

ES (11) 457150 (10) A1
FECHA DE PRESENTACION (21)
23 MARZO 1.977

MNL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

26 JUL. 1976
PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
76. 08479	24. Marzo 1.976	FRANCIA
77. 06634	7. Marzo 1.977	FRANCIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e. 01 B	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE BIOXIDO DE CLORO.		
(71) SOLICITANTE (S)		
SOCIETE D'ETUDES CHIMIQUES.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
46 Avenue du Général Leclerc, 92340 Bourg La Reine, FRANCIA		
(72) INVENTOR (ES)		
ALAIN CAILLOS, de nacionalidad francesa.		
(73) TITULAR (ES)		
SOCIETE D'ETUDES CHIMIQUES		
(74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

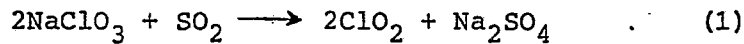
1

Esta invención se refiere a procedimientos e instalaciones para la producción industrial de bióxido de cloro ClO_2 por reducción de un clorato en medio ácido. En general, el clorato utilizado es un clorato alcalino, principalmente clorato sódico. El agente reductor es el anhídrido sulfuroso (reductor gaseoso) o el metanol (reductor líquido) y el medio ácido es el ácido sulfúrico.

5

La reacción global del procedimiento con anhídrido sulfuroso que se escribe así:

10

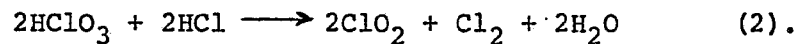


es de hecho la suma de dos reacciones, a saber:

(a) la reducción del clorato por el anhídrido sulfuroso en ácido clorhídrico, en presencia de agua y

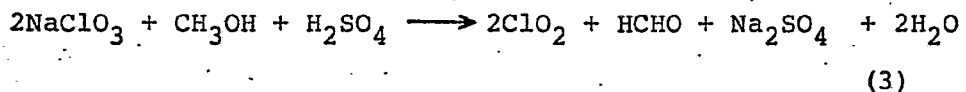
(b) la reacción entre el ácido clorhídrico formado y el clorato en medio ácido para dar bióxido de cloro:

15



Asimismo, la reacción global del procedimiento con metanol que se escribe así:

20



es de hecho la suma de dos reacciones, a saber:

(a) la reducción del clorato por el metanol en ácido clorhídrico y

(b) la reacción entre el ácido clorhídrico formado y el clorato en medio ácido para dar bióxido de cloro según la

25

1 reacción (2).

La fabricación del bióxido de cloro por contacto de un clorato alcalino y un reductor ya es realizada en las instalaciones industriales de producción de ClO_2 empleando dos reactores. El bióxido de cloro es producido en un reactor principal alimentado, por ejemplo, con clorato sódico, con ácido sulfúrico y con anhídrido sulfuroso. Dado que el ClO_2 explosiona cuando alcanza una concentración límite igual al 15 % y que esta concentración peligrosa disminuye cuando se eleva la temperatura, debe introducirse en este reactor principal una cantidad importante de aire (u otros gases neutros) para diluir el ClO_2 producido y debe regularse la temperatura mediante un refrigerante. La solución que sale de este reactor principal se pone de nuevo en contacto con el reductor y el aire de dilución en un reactor secundario para disminuir su contenido en cloro, mientras que los gases que salen del reactor principal y del reactor secundario son puestos en contacto con agua fría para recuperar el ClO_2 producido en forma de solución acuosa. El efluente gaseoso residual llamado gas de cola contiene todavía trazas de ClO_2 y una concentración notable de cloro. Como estos dos compuestos son tóxicos, este efluente gaseoso debe ser trata-

5

10

15

20

25

1 do antes de expulsarlo a la atmósfera, ya sea por absorción
en agua, procedimiento difícil de poner en práctica debido
a la gran cantidad de aire de dilución transportado por
dicho efluente, ya sea por absorción en sosa, lo que aumen-
5 ta los precios de coste por el consumo del reactivo suple-
mentario.

Se ha propuesto superar esta dificultad empleando co-
mo gas de dilución en los reactores no el aire sino los
gases de cola (que contienen principalmente cloro, trazas
de ClO_2 , vapor de agua y en gran proporción los productos
10 inertes reciclados) reciclándolos para diluir el bióxido
de cloro producido a la salida del reactor principal en
pequeñas instalaciones que produzcan como máximo 20 kg/h
de ClO_2 , alimentadas con clorato sódico, cloruro sódico y
15 ácido sulfúrico.

Por otra parte, los ensayos de laboratorio han pue-
sto de manifiesto el interés del reciclaje del cloro no ab-
sorbido en la fabricación de ClO_2 por contacto de un reduc-
tor gaseoso o líquido como SO_2 o metanol, con una solución
20 de $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Evidentemente el reciclaje suprimiría
los problemas de los efluentes gaseosos y además permiti-
ría que los gases de dilución reciclados se enriquecieran
en ClO_2 . Ensayos de laboratorio, efectuados reciclando los
gases de cola al reactor principal, ha demostrado que el
25 contenido en Cl_2 de los gases reciclados podía llegar a una

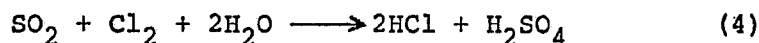
1 concentración de 60 a 95 %. Sin embargo, hasta la fecha,
ninguna instalación industrial ha podido funcionar según
uno de los principios de reciclaje anteriormente expuestos.
En efecto, el reciclaje de los gases de cola, directamente
5 al reactor de producción, ocasiona irregularidades de fun-
cionamiento que suponen una disminución del rendimiento y
provocan explosiones.

Esta invención permite eliminar estos inconvenientes.

10 Por lo tanto, esta invención tiene por objeto un pro-
cedimiento de fabricación de bióxido de cloro por:

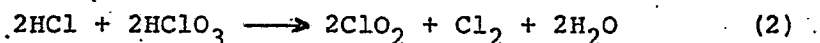
- reducción de un clorato alcalino en medio ácido,
mediante un agente reductor gaseoso o líquido, por lo me-
nos en un reactor de producción,
 - separación del bióxido de cloro producido del efluen-
15 te gaseoso que sale de dicho reactor de producción, por ab-
sorción en agua refrigerada en una columna de relleno y
 - reciclaje del efluente gaseoso llamado "gas de co-
la" que sale de la columna de absorción hacia dicho reac-
tor de producción, para diluir el bióxido de cloro produ-
20 cido,
- procedimiento según el cual se reducen previamente los ga-
ses de cola antes de reciclarlos por contacto de dichos ga-
ses con un exceso del agente reductor gaseoso o líquido,
en presencia de agua, en un reactor auxiliar de reducción,
25 con el fin de transformar la casi totalidad del cloro con-

1 tenido en estos gases de cola en ácido clorhídrico según la siguiente reacción:



5 En consecuencia, según la invención, se introduce en el reactor de producción, al mismo tiempo que los gases neutros necesarios para la dilución del bióxido de cloro producido, una cantidad relativamente importante de iones cloruro, en forma de ácido clorhídrico inmediatamente disponible para la reacción básica de producción del bióxido de cloro:

10



15

La adición directa de iones cloruro, en forma de ácido clorhídrico, en el procedimiento clásico con anhídrido sulfuroso o con metanol, permite así mejorar el rendimiento de la instalación de producción de bióxido de cloro utilizando el citado procedimiento y obtener además importantes economías de reactivos químicos, dado que:

20

- por una parte, uno de los reactivos esenciales (HCl) es recuperado de los gases de cola de la instalación;

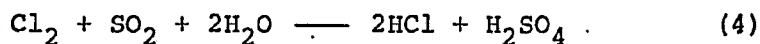
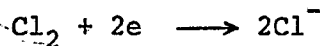
25

- por otra parte, la reducción directa del clorato por el agente reductor anhídrido sulfuroso o metanol a cloruro, necesaria para la reacción básica (2) en el procedimiento clásico con anhídrido sulfuroso o con metanol, que se traduce en un consumo importante del reactivo clorato,

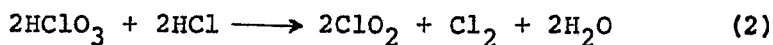
1 queda suprimida y no intervendrá eventualmente nada más
que en caso de que no hubiera suficientes iones cloruro
para que la reacción (2) pueda producirse normalmente.

5 Más especialmente, el procedimiento de la invención
está constituido por las siguientes etapas:

(a) una etapa, llamada de reducción, en la que los
gases de cola a reciclar que contienen cloro entre otros,
se ponen en contacto con un exceso de un agente reductor
gaseoso o líquido y una cantidad determinada de agua en un
10 reactor auxiliar, para reducir la casi totalidad de este clo-
ro a ácido clorhídrico según la reacción siguiente:



15 (b) una etapa, llamada de producción de ClO_2 , en
la que los gases de cola reducidos que salen de la etapa
(a) (conteniendo ácido clorhídrico y el exceso de reduc-
tor) son reciclados en gran parte a un reactor principal
de producción donde se ponen en contacto con una solución
20 de clorato alcalino en medio ácido, para producir ClO_2
según la reacción:



25 (c) una etapa, llamada de decloración, en la que una
pequeña parte de los gases de cola reducidos que salen de
la etapa (a) es reciclada a un reactor secundario donde se

1 pone en contacto con el efluente líquido que sale de la
etapa (b), con el fin de reducir el contenido en elemento
cloro de dicho efluente líquido, bajo todas sus formas
(cloro, ClO_2 disuelto, cloruro, clorato...); esta cantidad
5 de gas de cloro reducido que sale de la etapa (a) y es re-
ciclada al reactor secundario es fijada por el análisis
del efluente líquido a la salida de la etapa (c): las con-
centraciones de cloruro y clorato en este efluente permiten
determinar la cantidad de reductor necesaria para la reali-
10 zación de un equilibrio cloruro-clorato, en la etapa de de-
cloración, que da el mínimo de cloro total en los efluentes
líquidos de salida. En efecto, el reductor reduce el clora-
to a cloruro que reacciona a continuación con el clorato
produciendo los gases ClO_2 , Cl_2 y HCl que se escapan de la
15 solución;

(d) una etapa, llamada de absorción del ClO_2 , en la
que el efluente gaseoso que sale de la etapa (b), llamada
de producción del bióxido de cloro, se pone en contacto
con agua, preferiblemente enfriada a una temperatura com-
20 prendida entre 0 y 10°C , en una columna de relleno, para
disolver casi todo el bióxido de cloro producido y una par-
te solamente del cloro que contiene; esta solución de
 ClO_2 que contiene un poco de cloro puede mantenerse prácti-
camente a la misma temperatura en un depósito de reserva
25 antes de ser utilizada tal como está en la mayor parte de

1 los casos;

5 (e) una etapa, llamada de reciclaje, en la que los gases de cola constituidos por el efluente gaseoso que sale de la columna de absorción del ClO_2 de la etapa (d), eventualmente reunido con el efluente gaseoso que sale de la etapa (c), llamada de decloración, son enviados a un compresor que les comunica la energía necesaria para su reciclaje a la etapa (a) llamada de reducción;

10 (f) eventualmente, una etapa llamada de purga del circuito de gas y de reglaje de la depresión, en la que se agrega delante del compresor una pequeña cantidad constante de aire o de gases neutros con un caudal regulado de manera que se mantiene un contenido conveniente en gases inertes en los gases que salen de la etapa (b), para asegurar la dilución del ClO_2 producido y se extrae del circuito gaseoso, detrás del compresor, una pequeña cantidad de gas de cola de forma que se mantiene constante la presión en el efluente gaseoso que sale de la etapa (b);

15 (g) por último, eventualmente, una etapa de medida y de reglaje, en la que la composición de la solución final de ClO_2 es controlada permanentemente por un analizador continuo que da la composición de ClO_2 y Cl_2 , permitiendo así descubrir cualquier variación de funcionamiento en las etapas (a), (b) y (d); a partir de los resultados del análisis puede realizarse una regulación de la temperatura y/o

20

25

1 del caudal de agua en la etapa de absorción (d); el análisis de los líquidos a la salida de las etapas (b) y (c) permite seguir la evolución química en los reactores y ajustar los caudales de reductor introducidos en dichos
5 reactores.

La comparación del procedimiento de la invención que acabamos de describir con los procedimientos conocidos permite poner en evidencia las nuevas características de la invención, principalmente las siguientes:

- 10
- la etapa (a), que es totalmente nueva;
 - la etapa (b), debido a que sus condiciones operatorias son modificadas por la existencia de la etapa (a);
 - la etapa (c), no solamente porque sus condiciones operatorias son modificadas por la existencia de la etapa (a), sino sobre todo porque el reglaje del caudal de reductor, llamado también caudal del efluente gaseoso que sale de (a) para enviarlo a (c), permite que la concentración de iones cloro en los efluentes líquidos a la salida de la
15 etapa (c) sea mínima;
 - la etapa (d), porque allí solamente se trata el efluente gaseoso de la etapa (b) mientras que en los procedimientos conocidos se tratan juntos los efluentes gaseosos de (b) y (c), lo que arrastra la presencia de impurezas (principalmente de ácido clorhídrico) en la solución de
20 bióxido de cloro producida;
- 25

- 1 - la etapa (e), donde se comprime una mezcla de gases procedentes de (c) y de (d) mientras que en los procedimientos conocidos todo el gas que entra en el compresor procede de la etapa (d);
- 5 - la etapa (f), que permite un funcionamiento regular del sistema de reciclaje y la elección de la proporción de los gases reciclados (por ejemplo entre 90 y 100 % y preferentemente entre 98 y 99,5 %);
- 10 - la etapa (g), porque permite seguir permanentemente la composición del producto fabricado y controlar la reacción de producción.

El bióxido de cloro es un oxidante que se utiliza en numerosas aplicaciones industriales, entre las que se encuentra en primera fila el blanqueamiento de las pastas de papel, seguido del tratamiento de las fibras textiles; también es utilizado para destruir los microorganismos en la esterilización de aguas potables, la desinfección de aguas residuales y en otras industrias biológicas o bioquímicas.

15
20 Pero el bióxido de cloro es un producto difícil de almacenar y de transportar; en efecto, es imposible comprimir el ClO_2 gaseoso porque explosionaría y sus soluciones acuosas sólo se conservan a baja temperatura y son muy corrosivas. Por lo tanto, el bióxido de cloro es producido en la propia fábrica que lo utiliza, lo que multiplica las unidades de producción y también los riesgos debidos a la

25

1 toxicidad del bióxido de cloro y del cloro obtenido como
subproducto y a las propiedades explosivas del bióxido de
cloro.

5 Esta invención aporta una solución ventajosa para la
seguridad de explotación de las unidades de producción de
bióxido de cloro sobre el lugar mismo de utilización, por-
que suprime el problema de los efluentes gaseosos mediante
el reciclaje de los gases de cola a los reactores y porque
10 garantiza por primera vez el funcionamiento estable de las
instalaciones que producen varias toneladas de ClO_2 por día,
con un reciclaje de los gases de cola. Además, esta inven-
ción permite aumentar el rendimiento de ClO_2 mediante la
estabilización del funcionamiento y mejora la pureza de
15 la solución de ClO_2 producida que no está contaminada por
el ácido clorhídrico que sale del reactor de decloración,
ya que los gases que salen de este último son reciclados
según la invención sin pasar por la columna de absorción
de ClO_2 .

20 Esta invención tiene igualmente por objeto una insta-
lación para la puesta en práctica del procedimiento de
producción de bióxido de cloro según la misma.

Esta instalación está constituida por:

- 25 (1) un reactor auxiliar para realizar la etapa (a) de reduc-
ción de los gases de cola, en la que estos gases se po-
nen en contacto con un exceso de reductor y una canti-

1 dad suficiente de agua, estando equipado dicho reactor
auxiliar con medios para alimentar con gas de cola,
agente reductor y agua,

5 (2) un reactor principal para realizar la etapa (b) de pro-
ducción de bióxido de cloro, en el que una gran parte
del efluente gaseoso que sale del reactor auxiliar de
reducción es inyectada por el fondo y puesta en contac-
to con una solución de un clorato alcalino en medio
ácido, comprendiendo este reactor principal lo si-
10 guiente:

- una entrada de solución de clorato alcalino,
- una entrada de ácido y
- una entrada del efluente gaseoso que sale del reactor
auxiliar de reducción,

15 (3) un reactor secundario de decloración para realizar la
etapa (c), en el que una parte determinada del efluente
gaseoso que sale del reactor de reducción es inyectada
por el fondo y puesta en contacto con el efluente lí-
quido que sale del reactor principal; comprendiendo es-
te reactor secundario lo siguiente:

- una entrada del efluente gaseoso que sale del reactor
auxiliar de reducción,
 - una entrada del efluente líquido que sale del reac-
tor principal,
 - una salida para evacuar el líquido residual de dicho
- 20
- 25

1

reactor de decoloración y

- una salida para los gases residuales de dicho reactor de decoloración,

5

(4) una columna de absorción de relleno, rociada con agua refrigerada para la realización de la etapa (d), en la que el efluente gaseoso que sale del reactor principal se pone en contacto con este agua refrigerada; comprendiendo dicha columna lo siguiente:

10

- una entrada del efluente gaseoso que sale del reactor principal,

- una entrada de agua refrigerada,

- una salida para la evacuación de la solución acuosa de bióxido de cloro obtenida y

15

- una salida para la evacuación de los gases residuales no absorbidos,

20

(5) un circuito para el reciclaje de los gases de cola que unen la salida de los gases de la columna de absorción y eventualmente la salida de los gases del reactor secundario de decoloración con la entrada de un compresor y la salida de dicho compresor con la entrada del reactor auxiliar de reducción,

25

(6) eventualmente una válvula de entrada de un gas de dilución y una válvula automática de salida de los gases de cola, prevista sobre el circuito de reciclaje respectivamente delante y detrás del compresor, estando accionada

1 esta válvula automática por la presión de los gases que
salen del reactor principal y

(7) eventualmente, analizadores a la salida de cada reac-
tor y diversas válvulas de toma de muestras.

5 Otras características y ventajas de la invención se-
rán puestas en evidencia en la siguiente descripción de
ejemplos dados a título explicativo y en modo alguno limi-
tativo, haciendo referencia a los dibujos del apéndice, en
los cuales:

10 - La Figura 1 es una representación esquemática de la
instalación para la puesta en práctica del procedimiento de
esta invención;

15 - La Figura 2 es una representación más detallada de
la instalación según la invención para la fabricación de
 ClO_2 a partir de NaClO_3 , H_2SO_4 y SO_2 , con un reactor de
producción del tipo de air-lift de recirculación.

20 Refiriéndonos a la Figura 1 del dibujo, la reducción
de los gases de cola es efectuada en un reactor auxiliar
de reducción 1. La mayor parte del efluente gaseoso que sa-
le de 1, por el conducto 2, es inyectada por el conducto
2a al fondo del reactor principal 3 donde se efectúan las
reacciones de óxido-reducción que conducen a la producción
del bióxido de cloro. Lo que rebosa del reactor 3 pasa por el
conducto 4 al reactor secundario de decloración 5, donde
25 es inyectado por el fondo, a través del conducto 2b, una

1 fracción dosificada del efluente gaseoso que sale de 1.
La cantidad de efluente gaseoso inyectada por el fondo de
5 es ajustada mediante el análisis del efluente líquido
que sale de 5 por el conducto 6.

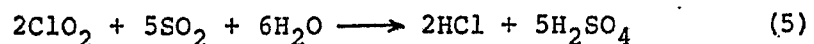
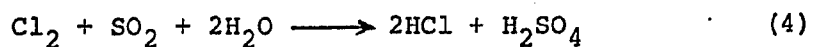
5 La absorción del ClO_2 contenido en el efluente ga-
seoso que sale del reactor 3 por el conducto 7 se efectúa
en la columna de relleno 8, rociada con agua refrigerada
que llega por el conducto 9. La solución acuosa de ClO_2
10 obtenida se analiza de forma continua a la salida 10 de la
columna. Los gases efluentes que salen de la parte superior
de la columna por el conducto 11 son mezclados con los ga-
ses efluentes de 5 que salen por el conducto 12 y devueltos
mediante el compresor 13 a través de los conductos 14 y 15
al reactor de reducción 1, al mismo tiempo que el agua pul-
15 verizada es llevada por el conducto 16. Delante del compresor
está prevista una entrada de aire 17 y detrás del compresor
una salida 18 de una parte del efluente gaseoso. Final-
mente, el control de la instalación es asegurado por diferen-
tes analizadores y tomas de muestras designadas de forma ge-
20 neral por A y TM respectivamente.

El funcionamiento de la instalación representado en
la Figura 1 es descrito a continuación utilizando un agen-
te reductor gaseoso que es el anhídrido sulfuroso gaseoso.

25 El reactor de reducción 1 permite principalmente rea-
lizar la reducción del cloro contenido en los gases de cola

1 por el anhídrido sulfuroso alimentado por el conducto 19;
estos gases de cola contienen aire y/o diluyentes inertes
acompañados esencialmente por Cl_2 , ClO_2 , HCl y H_2O , siendo
pequeña la cantidad de bióxido de cloro ya que es de 5 a 10
5 veces inferior a la de cloro. Puede pulverizarse ventajosamente un pequeño caudal de agua por el conducto 16 en la corriente gaseosa a la entrada del reactor 1, para estar seguro de que hay bastante agua para garantizar la reducción del cloro por el SO_2 . La vaporización del agua pulverizada sirve igualmente para enfriar la mezcla gaseosa re-
10 calentada por el paso por el compresor 13.

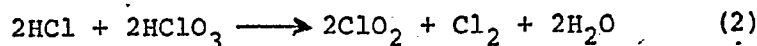
Dado que el anhídrido sulfuroso se introduce en exceso con respecto al Cl_2 y al ClO_2 presentes en los gases de cola reciclados, el volumen del reactor de reducción 1 se
15 selecciona de manera que se favorezca la reacción de reducción del cloro presente a clorhídrico gaseoso según la reacción (4) y que se reduzca al mínimo la reacción parásita de destrucción del bióxido de cloro producido según la reacción (5) que, a igualdad de concentraciones, es mucho más lenta (alrededor de 20 veces menos rápida) que la
20 reacción (4):



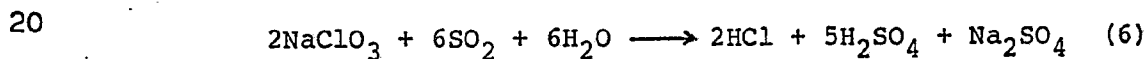
25 De esta forma es mejorado el rendimiento de la instalación, porque una cantidad relativamente importante de los

1. iones cloruro necesarios para la reacción principal de pro-
ducción del bióxido de cloro en el reactor 3 es económica-
mente suministrada por el reactor 1 a partir de los gases
de cola reciclados, al mismo tiempo que una cantidad no desprecia-
5 ble del ClO_2 procedente principalmente del reactor de declo-
ración 5.

La reacción de producción del bióxido de cloro, que
tiene lugar en el reactor 3, es una oxo-reducción, princi-
palmente entre cloruro (que llega por el conducto 2a) y
10 clorato (que llega por el conducto 20), en medio ácido
(que llega por el conducto 21), produciendo además una cier-
ta cantidad de cloro:



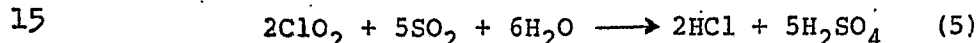
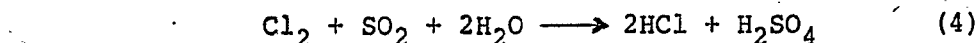
15 La reacción se efectúa en medio ácido sulfúrico 7N-11N,
preferiblemente 8N-10N, con una concentración de clorato
del orden de 0,1 a 0,2M. La temperatura en esta etapa de
producción se mantiene a 25-60°C, preferiblemente a 30-45°C.
La reducción directa del clorato por el SO_2 puede ser con-
siderada como secundaria:



para que pueda producirse normalmente la reacción cloruro-
clorato (reacción 2); en este caso, los iones cloruro se-
rán producidos por reducción directa del clorato por el
25 SO_2 (reacción 6) hasta que la concentración de iones clo-

1 ruro resulte suficiente para mantener la producción del ClO₂ al nivel deseado.

5 La economía de clorato será todavía mayor si se introduce una cierta cantidad de cloruro (que no pase del 16 % del clorato, preferiblemente del 6 % del clorato) con la solución de clorato en el reactor principal 3. Como una parte del SO₂ ha reaccionado en el reactor 1, se deduce que disminuye el riesgo de un exceso de SO₂ en los gases producidos por el reactor 3. En efecto, este exceso sería molesto porque el SO₂, al combinarse al cloro en presencia de agua, produciría ácidos (HCl y H₂SO₄) susceptibles de contaminar la solución de bióxido de cloro y podría incluso destruir una parte del ClO₂ producido:



El caudal de SO₂ introducido corresponde por lo tanto a la producción deseada de ClO₂. Si se produce un ligero desreglaje del caudal, las consecuencias sólo se manifestarán progresivamente, permitiendo al controlador de la instalación reaccionar en tiempo útil. En efecto, el volumen del reactor 3 constituye un volante importante de reactivos, permitiendo que se produzca ClO₂ a una capacidad próxima a la nominal durante un cierto tiempo. Es el análisis periódico del líquido del reactor y el análisis instantáneo de la solución de líquido producida los que permiten des-

1 cubrir este desreglaje y como consecuencia corregir el
caudal incorrecto del reactor.

5 En el reactor 3, el papel de la mezcla gaseosa (efluen-
te gaseoso del reactor de reducción 1) introducida en el
fondo del reactor 3 es múltiple:

- favorecer la reacción de producción del bióxido de
cloro entre reactivos líquidos y reactivos gaseosos;

- garantizar por agitación una homogeneización de la
concentración y de la temperatura de la fase líquida;

10 - finalmente arrastrar los gases producidos (principal-
mente ClO_2) hacia la columna de absorción 8, diluyéndolos
(en el caso de la dilución por aire, el ClO_2 no debe pasar
del 14 % del volumen total de los gases), teniendo en cuen-
ta los riesgos de explosión.

15 El agua refrigerada a 0-10°C, preferiblemente a 5°C,
introducida por el conducto 9 situado en la parte superior
de la columna de relleno 8, circula en contracorriente con
la mezcla gaseosa procedente del reactor 3 a través del
conducto 7 y absorbe la casi totalidad del bióxido de clo-
ro producido, así como una fracción del cloro (alrededor
20 del 25 %). La solución obtenida contiene preferentemente
8 g/l de ClO_2 y menos de 1 g/l de cloro. La concentración
de la solución está regulada principalmente por el caudal
de agua de rociada de la columna de relleno 8.

25 En el reactor de decloración 5, se completa la des-

1 trucción del clorato residual en los efluentes líquidos
que salen del reactor principal 3 mediante la acción conju-
gada de la mezcla SO_2 -gases de cola (procedente del reactor
1 a través del conducto 2b) y de la temperatura (que no
5 pasa de 80°C y preferiblemente es de $70\text{-}80^\circ\text{C}$). Este trata-
miento permite disminuir la concentración de clorato hasta
1 g/l y la concentración total de elemento cloro (en forma
de cloruro + clorato + cloro y bióxido de cloro disueltos)
a menos de 1 g/l. Extrayendo este cloro de los efluentes,
10 se facilita la reutilización del efluente y se aumenta el
rendimiento de la instalación aumentando el contenido en
cloro y ClO_2 en los gases reciclados a través del reactor 1.

 Este resultado se obtiene estableciendo un equilibrio
entre cloruro y clorato (cuyas concentraciones varían en
15 sentido inverso) y mediante un reglaje exacto de la canti-
dad de SO_2 introducida.

 Los gases que salen del reactor de dechloración 5 son
esencialmente Cl_2 y HCl , con una pequeña cantidad de ClO_2 ;
estos gases se mezclan con los gases de cola de la columna
20 8 sin pasar por esta última, con el finde evitar la contami-
nación de la solución de bióxido de cloro obtenida en esta
columna por el ácido contenido en los efluentes gaseosos del
reactor 5.

 La mezcla gaseosa es enviada entonces al reactor 1 por
25 el compresor 13.

1 A título de ejemplo, indicamos a continuación las características de funcionamiento de una unidad de producción industrial según la invención:

Calacidad de producción: 3 Tm/día de ClO_2

5 Caudal de los gases reciclados: $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$

a) Caudales teóricos de los reactivos:

NaClO_3 a 625 g/l (con 6 % de NaCl): 342 l/h

H_2SO_4 al 98 %: 107 l/h

$-\text{SO}_2$ (T = 70°C , P = 3 barías): $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$

10 Agua de absorción (T = 7°C): $15,7 \text{ m}^3/\text{h}$ para una solución de ClO_2 a 8 g/l

b) Consumos de productos químicos observados:

NaClO_3 : 1500 a 1700 kg/Tm de ClO_2

NaCl : 90 a 1000 kg/Tm de ClO_2

15 H_2SO_4 : 1100 a 1600 kg/Tm de ClO_2

SO_2 : 500 a 700 kg/Tm de ClO_2

c) Análisis de la solución de ClO_2 :

ClO_2 : 8,85 g/l

Cl_2 : 0,65 g/l

20 d) Condiciones de funcionamiento del reactor principal 3:

Concentración de ClO_3Na : 20 g/l

Normalidad del ácido sulfúrico : 9 N

Temperatura del líquido : $36-37^\circ\text{C}$

Temperatura de los gases a la salida: 38°C

25 Refiriéndonos a la Figura 2 del dibujo, el anhídrido

1 sulfuroso se introduce en cantidad dosificada, en forma ga-
seosa exenta de líquido y bajo presión, por el inyector 22
que garantiza una buena mezcla con el agua pulverizada que
5 llega por el conducto 16 y con los gases de cola reciclados
que proceden del conducto 14, antes de la introducción en
el reactor de reducción gas-gas 1. Esto está constituido,
en el caso más sencillo, por ejemplo, por una porción de
canalización refrigerada exteriormente, siendo controlados
10 permanentemente la temperatura y el caudal de la mezcla ga-
seosa introducida.

El reactor principal de producción 3 es del tipo
"air-lift" de recirculación de líquido. La distribución y
la dispersión de la mezcla gaseosa en el seno de la masa lí-
quida son realizadas por un difusor 23: este difusor, dis-
15 puesto en el fondo del reactor, puede adoptar la forma de
una campana cilíndrica perforada con un gran número de ori-
ficios del mismo diámetro en toda su cara superior horizon-
tal o la forma de rampas horizontales perforadas, dispues-
tas en coronas concéntricas o cualquier otra forma de equi-
20 po equivalente que permita garantizar una distribución su-
perficial lo más uniforme posible en la sección del reactor
3 que se trata de agitar.

Los gases son conducidos bajo presión al difusor 23
por los tubos 2a que se hunden en el reactor desde su parte
25 superior. Ascenden a la superficie a partir del difusor en

1 forma de burbujas de pequeño diámetro, arrastrando la masa líquida próxima en su movimiento ascendente.

5 Para favorecer este contacto gas-líquido y garantizar un grado de recirculación elevado del líquido en las proximidades del difusor, una disposición ventajosa, interna al reactor, consiste en dividirlo en dos compartimientos concéntricos no estancos. Esta separación puede ser realizada mediante un faldón cilíndrico 24 de titanio, que constituye una chimenea para el paso de la mezcla gas-líquido.

10 Esta mezcla, parcialmente desgasificada en la superficie superior del reactor, vuelve a descender entre el faldón y la pared del reactor y contribuye así al barrido del medio de reacción.

15 La regulación de la temperatura de la masa líquida y la evacuación in situ de las calorías desprendidas por el reactor son realizadas por un serpentín 25 de titanio, colocado en el interior del reactor. Este serpentín está recorrido por un fluido de refrigeración que entra por el conducto 26 y cuyo caudal es regulado por la válvula automática 27 en función de la temperatura del líquido reaccionante. Este mismo dispositivo puede ser utilizado para recalentar, si es necesario, el mismo líquido, por ejemplo en el momento de poner en marcha la instalación de producción. Si el reactor está dividido en dos compartimientos,

20

25

tos, el serpentín podrá ser desdoblado o recorrer sucesiva

1 mente las dos partes del reactor, de forma que garantice la regulación de la temperatura del conjunto del líquido reaccionante, incluso cuando se detiene la agitación.

5 El reactor es perfectamente estanco en su parte inferior: todas las tuberías, canalizaciones y aberturas están situadas por encima de la masa líquida, lo que limita los riesgos de fugas o de estallidos del reactor. El cuerpo del reactor podrá así estar constituido por una resina de poliéster armada con fibra de vidrio, especialmente seleccionada para resistir a la temperatura y a la corrosión de los medios líquidos y gaseos. Los reactivos líquidos (NaClO_3 y H_2SO_4) son introducidos mediante tubos sumergidos 20 y 21, el nivel del líquido en el reactor está fijado por un rebosadero 28 y puede efectuarse el vaciado completo mediante un sistema de sifón. Las concentraciones en el interior del reactor son controladas mediante la toma de muestras en el rebosadero. Si es necesario, pueden efectuarse tomas complementarias en el interior del reactor por sifonado. Una válvula de seguridad 29, que puede ser una válvula de junta de estanqueidad de agua, protege el reactor contra una sobrepresión o una depresión excesiva (en marcha normal, el reactor funciona bajo una depresión muy ligera del orden de 50 a 100 mm de columna de agua).

25 La colocación de una barrera de incendios a la salida de los gases permite a la vez impedir cualquier propagación

1 de la llama al exterior del reactor y limitar el arrastre del líquido por los gases (el ácido contenido en el líquido puede alterar la pureza de la solución de bióxido de cloro producida en la columna de absorción 8).

5 El reactor de decloración 5 es del tipo "air-lift" pero puede ser simplificado con respecto al reactor principal mediante la ausencia de una válvula de seguridad y de un sistema de recirculación. El serpentín 30 sirve aquí para calentar la solución y por lo tanto será alimentado con vapor o agua caliente por la canalización 31 con un caudal regulado en función de la temperatura.

10 El reactor 5 es alimentado por la canalización 4 que procede del rebosadero 28 del reactor principal 3. El efluente líquido sale por el rebosadero 32 y la canalización de evacuación 6. Una toma de muestra a la salida permite conocer la composición de este efluente y regular en consecuencia el caudal gaseoso en el reactor 5. En efecto, una fracción regulable por la válvula 33, del orden del 5 %, de la mezcla SO_2 -gas de reciclaje, es enviada por el conducto 2b al difusor 34 del reactor 5.

20 Después de medido en un rotámetro, el caudal es regulado mediante la válvula manual 33 mientras que la válvula automática 35 situada a la salida de los gases mantiene una presión constante en el interior del reactor. Las variaciones del caudal gaseoso son suficientemente débiles para no

25

1 perturbar la marcha del reactor principal 3. La fracción
del caudal gaseoso enviada a 5 es del orden del 5 % y, por
lo tanto, una variación del 20 % de este caudal sólo supone
una variación del 1 % en el caudal gaseoso enviado al difu-
5 sor 23.

Los gases que salen del reactor principal 3 pasan a
la columna 8 provista de un relleno y rociada con agua por
la canalización 9. El agua de rociada refrigerada realiza a
la vez la absorción del bióxido de cloro y la refrigera-
10 ción de los gases que serán reciclados por el compresor 13,
acompañándose el paso al compresor por una cierta elevación
de la temperatura.

La solución de bióxido de cloro obtenida en la parte
inferior de la columna 8 es controlada por un analizador A
15 que suministra su composición en bióxido de cloro y en clo-
ro. Es enviada a los depósitos de reserva 36 a través de una
columna 37 que desempeña el papel de una protección hidráu-
lica de seguridad que aísla el almacenamiento del resto de
la unidad. Los depósitos 36 están a su vez provistos de una
20 válvula hidráulica de seguridad 36a, siendo recuperado el
bióxido de cloro que se escapa de la solución en el interior
de los depósitos mediante una columna de absorción secunda-
ria 38.

25 Los depósitos de almacenamiento 36 pueden alimentar
permanentemente la utilización (instalación de blanqueo por

1 ejemplo) de solución de bióxido de cloro a través de la canalización 39. Estos depósitos de almacenamiento están provistos de un dispositivo de refrigeración con el fin de limitar las pérdidas de bióxido por gasificación.

5 El reciclado de los gases de cola refrigerados en la columna 8, mezclados con los gases calientes procedentes de 5, es efectuado por el compresor 13 después de la introducción por la válvula 40 de una cantidad muy pequeña de aire o de gas inerte de dilución, regulada mediante un venturímetro. La composición de la mezcla gaseosa de reciclaje puede ser controlada tomando muestras detrás del compresor.

10

15

La válvula automática 41 accionada por la presión de los gases en la parte superior del reactor 3 regula el caudal de escape de los gases de reciclaje. Una pequeña proporción (0,5 a 2 %) no reciclada de la mezcla gaseosa es enviada por el conducto 18 a una columna de absorción secundaria 42 para evitar la expulsión de gases contaminantes a la atmósfera.

20

Las soluciones que salen de las columnas 38 y 42 se mezclan con la solución principal de bióxido de cloro después de controlar su composición mediante toma de muestras. El caudal de estas columnas es suficientemente bajo (inferior al 5 % del caudal total) para no modificar sensiblemente la concentración de la solución de ClO_2 producida.

25

Además de los analizadores que permiten vigilar el

1 buen funcionamiento químico de la instalación, son controla-
dos diversos parámetros físicos: temperatura del líquido y
de los gases en el reactor 3, presión en el reactor 3, caudal
de agua de rociada de la columna 8 de absorción, ausencia de
5 anhídrido sulfuroso líquido en la introducción 19 en el cir-
cuito de los gases. Estos parámetros permiten detectar cual-
quier anomalía en el funcionamiento de la instalación. En ca-
so de variación brutal, que indica un riesgo de descomposi-
ción del bióxido de cloro, son conectados automáticamente un
10 cierto número de dispositivos de seguridad: la producción
de bióxido de cloro es interrumpida rápidamente por parada
de la agitación del reactor (siendo utilizados los gases de
reciclaje para barrer la parte superior del reactor gracias
a la válvula automática 43) y por la parada de los reactivos
15 (SO_4H_2 , clorato, SO_2). Estos dispositivos permiten una pue-
ta en marcha rápida cuando la situación vuelve a la normali-
dad, con objeto de reducir al mínimo las pérdidas de produc-
ción y la dilución en los almacenamientos.

20 En caso de parada del compresor 13, un ventilador
auxiliar 44 provisto de una válvula automática 45 permite
"purgar" el circuito de gases y evitar así cualquier acumu-
lación peligrosa de bióxido de cloro en la instalación. Esta
purga de gas puramente ocasional está conectada a una evacua-
ción general del gas (chimenea o columna de seguridad).

25 La instalación representada en la Figura 2 está

1 prevista para un reductor gaseoso pero puede ser adaptada
fácilmente al caso de un reductor líquido cuya temperatura
de ebullición no sea demasiado elevada, como ocurre con el
metanol.

5 Así, el metanol se introduce en los gases de recicla-
je mediante el pulverizador 16, en forma de gotitas finamen-
te pulverizadas. Este pulverizador 16 sirve por otra parte
para la introducción de un caudal adecuado de agua pulveri-
zada. El metanol y el agua son así arrastrados por la mezcla
10 gaseosa al reactor 1 donde reducen el cloro a HCl. La evapo-
ración refrigera automáticamente los gases reciclados: este
procedimiento será por lo tanto utilizado preferentemente
en los casos donde los gases son calentados fuertemente du-
rante su paso por el compresor 13, es decir, cuando la pre-
15 sión necesaria para la inyección de los gases en la parte
inferior del reactor principal es elevada.

En lo que antecede, el reactor principal de produc-
ción y el reactor secundario de dechloración son del tipo de
cuba agitada y alimentada de forma continua. La agitación,
20 realizada por el borboteo de los gases de cola reducidos,
garantiza una gran homogeneidad de la masa líquida. La in-
troducción de los gases se realiza en el fondo del reactor
mediante tubos porosos o mediante un difusor pero el contac-
to gas-líquido así realizado no es rigurosamente metódico y
25 a veces es difícil evitar una aglomeración de las burbujas

1 en el reactor.

5 Según una variante del procedimiento de la invención que permite poner remedio a estos inconvenientes y garantizar un funcionamiento más eficaz de la instalación de producción, se realiza una contracorriente entre los gases y los líquidos dentro del reactor principal de producción y dentro del reactor secundario de dechloración y se recicla parcialmente el efluente líquido que sale de la parte inferior del reactor principal hacia la parte superior de dicho reactor para realizar la dilución de los reactivos introducidos en la parte superior del reactor, después de refrigeración eventual de dicho efluente líquido y, eventualmente, se recicla parcialmente el efluente gaseoso del reactor secundario de dechloración hacia dicho reactor principal, dispersándolo finamente a un nivel conveniente para equilibrar las presiones.

10

15

20 La utilización de la contracorriente mejora la eficacia y la distribución de los intercambios másicos gas-líquido mediante el aumento de los gradientes de concentración que favorecen estos intercambios (para el SO_2 y el clorato sódico, por ejemplo), tanto más cuando que se combina con perfeccionamientos tecnológicos que garantizan la renovación de las superficies de contacto así como el aumento de la duración y de la regularidad de estos contactos gas-líquido.

25 Pero la contracorriente producida no es completamen-

1 te metódica porque los caudales de los reactivos líquidos
son demasiado bajos para garantizar una rociada conveniente
del reactor principal y evacuar en escala industrial las ca-
lorías desprendidas por la reacción. Por ello, según una ca-
5 racterística de esta invención, se realiza una cierta dilu-
ción de los reactivos introducidos en el reactor principal
mediante un reciclaje parcial del efluente líquido que sale
de la parte inferior del reactor principal hacia la parte
superior de dicho reactor.

10 La puesta en práctica del procedimiento de la inven-
ción puede ser efectuada utilizando como reactores de produc-
ción y de decloración unos reactores de gas-líquido a contra-
corriente, de los tipos clásicos, tales como columnas de pla-
tos perforados con vertederos, columnas de relleno (estando
15 constituido el relleno por anillos Raschig, silletas de
Berl o Intalox, tela metálica, etc).

Según otra característica de la invención, en el fon-
do del reactor principal a contracorriente, con reciclaje de
una parte del líquido reaccionante, se puede conservar venta-
20 josamente cierto volumen de este líquido por debajo del nivel
de introducción de los gases para constituir un volumen tam-
pón, no agitado, que garantiza una cierta estabilidad en la
evolución de las concentraciones de los reactivos por efec-
to de retención, porque el volumen de líquido contenido en
25 un reactor a contracorriente es menor que el contenido en los

1 reactores de cuba agitada generalmente utilizados.

Es en este volumen tampón donde se efectúa la retirada del líquido de reciclaje, permitiendo el tiempo de permanencia suplementario de la solución en la parte baja del reactor que las reacciones en fase líquida transcurran más completamente.

A título de ejemplo, las características de funcionamiento de un reactor de laboratorio según la invención, del tipo de columna de platos perforados con vertederos y reciclaje directo del líquido, están indicadas a continuación.

- columna de 100 mm de diámetro y 1,40 m de altura aproximadamente,
- 3 platos de titanio perforados con 36 agujeros de 2 mm de diámetro,
- volumen total de líquido 8,5 l (de los que 2,5 l están por debajo de la introducción de los gases, formando un volumen tampón),
- caudal del gas de dilución 0,5 a 0,8 Nm³/h,
- producción obtenida 255 g/h de ClO₂,
- producción por unidad de volumen 30 kg/h/m³,
- caudal de reciclaje de la solución 10 l/h,
- concentración de clorato sódico que varía desde 80 g/l aproximadamente para la solución introducida en el plato superior (que contiene los reactivos limpios) hasta 15 g/l en

1 la parte inferior del reactor.

A título de ejemplo, indicamos a continuación las características de funcionamiento de un reactor de laboratorio según la invención, del tipo de columna de relleno inundada, con reciclaje directo del líquido:

- 5
- columna de 100 mm de diámetro y 1,40 m de altura aproximadamente,
 - relleno sobre una altura de 40 cm: anillos Raschig 10 x 10 mm (o rejillas de titanio),
 - 10 - volumen total de líquido 6 l de los que 2,5 l están por debajo de la introducción de los gases,
 - caudal de gas 0,5 a 0,8 Nm³/h,
 - producción obtenida 210 g/h de ClO₂,
 - producción por unidad de volumen 35 kg/h/m³,
 - 15 - caudal de reciclaje de líquido 10 l/h.

El reactor de relleno es una realización más sencilla que el reactor de platos pero no presenta la alternación de los volúmenes líquidos y gaseosos de este último. En efecto, en una columna de platos con vertederos, los volúmenes gaseosos mantenidos entre el nivel de un vertedero y el plato del piso superior desempeñan el papel de un segundo reactor auxiliar de reducción de los gases de cola, pudiendo en este caso ser reducido el reactor auxiliar inicial de reducción al volumen de la tubería de conducción del gas. Si el reactor de relleno no realiza la reno-

20

25

1 vación de la superficie de las burbujas que permite la
columna de platos, la prolongación de los tiempos de contac-
to gas-líquido y la mayor dispersión de las burbujas de
gas que se obtienen en dicho reactor permiten disminuir sen-
5 siblemente el volumen de líquido en el interior del reac-
tor pero esta ganancia es compensada en parte por el volu-
men suplementario ocupado por el relleno.

La buena distribución del gas en este tipo de reactor
provoca la formación de burbujas de pequeño tamaño que fa-
vorecen la producción de espumas, fenómeno que se acentúa
10 si los reactivos contienen impurezas. Entonces puede ser
necesario utilizar productos antiespumantes, como las si-
liconas.

Puede utilizarse ventajosamente una combinación de
15 los dos tipos de reactores anteriores en forma de una co-
lumna con un número reducido de platos de los que algunos
están provistos de relleno. Se rellenarán preferiblemente
los platos de la parte inferior de la columna para favo-
recer la absorción del reductor gaseoso, estando sin relle-
no los platos de la parte superior para aumentar la turbu-
lencia y favorecer el desprendimiento del ClO_2 . La efi-
cacia del reactor principal de producción del ClO_2 , del
20 tipo de contracorriente, que contiene un volumen tampón
de líquido por debajo de la introducción de los gases de
dilución, puede ser aumentada de acuerdo con otra carac-
25

1 terística de la invención mediante la introducción de
una parte ó de la totalidad del reductor (por ejemplo el
anhídrido sulfuroso) en forma no diluída en absoluto por
la parte inferior de dicho reactor. Este procedimiento fa-
5 vorece la absorción del reactor por efecto de gradiente y
permite eliminar mejor el cloro disuelto por reducción en
fase líquida. De la misma forma se puede introducir una par
te del reductor en forma no diluída por la parte inferior
del reactor secundario.

10 La reacción de producción del ClO_2 es así favorecida
en el volumen inferior del reactor, porque la formación
de cloruro por la reacción de reducción del cloro permite
desarrollarse la reacción de cloruro-clorato. Al mismo
tiempo, el trabajo del reactor de decloración es facilita-
15 do por disminución del contenido en cloro de los efluen-
tes del reactor principal.

El bióxido de cloro formado es desgasificado ya sea
en el reactor de decloración o en el reactor principal por
reciclaje.

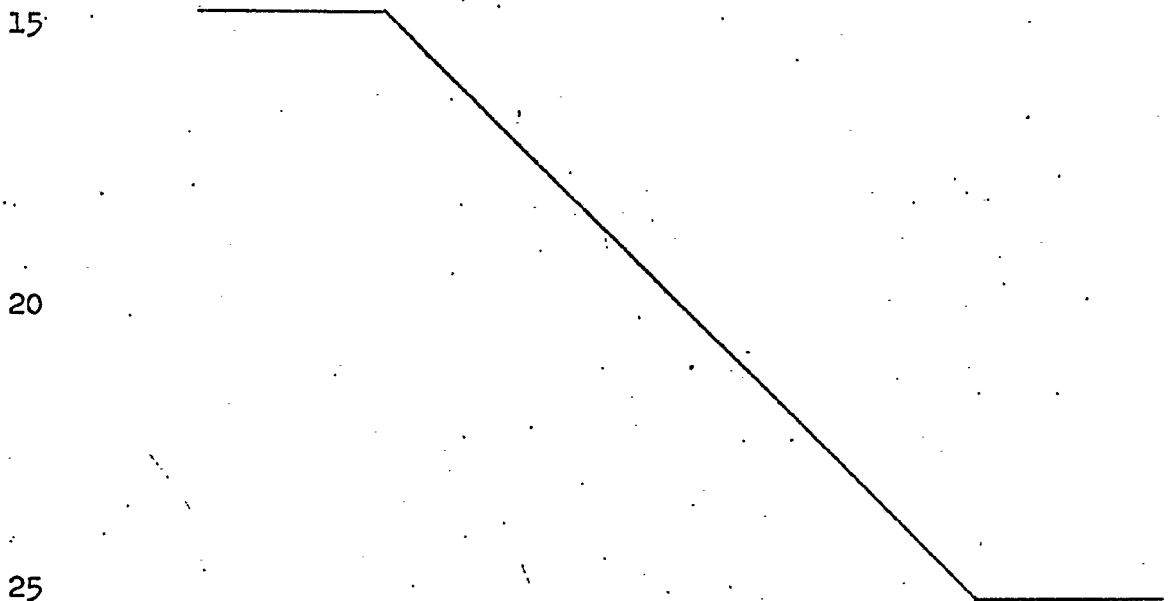
20 Como el caudal de reductor no diluído es pequeño,
su absorción será favorecida mediante la utilización de
un relleno situado en el volumen inferior del reactor prin-
cipal. Como este volumen, poco agitado, se convierte en
una zona importante de la reacción de producción de ClO_2
25 en fase líquida, se produce un desprendimiento de calor

1 importante que puede requerir un sistema eficaz de re-
frigeración. Unos serpentines pueden garantizar ventajosa-
mente la doble función de relleno y refrigeración.

5 A título de ejemplo, en el laboratorio se han obte-
nido los resultados siguientes:

- reactor del tipo de columna de relleno inundada, como el definido en el ejemplo anterior, con relleno de rejillas de titanio. Introducción de la totalidad del anhídri-
do sulfuroso puro por el fondo del reactor,
- 10 - toma de muestras efectuada en la parte inferior del reactor:

a) producción 100 g/h de ClO_2 ; caudal de aire 500 Nm/h;
caudal de SO_2 95 g/h.



	Temperatura (sin refri- geración)	ClO ₂ + Cl ₂ disueltos(g/l)	NaClO ₃ (g/l)	Cloruro Cl ⁻ (g/l)	Normalidad del ácido
SO ₂ mezclado con los gases de dilución	38	2,5	15	2,3	8,9N
SO ₂ puro en el fondo del reactor	39	2,4	11	1,7	9,3N

b) Producción 200 g/h; caudal de aire 700 NL/h; caudal de SO₂ 180 g/h.

	Temperatura (sin refrige- ración)	ClO ₂ + Cl ₂ disueltos (g/l)	NaClO ₃ (g/l)	Cloruro Cl ⁻ (g/l)	Normalidad del ácido
SO ₂ mezclado con el aire de dilución	41	2,3	14	2,0	9,2N
SO ₂ puro por el fondo del reactor	44	3,3	12	1,8	9,35N

	<u>Temperatura (sin refri- geración)</u>	<u>ClO₂ + Cl₂ disueltos (g/l)</u>	<u>NaClO₃ (g/l)</u>	<u>Cl</u>
SO ₂ mezclado con los gases de dilución	38	2,5	15	
SO ₂ puro en el fondo del reactor	39	2,4	11	

b) Producción 200 g/h; caudal de aire 700 Nl/

	<u>Temperatura (sin refrige- ración)</u>	<u>ClO₂ + Cl₂ disueltos (g/l)</u>	<u>NaClO₃ (g/l)</u>
SO ₂ mezclado con el aire de dilución	41	2,3	14
SO ₂ puro por el fondo del reactor	44	3,3	12

$\text{IO}_2 + \text{Cl}_2$ disueltos (g/l)	NaClO_3 (g/l)	Cloruro Cl^- (g/l)	Normalidad del ácido
--	---------------------------	--------------------------------	-------------------------

2,5	15	2,3	8,9N
-----	----	-----	------

2,4	11	1,7	9,3N
-----	----	-----	------

: caudal de aire 700 Nl/h; caudal de SO_2 180 g/h.

$\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2$ disueltos (g/l)	NaClO_3 (g/l)	Cloruro Cl^- (g/l)	Normalidad del ácido
---	---------------------------	--------------------------------	-------------------------

2,3	14	2,0	9,2N
-----	----	-----	------

3,3	12	1,8	9,35N
-----	----	-----	-------

1 En los procedimientos conocidos de fabricación del
bióxido de cloro, la mezcla gaseosa que sale del reactor
de dechloración se mezcla con los gases que salen del reac-
tor principal de producción, antes de pasar a la columna
5 de absorción. Sin embargo, esta mezcla gaseosa contiene
clorhídrico gaseoso, cloro y el exceso de agente reductor,
susceptibles de contaminar la solución de ClO_2 producida.
Según una variante de la invención, para evitar esta conta-
minación, se reciclan los gases que salen del reactor de
10 dechloración directamente hacia el reactor principal, a un
nivel conveniente para equilibrar las presiones, donde se
mezclan con los gases de dilución del ClO_2 .

El clorhídrico gaseoso será así absorbido en el lí-
quido de reacción así como el cloro presente, que igualmen-
15 te puede reaccionar en fase gaseosa con el reductor. Esta
disposición permite aumentar la producción de ClO_2 en el
reactor principal. Con respecto a la solución del reciclaje
a través del compresor, tiene la ventaja de no hacer pasar
por el compresor una mezcla demasiado rica en gases corro-
sivos y de no recalentar los gases fríos que salen de la
20 columna de absorción, por mezcla con los gases calientes
que salen del reactor de dechloración, antes de su paso al
compresor.

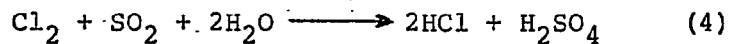
25 En lo que sigue se describe esta variante del proce-
dimiento de la invención haciendo referencia a los dibujos

1 del apéndice, en los cuales:

5 - La Figura 3 es una representación esquemática de la instalación industrial para la puesta en práctica del procedimiento perfeccionado de la invención, que incluye reactores de producción y de dechloración del tipo de columna de platos perforados con vertederos;

- La Figura 4 es una variante de la instalación de la Figura 1, que incluye reactores de producción y de dechloración del tipo de columna de relleno.

10 La instalación de producción de bióxido de cloro representada en la Figura 3 incluye un reactor auxiliar 1 de dimensiones muy reducidas para realizar la reducción de los gases de cola reciclados por el conducto 15 (y conteniendo cloro entre otros productos) mediante un exceso de agente reductor, en este caso anhídrido sulfuroso, alimentado por el conducto 19, en presencia de agua pulverizada introducida por el conducto 16, para transformar este cloro en ácido clorhídrico según la reacción:



20 La mayor parte del efluente gaseoso que sale del reactor auxiliar por el conducto 2 es inyectada por el conducto 2a a la parte inferior de un reactor principal 3 donde se efectúan las reacciones de oxo-reducción que conducen a la producción de dióxido de cloro. Este reactor principal es del tipo de columna de platos perforados 3a con vertede-

25

1 ros, alternando con espacios intercalados 3b comprendidos
entre el nivel de un vertedero y el plato del piso superior.

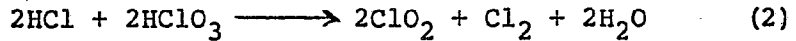
5 Los reactivos líquidos: ácido sulfúrico y solución
de clorato alcalino (eventualmente en mezcla con un cloruro
alcalino), son introducidos en la parte superior de la colum-
na por los conductos de alimentación 21 y 20 respectivamente
y circulan de arriba a abajo en contracorriente con los reac-
tivos gaseosos (efluente gaseoso del reactor auxiliar conte-
niendo HCl y cloro en mezcla con un exceso de agente reduc-
tor) inyectados por la parte inferior de la columna a través
10 del conducto 2a, por encima de un volumen tampón 3c de lí-
quido reaccionante.

15 Una parte del agente reductor, en forma de SO₂ puro,
puede ser introducida ventajosamente por el fondo de la co-
lumna, en la parte inferior de dicho volumen-tampón, por el
conducto 19a.

20 Así, los platos 3a así como el volumen tampón 3c
están llenos de líquido de reacción y están separados por
intervalos 3b llenos de gas por encima de los vertederos,
siendo atravesadas las diferentes capas de líquido reaccio-
nante por los gases en forma de finas burbujas, que presentan
una gran superficie de intercambio gas-líquido.

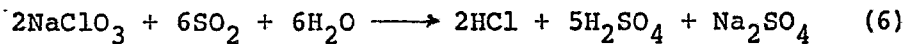
25 La reacción de producción del bióxido de cloro tiene
lugar en el reactor principal 3 en el seno de las capas de
líquido reaccionante; es una oxo-reducción principalmente

1 entre cloruro y clorato en medio ácido, que produce además
una cierta cantidad de cloro:



5 efectuándose esta reacción en medio ácido sulfúrico 7N-11N,
preferiblemente 8N-10N.

La reducción directa del clorato por el SO_2 tiene lugar igualmente en el seno de las capas de líquido reactivo, pero puede considerarse como secundaria:



10 porque sólo interviene si no hay iones cloruro suficientes para que la reacción (2) entre cloruro y clorato pueda producirse normalmente. En tal caso, los iones cloruro serán producidos por reducción directa del clorato por el SO_2 (reacción 6) hasta que la concentración de iones cloruro es suficiente para mantener la producción de ClO_2 al nivel deseado. La economía de clorato será todavía mayor si se introduce una cierta cantidad de cloruro (preferentemente un 6 % del clorato) con la solución de clorato en el reactor principal 3.

20 Por otra parte, la reacción de reducción de los gases de cola (que contienen cloro entre otros productos) por el agente reductor gaseoso (SO_2), con objeto de producir HCl , tiene lugar igualmente en el interior del reactor principal 3, al nivel de los espacios intercalados 3b entre platos, desempeñando dichos espacios intercalados el papel de

25

1 un segundo reactor auxiliar de reducción de los gases de
cola.

La regulación de la temperatura de la masa de líquido
reaccionante puede realizarse mediante un serpentín 46 de
5 titanio, alimentado con agua refrigerada por ejemplo a 5°C
y montado en la parte inferior de la columna. Este serpen-
tín puede servir igualmente para soportar los platos 3a.

El efluente líquido del reactor principal 3, tomado
en el volumen tampón 3c, a una temperatura de 40°C apro-
ximadamente, es extraído mediante una bomba 47:

10 - en parte a la cabeza del reactor secundario de declo-
ración 5, por el conducto 4, un cambiador térmico gas-líqui-
do 48 y un recalentador 49 donde es llevado a una temperatura
de unos 75°C y

15 - en parte a la cabeza del reactor principal 3, a tra-
vés del conducto de reciclaje 50 y de un refrigerante 51
donde es llevado a una temperatura de 25°C aproximadamente,
con objeto de regular la temperatura del reactor principal.

20 El efluente gaseoso que sale por la parte superior
del reactor principal a través del conducto 7 es enviado a
una columna rellena 8 rociada con agua refrigerada que llega
por el conducto 9, para absorber el ClO_2 , producto conteni-
do en dicho efluente gaseoso. La solución acuosa de ClO_2 es
recuperada a la salida de la columna 8 por el conducto 10.

25 El reactor secundario de decloración 5 es igualmente

1 del tipo de columna de platos 5a con vertederos, separados
unos de otros por los espacios intercalados 5b. Por el fon-
do del reactor secundario 5 son inyectados, a través del
5 conducto 2b, una fracción del efluente gaseoso del reactor
auxiliar de reacción 1 así como una cierta cantidad de agen-
te reductor gaseoso, en forma de SO_2 puro, introducido inde-
pendientemente por el conducto 19b para producir una declo-
ración óptima y regulada en función del análisis del efluen-
te líquido residual que sale por la parte inferior de dicho
10 reactor secundario 5 a través del conducto 6.

La reacción de reducción de los gases de cola por
el agente reductor gaseoso tiene lugar igualmente a nivel
de los espacios intercalados 5b.

15 Los gases efluentes salen por la parte superior del
reactor secundario 5 a través del conducto 12, prácticamen-
te en equilibrio térmico con el líquido, es decir a unos
75°C, y pasan al cambiador térmico 48 en el que son enfria-
dos al mismo tiempo que calientan al efluente líquido del
reactor principal 3; a continuación:

20 - o bien son mezclados con los gases efluentes que
salen de la parte superior de la columna rellena 8 a través
del conducto 11 para constituir los gases de cola a reciclar
por el compresor 13 a través de los conductos 14 y 15 hacia
25 el reactor auxiliar de reducción 1, después de la adición
de una pequeña cantidad de aire o de gas neutro que llega por

1 el conducto 17 y/o de la retirada de una pequeña cantidad
de gases de cola por el conducto de salida 18,

5 - o ventajosamente son reciclados por el conducto 52
directamente al reactor principal 3, a un nivel medio con-
veniente de este último para equilibrar las presiones; el
gas clorhídrico contenido en el efluente gaseoso reciclado
es absorbido por el líquido reaccionante así como el cloro
presente en dicho efluente gaseoso reciclado que puede reac-
10 cionar en fase gaseosa con el agente reductor; este tipo de
disposición permite aumentar la producción del bióxido de
cloro en el reactor principal y no hacer pasar por el compresor
una mezcla demasiado rica en gases corrosivos.

15 A título de ejemplo, una instalación semi-industrial
de producción de bióxido de cloro como la descrita anterior-
mente y representada en la Figura 1 presenta las caracterís-
ticas siguientes:

- capacidad de producción nominal 240 kg/día de ClO_2 ,
- capacidad de producción máxima 600 kg/día de ClO_2 ,
- caudal de los gases reciclados 40 a 90 Nm^3/h
- 20 - reactor-columna de vidrio (reactor principal de
producción 3);
 - diámetro 600 mm
 - altura del líquido 4 m,
 - 25 - 6 platos perforados de titanio taladrado por 200 agu-
jeros de 2 mm de diámetro repartidos uniformemente,

- 1
 - altura del líquido encima de cada plato, 50 cm,
 - volumen del líquido debajo de la entrada de los gases 250 l,
 - volumen total de líquido 1,1 m³,
- 5
 - serpentín de refrigeración en titanio de 18,50 m de longitud, que comprende 10 espiras en el volumen inferior y 4 espiras por encima del primer plato; este serpentín es alimentado con agua refrigerada a 5°C,
 - reciclaje directo del líquido variable entre 0 y 2 m³/h (se recomienda un reciclaje permanente mínimo de 0,5 m³/h). Sobre el circuito de reciclaje está montado un cambiador de calor de vidrio,
 - concentración media en la parte superior del reactor 80 g/l de ClO₃Na,
- 10
 - concentración media en la parte inferior del reactor 20 g/l de ClO₃Na,
 - temperatura de alimentación en la parte superior del reactor 25°C,
 - temperatura media del líquido en la parte inferior del reactor 40°C,
- 15
 - reactor secundario (columna de vidrio sin reciclaje del líquido):
 - diámetro 300 mm,
 - altura del líquido 1,25 m
- 20
 - tres platos perforados de titanio taladrados por
- 25

1 50 agujeros de 2 mm de diámetro, repartidos uniformemente,
 - volumen total de líquido 120 l a 180 l,
 - calefacción de la solución a 75°C, garantizada por
 un cambiador exterior de vidrio situado entre los reactores
 5 principal y secundario y alimentado con agua calentada a
 90°C y mediante resistencias eléctricas interiores a la co-
 lumna,

- para una producción de 240 kg/día de ClO_2 :
- caudal de NaClO_3 (conteniendo 6 % en peso de NaCl)

10 27 l/h o 18 kg/h,

- masa de H_2SO_4 necesaria 16 kg/h.

La instalación representada en la Figura 4 es una
 variante de la de la Figura 1, de la que se diferencia porque:

- El reactor principal 3 y el reactor secundario 5
 15 son del tipo de columna de relleno 53 inundada, con reciclaje
 directo del líquido por el reactor principal,
- la introducción de los gases en estos reactores se
 realiza mediante los difusores 54, 55 y 56,
- la reducción de los gases de cola es efectuada prin-
 20 cipalmente en el reactor auxiliar 1, de tamaño normal.

Habiendo descrito la invención, se considera como una
 novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra propie-
 dad lo contenido en las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 25 1. Un procedimiento de fabricación de bióxido de clo-

1 ro caracterizado porque comprende las etapas de:


- reducir un clorato alcalino en medio ácido. mediante un agente reductor gaseoso o líquido, por lo menos en un reactor de producción.

5 - separar el bióxido de cloro producido del efluente gaseoso que sale de dicho reactor de producción, por absorción en agua refrigerada en una columna de relleno y

10 - reciclar el efluente gaseoso llamado "gas de cola" que sale de dicha columna de absorción hacia el citado reactor de producción, para diluir el bióxido de cloro producido; cuyo procedimiento se caracteriza porque previamente se reducen los gases de cola antes de reciclarlos mediante contacto de estos gases con un exceso del agente reductor gaseoso o líquido, en presencia de agua, en un reactor auxiliar de reducción,
15 con objeto de transformar la casi totalidad del cloro contenido en estos gases de cola en ácido clorhídrico.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque implica las etapas siguientes:

20 (a) una etapa llamada de reducción, en la que los gases de cola a reciclar, que contienen cloro entre otros productos, se ponen en contacto con un exceso de un agente reductor gaseoso o líquido y una cantidad determinada de agua, en un reactor auxiliar, para reducir la casi totalidad del cloro a ácido clorhídrico.
25



1 (b) una etapa llamada de producción de ClO_2 , en la
que los gases de cola reducidos que salen de la etapa de
reducción (a) son reciclados en su mayor parte a un reactor
principal de producción donde se ponen en contacto con una
5 solución de clorato alcalino en medio ácido, para producir
bióxido de cloro,

 (c) una etapa llamada de decloración, en la que una pe
queña parte de los gases de cola reducidos procedentes de la
etapa (a) es reciclada a un reactor secundario donde se po
10 ne en contacto con el efluente líquido que sale de la etapa
de producción (b) para reducir al mínimo la concentración
total de cloro elemental de dicho efluente líquido,

 (d) una etapa llamada de absorción, en la que el
efluente gaseoso que sale de la etapa de producción (b), que
15 contiene el bióxido de cloro, se pone en contacto con agua
refrigerada en una columna de relleno, para separar el bióxi
do de cloro producido en forma de solución acuosa,

 (e) una etapa llamada de reciclaje, en la que los ga
ses de cola constituidos por el efluente gaseoso que sale
20 de la etapa de absorción (d), eventualmente reunido con el
efluente gaseoso que sale de la etapa de decloración (c),
son devueltos a la etapa de reducción (a) a través de un com
presor,

 (f) eventualmente una etapa llamada de purga y de re
25 glaje de la depresión, en la que es admitida en el circuito

1 de reciclaje, delante del compresor, una pequeña cantidad constante de aire o de gases neutros y es retirada del circuito de reciclaje, detrás del compresor, una pequeña parte de los gases de cola.

5 3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque incluye también una etapa (g) de medida y reglaje, en la que, por una parte, la composición de la solución final de ClO_2 , separada en la etapa de absorción (d), es controlada permanentemente por un analizador continuo
10 que da la composición en ClO_2 y en Cl_2 , permitiendo así detectar cualquier variación en el funcionamiento de las etapas (a), (b) y (d) y regular la temperatura y/o el caudal de agua en la columna de absorción y, por otra parte, el análisis de los efluentes líquidos a la salida de las etapas de
15 producción (b) y de decoloración (c) permite seguir la evolución química en los reactores y ajustar los caudales de reductor introducidos en dichos reactores.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque los gases de cola son reciclados a razón de 90
20 a 99,5 %, preferiblemente de 98 a 99,5 %, a la etapa de reducción.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque, en la etapa (b) de producción de ClO_2 , el ácido es una solución de ácido sulfúrico 7N-11N, preferiblemente
25 8N-10N, y la temperatura en esta etapa se mantiene a 25-60°C,



1 preferiblemente a 30-45°C.

5 6. Un procedimiento según las reivindicaciones 2 o 5, ca
racterizado porque, en la etapa de producción de ClO₂, el
clorato alcalino está en mezcla con un cloruro alcalino en
cantidad no superior al 16 % con respecto al clorato.

7. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracteri
zado porque la etapa de decloración se lleva a cabo a una
temperatura no superior a 80°C, preferiblemente de 70 a
80°C.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracte
rizado porque, en la etapa de absorción, el agua refrigera
da está a una temperatura de 0 a 10°C.

15 9. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, ca
racterizado porque el agente reductor gaseoso es el anhídri
do sulfuroso.

10. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, ca
racterizado porque el agente reductor líquido es metanol
pulverizado en finas gotitas.

20 11. Un procedimiento según la reivindicación 2, carácteri
zado porque se utiliza como reactor principal de producción
y como reactor secundario de decloración unos reactores del
tipo de cuba con introducción de los gases por el fondo de
dichos reactores, mediante tubos porosos o mediante difusores.

25 12. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracteri
zado porque se utiliza como reactor principal de producción

1 un reactor del tipo a contracorriente gas-líquido, en el
interior de este reactor se produce una contracorriente
entre los gases de cola reducidos que contienen el exceso
de agente reductor, introducidos por la parte inferior de
5 dicho reactor, y los reactivos líquidos introducidos por
la parte superior del reactor y se recicla en parte el
efluente líquido que sale de la parte inferior del reactor
principal hacia la parte superior de este reactor para rea-
lizar la dilución de los reactivos introducidos, después
10 de la refrigeración eventual de dicho efluente líquido.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracte-
rizado porque se conserva un volumen tampón de líquido reac-
cionante en la parte inferior del reactor principal, por
debajo de la entrada de los gases y el efluente líquido a
15 reciclar es retirado de dicho volumen de líquido.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracte-
rizado porque se introduce una parte del agente reductor
en estado no diluido por el fondo del reactor principal,
a través de este volumen tampón de líquido.

20 15. Un procedimiento según la reivindicación 14, caracte-
rizado porque se dispone un relleno en el reactor prin-
cipal, en la parte inferior de éste.

25 16. Un procedimiento según las reivindicaciones 12 o 13,
caracterizado porque se refrigera el efluente líquido a re-
ciclar mediante un dispositivo de refrigeración montado en

A

1 el exterior del reactor principal sobre el circuito de
reciclaje de dicho efluente líquido.

5 17. Un procedimiento según las reivindicaciones 12 o 13,
caracterizado porque se refrigera la parte inferior del
reactor principal mediante un dispositivo de refrigeración
montado en el interior del reactor, en la parte inferior
de este último.

10 18. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracte-
rizado porque se recicla el efluente gaseoso que sale del
reactor secundario de decoloración hacia el reactor princi-
pal, a un nivel conveniente para equilibrar las presiones.

15 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, caracte-
rizado porque se realiza un intercambio térmico entre el
efluente gaseoso del reactor secundario a reciclar y el
efluente líquido que sale del reactor principal y que se
dirige hacia el reactor secundario.

20 20. Un procedimiento según la reivindicación 19, caracte-
rizado porque se recalienta igualmente el efluente lí-
quido que sale del reactor principal y se dirige hacia al
reactor secundario, mediante un dispositivo calentador, a
una temperatura de 70 a 80°C.

25 21. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracte-
rizado porque el reactor a contracorriente gas-líquido
está seleccionado entre el grupo formado por columnas de
platos perforados con vertederos, columnas de relleno o una



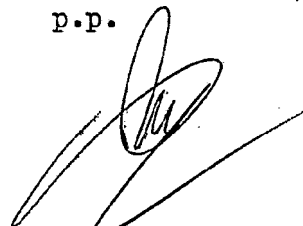
1 combinación de los dos tipos de columnas.

22. Un procedimiento según la reivindicación 14, caracte
rizado porque se introduce una parte del agente reductor,
en estado no diluído, por el fondo del reactor secundario de
5 decloración.

23. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PRO
CEDIMIENTO DE FABRICACION DE BIOXIDO DE CLORO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
10 sente memoria descriptiva que consta de cincuenta y cuatro
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 23 Marzo de 1977
BERNARDO UNGRIA
P.P.



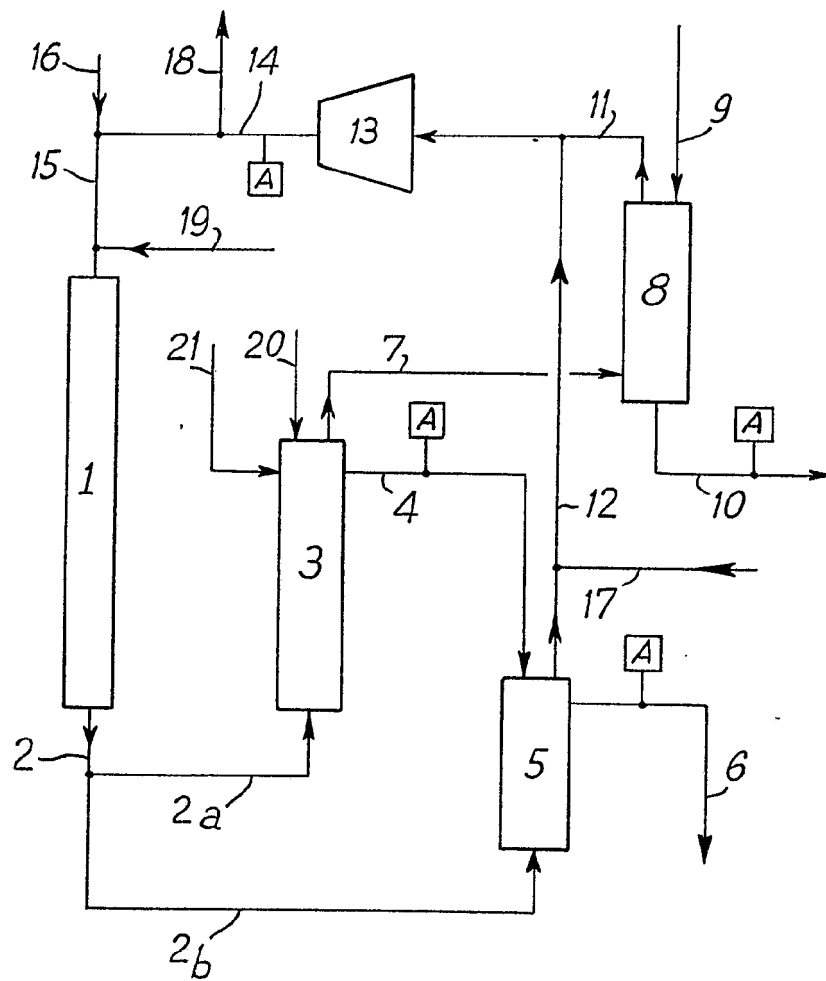
15

20

25



FIG.1



ESCALA VARIABLE

Madrid, 23 de Marzo de 1.977

BERNARDO UNGHIA

p.p.

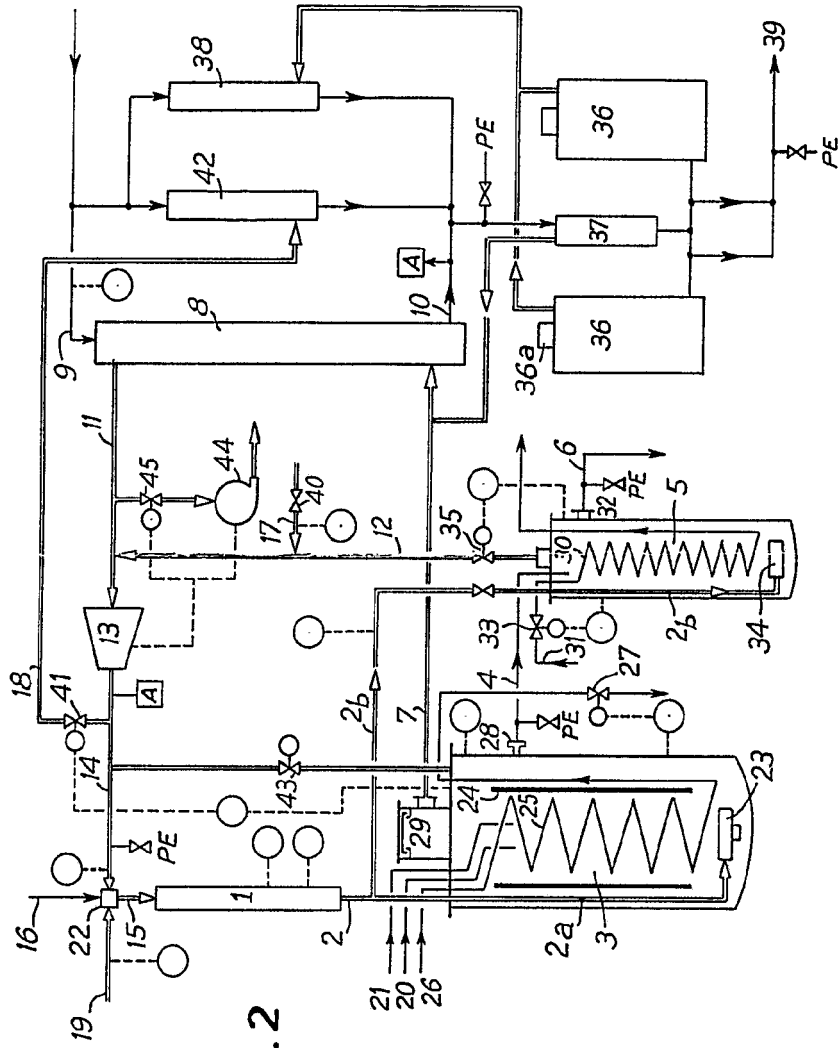
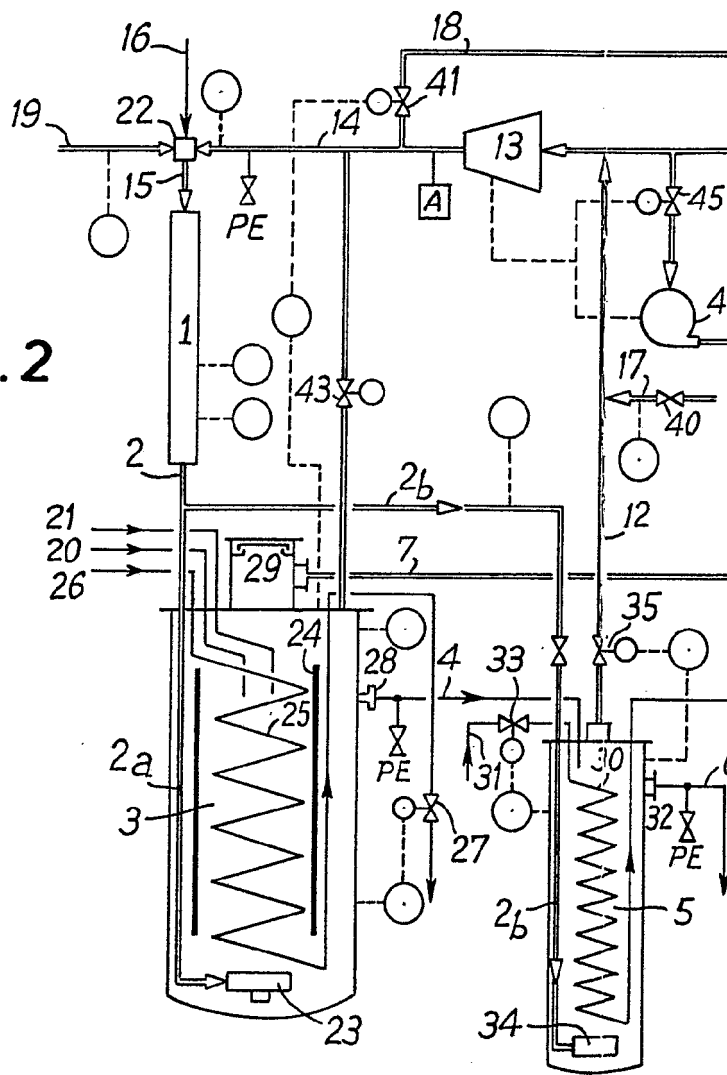
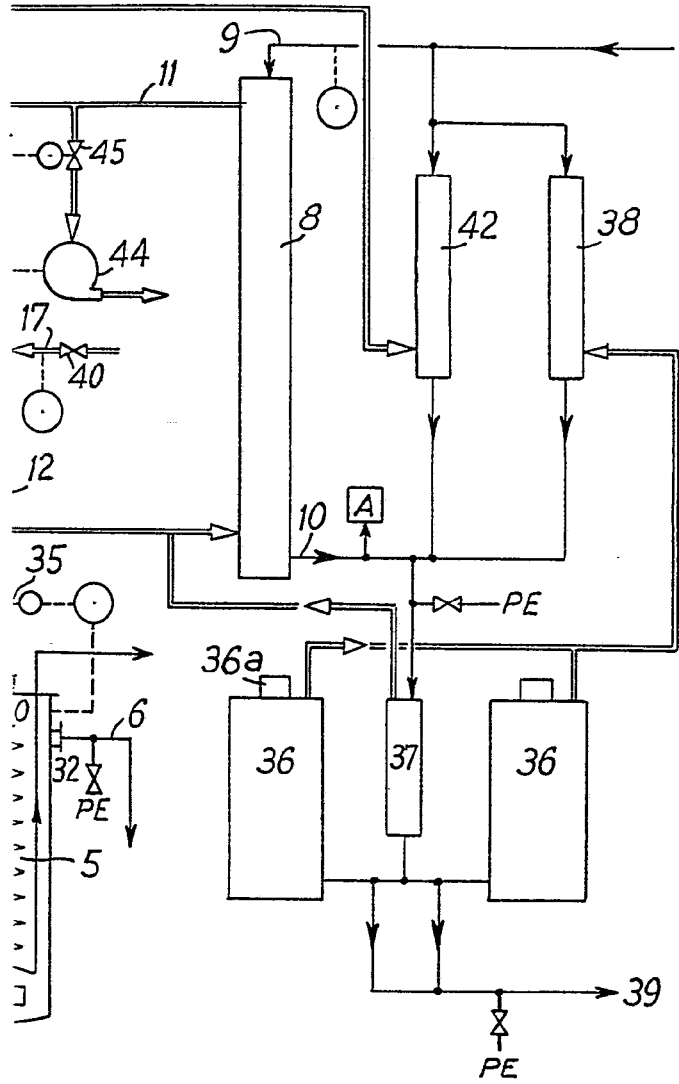


FIG. 2

ESCALA VARIABLE
Medrid. 23 Marzo 1.977
BERNARDO UNGREA
P.P.

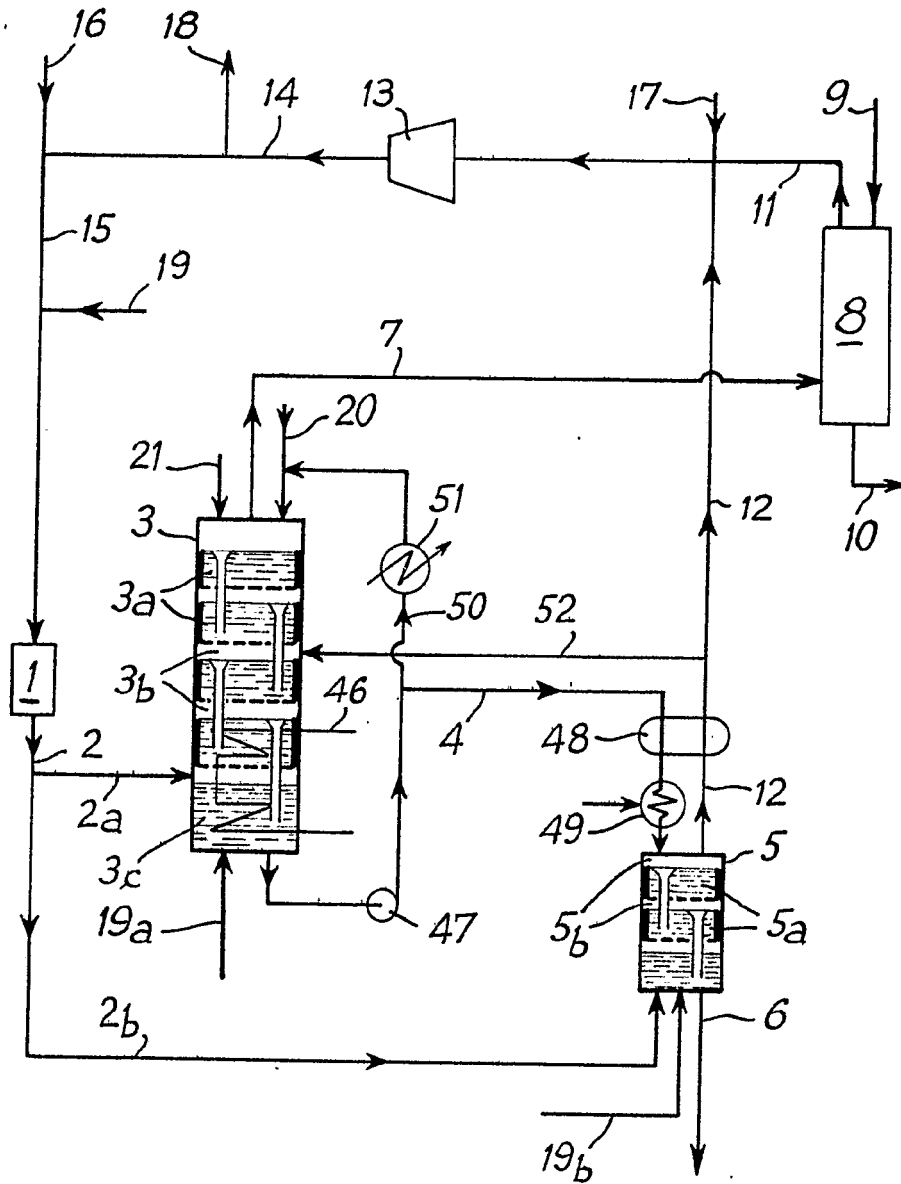
FIG. 2





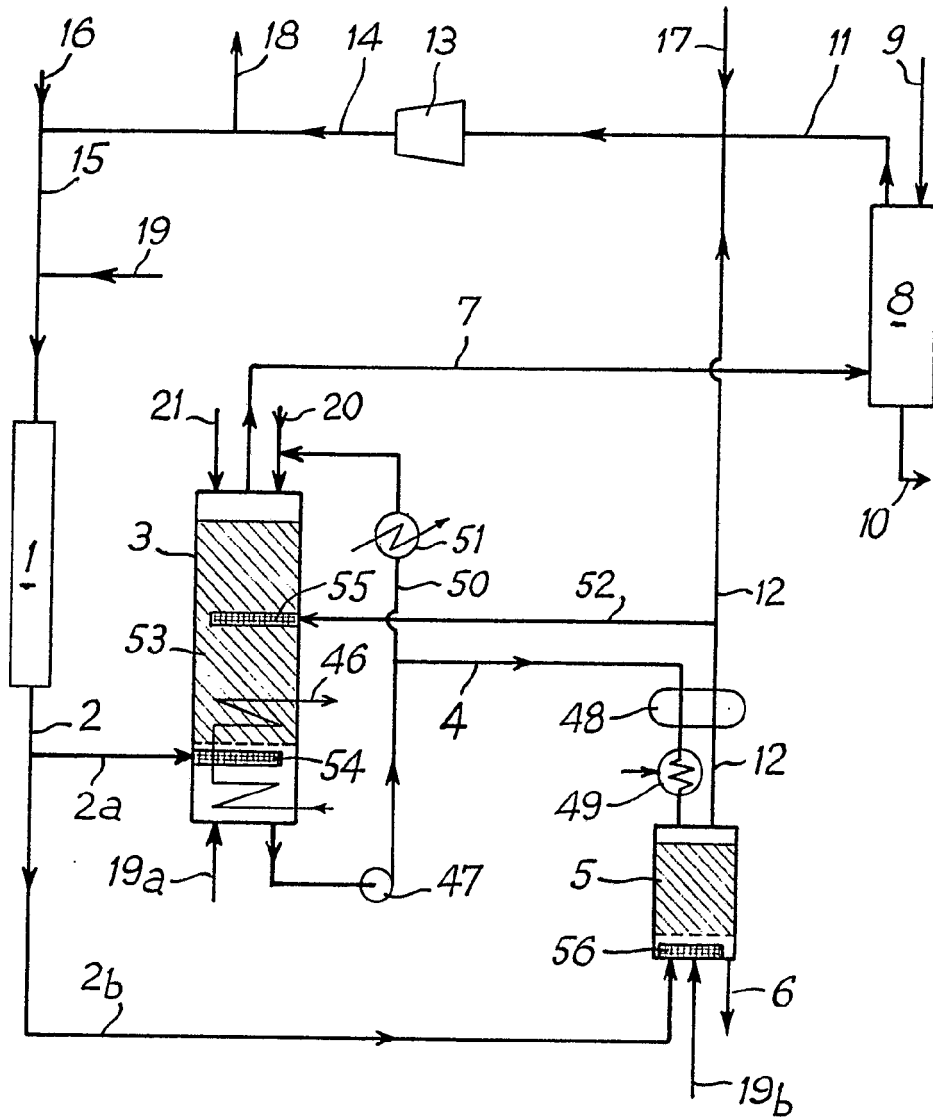
ESCALA VARIABLE
Madrid, 23 Marzo 1.977
BERNARDO UNGREA
P.P.

FIG. 3



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 23 de Marzo de 1977
 BERNARDO UNGRIA
 p.p.

FIG. 4



ESCALA VARIABLE
 Madrid, 23 de Marzo 1.977
 BERNARDO UNGEDA
 P.P.