

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 902**

51 Int. Cl.:

C01B 11/02 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2011** **E 11185154 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** **EP 2581340**

54 Título: **Procedimiento mejorado para el tratamiento de agua con dióxido de cloro**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2017

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

GRUND, GERDA;
RAHTZ, HARTMUT y
KORTE, HERMANN-JOSEF

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 624 902 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado para el tratamiento de agua con dióxido de cloro

5 El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de dióxido de cloro (ClO₂) a partir de ácido clorhídrico (HCl) y clorito de sodio (NaClO₂) en presencia de agua (H₂O) así como a un procedimiento para el tratamiento de agua con dióxido de cloro, que se había preparado a partir de ácido clorhídrico y clorito de sodio.

Unos procedimientos de este género son conocidos a partir del documento de solicitud de patente internacional WO2009/077309A1

10 El dióxido de cloro (ClO₂) es un compuesto químico explosivo, altamente tóxico, que se utiliza como biocida para la desinfección de agua. En el caso de esta última se puede tratar de un agua potable o un agua de abrevadero, un agua para fregar, lavar o limpiar en la industria alimentaria o en la técnica medicinal, con el fin de tratar un agua de piscina o un agua industrial tal como por ejemplo un agua de refrigeración.

Con el fin de aniquilar a microorganismos tales como gérmenes, bacterias, virus, hongos o algas en el agua, basta ya una pequeña concentración de aproximadamente 0,2 g de dióxido de cloro en un litro de agua.

15 Puesto que el dióxido de cloro actúa al mismo tiempo blanqueando, el agua puede ser enriquecida con dióxido de cloro también con el fin de producir un agente de blanqueo. Un tal agente de blanqueo se puede utilizar por ejemplo para el blanqueo de un material celulósico en la fabricación de papel. Las concentraciones son en el presente caso distintas que en el caso de tratamiento como biocida.

20 A causa de la tendencia a la explosión de un dióxido de cloro gaseoso ($c > 300 \text{ g/m}^3$) y de soluciones acuosas de dióxido de cloro ($c > 26 \text{ g/l}$), el dióxido de cloro no puede ser almacenado en forma comprimida ni en soluciones con concentraciones más altas. Ante este antecedente, el dióxido de cloro debe ser producido en lo posible en el lugar de utilización. Esto se realiza por puesta en contacto de compuestos químicos de base reactivos en reactores especiales de instalaciones para la producción de dióxido de cloro. Los recipientes de reserva de compuestos químicos, las disposiciones dosificadoras así como el reactor de las instalaciones para la producción de dióxido de cloro forman una unidad aparativa, localmente coherente, que por regla general está colocada en recintos transitados por personas.

25 Una introducción general en el tratamiento con dióxido de cloro de un agua de refrigeración la ofrece la referencia: Nowosielski, Marek: On-Site Chlorine dioxide: A Review of Uses, Safety and New Processes. Official Proceedings - 65th International Water Conference (2004), páginas 213-225..

30 En los últimos tiempos se están haciendo esfuerzos para sintetizar el dióxido de cloro in situ, es decir directamente en el agua que ha de ser tratada. Este enfoque permite una seguridad lo mayor que sea posible en los procesos. Ejemplos de ello se encuentran en la bibliografía de patentes bajo los números de documentos WO2009/077309A1, WO2009/077160A1, de solicitud de patente alemana DE202004005755U1 y de solicitud de patente de los EE.UU. US2005/0244328A1.

35 Se conocen diferentes vías de síntesis de dióxido de cloro. A la escala industrial, el dióxido de cloro se prepara con frecuencia a partir de clorito de sodio o clorato de sodio mediante utilización de ácido clorhídrico, cloro o de mezclas de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Los más nuevos procedimientos comerciales usan clorito de sodio como uno de los materiales de partida.

40 La química fundamental de los procedimientos más habituales para la preparación de dióxido de cloro se explicará seguidamente. Las sustancias empleadas en tal caso se designan como compuestos químicos empleados o también como eductos. Las sustancias resultantes en tal caso se denominan productos. El producto diana es en este caso siempre dióxido de cloro, pero resultan también productos secundarios.

1. Procedimiento con clorito de sodio y un ácido fuerte

45 En el primer procedimiento se emplea un ácido fuerte en común con clorito de sodio (NaClO₂). El ácido fuerte es en la mayor parte de los casos ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno, HCl) o ácido sulfúrico (H₂SO₄). Mediando utilización de ácido clorhídrico la estequiometría de reacción se expresa como sigue:



Además de ello se puede formar dióxido de cloro mediante utilización de ácido sulfúrico correspondiendo a la siguiente reacción:



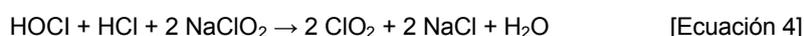
5 Unos productos secundarios son en ambos procedimientos el agua de reacción y la respectiva sal del ácido en cada caso empleado. Los eductos se emplean siempre en solución acuosa. Los productos se presentan por consiguiente asimismo en solución acuosa. El agua para disolución que ha de ser cargada y descargada y el agua de reacción resultante en la reacción no es el agua que ha de ser tratada en el sentido del invento. Siempre que se trate de agua en el presente caso, éste es un concepto colectivo para el agua que se tratar, el agua de disolución, el agua de reacción y la eventual agua de dilución.

2. Procedimiento que parte de clorito de sodio y cloro

10 Este procedimiento utiliza cloro gaseoso (Cl_2) en común con clorito de sodio. La reacción transcurre en dos etapas, en primer lugar con la formación de ácido clorhídrico.



El producto intermedio, ácido hipocloroso (HOCl), reacciona entonces con clorito de sodio (NaClO_2) mediando formación de dióxido de cloro (ClO_2).

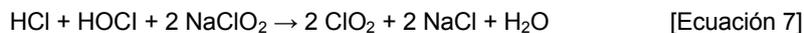
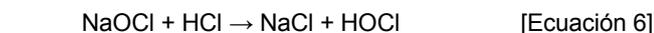


15 La reacción suma de las dos ecuaciones proporciona:

3. Procedimiento que parte de clorito de sodio e hipoclorito de sodio



En el tercer procedimiento se utiliza hipoclorito de sodio (NaOCl) juntamente con clorito de sodio:



Todas estas reacciones de síntesis para la producción de dióxido de cloro se llevan a cabo por regla general en unos reactores que funcionan o bien continuamente o discontinuamente (procedimientos por tandas).

El presente invento se ocupa exclusivamente de la vía de síntesis de acuerdo con la Ecuación 1.

25 Nowosielski menciona, en su artículo más arriba mencionado, que en el caso de la realización del procedimiento con un clorito y ácido clorhídrico es usual un exceso de ácido clorhídrico de 250 %. Puesto que, de acuerdo con la Ecuación 1, la relación estequiométrica del clorito de sodio al ácido clorhídrico es $4:5 = 0,8$, a partir de un exceso de ácido clorhídrico de 250 % se establece una relación molar del ácido clorhídrico al clorito de sodio de $250 \% * 0,8 = 2$. Unos reactores obtenibles comercialmente alcanzarían correspondientemente unos rendimientos de dióxido de cloro de 90 %.

En el tratamiento biocida de un agua de refrigeración industrial se ha acreditado en particular el procedimiento con clorito de sodio y ácido clorhídrico que se ha descrito en el documento WO2009/077309A1. El empleo de los eductos ampliamente concentrados, que allí se enseña, permite una desinfección efectiva del agua que ha de ser tratada. Gracias a la síntesis in situ, el procedimiento es muy seguro.

35 Este procedimiento es mejorable en lo que se refiere a su rentabilidad: La cantidad de los eductos empleados y el rendimiento de dióxido de cloro que se ha conseguido con ello determinan decisivamente los costos de funcionamiento; la magnitud de los costos de inversión para la instalación se establecen a partir del tamaño constructivo de los componentes, en particular a partir del tamaño de los reactores para preparación de dióxido de cloro.

40 A la vista de este estado de la técnica, el presente invento se basa en la misión de mejorar el acreditado procedimiento con ácido clorhídrico y un clorito de tal manera que éste sea más barato de instalar y de llevar a cabo.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que

- a) el ácido clorhídrico se emplea en solución acuosa con una concentración de 27 a 33 % en peso;
- b) el clorito de sodio se emplea en solución acuosa con una concentración de 22 a 27 % en peso;
- 5 c) la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado está situada entre 2,14 y 4,2;
- d) y porque el tiempo de permanencia de los eductos en el reactor es de menos que 6 segundos, en particular de 5 segundos.

10 Es objeto del invento por lo tanto un procedimiento para la preparación de dióxido de cloro a partir de ácido clorhídrico y clorito de sodio en presencia de agua, en el que el ácido clorhídrico se emplea en solución acuosa con una concentración de 27 a 33 % en peso, en el que el clorito de sodio se emplea en solución acuosa con una concentración de 22 a 27 % en peso, y en el que la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado está situada entre 2,14 y 4,2.

15 Se encontró que la relación molar del ácido clorhídrico al clorito de sodio influye sobre el rendimiento y la velocidad de reacción en la síntesis de dióxido de cloro. La situación del valor óptimo de la relación molar es dependiente en tal caso de la concentración de los eductos.

20 De acuerdo con la Ecuación 1 la relación molar estequiométrica del ácido clorhídrico al clorito de sodio es $4 : 5 = 0.8$. Si se aumenta la cantidad empleada del ácido, aumenta el rendimiento del producto diana (dióxido de cloro). Este comportamiento es observado hasta se alcance el valor máximo del rendimiento (100 %). Un aumento adicional de la cantidad del ácido (más allá de una determinada cantidad) conduce sin embargo de manera inesperada a un descenso del rendimiento.

Esta dependencia se puede observar tanto en el caso de un ácido concentrado (al 30 %) como también en el caso de un ácido diluido (al 20 %). Este efecto de la aparición del valor máximo se puede observar independientemente del período de tiempo ajustado.

25 La elección de los parámetros de funcionamiento especiales se basa por consiguiente en el sorprendente reconocimiento de que el rendimiento de dióxido de cloro, con elevación de la concentración de los eductos y con un simultáneo exceso de ácido clorhídrico, no sube permanentemente, sino que para ambos parámetros del procedimiento existe un valor óptimo situado relativamente bajo – mucha cantidad no ayuda en este caso mucho - . A causa de este reconocimiento es posible realizar el procedimiento con un empleo de eductos comparativamente pequeño, y a pesar de todo conseguir un alto rendimiento de dióxido de cloro y por consiguiente cumplir la misión de desinfección. Los costos de funcionamiento descienden de esta manera. Los intervalos reivindicados conducen a unos rendimientos mayores que 93 %, y a lo largo de amplios intervalos se consiguen incluso unas conversiones completas.

35 Además de ello sorprende el hecho de que la reacción transcurre en el intervalo de funcionamiento conforme al invento con una velocidad alta hasta ahora desconocida – este conocimiento permite una realización de la reacción con unos períodos de tiempo de permanencia manifiestamente más cortos y por consiguiente en unos reactores más pequeños:

El período de tiempo de permanencia t es definido en el caso de reacciones llevadas a cabo de una manera continua ciertamente como la relación del volumen V del reactor a la corriente volumétrica V' a través del reactor.

$$t = V / V' \quad \text{[Ecuación 8]}$$

40 Cuando la reacción transcurre en adelante más rápidamente, con un caudal de paso V' que permanece inalterado por consiguiente se puede disminuir el volumen V del reactor. Unos reactores más pequeños son más baratos. Por consiguiente, la realización conforme al invento de la síntesis de dióxido de cloro, gracias a su alto rendimiento de producción, específico para el tiempo, reduce no solamente los costos de funcionamiento sino también los costos de inversión de la instalación para la preparación de dióxido de cloro.

45 La síntesis de dióxido de cloro a partir de compuestos químicos de partida concentrados conduce, en el caso de un exceso estequiométrico del ácido, al aumento de la velocidad de reacción. La velocidad, en el intervalo de las relaciones molares aquí encontrado, se puede aumentar de tal manera que el período de tiempo de permanencia necesario para la consecución del rendimiento máximo descienda a unos valores por debajo de 6 segundos.

Preferiblemente, el ácido clorhídrico se emplea en solución acuosa con una concentración de 30 % en peso. La concentración óptima del clorito de sodio en agua es de 25 % en peso.

5 La relación molar óptima del ácido clorhídrico empleado al cloruro de sodio empleado está situada, en el caso de las concentraciones óptimas de eductos que antes se han mencionado, entre 2,19 y 3,6. El valor máximo del grado de conversión y de la velocidad y por consiguiente la mayor intensificación posible del proceso, se consigue en el caso de una relación molar de $\text{HCl}:\text{NaClO}_2$ de aproximadamente 3. En atención a los intervalos de tolerancia o respectivamente de regulación técnica de procesos, por lo tanto el proceso debería ser realizado con una relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado situada entre 2,4 y 3,4. Este intervalo es por lo tanto especialmente preferido.

10 Preferiblemente, el procedimiento conforme al invento se lleva a cabo en un reactor, que está rodeado por agua. Un reactor sumergido en agua aumenta la seguridad del procedimiento: Puesto que ambos eductos entran en contacto entre sí tan sólo dentro del reactor, el peligroso dióxido de cloro se forma tan sólo en el reactor sumergido y por consiguiente bajo agua. En el caso de una avería, el agua que rodea al reactor diluye repentinamente al dióxido de cloro, de manera tal que está restringida la exposición a peligros del medio ambiente.

15 En un perfeccionamiento preferido del invento, el dióxido de cloro presente en solución acuosa, que sale desde el reactor, es diluido con agua y acto seguido es mezclado con el agua que rodea al reactor. Este modo de proceder permite un ajuste controlado de la concentración del dióxido de cloro en el agua que ha de ser tratada con ayuda del agua de dilución, que barre al dióxido de cloro en el agua que ha de ser tratada a fin de cuentas.

20 La concentración de dióxido de cloro debería tener, a la salida desde el reactor, un valor entre mayor que 3 g/l de solución, preferiblemente mayor que 26 g/l de solución y de manera especialmente preferida mayor que 80 g/l de solución. El sobrepasamiento del límite de explosión de 26 g/l es posible solamente cuando el dióxido de cloro acuoso que sale desde el reactor es diluido inmediatamente con el agua de dilución o respectivamente el reactor está sumergido en agua. La alta concentración de dióxido de cloro es debida a la alta intensificación del proceso.

25 El dióxido de cloro producido conforme al invento es utilizado preferiblemente para la desinfección o para el tratamiento biocida de un agua de cualquier tipo. Es objeto del invento por consiguiente también un procedimiento para el tratamiento de agua con dióxido de cloro, que comprende las siguientes etapas:

- a) poner a disposición el agua que ha de ser tratada;
- b) poner a disposición un reactor;
- c) sumergir el reactor en el agua que ha de ser tratada.
- 30 d) poner a disposición ácido clorhídrico en solución acuosa fuera del agua que ha de ser tratada;
- e) poner a disposición clorito de sodio en solución acuosa fuera del agua que ha de ser tratada;
- f) transportar el ácido clorhídrico acuoso y el clorito de sodio acuoso dentro del reactor;
- g) hacer reaccionar el ácido clorhídrico acuoso y el clorito de sodio acuoso dentro del reactor para formar dióxido de cloro en solución acuosa;
- 35 h) mezclar el dióxido de cloro acuoso con el agua que ha de ser tratada;
- i) en donde el ácido clorhídrico se pone a disposición en solución acuosa con una concentración de 27 a 33 % en peso;
- k) en donde el clorito de sodio se pone a disposición en solución acuosa con una concentración de 22 a 27 % en peso;
- 40 l) en donde la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado está situada entre 2,14 y 4,2;
- m) y en donde el período de tiempo de permanencia de los eductos en el reactor es menor que 6 segundos, en particular de 5 segundos.

45 El almacenamiento de los compuestos químicos empleados, ácido clorhídrico y clorito de sodio, en recipientes separados fuera del agua es comparativamente inocuo y bien gobernable.

Los parámetros óptimos del procedimiento ya se describieron más arriba.

Una instalación para la realización del procedimiento conforme al invento incluye típicamente dos depósitos separados para los compuestos químicos empleados, uno para el clorito de sodio y otro para el ácido clorhídrico. Se prevén unos equipos que pueden alimentar eductos en los respectivos depósitos de almacenamiento así como también pueden retirar soluciones. Los eductos no deben de ser introducidos en los depósitos en la concentración utilizada conforme al invento. Eventualmente, la concentración exigida se ajusta tan sólo en el depósito, por ejemplo por adición de agua de dilución.

Preferiblemente, estos equipos incluyen bombas y conducciones de aportación, que son suficientes para garantizar las corrientes volumétricas o los caudales de los compuestos químicos empleados. Los expertos en el sector pueden determinar fácilmente unos tamaños apropiados para los depósitos de almacenamiento, las conducciones y las bombas correspondientes, con el fin de establecer los necesarios caudales de alimentación de las soluciones de eductos. Una importancia especial la tienen las bombas para los eductos, puesto que a través de éstas se ajusta la deseada relación molar de los eductos. Esto se efectuará en la práctica a través de los números de revoluciones de las bombas. Algunos tipos constructivos de bombas permiten también un ajuste de la corriente volumétrica transportada con un constante número de revoluciones por ejemplo mediante ajuste del volumen aspirado o un parámetro similar. Esto, sin embargo, es muy complicado. El volumen aspirado de una bomba es el volumen transportado por número de revoluciones del sistema de propulsión, en el caso de una bomba de émbolos esto corresponde al concepto de espacio de carrera utilizado en la construcción del motor.

El dispositivo comprende por lo demás un equipo para poner en contacto la solución de los compuestos químicos empleados. Este equipo es designado como reactor. Se puede utilizar cualquier equipo que mezcle de manera suficiente a las soluciones antes mencionadas, incluyendo a las piezas en T habituales o a otros elementos de conexión que reúnan en una sola a dos corrientes o respectivamente a tres corrientes, a conducciones de estrangulamiento y/o a un recipiente con sistema de agitación. La solución acuosa de reacción puede ser alimentada entonces, después de la mezcladura, dentro del recinto de reacción. Preferiblemente, la puesta en contacto de ambos eductos se efectúa en el recinto de reacción. El proceso de mezcladura puede ser iniciado mediante cualquier disposición, tal como p.ej. chapas de rebote, inyectores o cuerpos de relleno, que garantice una mezcladura óptima.

Como recinto de reacción se puede emplear cualquier reactor que esté en situación de desencadenar la reacción entre los compuestos químicos empleados, particularmente entre la solución acuosa de un ácido y la sal de metal alcalino de un ion de clorito, incluyendo cualesquiera reactores continuos con sistema de agitación, depósitos sencillos, reactores de flujo de masas o de flujo de pistón y reactores tubulares. Un reactor tubular es especialmente preferido, puesto que éste permite una realización continua de la reacción en un estado estacionario. Normalmente una unidad para la preparación de dióxido de cloro se compone solamente de un reactor tubular, pero el rendimiento de producción de una unidad puede ser aumentado mediante la disposición en paralelo de varios reactores, por ejemplo para formar un haz de tubos. El reactor puede tanto ser regulado por la temperatura como también componerse de un material que conduce bien el calor, con el fin de entregar al agua circundante el calor de reacción que se libera. El material, a base del que es fabricado el reactor, se compone de unos materiales, que tienen una buena estabilidad frente a las respectivas soluciones de reacción. En el caso de la producción de unas soluciones de dióxido de cloro con unas concentraciones mayores que 28 g/l, se utilizan como material del reactor, por ejemplo titanio, la aleación Alloy 31, un vidrio o unos materiales técnicos químicos, p.ej. unos polímeros tales como p.ej. un PVDF o un PTFE. El ClO_2 es retirado desde el reactor mediante un mecanismo arbitrario, que está en situación de retirar una solución acuosa desde un reactor. Preferiblemente la reacción se realiza de un modo continuo y el ClO_2 es retirado continuamente desde el reactor. Después de haber abandonado el reactor, el ClO_2 es dosificado directamente en el agua que ha de ser tratada o es transportado a uno o varios otros lugares a través de una conducción de retirada que se encuentra junto a la salida desde el reactor.

Un reactor tubular pasa a emplearse preferiblemente de acuerdo con el presente invento. Generalmente, el tubo del reactor tubular está construido de tal manera que él tiene una longitud suficiente como para proporcionar la duración de permanencia prevista en el reactor, con el fin de convertir del mejor modo que sea posible los componentes en lo que se refiere al caudal de circulación de la solución de reacción, a la concentración de sus reaccionantes y a la temperatura de la solución de reacción. Un reactor especialmente preferido, que se puede emplear in situ para la producción de un apropiado generador de dióxido de cloro acuoso, es un reactor tubular (regulado en cuanto a la temperatura), que contiene uno o varios serpentines tubulares. Los expertos en el sector están en situación de variar el tamaño y la forma del reactor en dependencia de la cantidad del dióxido de cloro acuoso que se ha de producir, del caudal de circulación y de la concentración de los reaccionantes, del valor del pH de la solución acuosa de reacción, del valor del pH del ClO_2 y de la temperatura del reactor. Los expertos en el sector están también en situación de modificar correspondientemente la temperatura del reactor.

El ajuste de la relación molar R del ácido clorhídrico al clorito de sodio empleado se efectúa habiéndose establecido unas concentraciones fijas de las soluciones de eductos a través de las corrientes volumétricas V_{HCl} y V_{NaClO_2} de los eductos:

$$R = V_{\text{HCl}} / V_{\text{NaClO}_2} * \rho_{\text{HCl}} / \rho_{\text{NaClO}_2} * M_{\text{NaClO}_2} / M_{\text{HCl}} * C_{\text{HCl}} / C_{\text{NaClO}_2} \text{ [Ecuación 9]}$$

En este caso significan:

R	Relación molar del ácido clorhídrico al clorito de sodio
V_{HCl}	Corriente volumétrica de la solución acuosa de ácido clorhídrico
V_{NaClO_2}	Corriente volumétrica de la solución acuosa de clorito de sodio
ρ_{HCl}	Densidad de la solución acuosa de ácido clorhídrico
ρ_{NaClO_2}	Densidad de la solución acuosa de clorito de sodio
C_{HCl}	Concentración de la solución acuosa de ácido clorhídrico en % en peso
C_{NaClO_2}	Concentración de la solución acuosa de clorito de sodio en % en peso
M_{HCl}	Masa molar del ácido clorhídrico
M_{NaClO_2}	Masa molar del clorito de sodio

- 5 Las densidades son dependientes de la temperatura y de la concentración. A 20°C se realiza para 30 % de HCl y 25 % de NaClO₂:

$$\rho_{\text{HCl}} = 1,15 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{NaClO}_2} = 1,2 \text{ g/cm}^3$$

Las concentraciones se determinan mediante la elección de los eductos empleados

Para una solución al 30 % de ácido clorhídrico se realiza que $C_{\text{HCl}} = 0,3 \text{ g de HCl} / 1 \text{ g de solución}$

Para una solución al 25 % de clorito de sodio se realiza que $C_{\text{NaClO}_2} = 0,25 \text{ g de NaClO}_2 / 1 \text{ g de solución}$

- 10 Las relaciones molares son unas constantes naturales:

$$M_{\text{HCl}} = 39.4556 \text{ g/mol} \quad M_{\text{NaClO}_2} = 90.4415 \text{ g/mol}$$

Mediando utilización de una solución al 30 % de ácido clorhídrico y de una solución al 25 % de clorito de sodio sucede por consiguiente, a partir de la Ecuación 9 a la temperatura del entorno, aproximadamente que

$$R = 2.64 * V_{\text{HCl}} / V_{\text{NaClO}_2} \text{ [Ecuación 10]}$$

- 15 El período de tiempo de permanencia t se establece, en el caso de un volumen V del reactor fijamente establecido, de acuerdo con la Ecuación 8, asimismo a partir de las corrientes de eductos:

$$t = V / (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaClO}_2}) \quad \text{[Ecuación 11]}$$

- 20 Mediante ajuste de las corrientes volumétricas de los eductos V_{HCl} y V_{NaClO_2} se pueden regular por consiguiente, en el caso de un volumen de reactor V apropiadamente dimensionado, tanto la relación molar R del ácido clorhídrico al clorito de sodio como también el período de tiempo de permanencia t . El ajuste de las corrientes volumétricas de los eductos V_{HCl} y V_{NaClO_2} se efectúa preferiblemente por medios eléctricos a través del respectivo número de revoluciones de las bombas dosificadoras.

- 25 Es llamativo el hecho de que el factor 2,64 consignado en la Ecuación 10 está situado bastante exactamente en el intervalo óptimo de la relación molar R . Cuando las corrientes volumétricas de los eductos, por consiguiente, se equiparan ($V_{\text{HCl}} / V_{\text{NaClO}_2} = 1$), se pasa ya por un punto de funcionamiento óptimo, siempre y cuando que se cumplan las demás premisas aceptadas en la Ecuación 10 (concentraciones, densidades). Unas corrientes volumétricas iguales se pueden realizar técnicamente de una manera muy sencilla, utilizando unas bombas idénticas (mismo volumen aspirado), que se hacen funcionar con el mismo árbol y con el mismo número de revoluciones. La estructura aparativa de la instalación y su regulación se hacen por consiguiente significativamente más sencillas y
- 30 por consiguientemente importantemente más baratas. Una premisa es entonces únicamente la utilización de un ácido clorhídrico al 30 % y de un clorito de sodio al 25 % a 20°C, lo cual, sin embargo, corresponde a la usual temperatura del entorno. Una tal instalación con regulación acoplada de las corrientes de eductos no se puede hacer funcionar, en lo que se refiere a su consumo de eductos, ciertamente de una manera tan eficiente como una instalación con regulación individual de las corrientes de eductos, pero en cuanto a la inversión es manifiestamente
- 35 más favorable y por lo tanto en determinados casos de empleo puede ser más rentable a pesar de todo.

5 El dispositivo comprende un depósito para el almacenamiento de clorito de sodio, un depósito para el almacenamiento de ácido clorhídrico, dos bombas para el transporte de ácido clorhídrico en solución acuosa con una primera corriente volumétrica o respectivamente de clorito de sodio en solución acuosa con una segunda corriente volumétrica desde los respectivos depósitos hasta un reactor, teniendo el dispositivo unos medios que equiparan a la primera corriente volumétrica y a la segunda corriente volumétrica. Un tal dispositivo es apropiado para la realización del procedimiento conforme al invento en el caso de una relación molar de $R = 2,64$.

Los referidos medios son, en el caso más sencillo, una propulsión común para ambas bombas a través de un árbol común con el mismo número de revoluciones, escogiéndose igual el volumen aspirado de ambas bombas. Esta estructura puramente mecánica conduce a idénticas corrientes volumétricas a partir de ambas bombas.

10 Preferiblemente, en la solución que abandona el recinto de reacción, antes de su entrega al agua que ha de ser tratada, se mide el valor de la conductividad. Por ejemplo, se puede utilizar un procedimiento inductivo u óptico de medición. A partir de los valores medidos de la conductividad se pueden obtener informaciones en lo referente a la conversión química de los reaccionantes utilizados así como también eventualmente acerca de la cantidad utilizada de agua de dilución.

15 La dilución de la solución de dióxido de cloro que abandona la salida desde el reactor, o la conducción de evacuación, se efectúa de tal manera que el caudal de renovación del agua que ha de ser tratada a la salida desde el reactor sea desde aproximadamente $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ hasta $20 \text{ m}^3/\text{h}$ por gramo y hora del dióxido de cloro producido, preferiblemente de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ hasta $4 \text{ m}^3/\text{h}$ por gramo y hora del dióxido de cloro producido.

20 El invento se deberá explicar seguidamente con más detalle con ayuda de unos Ejemplos de realización. Para esto, muestran:

Figura 1: una estructura esquemática de una instalación para la realización del procedimiento conforme al invento con un reactor sumergido en una piscina;

Figura 2: una estructura esquemática de una instalación para la realización del procedimiento conforme al invento con un reactor colocado en una conducción tubular;

25 Figura 3: unos límites de solubilidad de dióxido de cloro en agua;

Figura 4: un rendimiento de dióxido de cloro en dependencia de la relación molar del ácido clorhídrico al clorito de sodio.

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo por ejemplo mediante los dispositivos representados en la Figura 1 y en la Figura 2.

30 En la Figura 1 se representa una estructura de principio para la realización del procedimiento conforme al invento en un agua esencialmente estacionaria. El dispositivo para el tratamiento de agua con dióxido de cloro comprende dos depósitos 1,2 para los compuestos químicos empleados (eductos), un depósito 1 para el almacenamiento de clorito de sodio con una bomba transportadora 3 y un depósito 2 para el almacenamiento de ácido clorhídrico con una bomba transportadora 4. A través de la regulación de los números de revoluciones de ambas bombas transportadoras 3, 4 se pueden ajustar las corrientes volumétricas V_{HCL} y V_{NaClO_2} . Las bombas 3, 4 están unidas, a través de unas conducciones individuales, con una entrada para eductos situada junto al lado inferior de un reactor 5. Dentro del reactor se encuentran unas disposiciones de acuerdo con el estado de la técnica, que garantizan una mezcla completa y rápida de los componentes aportados en el recinto de reacción. El volumen libre V en el reactor 5 está a disposición como recinto de reacción. Por variación de los contenidos de concentraciones de las soluciones de reaccionantes o de la cantidad de agua de dilución eventualmente utilizada, se puede ajustar la concentración de la resultante solución de dióxido de cloro a un valor mayor que 3 g/l , preferiblemente mayor que 26 g/l y de manera especialmente preferida mayor que 80 g/l . La duración de permanencia t de los eductos en el volumen del reactor y la relación molar R del ácido clorhídrico al clorito de sodio se regulan a través de las corrientes volumétricas V_{HCL} y V_{NaClO_2} .

45 El reactor 5 está totalmente sumergido en una piscina 6 llena de agua, con el fin de garantizar, en el caso de una avería, una inmediata dilución del dióxido de cloro producido. El agua en la piscina es, en el presente caso, el agua 7 que ha de ser tratada.

Junto al extremo superior opuesto del reactor 5 se encuentra la salida 8 desde el reactor, con la que está asociada una disposición para la medición de la conductividad.

50 En el tránsito de la solución de dióxido de cloro al agua 7 que ha de ser tratada puede estar dispuesta una bomba 9 de trompa de agua para líquidos, con lo que se puede aumentar el caudal de renovación del agua que ha de ser

tratada junto a la entrada del dióxido de cloro. La conducción de aportación desde la salida 8 desde el reactor hasta la bomba 9 de trompa de agua para líquidos dispone en este caso de un taladro de alivio, con lo cual se asegura que la presión del agua 7 que ha de ser tratada sea eficaz en el reactor 5.

5 El reactor está completamente rodeado por el agua 7 que ha de ser tratada, que está dispuesta en la piscina 6. El agua tratada es retirada desde la piscina 6 a través de una conducción de aspiración y es aportada con una bomba de recirculación 10 al lugar de utilización 11. En el caso de la piscina 6 se puede tratar por ejemplo de la taza de refrigeración de una torre de refrigeración. El lugar de utilización 11 es entonces un intercambiador de calor refrigerado con un agua que ha de ser tratada. La piscina 6 puede constituir sin embargo también una pileta de agua potable. El lugar de empleo 11 es entonces, por ejemplo, una unidad de producción en la técnica medicinal o en la industria alimentaria.

15 A través de una conducción de retorno 12, el agua 7 que ha de ser tratada de nuevo se devuelve a la piscina 6 y pasa de nuevo por la salida 8 desde el reactor o se alimenta a la bomba 9 de trompa de agua para líquidos. La salida 8 desde el reactor puede ser colocada también en proximidad local con respecto al lado de aspiración de la bomba de recirculación 10, con el fin de asegurar un rápido intercambio del agua 7 que ha de ser tratada junto a la salida 8 desde el reactor. Mediante una elección apropiada de los parámetros "profundidad de inmersión del reactor en el agua que ha de ser tratada" (presión) y "concentración de la solución de dióxido de cloro producida en el reactor", tomando en consideración la temperatura del agua que ha de ser tratada, como se representa a modo de ejemplo en la Fig. 3, se puede reprimir la formación de una fase gaseosa de dióxido de cloro. Además, existe la posibilidad de transportar la solución de dióxido de cloro que sale desde el reactor 5 a través de una conducción de evacuación (no representada en la Fig. 1) que se encuentra junto a la salida 8 desde el reactor, a uno o varios otros lugares. Allí pueden estar colocados también unos equipos para la distribución de dióxido de cloro, p.ej. una bomba de trompa de agua para líquidos, una bomba de recirculación, etc.

25 Un segundo dispositivo para el procedimiento conforme al invento se reproduce en la Fig. 2. En el presente caso es esencial que el reactor 5 se encuentre situado dentro de una conducción tubular 13, siendo recorrida la conducción tubular por un agua 7 que ha de ser tratada y siendo rodeado el recinto de reacción V por una corriente de agua que ha de ser tratada. El agua que ha de ser tratada no está por lo tanto en reposo, sino que circula. (Evidentemente en la piscina 6 puede llegarse a unas corrientes de circulación, en particular provocadas por la bomba de recirculación 10 o por la bomba 9 de trompa de agua, pero el volumen circulante es pequeño en comparación con el volumen total de la piscina, de manera tal que allí se trata de un agua en reposo).

30 En la Fig. 2 el reactor 5 está unido con las conducciones de aportación de una manera idéntica a como en la Fig. 1. El reactor 5 está rodeado asimismo por el agua 7 que ha de ser tratada, pero el reactor 5 se encuentra en una conducción tubular 13 recorrida por el agua 7 que ha de ser tratada, cuya conducción aporta el agua 7 que ha de ser tratada al lugar de utilización 11 después de haber pasado por la salida 8 desde el reactor.

35 La relación molar R de los reaccionantes y la duración de permanencia t determinan asimismo las corrientes volumétricas ajustadas en las bombas 3, 4.

Unas descripciones detalladas de equipos apropiados para la realización del procedimiento conforme al invento se encontrarán en el documento DE102010027840 para un agua en reposo y en el documento DE102010027908 para un agua que fluye a través de una conducción tubular.

40 La concentración de la solución resultante junto a la salida 8 desde el reactor aumentará hasta un valor mayor que 9 g/l [sin agua de dilución aumenta el contenido de ClO_2 , también en el caso de la utilización de reaccionantes concentrados al 3,5 %, hasta 9,1 g/l], preferiblemente mayor que 26 g/l y de manera especialmente preferida r mayor que 80 g/l de dióxido de cloro, por litro. En el caso de esta variante preferida, es ventajoso reducir al mínimo el volumen del reactor. Por regla general no se necesitan ningunas otras disposiciones para elevar el caudal de renovación del agua 9 que ha de ser tratada a la salida 8 desde el reactor, con el fin de desplazar a la región de los miligramos la concentración de la solución de dióxido de cloro, después de la entrada en el agua 7 que ha de ser tratada, rápidamente desde preferiblemente una mayor que 80 g por litro a la región de los miligramos. Asimismo, por regla general no es difícil ajustar la presión del agua 7 que ha de ser tratada en la conducción tubular 13 de tal manera que no se sobrepase el límite de solubilidad del dióxido de cloro en la solución acuosa en el reactor 7, como se representa en la Fig. 3.

50 En la Figura 3 se representan los límites de solubilidad del dióxido de cloro en solución acuosa en dependencia de la presión y la temperatura, por ejemplo para las concentraciones de dióxido de cloro de 70 g/l y 80 g/l.

Ejemplos de reacción

Para la demostración del efecto conforme al invento se determinaron en funcionamiento constante de una instalación de producción de dióxido de cloro existente, en los casos de dos diferentes volúmenes de reacción se

hicieron variar la relación molar de los eductos, la concentración de los eductos así como la duración de permanencia, y se determinó el grado de conversión de dióxido de cloro conseguido en tales casos. El volumen de reacción fue disminuido artificialmente en tal caso por introducción de bolas de vidrio en el reactor. La concentración de los eductos fue hecha variar por adición de agua al depósito para eductos. El período de tiempo de permanencia y la relación molar se ajustaron a través de la corriente volumétrica de las bombas para eductos.

Ejemplo 1

Se utiliza el dispositivo mostrado en la Fig. 1. La solución existente en el depósito 1 de almacenamiento de clorito contiene una solución acuosa al 25 % de clorito de sodio y con la bomba transportadora 3 se mueven hasta el reactor 5 unas cantidades de esta solución que han de ser hechas variar. A partir del depósito 2 para el almacenamiento de ácido se aportan asimismo al mismo tiempo al reactor 5 con la bomba transportadora 4 unas cantidades que han de ser hechas variar de una solución acuosa al 30 % de ácido clorhídrico. La temperatura de los eductos fue de 20°C. El reactor, después de haber introducido bolas de vidrio, dispone de un volumen libre V de 13 mililitros y el período de tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el recinto de reacción es ajustado mediante el caudal de paso escogido de los eductos, de manera tal que siempre se ajusta un período de tiempo de permanencia t de 5 o algo menos que 5 segundos [ecuación 11].

La resultante solución de dióxido de cloro es mezclada continuamente a través de la salida 8 desde el reactor con el agua 7 que ha de ser tratada en la bomba 9 de trompa de agua para líquidos y es puesta a disposición para el proceso de desinfección. Después de un ajuste del estado estacionario, junto a la salida de la bomba de trompa de agua se sacaron unas muestras, en las que el contenido de ClO₂ se determinó fotométricamente por medición de la extinción (a 345 nm) y se calculó el rendimiento. Se ajustaron diferentes caudales de paso de HCl y NaClO₂, con el fin de hacer variar la relación molar R de las sustancias empleadas desde 1,35 :1 hasta 3,46 : 1. Los resultados de las mediciones se reproducen en la Tabla 1 y se registran con el símbolo de puntos de medición □ en el diagrama de la Figura 4.

Entre R = 2,84 y 3,19 se consigue incluso un grado de conversión completo, es decir que el procedimiento alcanza el mayor grado de optimización.

R [-]	Rendimiento [%]
1,35	38,1
2,14	92,5
2,19	93,5
2,44	96,8
2,51	97,7
2,84	100,0
3,19	100,0
3,46	93,8

Tabla 1: HCl 30 % ; NaClO₂ 25 %; t = 5 s; V = 13 ml

A continuación, esta solución acuosa de ClO₂ se mezcló adicionalmente con la cantidad devuelta del agua que ha de ser tratada en la piscina 6. El caudal de paso del agua enriquecida con dióxido de cloro es de aproximadamente 1.000 m³ por hora y ésta se saca fuera de la piscina 6 mediante la bomba de recirculación 10 y se pone a disposición en el lugar de utilización 11. A través de la devolución del agua 7 que ha de ser tratada, el agua empobrecida con dióxido de cloro llega de nuevo a la piscina. La salida 8 desde el reactor en la piscina está descendida 4 metros por debajo de la superficie del agua y la temperatura del agua que ha de ser tratada es hasta de 32 °C.

En el caso de los dispositivos descritos se trata de un agua de refrigeración de retorno 7 de una refrigeración circulante, que se encuentra en una taza de la torre de refrigeración (piscina 6). Con la bomba de recirculación 10 el agua de refrigeración es conducida a través de unas superficies de intercambio de calor de una instalación de producción química con unas fuentes de calor exotérmicas (lugar de utilización 11 del agua que ha de ser tratada) y a continuación se riega a través de las construcciones internas de una torre de refrigeración por evaporación, antes de que ella alcance de nuevo la taza de la torre de refrigeración (piscina 6). La taza de torre de refrigeración dispone de un volumen de 800 m³. El nivel de agua en el almacén intermedio está regulado, de manera tal que el agua de refrigeración evaporada es reemplazada automáticamente por agua de nueva aportación.

Ejemplo 2

5 En la misma instalación el reactor empujador con un volumen de 13 ml se cargó ahora con ácido clorhídrico solamente al 20 % y con una solución de clorito de sodio al 25 %. Mediante variación de las corrientes de eductos se hizo variar la relación molar del ácido clorhídrico al clorito de sodio desde 1,24 :1 hasta 5,41 : 1. El período de tiempo de permanencia se ajustó en cada caso a aproximadamente 5 segundos. Los resultados de las mediciones se reproducen en la Tabla 2 y se registran con el símbolo de puntos de medición \circ en el diagrama de la Figura 4.

R [-]	Rendimiento [%]
1,24	25,5
2	57,6
2,88	86,9
3,72	87,1
4,7	88,0
5,41	90,3

Tabla 2: HCl 20 % ; NaClO₂ 25 %; t = 5 s; V= 13 ml

Ejemplo 3

10 En el caso de la misma instalación, ahora las bolas de vidrio se sacaron desde el reactor. El reactor, que tenía ahora un volumen V no empujador de 26,67 ml, se cargó nuevamente con ácido clorhídrico al 30 % y una solución de clorito de sodio al 25 %. Por variación de las corrientes de eductos, la relación molar del ácido clorhídrico al clorito de sodio se hizo variar desde 0,85 : 1 hasta 4,28 : 1. El período de tiempo de permanencia se estableció en cada caso en aproximadamente 23 segundos. Los resultados de las mediciones se reproducen en la Tabla 3 y se registran con el símbolo de puntos de medición Δ en el diagrama de la Figura 4.

15

Se alcanza un grado de conversión completo entre R = 2,11 y R=2,59

R [-]	Rendimiento [%]
0,85	10,7
1,09	61,6
1,51	86,8
2,11	100,0
2,59	100,0
4,03	92,9
4,28	89,0

Tabla 3: HCl 30 % ; NaClO₂ 25 %; t = 23 s; V = 27 ml

20 La comparación de los grados de conversión conseguidos en los Ejemplos 1 y 2 enseña que con el refuerzo de la concentración de ácido clorhídrico aumenta el grado de conversión del dióxido de cloro (los grados de conversión son mejores en el Ejemplo 1 que en el Ejemplo 2). Esto no es sorprendente fundamentalmente. Es decisivo el hecho de que el grado de conversión aumenta ciertamente con un exceso creciente de ácido clorhídrico, pero después de esto disminuye de nuevo o respectivamente tan sólo posteriormente aumenta lentamente de nuevo. El máximo del grado de conversión está situado en el intervalo reivindicado de la relación molar del ácido clorhídrico al clorito de sodio. A partir de ello se puede deducir la enseñanza técnica de aprovechar en lo posible el primer máximo del grado de conversión y utilizar el ácido más fuertemente concentrado.

25

La comparación entre los Ejemplos 1 y 3 confirma por primera vez de nuevo el máximo del grado de conversión en el intervalo reivindicado. Es sorprendente, el hecho de que el grado de conversión apenas disminuye en el caso del período de tiempo de permanencia acortado a 5 segundos: Se consiguen unos grados de conversión completos también en el Ejemplo 1. Por lo tanto, la reacción es tan rápida que ella está terminada después de

30

aproximadamente 5 segundos y como consecuencia no se produce ninguna conversión química adicional. En el Ejemplo 3 se ha asignado a los eductos por consiguiente un período de tiempo de permanencia demasiado grande. Este reconocimiento se puede aprovechar técnicamente por el hecho de que el volumen V del reactor es reducido cuando permanece constante la corriente volumétrica $V' = V_{HCL} + V_{NaClO_2}$; compárese la Ecuación 8. El reactor se hace por consiguiente más pequeño y más barato, pero consigue casi el mismo rendimiento de conversión, como lo demuestra el Ejemplo 1.

Los resultados de las tres series de ensayos están registrados en el diagrama de la Figura 4. Se han interpolado unos valores intermedios. En todas las curvas se puede reconocer manifiestamente un máximo del grado de conversión que está situado en el intervalo de 2,14 hasta 4,2 reivindicado conforme al invento, preferiblemente entre 2,19 y 3,6, de manera muy especialmente preferida entre 2,4 y 3,4. Aquí el grado de conversión está situado por encima de 90 %, preferiblemente por encima de 93 % y de manera muy especialmente preferida por encima de 96 %.

Lista de signos de referencia

- 1 Depósito para el almacenamiento de clorito de sodio
- 15 2 Depósito para el almacenamiento de ácido clorhídrico
- 3 Bomba transportadora de clorito de sodio
- 4 Bomba transportadora de ácido clorhídrico
- 5 Reactor (recinto de reacción)
- 6 Piscina
- 20 7 Agua que ha de ser tratada
- 8 Salida desde el reactor
- 9 Bomba de trompa de agua para líquidos
- 10 Bomba de recirculación para el agua que ha de ser tratada
- 11 Lugar de utilización
- 25 12 Conducción de devolución
- 13 Conducción tubular en la Figura 2

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de dióxido de cloro (ClO_2) a partir de ácido clorhídrico (HCl) y clorito de sodio (NaClO_2) en presencia de agua (H_2O), caracterizado por que
- 5 a) el ácido clorhídrico se emplea en solución acuosa con una concentración de 27 a 33 % en peso;
- b) el clorito de sodio se emplea en solución acuosa con una concentración de 22 a 27 % en peso;
- c) la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado está situada entre 2,14 y 4,2;
- d) y el período de tiempo de permanencia de los eductos en el reactor es de menos que 6 segundos, en particular de 5 segundos.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que
- a) el ácido clorhídrico se emplea en solución acuosa con una concentración de 30 % en peso;
- y/o
- b) el clorito de sodio se emplea en solución acuosa con una concentración de 25 % en peso.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado está situada entre 2,19 y 3,6, particularmente por que ella está situada entre 2,4 y 3,4.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado es de 2,64.
5. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones llevado a cabo en un reactor, caracterizado por que el reactor está rodeado por agua.
- 25 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que el dióxido de cloro presente en solución acuosa, que sale desde el reactor, es diluido con agua y luego mezclado con el agua que rodea al reactor.
- 30 7. Un procedimiento para el tratamiento de agua (H_2O) con dióxido de cloro (ClO_2) que comprende las siguientes etapas:
- a) poner a disposición un agua que ha de ser tratada;
- b) poner a disposición un reactor;
- c) sumergir el reactor en el agua que ha de ser tratada.
- 35 d) poner a disposición ácido clorhídrico (HCl) en solución acuosa fuera del agua que ha de ser tratada;
- e) poner a disposición clorito de sodio (NaClO_2) en solución acuosa fuera del agua que ha de ser tratada;
- f) transportar el ácido clorhídrico acuoso y el clorito de sodio acuoso al reactor;
- g) hacer reaccionar el ácido clorhídrico acuoso y el clorito de sodio acuoso en el reactor para formar dióxido de cloro (ClO_2) en solución acuosa;
- 40 h) mezclar el dióxido de cloro acuoso con el agua que ha de ser tratada;

caracterizado por que

- i) el ácido clorhídrico es puesto a disposición en solución acuosa con una concentración de 27 a 33 % en peso;
 - k) el clorito de sodio es puesto a disposición en solución acuosa con una concentración de 22 hasta 27 % en peso;
- 5 l) la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado está situada entre 2,14 y 4,2;
- m) y el período de tiempo de permanencia de los eductos en el reactor es de menos que 6 segundos, en particular de 5 segundos.

8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que

- 10 a) el ácido clorhídrico se emplea en solución acuosa con una concentración de 30 % en peso;

y/o

- b) el clorito de sodio se emplea en solución acuosa con una concentración de 25 % en peso.

- 15 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado está situada entre 2,19 y 3,6 en particular por que ella está situada entre 2,4 y 3,4.

- 20 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que la relación molar del ácido clorhídrico empleado al clorito de sodio empleado es de 2,64.

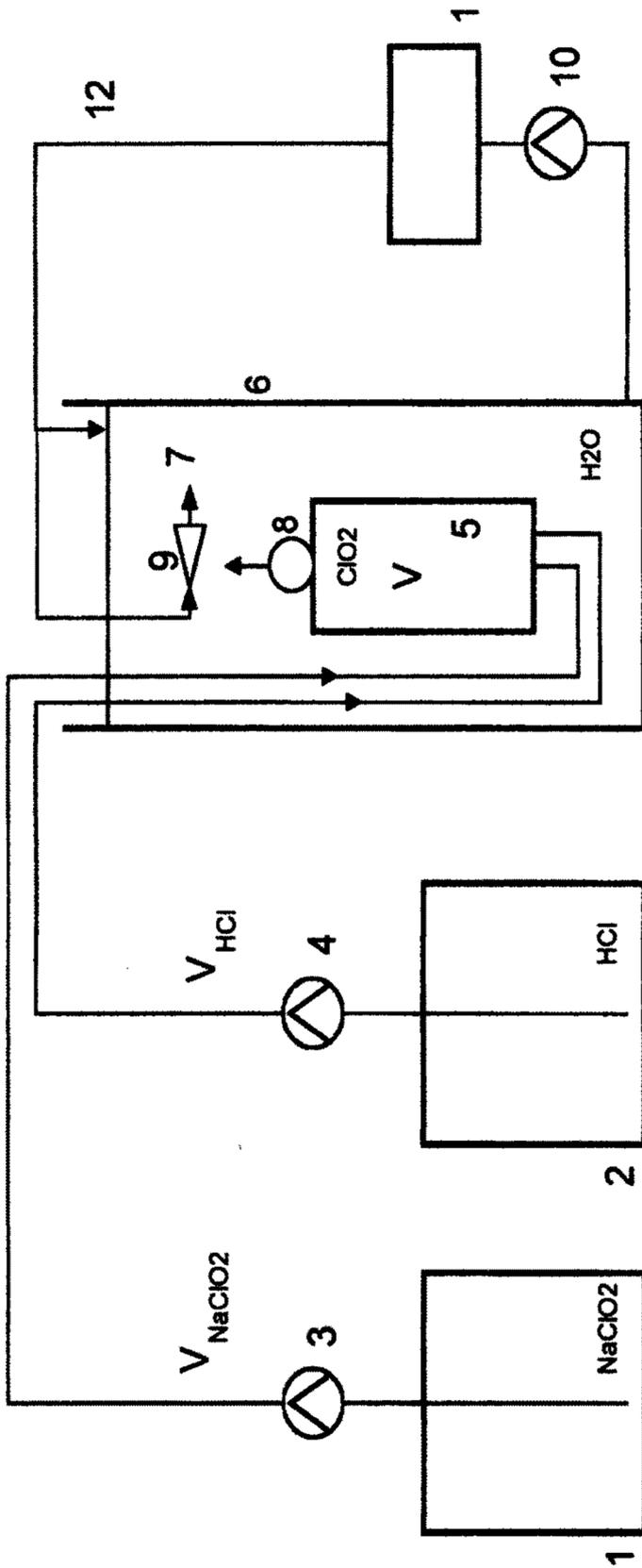


Fig. 1

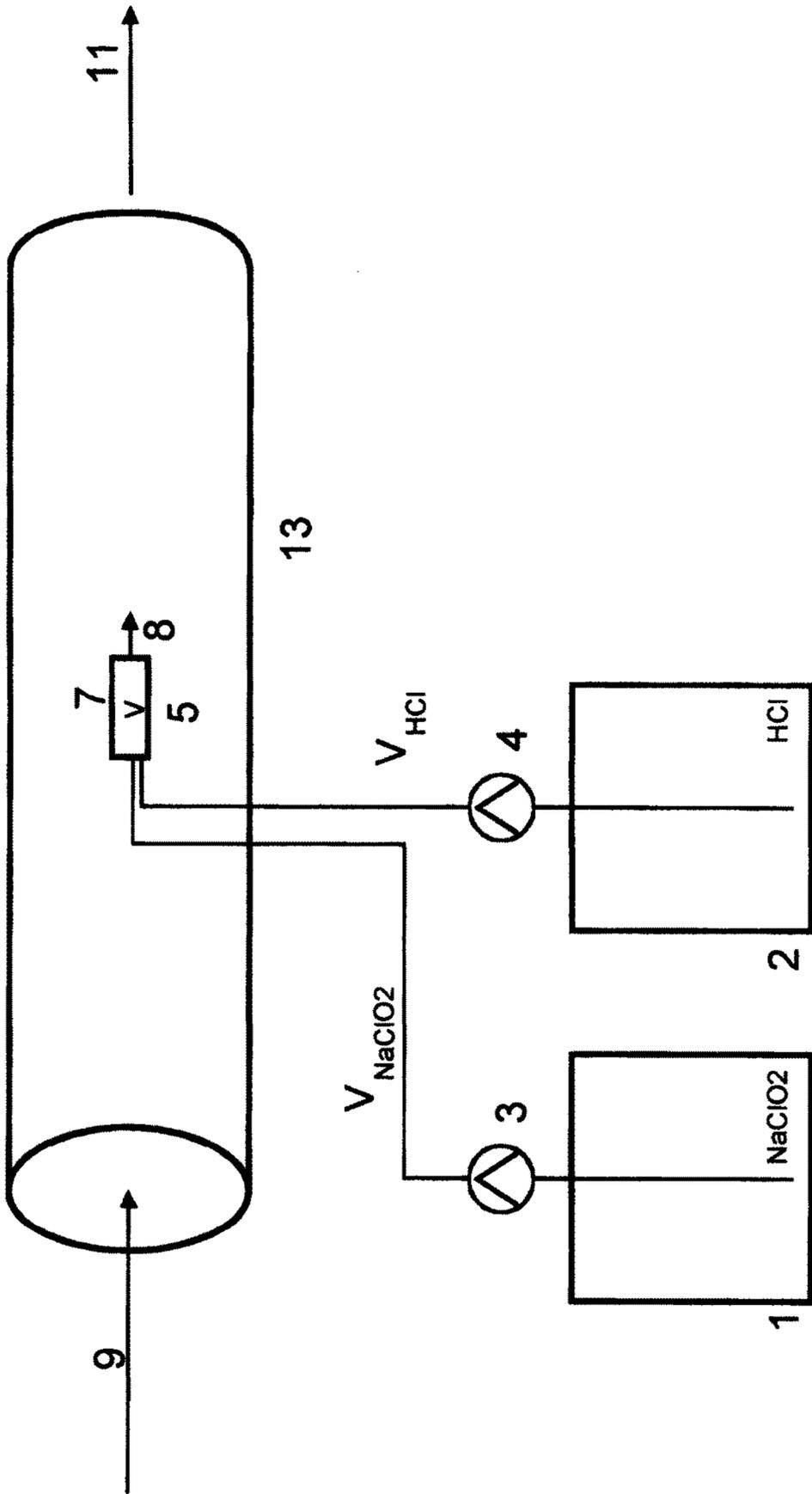


Fig. 2

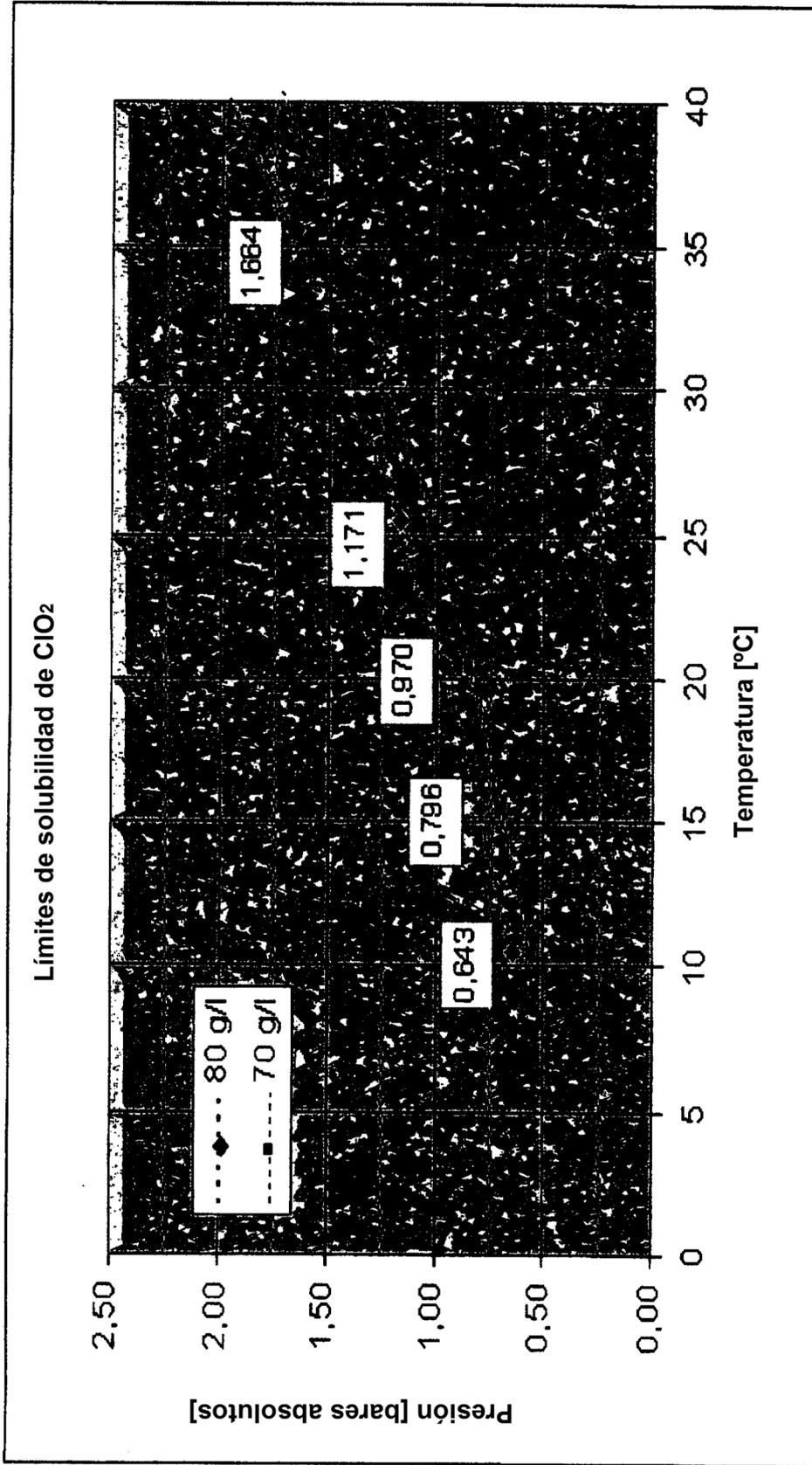


Fig. 3

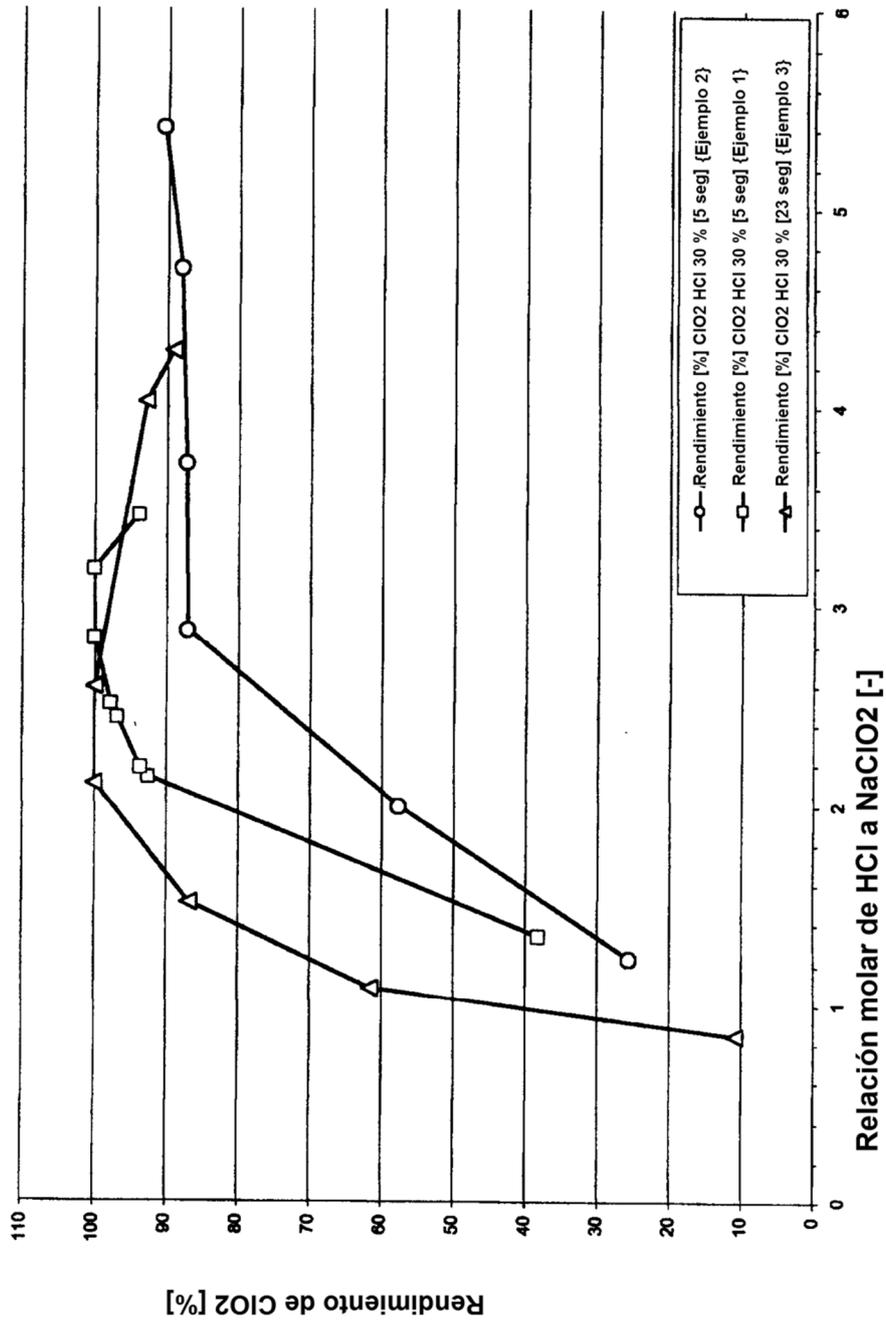


Fig. 4