



20 JUL. 1978

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

(10) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)	465.644	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	30.12.77	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
755,925	30.12.76	Estados Unidos

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1B	

(54) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO DE CLORO.

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

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Niagara Falls, New York - Estados Unidos -

(72) INVENTOR (ES)
Willard A. Fuller y Earl A. Schilt.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporciona un procedimiento mejorado para la producción de dióxido de cloro y cloro, donde se hacen circular y reaccionar un clorato de metal alcalino y un ácido fuerte seleccionado entre el grupo formado por ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos, en un evaporador de reacción y cristalización integral, de circulación forzada, que comprende en disposición vertical:

5

- a) una cámara superior de evaporación y cristalización con un tabique cilíndrico dispuesto sustancialmente en dirección vertical que divide por lo menos la porción inferior de la cámara de evaporación y reacción en una primera y segunda secciones cilíndricas esencialmente concéntricas;
- b) una cámara cambiadora de calor y
- c) una cámara de bombeo inferior, con una bomba dispuesta en la misma para provocar la circulación forzada de fluidos dentro del evaporador de reacción.

10

15

Por la parte inferior de la cámara de bombeo se retira una suspensión acuosa de la sal de metal alcalino del ácido fuerte y de la cámara de evaporación se extrae el dióxido de cloro, cloro y vapor de agua.

20

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la generación de dióxido de cloro, económico y de gran rendimiento.

25

Como el dióxido de cloro es de considerable importancia comercial en los campos del blanqueo de la pasta, purificación del agua, blanqueo de grasas, eliminación de fenoles de los residuos industriales, blanqueo de textiles y similares, es muy conveniente disponer de un procedimiento me-

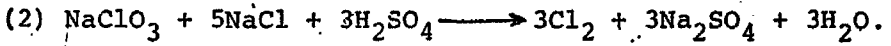
30

1

dian te el cual pueda ser generado económicamente.

5

Un medio de generación de dióxido de cloro consiste en la reacción de un clorato, un cloruro y ácido sulfúrico. Las reacciones que se producen son ilustradas a continuación, empleando a título ilustrativo clorato sódico y cloruro sódico como clorato y cloruro respectivamente.

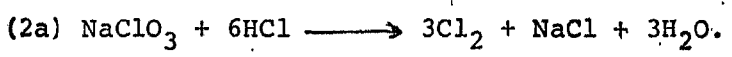
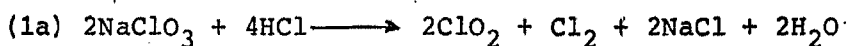


10

Esta técnica de producción de dióxido de cloro se utiliza a escala industrial, introduciéndose continuamente los reactivos en una vasija de reacción y sacándose continuamente de la vasija de reacción el cloro y el dióxido de cloro producidos.

15

Otro medio de generación de dióxido de cloro consiste en hacer reaccionar un clorato con ácido clorhídrico. Las reacciones que ocurren están ilustradas a continuación empleándose clorato sódico como clorato.



20

En estos procedimientos típicamente el cloro, el dióxido de cloro y el agua producidos se retiran en fase de vapor y la sal de metal alcalino se retira de la solución reaccionante por cristalización.

25

Se han empleado diversos procedimientos y sistemas para la generación de dióxido de cloro, cloro y una sal metálica alcalina basados en general en las reacciones indicadas en las ecuaciones anteriores. Entre estos sistemas se encuentran, por ejemplo, los sistemas constituidos por una multiplicidad de generadores que operan en cascada (patente estadounidense 3.446.548 de W.A. Fuller) o una combinación de un

30

1 aparato de zonas múltiples o de aparatos plurales en los
que las diversas operaciones químicas y/o físicas distintas
se han separado en generación de dióxido de cloro, evapora-
ción del agua, cristalización del subproducto salino e intro-
5 ducción de sustancias reaccionantes en el sistema (patente
estadounidense 3.516.790 de 23 de Junio de 1970 y patente
estadounidense 3.341.288 de Partridge, 12 de Septiembre de
1967).

10 Más recientemente se ha propuesto generar en una sola
vasija de reacción el dióxido de cloro, el cloro y una sal
metálica alcalina. Así, por ejemplo, en la patente estadouni-
dese 3.816.077 de Fuller y colaboradores, 11 de Junio de
15 1974, se describe un sistema donde la generación de dióxido
de cloro y cloro, la evaporación del agua y la cristaliza-
ción de una sal metálica alcalina se realizan en una sola
vasija de reacción. Aunque se consigue un notable aumento
del rendimiento combinando estos procesos en una sola vasi-
ja de reacción, el sistema requiere conductos externos, una
20 bomba y un aparato de calefacción para mezclar, calentar,
circular y reciclar la mezcla de reacción. Los expertos en
este campo observarán que hay lugar a mejoras para propor-
cionar un sistema donde se emplee una sola vasija para mez-
clar y controlar la temperatura de las sustancias reaccio-
nantes, generar el dióxido de cloro, evaporar el agua y cris-
25 talizar la sal metálica alcalina, así como conseguir la cir-
culación y recirculación continuas y eficaces de la mezcla
de reacción.

COMPENDIO DE LA INVENCION

30 Esta invención proporciona un procedimiento para la
producción de dióxido de cloro, cloro y una sal metálica

1 alcalina, que consiste en:

(A) alimentar independientemente una solución de clorato metálico alcalino y una solución de ácido fuerte seleccionado entre el grupo formado por ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos, en un evaporador integral de reacción y cristalización, de circulación forzada, que comprende, en disposición vertical:

5
10 (a) Una cámara superior de evaporación, cristalización y reacción con un tabique cilíndrico dispuesto sustancialmente en dirección vertical que divide por lo menos la parte inferior de la cámara de evaporación-cristalización-reacción en una primera y segunda secciones cilíndricas sustancialmente concéntricas;

15 (b) una cámara cambiadora de calor que comprende una multiplicidad de elementos tubulares dispuestos verticalmente para la transmisión de los fluidos a través de dicha cámara cambiadora de calor y

20 (c) una cámara de bombeo inferior, con una sección de entrada y una sección de descarga y con una bomba dispuesta en su interior para provocar la circulación forzada de líquido entre las secciones de entrada y descarga;

25 (B) Mezclar las soluciones y hacer circular la mezcla de reacción resultante, en respuesta a la acción de la bomba, consecutivamente desde la sección de descarga de la cámara de bombeo inferior, en sentido ascendente a través de una primera porción de los elementos tubulares, a través de la primera sección cilíndrica de la cámara superior de evaporación-cristalización-reacción sobre el
30 tabique cilíndrico y en dirección descendente a través

1 de una segunda porción de los elementos tubulares hasta la sección de entrada y sección de descarga de la cámara de bombeo inferior;

5 (C) Mantener la mezcla de reacción a un volumen suficiente para llenar por lo menos parcialmente la cámara de evaporación y proporcionar un espacio de separación de líquido-vapor en la región superior de la misma;

(D) Retirar una suspensión acuosa de sal metálica alcalina de dicho ácido de la mezcla de reacción circulante;

10 (E) Retirar dióxido de cloro, cloro y vapor de agua del espacio de separación líquido-vapor de la cámara superior de evaporación-cristalización-reacción.

15 La reacción del clorato de metal alcalino con el ácido fuerte se consigue preferiblemente alimentando las sustancias reaccionantes en corrientes independientes a la vasija de reacción de la que se saca continuamente la mezcla gaseosa de dióxido de cloro, cloro, y vapor de agua mediante la coordinación de la temperatura de la solución reaccionante con la presión en el interior de la vasija, de manera que el
20 agua se evapora de la solución reaccionante en cantidad suficiente para mantener un volumen prácticamente constante de la solución reaccionante. La separación del agua de la solución reaccionante se realiza en cantidad prácticamente igual
25 a la cantidad de agua introducida en el evaporador de reacción más el agua producida en la reacción. La separación de agua realiza varias funciones. Entre éstas se encuentran la dilución del dióxido de cloro gaseoso para evitar el desarrollo de concentraciones explosivas de gas; el barrido de los gases del espacio de vapor situado sobre la solución reaccionante para favorecer el desprendimiento del gas del medio
30

1 líquido; la provisión de un diluyente fácilmente condensable
para el cloro gaseoso producido en la reacción, evitando
con ello el empleo menos conveniente de diluyentes gaseosos
con los consiguientes problemas de separación y el manteni-
5 miento de la saturación de la sal de metal alcalino.

El proceso que está implicado en la generación de
dióxido de cloro, cloro, formación de una sal metálica alcalina y evaporación de agua en la solución reaccionante trans-
curre todo él dentro de la misma solución circulante, sien-
do introducidos continuamente los reactivos necesarios en
10 la solución reaccionante y siendo continuamente retirados
los productos gaseosos de la reacción en mezcla con el vapor
de agua hasta que la sal metálica alcalina sólida cristaliza
simultánea y continuamente de la solución reaccionante.

15 La velocidad de generación de dióxido de cloro en el
procedimiento de esta invención aumenta con la concentra-
ción del clorato metálico alcalino presente en la solución
reaccionante. Por lo tanto, es preferible mantener la con-
centración de clorato metálico alcalino dentro de unos lími-
20 tes de concentración de 0,2 a 5M aproximadamente. Esto es
especialmente cierto cuando se opera entre 60 y 110°C y a
presiones que llegan hasta unos 400 mm absolutos de mercurio,
que son las condiciones que favorecen la solubilidad
de grandes cantidades de clorato metálico alcalino. A medida
25 que disminuye la temperatura en coordinación con el desarro-
llo de un vacío sobre la solución reaccionante para extraer
el vapor de agua, la concentración de clorato es necesaria-
mente reducida para evitar la cristalización de clorato de
la solución que eliminaría cualquier ventaja derivada de una
30 mayor velocidad de reacción. Así, cuando se opera a una pre-

1
sión preferida de unos 100 a 300 mm absolutos de mercurio y a una temperatura comprendida entre unos 65 y 100°C, la concentración de clorato de metal alcalino debe ser alrededor de 0,2 a 3M.

5
La acidez de la solución reaccionante puede mantenerse en cualquier valor comprendido aproximadamente entre 0,5N y 12N, afectando el ácido fuerte utilizado al rendimiento en las cantidades propuestas. Por ejemplo, si se utiliza un sistema con HCl, la normalidad preferida está comprendida entre 0,5 y 3,5N, donde la sal metálica alcalina producida será un cloruro de metal alcalino. Cuando el H₂SO₄ es el ácido preferido utilizado o cuando se emplean mezclas de H₂SO₄ y HCl, una normalidad preferida es alrededor de 1,5 a 12N. En el sistema que opera con H₂SO₄ en unas proporciones de 1,5 a 6N aproximadamente, el producto será un sulfato metálico alcalino y a medida que aumenta la normalidad más allá de 6N aproximadamente, la sal metálica alcalina precipitada será un sulfato ácido de metal alcalino. Además, como es sabido, puede emplearse en el procedimiento de esta invención un agente reductor como metanol, ácido oxálico, dióxido de azufre y similares, que reaccionan con el cloro para aumentar la producción de dióxido de cloro.

15
20
25
30
Mediante el uso de por lo menos un catalizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxido de vanadio, iones plata, iones manganeso, iones dicromato y iones arsénico, en combinación con los ácidos fuertes para convertir el clorato metálico alcalino en dióxido de cloro, los solicitantes han hallado que el rendimiento de dióxido de cloro y la velocidad de reacción aumentan para un valor medio de la acidez de la solución reaccionante comprendido entre 2N y

1 5N aproximadamente. El catalizador preferido es el ion plata.
Deben utilizarse alrededor de 0,001 a 1,5 g de ion plata
por litro de solución reaccionante. Aunque puede utilizarse
5 más de alrededor de 1,5 g de ion plata, no se obtiene un
aumento significativo de rendimiento con un exceso de di-
cho ion.

10 El ion manganeso es también uno de los catalizadores
preferidos. Debe utilizarse alrededor de 0,001 a 4 g de ion
manganeso por litro de solución reaccionante; de nuevo aquí,
aunque puede utilizarse más de 4 g de ion manganeso por li-
tro de solución reaccionante, no se obtiene un aumento sig-
nificativo del rendimiento de dióxido de cloro mediante el
uso de un exceso de dicho ion.

15 El ion dicromato, especialmente en forma de dicromato
de metal alcalino como dicromato sódico potásico, es otro
catalizador preferido. Debe utilizarse a concentraciones del
orden de 0,5 a 25 gramos por litro, entendiéndose de nuevo
que puede utilizarse más de 25 gramos por litro si así se
desea.

20 El ion arsénico y el pentóxido de vanadio también pue-
den utilizarse como catalizadores. Deben encontrarse a una
concentración de 0,05 a 25 gramos por litro aproximadamente.

25 A medida que transcurre la reacción en la vasija, apa-
recen en suspensión cristales de la sal metálica alcalina.
El sólido puede ser retirado de la suspensión por medios co-
nocidos como centrifugación, filtración u otras técnicas de
separación de sales y líquidos.

30 Cuando se emplea ácido clorhídrico como ácido fuerte,
la suspensión del proceso puede introducirse en la parte su-
perior de una columna de separación, como se describe en la

1 solicitud de patente estadounidense número de serie 712.283,
presentada el 6 de Agosto de 1976, para obtener cristales
de la sal cloruro de metal alcalino prácticamente puros en
5 el fondo de la columna mientras se devuelven continuamente
cloruro, clorato y ácido al evaporador de reacción.

Cuando el generador utiliza ácido sulfúrico y mez-
clas de este ácido con clorhídrico, como ácido fuerte, la
suspensión del proceso puede introducirse en la parte supe-
rior de una columna de separación o metátesis como se des-
10 cribe en las patentes estadounidenses 3.976.758, 3.975.505
y 3.974.266 y en las solicitudes de patentes estadouniden-
ses 689.405 presentada el 29 de Mayo de 1976, 689.406 pre-
sentada el 24 de Mayo de 1976 y 689.407 presentada el 24 de
Mayo de 1976, para purificar independientemente las sales
15 resultantes o para obtener otros productos interesantes por
metátesis con o sin retorno de las especies útiles al evapo-
rador de reacción.

Las aguas madres de los cristales pueden utilizarse
de nuevo como aguas de lavado, evacuarse o saturarse de clo-
20 ruro sódico para pasarlas a una célula electrolítica para la
producción de clorato metálico alcalino adicional.

Las presiones parciales y las temperaturas resultan-
tes que prevalecen en la cámara de reacción pueden ser modi-
ficadas mediante la admisión de una corriente de un gas iner-
25 te seco, como nitrógeno o aire. Esto hace posible a su vez
variar la cantidad de agua retirada de la solución reaccio-
nante en forma de vapor. Este último método, sin embargo, tie-
ne el inconveniente de que el dióxido de cloro queda muy di-
luído con gas inerte. Por lo tanto, se prefiere coordinar el
30 vacío y la temperatura de la solución reaccionante de manera

1 que la cantidad de vapor de agua necesariamente separada de la vasija sea evaporada sin necesidad de la introducción de agentes adicionales para retirar el vapor de agua.

5 Para una mejor comprensión de esta invención, remitimos al dibujo que acompaña a esta memoria en el que:

La Figura 1 representa una sección vertical de una realización preferida de un evaporador integral de reacción y cristalización con circulación forzada, empleado en el procedimiento de esta invención.

10 El aparato empleado en el procedimiento de esta invención está construido de manera que se forma una cámara de evaporación, cristalización y reacción, una cámara de intercambio de calor y una cámara de bombeo en forma de unidad vertical integral en la que las sustancias reaccionantes
15 pueden ser introducidas continuamente y la mezcla de reacción puede circular continuamente.

El procedimiento de esta invención será descrito mejor haciendo referencia específica al dibujo de la Figura 1, donde el evaporador integral de reacción y cristalización, de circulación forzada, empleado comprende tres cámaras: una cámara superior 11 de evaporación, cristalización y reacción, una cámara 12 de intercambio de calor y una cámara 13 inferior de bombeo.

25 Dentro de la cámara 11 de evaporación, cristalización y reacción, un tabique cilíndrico dispuesto en dirección sustancialmente vertical 20 sirve para dividir por lo menos la porción inferior de la cámara en una sección exterior 21 y una sección interior 22, siendo ambas secciones
30 unas secciones cilíndricas esencialmente concéntricas. Este cilindro interior dispone en su extremo superior de medios

1 de distribución de la mezcla de reacción uniformemente a través de la interfase entre la mezcla de reacción líquida y el espacio de vapor.

5 La cámara 13 inferior de bombeo está provista de tabiques 14 que sirven para separar la cámara en una sección de descarga 15 y una sección de entrada 16 que están en comunicación fluída directa respectivamente con una porción interna 17 y una porción externa 18 de los elementos tubulares de la cámara 12 de intercambio de calor y a su vez, respectivamente, con la primera y segunda secciones cilíndricas de la cámara de evaporación y cristalización 11. Dentro de la cámara 13 inferior de bombeo, se dispone una bomba 23 para dirigir el flujo de los líquidos desde la sección de entrada 16 a la sección de descarga 15, con el resultado de que la mezcla de reacción puede ser circulada eficaz y continuamente a través de la cámara 12 cambiadora de calor y a la cámara 11 de evaporación-cristalización-reacción, donde el tabique cilíndrico 20 y el elemento de distribución 33 sirven para dirigir el flujo del líquido reaccionante caliente hasta un nivel próximo a la interfase líquido-vapor donde tendrá lugar la evaporación deseada del agua y el desprendimiento de dióxido de cloro y cloro al espacio 19 de separación vapor-líquido. La porción superior del tabique cilíndrico 20 tiene preferiblemente la forma de un embudo, que se abre hacia arriba y el elemento distribuidor 33 es preferiblemente de forma de embudo y está colocado central y concéntricamente con respecto a la porción en forma de embudo del tabique 20. El vapor de agua, el dióxido de cloro y el cloro son retirados a través de los medios de salida 26 desde el espacio de separación

10

15

20

25

30

1 vapor-líquido 19. La mezcla de reacción líquida fluye desde
la interfase vapor-líquido situada sobre la parte superior
del tabique cilíndrico 20 y desciende a través de la sec-
ción cilíndrica externa 21, la porción externa 18 de los
5 elementos tubulares de la cámara cambiadora de calor 12 y
hasta la sección interna 16 de la cámara de bombeo.

La solución de clorato metálico alcalino se introdu-
ce preferiblemente en la cámara de bombeo 13 a través de
unos medios de entrada 24 colocados preferiblemente en la
10 sección de descarga 15 y, en respuesta a la bomba 23, cir-
cula y se mezcla en la forma antes descrita. El ácido fuer-
te es introducido preferiblemente en el líquido ascendente
a través de los medios de entrada 25, colocados preferible-
mente en un lugar situado en la parte inferior de la sec-
15 ción cilíndrica interna 22 de la cámara de evaporación 11,
de manera que se produce una intensa acción de mezclado y
reacción a medida que la mezcla de reacción circula hasta
la parte superior del tabique cilíndrico 20. Preferiblemen-
te los medios de entrada 25 están contruidos con un mate-
20 rial resistente a los ácidos fuertes o protegidos con dicho
material, por ejemplo Teflón. Es preferible introducir el
ácido fuerte a través de los medios de entrada 25 en el lí-
quido ascendente, en estrecha proximidad sobre los elemen-
25 tos tubulares del cambiador de calor, ya que la turbulencia
que se produce a medida que el líquido sale en sentido ascen-
dente de los elementos tubulares para pasar a la cámara 11
de evaporación-cristalización-reacción aumenta la rapidez
de mezcla de las sustancias reaccionantes. A medida que se
30 produce la reacción en la cámara 11 de evaporación y cris-
talización, con generación de dióxido de cloro y cloro, se

1 forma una sal metálica alcalina del ácido fuerte que cristaliza en el líquido evaporante. Los cristales de sal metálica alcalina pueden retirarse en forma de suspensión acuosa a través de los medios de salida 27. La suspensión acuosa
5 puede ser tratada después como se ha descrito anteriormente y las aguas madres pueden ser devueltas a la mezcla de reacción.

10 La bomba 23 puede ser del tipo mecánico, por ejemplo una bomba rotatoria o una bomba propulsora. Alternativamente, puede emplearse como medio de bombeo la subida de un gas utilizando una corriente de aire o de otro gas inerte, ya sea exclusivamente o en combinación con una bomba mecánica.

15 En una realización preferida, dentro del espacio de separación vapor-líquido 19 en la región superior de la cámara 11 de evaporación y reacción está situado un separador de arrastre 28 para efectuar la separación de los líquidos arrastrados de los vapores que han de ser retirados por los medios de salida 26. El separador de arrastre 28 puede
20 ser de cualquiera de los tipos conocidos en este campo, por ejemplo el separador de arrastre del tipo de tela metálica.

25 Preferiblemente la cámara de evaporación-cristalización-reacción va provista de una válvula 32 de alivio de explosiones para proporcionar una salida de emergencia de los gases en el caso de que se produzca un súbito aumento de presión.

30 Aunque las reacciones de este procedimiento pueden llevarse a cabo a la presión atmosférica, se prefiere emplear presiones inferiores a la atmosférica y todavía mejor comprendidas entre unos 50 y unos 500 mm absolutos de mer-

1 curio. Los medios productores de vacío pueden ser cualquier tipo convencional de dispositivo como una bomba de mecánica de vacío, un eductor de agua, un sifón de vapor de agua o similares (no mostrados).

5 La cámara cambiadora de calor 12 comprende una entrada 29 y una salida 30 de fluido cambiador de calor que permite el flujo de un fluido cambiador de calor, por ejemplo vapor de agua, a través del espacio extra-tubular. Además, en el espacio extra-tubular, se dispone preferiblemente
10 te una multiplicidad de diafragmas 31 horizontalmente dispuestos, adaptados para dirigir el flujo del fluido cambiador de calor y en una trayectoria horizontalmente alternante para aumentar al máximo la eficacia de intercambio de calor. El flujo del fluido cambiador de calor se ajusta para conseguir la temperatura de reacción deseada. Para ajustar la mezcla de reacción a la temperatura deseada, se ajusta el grado
15 de vacío aplicado a la cámara del evaporador hasta que la solución reaccionante se encuentra en su punto de ebullición a la temperatura deseada y la velocidad de entrada de calor a la cámara cambiadora de calor se ajusta para elevar la temperatura de la reacción hasta el punto de ebullición y evaporar el agua a una velocidad suficiente para mantener un volumen prácticamente constante de líquido.

20 La evaporación de agua a la velocidad mencionada causa la formación de producto cristalino en la solución reaccionante contenida en la cámara 11 de evaporación-cristalización-reacción. La velocidad de entrada de energía en el sistema desde todos los orígenes después de que se ha alcanzado el estado estacionario es tal que todo el agua que se
25 agrega al sistema y se forma por las reacciones que tienen
30

1 lugar en el mismo, menos el agua de cristalización en cual-
quiera de las sales metálicas alcalinas cristalinas y el
agua de la suspensión acuosa retirada del sistema, se evapo-
5 ra de la solución reaccionante en la cámara de evaporación-
cristalización-reacción y es retirada del sistema en forma
de vapor de agua. Esta velocidad de entrada de energía está
relacionada con la temperatura elegida, el vacío correspon-
diente, la velocidad a la cual se agrega agua al sistema des-
pués de haberse alcanzado el estado estacionario y la velo-
10 cidad a la cual se retira el agua como agua de cristaliza-
ción y como suspensión acuosa.

La temperatura de la mezcla de reacción puede variar
considerablemente de acuerdo con la velocidad de evaporación
deseada y la presión de operación. Sin embargo, se prefiere
15 mantener la mezcla de reacción a la temperatura de ebullición
de unos 65 a unos 100°C, a la presión de operación que es pre-
feriblemente una presión de unos 150 a unos 300 mm de mercurio
y todavía mejor de unos 200 a unos 250 mm de mercurio.

20 El evaporador integral de reacción-cristalización,
con circulación forzada, empleado en el procedimiento de es-
ta invención se somete a la acción corrosiva y corrosiva de
la mezcla de reacción y por lo tanto debe estar construido
en materiales capaces de resistir a este ataque. Además, los
25 materiales de construcción deben ser resistentes al deterioro
a las temperaturas de operación y tener una robustez su-
ficiente para resistir el efecto de la operación a vacío. Se
sabe que el titanio es un excelente material de construcción
para estos fines. Sin embargo el precio del titanio es tal
30 que, por consideraciones económicas, se han utilizado otros
materiales en la técnica anterior, como sustitución parcial

1 o total del titanio. En uno de estos procedimientos de la
técnica anterior para la generación de dióxido de cloro y
cloro, un material de construcción preferida es una resina
de poliéster impermeable al ataque corrosivo del ion cloru-
5 ro y no expuesta a oxidaciones por la acción del dióxido de
cloro ni sometida al ataque por el cloro por adición o sus-
titución y tampoco sometida al ataque corrosivo por el áci-
do mineral empleado en la solución reaccionante. Una resina
de poliéster típica que cumple estos requisitos es la resina
10 de poliéster descrita en la patente estadounidense número
3.816.077, constituida por alrededor de 0,5 moles de ácido
cloréndico y anhídrido maleico y alrededor de 0,5 moles de
neopentilglicol junto con unas 45 partes de estireno por
15 100 partes de resina. La resina propiamente dicha puede pre-
pararse por los procedimientos descritos en la patente es-
tadounidense 2.634.251, cuyo objeto se incorpora aquí expre-
samente por referencia con objeto de ilustrar las técnicas
para la formulación de la resina a partir de los componentes
indicados.

20 Las resinas de poliéster del tipo descrito satisfa-
cen los requisitos de resistencia a la temperatura, robus-
tez mecánica y resistencia a la corrosión. Sin embargo, es-
tos materiales están expuestos a deterioro causado por la
corrosión donde se produce el contacto con los cristales de
25 la sal metálica alcalina. Teniendo en cuenta las considera-
ciones anteriores, es preferible construir el evaporador
integral de reacción y cristalización con circulación for-
zada mediante una combinación de materiales de manera que la
parte del evaporador que está en contacto con la mezcla de
30 reacción líquida se construye en titanio y la parte del eva-

1 porador que está en contacto con los vapores situados sobre el líquido se construye en una resina de poliéster adecuada.

5 En una operación típica, se lleva a cabo el procedimiento de la invención utilizando el esquema de flujo ilustrado en el dibujo para producir una mezcla gaseosa de dióxido de cloro y cloro y la sal sulfato sódico. Se introduce en el lado de descarga de la cámara de bombeo (13), a través de la entrada 24, una solución acuosa de clorato sódico 3,2M y cloruro sódico 3,36M y se hace circular hacia arriba a través de la porción interna (17) de los elementos tubulares de la cámara cambiadora de calor (12). A medida que la solución entra en la porción interna (22) de la cámara de evaporación (11), se agrega una solución acuosa de ácido sulfúrico al 50. % a través de los medios de entrada (25) que se mezcla con la solución ascendente. La presión del sistema se ajusta a unos 200 mm absolutos de mercurio. Se hace pasar vapor de agua a través de la cámara cambiadora de calor (12) mediante la entrada (29) y la salida (30), a un caudal y a una temperatura suficientes para mantener la mezcla de reacción en circulación a una temperatura de unos 78°C. La velocidad de entrada de sustancias reaccionantes se ajusta de manera que el volumen de la mezcla de reacción se mantenga a un nivel constante, por encima de la parte superior del tabique cilíndrico (20) y del elemento de distribución 33 a medida que el exceso de agua agregada con las soluciones de alimentación es expulsada por ebullición, saliendo en forma de vapor de la cámara de evaporación (11) a través de la salida (26), junto con el dióxido de cloro y el cloro generados de la mezcla de reacción. En respuesta a la bomba (23), la mezcla de reacción circula a través de las

10

15

20

25

30

1 cámaras del evaporador de reacción en la forma indicada en
el dibujo que acompaña a esta memoria. A medida que trans-
curre la reacción, se forma dióxido de cloro y cloro que
se sacan junto con el vapor de agua. Cristaliza sulfato só-
5 dico anhidro de la solución y se retira de la mezcla de
reacción a través de la salida (27) de la cámara de bombeo
(13).

10 Se observará que aunque se han descrito en lo que
antecede diversas realizaciones específicas del procedimien-
to de esta invención, pueden emplearse varias modificacio-
nes y combinaciones de estas realizaciones específicas sin
apartarse del espíritu y alcance de la invención. Así, por
ejemplo, aunque el método preferido de circulación de la
mezcla de reacción para conseguir la máxima eficacia de mez-
15 clado y flujo a través de la interfase líquido-vapor es en
la dirección mostrada por las flechas en la Figura 1, esta
dirección del flujo puede ser invertida. Además, aunque en
la realización preferida se ha descrito la cámara 11 de eva-
poración-cristalización-reacción como constituida por dos
20 secciones cilíndricas sustancialmente concéntricas 21 y 22,
estas secciones pueden adoptar otras formas distintas de la
cilíndrica sin efecto adverso sustancial sobre el flujo de-
seado de la mezcla de reacción. Además, aunque se ha ilustra-
do la cámara cambiadora de calor 12 como formada por una mul-
25 tiplicidad de elementos tubulares 17 y 18, puede variarse el
número exacto y el diámetro de los elementos tubulares de
acuerdo con el caudal previsto y las cantidades de mezcla
de reacción a circular.

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

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de dióxido de cloro, cloro y una sal metálica alcalina que consiste en:

(A) introducir independientemente una solución de un clorato metálico alcalino y una solución de un ácido fuerte seleccionado entre el grupo formado por ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos, en un evaporador integral de reacción y cristalización, de circulación forzada, que comprende, en disposición vertical:

a) una cámara superior de evaporación-cristalización-reacción con un tabique cilíndrico dispuesto sustancialmente en dirección vertical que divide por lo menos la parte inferior de la cámara de evaporación-cristalización-reacción en una primera y una segunda secciones cilíndricas sustancialmente concéntricas;

b) una cámara de intercambio de calor constituida por una multiplicidad de elementos tubulares dispuestos verticalmente para la transmisión de los fluidos a través de dicha cámara de intercambio de calor y

c) una cámara inferior de bombeo con una sección de entrada y una sección de descarga y con medios de bombeo dispuestos en su interior para provocar la circulación forzada de líquido entre las secciones de entrada y descarga;

(B) mezclar las soluciones y hacer circular la mezcla de reacción resultante, en respuesta a los medios de bombeo, consecutivamente desde la sección de descarga de la cámara de bombeo inferior, ascendiendo a través de una primera parte de los elementos tubulares, a través de la primera sección cilíndrica de la cámara superior de evaporación-cristalización-reacción sobre el tabique cilíndrico y descen-

1
5
10
15
20
25
30

1

diendo a través de una segunda porción de elementos tubulares en la sección de entrada y sección de descarga de la cámara inferior de bombeo;

5

(C) mantener un volumen de la mezcla de reacción suficiente para llenar por lo menos parcialmente la cámara de evaporación y proporcionar un espacio de separación vapor-líquido en la región superior de la misma;

10

(D) retirar una suspensión acuosa de una sal metálica alcalina de dicho ácido de la mezcla de reacción circulante;

15

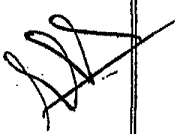
(E) sacar dióxido de cloro, cloro y vapor de agua del espacio de separación vapor-líquido de la cámara superior de evaporación-cristalización-reacción.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde dicho tabique cilíndrico adopta la forma de embudo en su porción superior y en su interior está situado centralmente un elemento distribuidor en forma de embudo.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde la mezcla de reacción se hace circular consecutivamente hacia arriba a través de una sección interna de descarga de la cámara de bombeo, una primera porción interna de elementos tubulares de la cámara cambiadora de calor, a través de una primera sección cilíndrica central de la cámara de evaporación-cristalización-reacción dentro del tabique cilíndrico y hacia abajo a través de una segunda sección externa de la cámara de evaporación-cristalización-reacción, una segunda porción externa de elementos tubulares de la cámara cambiadora de calor y a través de una sección externa de entrada de la cámara de bombeo.

25



30

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, don-

1

de la solución de clorato metálico alcalino se introduce en la sección de descarga de la cámara de bombeo.

5

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde la solución de ácido fuerte se introduce en la mezcla de reacción que circula en sentido ascendente en la porción inferior de la primera sección cilíndrica de la cámara superior de evaporación-cristalización-reacción.

10

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, donde la mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 65 a 100°C aproximadamente y a una presión de unos 100 a unos 300 mm absolutos de mercurio.

15

7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde la solución de clorato metálico alcalino es una solución acuosa de clorato sódico y la solución de ácido fuerte es ácido clorhídrico.

20

8. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde la solución de clorato metálico alcalino es una solución acuosa de clorato sódico y la solución de ácido fuerte es ácido sulfúrico.

25

9. Un procedimiento según la Reivindicación 6, donde se coloca un separador de arrastre para la separación de las partículas líquidas de los vapores dentro del espacio de separación vapor-líquido citado.

10. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde se incorpora a la mezcla de reacción un catalizador seleccionado entre el grupo formado por pentóxido de vanadio, iones plata, iones manganeso, iones dicromato y iones arsénico.

30

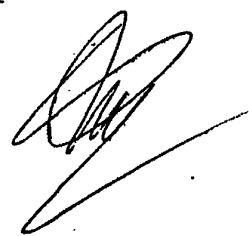
1

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIOXIDO DE CLORO.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 30 Diciembre 1.977
BERNARDO UNGRIA
p.p.

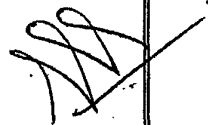


10

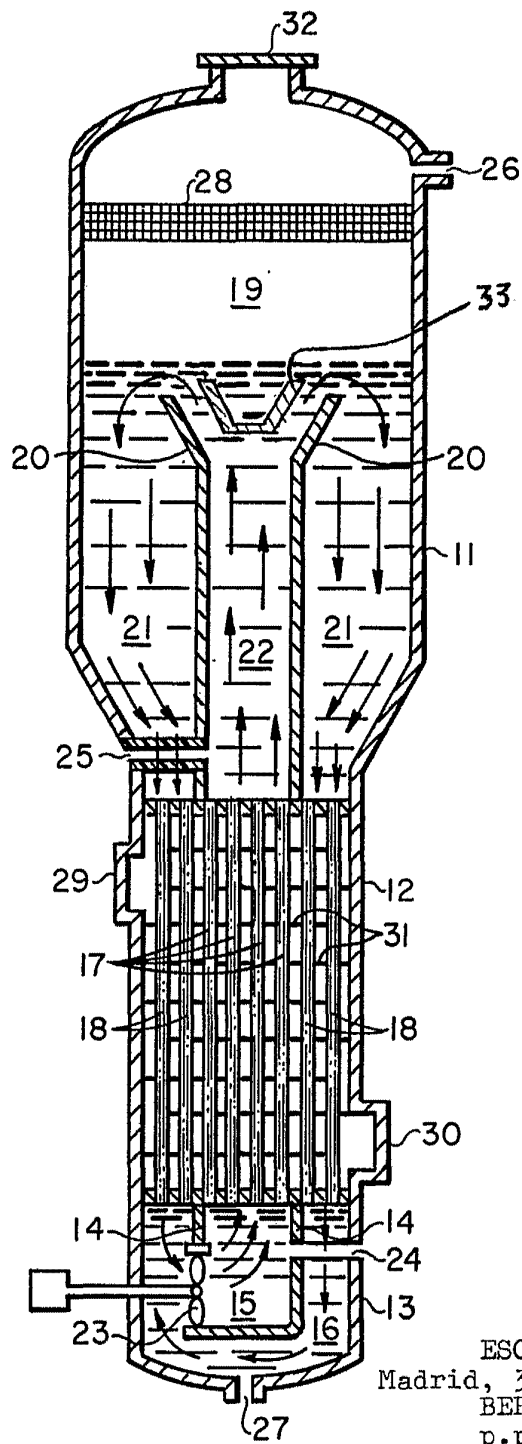
15

20

25



30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 30 Diciembre 1977
BERNARDO UNGRIA
P.P.