

20 JUL. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que se presentan en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO

459.006

A1

FECHA DE PRESENTACION

20 mayo 1.977

PATENTE DE INVENCION.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
689.407	24 mayo 1.976	Estados Unidos
689.405	24 mayo 1.976	Estados Unidos
689.406	24 mayo 1.976	Estados Unidos
712.253	6 agosto 1.976	

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE GENERACION CONTINUA DE UNA MEZCLA QUE CONTIENE DIOXIDO DE CLORO, CLORO Y SULFATO.

71 SOLICITANTE (S)	
HOOHER CHEMICALS & PLASTICS CORP.	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Niagara Falla, New York - Estados Unidos.	
72 INVENTOR (ES)	
Willard A. Fuller.	
73 TITULAR (ES)	
El mismo solicitante.	
74 REPRESENTANTE	
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.	

1

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

5

Como el dióxido de cloro es de considerable interés e importancia comercial en los campos del blanqueo de pastas, purificación del agua, blanqueo de grasas, separación de fenoles de los residuos industriales, blanqueo de textiles y similares, es muy conveniente desarrollar procedimientos mediante los cuales pueda ser producido económicamente el dióxido de cloro y pueda ser controlado el tipo de efluentes producidos.

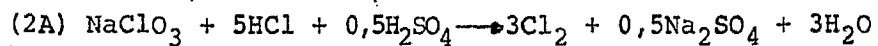
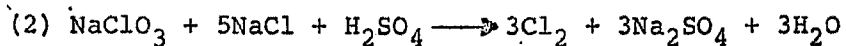
10

15

Uno de los medios de producción de dióxido de cloro consiste en hacer reaccionar un clorato metálico alcalino, un cloruro y un ácido mineral tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y mezclas de ácido sulfúrico con ácido fosfórico y/o clorhídrico.

20

Estas reacciones están ilustradas en las siguientes ecuaciones:



25

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

30

Las reacciones (1) y (1A), que son las preferidas ya

1 que producen fundamentalmente dióxido de cloro, son el resultado del uso de cantidades aproximadamente equimoleculares de clorato y cloruro.

5 Análogamente, puede utilizarse metanol o dióxido de azufre como agente reductor, cuando reacciona con el subproducto cloro para proporcionar el H_2SO_4 y/o el HCl requeridos.

10 Los procedimientos en una sola vasija para la producción de dióxido de cloro han sido descritos en la patente estadounidense 3.563.702 y en la patente británica 1.347.740 que se incorporan aquí por referencia, en cuyos procedimientos se introducen continuamente en un generador-evaporador-cristalizador de una sola vasija, soluciones de un clorato de metal alcalino, un cloruro de metal alcalino y un ácido mineral, en proporciones suficientes para generar dióxido de cloro y cloro, a una temperatura de unos 50 a unos 100°C y una acidez de aproximadamente 2N a más de 12N, con o sin catalizador, separar el agua por evaporación inducida mediante un vacío absoluto de unos 100-400 mm de mercurio, con la consiguiente separación del dióxido de cloro y el cloro, cristalización de la sal del ácido mineral dentro del generador y retirada de los cristales de la vasija.

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

20 Como la reacción transcurre dentro del generador, en las reacciones donde se emplea ácido sulfúrico como ácido mineral reactivo, cristalizan y se sedimentan en el fondo del

1

generador, de donde son retirados en forma de suspensión, cristales de sulfato sódico y de sulfato ácido sódico en cantidades y presencia que dependen en general de la concentración de ácido utilizado.

5

10

15

Además de utilizar ácido sulfúrico, también puede emplearse ácido clorhídrico como reactivo ácido mineral, en cuyo caso los cristales retirados del generador son cristales de cloruro metálico alcalino. Sin embargo, el proceso con ácido clorhídrico produce como subproducto un cloruro de metal alcalino que con frecuencia es menos interesante que el sulfato de metal alcalino. El sulfato sódico es un valioso subproducto, útil en las operaciones de reducción a pasta Kraft, como lo es el dióxido de cloro. Por lo tanto, los sistemas que producen dióxido de cloro y sulfato sódico son especialmente útiles ya que puede conseguirse una coordinación in situ con las operaciones de reducción a pasta, utilizando el producto primario dióxido de cloro y el sulfato sódico recuperado en el proceso de reducción a pasta, especialmente en las operaciones en fábricas de papel Kraft.

20

25

Sin embargo, en algunos casos, las necesidades de sulfato sódico son considerablemente reducidas o evitadas. En ciertos tipos de procesos de reducción a pasta, no es necesario el sulfato sódico. En ciertas operaciones en el molino para pasta Kraft, las necesidades de sulfato sódico pueden ser reducidas o modificadas y la eliminación del exceso de sal produce problemas debidos a las normas de protección ambiental actualmente en vigor. Pero aunque las necesidades de sulfato sódico pueden variar, se mantiene la necesidad del dióxido de cloro.

30

En los casos en que se requieren cantidades reducidas

1 o nulas de sulfato sódico, el procedimiento en una sola va-
sija puede ser transformado para utilizar ácido clorhídrico
como reactivo ácido mineral, en cuyo caso el subproducto es
5 cloruro sódico. Sin embargo, estos sistemas pueden no ser
tan eficientes como los sistemas que utilizan ácido sulfú-
rico. Además, solamente se produce cloruro sódico y en los
casos en que se requieren cantidades variables de sulfato
sódico, la generación de la cantidad precisa de sulfato sódico
10 requeriría transformaciones sucesivas de un sistema con
ácido sulfúrico catalizado a un sistema con ácido clorhídri-
co catalizado, con todos los problemas consiguientes.

Un objeto de esta invención es proporcionar un procedi-
miento en una sola vasija que puede ser operado con la máxi-
ma eficacia para producir dióxido de cloro y recuperar un
15 subproducto salino regulado para producir la sal deseada en
las cantidades precisas, sin necesidad de cambiar las condi-
ciones en el reactor.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un pro-
cedimiento mejorado para el tratamiento de la suspensión de
20 cristales producida en los reactores de una sola vasija para
devolver el clorato y el sulfato contenido en el efluente que
contiene sólidos al generador para su posterior reacción, eli-
minar el sodio por conversión de las concentraciones de sodio
en la sal neutra o ácida deseada, a voluntad y agregar clo-
25 ruro y/o ácido para reciclar al generador.

Un objeto de esta invención es proporcionar un proce-
dimiento mejorado para el tratamiento de la suspensión de
30 cristales producida en el procedimiento de obtención de dióxi-
do de cloro en una sola vasija, separar eficientemente los
constituyentes cristalinos de la misma y recuperar práctica-

1 mente la totalidad del clorato, cloruro y/o ácido sulfúrico
contenido en ella para devolverlos al generador para su pos-
terior reacción.

5 De acuerdo con el procedimiento de esta invención, la
suspensión del proceso en una sola vasija, que utiliza ácido
sulfúrico o mezclas del mismo con ácido clorhídrico o fosfó-
rico, que contiene cristales de sulfato metálico alcalino y
clorato, se introduce en la parte superior de una o más co-
lumnas de metátesis. El sulfato de metal alcalino puede ser
10 convertido en una sal más conveniente por reacción con una
solución de metátesis tal como un ácido, como HCl o ácido
oxálico, para producir una suspensión de sal junto con ácido
sulfúrico o sus sulfatos ácidos. Para producir la suspensión
de sal necesaria, el ácido utilizado debe estar suficiente-
15 mente disociado en solución para que la solubilidad en dicha
solución de la sal de metal alcalino sea sobrepasada.

20 Por ejemplo, se agrega continua o intermitentemente,
a través de una entrada situada cerca del fondo de la colum-
na de metátesis y en contracorriente con el flujo descendente
de la suspensión, ácido clorhídrico acuoso a una concentra-
ción del 10 al 37 % en peso aproximadamente, reaccionando
los cristales contenidos en la suspensión con el ácido clor-
hídrico para producir cloruro sódico, ácido sulfúrico y sul-
25 fatos ácidos, el ácido sulfúrico regenerado, los sulfatos
ácidos y los cloratos se lavan para sacarlos de la columna
y llevarlos al generador y el cloruro sódico puede ser reti-
rado como suspensión acuosa a través de una salida situada
cerca de la parte inferior de la columna de metátesis.

30 El uso de este procedimiento presenta muchas ventajas.
Permite emplear en el generador-evaporador-cristalizador de

1 una sola vasija la reacción con ácido sulfúrico que es mucho
más eficiente, sin tener que cambiar a la reacción con ácido
clorhídrico menos eficiente, en los casos en los que se re-
quieren menores cantidades del subproducto sulfato sódico.
5 En los casos donde se desean mayores cantidades de sulfato
sódico, este procedimiento permite aumentar o maximizar di-
chas cantidades simplemente reduciendo o sustituyendo periód-
dicamente la corriente de ácido clorhídrico por el fondo de
la columna de metátesis por una corriente de agua de lavado.
10 En los casos donde se ha de conseguir la producción máxima
de sulfato sódico, el flujo ascendente de agua de lavado fun-
ciona devolviendo prácticamente la totalidad del cloruro,
clorato y ácido sulfúrico al generador, de forma continua,
requiriendo una entrada de energía en el sistema relativamen-
15 te baja. Además, bajo estas condiciones, y cuando el genera-
dor opera a grandes concentraciones de ácido, del orden de
10-11N aproximadamente, el lavado con agua permite la recupe-
ración del sulfato sódico como sulfato sódico neutro en con-
traposición con los sulfatos ácidos de sodio indeseables re-
cuperados por las técnicas de filtración de la suspensión
20 empleadas con anterioridad.

En los casos donde el HCl es el ácido mineral del pro-
ceso de generación de dióxido de cloro, este procedimiento
permite utilizar un flujo ascendente de agua de lavado a tra-
25 vés de la columna de metátesis, donde la suspensión descen-
dente es continuamente lavada por la corriente ascendente de
agua de lavado en contracorriente mientras que los cristales
de cloruro de metal alcalino son convenientemente separados
para ser sacados cerca del fondo de la columna, devolviéndo-
30 se prácticamente la totalidad del cloruro, clorato y ácido al

1 generador en una corriente continua.

5 Las velocidades a las cuales se introducen el ácido clorhídrico o el agua por el fondo de la columna de metátesis dependen naturalmente del grado de conversión o de lavado que se desea efectuar. En los casos donde ha de conseguirse una conversión total del sulfato sódico en cloruro sódico, la cantidad de ácido clorhídrico alimentada continuamente a la columna de metátesis será por lo menos el doble de la del sulfato sódico producida en el reactor, calculado sobre una base molar. En los casos donde el sulfato sódico a separar ha de ser reducido en cantidades predeterminadas, se realiza un ajuste del caudal del ácido clorhídrico en la columna de metátesis para permitir que se produzca eficazmente el grado deseado de conversión, recuperándose el sulfato sódico no convertido por el fondo de la columna. Análogamente, el ácido oxálico forma una suspensión de oxalato sódico que se somete a la operación anterior.

15 Alternativa y simultáneamente, cuando el proceso de generación utiliza ácido sulfúrico o mezclas con ácido clorhídrico o fosfórico, pueden suministrarse cloruros al generador utilizando una solución acuosa de un cloruro de metal alcalino o alcalino-térreo en la columna de metátesis. Por ejemplo, puede utilizarse cloruro potásico, con lo que se forma una suspensión de sulfato potásico y una solución de cloruro sódico. El cloruro sódico se transfiere por lavado al generador y se recupera una suspensión de sulfato potásico. Análogamente, la recuperación de sulfatos de otros metales alcalino-térreos o alcalinos puede ser efectuada con entrada de cloruro al generador.

25 Sin embargo, se sobreentiende que si se utilizan simul-

1 táneamente un ácido y una sal de metal alcalino o alcalino-
térreo o una mezcla de las mismas, puede formarse una suspen-
sión mixta de sales que puede plantear nuevos problemas de
separación. Esto puede evitarse utilizando columnas múltiples
5 de metátesis y/o separación sobre un solo generador, ya sea
en paralelo o en cascada, para conseguir productos más puros

La suspensión que sale de la columna de metátesis pue-
de ser lavada por elutración en una columna separadora dis-
tinta o elutriada por integración en el fondo de la columna
10 de metátesis, en cuyo caso la entrada de solución de metáte-
sis debe realizarse hacia el centro de la columna.

El tamaño de la columna de metátesis y separadora pue-
de ser del orden de 6-24" (15-61 cm) de diámetro y 10-15'
15 (3,1-4,6 m) o más de longitud, dependiendo fundamentalmente
del tamaño del generador empleado.

Las Figuras 1, 2 y 3 son ilustrativas de columnas de
metátesis y separadoras que se emplean ventajosamente en el
procedimiento de esta invención. Las Figuras 1, 2 y 3 son
20 vistas alzadas verticales.

La Figura 1 ilustra una columna combinada de metátesis
y elutración que es ventajosamente empleada en el procedimien-
to de esta invención. El aparato es una columna o torre 1
construída en cualquier material adecuado, por ejemplo tita-
nio, plástico, cerámica o similares. Preferible aunque no ne-
25 cesariamente, la columna es sustancialmente cilíndrica, con
medios de entrada 2 en la porción superior de la misma para
la introducción de la suspensión de cristales procedente del
reactor de vasija única (no mostrado). La porción central de
la columna está provista de una entrada 5 para la solución de
30 metátesis. La porción inferior de la columna dispone de una

1 entrada 3 de agua y un sistema 4 de retirada de los cristales lavados. La columna 1 está dividida en múltiples zonas de tratamiento 6, 8, 10, etc, mediante placas que incorporan por lo menos 1 y preferiblemente múltiples configuraciones 7 en forma de embudo descendente, con aberturas 9 en el vértice para descargar la suspensión hacia abajo en las zonas de metátesis turbulenta 6 y 8 y lavar en las zonas 10, etc, dirigiéndose hacia abajo la suspensión de plato en plato y a través de las sucesivas zonas de metátesis turbulenta y lavado.

5
10
15
20
25
30
Cada plato va provisto de múltiples aberturas 11 situadas en la unión o cerca de la unión de la porción superior de la placa y el sistema en forma de embudo. A medida que la suspensión de cristales desciende por el plato y a través de la abertura 9, el flujo ascendente de solución de metátesis se desvía en parte a través de las aberturas 11, estableciendo un flujo circulatorio alrededor de la configuración en forma de embudo y en su interior, creando turbulencia en las zonas situadas inmediatamente debajo de las aberturas 9, haciendo que el sulfato sódico experimente una reacción de metátesis con la solución de metátesis, mientras que una actividad similar del agua en la sección inferior libera continuamente la sal del clorato, del cloruro y del ácido sulfúrico y permite el paso continuo descendente de la sal para ser retirada a través de la salida 4 y pasada al generador. El control del flujo descendente de los cristales y del grado de turbulencia se realiza convenientemente ajustando los tamaños relativos de las aberturas 9 y 11.

Debe observarse que la entrada de la solución de metátesis también puede ser utilizada como entrada del agua de

1 lavado cuando se desea lavar en esa fase.

La zona 12 del aparato es una zona relativamente no turbulenta, donde los cristales se sedimentan por la acción de la gravedad y no son transportados por el líquido ascendente a la zona de lavado o metátesis situada encima.

5 La columna puede ser colocada inmediatamente debajo del generador, en cuyo caso la suspensión de cristales se mueve por la acción de la gravedad desde el generador (no mostrado) a la columna a través de la entrada 2. El clorato, el cloruro y el ácido son devueltos continua y directamente al generador en esa parte del agua de lavado dirigida por el flujo ascendente al generador.

10 En los casos donde los factores de espacio y de otro tipo requieren que la columna se coloque en un lugar adyacente o alejado del generador, la suspensión de cristales es bombeada mediante bombas adecuadas (no mostradas) a la columna a través de la entrada 2.

15 El número total de platos situados en la columna puede ser modificado, dependiendo en general del tamaño del generador, de las cantidades de suspensión de cristales a manipular en un periodo de tiempo dado y de consideraciones de espacio. En general, en las operaciones donde se utilizan generadores normales con una capacidad de unos 6000 galones (22.713 litros), son adecuadas columnas de unos 10-15 pies (3,1-4,6 m) de longitud y 2-3 pies (0,6-0,9 m) de diámetro, con 8-12 platos situados aproximadamente a una distancia de 1 pie (30 cm).

20 La Figura 2 representa una columna de metátesis útil en el procedimiento de esta invención. Como en el caso de la columna de la Figura 1, ésta puede estar situada junto al ge-

1 nerador de una sola vasija o inmediatamente debajo del mismo.
En los casos donde la columna está situada inmediatamente de-
bajo del generador de una sola vasija, la suspensión de cris-
tales es trasladada continuamente desde el fondo del genera-
5 dor (no mostrado) a la parte superior de la columna 1 en la
zona 4. La solución de metátesis es admitida continuamente a
la columna a través de 2 y asciende por la columna, reaccio-
nando continuamente con los cristales descendentes y devol-
viendo continuamente el clorato, el cloruro y el ácido separa-
10 dos al generador desde la parte superior de la columna. Los
cristales descienden hasta una zona de recogida de cristales
5, desde donde son sacados por la salida 3. Esta última, que
en la figura se encuentra en un punto de la columna 1 situa-
do sobre la entrada 2 de solución de metátesis, puede estar
15 también situada cerca del fondo de la columna.

Como en el caso de la columna de la Figura 1, esta co-
lumna también puede situarse junto al reactor de una sola
vasija, en cuyo caso se utilizan medios de bombeo para ali-
mentar continuamente la suspensión de cristales desde el ge-
20 nerador a la columna y la solución de metátesis agotada que
contiene el clorato, el cloruro y el ácido separados se sa-
ca continuamente por la parte superior de la columna y se
devuelve continuamente al generador a través de medios ade-
cuados de bombeo y entrada.

25 La Figura 3 es una realización de una columna de metáte-
sis de la Figura 1, donde la elutriación se realiza en una
vasija separada.

Aunque el procedimiento de esta invención es especial-
mente adecuado para un proceso de generación de dióxido de
30 cloro en una sola vasija, no se limita a dichos procesos y

1 puede ser fácilmente adaptado a un sistema generador de dióxido de cloro donde la suspensión agotada del generador se
cristaliza en una vasija independiente para poder transportar el clorato, el cloruro y el ácido recuperados al generador.
5

Utilizando el procedimiento de esta invención, se ha encontrado que la cantidad de clorato, cloruro y ácido remanentes en la sal recuperada es aproximadamente de 0,2 a 0,25 de la que queda en la sal cuando se utilizan las técnicas
10 de separación habituales empleando filtros. Además, utilizando el procedimiento de esta invención, donde se hace operar un generador de una sola vasija con ácido sulfúrico y mezclas del mismo a elevadas normalidades del ácido, los sulfatos ácidos indeseables producidos se convierten en sulfato sódico
15 neutro durante la operación del lavado, lo que no es posible cuando se utilizan procesos de separación del tipo de filtración o centrifugación.

Cuando se utilizan en el generador ácido sulfúrico o mezclas del mismo, los caudales descendentes de la suspensión
20 de sulfato y los caudales ascendentes de la solución de lavado y/o metátesis se ajustan de manera que se consigue la máxima eficiencia de lavado y/o conversión sin aumentar sustancialmente las necesidades de vapor de agua para la evaporación a vacío en el generador.
25

En general, la reacción de lavado y conversión requiere ajustar los caudales para obtener un tiempo de retención de alrededor de 10 a 60 minutos, preferiblemente alrededor de
15 a 40 minutos.

30 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar esta invención.

EJEMPLO 1

Utilizando la columna de metátesis mostrada en la Figura 1 con 11 cornisas, la entrada de ácido clorhídrico diluído está situada entre la quinta y sexta cornisas a partir del fondo, con una entrada de agua situada en el fondo de la columna. La reacción de producción de dióxido de cloro en el generador de una sola vasija, que utiliza como ácido mineral el ácido sulfúrico, se ajusta para producir sulfato sódico a un caudal de 57,6 libras (26,12 kg) por hora. En la columna de metátesis se introduce ácido clorhídrico acuoso (al 36 %) a un caudal de 28 libras (12,7 kg) por hora, introduciendo 50 libras (22,68 kg) por hora de agua caliente en el fondo de la columna para lavar el cloruro sódico producido en la columna de metátesis. Por la parte superior de la columna se recuperan 23,5 libras (10,67 kg) por hora de ácido sulfúrico. El análisis de la suspensión de sal recuperada por el fondo de la columna indica que se recuperan 28,06 libras (12,73 kg) por hora de cloruro sódico, 43,82 libras (19,88 kg) por hora de agua, 0,08 libras (0,036 kg) por hora de ácido clorhídrico y 0,02 libras (0,009 kg) por hora de sulfato sódico, lo que indica que la conversión del sulfato sódico en cloruro sódico en la columna es esencialmente completa.

EJEMPLO 2

De forma similar al Ejemplo 1, se introduce cloruro potásico acuoso en la columna de metátesis, por una entrada situada entre cornisas en el centro apropiado de la columna. La reacción que produce dióxido de cloro se ajusta para producir sulfato sódico a un caudal de 71 libras (32,20 kg) por hora. En la columna de metátesis se introduce cloruro potá-

1 sico acuoso, como solución al 30 %, a un caudal de 250 li-
bras (113,40 kg) por hora, añadiendo 200 libras (90,72 kg)
por hora de agua caliente al fondo de la columna para lavar
el sulfato potásico producido en la columna de metátesis.
5 Por la parte superior de la columna se recuperan 58 libras
(26,31 kg) por hora de cloruro sódico.

EJEMPLO 3

Utilizando la columna del proceso de generación del
Ejemplo 1, se ajusta el generador para producir sulfato só-
10 dico a razón de 57,6 libras (26,13 kg) por hora. Se intro-
duce agua por el fondo de la columna a un caudal de 50 li-
bras (22,68 kg) por hora en contracorriente ascendente para
lavar la corriente de sulfato sódico descendente. El análi-
sis de la suspensión de sal recuperada por el fondo de la
15 columna indica que se ha producido una suspensión de sulfa-
to esencialmente neutra.

EJEMPLO 4

Se utiliza el procedimiento del Ejemplo 3 emplean-
do ácido clorhídrico como ácido mineral del generador, pro-
20 duciéndose aproximadamente 50 libras (22,68 kg) por hora de
suspensión de cloruro sódico. Por el fondo de la columna se
introduce agua a razón de 45 libras (20,41 kg) por hora en
contracorriente ascendente para lavar la corriente descen-
dente de cloruro sódico. El análisis de la suspensión de
25 sal retirada por el fondo de la columna indica que se ha pro-
ducido una suspensión de cloruro sódico esencialmente neutro.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

30 1. Mejoras introducidas en un procedimiento de ge-

1 neración continua de una mezcla que contiene dióxido de cloro, cloro y sulfato, donde:

5 (a) se hacen reaccionar continuamente un clorato de metal alcalino, un cloruro y un ácido mineral seleccionado entre ácido sulfúrico y mezclas de ácido sulfúrico con ácido fosfórico y clorhídrico, para generar dióxido de cloro y cloro;

(b) se mantiene una temperatura comprendida aproximadamente entre 50 y 100°C;

10 (c) la acidez de la solución reaccionante se mantiene entre 2 y 12N aproximadamente;

(d) el dióxido de cloro y el cloro producidos en dicha reacción se sacan del reactor;

15 (e) se retira el agua y la sal de metal alcalino de dicho ácido mineral se cristaliza en forma de suspensión acuosa que contiene cantidades minoritarias de clorato, cloruro y ácido;

caracterizadas dichas mejoras porque consisten en:

20 pasar continuamente la suspensión que contiene los cristales de la sal de metal alcalino y del ácido mineral y clorato a la parte superior de una columna de metátesis, por la cual desciende;

25 pasar en contracorriente una corriente de solución acuosa de metátesis que asciende a través de dicha columna a un caudal y en cantidades suficientes para efectuar la reacción de dicha solución con dicha sal de metal alcalino y convertir la sal de metal alcalino en sales de la solución de metátesis, con lo que el clorato, el cloruro y el ácido recuperados de la solución se devuelven continua y sustancialmente a la reacción de (a).

30

1 2. Mejoras según la reivindicación 1, donde la solución acuosa de metátesis es una solución acuosa ácida y dicho ácido está seleccionado entre ácido clorhídrico y ácido oxálico, y el reductor es un cloruro.

5 3. Mejoras según la reivindicación 2, donde la solución de metátesis es una solución acuosa de ácido clorhídrico.

10 4. Mejoras según la reivindicación 3, donde la solución acuosa de ácido clorhídrico tiene una concentración de 32 a 37 % en peso aproximadamente.

 5. Mejoras según la reivindicación 1, donde la solución de metátesis es una solución acuosa donde el soluto está seleccionado entre cloruros de metales alcalinos y cloruros de metales alcalino-térreos.

15 6. Mejoras según la reivindicación 5, donde la solución es de cloruro potásico.

 7. Mejoras según la reivindicación 1, donde las sales de la solución de metátesis son después elutriadas con agua en una columna separadora.

20 8. Mejoras según la reivindicación 7, donde las columnas de metátesis y separadora constituyen un solo aparato unitario.

25 9. Mejoras según la reivindicación 7, donde se introduce agua continuamente en dicha columna de metátesis en el fondo de la misma, para lavar las sales más deseadas.

 10. Mejoras según la reivindicación 7, donde la columna de metátesis y separadora son aparatos independientes.

30 11. Mejoras según la reivindicación 1, donde la reacción generadora de dióxido de cloro se realiza en pre-

1 sencia de por lo menos un catalizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxido de vanadio, iones plata, iones manganeso, iones dicromato y iones arsénico.

5 12. Mejoras según la reivindicación 11, donde la normalidad de la mezcla de reacción de dióxido de cloro se mantiene entre 2 y 5N aproximadamente.

13. Mejoras según la reivindicación 4, donde la solución acuosa ácida se produce introduciendo cloruro de hidrógeno gaseoso en la columna de metátesis.

10 14. Mejoras según la reivindicación 1, donde:

15 (a) se hacen reaccionar continuamente un clorato de metal alcalino, un agente reductor y un ácido mineral fuerte seleccionado entre el grupo formado por ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y mezclas de ácido sulfúrico y un miembro del grupo formado por ácido clorhídrico y ácido fosfórico, en las proporciones necesarias para generar dióxido de cloro y cloro;

20 (b) se mantiene la temperatura entre 50 y 100°C aproximadamente;

25 (c) la acidez de la solución reaccionante se mantiene entre 2 y 12N aproximadamente;

 (d) el dióxido de cloro y el cloro producidos en dicha reacción se sacan del reactor;

30 (e) se saca el agua y la sal neutra de metal alcalino de dicho ácido mineral se cristaliza en forma de suspensión acuosa que contiene cantidades minoritarias de clorato, cloruro y ácido;

 caracterizadas dichas mejoras porque consisten en:

 pasar continuamente la suspensión que contiene los cristales de sal de metal alcalino a la parte superior de

1 una columna de separación, por la cual descenden;
pasar en contracorriente una corriente de agua con-
tinuamente ascendente a través de dicha columna, a un cau-
dal suficiente para efectuar el lavado de los cristales des-
cendentes, con lo que el clorato, el cloro y el ácido recu-
perados son devueltos continuamente y sustancialmente por
completo a la reacción de (a) y

retirar continuamente una suspensión acuosa de cris-
tales de sal neutra sustancialmente pura de sulfato de me-
tal alcalino por el fondo de dicha columna de separación.

15 15. Mejoras según la reivindicación 14, donde el
ácido mineral es ácido sulfúrico, el clorato de metal alcal-
lino es clorato sódico y el agente reductor es cloruro só-
dico.

16. Mejoras según la reivindicación 14, donde el
ácido mineral es HCl.

17. Mejoras según la reivindicación 14, donde el
agente reductor está seleccionado entre metanol y dióxido
de azufre.

20 18. Mejoras según la reivindicación 14, donde se
utiliza dióxido de azufre como agente reductor y se intro-
duce en el proceso en la columna de separación.

19. Mejoras según la reivindicación 14, donde la
temperatura del agua de lavado se mantiene entre 30 y 70°C
aproximadamente.

20. Mejoras según la reivindicación 14, donde el
agua de lavado se introduce continuamente en la columna de
separación a un caudal suficiente para proporcionar alrede-
dor de 0,2 a 4 kg de agua por cada kg de cristales de sal
metálica alcalina producidos en dicho generador-evaporador

1

cristalizador.

5

21. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO DE GENERACION CONTINUA DE UNA MEZCLA QUE CONTIENE DIOXIDO DE CLORO, CLORO Y SULFATO.

10

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

15

Madrid, 20 mayo 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20

25

30

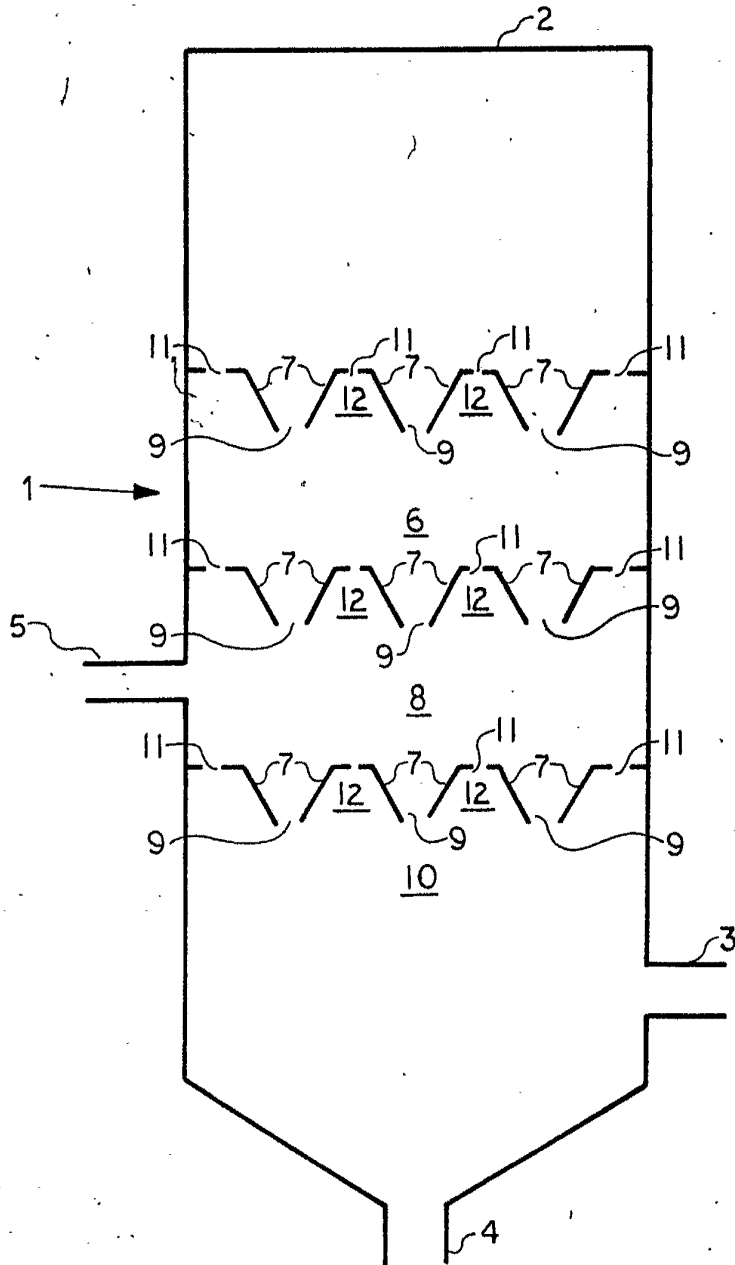


FIG. 1

ESCALA VARIABLE
Madrid, 20 Mayo de 1977
BERNARDO UNGRIA
P.P. *[Signature]*

SPAIN

HOCKER CHEMICALS & PLASTIOS CORP.

3 HOJAS/2

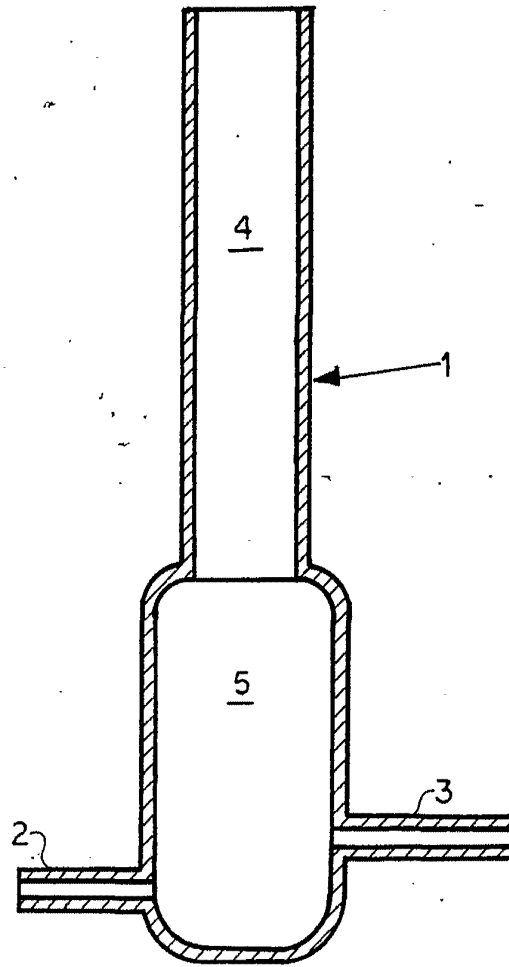


FIG. 2

ESCALA VARIABLE
Madrid, 20 Mayo de 1977
BERNARDO UNGRIA
P.D.

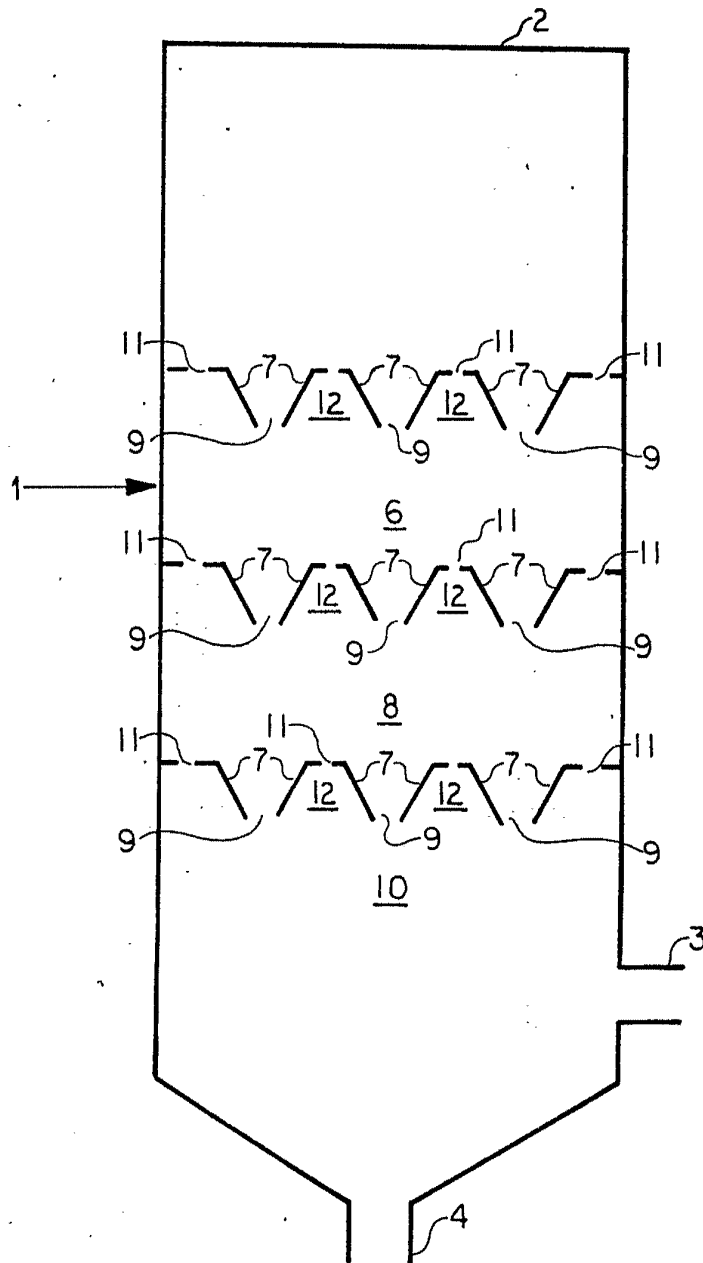


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
Madrid, 20 Mayo de 1977
BERNARDO UNGRIA
P.P.