



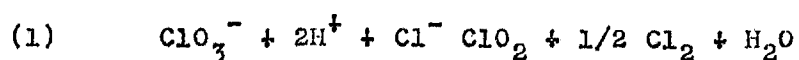
19 ES	11 21	NUMERO 457.003	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 18.3.77	

P.- 65.478

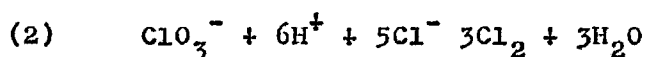
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
11123/76 18783/76	19.3.76 7.5.76	G. Bretaña "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL CO1B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
34 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIOXIDO DE CLORO"		
71 SOLICITANTE (S) ERCO INDUSTRIES LTD.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2 Gibbs Road, Islington, Ontario, Canadá		
72 INVENTOR (ES) Richard Swindells y Maurice G.J. Fredette		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

1 La presente invención se refiere a la pro-  
ducción de dióxido de cloro. Uno de los procedimientos co-  
rrientemente empleados implica la reducción de un clorato  
de metal alcalino por iones cloruro en presencia de un áci-  
5 do, teniendo lugar la reacción según la ecuación:



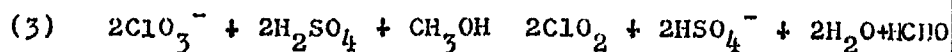
10 Este sistema se ha empleado como base de va-  
rios procedimientos. Las variantes comunes implican el uso  
de ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno gaseoso como  
fuente, tanto de hidrógeno como de iones cloruro, o el uso  
de ácido sulfúrico en combinación con un cloruro soluble  
15 de hidrógeno, para dar estos iones. En todos estos siste-  
mas, una parte del clorato reacciona según la ecuación si-  
guiente:



20 Es claro que esta reacción es indeseable,  
y ha de evitarse cuanto sea posible. Inevitablemente, el  
producto gaseoso de todos estos sistemas comprende dióxido  
de cloro en mezcla con cloro. Convencionalmente, al menos  
25 parte del cloro se separa del dióxido de cloro y se reduce  
a iones cloruro por cualquier método conveniente.

30 Un procedimiento alternativo que se descri-  
be en la patente de los EE.UU. 2881052 implica la regenera-  
ción del ión cloruro in situ por introducción de metanol  
en un sistema basado en ácido sulfúrico. La reacción global

1 de este procedimiento, que se conoce corrientemente como  
proceso "Solvay", puede representarse por la ecuación:



5  
Esta reacción ofrece la ventaja evidente  
de que se desprende poco o ningún cloro gaseoso. Sin embar  
go, tiene varias desventajas, especialmente que la reac-  
ción tiene lugar de modo relativamente lento, produce gran  
10 des volúmenes de efluente líquido ácido, y es difícil lle-  
varla hasta que se complete. De hecho, la eficiencia de es-  
te proceso, en términos de conversión de clorato en dióxi-  
do de cloro, es generalmente de 90% o menos, lo que es des-  
graciadamente bajo.

15 Se ha descubierto ahora en la invención que  
puede lograrse una alta eficacia en la reacción entre clo-  
rato y cloruro en presencia de ácido para formar dióxido de  
cloro y una sal subproducto del ácido, si la reacción se  
efectúa con la disolución saturada con respecto a la sal  
20 subproducto, evaporando agua suficiente para precipitar la  
sal subproducto, y en presencia de metanol o cualquier otro  
agente orgánico reductor de los iones clorato.

Aunque el metanol es el agente orgánico re-  
ductor más preferido para uso en los procedimientos de la  
25 invención, pueden emplearse otros compuestos orgánicos que  
sean capaces de reducir los iones clorato. En particular,  
como se describe más adelante, puede observarse que los pro-  
ductos de oxidación del metanol, es decir formaldehído y  
ácido fórmico, son útiles en los procedimientos de esta in-  
30 vención. Así pues, y preferiblemente, el agente orgánico re

1 ductor se selecciona del grupo que comprende metanol, for-  
maldehído y ácido fórmico, prefiriéndose especialmente el  
uso de metanol.

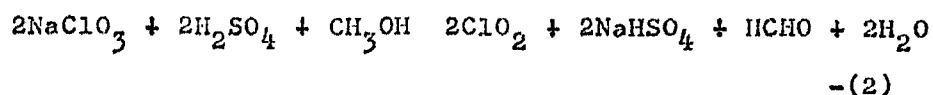
5 En uno de sus aspectos, la invención propor-  
ciona un procedimiento para la producción de dióxido de  
cloro por reducción de un clorato en un medio acuoso ácido  
que contiene iones cloruro, un ácido fuerte, y un agente  
orgánico reductor del clorato, procedimiento que comprende  
10 mantener dicho medio a una temperatura inferior a aquella  
a la que tiene lugar una descomposición importante de dióxido  
de cloro, y en su punto de ebullición por aplicación de  
una presión inferior a la atmosférica, separar de dicho me-  
dio una mezcla gaseosa que comprende dióxido de cloro, clo-  
ro y vapor de agua, retirándose del medio agua suficiente  
15 para causar la precipitación de una sal de los cationes y  
aniones de dicho medio.

El ácido fuerte empleado es, preferiblemen-  
te, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, o una mezcla de  
ambos. Si se usa ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno  
20 como fuente de acidez, también proporciona al menos una par-  
te del ión cloruro requerido para la reacción. Alternativa-  
mente, o bien la totalidad o una parte del requerimiento del  
ión cloruro puede aportarse en forma de un cloruro de me-  
tal soluble en agua.

25 El ión cloruro y el agente orgánico reductor  
se combinan para reducir el clorato de modo más eficaz que  
el conseguido por los procedimientos de la técnica ante-  
rior. Preferiblemente, uno de estos agentes reductores es-  
tá presente en cantidades predominantes, al mismo tiempo  
30 que hay presentes cantidades relativamente pequeñas del

1 otro, para conseguir el máximo provecho de la invención.  
Así, se ha descubierto que la eficacia del proceso Solvay  
puede mejorarse sustancialmente usando un procedimiento en  
el que el medio de reacción tiene una elevada normalidad  
5 de ácido, y efectuando la reacción en un recipiente evapo-  
rador-cristalizador y generador de una sólo cámara.

En una primera realización preferida de la  
invención, se aumenta la eficacia de la producción de dióxido  
de cloro según el proceso Solvay. El proceso Solvay es  
10 el descrito en la patente de los EE.UU. nº 2.881.052, e im-  
plica la reducción de una disolución acuosa de clorato usan-  
do metanol, según la ecuación:



La reacción implicada es muy lenta, requiriendo una operación farragosa en una sucesión de reactores, y da como resultado un gran volumen de efluente líquido que contiene ácido sulfúrico, clorato de sodio sin reaccionar y subproducto de sulfato de sodio. La eficacia de la conversión de clorato en dióxido de cloro es bastante baja, no excediendo generalmente de alrededor de 90%. Típicamente se hace entrar aire en el medio de reacción para diluir el dióxido de cloro.

20

Se ha encontrado, sorprendentemente, que la eficacia del proceso Solvay puede aumentarse sustancialmente usando una normalidad total de ácido elevada, y efectuando la reacción en un recipiente generador-evaporador-cristalizador de una sólo cámara.

25

Se ha observado que la eficacia del empleo

30

1 del metanol en esta realización de la invención en la con-  
versión de clorato en dióxido de cloro excede con frecuen-  
cia del 100%, lo que indica que los productos de oxidación  
del metanol, es decir formaldehído y ácido fórmico, juegan  
5 también un papel en la producción eficaz de dióxido de clo-  
ro según esta invención. El formaldehído, el ácido fórmico  
y otros agentes orgánicos reductores del clorato de sodio  
pueden usarse en esta invención.

La expresión "acidez" tiene varias interpre-  
10 taciones posibles, pero su significado real es la acidez  
total presente, determinada por valoración con una disolu-  
ción de concentración conocida de hidróxido de sodio hasta  
un punto final de pH preseleccionado. Esta determinación  
de acidez se expresa en términos de normalidad, es decir  
15 el número equivalente de átomos gramo de ión hidrógeno por  
litro de disolución correspondiente al material valorado.  
La acidez determinada de este modo se denomina aquí "norma-  
lidad total de ácido".

Como se describe con detalle en la solicitud  
20 de patente de los mismos autores, nº de Serie 7138/76, pre-  
sentada en el Reino Unido (E125), en sistemas acuosos en  
los que hay presentes aniones de ácidos multibásicos, la  
normalidad total de ácido no representa la concentración  
de iones hidrógeno disponibles para la reacción, debido a  
25 la formación de especies aniónicas que contienen "iones hi-  
drógeno ligados". Los iones hidrógeno ligados, aunque no  
están presentes en la disolución en forma de iones hidróge-  
no disociados o reales, se incluyen en la normalidad calcu-  
lada derivada de la valoración hecha en la determinación  
30 de la acidez total.

1 Por lo tanto, la acidez total no es necesari-  
sariamente una verdadera medida de la "concentración de  
ión hidrógeno real", expresión que se usa aquí para indi-  
car la concentración de ión hidrógeno disponible para la  
5 reacción. La "concentración de ión hidrógeno real", tal co-  
mo se usa aquí, es el valor determinado por un medidor de  
pH calibrado con relación a una disolución 0,1 normal de  
ácido clorhídrico, en el supuesto de que tal disolución es  
10 tá disociada el 100% a esta concentración. Este valor puede  
expresarse en forma de pH o en términos de normalidad, es  
decir el número de átomos gramo de iones hidrógeno reales  
por litro de disolución correspondiente al pH determinado.

15 El medio de reacción usado en esta primera  
realización preferida de la presente invención tiene una  
normalidad total de ácido elevada, por encima de alrededor  
de 9 normal. En ausencia de iones cloruro añadidos volunta-  
riamente, se ha encontrado que, al aumentar la normalidad  
de ácido sulfúrico total, aumenta la eficacia de la conver-  
sión de clorato de sodio en dióxido de cloro.

20 Además, se encontró que, en condiciones de  
régimen, se detectaron cantidades variables de cloruro de  
sodio en el medio de reacción, y la cantidad de cloruro de  
sodio presente disminuía sustancialmente al aumentar la  
normalidad de ácido total.

25 La eficacia de la conversión de clorato  
de sodio en dióxido de cloro según la reacción (5) anterior  
puede aumentar hasta un nivel muy alto, típicamente hasta  
99 a 100%, y por lo tanto considerablemente por encima de  
la conseguida en el proceso Solvay convencional.

30 La pureza del dióxido de cloro formado, en

1 términos de contaminación por cloro, aumenta al aumentar la normalidad de ácido total, lo que indica una tendencia creciente a que tenga lugar la reacción según la ecuación (3) al aumentar la normalidad de ácido.

5 En esta primera realización preferida de la invención, el sulfato de sodio subproducto que se deposita a partir del medio de reacción en el recipiente de reacción, se encuentra en forma de bisulfato de sodio ( $\text{NaHSO}_4$ ), o sesquisulfato de sodio, ( $\text{Na}_2\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ).

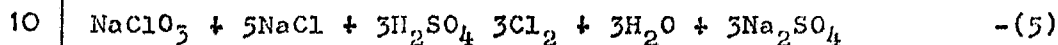
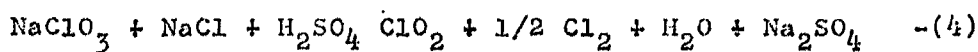
10 Para utilizar el contenido de ácido de este sulfato de sodio, puede añadirse al medio de reacción de otro procedimiento productor de dióxido de cloro, en el que se hacen reaccionar clorato de sodio y cloruro de sodio y/o cloruro de hidrógeno, en un medio acuoso ácido, a una normalidad de ácido total de menos de alrededor de 4,8 normal, 15 usándose el bisulfato de sodio para aportar la totalidad o parte del requerimiento de ácido de un proceso productor de dióxido de cloro. Tal procedimiento que genera dióxido de cloro en tándem se describe con más detalle en la Patente de los EE.UU. nº 3.789.108. 20

No sólo se aumenta la eficacia del proceso Solvay trabajando según esta primera realización preferida del procedimiento de la presente invención, sino que se evita la necesidad de manejar un rebose líquido que contiene 25 ácido sulfúrico, sulfato de sodio y algo de clorato de sodio, y la necesidad de usar fuentes exteriores de gas diluyente cuando se emplea el proceso Solvay convencional.

En una segunda realización preferida de la invención, el medio acuoso de reacción contiene clorato de 30 sodio, cloruro de sodio y/o cloruro de hidrógeno y ácido

1 sulfúrico, la sal depositada es sulfato de sodio neutro  
 anhidro, y el medio de reacción tiene una normalidad de  
 ácido total de alrededor de 2 a alrededor 4,8 normal. Es-  
 te procedimiento es conocido por la patente de los EE.UU.  
 5 no 3.864.456, de los mismos autores que la presente.

Las reacciones que tienen lugar en el me-  
 dio de reacción se representan por las ecuaciones:



15 Cuando parte o la totalidad del cloruro de sodio se sustituye por cloruro de hidrógeno, el cloruro de hidrógeno proporciona también parte del requerimiento de ácido del sistema, y disminuyen de modo correspondiente el requerimiento de ácido sulfúrico y la producción de sul-  
 fato de sodio.

20 Cualquier clorato que reaccione según la ecuación (5) produce sólo cloro, y por lo tanto representa una ineficacia en el procedimiento. La "eficacia" de este procedimiento productor de dióxido de cloro se considera como el grado en que el clorato de sodio se convierte en dióxido de cloro según la reacción de la ecuación (4).

25 La eficacia puede expresarse como tanto por ciento o como "Átomos gramo por ciento de dióxido de cloro" (ó A.G.%  $\text{ClO}_2$ ), que es una expresión cuantitativa relacionada con la eficacia de la conversión de clorato de sodio en dióxido de cloro por la reacción de la ecuación (1), y se refiere a la cantidad de átomos de cloro formados  
 30 como dióxido de cloro, como tanto por ciento de la cantidad

1 total de átomos de cloro formados en una mezcla gaseosa particular. Así pues:

$$5 \quad \text{A.G.\% ClO}_2 = \frac{\text{Cl en ClO}_2}{\text{Cl en ClO}_2 + \text{Cl en Cl}_2} \times 100 \quad -(6)$$

De la ecuación (5) se deduce que el máximo tanto por ciento de átomos gramo de dióxido de cloro obtenible es 50%, que es equivalente a una eficacia de 100%.

10 El procedimiento de la Patente de los EE.UU. nº 3.864.456 citado anteriormente, aunque tiene muchas características positivas que han permitido una amplia aceptación comercial del proceso, tiene una eficacia inferior al 100%, y usualmente tiene una eficacia equivalente a valores de A.G.% ClO<sub>2</sub> de alrededor de 30 a alrededor de 44%.

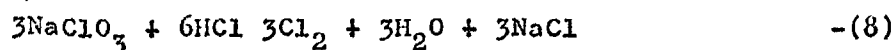
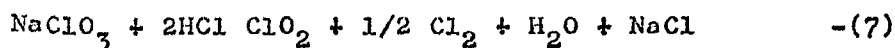
15 Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que la eficacia del procedimiento de la Patente de los EE.UU. nº 3.864.456 puede aumentarse preferiblemente hasta alrededor de 100% (equivalente a un valor de A.G.% ClO<sub>2</sub> de 50%), usando pequeñas cantidades de metanol. El metanol se consume en el generador, y ha de mantenerse una alimentación continua en el procedimiento continuo.

20 En una tercera realización preferida de la invención, el medio de reacción acuoso contiene clorato de sodio y ácido clorhídrico, la sal depositada es cloruro de sodio, y el medio de reacción tiene una concentración real de ión hidrógeno de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,3 normal. Este procedimiento es conocido por  
25  
30 la patente Canadiense nº 913.328, de los mismos autores

1 que la presente.

Las reacciones que están implicadas en la reducción de clorato con ácido clorhídrico se representan por las ecuaciones:

5



10 Es la concentración real de ión hidrógeno la que determina la velocidad de reacción del clorato de sodio según las ecuaciones (7) y (8) anteriores, más bien que la normalidad total de ácido. Si el sistema de dióxido de cloro contiene sólo iones clorato, cloruro e hidrógeno, entonces la concentración real de ión hidrógeno es sustancialmente la misma que la normalidad total de ácido del medio de reacción, y se ha encontrado que puede trabajarse con normalidades de ácido en el intervalo de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,3 normal para conseguir velocidades satisfactorias de producción de dióxido de cloro.

20

Cuando hay presentes aniones de ácidos multibásicos, es necesario, para conseguir velocidades satisfactorias de producción de dióxido de cloro que la concentración real de ión hidrógeno esté en el intervalo de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,3 normal. Por lo tanto, independientemente de la presencia o ausencia de aniones de

25 ácidos multibásicos, la concentración real de ión hidrógeno del medio de reacción en esta tercera realización preferida de la reacción se mantiene en el intervalo de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,3 normal.

30

El cloruro de sodio depositado en la zona

1 de reacción y retirado de ella puede usarse para formar disolución de clorato de sodio para reciclo a la zona de reacción, por electrolisis de una disolución acuosa del mismo.

5 El cloruro de sodio puede usarse también para formar hidróxido de sodio y cloro para una instalación de lejías, por electrolisis de una disolución acuosa del mismo. Si se desea no emplear ninguno de estos procedimientos de electrolisis, el cloruro de sodio puede dese-  
10 charse.

Cualquier clorato que reaccione según la ecuación (8) anterior produce sólo cloro, y por lo tanto representa un factor de ineficacia en el procedimiento. Se considera que la "eficacia" del proceso productor de dióxi-  
15 do de cloro es el grado en que el clorato de sodio se convierte en dióxido de cloro según la reacción de la ecuación (7).

El procedimiento de la patente Canadiense nº 913.328 tiene una eficacia menor de 100%, incluso en  
20 las condiciones preferidas descritas en la solicitud de patente de los mismos autores, también en tramitación, de nº de Serie 7188/76, presentada en el Reino Unido, teniendo usualmente una eficacia equivalente a valores de A.G.%  $\text{ClO}_2$  de alrededor de 30 a alrededor de 44%.

25 Se ha encontrado, sorprendentemente, que la eficacia del proceso de la Patente Canadiense nº 913.328, efectuado a una concentración real de ión hidrógeno de alrededor de 0,05 a alrededor de 0,3 normal, puede aumentarse, preferiblemente hasta alrededor de 100% (equi-  
30 valente a un valor de A.G.%  $\text{ClO}_2$  de 50%), usando pequeñas

1 cantidades de metanol. El metanol se consume en el genera-  
dor y hay que mantener una alimentación continua en el pro-  
cedimiento continuo.

5 En estas segunda y tercera realizaciones,  
se supone que el aumento observado en la eficacia de la  
producción de dióxido de cloro en presencia de metanol pro-  
viene de la reducción del clorato por el metanol, con la  
consiguiente oxidación del metanol a formaldehído, ácido  
10 fórmico, y en ocasiones de dióxido de carbono. Es de espe-  
rar, por lo tanto, que el formaldehído, el ácido fórmico  
y otros agentes orgánicos reductores del clorato de sodio  
tengan un efecto beneficioso en la eficacia de la conver-  
sión de clorato de sodio en dióxido de cloro.

15 En estas segunda y tercera realizaciones  
preferidas de la invención, se ha observado que la eficacia  
de la producción de dióxido de cloro aumenta rápidamente  
al aumentar las cantidades de metanol hasta que la eficacia  
es de alrededor de 100% (que corresponde a 50 átomos gramo  
por ciento de  $\text{ClO}_2$  en la mezcla gaseosa formada a partir  
20 del medio de reacción). La cantidad de metanol requerido  
para conseguir una eficacia del 100% depende de los paráme-  
tros operativos del sistema, y, por ejemplo, en un reactor  
que trabaja a alrededor de 70°C, la reacción más eficaz tie-  
ne lugar a una concentración de 0,1 g de MeOH por g de  
25  $\text{ClO}_2$ .

30 En estas segunda y tercera realizaciones de  
la invención, si la cantidad de metanol se aumenta por enci-  
ma del nivel requerido para dar una eficacia de 100% en la  
producción de dióxido de cloro a partir del medio de reac-  
ción, la proporción relativa de dióxido de cloro a cloro

1 continúa aumentando, pero la reacción que entonces tiene lugar es una forma altamente ineficaz del procedimiento Solvay, formándose el dióxido de cloro según la ecuación (3).

5 Los Ejemplos siguientes ilustran más la invención.

Ejemplo 1

10 Un generador de dióxido de cloro de una sola cámara se hizo funcionar en diferentes condiciones de reacción, y en cada caso se determinó la eficacia de la producción de dióxido de cloro y la pureza del dióxido de cloro.

15 En todos los casos, los únicos materiales de alimentación al generador fueron disolución de clorato de sodio, ácido sulfúrico y metanol, el medio de reacción se mantuvo en su punto de ebullición a presión inferior a la atmosférica, y se depositó un sulfato ácido de sodio a partir del medio de reacción.

20 Se efectuaron tres operaciones separadas, y las condiciones y los resultados se indican en la Tabla I siguiente:

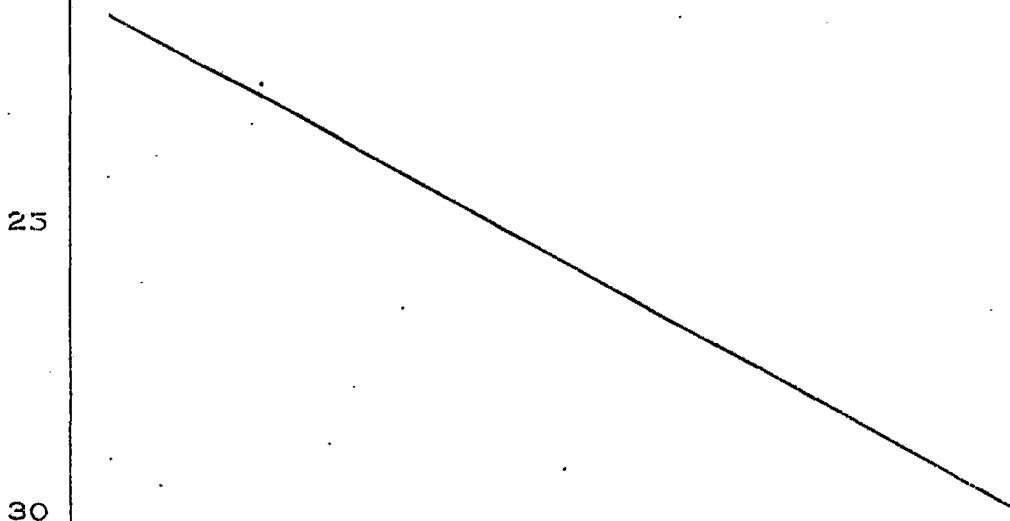


TABLA I

	Experimento			
	1	2	3	
5	Temperatura	64°C	66°C	74°C
	Presión	114 mm Hg	106 mm Hg	135 mm Hg
	Caudal de alimentación del líquido:			
10	MeOH	100%, 5,1 ml/min	33%, 3,8 ml/min	33%, 3,4 ml/min
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18M, 2,9 ml/min	9M, 7,0 ml/min	9M 3,6 ml/min
	NaClO <sub>3</sub>	1,8M, 19,1 ml/min	1,8M, 38,7 ml/min	6,74M, 10,5 ml/min
	Líquido del generador:			
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,40N	8,04N	9,3N
	NaClO <sub>3</sub>	1,56M	0,87M	1,1M
	NaCl*	0,39M	0,4M	0,003M
	Cristal	60% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40% NaHSO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
20	Producción de dióxido de cloro	0,21 g/l/min	0,36 g/l/min	0,48 g/l/min
	Análisis del gas	84% ClO <sub>2</sub> 16% Cl <sub>2</sub>	88% ClO <sub>2</sub> 12% Cl <sub>2</sub>	99% ClO <sub>2</sub> 1 Cl <sub>2</sub>
25	Eficacia basada en clorato	87,7%	78%	99%
	Eficacia basada en MeOH	14%	87%	127%
	Alimentación requerida/kg de ClO <sub>2</sub> producido	1,72%	0,28	0,19 kg
30				CH <sub>3</sub> OH

1 Nota: \* Inicialmente no se añadió voluntariamente nada de cloruro de sodio, aunque la alimentación de clorato de sodio contiene alrededor de 0,003 kg de impureza de NaCl por kg de  $\text{NaClO}_3$

5 Por los resultados de la Tabla anterior I se verá que a medida que aumenta la normalidad total de ácido del medio de reacción, aumenta la velocidad de producción de dióxido de cloro, aumenta la pureza del dióxido de cloro, disminuye la cantidad de cloruro de sodio presente en el medio de reacción, y aumenta la eficacia de producción de dióxido de cloro en términos de clorato consumido.

10

Un proceso Solvay típico para producir dióxido de cloro tiene una eficacia, en términos de conversión de clorato en dióxido de cloro de alrededor de 89%, con un requerimiento de metanol de 0,20 kg. de  $\text{CH}_3\text{OH}$  por kg. de  $\text{ClO}_2$  producido. En los anteriores resultados se verá que trabajando en las condiciones del experimento 3, es decir a una normalidad de ácido de más de alrededor de 9 normal, puede lograrse un aumento importante en la eficacia.

15

20

### Ejemplo 2

Un generador de dióxido de cloro de una sola cámara se hizo funcionar en ciertas condiciones de reacción, y se determinaron la eficacia de producción de dióxido de cloro y la pureza del dióxido de cloro. Los únicos materiales de alimentación al generador fueron disolución de clorato de sodio, disolución de cloruro de sodio, ácido sulfúrico y metanol, el medio de reacción se mantuvo en su punto de ebullición a presión subatmosférica, y precipitó de la fase acuosa un sulfato de sodio neutro anhidro. Las con

25

30

1 condiciones de reacción y los resultados se muestran en la  
Tabla II siguiente:

TABLA II

5	Temperatura	66°C
	Presión	143 mm Hg
	Caudales de alimentación de líquido:	
	NeOH	50%, 0,73 ml/min
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9M 9,6 ml/min
10	NaClO <sub>3</sub>	5,4m 9,6 ml/min
	NaCl	4,5M, 12,4 ml/min
	Líquido del generador:	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,65N
	NaClO <sub>3</sub>	1,62M
15	NaCl	0,79M
	Cristales	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Velocidad de producción de dióxido de cloro	0,24 g/l/min
	Análisis del gas	64% de ClO <sub>2</sub> , 36% de Cl <sub>2</sub>
20	Eficacia basada en clorato	99%
	Alimentación requerida/kg de ClO <sub>2</sub> producido	0,11 kg de CH <sub>3</sub> OH 0,98 kg NaCl

25 La eficacia basada en clorato de un generador  
de dióxido de cloro que trabaja en sustancialmente las mis-  
mas condiciones de la Tabla II, pero omitiendo el metanol,  
es de alrededor de 96%.

30 Así pues, los resultados de la Tabla II ante-  
rior muestran una mayor eficacia de producción de dióxido  
de cloro a bajas acideces totales, inferiores a alrededor  
de 4,8 normal, en presencia de pequeñas cantidades de meta-

1 nol.

Ejemplo 3

5 Se hizo funcionar un generador de dióxido de cloro de una sola cámara, que tenía disolución de clorato de sodio, ácido clorhídrico y metanol como únicos materiales de alimentación, el medio de reacción se mantuvo en su punto de ebullición a presión subatmosférica, y precipitando del mismo cloruro de sodio. Se determinó la eficacia de la producción de dióxido de cloro.

10 Las condiciones de reacción y los resultados se indican en la Tabla III que sigue:

TABLA III

15	Temperatura	70°C
	Presión	190 mm Hg
	Caudal de alimentación de líquido:	
	MeOH	50%, 0,75 ml/min
	HCl	37%, 4,1 ml/min
	NaClO <sub>3</sub>	5,4M, 8,7 ml/min
20	Líquido del generador:	
	HCl	0,2N
	NaClO <sub>3</sub>	4,51M
	NaCl	2,14M
	Cristales	NaCl
25	Velocidad de producción de ClO <sub>2</sub>	0,3 g/l/min
	Análisis del gas	65,5% ClO <sub>2</sub> , 34,5% Cl <sub>2</sub>
	Eficacia basada en clorato	95,2%
	Alimentación requerida/kg de ClO <sub>2</sub> producido	0,11 kg de CH <sub>3</sub> OH

30 La eficacia de un generador de dióxido de

1 cloro trabajando en sustancialmente las mismas condiciones que en la Tabla III, pero omitiendo el metanol, es de alrededor de 93,4%.

5 Los resultados de la Tabla III anterior indican que la eficacia de producción de dióxido de cloro a partir de un medio de reacción de baja normalidad total de ácido que contiene clorato de sodio y ácido clorhídrico y precipitando cloruro de sodio puede aumentarse por uso de pequeñas cantidades de metanol.

10 Ejemplo 4

Un generador de dióxido de cloro del tipo descrito en el Ejemplo 2 se hizo funcionar en condiciones deliberadamente ineficaces (altas relaciones molares de ión cloruro a ión clorato en el líquido del generador) y después en presencia de cantidades añadidas de metanol. Los resultados obtenidos se reproducen en la Tabla IV siguiente:

TABLA IV

<u>Experimento</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
20 Temperatura (promedio)	70°C	67°C
Presión (promedio)	155 mm Hg	153 mm Hg
Duración del experimento	248 min.	244 min
Proporción cloruro a clorato en el generador	0,91	1,0
25 Acidez	3,4N	3,9N
A.G.% ClO <sub>2</sub> en ausencia de metanol	35,6	35,0
A.G.% ClO <sub>2</sub> en presencia de metanol	49,6	49,8
Alimentación total de NaClO <sub>3</sub> (2,85N), litros	2,92	2,73
30 Alimentación total de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (77% peso/peso) ml*	565	990

TABLA IV (continuación)

<u>Experimento</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
Alimentación total de MeOH (50% vol/vol), ml	620	420

\* Nota: En el experimento A se usaron 150 ml de la alimentación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para ajustar el pH de la mezcla inicial de reacción a 3,4N antes del comienzo de la producción de dióxido de cloro, mientras que en el experimento B se usaron 500 ml de la alimentación de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para ajustar el pH de la mezcla inicial de reacción a 3,9N.

Los resultados de la Tabla IV anterior muestran que incluso en un sistema generador de dióxido de cloro de eficacia normalmente muy baja, ésta puede aumentarse a valores muy altos usando pequeñas cantidades de metanol.

Ejemplo 5

Un generador de dióxido de cloro del tipo descrito antes en relación con el Ejemplo 3 se hizo funcionar en condiciones deliberadamente adversas en cuanto a eficacia, es decir a una alta proporción molar de ión cloruro a ión clorato. Los resultados se reproducen en la Tabla V siguiente:

TABLA V

Temperatura (promedio)	70°C
Presión (promedio)	176 mm Hg
Duración del experimento	181 min
Proporción ión cloruro a clorato	1,19
Acidez (normalidad total de ácido)	0,37N
Eficacia en ausencia de metanol	87%
Eficacia en presencia de metanol	99,5%
Alimentación total de NaClO <sub>2</sub> 6,27N, litros	2,80
HCl total (12N) (l)	2,51
Alimentación total de MeOH (50% vol/vol), l	1,62

1 Los resultados de la anterior Tabla V muestran que un proceso productor de dióxido de cloro altamente ineficaz puede hacerse altamente eficaz usando metanol.

5 Por lo tanto, la presente invención proporciona mejoras considerables con relación a los sistemas de la técnica anterior para producir dióxido de cloro. Son posibles modificaciones comprendidas en el objeto de la invención.

10

#### REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para la obtención de dióxido de cloro por reducción de un clorato en un medio acuoso ácido que comprende iones cloruro y un ácido fuerte, manteniéndose el medio de reacción a una temperatura inferior a aquella en que tendría lugar una descomposición sustancial del dióxido de cloro, y a su punto de ebullición por aplicación de una presión subatmosférica, y separando de dicho medio una mezcla gaseosa que comprende dióxido de cloro, cloro y vapor de agua, caracterizado por

25  
30

1 efectuar la reacción en presencia de un agente orgánico reductor del clorato, tal como metanol, y evaporar suficiente agua del medio para causar la precipitación de una sal de los cationes y los aniones del medio de reacción.

5 2a.- Un procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el agente orgánico reductor es metanol.

10 3a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que un clorato, ácido sulfúrico y un agente orgánico reductor se añaden al medio de reacción, caracterizado porque dicho medio tiene una normalidad total de ácido de más de 9 normal, y precipita un sulfato ácido del medio de reacción.

15 4a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a ó 2a, caracterizado porque precipita una sal anhidra neutra del medio de reacción.

20 5a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a, 2a ó 4a, en el que un clorato tal como clorato de sodio, un cloruro tal como cloruro de sodio o cloruro de hidrógeno, ácido sulfúrico y un agente orgánico reductor tal como metanol, se añaden al medio de reacción, caracterizado porque el medio de reacción tiene una normalidad total de ácido de desde 2 a 4,8 normal, y precipita un sulfato de sodio neutro anhidro del medio de reacción.

25

30 6a.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a, 2a ó 4a, en el que un clorato tal como clorato de sodio, un cloruro de hidrógeno y un agente orgánico reductor tal como metanol son los únicos reactivos añadidos al medio de reacción, caracterizado porque

1 el medio de reacción tiene una concentración real de ión  
hidrógeno de desde 0,05 a 0,3 normal, y porque precipita  
un cloruro de los cationes del clorato.

5 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento según cualquiera de  
las reivindicaciones 5<sup>a</sup> ó 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se usan  
hasta 0,1 g. de metanol por g. de dióxido de cloro forma-  
do.

8<sup>a</sup>.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION  
DE DIOXIDO DE CLORO".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 20. 1921. 77

P.A. **Fernando de Elzaburu**  
Por Poder.

20

25

30  
JMM/.