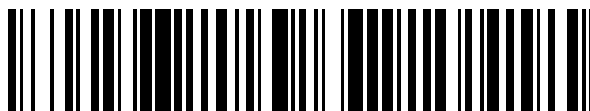


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 768**

51 Int. Cl.:

C01B 11/02 (2006.01)

C01B 11/08 (2006.01)

B01J 39/04 (2007.01)

B01J 41/04 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2002 E 10182428 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2263973**

54 Título: **Procedimientos de obtención de ácido cloroso y dióxido de cloro**

30 Prioridad:

02.08.2001 US 919918

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

30.08.2018

73 Titular/es:

**SAMPSON, RICHARD (50.0%)
8622 Raintree Woods Drive
Fair Oaks Ranch, TX 78015, US y
SAMPSON, ALLISON (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SAMPSON, RICHARD y
SAMPSON, ALLISON**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 679 768 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).

DESCRIPCION

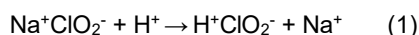
Procedimientos de obtención de ácido cloroso y dióxido de cloro

Campo de la invención

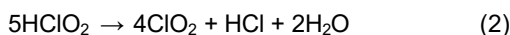
5 La presente invención se refiere a un procedimiento de generación de ácido cloroso a partir de una solución de sal de clorito acuosa o una solución de sal de clorato acuosa, o una combinación de ambas soluciones. La presente invención se refiere, igualmente, a un procedimiento de generación de dióxido de cloro mediante la catálisis de ácido cloroso, ya sea posteriormente o simultáneamente con la generación del ácido cloroso a partir de una solución de sal de clorito/clorato.

Antecedentes de la invención

10 La generación de ácido cloroso mediante la acidificación de una solución de sal de clorito acuosa o una solución de dióxido de cloro acuosa estabilizado (solución de sal clorito estabilizado) mediante un ácido, es bien conocida mediante la reacción siguiente:

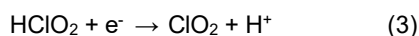


15 Igualmente, es bien conocido que, con el trascurso del tiempo, el ácido cloroso se descompone lentamente en dióxido de cloro mediante la reacción siguiente:

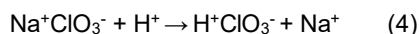


20 La reacción (2) predomina a bajas concentraciones de ácido y altas de clorito, lo que la hace difícil de controlar, especialmente en suministros de agua de alta alcalinidad. Además, esta descomposición es lenta. A altas concentraciones de clorito superiores a 20.000 mg/l, la velocidad de reacción es de 5 minutos a pH < 0,5. Sin embargo, si el pH de la misma solución de clorito se incrementa a > 1,0, la reacción no se completa después de 60 minutos.

Igualmente, es bien conocido que en un medio ambiente oxidante, tal como en la presencia de de cloro o un ánodo, puede generarse dióxido de cloro a partir de ácido cloroso, mediante la reacción siguiente:



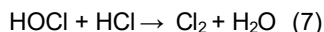
25 Es conocido además que el ácido cloroso se genera mediante la acidificación de sal de clorato mediante la reacción en dos etapas siguiente:



En esta reacción, el ácido hipocloroso, la forma ionizada de cloro en agua, se genera igualmente en la reacción (5). La generación de dióxido de cloro se produce a través de uno de los mecanismos siguientes:



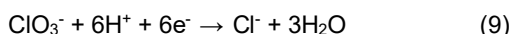
+



o

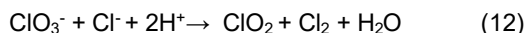


35 La generación de dióxido de cloro a partir de sal de clorato, es, sin embargo, muy difícil de controlar. En la práctica, se requiere exceso de acidez al comienzo de la reacción, pero si la acidez es demasiado alta, predomina la reacción secundaria siguiente, y se genera poco o nada de dióxido de cloro.

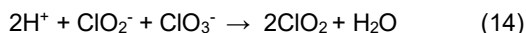


40 En la práctica, las reacciones de reducción siguientes se usan para generar dióxido de cloro a partir de sal de clorato. Deben usarse altas concentraciones de todos los precursores para iniciar las reacciones, pero cuando las reacciones no llegan a completarse, subproductos no deseables o materiales precursores sin reaccionar contaminan las soluciones de dióxido de cloro. Además, el ión cloruro debe de estar presente, o bien procedente de la descomposición del clorato o bien de la adición del propio ión cloruro, para que se genere el dióxido de cloro. Las reacciones generales para la generación de dióxido de cloro a partir de clorato se listan a continuación.





5 Es sabido además que una mezcla de sal de clorito y sal de clorato en la presencia de ión hidrógeno generará dióxido de cloro mediante la reacción general siguiente:



Esta reacción se muestra igualmente en un formato diferente en la reacción (6). Sin embargo, la velocidad de reacción a dióxido de cloro de la sal de clorito es 100 veces más rápida que la velocidad de reacción a dióxido de cloro de la de clorato.

10 El uso de dióxido de cloro en muchas aplicaciones ha estado limitado debido a la incapacidad para controlar las características químicas de la reacción y la ineficacia de las reacciones en soluciones. Puesto que el dióxido de cloro es un gas inestable, incluso en solución, este debe de generarse *in situ* y usarse poco tiempo después de su generación. Las aplicaciones industriales a gran escala tales como el blanqueo de pulpa y papel, pre-tratamiento y desinfección de aguas municipales, desinfección en el procesado de alimentos, y desinfección de torres de enfriamiento, han sido satisfactorias debido a la capacidad en estas aplicaciones para manipular con seguridad oxidantes y ácidos concentrados y agresivos.

15 Algunas aplicaciones para consumidores y médicas han tenido igualmente éxito. Las pastas dentales a base de sal de clorito, colutorios, y geles para la piel desinfectantes usan o bien el pH de la boca o bien un activador ácido débil para acidificar ligeramente la sal de clorito de manera tal que se forme algo de ácido cloroso. A continuación, el ácido cloroso se descompondrá lentamente a dióxido de cloro mediante la reacción (2).

20 Así mismo, en la Patente de EE.UU. No. 6.200.557 B1, se describe que, en una solución tópica diseñada para tratar el VIH, la adición química de fosfatos retarda la pérdida de dióxido de cloro de la solución a pH 6-7,4. Esto es especialmente beneficioso en esta aplicación tópica, de manera tal que el tiempo de contacto del dióxido de cloro sobre la superficie de la piel se incrementa, permitiendo un mejor tratamiento del VIH. La Patente de EE.UU. No. 5.435.984 describe la generación de dióxido de cloro a partir de una solución acuosa de clorito sódico en la presencia de un catalizador que tiene una mayor actividad y una reducida velocidad de desactivación, tal como paladio o platino. La Solicitud de Patente de EE.UU. Número de publicación US-A1-2001001655 divulga la generación de dióxido de cloro a partir de una solución de un clorito y un agente de oxidación libre de halógeno que está presente en un exceso del doble de la cantidad estequiométrica requerida.

30 La Solicitud de Patente de EE.UU. Número de publicación US-A-3684437 divulga la producción de ácido cloroso puro mediante intercambio de iones entre una resina de intercambio catión-anión y un clorito de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo.

35 Sin embargo, en todos los procedimientos de la técnica anterior, el control de las reacciones se ha mantenido como un obstáculo fundamental. Además, los componentes precursores no reaccionados y los sub-productos de la reacción son arrastrados de manera no deseable dentro de las soluciones del producto. Igualmente, en muchos casos, el pH de los productos es tan bajo, debido al exceso de ácido en solución, que no puede usarse en ciertas aplicaciones.

Sumario de la invención

40 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de generación de manera separada de ácido cloroso y dióxido de cloro, que comprende las etapas de (A) generación de ácido cloroso a partir de una solución de sal de clorito acuosa, una solución de sal de clorato acuosa, o una combinación de las mismas y, a continuación, (B) la puesta en contacto de manera separada del ácido cloroso obtenido de la etapa (A) con un material catalítico seleccionado entre el grupo que consiste en platino, paladio, dióxido de manganeso y carbono, en un medio ambiente húmedo, para formar dióxido de cloro.

45 Se ha descubierto que el ácido cloroso puede generarse de una manera controlada a partir de una solución de sal de clorito acuosa o de una solución de sal de clorato acuosa, o de una combinación de ambas, mediante intercambio de iones. Además, se ha descubierto que puede generarse dióxido de cloro a partir de ácido cloroso, mediante el uso de al menos un material catalítico. El ácido cloroso para la conversión a dióxido de cloro puede ser mediante reacción de intercambio de iones de acuerdo con la presente invención, o mediante acidificación convencional. Los catalizadores preferidos de acuerdo con la presente invención incluyen platino, paladio, dióxido de manganeso, carbono y material de intercambio de iones.

50 El ácido cloroso puede generarse de manera separada en una primera etapa y, posteriormente, catalizarse para formar el dióxido de cloro en una segunda etapa, o el ácido cloroso y el dióxido de cloro pueden generarse de manera simultánea en el mismo medio ambiente de reacción en la presencia del catalizador requerido. El procedimiento

puede realizarse o bien de una manera continua, o bien discontinua, y la reacción debe llevarse a cabo en una solución acuosa, o bien en medio ambiente húmedo acuoso, es decir, en la presencia de agua o de vapor de agua.

5 En la realización preferida de la presente invención, el ácido cloroso se genera mediante un intercambio de iones de catión de sal/hidrógeno de sal de clorito o sal de clorato, o una combinación de ambos y, a continuación, el ácido cloroso se cataliza en un medio ambiente húmedo para formar dióxido de cloro, bien posteriormente o de manera simultánea. Además, se ha encontrado de acuerdo con la presente invención, que el ácido cloroso, generado mediante la acidificación química de sal de clorito o de sal de clorato, o ambas, puede igualmente catalizarse en un medio ambiente húmedo, para formar dióxido de cloro, bien posteriormente o de manera simultánea.

10 Además, se ha encontrado que, de acuerdo con la presente invención, pueden usarse precursores adicionales con la solución de sal de clorito o la solución de sal de clorato para incrementar la catálisis de ácido cloroso en un medio ambiente húmedo para formar dióxido de cloro, bien posteriormente o de manera simultánea.. Dichos precursores incluyen, pero sin limitarse a ellos, al ión permanganato, ión cloruro, bisulfito sódico, peróxido y alcohol.

15 Además aún, se ha encontrado que los materiales de intercambio de aniones son una fuente preferida de ión clorito y/o clorato, intercambiados con un contra-anión en un medio ambiente ácido húmedo, para formar ácido cloroso, y posteriormente catalizados en el medio ambiente húmedo, para formar dióxido de cloro, bien posteriormente o de manera simultánea. Mediante el intercambio de iones, puede generarse una solución de ácido cloroso a partir de sal de clorito y/o sal de clorato, mediante el intercambio de iones de catión de sal/hidrógeno. Adicionalmente, los contaminantes iónicos contenidos por otra parte en la solución de ácido cloroso y/o de dióxido de cloro, pueden eliminarse con intercambio de iones, y pueden agregarse estabilizadores iónicos a las soluciones de ácido cloroso y/o de dióxido de cloro mediante intercambio de iones. Además aún, el pH de las soluciones de ácido cloroso y/o dióxido de cloro puede ajustarse mediante el uso de intercambio de iones.

20 Es, por ello, un objeto de la presente invención el generar dióxido de cloro a partir de ácido cloroso en la presencia de al menos un material catalítico, bien mediante un procedimiento continuo o bien discontinuo, en una solución acuosa, o bien un medio ambiente húmedo acuoso.

25 Otro objeto de la presente invención es generar una solución de ácido cloroso generalmente libre de cationes, excepto ión hidrógeno, bien mediante un procedimiento continuo o bien discontinuo, en una solución acuosa, o bien un medio ambiente húmedo acuoso.

30 Un objeto adicional de la presente invención es generar ácido cloroso y dióxido de cloro simultáneamente en la presencia de al menos un material catalítico, bien en un procedimiento continuo o discontinuo, en una solución acuosa o bien un medio ambiente húmedo acuoso.

Un objeto aún adicional de la presente invención es usar un material de intercambio de aniones para suministrar ión clorito y/o ión clorato para la generación de ácido cloroso, bien en un procedimiento continuo o bien discontinuo, en una solución acuosa o bien un medio ambiente húmedo acuoso.

35 Otro objeto aún de la presente invención es purificar la solución de ácido cloroso y/o de dióxido de cloro resultante para eliminar cualquier contaminante iónico mediante el uso de intercambio de iones, bien en un procedimiento continuo o bien discontinuo.

Todavía un objeto adicional de la presente invención es ajustar el pH de o bien la solución de ácido cloroso y/o la solución de dióxido de cloro mediante el uso de intercambio de iones, bien en un procedimiento continuo o bien discontinuo.

40 Un objeto final de la presente invención a exponer en la presente invención, es agregar estabilizadores iónicos o bien en la solución de ácido cloroso y/o la solución de dióxido de cloro mediante el uso de intercambio de iones, bien en un procedimiento continuo o bien discontinuo.

45 Estos, conjuntamente con otros aspectos y ventajas, las cuales resultarán consecuentemente evidentes, residen en los detalles de la tecnología tal como más completamente se describen y reivindican más adelante aquí, con referencia a los dibujos adjuntos que forman una parte de esta, en la que en toda ella, los mismos números se refieren a las mismas partes.

Breve descripción de los dibujos

La FIG 1 muestra una vista despiezada en alzado de un tubo de plástico usado en los ensayos de los Ejemplos 1-11 descritos en esta solicitud.

50 La FIG. 2 es una gráfica que muestra la concentración de dióxido de cloro frente al tiempo de una descomposición de una solución de ácido cloroso generada mediante intercambio de iones.

Descripción detallada de la invención

En la descripción de la presente invención, se ha usado terminología específica con fines de claridad. No obstante, la invención no está destinada a limitarse a los términos específicos así seleccionados, o a las realizaciones específicas divulgadas. Se da por entendido que cada término específico incluye todos los equivalentes técnicos, que operan de una manera similar para lograr un fin similar, y las realizaciones específicas están destinadas a ilustrar, pero no a limitar, la amplia aplicación y utilidad técnica de la presente invención.

Tal como se usa en la presente invención, el término "solución" indica una mezcla formada por un procedimiento mediante el cual una sustancia sólida, líquida o gaseosa se mezcla con un líquido, ya sea dicho líquido una gotita, aerosol, vapor o niebla. Igualmente, tal como se usa en la presente invención, el término "medio ambiente húmedo" indica que el medio ambiente en el cual se lleva a cabo la reacción contiene humedad de agua, comprendida desde un medio ambiente ligeramente húmedo a uno completamente mojado. Igualmente, tal como se usa en la presente invención, el término "precursor" se usa para indicar cualquier solución y/o combinación de soluciones usada para generar ácido cloroso y/o dióxido de cloro.

Es bien sabido por los bien informados en la fabricación de dióxido de cloro que el ácido cloroso se forma mediante la acidificación de sal de clorito y/o sal de clorato, mediante las reacciones (1), (4) y (6). En estas reacciones, el ión hidrógeno se introduce en solución, en la cual acidifica parcialmente la sal de clorito y/o la sal de clorato. Las condiciones de equilibrio de la solución previenen la acidificación total de las sales de clorito y/o de clorato, no obstante, dado que el ión sodio permanece en solución. De manera sorprendente, se ha encontrado ahora que si el ión sodio en solución es reemplazado por un ión hidrógeno mediante un material de intercambio de cationes, las condiciones de equilibrio de la solución cambian, y es posible la acidificación total de la sal de clorito y/o la sal de clorato, logrando, con ello, una solución de ácido cloroso puro.

El ácido cloroso y las soluciones acuosas que contienen ácido cloroso son particularmente útiles en aplicaciones en las cuales es deseable un bajo nivel de desinfección a lo largo de un largo período de tiempo. Algunas de estas aplicaciones incluyen desinfección de la piel, la boca y las ubres de las vacas. Además, el ácido cloroso tiene un nivel de volatilidad relativamente bajo, lo que le hace aplicable para la desinfección de superficies en medios ambientes en los cuales el desprendimiento de gases podría ser perjudicial. Sin embargo, debido a los niveles relativamente altos de clorito residual en soluciones de ácido cloroso y de su incapacidad para desinfectar rápidamente, el dióxido de cloro se prefiere en aplicaciones tales como en la desinfección de agua potable, torres de enfriamiento, alimentos, y superficies. Además, el dióxido de cloro es deseable para la oxidación de contaminantes orgánicos y reducción de niveles de hierro y manganeso en el agua potable.

Además, de manera sorprendente se ha descubierto que una solución de ácido cloroso puede ser fácilmente catalizada para formar dióxido de cloro. La fuente de la solución de ácido cloroso puede o bien generarse mediante intercambio de iones o bien mediante acidificación convencional. En el último caso, la conversión catalítica del ácido cloroso a dióxido de cloro impulsa la reacción de acidificación a completarse o completarse de manera substancial.

Por definición, la catálisis actúa cambiando la energía de activación para una reacción, es decir, la energía mínima necesaria para que se produzca la reacción. Esto se lleva a cabo proporcionando un nuevo mecanismo o camino de reacción a través del cual puede desarrollarse la reacción. Cuando el nuevo camino de reacción tiene una energía de activación más baja, la velocidad de reacción se incrementa, y la reacción se dice que está catalizada. Cuando la catálisis se usa para generar dióxido de cloro a partir de ácido cloroso en la presente invención, se ha encontrado, de manera sorprendente, que no se requieren ni altas concentraciones de soluciones precursoras ni altas concentraciones de ácido cloroso para iniciar las reacciones. Además, de manera sorprendente se ha descubierto que las reacciones se desarrollan hasta su terminación rápidamente, disminuyendo de esta manera la oportunidad para que los subproductos indeseables o materiales precursores sin reaccionar contaminen las soluciones de dióxido de cloro.

Existen muchos catalizadores que pueden usarse dentro del alcance de la presente invención. Estos incluyen, pero sin limitarse a ellos, platino, paladio, dióxido de manganeso, carbono, y material de intercambio de iones. Además, es bien sabido que depositar dichos catalizadores sobre varios sustratos, tales como zeolitas, ayuda en la catálisis mediante el incremento del área superficial. Dichos catalizadores se encuentran comercialmente disponibles, y entre dentro del alcance de los expertos en la técnica el escoger un material catalítico y/o sustrato apropiado para catalizar ácido cloroso a dióxido de cloro.

Además, se ha descubierto que un material de intercambio de aniones puede usarse para aportar una cantidad controlada de aniones al precursor, solución de ácido cloroso, y/o solución de dióxido de cloro. Por ejemplo, el ión cloruro debe estar presente para generar ácido cloroso a partir de un precursor de sal de clorato. Aunque el cloruro necesario puede estar presente a partir de la descomposición del clorato, la resina aniónica en la forma cloruro puede usarse para aportar ión cloruro adicional al precursor de sal de clorato acidificado.

El material de intercambio de iones puede usarse igualmente para eliminar iones no necesarios del precursor, ácido cloroso y/o solución de dióxido de cloro. Por ejemplo, si la reacción a dióxido de cloro no llega a completarse, habrá presentes anión clorito y/o clorato sin reaccionar en la solución de dióxido de cloro. El material de intercambio de aniones puede usarse para eliminar el ión clorito y/o clorato. Además, si la solución precursora está químicamente

acidificada, existirá presente exceso de ión sodio en la solución de dióxido de cloro. El material de intercambio de cationes puede usarse para eliminar el ión sodio.

5 Los materiales de intercambio de iones, tales como resinas, membranas, polvos, geles y soluciones orgánicas e inorgánicas, son bien conocidos para los expertos en la técnica, y el tipo de material de intercambio de iones usado no limita la invención. Los ejemplos de materiales de intercambio de iones son resinas y polvos de cationes de ácidos débiles, resinas y polvos de cationes de ácidos fuertes, resinas y polvos de aniones de bases débiles, resinas y polvos de aniones de bases fuertes, soluciones de poliestireno sulfonado, membranas selectivas de cationes y aniones. La selección de un material de intercambio de iones particular se considera dentro del conocimiento de los bien informados en el campo.

10 En una forma de la presente invención, el material de intercambio de cationes se usa para intercambiar el catión de sal en un precursor de clorito con el ión hidrógeno para formar ácido cloroso. A continuación, el ácido cloroso resultante se pone en contacto con un material catalítico durante un tiempo suficiente para formar dióxido de cloro. Si el catalizador elegido es capaz de realizar la oxidación, tal como dióxido de manganeso sobre la superficie de arenisca verde, la reacción (3) predomina, y el 100% del ácido cloroso puede convertirse en dióxido de cloro. Sin embargo, si el catalizador elegido es incapaz de realizar la oxidación, tal como platino, la reacción (2) predomina, y únicamente el 80% del ácido cloroso puede convertirse en dióxido de cloro.

15 En otra forma de la presente invención, se agrega ácido al precursor de clorito para formar ácido cloroso con el catión de sal aún presente en solución. A continuación, el ácido cloroso se pone en contacto con un material catalítico durante un tiempo suficiente para formar dióxido de cloro. La elección del tipo de ácido a usar depende de la aplicación. Por ejemplo, si la solución del ácido cloroso y/o dióxido de cloro es para ser usada en una aplicación para el procesamiento de alimentos, puede ser preferido un ácido tal como ácido acético. Si la solución del ácido cloroso y/o dióxido de cloro es para ser usada en una aplicación industrial de alta pureza, puede usarse ácido generado electroquímicamente. La elección del ácido entra dentro del alcance del conocimiento de los expertos en esta tecnología.

20 En otra forma de la presente invención, se agrega un precursor de agente de reducción ácido al precursor de clorato, cuando el precursor de clorato se pone en contacto con un material catalítico durante un tiempo suficiente como para dar lugar a la generación de ácido cloroso y dióxido de cloro simultáneamente. Si se usa ácido clorhídrico, este suministra tanto la acidez como el cloruro requerido para la reacción. No obstante, puede usarse cualquier fuente de ácido, y el cloruro necesario puede provenir de la descomposición del ión clorato.

25 En otra forma de la presente invención, se agregan el precursor de ácido y un precursor de agente de reducción al precursor de clorato cuando el precursor de clorato se pone en contacto con un material catalítico durante un tiempo suficiente para producir la generación de ácido cloroso y dióxido de cloro simultáneamente. Puede usarse cualquier fuente de ácido, y el cloruro necesario puede provenir de la descomposición del ión clorato.

30 En otra forma de la presente invención, se pone en contacto un precursor de clorato con un material de intercambio de cationes mezclado con un material catalítico. El catión de sal en el precursor de clorato se intercambia con ión hidrógeno cuando el precursor de clorato entra en contacto tanto con el material de intercambio de cationes como con el material catalítico durante un tiempo suficiente para dar lugar a la generación de ácido cloroso y dióxido de cloro simultáneamente. Si es necesario, otros precursores, tal como cloruro sódico, pueden dosificarse con el precursor de clorato para ayudar a la reacción.

35 En otra forma aún de la presente invención, un agente de reducción se pone en contacto con el precursor de clorato, ya sea antes de poner en contacto el precursor con el material catalítico o cuando el precursor se ha puesto en contacto con el material catalítico durante un tiempo suficiente para formar dióxido de cloro. En esta forma de la presente invención, el material catalítico ayuda en las reacciones (10), (11), (12) y (13).

40 En otra forma de la presente invención, un precursor de clorito y clorato mezclado se acidifica cuando se pone en contacto con un material catalítico durante un tiempo suficiente para formar dióxido de cloro.

45 **Descripción de realizaciones y ejemplos específicos**

Solución precursora para los Ejemplos 1-6

En los Ejemplos 1-6, se usó una única solución precursora de clorito en todos los Ejemplos. La solución precursora de clorito se preparó mediante la solución de una solución de clorito sódico al 25% con agua de ósmosis inversa. El pH de la solución resultante se midió que era de 8,5 con un pH-metro Hach Sension 1. La concentración de clorito en la solución precursora se midió que de 823 mg/l usando un kit de ensayo yodométrico para cloro Hach Digital Titrator. Al comienzo de la medición, se introdujeron 100 ml de agua de ósmosis inversa en un matraz Erlenmeyer de 250 ml y, en el agua de ósmosis inversa, se agregaron 2 ml de la muestra de solución del precursor. A la solución en el matraz, se agregaron una pastilla de polvo de yoduro potásico y una pastilla de reactivo de oxígeno disuelto 3, se agitaron para mezclarlos, y se dejaron en la oscuridad durante 10 minutos para permitir que la reacción se desarrollara hasta completarse. Usando un cartucho de tiosulfato sódico 0,113 N en el Digital Titrator, la solución se valoró a un color amarillo pálido. A continuación, se agregó la solución de indicador de almidón hasta que la solución viró a azul. La solución se valoró nuevamente hasta que la solución se mantuvo incolora después de 30 segundos. La

lectura del valorador se registró y dividió por 800 para determinar los mililitros de valorador usado. A continuación, los valores se aplicaron a la fórmula siguiente para determinar la concentración de clorito en la solución precursora:

$$\frac{\text{ml de valorador} \times \text{normalidad de tiosulfato sódico} \times 67.450}{\text{ml de muestra} \times 4}$$

5

ml de muestra x 4

Tubos de ensayo de plástico para los Ejemplos 1-10

10

En la Figura 1 se representa una muestra de los tubos de plástico usados para realizar los ensayos establecidos en los Ejemplos 1-10 y designados de manera general mediante el número de referencia 100. El tubo de ensayo de plástico 100 incluyen un cuerpo generalmente cilíndrico 102 que tiene un cierre de conexión convencional montado a cada extremo en la forma de una conexión en la parte inferior de entrada 104 y una conexión en el extremo superior de salida 106. El medio de soporte Porex se cortó para ajustar el diámetro interior del tubo cilíndrico 102, y a cada extremo se colocó un disco Porex 108 entre el extremo de la tubería cilíndrica 102 y los cierres de los extremos 104 y 106 para actuar como soporte para el llenado. La tubería de suministro vertió a la conexión de la parte inferior de entrada 104 y la tubería de salida vertió a partir de la conexión del extremo superior de salida 106.

15

Ejemplo 1. Ejemplo comparativo

Generación de ácido cloroso mediante intercambio de cationes

20

En el Ejemplo 1, se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor hacia el fondo del tubo. La tubería del producto vertió desde la parte superior del tubo a una botella de muestra de color pardo. En este ejemplo, el tubo se llenó con una resina de cationes de ácido orgánico fuerte en la forma hidrógeno comercialmente disponible, bajo el nombre de Resinntech CG-8, de manera tal que el tubo se llenó completamente.

25

Se pasó una corriente continua de solución precursora de clorito en dirección ascendente a través del tubo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. Se tomó una muestra de solución de 250 ml del extremo superior del tubo y se introdujo en la botella de color pardo, se selló y se almacenó en una cámara oscura. Se usó un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138 para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l), para ensayar en la muestra almacenada el contenido en dióxido de cloro a intervalos de una hora, durante ocho horas.

30

Los resultados del ensayo anterior demuestran, en primer lugar, que puede generarse ácido cloroso a partir de un precursor de clorito cuando se pone en contacto con un material de intercambio de cationes. En segundo lugar, en la Figura 2, se muestra el desarrollo de ácido cloroso a dióxido de cloro a lo largo del tiempo en este ensayo, la cual demuestra el lento tiempo de reacción para que el ácido cloroso se descomponga en dióxido de cloro.

Ejemplo 2

Generación de ácido cloroso mediante intercambio de cationes a partir de un precursor de clorito y subsiguiente generación de dióxido de cloro catalítico

35

En el Ejemplo 2, se sujetaron dos tubos de ensayo de plástico 100 de 30 ml idénticos, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de plástico de interconexión vertió desde el primer tubo de ensayo hacia el segundo de manera tal que la solución fluyó desde la parte inferior hacia la parte superior de cada tubo de ensayo. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor a la parte inferior del primer tubo de ensayo. El producto de la tubería vertió desde la parte superior del segundo tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l).

45

50

- (A) El primer tubo de ensayo se llenó con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte en la forma hidrógeno Resinntech CG-8, de manera tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con una resina de cationes inorgánica comercialmente disponible en la forma hidrógeno, comercializada bajo el nombre Resintech SIR-600, que tiene un catalizador de platino colocado sobre la superficie de la resina de cationes inorgánica, de manera tal que el tubo se llenó completamente. Para depositar el platino sobre la superficie de la resina Resintech SIR-600, se formó una solución de 100 ml de cloruro platínico de manera tal que la solución contenía 1 gramo de platino. A continuación, la solución de cloruro platínico se pulverizó en forma de una niebla fina sobre la superficie de un litro de resina Resintech SIR-600 hasta que se formó un recubrimiento uniforme. A continuación, la resina Resintech SIR-600 recubierta se introdujo en una estufa a 287,8°C durante tres horas. Aunque en este ensayo se usó cloruro platínico, podría haberse usado cualquier sal de platino soluble para el material de recubrimiento. Dichas sales y procedimientos son bien conocidos para los expertos en la técnica de catálisis, y muchas se encuen-

tra fácilmente disponibles como productos convencionales. Se pasó una corriente continua de la solución precursora de clorito secuencialmente a través del primero y, a continuación, del segundo tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.

- 5 (B) El primer tubo de ensayo se llenó con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte en la forma de hidrógeno Resintech CG-8, de forma tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con partículas de carbono lavadas con ácido, de manera que el tubo de secado se llenó completamente. Se pasó una corriente continua de la solución precursora de clorito secuencialmente a través del primero y, a continuación, del segundo tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.
- 10 (C) El primer tubo de ensayo se rellenoó con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte en la forma de hidrógeno Resintech CG-8, de forma tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con partículas de carbono lavadas con ácido conteniendo catalizador de platino depositado sobre la superficie del carbono lavado con ácido, de manera tal que el tubo se llenó completamente. El platino se depositó sobre la superficie de las partículas de carbono lavadas con ácido por el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 2 (A) anterior, para depositar platino sobre la superficie de la resina de cationes. Se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito a través del primer y, a continuación, del segundo tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.
- 15 (D) El primer tubo de ensayo se rellenoó con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte en la forma de hidrógeno Resintech CG-8, de forma tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con arenisca verde, de manera tal que el tubo se llenó completamente. Se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito a través del primer y, a continuación, del segundo tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.
- 20 (E) El primer tubo de ensayo se rellenoó con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte en la forma de hidrógeno Resintech CG-8, de forma tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con la resina de intercambio de cationes inorgánica Resintech SIR-600 conteniendo dióxido de manganeso depositado sobre la superficie del material de intercambio de cationes inorgánico, de manera tal que el tubo se llenó completamente. Para depositar el dióxido de manganeso sobre la superficie de la resina Resintech SIR-600, se formó una solución de 100 ml de sulfato de manganeso de manera tal que la solución contenía 1 gramo de manganeso. A continuación, la solución de sulfato de manganeso se pulverizó en forma de una niebla fina sobre la superficie de un litro de resina Resintech SIR-600 hasta que se formó un recubrimiento uniforme. A continuación, la resina Resintech SIR-600 recubierta se introdujo en una estufa a 287,8°C durante tres horas, lo cual convirtió el manganeso en dióxido de manganeso. Aunque en este ensayo se usó sulfato de manganeso, podría haberse usado cualquier sal de manganeso soluble para el material de recubrimiento. Dichas sales y procedimientos son bien conocidos para los expertos en la técnica de catálisis, y muchas se encuentra fácilmente disponibles como productos convencionales. Se pasó una corriente continua de la solución precursora de clorito secuencialmente a través del primer y, a continuación, del segundo tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.
- 25 (F) El primer tubo de ensayo se rellenoó con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte en la forma de hidrógeno Resintech CG-8, de forma tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con una forma regenerada de clorito de un material de intercambio de aniones orgánico comercialmente disponible que tiene paladio sobre la resina, comercializado bajo el nombre de Lewatit K7333 de Bayer Corporation, de manera tal que el tubo se llenó completamente. Tal como se adquirió, la resina está en la forma hidroxilo, pero, para este ejemplo, la resina se regeneró con solución de clorito sódico con el fin de adecuar la resina en la forma clorito. Se pasó una corriente continua de la solución precursora de clorito secuencialmente a través del primer y, a continuación, del segundo tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50

Los resultados de los ensayos en los Ejemplos 2 (A) a 2 (F) se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo No	Concentración de dióxido de cloro (mg/l)
2 (A)	575
2 (B)	427

Tabla 1 (Cont.)

Ejemplo No	Concentración de dióxido de cloro (mg/l)
2 (C)	526
2 (D)	549
2 (E)	804
2 (F)	284

La Tabla 1 muestra la concentración de dióxido de cloro, después de que el ácido cloroso procedente del primer tubo se haya convertido catalíticamente a dióxido de cloro en el segundo tubo en los ensayos de los Ejemplos (A) a (F).

- 5 Se observará que el ácido cloroso es significativamente más fácilmente convertido en dióxido de cloro en la presencia de un catalizador, tal como se muestra en los Ejemplos 2 (A) a 2 (F), en comparación con la descomposición química conocida, tal como se muestra en el Ejemplo 1, en el cual la concentración de dióxido de cloro alcanza únicamente aproximadamente 130 mg/ml después de ocho horas, véase Figura 2.

Ejemplo 3

10 Generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro mediante una combinación de intercambio de cationes y catálisis a partir de un precursor de clorito

En el Ejemplo 3, se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor hacia la parte inferior del tubo. El tubería de producto vertió desde la parte superior del tubo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). En este ejemplo, la tubería de ensayo se empaquetó con una mezcla 50/50 de la resina de cationes de ácido orgánico fuerte Resintech CG-8 en la forma hidrógeno y la resina de cationes inorgánica Resintech SIR-600 en la forma hidrógeno conteniendo catalizador de platino depositado sobre la superficie de la resina de cationes inorgánica, en el procedimiento tal como se describe anteriormente en el Ejemplo 2 (A), de manera tal que el tubo de ensayo se llenó completamente.

A través del tubo de ensayo se pasó una corriente continua de la solución precursora de clorito, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. La concentración resultante de dióxido de cloro procedente del tubo de ensayo fue de 522 mg/ml. De acuerdo con ello, se observará que la generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro se produce fácilmente a partir de una solución precursora de clorito en la presencia de un material de intercambio de cationes y del catalizador adecuado.

Ejemplo 4

Generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro mediante una combinación de acidificación y catálisis a partir de un precursor de clorito

En el Ejemplo 4, se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor hacia la parte inferior del tubo de ensayo. El tubería de producto vertió desde la parte superior del tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). En este ejemplo, la tubería de ensayo 100 se empaquetó con la resina de cationes inorgánica Resintech SIR-600 en la forma hidrógeno conteniendo catalizador de platino depositado sobre la superficie de la resina de cationes inorgánica, en el procedimiento tal como se describe anteriormente en el Ejemplo 2 (A), de manera tal que el tubo de ensayo se llenó completamente.

Una corriente continua de la solución precursora de clorito se acidificó a pH 2,5 y se pasó a través del tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. La concentración resultante de dióxido de cloro procedente del tubo de ensayo fue de 522 mg/ml. De acuerdo con ello, se observará que la generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro se produce fácilmente a partir de una solución precursora de clorito acidificada en la presencia de un catalizador adecuado.

Ejemplo 5

Purificación de una solución de dióxido de cloro mediante intercambio de iones

- 45 (A) En el Ejemplo 5 (A), se sujetaron dos tubos de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de plástico de interconexión vertió el primer tubo de ensayo con el segundo, de manera tal que la solución fluyó desde la parte inferior hasta la parte

superior de cada tubo. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor hacia la parte inferior del primer tubo de ensayo. El tubería de producto vertió desde la parte superior del segundo tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). El primer tubo de ensayo se relleno con la resina decationes de ácido orgánico fuerte Resintech CG-8 en la forma hidrógeno, de manera tal que el tubo de ensayo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con la resina de cationes inorgánica Resintech SIR-600 en la forma hidrógeno conteniendo catalizador de platino depositado sobre la superficie de la resina de cationes inorgánica, en el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2 (A), de manera tal que el tubo de ensayo se llenó completamente. A través de los tubos de ensayo se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.

(B) En el Ejemplo 5 (B), se sujetaron tres tubos de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de plástico de interconexión vertió desde el primer tubo de ensayo al segundo y desde el segundo al tercero, de manera tal que la solución fluyó desde la parte inferior hasta la parte superior de cada tubo. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor hacia la parte inferior del primer tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del tercer tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). El primer y segundo tubos de ensayo se rellenan como en el Ejemplo 5 (A). El tercer tubo de ensayo se empaquetó con una mezcla 50/50 de la resina de cationes orgánica de ácido fuerte Resintech CG-8 en la forma de hidrógeno y una resina de aniones orgánica de base débil en la forma hidroxilo, comercializada bajo el nombre Resintech WBMP, de manera tal que el tubo se llenó completamente. A través de los tubos de ensayo se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min.

Los resultados de los ensayos en los Ejemplos 5 (A) y 5 (B) se muestran en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo No	Concentración de dióxido de cloro (mg/l)
5 (A)	546
5 (B)	542

La Tabla 2 muestra la concentración de dióxido de cloro antes de la purificación mediante intercambio de iones (Ejemplo 5 (A)), y después de la purificación mediante intercambio de iones (Ejemplo 5 (B)). De acuerdo con ello, se observará que la concentración del ácido cloroso no resulta afectada si la solución de dióxido de cloro está purificada mediante intercambio de iones.

Ejemplo 6

Ajuste del pH de una solución de dióxido de cloro con intercambio de iones

(A) En el Ejemplo 6 (A), se sujetaron dos tubos de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de plástico de interconexión vertió desde el primer tubo de ensayo al segundo, de manera tal que la solución fluyó desde la parte inferior hasta la parte superior de cada tubo. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor a la parte inferior del primer tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del segundo tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). El primer tubo de ensayo se relleno con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte Resintech CG-8 en la forma hidrógeno, de manera tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con la resina de cationes inorgánica Resintech SIR-600 en la forma hidrógeno conteniendo catalizador de platino depositado sobre la superficie de la resina de cationes inorgánica, en el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2 (A), de manera tal que el tubo de ensayo se llenó completamente. A través de los tubos de ensayo se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. El pH de la solución resultante fue de 2,4.

(B) En el Ejemplo 6 (B), se sujetaron tres tubos de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de plástico de interconexión vertió desde el primer tubo de ensayo al segundo y desde el segundo al tercero, de manera tal que la solución fluyó desde la parte inferior hasta la parte superior de cada tubo. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor a la parte inferior del primer tubo de ensayo. El tubería de producto vertió desde la parte superior del tercer tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro

5 Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). El primer y segundo tubos de ensayo se rellenaron como en el Ejemplo 6 (A). El tercer tubo de ensayo se empaquetó con una resina de aniones inorgánica, hidrotalcita, en la forma de carbonato, de manera tal que el tubo de secado se llenó completamente. A través de los tubos de ensayo se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. El pH de la solución resultante fue de 8,1.

Los resultados de los ensayos en los Ejemplos 6 (A) y 6 (B) se muestran en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo No	Concentración de dióxido de cloro (mg/l)
6 (A)	546
6 (B)	541

10 La Tabla 3 muestra la concentración de dióxido de cloro antes y después del ajuste del pH. De acuerdo con ello, se observará que la concentración de dióxido de cloro no resulta afectada si el pH de la solución de dióxido de cloro está ajustado mediante intercambio de iones.

Ejemplo 7

Adición de ión estabilizante a la solución de dióxido de cloro

15 (A) En el Ejemplo 7 (A), se sujetaron dos tubos de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de plástico de interconexión vertió desde el primer tubo de ensayo al segundo, de manera tal que la solución fluyó desde la parte inferior hasta la parte superior de cada tubo. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor a la parte inferior del primer tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del segundo tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). El primer tubo de ensayo se rellenó con la resina de cationes de ácido orgánico fuerte Resintech CG-8 en la forma hidrógeno, de manera tal que el tubo se llenó completamente. El segundo tubo de ensayo se empaquetó con la resina de cationes inorgánica Resintech SIR-600 en la forma hidrógeno conteniendo catalizador de platino depositado sobre la superficie de la resina de cationes inorgánica, en el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2 (A), de manera tal que el tubo de ensayo se llenó completamente. A través de los tubos de ensayo se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. El pH de la solución resultante fue de 2,4.

30 (B) En el Ejemplo 7 (B), se sujetaron tres tubos de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de plástico de interconexión vertió desde el primer tubo de ensayo al segundo y desde el segundo al tercero, de manera tal que la solución fluyó desde la parte inferior hacia la parte superior de cada tubo. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor hacia la parte inferior del primer tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del tercer tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). El primer y segundo tubos de ensayo se rellenaron como en el Ejemplo 7 (A). El tercer tubo de ensayo se empaquetó con una resina de aniones inorgánica, hidrotalcita, en la forma de fosfato, de manera tal que el tubo se llenó completamente. A través de los tubos de ensayo se pasó secuencialmente una corriente continua de la solución precursora de clorito, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. El pH de la solución resultante fue de 7,8.

Los resultados de los ensayos en los Ejemplos 7 (A) y 7 (B) se muestran en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo No	Concentración de dióxido de cloro (mg/l)
7 (A)	546
7 (B)	544

La Tabla 4 muestra la concentración de dióxido de cloro antes y después de la adición de un ión estabilizante. De acuerdo con ello, se observará que la concentración de dióxido de cloro no resulta afectada cuando un ión estabilizante, tal como fosfato, se agrega a la solución de dióxido de cloro.

Ejemplo 8

5 **Generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro mediante una combinación de intercambio de cationes y catálisis a partir de un precursor de clorato**

En el Ejemplo 8, se formó una solución precursora conteniendo tanto ión clorato como ión cloruro, de manera tal que la concentración de la solución fue de 7,830 mg/l en forma de clorato y 4087 mg/l en forma de cloruro. A continuación, la solución precursora se introdujo en un depósito y se hizo fluir a través del aparato.

10 Se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde un depósito que contenía la solución del precursor a la parte inferior del tubo de ensayo. El tubería de producto vertió desde la parte superior del tubo de ensayo al flujo que atraviesa la célula de un espectrofotómetro Hach 2010, que utiliza el Procedimiento 8138, para la medición del dióxido de cloro (0-700 mg/l). En este ejemplo, el tubo de ensayo se empaquetó igual que en el Ejemplo 3.

15 Una corriente continua de la solución precursora de clorito se pasó a través del tubo de ensayo, de manera tal que la velocidad de flujo fue de 30 ml/min. La concentración resultante de dióxido de cloro procedente del tubo de ensayo fue de 93 mg/ml. De acuerdo con ello, se observará que se produce una generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro a partir de una solución precursora en la presencia de un material de intercambio de cationes y del catalizador adecuado.

20 **Ejemplo 9. Ejemplo comparativo**

Generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro mediante el uso de intercambio de cationes y de un precursor de ácido clorhídrico

En el Ejemplo 9, se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde una botella de lavado de gases conteniendo 150 ml de una solución precursora de ácido clorhídrico al 30% a la parte inferior del tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del tubo de ensayo a una segunda botella de lavado de gases que contenía 200 ml de agua de ósmosis inversa. El tubo de ensayo se empaquetó con una forma regenerada de clorato de un material de intercambio de aniones orgánico comercialmente disponible conteniendo paladio sobre la resina, comercializada bajo el nombre de Lewatit K7333 por Bayer Corporation, de manera tal que el tubo se llenó completamente. Tal como se adquirió, la resina está en la forma hidroxilo, pero, para este ejemplo, la resina se regeneró con solución de clorato sódico con el fin de llevar la resina a la forma clorato. El vapor de ácido clorhídrico se separó de la solución precursora de ácido clorhídrico con aire comprimido y, a continuación, el vapor se fluyó a través del tubo de ensayo. El producto final procedente del tubo de ensayo se roció dentro del agua en la segunda botella de lavado de gases. La solución resultante procedente de la segunda botella de lavado de gases se ensayó para determinar el contenido en dióxido de cloro con un espectrómetro Hach 2010, usando el Procedimiento 8138, para la medición de dióxido de cloro (0-700 mg/l).

A través del tubo de ensayo se pasó una corriente continua de vapor precursora de ácido clorhídrico durante 5 minutos y la concentración de dióxido de cloro se midió en la segunda botella de lavado de gases. La concentración resultante de dióxido de cloro procedente del tubo recogido en la segunda botella de lavado de gases fue de 187 mg/l. De acuerdo con ello, se observará que se produce una generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro en la presencia de un agente de reducción ácido, un catalizador adecuado, y un material de intercambio de aniones en la forma clorato.

Ejemplo 10. Ejemplo comparativo

45 **Generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro mediante el uso de intercambio de iones y de un precursor de bisulfito sódico**

En el Ejemplo 10, se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde una botella de lavado de gases conteniendo 150 ml de una solución precursora de bisulfito sódico (NaHSO_3) al 20% a la parte inferior del tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del tubo de ensayo a una segunda botella de lavado de gases que contenía 200 ml de agua de ósmosis inversa. El tubo de ensayo se empaquetó con el mismo material de intercambio de aniones orgánico en la forma clorato conteniendo paladio sobre la resina tal como se ha descrito en el Ejemplo 9, de manera tal que el tubo se llenó completamente. El vapor de bisulfito sódico se separó de la solución precursora de bisulfito sódico con aire comprimido y, a continuación, el vapor de bisulfito sódico se fluyó a través del tubo. El producto final procedente del tubo de ensayo se roció dentro del agua en la segunda botella de lavado de gases. La solución resultante procedente de la segunda botella de lavado de gases se ensayó para determinar el contenido en

dióxido de cloro con un espectrómetro Hach 2010, usando el Procedimiento 8138, para la medición de dióxido de cloro (0-700 mg/l).

5 A través del tubo se pasó una corriente continua de vapor precursora de bisulfito sódico durante 5 minutos. Después de 5 minutos, se midió la concentración de dióxido de cloro en la segunda botella de lavado de gases. La concentración resultante de dióxido de cloro procedente del tubo recogido en la segunda botella de lavado de gases fue de 576 mg/l. De acuerdo con ello, se observará que se produce una generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro en la presencia de un agente de reducción ácido, un catalizador adecuado, y un material de intercambio de aniones en la forma clorato.

Ejemplo 11. Ejemplo comparativo

10 Generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro mediante el uso de un catalizador de intercambio de iones y de un precursor de bisulfito sódico

15 En el Ejemplo 11, se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde una botella de lavado de gases conteniendo 150 ml de una solución precursora de bisulfito sódico (NaHSO_3) al 20% a la parte inferior del tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del tubo de ensayo a una segunda botella de lavado de gases que contenía 200 ml de agua de ósmosis inversa. El tubo de ensayo se empaquetó con resina de aniones inorgánica conocida, hidrotalcita, regenerada, en la forma clorato, de manera tal que el tubo se llenó completamente. El vapor de bisulfito sódico se separó de la solución precursora de bisulfito sódico con aire comprimido y, a continuación, el vapor de bisulfito sódico se fluyó a través del tubo. El producto final procedente del tubo de ensayo se roció dentro del agua en la segunda botella de lavado de gases. La solución resultante procedente de la segunda botella de lavado de gases se ensayó para determinar el contenido en dióxido de cloro con un espectrómetro Hach 2010, usando el Procedimiento 8138, para la medición de dióxido de cloro (0-700 mg/l).

25 A través del tubo se pasó una corriente continua de vapor precursora de bisulfito sódico durante 5 minutos. Después de 5 minutos, se midió la concentración de dióxido de cloro en la segunda botella de lavado de gases. La concentración resultante de dióxido de cloro procedente del tubo recogido en la segunda botella de lavado de gases fue de 318 mg/l. De acuerdo con ello, se observará que se produce una generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro en la presencia de un agente de reducción ácido y un material de intercambio de aniones catalítico en la forma clorato.

Ejemplo 12. Ejemplo comparativo

30 Generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro mediante el uso de de intercambio de iones y de un precursor de ácido clorhídrico

35 En el Ejemplo 12, se sujetó un tubo de ensayo de plástico 100 de 30 ml, tal como se muestra en la Figura 1, a una pared con abrazaderas tubulares. La tubería de suministro vertió desde una botella de lavado de gases conteniendo 150 ml de una solución precursora de ácido clorhídrico al 30% a la parte inferior del tubo de ensayo. La tubería de producto vertió desde la parte superior del tubo de ensayo a una segunda botella de lavado de gases que contenía 200 ml de agua de ósmosis inversa. El tubo de ensayo se empaquetó con forma regenerada de un material de intercambio de aniones orgánico comercialmente disponible conteniendo paladio sobre la resina, comercializado bajo el Lewatit K7333 de Bayer Corporation, Tal como se adquirió, la resina está en la forma hidroxilo, pero en este ejemplo, la resina se regeneró primeramente con solución de clorito sódico con el fin de empaquetar la resina en la forma clorito.

45 El vapor de ácido clorhídrico se separó de la solución precursora de ácido clorhídrico con aire comprimido y, a continuación, el vapor se fluyó a través del tubo. El producto final procedente del tubo de ensayo se roció dentro del agua en la segunda botella de lavado de gases. La solución resultante procedente de la segunda botella de lavado de gases se ensayó para determinar el contenido en dióxido de cloro con un espectrómetro Hach 2010, usando el Procedimiento 8138, para la medición de dióxido de cloro (0-700 mg/l).

50 A través del tubo se pasó una corriente continua de vapor precursora de ácido clorhídrico durante 5 minutos. Después de 5 minutos, se midió la concentración de dióxido de cloro en la segunda botella de lavado de gases. La concentración resultante de dióxido de cloro procedente del tubo recogido en la segunda botella de lavado de gases fue de 676 mg/l. De acuerdo con ello, se observará que se produce una generación simultánea de ácido cloroso y dióxido de cloro en la presencia de un agente ácido, un catalizador adecuado y un material de intercambio de aniones catalítico en la forma clorito.

55 Las descripciones y ejemplos anteriores deben considerarse únicamente como ilustrativos de los principios de la invención. Dado que a los expertos en la técnica se les ocurrirán numerosas aplicaciones de la presente invención, no se desea limitar la invención a los ejemplos específicos divulgados o a la exacta construcción y operación mostrada y descrita. Al contrario, puede recurrirse a todas las modificaciones y equivalentes adecuados, que caigan dentro del alcance de la invención.

Otras realizaciones de la invención son:

- Clausula 1: Un procedimiento de generación de dióxido de cloro a partir de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de ácido cloroso con un material catalítico en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar dióxido de cloro.
- 5 Clausula 2: Un procedimiento de generación de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de un precursor de sal clorito con un material de intercambio de cationes en la forma de hidrógeno, en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso.
- Clausula 3: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 2, en el que dicho material de intercambio de cationes se mezcla con un aditivo.
- 10 Clausula 4: Un procedimiento de generación de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de un precursor de sal de clorato con un material de intercambio de cationes en la forma de hidrógeno en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso.
- Cláusula 5: El procedimiento tal como se describe en la Clausula 4, en el que dicho material de intercambio de cationes se mezcla con un aditivo.
- 15 Clausula 6: Un procedimiento de generación de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de un precursor de sal de clorato y un ácido con un material de intercambio de aniones en una forma iónica de reducción en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso.
- Clausula 7: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 6, en el que dicho material de intercambio de aniones se mezcla con un aditivo.
- 20 Clausula 8: Un procedimiento de generación de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de un ácido con un material de intercambio de aniones en la forma clorato en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso.
- Clausula 9: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 8, en el que dicho material de intercambio de aniones se mezcla con un aditivo.
- 25 Clausula 10: Un procedimiento de generación de ácido cloroso y dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de un precursor de sal clorito con un material de intercambio de cationes en la forma hidrógeno y un material catalítico en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso y dióxido de cloro conjuntamente.
- 30 Clausula 11: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 10, en el que dicho material catalítico está sobre dicho material de intercambio de cationes.
- Clausula 12: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 10, en el que dicho material catalítico es un material de intercambio de iones.
- 35 Clausula 13: Un procedimiento de generación de ácido cloroso y dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de un precursor de sal clorito y un ácido con un material catalítico en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso y dióxido de cloro conjuntamente.
- Clausula 14: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 13, en el que dicho material catalítico está sobre dicho material de intercambio de cationes.
- Clausula 15: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 13, en el que dicho material catalítico es un material de intercambio de iones.
- 40 Clausula 16: Un procedimiento de generación de ácido cloroso y dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de un precursor de sal clorato con un material de intercambio de cationes en la forma hidrógeno y un catalítico en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso y dióxido de cloro conjuntamente.
- 45 Clausula 17: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 16, en el que dicho material catalítico está sobre dicho material de intercambio de cationes.
- Clausula 18: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 16, en el que dicho material catalítico es un material de intercambio de iones.
- 50 Clausula 19: Un procedimiento de generación de ácido cloroso y dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de un precursor de sal clorato con un material catalítico en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso y dióxido de cloro conjuntamente.

Clausula 20: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 19, en el que dicho material catalítico está sobre dicho material de intercambio de iones.

Clausula 21: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 19, en el que dicho material catalítico es un material de intercambio de iones.

5 Clausula 22: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 19, en el que dicho material catalítico es un material de intercambio de iones en una forma iónica de reducción..

10 Clausula 23: Un procedimiento de generación de ácido cloroso y dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de un ácido con un material de intercambio de aniones en la forma clorato y un material catalítico en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso y dióxido de cloro conjuntamente.

Clausula 24: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 23, en el que dicho material catalítico está sobre dicho material de intercambio de aniones.

Clausula 25: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 23, en el que dicho material catalítico es un material de intercambio de iones.

15 Clausula 26: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 23, en el que dicho ácido es un agente de reducción.

Clausula 27: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 23, en el que dicho ácido está mezclado con un agente de reducción.

20 Clausula 28: Un procedimiento de purificación de una solución de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de dicha solución de ácido cloroso con un material de intercambio de iones en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para eliminar los iones no deseados procedentes de dicha solución de ácido cloroso.

Clausula 29: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 28, en el que dicho material de intercambio de iones está mezclado con un aditivo.

25 Clausula 30: Un procedimiento de purificación de una solución de dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de dicha solución de dióxido de cloro con un material de intercambio de iones en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para eliminar los iones no necesarios procedentes de dicha solución de dióxido de cloro.

30 Clausula 31: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 30, en el que dicho material de intercambio de iones está mezclado con un aditivo.

35 Clausula 32: Un procedimiento de sustitución de iones deseables por iones no deseables en una solución de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de dicha solución de ácido cloroso con un material de intercambio de iones que contiene dichos iones deseables en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para substituir dichos iones deseables por dichos iones no deseables en dicha solución de ácido cloroso.

Clausula 33: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 32, en el que dicho material de intercambio de iones está mezclado con un aditivo.

Clausula 34: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 32, en el que dicho ión deseable es un ión estabilizante.

40 Clausula 35: Un procedimiento de sustitución de iones deseables por iones no deseables en una solución de dióxido e cloro, el cual comprende la puesta en contacto de dicha solución de dióxido de cloro con un material de intercambio de iones que contiene dichos iones deseables en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para substituir dichos iones deseables por dichos iones no deseables en dicha solución de dióxido de cloro.

45 Clausula 36: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 35, en el que dicho material de intercambio de iones está mezclado con un aditivo.

Clausula 37: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 35, en el que dicho ión deseable es un ión estabilizante.

50 Clausula 38: Un procedimiento para el ajuste del pH de una solución de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de dicha solución de ácido cloroso con un material de intercambio de iones en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para ajustar el pH de dicha solución de ácido cloroso.

Clausula 39: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 38, en el que dicho material de intercambio de iones está mezclado con un aditivo.

5 Clausula 40: Un procedimiento para el ajuste del pH de una solución de dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de dicha solución de dióxido de cloro con un material de intercambio de iones en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para ajustar el pH de dicha solución de dióxido de cloro.

Clausula 41: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 40, en el que dicho material de intercambio de iones está mezclado con un aditivo.

10 Clausula 42: Un procedimiento de generación de ácido cloroso, el cual comprende la puesta en contacto de un ácido con un material de intercambio de iones en la forma clorito en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso.

Clausula 43: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 42, en el que dicho material de intercambio de aniones está mezclado con un aditivo.

15 Clausula 44: Un procedimiento de generación de ácido cloroso y dióxido de cloro, el cual comprende la puesta en contacto de un ácido con un material de intercambio de aniones en la forma clorito y un material catalítico en un medio ambiente húmedo, durante un tiempo suficiente para formar ácido cloroso y dióxido de cloro conjuntamente.

Clausula 45: El procedimiento tal como se describe en la Cláusula 44, en el que dicho material catalítico está sobre dicho material de intercambio de aniones.

20 Clausula 46: Un procedimiento tal como se describe en la Cláusula 44, en el que dicho material catalítico es un material de intercambio de iones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de generación de manera separada de ácido cloroso y dióxido de cloro, que comprende las etapas de (a) generación de ácido cloroso a partir de una solución de sal de clorito acuosa, una solución de sal de clorato acoso, o una combinación de los mismos y, a continuación, (b) la puesta en contacto de manera separada del ácido cloroso obtenido a partir de la etapa (a) con un material catalítico seleccionado entre el grupo que consiste en platino, paladio, dióxido de manganeso y carbono, en un medio ambiente húmedo, para formar dióxido de cloro.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material catalítico es platino.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material catalítico es paladio.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material catalítico es dióxido de manganeso.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material catalítico es carbono.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material catalítico está depositado sobre un sustrato.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el sustrato es una zeolita.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material catalítico es platino.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material catalítico es paladio.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material catalítico es dióxido de manganeso.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material catalítico es carbono.

Figura 1

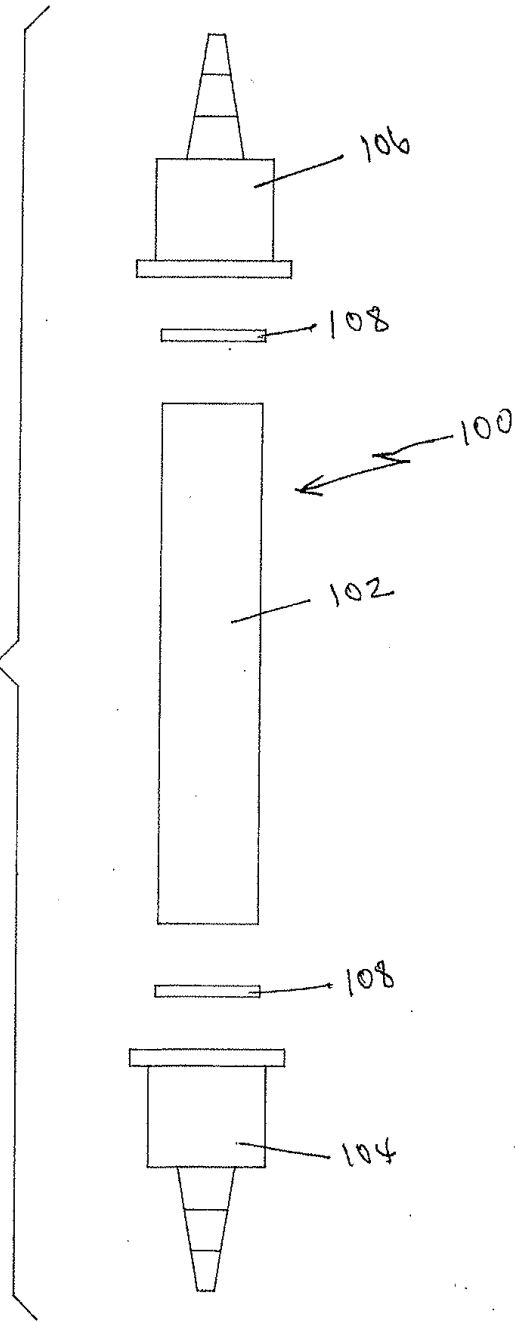


Figura 2

