 1, que se componía de reactores primero a cuarto, de los cuales los reactores tercero y cuarto eran depósitos de envejecimiento.

Una solución acuosa al 54,4% de formiato sódico, metanol, una solución acuosa al 50% de hidróxido sódico, y anhídrido del ácido sulfuroso se introdujeron continuamente en el primer reactor a un ritmo de 80,2 g/horas, 238,4 g/hora, 33,74 g/hora, y 50,58 g/hora, respectivamente, y se hicieron reaccionar a 75°C con un tiempo de permanencia de 2,5 horas. La conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito fué 36,5%. La pureza del hidrosulfito en el sólido precipitado fué 66%.

La suspensión formada en el primer reactor se introdujo continuamente en el segundo reactor, en el que se introdujo también anhídrido del ácido sulfuroso a un ritmo de 5,62 g/hora, y el tiempo de permanencia en el segundo reactor se ajustó a 0,5 horas. El pH de la mezcla de reacción era 4,85.

La suspensión obtenida se envejeció en los reactores tercero y cuarto a una temperatura de 80°C con un tiempo de permanencia de 1,5 horas en cada depósito. La mezcla de reacción contenida en el reactor tercero (primer depósito de envejecimiento) tenía un pH de 5,7, y la mezcla de reacción contenida en el cuarto reactor (segundo depósito de envejecimiento) tenía un pH de 6,0.

El hidrosulfito resultante tenía una pureza de 90%, y su rendimiento era de 71,8% basado en el anhídrido del ácido sulfuroso. Sustancialmente iguales que en el Ejem-

1 plo 1, los cristales de hidrosulfito resultantes eran par-
tículas cristalinas uniformes.

EJEMPLO 3

5 Tres reactores de dos litros equipados con camisa
y condensador de reflujo en el que se empleaba agua de hie-
lo, se dispusieron como se muestra en la Figura 2.

Una solución acuosa al 54,4% de formiato sódico,
una solución constituida por 6,2% de hidróxido sódico, 6,2%
de agua y 87,6% de metanol, y anhídrido del ácido sulfuroso
10 se introdujeron continuamente en un primer reactor a un
ritmo de 124 g/hora, 421 g/hora, y 78 g/hora, respectiva-
mente, y se hicieron reaccionar, con agitación, a una tempe-
ratura de 75°C y una presión de 1,0 kg/cm² con un tiempo
de permanencia de 0,75 horas. El pH de la mezcla de reac-
15 ción en este momento era de $5,1 \pm 0,1$, y la conversión del
anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito fué 35,0%.

Mientras que se mantenía el tiempo de residencia
arriba indicado, la suspensión resultante se extrajo conti-
nuamente del primer reactor, y se introdujo continuamente
20 en un segundo reactor. Por separado, se introdujo anhídrido
de ácido sulfuroso en el segundo reactor a un ritmo de 9 g/
hora. La suspensión se hizo reaccionar a 78°C con un tiempo
de residencia de 0,75 horas. El pH de la mezcla de reacción
en este momento era $5,1 \pm 0,1$ como en el primer reactor. La
25 conversión en hidrosulfito en el segundo reactor fué 52,5%.

La suspensión que salía del segundo reactor se in-
trodujo continuamente en un tercer reactor (depósito de enve-
jecimiento) y se envejeció a 83°C durante 2 horas. Después
del envejecimiento, la suspensión se extrajo continuamente,
30 y se enfrió a 60°C. Los cristales se recogieron por filtra

1 ción. Los cristales de hidrosulfito recogidos se lavaron
con 3 a 4 veces su peso de metanol, y se secaron. Se obtuvo
hidrosulfito que tenía una pureza de 91,5% a un ritmo de
96,0 g/hora.

5 El rendimiento en hidrosulfito fué 74,2% basado
en el anhídrido del ácido sulfuroso, y 51,0% basado en el
formiato sódico. El hidrosulfito resultante se encontraba
en forma de gránulos cristalinos uniformes con un tamaño
de 140 a 150 micras.

10 EJEMPLO 4

Se repitió el mismo procedimiento que en el Ejem-
plo 3, excepto que el tiempo de permanencia en el segundo
reactor se cambió a 1,25 horas. el pH de la mezcla de reac-
ción en el segundo reactor era $5,2 \pm 0,1$, y la conversión
15 en hidrosulfito era 58%. Después de ello, la mezcla de reac-
ción se envejeció a 85°C durante 2 horas en el tercer reac-
tor, y el tratamiento posterior se realizó de la misma ma-
nera que en el Ejemplo 3.

20 El hidrosulfito resultante se encontraba en forma
de gránulos cristalinos uniformes que tenían un tamaño de
partícula de 140 a 150 micras y una pureza de 90,8%. El ren-
dimiento era 74,4% basado en el anhídrido del ácido sulfuro-
so.

EJEMPLO 5

25 Excepto que el ritmo de carga del anhídrido del
ácido sulfuroso se cambió a 83 g/hora, la reacción en el
primer reactor se llevó a cabo de la misma manera que en el
Ejemplo 3 a una temperatura de 75°C con un tiempo de perma-
nencia de 1,25 horas. En este momento, el pH de la mezcla
30 de reacción era $5,1 \pm 0,1$, y la conversión del anhídrido

1 del ácido sulfuroso en hidrosulfito era 44%. La suspensión
resultante se extrajo continuamente, y se introdujo conti-
nuamente en el segundo reactor. En dicho segundo reactor,
se introdujo separadamente anhídrido del ácido sulfuroso a
5 un ritmo de 4 g/hora, y se llevó a cabo la reacción a 78°C con
un tiempo de permanencia de 1 hora. El pH de la mezcla de
reacción era $5,2 \pm 0,1$, y la conversión del anhídrido del
ácido sulfuroso en hidrosulfito era 56%. La mezcla de reac-
ción se envejeció subsiguientemente en el tercer reactor a
10 83°C con un tiempo de permanencia de 2 horas, y el post-tra-
tamiento subsiguiente se realizó del mismo modo que en el
Ejemplo 3.

El hidrosulfito resultante se hallaba en forma de
gránulos cristalinos uniformes que tenían un tamaño de par-
15 tícula de 140 a 150 micras y una pureza de 90,5%. El rendi-
miento fué 74,2% basado en el anhídrido del ácido sulfuroso.

EJEMPLO 6

La reacción se llevó a cabo en el primer reactor
a 75°C con un tiempo de permanencia de 0,75 horas del mismo mo-
20 do que en el Ejemplo 3 excepto que el ritmo de carga de anhí-
drido del ácido sulfuroso se cambió a 61 g/hora. El pH de
la mezcla de reacción era $5,4 \pm 0,1$, y la conversión del
anhídrido del ácido sulfuroso en hidrosulfito fué 23%. La
suspensión formada se extrajo continuamente, y se introdu-
25 jo también continuamente en el segundo reactor. Separadamente,
se introdujo anhídrido del ácido sulfuroso en el segundo
reactor a un ritmo de 26 g/hora, y la reacción se llevó a
cabo a 78°C con un tiempo de permanencia de 1,25 horas. En
este momento, el pH de la mezcla de reacción era $5,0 \pm 0,1$,
30 y la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en hidro-

1 sulfito era 50,3%. Después de ello, la mezcla de reacción se envejeció en el tercer reactor a 83°C con un tiempo de permanencia de dos horas, y el tratamiento posterior se realizó del mismo modo que en el Ejemplo 3.

5 El hidrosulfito resultante se encontraba en forma de cristales que tenían un tamaño de partícula de 130 a 150 micras y una pureza de 88,7%. El rendimiento fué 70,8% basado en el anhídrido del ácido sulfuroso.

EJEMPLO 7

10 La suspensión obtenida después del envejecimiento por el procedimiento del Ejemplo 3 se extrajo continuamente, y se introdujo en un depósito de adición de estabilizador mantenido a 60°C, en el que se introdujo una solución acuosa al 25% de carbonato sódico a un ritmo de 12 g/hora, y se
15 extrajo continuamente después de un tiempo de permanencia de 0,5 horas. Los cristales se recogieron por filtración de la suspensión así extraída, y dichos cristales se lavaron con tres a cuatro veces su peso de metanol, y se secaron para dar un hidrosulfito que tenía una pureza de 88,7%, conti-
20 nuamente, a un ritmo de 99,0 g/hora.

EJEMPLO 8

Una solución acuosa al 58% de formiato sódico, una mezcla constituida por 14 partes en peso de una solución acuosa al 48% de hidróxido sódico y 100 partes en peso de
25 metanol, y anhídrido del ácido sulfuroso, se introdujeron continuamente en un primer reactor a 78°C y 1 kg/cm² manométrico a un ritmo de 140 g/hora, 420 g/hora, y 88 g/hora, respectivamente, y se hicieron reaccionar durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se extrajo continuamente del primer
30 reactor, y se introdujo en un segundo reactor a 83°C y 1 kg/cm²

1 manométrico. Después de un tiempo de permanencia de 2 horas,
la suspensión que contenía los cristales de hidrosulfito
se extrajo continuamente. Después, en un depósito de adi-
ción de estabilizador, se añadió continuamente una solución
5 acuosa al 48% de hidróxido sódico a la suspensión a una
presión de 1 kg/cm² manométrico y 50°C con un tiempo de per-
manencia de 30 minutos de tal modo que la cantidad de la
solución acuosa de hidróxido sódico fué de 4,7% (3% calcu-
lado como carbonato sódico sólido) basado en los cristales
10 contenidos en la suspensión.

El hidrosulfito contenido en los cristales obte-
nidos por filtración y secado tenía una pureza de 87,6%. El
pH de la suspensión era 6,5, y la concentración de tiosulfa-
to sódico era 1,1%.

15 EJEMPLO 9

Se determinó la estabilidad con el tiempo de hi-
drosulfito obtenido en los Ejemplos 7 y 8.

Como comparaciones, se utilizaron mezclas de
hidrosulfito en polvo obtenido en el Ejemplo 1 con 5% (Ejem-
20 plo Comparativo 1) y 7% (Ejemplo Comparativo 2) de carbo-
nato sódico.

Cada muestra se puso en una botella de 100 ml de
boca ancha en un volumen de aproximadamente 70% de la ca-
pacidad total de la botella, y se cerró herméticamente. La
25 botella se abrió en el interior del laboratorio una vez al
día, y su contenido se mezcló completamente. La pureza del
hidrosulfito en la muestra se determinó al cabo de 10 días
y 20 días, respectivamente. Los resultados se tabulan a
continuación. Las cifras entre paréntesis muestran el por-
30 centaje de la pureza de cada muestra basado en la pureza

1 de la muestra antes del ensayo.

Días transcurridos Muestra	0	10	20
Ejemplo 7	88,7 (100)	87,4 (98,5)	96,5 (97,5)
Ejemplo 8	87,6 (100)	86,2 (98,4)	85,1 (97,1)
Ejemplo Comparativo 1	87,0 (100)	82,6 (94,9)	78,3 (90,0)
Ejemplo Comparativo 2	85,5 (100)	82,1 (96,0)	79,0 (92,4)

De la Tabla anterior se deduce claramente que los productos de acuerdo con el procedimiento de esta invención exhiben una estabilidad superior a los productos obtenidos por la técnica convencional.

REIVINDICACIONES

Los puntos de Invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, son los que se recogen en las rei-

1 vindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para producir continuamente ditionito sódico anhidro en forma de gránulos grandes, que comprende hacer reaccionar ácido fórmico o formiato sódico, hidróxido sódico y anhídrido del ácido sulfuroso en metanol acuoso utilizando un aparato de reacción de etapa múltiple, en el que la totalidad de las cantidades requeridas del ácido fórmico y del formiato sódico, hidróxido sódico, metanol y agua, y al menos el 60%, basado en la cantidad
10 requerida, del anhídrido del ácido sulfuroso se introduce en un primer reactor, y el tiempo de permanencia en el primer reactor se ajusta de tal modo que la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en ditionito sódico anhidro está comprendida dentro del intervalo de 25 a 50%; el resto del anhídrido del ácido sulfuroso se introduce en un segundo reactor;
15 y la temperatura de reacción en cualquier reactor dado se mantiene en un valor no más bajo que la temperatura de reacción en el reactor inmediatamente precedente.

20 2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que sustancialmente toda la cantidad requerida del anhídrido del ácido sulfuroso se introduce en el primer reactor.

25 3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el anhídrido del ácido sulfuroso se introduce en el primer reactor en una cantidad de 60 a 97% basada en la cantidad requerida.

4ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª en el que el anhídrido del ácido sulfuroso se introduce en el primer reactor en una cantidad de 80 a 95% basada en la cantidad requerida.

5ª.- El procedimiento de la reivindicación 4ª en

1 el que la conversión del anhídrido del ácido sulfuroso en
ditionito sódico anhidro en el primer reactor es de 30 a
50%.

5 6a.- El procedimiento de la reivindicación 4a en el
que en el primer reactor, la temperatura de reacción es de
70 a 78°C y el tiempo de permanencia es de 0,5 a 1,5 horas.

10 7a.- El procedimiento de la reivindicación 4a en
el que el tiempo de permanencia en el segundo reactor se
ajusta de tal modo que la conversión del anhídrido del áci-
do sulfuroso en ditionito sódico anhidro en el segundo reac-
tor es de 50 a 62%.

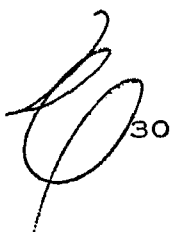
15 8a.- El procedimiento de la reivindicación 6a en
el que, en el segundo reactor, la temperatura de reacción
es 73 a 83°C y el tiempo de permanencia es de 0,75 a 1,5
horas.

9a.- El procedimiento de la reivindicación 2a,
en el que en el primer reactor, la temperatura de reacción
es de 70 a 78°C y el tiempo de permanencia es de 0,5 a 1,5
horas.

20 10a.- El procedimiento de la reivindicación 1a
en el que se añade una solución acuosa de carbonato sódico
o hidróxido sódico a la suspensión obtenida por la reacción,
y después se separa de la suspensión el ditionito sódico
anhidro estabilizado.

25 11a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CONTINUAMEN
TE DITIONITO SODICO ANHIDRO EN LA FORMA DE GRANULOS GRANDES".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para
los fines que se han especificado.


30

1 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13. Jul. 1976

5 P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

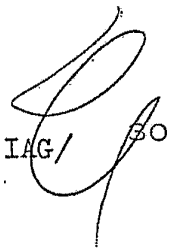


10

15

20

25



IAG/50

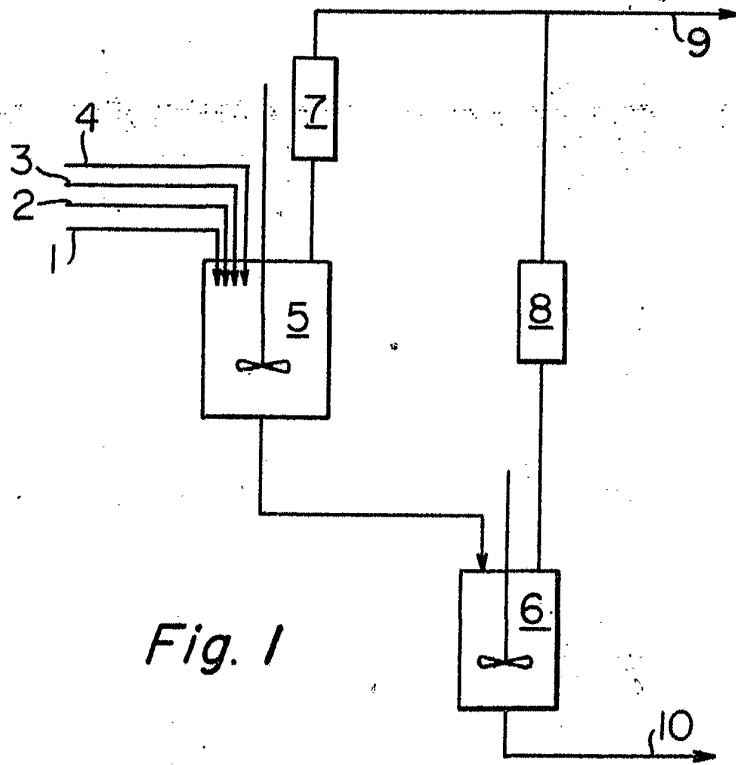


Fig. 1

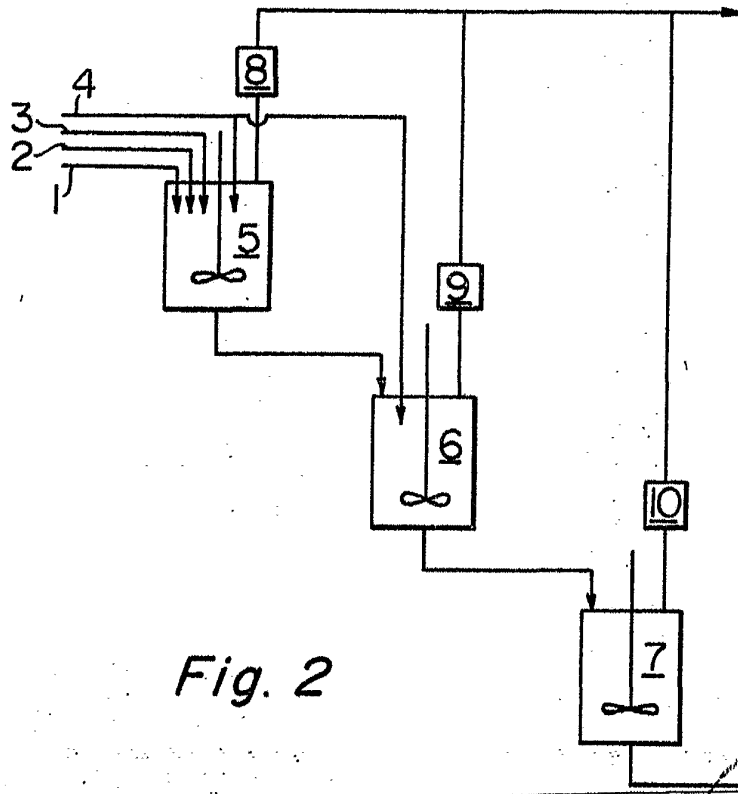


Fig. 2

[Handwritten signature]

Fig. 3

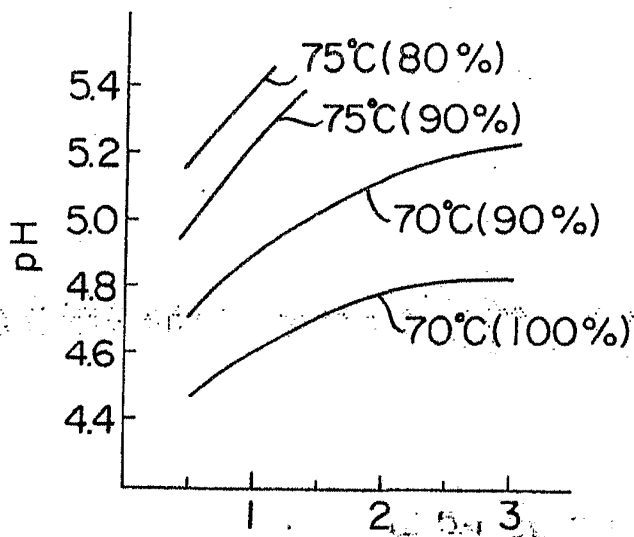


Fig. 4

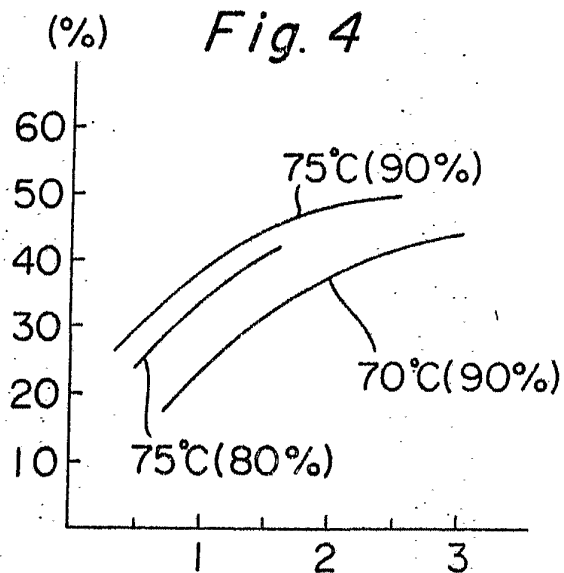


Fig. 5

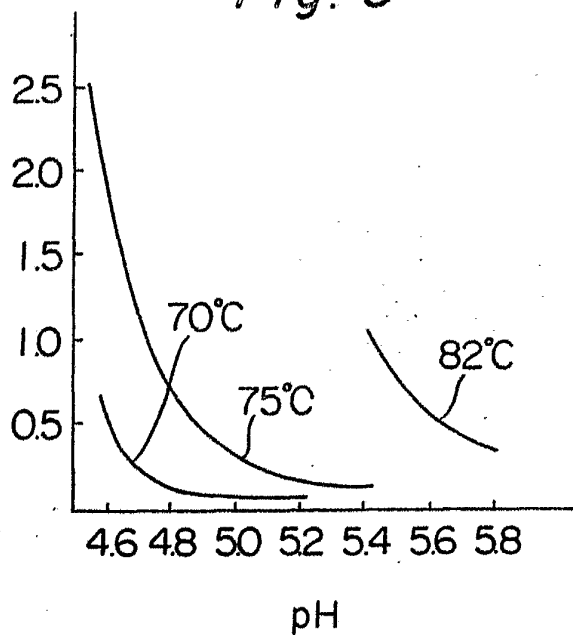


Fig. 6

