

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 306**

51 Int. Cl.:

**C01B 11/10** (2006.01)

**C01B 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2003** **E 10152180 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 2226291**

54 Título: **Procedimiento para producir dióxido de cloro**

30 Prioridad:

**17.05.2002 US 150835**

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

**03.06.2019**

73 Titular/es:

**CDG ENVIRONMENTAL, LLC (100.0%)  
1211 Orange Street, Suite 600  
Wilmington, DE 19899, US**

72 Inventor/es:

**MCWHORTER, THOMAS, E.;  
ROSENBLATT, AARON, A.;  
FRANCO, NICHOLAS y  
KERAMATI, BARZIN**

74 Agente/Representante:

**TORNER LASALLE, Elisabet**

**ES 2 715 306 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 para producir dióxido de cloro

## 5 Antecedentes de la invención

10 El clorito de sodio es un oxidante fuerte que se fabrica o bien como un sólido o bien como una disolución acuosa. Se usa en diversos procesos bien conocidos, por ejemplo, para blanquear materiales textiles, y para oxidar contaminantes en agua potable y aguas residuales. Tal como se describe en el capítulo 12 de la cuarta edición del Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants editado por George Clifford White, el clorito de sodio se usa también para producir dióxido de cloro que es un oxidante y desinfectante poderoso y selectivo. El dióxido de cloro producido en estos procesos se usa para muchos fines incluyendo el tratamiento de agua potable y aguas residuales, desinfección y conservación de alimentos, y esterilización de dispositivos médicos tal como se da a conocer en la patente estadounidense 4.681.739. En muchos de estos procesos, el clorito de sodio se suministra como una disolución acuosa. En algunos procesos, tales como el proceso gas:sólido descrito en la referencia de White, el clorito de sodio se usa como un sólido granular. El clorito de sodio también se suministra como un sólido a algunos usuarios que lo disuelven cerca del punto de uso y lo usan como una disolución acuosa.

20 La patente estadounidense 5.110.580 enseña que, con el fin de que el proceso de gas:sólido funcione eficazmente, deben satisfacerse dos condiciones. En primer lugar, el gas debe estar humidificado. De lo contrario, las patentes enseñan que la reacción de gas:sólido puede dejar de funcionar. En segundo lugar, es necesario el tratamiento previo del clorito de sodio para eliminar algo o todo del hidróxido de sodio. De lo contrario, el cloro que fluye a través del lecho sólido reaccionará preferentemente con el hidróxido de sodio hasta que se consume el hidróxido y el arranque del proceso se retrasará.

25 La patente estadounidense 4.044.103 describe un procedimiento para fabricar clorito de sodio estable en almacenamiento. En este procedimiento se añade una sal que forma un hidrato al clorito de sodio con agua y luego se seca. La composición final del material es tal que contiene un peso de agua (como hidrato) igual a al menos aproximadamente el 5% del peso anhidro del clorito de sodio. Si se cumple este criterio, las patentes enseñan que la formulación de clorito de sodio resultante no propaga la descomposición tras un calentamiento local súbito, incluso a una alta temperatura. Las patentes describen diversos modos para mezclar el clorito de sodio y la sal hidratante incluyendo la adición de sal hidratada triturada seca a una pasta de clorito de sodio y secado de la pasta resultante, y adición de una disolución de sal hidratante para secar el clorito de sodio y secado de la pasta resultante.

35 Es importante observar que todos los procedimientos enseñados en la patente '103 usan grandes cantidades de agua sobrante que se evapora a temperaturas elevadas (normalmente 45°C) tras mezclarse las sales. Las patentes también enseñan el uso de diversas sales hidratantes con altos puntos de fusión y combinaciones de sales con altos puntos de fusión para impedir la fusión del producto en tiempo cálido. En todos los ejemplos citados, se requiere secado del producto, normalmente a 45°C.

## 40 Breve resumen de la invención

45 La presente invención es un procedimiento para producir dióxido de cloro mediante el proceso de gas:sólido. Los granúlos no propagan la reacción de descomposición del clorito de sodio incluso cuando se calienta localmente hasta temperaturas muy altas. Estos granúlos resisten la fusión a temperaturas normalmente encontradas en el entorno de trabajo. En comparación con otras formulaciones de clorito de sodio, estos granúlos son más resistentes a la combustión cuando se mezclan con un combustible. Además, los granúlos tienen un tamaño aproximadamente uniforme y tienen una forma aproximadamente esférica. Los granúlos permiten el flujo uniforme de gas a través de un lecho de los granúlos con menos caída de presión que un lecho comparable de copos de la misma composición. 50 Los granúlos son permeables a la transferencia de masa de gas dentro y fuera de las partículas durante el proceso de gas:sólido. Se disuelven rápidamente cuando se mezclan con agua, no requieren la humidificación del gas cuando se usa en el proceso de gas:sólido y no requieren tratamiento previo para la eliminación del hidróxido con el fin de lograr un arranque rápido de la producción de dióxido de cloro en el proceso de gas:sólido.

55 El método para producir una forma estable de clorito de sodio comprende las etapas de; introducir agua y clorito de sodio granular combinados con una de una sal o sales de metal que forman hidratos en una cantidad suficiente de modo que cuando se hidratan completamente el agua de hidratación es más de aproximadamente el 5% del peso anhidro del clorito de sodio con agua siendo la cantidad de agua menor que el peso del agua requerida para hidratar completamente las sales, pero más del 5% del peso anhidro del clorito de sodio, en un aparato de granulación y recuperar los granúlos que son de un tamaño para pasar por un granúlo de tamiz de tres de malla. 60

Se usa una sal que es también suficientemente soluble en agua que tiene un punto de fusión por encima de 50°C añadida en forma de disolución en una cantidad para elevar el punto de fusión de las partículas finales hasta más de 50°C, al tiempo que se añade menos agua que la requerida para hidratar completamente la cantidad completa de sales hidratantes en la mezcla. 65

La presente invención es un método de producción de gas dióxido de cloro haciendo pasar una mezcla diluida de gas cloro con un gas inerte que es uno de aire o nitrógeno a través de un lecho de gránulos de clorito de sodio que contienen agua de hidratación mayor de aproximadamente el 5% del peso anhidro de clorito de sodio, tal como se define en la reivindicación 1.

5 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico de velocidad de autocalentamiento frente a la temperatura para una muestra de clorito de sodio de calidad técnica a partir de una prueba de calorimetría de velocidad en aceleración.

10 La figura 2 es un gráfico de velocidad de autocalentamiento frente a temperatura para una muestra de gránulos de clorito de sodio, producidos según la presente invención, a partir de una prueba de calorimetría de velocidad en aceleración.

15 La figura 3 es una representación esquemática de un aparato de prueba usado para evaluar composiciones de la técnica anterior y composiciones según la presente invención.

20 La figura 4 es una porción de un gráfico de dióxido de cloro frente al tiempo para una prueba usando el aparato de la figura 3.

La figura 5 es otra porción del gráfico de dióxido de cloro frente al tiempo para la prueba de la figura 4.

25 La figura 6 es un gráfico del porcentaje de dióxido de cloro frente al tiempo para corrientes de alimentación de gas tanto seco como humidificado usando las composiciones de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

30 El clorito de sodio sólido se fabrica, transporta y almacena comúnmente como clorito de sodio a aproximadamente el 80% con sales diluyentes a aproximadamente el 20%. Algunas de las sales diluyentes, tales como cloruro de sodio, son estabilizadores inertes. Otras, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio y otras sales alcalinas, sirven para reducir el riesgo de acidificación accidental del clorito de sodio, lo que podría producir gas dióxido de cloro.

35 En la forma de clorito de sodio sólido al 80% normalmente suministrada comercialmente, el clorito de sodio puede reaccionar con cualquier combustible para producir una combustión vigorosa. En muchos casos, se requiere una fuente de ignición con el fin de producir la combustión de una mezcla de combustible/clorito de sodio. En otros casos, cuando la formulación de clorito de sodio al 80% típica se mezcla con agentes reductores (por ejemplo algunos productos de petróleo), el clorito de sodio puede comenzar a arder espontáneamente con el agente reductor. Si la formulación de clorito de sodio al 80% típica se calienta hasta aproximadamente 150°C, el material puede comenzar a experimentar autocalentamiento provocado por la descomposición exotérmica del clorito de sodio para dar oxígeno, clorato de sodio y cloruro de sodio. Si el calentamiento continúa (o bien a partir de una fuente de calor externa o bien a partir de autocalentamiento) el material puede experimentar una "reacción fuera de control".

45 La figura 1 es un gráfico de la velocidad de autocalentamiento frente a la temperatura producido en una prueba de calorimetría de velocidad en aceleración (ARC) de una muestra de clorito de sodio de calidad técnica disponible comercialmente. De particular interés es que la temperatura de inicio del autocalentamiento es de aproximadamente 151°C, la velocidad de autocalentamiento máxima (una medida clave del potencial para una reacción fuera de control) es de aproximadamente 154°C por minuto que se produce a aproximadamente 200°C. En este caso la velocidad de autocalentamiento muy alta a aproximadamente 200°C indica una reacción fuera de control.

50 Ha de indicarse que, en la muestra comercial sometida a prueba, si el clorito de sodio se calentaba localmente hasta el punto en el que comienza a descomponerse visiblemente, la reacción de descomposición se propaga por toda la muestra de clorito de sodio. Si esto se produce cuando el clorito de sodio está apilado de manera suelta, el resultado es una reacción de espumación que se extiende lentamente a través de la pila hasta que todo el clorito de sodio se consume. Diversas fuentes en la bibliografía indican que esta reacción es la descomposición exotérmica de clorito de sodio para dar clorato de sodio, cloruro de sodio y oxígeno. Diversas referencias indican que el calor de la descomposición provoca que el clorato de sodio se funda y forme una espuma blanca como burbujas de oxígeno a través del mismo. Si continúa el calentamiento externo, o si el calor producido en la reacción no puede disiparse, el clorato de sodio puede descomponerse adicionalmente, liberando todavía más cloruro de sodio, calor y oxígeno. Si el clorito de sodio comienza a descomponerse de un modo similar dentro de un recipiente tal como un tambor, el desprendimiento de oxígeno y la expansión de la espuma pueden hacer estallar el recipiente.

65 La posibilidad de descomposición del clorito de sodio es de preocupación especial cuando se usa clorito de sodio sólido como reactivo, por ejemplo en el proceso de gas:sólido. La descomposición local puede iniciarse en este proceso mediante la ignición de pequeñas cantidades de contaminantes. El calentamiento del clorito de sodio también puede exacerbarse por la reacción exotérmica de cloro (uno de los reactivos en el proceso) con el hidróxido de sodio contenido en el clorito de sodio.

El proceso de gas:sólido implica la reacción de cloro gaseoso diluido con clorito de sodio sólido. En este proceso, el cloro diluido fluye a través de un lecho de clorito de sodio sólido granular. Con el fin de que esta reacción se produzca eficazmente, el lecho de clorito de sodio debe ser lo suficientemente permeable como para permitir la percolación de gas a través del lecho. Debe haber también una razón de superficie con respecto a volumen adecuada en las partículas sólidas para permitir la transferencia de masa de gas dentro y fuera de las partículas sólidas.

El clorito de sodio sólido está disponible comercialmente en los EE.UU. en dos formas:

1. Material en copos fabricado secando una disolución de clorito de sodio y sales diluyentes en una máquina de producción de copos de tambor. El tamaño de partícula del material resultante no es uniforme. En el proceso de gas:sólido esta falta de uniformidad da como resultado un flujo no uniforme de gas a través del lecho sólido. Esto provoca la canalización del gas, lo que, a su vez, puede provocar la penetración prematura del cloro sin reaccionar.
2. Material en polvo fabricado secando por pulverización una disolución de clorito de sodio y otras sales. El resultado es un polvo fino que se envasa en recipientes de modo que el gas no puede permear fácilmente el polvo.

En la presente invención, se mezcla polvo de clorito de sodio seco o gránulos secos pequeños de clorito de sodio, que contienen otras sales que pueden formar hidratos, con una cantidad de agua suficiente para hidratar parcialmente las sales hidratantes. La mezcla seca de sales puede contener también sales inertes tales como cloruro de sodio. El agua y la mezcla de clorito de sodio y sales hidratantes se mezclan de una manera que el agua se dispersa en una distribución aproximadamente uniforme a través del polvo, con aglomeración mecánica para formar partículas más grandes de sólidos (gránulos) unidos entre sí mediante el agua. La cantidad de agua añadida es igual a al menos aproximadamente el 5% del peso anhidro del clorito de sodio. La cantidad de agua es también suficiente para permitir la formación de gránulos coherentes, quedando sólo pequeñas cantidades de polvo no aglomerado. La cantidad de agua añadida es menor que la requerida para formar la pasta "húmeda" que contiene más agua que la requerida para la hidratación completa de las sales hidratantes. Por tanto no se requiere secado.

La tabla 2 expone una composición típica del polvo de clorito de sodio comercialmente disponible usado en todos los casos citados en el presente documento en referencia a polvo de clorito de sodio.

Tabla 2 Composición (% en peso) de polvo de clorito de sodio

Constituyente	% en peso
Clorito de sodio	79,8
Sulfato de sodio	4,8
Carbonato de sodio	6,1
Cloruro de sodio	8,5
Hidróxido de sodio	0,29
Agua	0,39
Clorato de sodio	0,13

Los gránulos producidos con agua sobrante son pastosos y tienden a pegarse entre sí o a formar gránulos más grandes. Los gránulos fabricados con agua en exceso pueden secarse tal como se enseña en la técnica.

Cuando se mezclan el agua y el polvo de clorito de sodio seco, la hidratación resultante es normalmente exotérmica. Dependiendo de la composición de los gránulos, el calor liberado puede ser suficiente para calentar los gránulos hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la sal hidratada. Tras la aglomeración, los gránulos se enfrían hasta que se solidifican. Dependiendo de la formulación de los gránulos, se requieren diferentes cantidades de enfriamiento.

Con el procedimiento de la presente invención no se requiere secado. La experimentación y las pruebas han mostrado que la solidificación de los gránulos producidos según el procedimiento de la presente invención requiere enfriamiento, no secado. Como parte del desarrollo de la presente invención, los inventores han mostrado:

1. La velocidad de solidificación es más rápida cuando los gránulos se exponen a aire frío que cuando se exponen a aire caliente en las mismas condiciones.
2. La velocidad de solidificación parece no verse afectada por la humedad relativa.
3. La solidificación se produce en recipientes sellados en donde no hay convección para eliminar el agua evaporada.
4. En recipientes sellados, la solidificación se produce más rápido cerca de la pared del recipiente que en el centro. En el mismo recipiente, los gránulos solidificados cerca de la pared están considerablemente más fríos que los que están cerca del centro.

5. Pueden sumergirse gránulos grandes en agua fría. Se formará una capa de pasta sólida en el exterior del gránulo, ralentizando la disolución del gránulo. El efecto de enfriamiento del agua provocará que el gránulo se endurezca, incluso en agua.

5 Como con las composiciones de la técnica anterior, pueden añadirse sales hidratantes al clorito de sodio usado en la presente invención o bien en forma seca o bien en disolución en el agua que se añade.

Según la técnica anterior, el punto de fusión del producto puede aumentarse añadiendo sales cuyos hidratos tienen altos puntos de fusión. La patente '103 señala los peligros de añadir sales tóxicas o sales que pueden reaccionar con clorito de sodio. La experimentación también ha mostrado que algunas sales enumeradas como seguras en la patente '103 pueden producir condiciones peligrosas cuando se usan en la invención actual. Se ha mostrado que las sales de magnesio, cuando se añaden en disolución para formar gránulos en la invención actual, producirán volúmenes sustanciales de gas dióxido de cloro durante el proceso de curado continuarán produciendo este gas durante horas o incluso días tras producirse los gránulos. Este gas puede convertirse en un peligro de inhalación en el lugar de trabajo. Si el gas se desarrolla en recipientes sellados, puede alcanzar concentraciones suficientes como para explotar espontáneamente. El mecanismo de esta reacción no se entiende. Las pruebas muestran, sin embargo, que cuando se añadieron disoluciones de sulfato de magnesio o cloruro de magnesio a clorito de sodio al 80% en polvo, se produjeron concentraciones visibles de dióxido de cloro a lo largo del periodo de varias horas, y se desprendían todavía cantidades menores varios días después. La adición de disoluciones de carbonato de potasio produjo menos dióxido de cloro que las sales de magnesio, pero todavía producían lo suficiente como para provocar un problema. La adición de agua al mismo polvo de clorito de sodio no provocó desarrollo de gas. La adición de agua que contenía carbonato de sodio y fosfato de sodio al mismo polvo de clorito de sodio no provocó desarrollo de gas.

25 El siguiente ejemplo es ilustrativo de la presente invención.

#### Ejemplo

Se dosifica polvo de clorito de sodio de la composición mostrada en la tabla 2 a una velocidad de 900 libras por hora en un granulador de cubeta de 3 pies (también conocido como aglomerador de cubeta) producido por muchas empresas tales como Mars Mineral of Mars, Pensilvania. La dimensión de 3 pies se refiere al diámetro aproximado de la cubeta rotatoria. La cubeta rota a una velocidad constante de 20 RPM con su eje de rotación dispuesto en un ángulo de 60 grados desde la horizontal. Se pulveriza agua a aproximadamente 1 litro por minuto en la cubeta ligeramente por debajo del punto de entrada de polvo. Los gránulos comienzan a acumularse en la cubeta y su diámetro crece a través del proceso de "bola de nieve" hasta que los gránulos comienzan a rebosar el lateral de la cubeta cerca del fondo. Los gránulos transportados fuera del granulador se mantienen en una capa poco profunda y se agitan hasta que se enfrían y se endurecen. Esto puede conseguirse de varios modos incluyendo pero sin limitarse a; envasando los gránulos en tambores parcialmente llenos y haciendo rodar los tambores durante el proceso de enfriamiento, extrayendo aire frío a través de los tambores en los que los gránulos están llenándose, transportando sobre un transportador de cinta con soplado de aire frío sobre los gránulos, haciendo pasar los gránulos a través de un tamiz vibrador proporcionándose aire de enfriamiento, o usando cualquiera de una variedad de dispositivos (tales como lechos fluidizados, transportadores de husillo de enfriamiento, sistemas de enfriamiento espirales) que proporcionan una combinación de enfriamiento y agitación. Cuando los gránulos se han enfriado y endurecido, fluyen libremente y pueden envasarse fácilmente en tambores para su uso en el proceso de gas:sólido u otros procesos.

El tiempo requerido para enfriar depende de la formulación del gránulo y el proceso de enfriamiento. Para la composición mostrada en la tabla 2, el tiempo de enfriamiento varía desde un minuto o menos en convección forzada hasta 18-24 horas si los gránulos se enfrían en tambores.

50 Los gránulos producidos usando la formulación mostrada en la tabla 2 comienzan a ablandarse a aproximadamente 40-50°C. Por tanto, deben usarse sólo en climas o aplicaciones en las que no se expondrán a temperaturas por encima de ese nivel.

55 La técnica anterior enseña que el punto de fusión de los gránulos puede aumentarse añadiendo sales cuyos hidratos tienen un alto punto de fusión. Con el fin de producir formulaciones de alto punto de fusión, y para cumplir los otros criterios de la presente invención, la sal que va a añadirse debe lograr su efecto a una concentración suficientemente baja de modo que puede añadirse a ese nivel sin añadir demasiada agua en el proceso. El fosfato de sodio puede lograr el efecto de elevar el punto de fusión cuando se incorpora a un nivel de aproximadamente el 9%. Cuando se usa agua que contiene sal en el proceso de granulación, la razón de alimentación de agua con respecto a alimentación de polvo debe aumentarse.

65 Los gránulos producidos según la invención añadiendo agua a polvo de clorito de sodio que contiene sales hidratantes presentaban una estabilidad térmica muy superior al material en copos. La figura 2 es un gráfico de la velocidad de autocalentamiento frente a la temperatura medida en una prueba de ARC de gránulos producidos añadiendo agua a la composición de clorito de sodio mostrada en la tabla 2. Los gránulos resultantes contenían

agua igual a aproximadamente el 14% en peso. Debe indicarse que la velocidad de autocalentamiento máxima de los gránulos es de aproximadamente 3°C. Esto es sólo aproximadamente el 2% de la velocidad medida para copos comercialmente disponibles. Esto indica un material mucho más estable.

5 La tabla 3 muestra los datos clave medidos en la prueba de ARC. Los datos en la tabla 3 se tomaron usando una columna de 10 pulgadas (25,4 cm) de sal en cada cartucho de prueba con un flujo de una mezcla de gas del 4% de cloro en nitrógeno comercialmente puro sin humidificación previa del contenido de la columna.

TABLA 3

10

Materiales	Peso (g)	Minutos hasta la producción en estado estacionario	Minutos hasta la penetración C12	Cálculo de g consumidos de NaClO <sub>2</sub> en la penetración basándose en C12 consumido reaccionado	%
Copos Vulcan*	588	15,0	406	199	42
Gránulos de +3 de malla	496	2,5	303	148	41
Gránulos de -3+6 de malla	478	1,8	390	191	55
Gránulos de -6+12 de malla	424	3,0	388	190	62
Gránulos de -12+28 de malla	442	6,0	486	238	75

\*Ejecución indicada sin diferencia relativa con respecto a ejecuciones con humidificador previo. En la tabla, la malla 3 es equivalente a 6,73 mm, la malla 6 a 3,36 mm, la malla 12 a 1,68 mm y la malla 28 a 0,600 mm.

15 A medida que el clorito de sodio en un cartucho se agota, el gas cloro sin reaccionar comienza a penetrar en la corriente de producto. Una caída en la producción de dióxido de cloro proporciona pruebas de la penetración. Esto se ha confirmado experimentalmente mediante otras técnicas analíticas tales como paso de la corriente del producto a través de un matraz que contiene amoníaco. Cuando se produce la penetración de cloro, se produce una nube blanca en el matraz. La figura 5 muestra una prueba típica durante el momento cuando se produce la penetración. La tabla 3 muestra el tiempo requerido para que diferentes tipos de cartuchos produzcan penetración. Está claro que gránulos de tamaño de malla más pequeño conducen a tiempos más prolongados hasta la penetración, aunque parece haber poca diferencia entre los gránulos en el intervalo de -3+6 de malla (de 3,36 a 6,73 mm) frente a gránulos en el intervalo de -6+12 (de 1,68 mm a 3,36 mm). El tiempo hasta la penetración es una función de la profundidad (longitud vertical) del cartucho así como del flujo (libras por hora de flujo de cloro por pie cuadrado de sección transversal del cartucho). Por tanto, pueden usarse gránulos más grandes para cartuchos más profundos con flujo bajo, mientras que gránulos más pequeños son mejores para cartuchos poco profundos que producen un alto flujo.

25 También se ejecutaron pruebas en las que el material de copos y los gránulos se sellaron en latas de metal de aproximadamente 1 litro de volumen. Se perforaron orificios pequeños en las tapas de las latas. Se usó un pequeño soplete de propano del tipo comercializado en tiendas de artículos para el hogar y ferreterías, para calentar los laterales de las latas. Tras menos de 10 segundos de calentamiento, la lata que contiene copos comenzó a reaccionar, produciendo sonidos audibles y se retiró el soplete. En el plazo de 45 segundos tras la retirada del soplete, el material en copos comenzó a espumar fuera del orificio en la tapa de la lata y formó un hongo de espuma caliente. La reacción continuó durante 3-4 minutos hasta que todo el clorito de sodio se había convertido en espuma. La espuma que rebosa de la lata puede prender fuego pequeños trozos de material combustible cerca de la lata. En una prueba, la reacción voló la tapa de la lata.

35 Se calentó la lata que contenía los gránulos mediante el mismo soplete de propano durante más de 10 minutos. El lateral de la lata en donde incidía la llama estaba al rojo-naranja vivo durante la mayoría de este tiempo. No había reacción visible excepto por una pequeña cantidad de vapor que salía del orificio de la tapa de la lata. Tras 10 minutos, se retiró el soplete y se abrió la lata. Los gránulos inmediatamente adyacentes a la pared de la lata en donde incidió el soplete se habían fundido y descompuesto aparentemente. Los gránulos que rodeaban inmediatamente a los gránulos en la zona de incidencia del soplete estaban fundidos, pero no descompuestos aparentemente. Los gránulos en el resto de la lata estaban blandos, pero aparentemente sin daños.

45 Se mezclaron los gránulos y copos con poliéster Fiberfill (relleno de almohadas) para simular el contacto y mezclado con combustible finamente dividido. Se usó un soplete de propano para prender las mezclas. Cuando se aplicó el soplete a la mezcla de copos, la mezcla se prendió instantáneamente y se inflamó consumiendo toda la mezcla en un periodo de tiempo de desde uno hasta dos segundos. Cuando se aplicó el soplete a la mezcla de gránulos, la fibra se fundió. Si se aplicó el soplete a gránulos situados en poliéster fundido, la mezcla en la llama de propano se quemó, pero se autoextinguió cuando se retiró el soplete.

En otra prueba, se vertió aceite de motor sobre pilas tanto de copos como de gránulos. En ambos casos, la mezcla ardió vigorosamente, aunque los gránulos requerían un calentamiento más prolongado con un soplete de propano antes de que se produjera la ignición.

5 Las pruebas de calor proporcionan pruebas cualitativas de que los gránulos formados según la invención son mucho más estables que el material de copos comercialmente disponible, pero que tanto los copos como los gránulos pueden arder cuando se mezclan íntimamente con combustible y se encienden.

10 La figura 3 es un diagrama esquemático de la mezcla de aparato de prueba usada para evaluar el uso de gránulos y copos en el proceso de gas:sólido. El aparato 10 induce una fuente de gas 12 que es una mezcla de cloro al 4% en nitrógeno. El gas se hace pasar a través de un cartucho 20 de 2 pulgadas de diámetro que contiene una columna de aproximadamente 10 pulgadas de largo de clorito de sodio. El flujo de la mezcla de gas se regula mediante el control de flujo dirigido por la válvula 16 y medido mediante el indicador 14 de flujo. Se incluye un indicador 18 de presión para medir la presión de la mezcla de gas que sale de la fuente 12. La salida representada por la línea 22 del cartucho 20 fluye a través de un espectrofotómetro 24 de UV que mide la concentración de dióxido de cloro. Antes de que el gas fluya a través del cartucho 20, puede hacerse pasar a través de un humidificador 26, o el humidificador 26 puede sortearse cerrando las válvulas 28, 30. Si el humidificador 26 se sortea, el gas que fluye al interior del cartucho tiene una humedad relativa extremadamente baja. Basándose en las especificaciones del proveedor de gas, la mezcla de gas no humidificado tenía un contenido en vapor de agua de <0,5 ppm.

20 La figura 4 es un gráfico de la concentración de dióxido de cloro del gas que fluye desde el cartucho 20 al interior del espectrofotómetro 24 para el comienzo de una prueba típica. Todas las pruebas se basaron en un gas de alimentación de cloro al 4% en nitrógeno que fluía 3,3 pies cúbicos estándar por hora (scfh). En estado estacionario esto produjo dióxido de cloro a aproximadamente el 7,7% en nitrógeno a la salida del cartucho 20. Esta es la concentración que se produce si el gas de alimentación de cloro al 4% en nitrógeno reacciona completamente con clorito de sodio. En todas las pruebas, el sistema se purgó completamente con nitrógeno antes de que comenzara la prueba. La figura 4 muestra la absorbancia de la corriente de producto en donde el gas de alimentación se humidifica y el clorito de sodio está en forma de copos que no contienen sales hidratadas. A partir de la figura 4 es evidente que se requieren aproximadamente 15 minutos antes de que la concentración de la corriente de dióxido de cloro alcance aproximadamente el 7,7%. La figura 5 muestra el final de la misma prueba indicado por la penetración del cloro a la salida del cartucho 20. A partir de la figura 5 puede observarse que la penetración de cloro se producía aproximadamente 406 minutos tras el comienzo de la prueba.

35 Los cálculos basados en el tiempo de retención del gas en el sistema indican que se requieren aproximadamente 0,5 minutos para que combinaciones de nitrógeno y cloro o dióxido de cloro desplacen el nitrógeno que llena el sistema al comienzo y alcancen el espectrofotómetro. Por tanto, el comienzo de la producción es mucho más rápido cuando el clorito de sodio está en forma de gránulos que contienen sales hidratadas, mientras que hay un retraso considerablemente más prolongado en la producción cuando el cartucho se llena con copos. El motivo de esta diferencia se desconoce.

40 La patente estadounidense 5.234.678 enseña que se requiere gas de alimentación de nitrógeno/cloro (o aire/cloro) húmedo con el fin de que el proceso de gas:sólido funcione apropiadamente. La figura 6 muestra la producción de dióxido de cloro en una columna usando gránulos (con sales hidratadas) y gas de alimentación humidificado frente a la producción en una columna esencialmente idéntica usando los gránulos del mismo tipo y gas de alimentación muy seco. Se cree que está disponible agua para la reacción de gas:sólido a partir de la sal hidratada mediante mecanismos que no se entienden bien.

50 La tabla 4 muestra la caída de presión a lo largo de la longitud de un cartucho a flujos de gas de 6,5 scfh y tamaños de gránulo diferentes. Estos datos se reunieron usando cartuchos de 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro con un lecho de copos o gránulos de 10 pulgadas (25,4 cm) de largo. La mayoría de los cartuchos usados en la producción de clorito de sodio en el proceso de gas:sólido serían 2-5 veces más largos y tendrían una caída de presión proporcionalmente mayor para el mismo flujo. Puesto que, por motivos de seguridad, la mayoría de los generadores de gas:sólido funcionan a vacío o a una presión muy baja, hay a menudo muy poca presión diferencial para impulsar el gas a través del sistema. Una caída de presión de más de 1-3" de mercurio (de 3,39 a 10,17 kPa) en una columna es a menudo problemática. Puede observarse que en todos los casos excepto los gránulos de -28 de malla extremadamente finos, los gránulos crean una caída de presión mucho más baja que los copos para el mismo flujo de gas.

60 TABLA 4

Materiales	Peso (g)	CAÍDA DE PRESIÓN A TRAVÉS DE LAS COLUMNAS		
		cm H <sub>2</sub> O	pul. H <sub>2</sub> O	pul. Hg
Copos Vulcan	588	21,2	8,35	0,614
Gránulos de +3 de malla	454	0	0	0,000
Gránulos de -3+6 de malla	478	2,5	0,98	0,072
Gránulos de -6+12 de malla	424	1,4	0,55	0,040

## ES 2 715 306 T3

Gránulos de -12+28 de malla	444	8,0	3,15	0,232
Gránulos de -28 de malla	446	181,0	71,3	5,244

---

En la tabla 4, 1 cm de H<sub>2</sub>O es equivalente a 0,098 kPa, 1 pulgada de agua es equivalente a 0,249 kPa y 1 pulgada de Hg es equivalente a 3,39 kPa

---

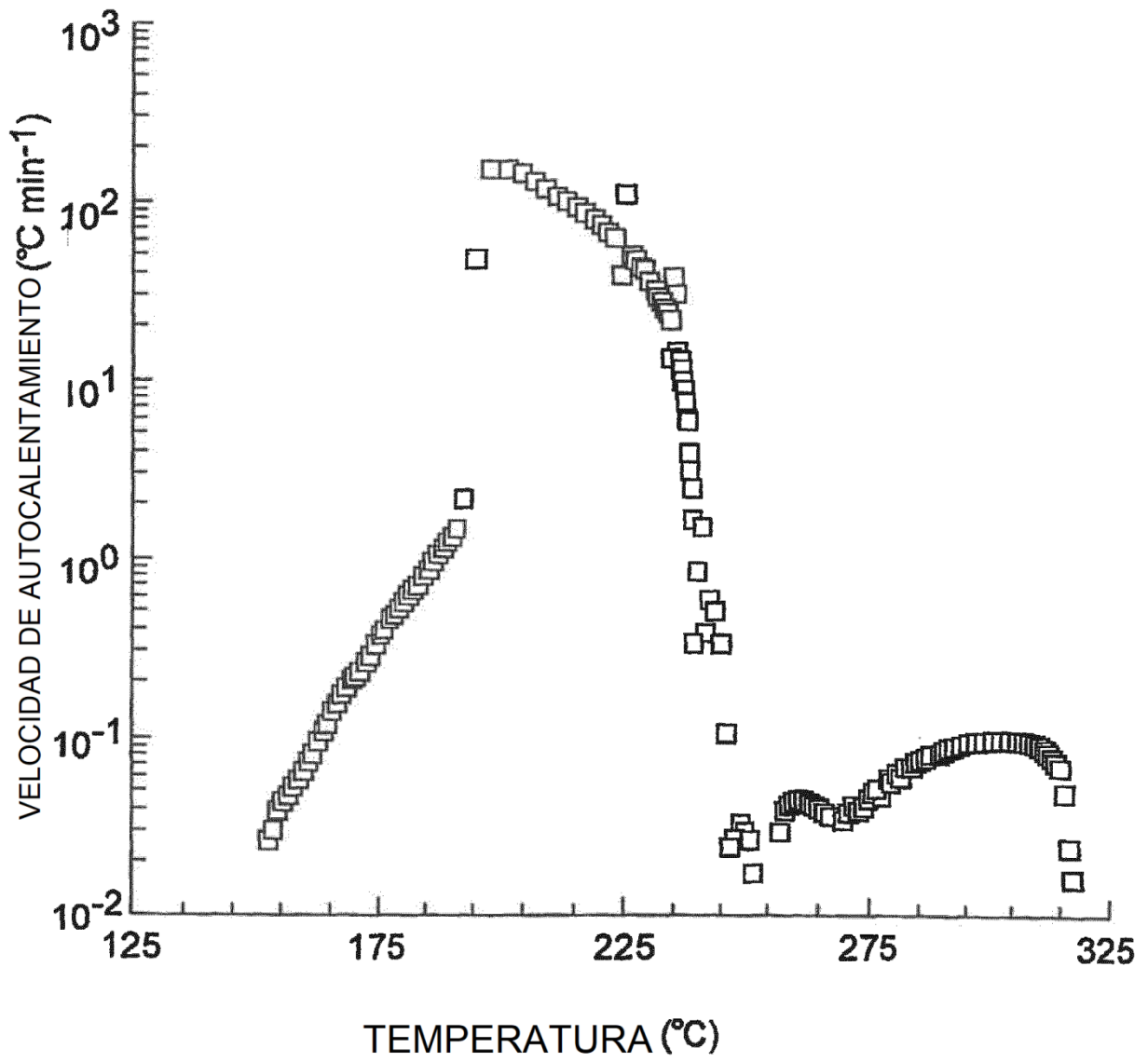
Estos datos indican que gránulos mayores de 3 de malla (6,73 mm) pueden provocar una penetración prematura en la mayoría de las aplicaciones prácticas, mientras que gránulos menores de 28 de malla (0,60 mm) provocan una caída excesiva en la mayoría de las aplicaciones prácticas. Por tanto, se prefieren gránulos en el intervalo de -3+28 de malla (de 0,60 mm a 6,73 mm) en la mayoría de las aplicaciones.

5

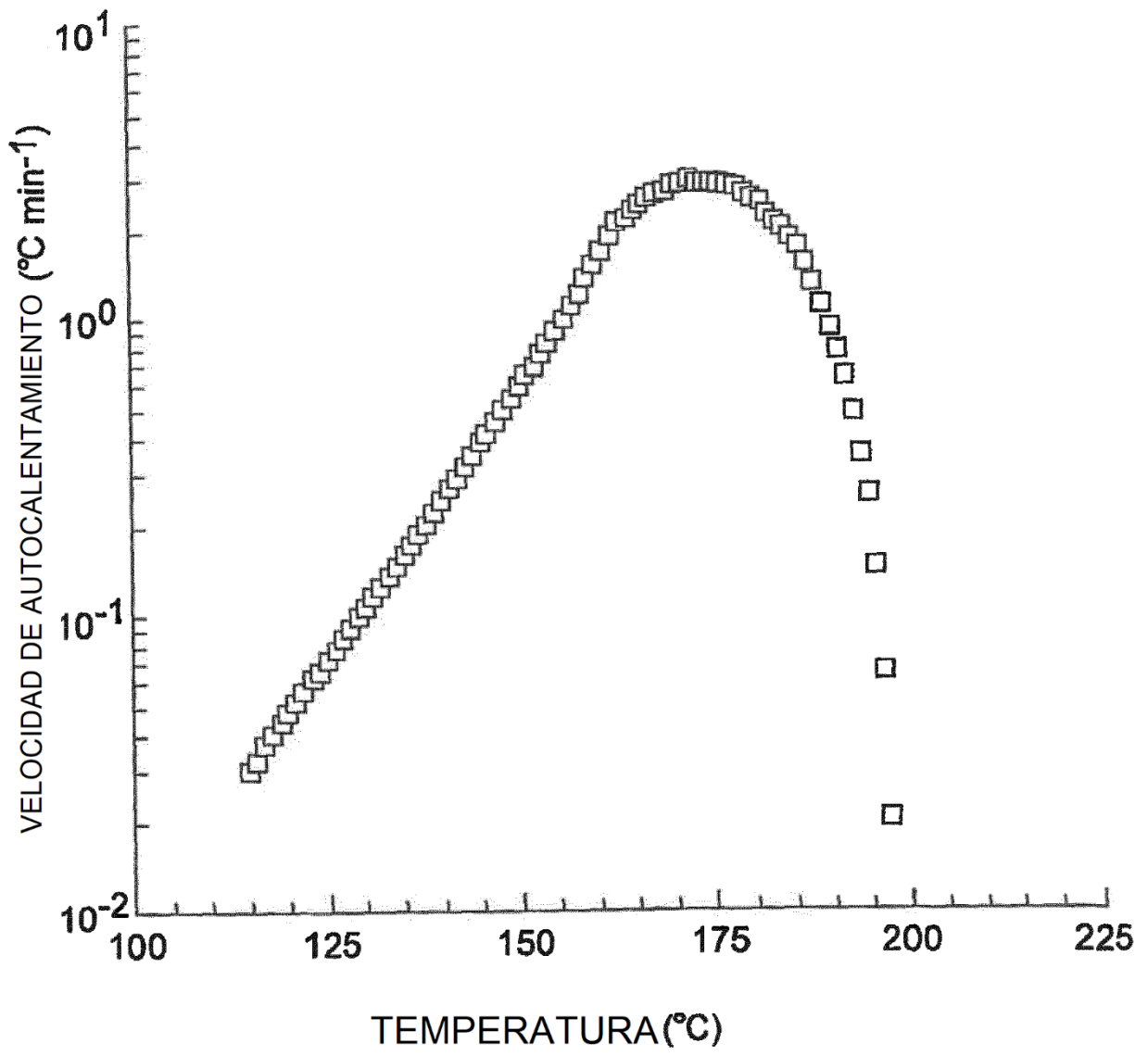


**REIVINDICACIONES**

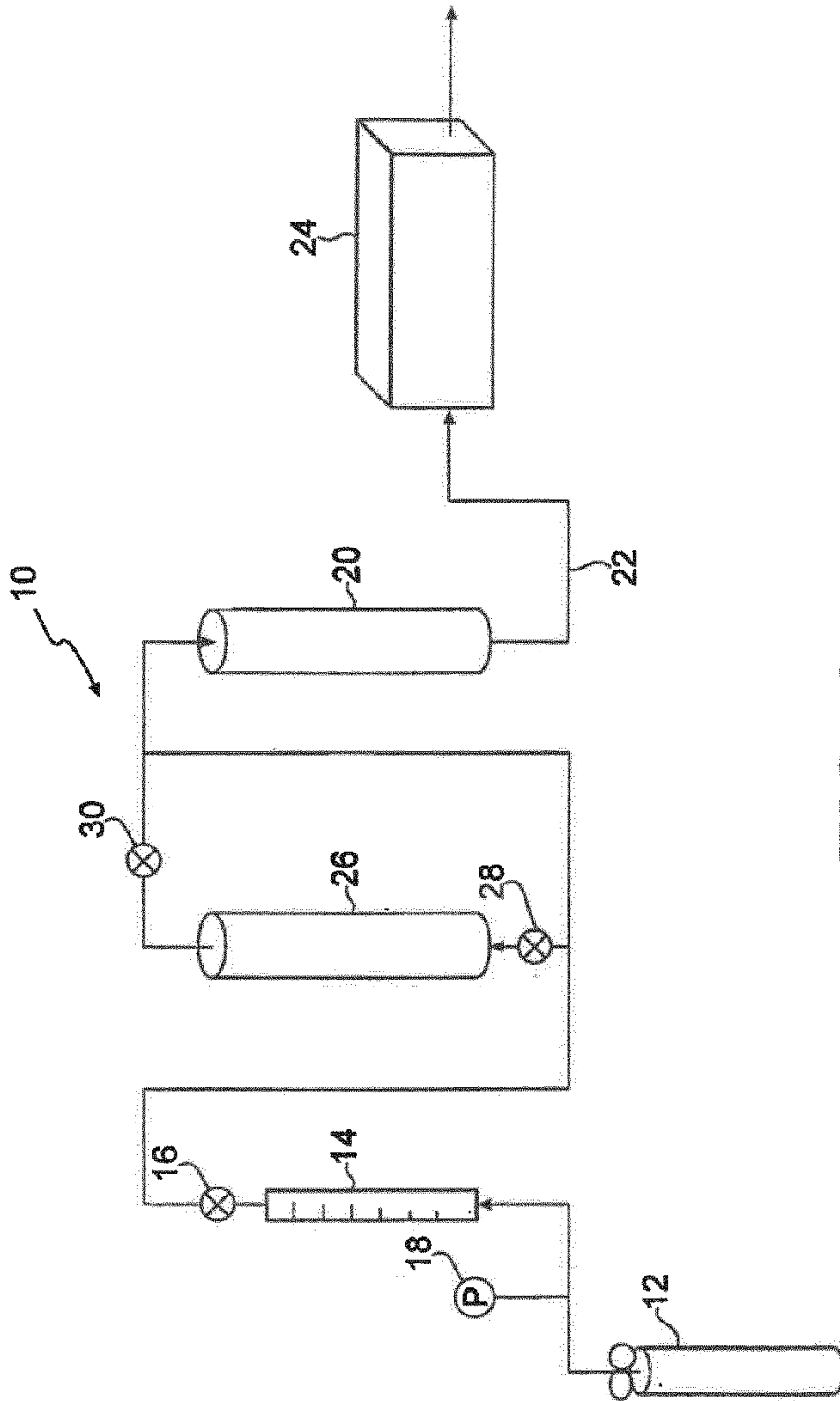
- 5 1. Método de producción de gas dióxido de cloro haciendo pasar una mezcla diluida de gas cloro con un gas inerte que es uno de aire o nitrógeno a través de un lecho de gránulos de clorito de sodio que contienen otras sales que pueden formar hidratos, y que contienen agua de hidratación mayor del 5% del peso anhidro de clorito de sodio, pero menor que el peso de agua requerida para hidratar completamente las sales, en el que las otras sales están parcialmente hidratadas, y en el que el método incluye la etapa de dimensionar los gránulos de clorito de sodio sólidos para que pasen a través de un tamiz de 3 de malla (6,73 mm) y se retengan en un tamiz de 30 de malla (0,595 mm) y la etapa de mantener una humedad relativa menor del 50% en el gas cloro diluido.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, que incluye la etapa de mantener la presión parcial de dióxido de cloro en el producto a menos de 150 mm Hg (20 kPa).



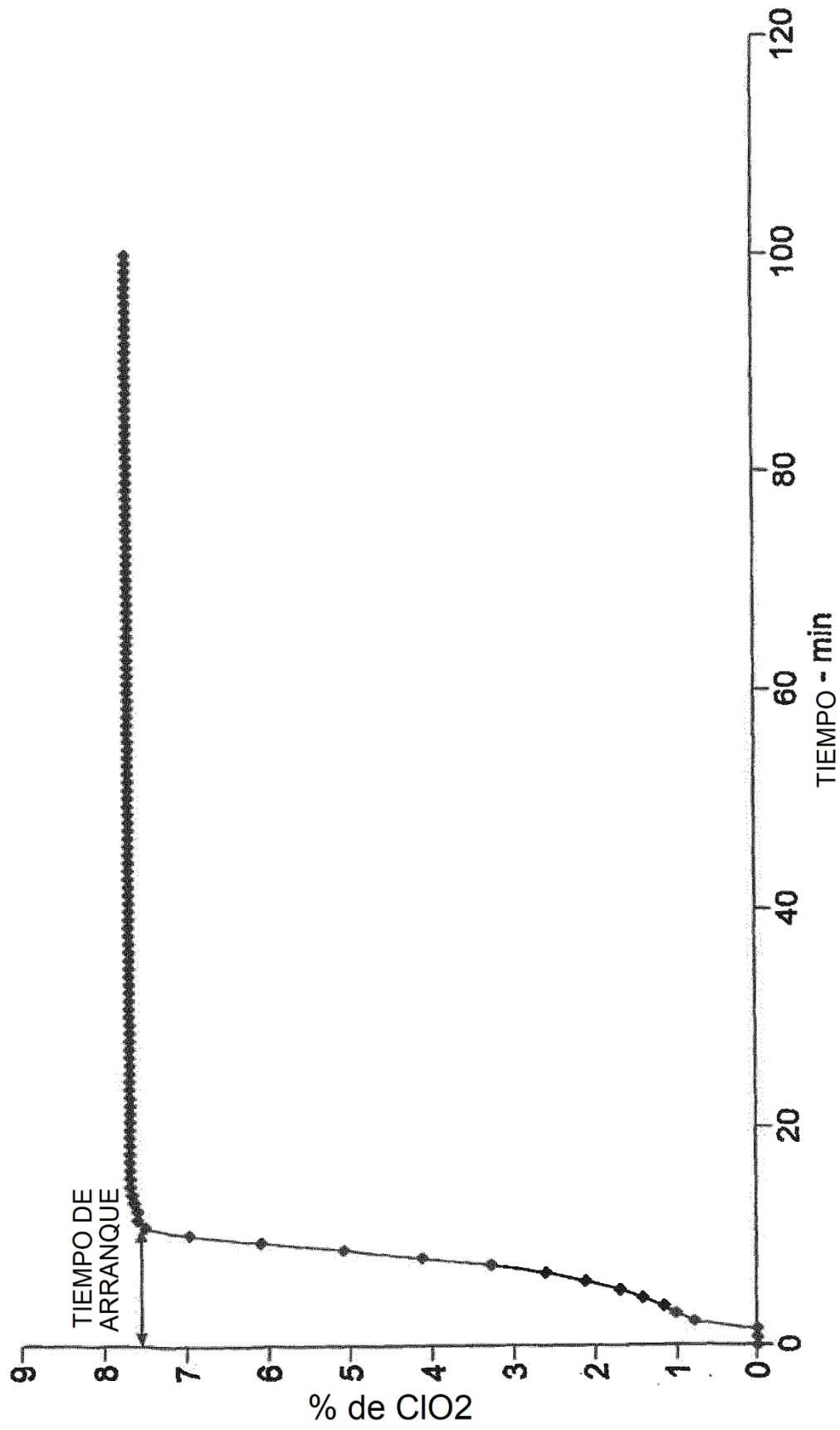
**FIG. 1**



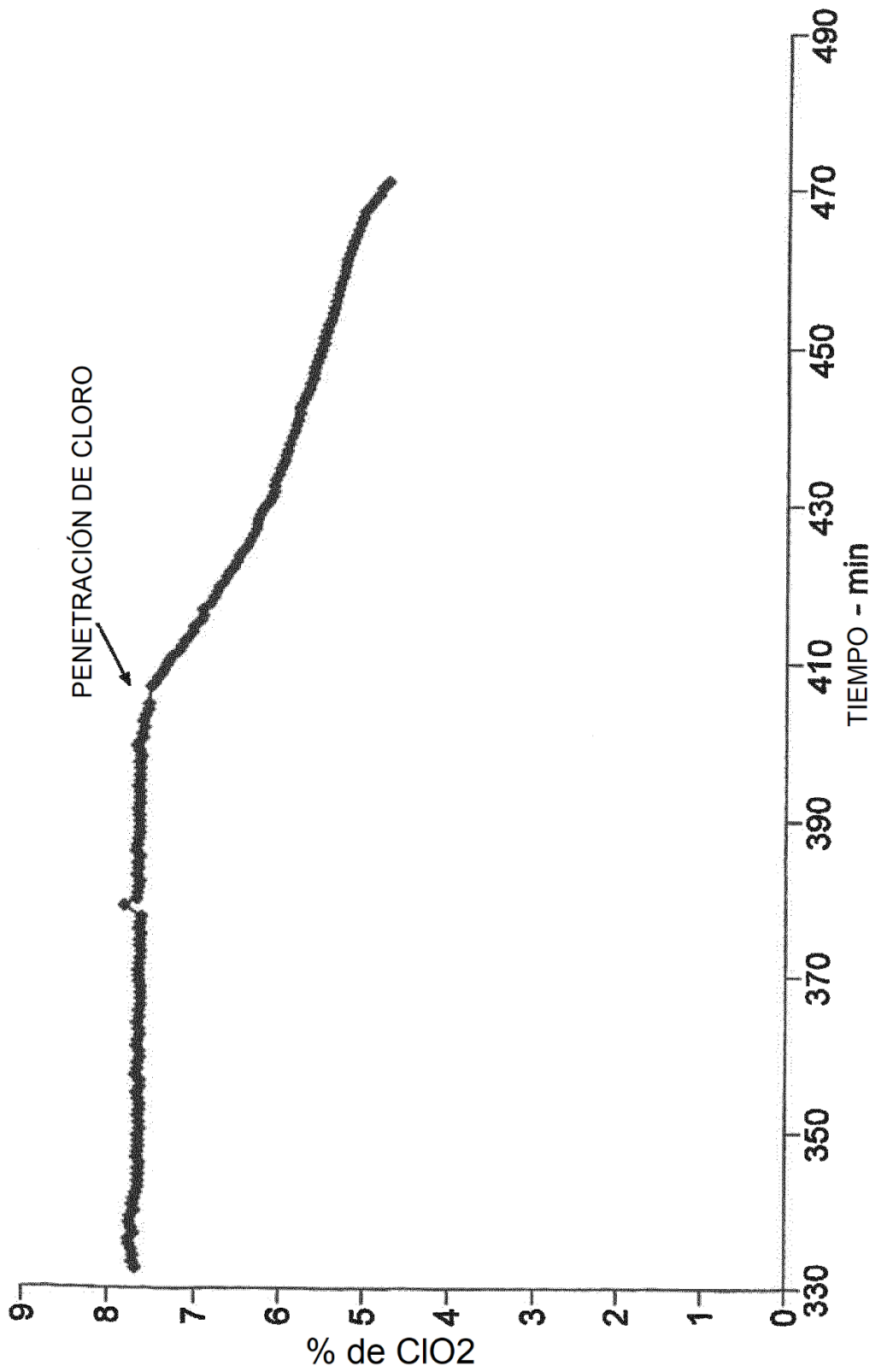
**FIG. 2**



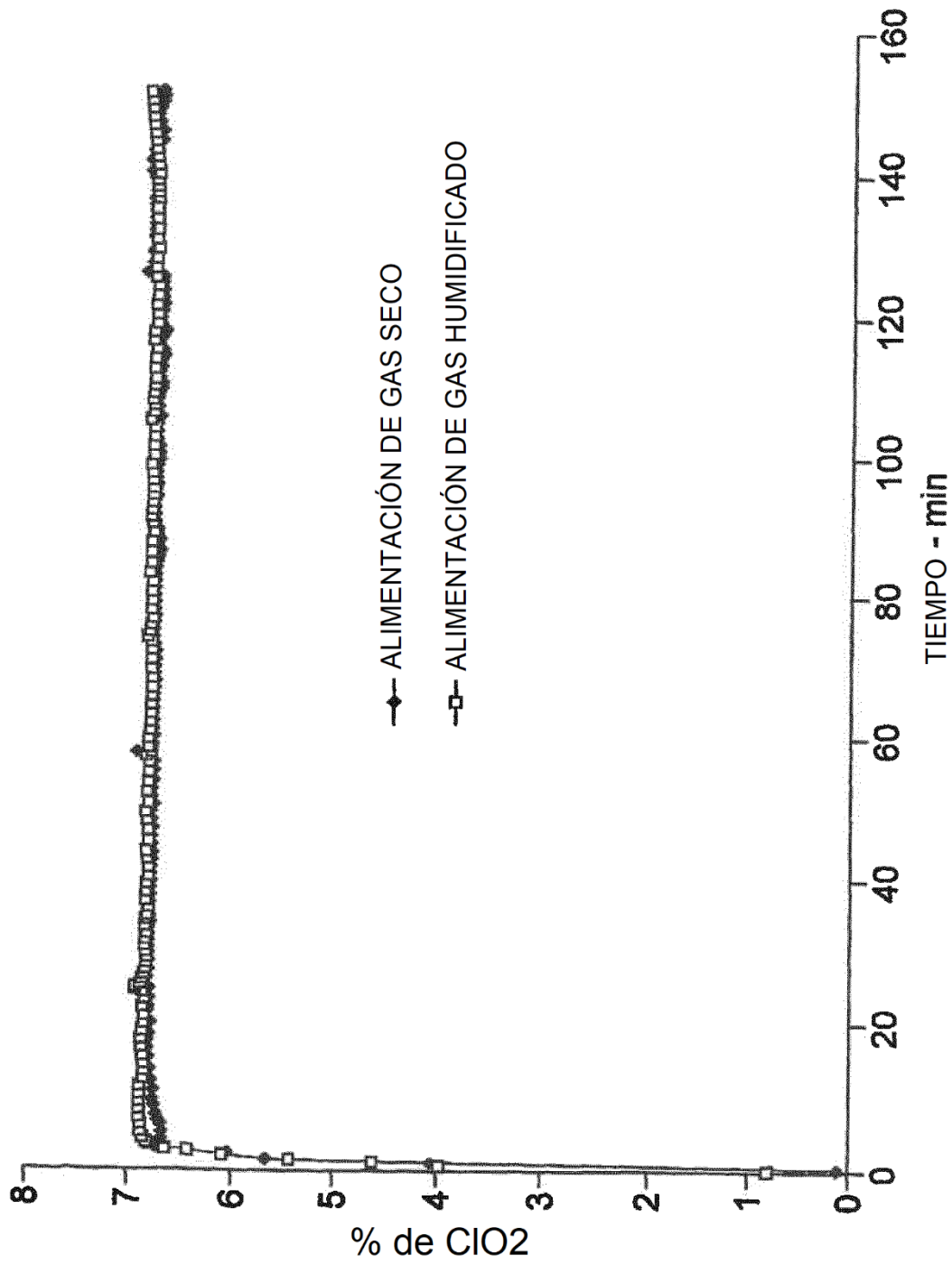
**FIG. 3**



**FIG. 4**



**FIG. 5**



**FIG. 6**