

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 548**

51 Int. Cl.:

**B01J 3/04** (2006.01)

**B01J 4/02** (2006.01)

**C01B 11/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2011 PCT/EP2011/006510**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12084247**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2011 E 11805787 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2654940**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una disolución de dióxido de cloro acuosa estable**

30 Prioridad:

**23.12.2010 DE 102010055982**

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

**24.09.2019**

73 Titular/es:

**A.P.F. AQUA SYSTEM AG (100.0%)  
Friedrich-Ebert-Str. 143 d-e  
42117 Wuppertal, DE**

72 Inventor/es:

**UHLMANN, HELMUT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 725 548 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 la producción de una disolución de dióxido de cloro acuosa estable

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una disolución de dióxido de cloro pura, acuosa, estable a largo plazo y al almacenamiento, por consiguiente transportable, con una concentración de dióxido de cloro de un 0,3 a un 4,5 % en peso, que comprende los pasos de puesta a disposición de clorita, puesta a disposición de peroxodisulfato y reunión de clorita y de peroxodisulfato en un sistema acuoso y en una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  mayor que 1, bajo formación de disolución de dióxido de cloro acuosa, no añadiéndose un tampón adicional para la producción de la disolución de dióxido de cloro acuosa. La presente invención se refiere además a las correspondientes disoluciones de dióxido de cloro, al empleo de estas disoluciones de dióxido de cloro, así como a un dispositivo para la producción de las disoluciones de dióxido de cloro.

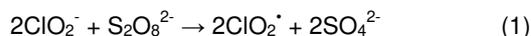
Debido al elevado poder oxidante del dióxido de cloro, las disoluciones acuosas de dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) se emplean para el blanqueo, la desinfección y la desodorización, en especial en la técnica de tratamiento de aguas. No obstante, las disoluciones de dióxido de cloro se consideran en general difícilmente manejables, ya que el dióxido de cloro gaseoso se evapora fácilmente de las disoluciones, y éste es explosivo en concentraciones más elevadas. Por lo tanto, para las aplicaciones citadas anteriormente, las disoluciones de dióxido de cloro no se distribuyen habitualmente como disoluciones acabadas, sino que se producen recientes y se aplican solo en caso necesario, es decir, in situ.

En este caso son conocidos diferentes procedimientos para la producción de disoluciones acuosas de dióxido de cloro.

De este modo, se puede generar una disolución de dióxido de cloro acuosa, a modo de ejemplo, mediante reacción de una disolución de clorita sódica con una disolución de ácido clorhídrico (el denominado procedimiento de ácido clorhídrico-clorita). Entre otros, este procedimiento tiene el inconveniente de que el dióxido de cloro no es estable en tal disolución, y se descompone para dar clorato y cloruro en un intervalo de tiempo corto. Por lo tanto, de este modo no se pueden almacenar disoluciones producidas, sino que éstas se deben emplear directamente.

En el denominado procedimiento de cloro-clorita se hace reaccionar una disolución de clorita sódica con cloro, o bien con ácido hipocloroso. Sin embargo, este procedimiento tiene el inconveniente de que el cloruro gaseoso y el ácido hipocloroso son difíciles de manejar. Además, en este procedimiento se produce una proporción considerable de clorato como producto secundario no deseado, que reduce el rendimiento en dióxido de cloro, y con ello el poder oxidante de la disolución.

Como alternativas a ambos procedimientos anteriores se propuso producir una disolución de dióxido de cloro mediante oxidación de clorita con peroxodisulfato. El documento WO-A-96/33947 describe, a modo de ejemplo, un procedimiento para la producción de una disolución de dióxido de cloro acuosa, haciéndose reaccionar una disolución de clorita con un agente oxidante exento de halógeno a un valor de pH en el intervalo de 5,5 a 9,5 a temperatura ambiente, hasta que la clorita ha reaccionado completamente para dar dióxido de cloro. Como agente oxidante se emplea preferentemente peroxodisulfato, describiéndose en este documento – así como en el estado de la técnica habitual – la siguiente ecuación aditiva (1) para la reacción de clorita con peroxodisulfato:



Partiendo de esta ecuación aditiva, generalmente se supone que un equivalente de peroxodisulfato oxida dos equivalentes de clorita. Por consiguiente, en el documento WO-A-96/33947 se propone emplear peroxodisulfato en una cantidad que se sitúa entre la cantidad simple y el doble de la cantidad necesaria estequiométricamente para la oxidación de clorita. Por consiguiente, el documento WO-A-96/33947 describe una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  en el intervalo de 0,5 a 1,0.

También en la patente US 2,323,593 se describe un procedimiento correspondiente, describiéndose en los ejemplos de esta patente proporciones molares de peroxodisulfato respecto a clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  de 0,57, o bien 0,78. Además, en la solicitud de patente 2,323,593 se indica que proporciones de peroxodisulfato respecto a clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  de < 0,5 son desfavorables, ya que éstas reducen la velocidad de reacción.

En el documento EP-A-1 787 953 se describe igualmente un procedimiento para la producción de disoluciones de dióxido de cloro mediante reacción de clorita con peroxodisulfato, estando previstas las disoluciones de dióxido de cloro para la desinfección de la piel o de superficies duras. Por lo tanto, el enfoque del documento EP-A-1 787 953 se dirige a la rápida puesta a disposición de disoluciones de dióxido de cloro extremadamente diluidas (2 a 300 ppm) en el respectivo lugar de empleo (producción "point of use"). A tal efecto se emplea una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  mayor que 2, estando tamponadas la disolución de peroxodisulfato, así como la disolución de clorita.

No obstante, los procedimientos descritos anteriormente presentan una serie de inconvenientes, que dificultan la aplicación de estos procedimientos.

5 Las disoluciones están limitadas solo a un tiempo corto, como máximo a algunas semanas, en especial en su estabilidad al almacenamiento, de modo que una aplicación de disoluciones envejecidas respecto a sus sustancias activas y productos de descomposición es problemática. Además, generalmente no es posible una distribución de la disolución acabada. Por lo tanto, habitualmente se recomienda una producción "point of use" (véase, a modo de ejemplo, el documento EP-A-1 787 953). En este caso, la producción de la correspondiente disolución de dióxido de cloro está reservada al usuario, que debe producir por sí mismo la disolución de dióxido de cloro mediante el mezclado de disoluciones previas correspondientes. No obstante, esto requiere la competencia respecto a la determinación del grado de reacción y a la formación de productos secundarios.

10 Además, los procedimientos conocidos en el estado de la técnica presentan el inconveniente de que, para la reacción regulada, son necesarias temperaturas por encima de la temperatura ambiente, o alternativamente tiempos de reacción largos. Además, otros problemas en los procedimientos comunes hasta la fecha son tiempos de reacción y rendimientos sistemáticamente oscilantes, dependientes de la temperatura en gran medida, así como diferentes grados de pureza resultantes. Asimismo, generalmente es necesaria una estabilización del valor de pH mediante diversos sistemas tampón, así como la adición de aceleradores de reacción (sales de plata y cobre, ácido peroxomonosulfúrico), que reducen más la pureza de la disolución de dióxido de cloro a emplear.

15 Por consiguiente, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición una disolución de dióxido de cloro, que presenta una elevada estabilidad al almacenamiento y, por consiguiente, no se debe producir necesariamente in situ, sino que también se puede distribuir como disolución acabada. Además, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición un procedimiento para la producción de esta disolución de dióxido de cloro, que posibilita fácilmente la producción de una disolución de dióxido de cloro estable bajo condiciones suaves.

Esta tarea se soluciona mediante las formas de realización caracterizadas en las reivindicaciones.

25 En especial se pone a disposición un procedimiento para la producción de una disolución de dióxido de cloro acuosa, con una concentración de dióxido de cloro de un 0,3 a un 4,5 % en peso, que comprende los siguientes pasos:

- 30 (a) puesta a disposición de clorita,  
 (b) puesta a disposición de peroxodisulfato,  
 (c) reunión de clorita y de peroxodisulfato en un sistema acuoso y en una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  mayor que 1, bajo formación de la disolución de dióxido de cloro acuosa,

no añadiéndose un tampón adicional para la producción de la disolución de dióxido de cloro acuosa.

En este caso, los pasos (a) y (b) se pueden llevar a cabo en cualquier orden.

35 En el paso (a) del procedimiento según la invención se pone a disposición clorita ( $ClO_2^-$ ). Según la invención, se puede emplear clorita en forma de ácido cloroso  $HClO_2$  o como sal apropiada. Preferentemente se seleccionan las cloritas del grupo constituido por cloritas metálicas alcalinas, en especial clorita de litio, clorita sódica y clorita potásica, cloritas metálicas alcalinotérreas, en especial clorita de magnesio y clorita de calcio, cloritas amónicas, en especial clorita amónica ( $NH_4ClO_2$ ) y cloritas tetraalquilamónicas, como clorita tetrametilamónica, clorita tetraetilamónica y clorita tetrabutilamónica, así como sus mezclas. De modo especialmente preferente se selecciona clorita a partir del grupo constituido por clorita sódica, clorita potásica y sus mezclas.

40 La clorita se puede emplear como producto sólido, o bien en forma de una disolución, en especial en forma de una disolución acuosa. Preferentemente se emplea clorita en la forma más pura posible, ya que las impurezas pueden interferir generalmente en la reacción de clorita con peroxodisulfato para dar dióxido de cloro, y reducir la estabilidad del dióxido de cloro obtenido. Sin embargo, a modo de ejemplo, también se puede emplear clorita sódica sólida, que se encuentra disponible comercialmente y puede contener, además de clorita sódica, hasta aproximadamente un 25 % en peso de cloruro sódico, de modo preferente hasta aproximadamente un 20 % en peso de cloruro sódico, de modo especialmente preferente hasta aproximadamente un 10 % en peso de cloruro sódico, ya que el cloruro sódico no interfiere en la reacción para dar dióxido de cloro, ni reduce la estabilidad del dióxido de cloro. En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, la clorita se pone a disposición en forma sólida como pieza moldeada, comprimido, cápsula o aglomerado.

45 En el paso (b) del procedimiento según la invención se pone a disposición peroxodisulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ). Según la invención, el peroxodisulfato se puede emplear en forma de ácido peroxodisulfúrico  $H_2S_2O_8$  o como sal apropiada. Preferentemente se seleccionan los peroxodisulfatos a partir del grupo constituido por peroxodisulfatos metálicos alcalinos, en especial peroxodisulfato de litio, peroxodisulfato sódico y peroxodisulfato potásico, peroxodisulfatos

5 metálicos alcalinotérreos, en especial peroxodisulfato magnésico y peroxodisulfato de calcio, peroxodisulfatos amónicos, en especial peroxodisulfato amónico ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) y peroxodisulfatos tetraalquilamónicos, como peroxodisulfato tetraetilamónico, peroxodisulfato tetraetilamónico y peroxodisulfato tetrabutilamónico, así como sus mezclas. De modo especialmente preferente se selecciona el peroxodisulfato a partir del grupo constituido por peroxodisulfato sódico, peroxodisulfato potásico y sus mezclas.

10 El peroxodisulfato se puede emplear como producto sólido, o bien en forma de una disolución, en especial en forma de una disolución acuosa. Preferentemente se emplea peroxodisulfato en la forma más pura posible, ya que las impurezas pueden interferir generalmente en la reacción de clorita con peroxodisulfato para dar dióxido de cloro, y reducir la estabilidad del dióxido de cloro obtenido. En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, el peroxodisulfato se pone a disposición en forma sólida como pieza moldeada, comprimido, cápsula o aglomerado.

Además, también es posible poner a disposición conjuntamente clorita y peroxodisulfato, a modo de ejemplo como mezcla de productos sólidos binaria de 2 fases, o como pieza moldeada, comprimido, cápsula o aglomerado, en la/el que ambos componentes están contenidos por separado y se disuelven de manera retardada.

15 Si se ponen a disposición clorita y/o peroxodisulfato en forma de una disolución, esto se efectúa preferentemente en forma de una disolución acuosa. En este caso se puede emplear cualquier agua apropiada, como por ejemplo agua corriente, como disolvente. No obstante, preferentemente se emplea agua desmineralizada o destilada. No obstante, las disoluciones acuosas también pueden contener otros codisolventes apropiados, como por ejemplo disolventes orgánicos halogenados o no halogenados. En una forma de realización preferente, el otro disolvente es un  
20 disolvente apropiado, inerte frente a la reacción, hidrosoluble, preferentemente seleccionado a partir del grupo constituido por metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, butanol, y mezclas de los mismos. Es especialmente preferente emplear un disolvente miscible con agua. El otro disolvente se puede emplear, a modo de ejemplo, en una cantidad de hasta un 80 % en volumen, preferentemente de hasta un 50 % en volumen, de modo especialmente preferente de hasta un 10 % en volumen, de modo muy especialmente preferente de hasta un 5 % en volumen.

25 El paso (c) del procedimiento según la invención comprende la reunión de clorita y peroxodisulfato en un sistema acuoso, bajo formación de la disolución de dióxido de cloro acuosa. Esta reunión se puede efectuar mediante todos los procedimientos apropiados, que son conocidos en el estado de la técnica. La reunión de ambos componentes se efectúa preferentemente bajo mezclado. El mezclado se puede efectuar igualmente mediante todos los procedimientos apropiados, conocidos por el especialista. A modo de ejemplo, el mezclado a escala de laboratorio  
30 se puede efectuar con un agitador de laboratorio. A escala industrial, el entremezclado se puede realizar, a modo de ejemplo, en un depósito agitador. La reunión se realiza preferentemente de modo que resulte una disolución homogénea de ambos componentes, que ya no contiene esencialmente productos sólidos. El entremezclado bajo empleo de un dispositivo de mezclado ofrece la ventaja de que la reacción de clorita y peroxodisulfato para dar dióxido de cloro se acelera.

35 En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, en los pasos (a) y (b) se ponen a disposición clorita y peroxodisulfato en forma sólida o en forma de una disolución acuosa, disolviéndose en el paso (c)

(c1) ambos componentes en agua antes de la reunión, si ambos componentes se ponen a disposición en forma sólida, o

40 (c2) introduciéndose ambos componentes en forma sólida en un disolvente acuoso de manera simultánea o sucesiva, o

(c3) reuniéndose ambas disoluciones si ambos componentes se ponen a disposición en forma de disoluciones acuosas, o

45 (c4) poniéndose a disposición ambos componentes en disolución acuosa, e introduciéndose éstos en un disolvente acuoso de manera simultánea o sucesiva,

para producir la disolución de dióxido de cloro acuosa.

50 La reunión en el paso (c1) se efectúa preferentemente disolviéndose en agua ambos componentes de manera conjunta, simultánea o sucesiva, si ambos componentes se ponen a disposición en forma sólida. A modo de ejemplo, si se ponen a disposición clorita y peroxodisulfato como mezcla de productos sólidos binaria o como pieza moldeada, ésta mezcla de productos sólidos o esta pieza moldeada se puede disolver fácilmente en agua, y acto

seguido se reúnen ambas disoluciones obtenidas de este modo en la proporción molar según la invención, de manera esencialmente simultánea o también sucesiva.

5 En el paso (c2) se introducen ambos componentes, de modo preferente en forma sólida, sucesivamente en un disolvente acuoso. En este caso, en especial es preferente disponer en primer lugar peroxodisulfato en disolución acuosa, y añadir a continuación clorita, sea en forma sólida o en disolución acuosa.

En el paso (c3), de modo preferente se reúnen simultáneamente ambas disoluciones en la proporción molar según la invención. No obstante, también es posible disponer en primer lugar la disolución acuosa con peroxodisulfato, y añadir la disolución de clorita a continuación.

10 En el paso (c4) se ponen a disposición ambos componentes preferentemente en disolución acuosa, y se introducen sucesivamente en un disolvente acuoso. En este caso, el orden de adición carece de importancia, y se puede disponer en primer lugar la disolución de peroxodisulfato acuosa o la disolución de clorita, y añadir a continuación la otra disolución respectivamente.

15 En este caso, el procedimiento preferente es el procedimiento según (c3), disolviéndose en primer lugar ambos componentes por separado en un disolvente acuoso, y reuniéndose y mezclándose a continuación ambas disoluciones.

En especial es preferente disponer un disolvente acuoso, de modo especialmente preferente agua desmineralizada o destilada, en la cantidad deseada, y separar de éste a continuación las cantidades deseadas para la producción de las disoluciones acuosas de ambos componentes, producir y añadir de nuevo las disoluciones al disolvente acuoso.

20 En todos los casos (c1) a (c4), las disoluciones acuosas pueden contener clorita en cualquier concentración apropiada hasta la concentración de saturación de la correspondiente sal de clorita. En este caso, la concentración de saturación no representa un valor fijo, sino que depende, a modo de ejemplo, de la temperatura empleada y de la naturaleza de la sal de clorita concreta. La clorita sódica presenta, a modo de ejemplo, una concentración de saturación de aproximadamente un 64,5 % en peso a 20°C. No obstante, es preferente ajustar la concentración de las disoluciones acuosas de clorita a no más de aproximadamente un 5 % en peso, preferentemente no más de un 2  
25 % en peso, y en especial no más de un 1 % en peso. La concentración de peroxodisulfato en la disolución acuosa se puede situar hasta en su concentración de saturación. En este caso, la respectiva concentración de saturación no representa un valor fijo, sino que depende, a modo de ejemplo, de la temperatura empleada y de la naturaleza de la sal de peroxodisulfato concreta. El peroxodisulfato sódico presenta, a modo de ejemplo, una concentración de saturación de aproximadamente un 54,5 % en peso a 20°C.

30 El agua empleada para la producción de la disolución de dióxido de cloro según la invención puede ser cualquier agua apropiada, como por ejemplo agua corriente. No obstante, preferentemente se emplea agua desmineralizada o destilada, ya que la disolución contiene de este modo pocas sustancias ajenas, lo que es ventajoso respecto a una mejor reacción de clorita y peroxodisulfato para dar dióxido de cloro y una estabilidad acrecentada del dióxido de cloro obtenido de este modo. Además, también se puede emplear uno de los codisolventes descritos anteriormente  
35 en las cantidades preferentes descritas anteriormente.

Tras la reunión de clorita y peroxodisulfato se forma dióxido de cloro. Ya que esta reacción se realiza en un sistema acuoso, el dióxido de cloro formado se presenta en forma de una disolución acuosa.

40 A continuación de la producción de dióxido de cloro en disolución acuosa, también es posible añadir disolventes no miscibles con agua, como disolventes orgánicos, en especial diclorometano, cloroformo y/o tetraclorometano, y dióxido de cloro, y transferir dióxido de cloro a la fase orgánica. De este modo se obtienen disoluciones estables de dióxido de cloro en disolventes orgánicos.

45 Sorprendentemente se ha demostrado que en esta reacción, en contra de la ecuación aditiva (1) descrita anteriormente, en el cumplimiento de las proporciones molares de peróxodisulfato respecto a clorita según la invención, mayores que 1, un equivalente de peroxodisulfato reacciona con un equivalente de clorita, bajo formación de una disolución estable de dióxido de cloro. Sin vincularse a una teoría, se supone que en esta reacción se forma un radical hidrogenosulfato, que ejerce una acción estabilizante sobre el dióxido de cloro formado. Esta reacción se representa mediante la siguiente ecuación aditiva (2):



En este caso se forma  $\text{HS}_2\text{O}_8^-$  a partir de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  por vía autocatalítica. Por consiguiente, en la reacción de un equivalente de clorita con un equivalente de peroxodisulfato, además de un radical dióxido de cloro  $\text{ClO}_2^\cdot$ , también se forma un radical hidrogenosulfato  $\text{HSO}_4^\cdot$ . Ambos radicales se estabilizan recíprocamente de manera asociativa, representada mediante el par de radicales  $[\text{ClO}_2^\cdot * \text{HSO}_4^\cdot]$ . Esta representación es solo ejemplar. Es igualmente concebible que tal par de radicales forme un asociado con agua de la forma  $[\text{ClO}_2^\cdot * \text{H}_2\text{O} * \text{HSO}_4^\cdot]$ . El propio radical hidrogenosulfato no se consideró estable hasta la fecha.

Sin vincularse a una teoría, además se supone que la estabilización del complejo radical  $[\text{ClO}_2^\cdot * \text{HSO}_4^\cdot]$  se puede respaldar mediante las siguientes observaciones:

1) debido al protón del radical hidrogenosulfato, la disolución de dióxido de cloro presenta un valor de pH ácido (preferentemente en el intervalo de pH de 2,5 a 3). De este modo, cualquier radical dióxido de cloro se encuentra en medio ligeramente ácido, y se supone que esto contribuye a la estabilización del radical dióxido de cloro.

2) Mediante la asociación con el radical hidrogenosulfato se pudo efectuar una intensificación de la formación de hidrato, lo que aumentaría la solubilidad en agua. Además, mediante la asociación se pudo reducir la presión de vapor del radical.

3) Mediante la asociación, también se reduce posiblemente la tendencia a la recuperación del radical dióxido de cloro.

4) Se supone que, debido al carácter no cargado de ambos radicales en el asociado, no hay ningún efecto en relación con su movilidad, o bien permeabilidad, a través de membranas, por lo demás impermeables a sales, como membranas de ósmosis inversa (RO), membranas de nanofiltración, etc.

5) Además se supone que el radical hidrogenosulfato tiene la posibilidad de reaccionar con agua para dar hidrogenomonopersulfato o para dar hidrogenosulfato, o bien sulfato. En esta reacción, el dióxido de cloro reacciona bajo formación de clorita o clorato. Por consiguiente, la descomposición del complejo radical  $[\text{ClO}_2^\cdot * \text{HSO}_4^\cdot]$  conduce a productos de descomposición de manera no peligrosa. En reacciones de oxidación, el complejo radical reacciona bajo formación de los aniones cloruro y sulfato, no relevantes desde el punto de vista medioambiental. En contrapartida, las disoluciones de dióxido de cloro convencionales, es decir, no estabilizadas, son propensas a una tendencia a la explosión en la descomposición debida a la formación de cloro y oxígeno.

6) La concentración de radical dióxido de cloro es la magnitud determinante para la formación del par de radicales.

La formación del asociado de par de radicales descrito anteriormente se demuestra mediante investigaciones experimentales, que muestran que este asociado de par de radicales se destila en su conjunto y, por consiguiente, puede ir a la fase gaseosa, y también puede pasar a través de membrana. Además, en comparación con el radical dióxido de cloro, el asociado de par de radicales  $[\text{ClO}_2^\cdot * \text{HSO}_4^\cdot]$  posee propiedades físicas modificadas, como por ejemplo una presión de vapor modificada y una solubilidad modificada. El potencial de oxidación del radical hidrogenosulfato se encuentra disponible en su totalidad como potencial de oxidación con otro equivalente de electrones y, por consiguiente, no hay una pérdida de potencial de oxidación. Esto se demostró por medio de fotometría y titración. En suma se dispone de seis equivalentes de electrones, cinco para la reducción de dióxido de cloro para dar cloruro, así como uno para la reducción del radical hidrogenosulfato para dar sulfato. Las investigaciones han mostrado que en primer lugar reacciona el radical dióxido de cloro en agua, solo a continuación el radical hidrogenosulfato.

En vista de los conocimientos precedentes, el procedimiento según la invención está caracterizado por que, en comparación con los procedimientos en el estado de la técnica, se parte de una estequiometría diferente para la reacción de clorita y peroxodisulfato para dar dióxido de cloro.

Por lo tanto, en el paso (c) del procedimiento según la invención se emplean clorita y peroxodisulfato en una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-]$  mayor que 1. Por lo tanto, se hace reaccionar un equivalente de clorita con un exceso molar de peroxodisulfato, mientras que en los procedimientos convencionales, de modo habitual se emplearon solo aproximadamente 0,5 equivalentes de peroxodisulfato para un equivalente de clorita.

En una forma preferente de realización de la presente invención, las sustancias de partida se emplean en una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita entre 1 y 2 ( $1 < [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] / [\text{ClO}_2^-] < 2$ ). En este caso se emplea

peroxodisulfato únicamente en un ligero exceso respecto a clorita, lo que conduce a que, en el caso de conversión completa de clorita, en la disolución de dióxido de cloro quede menos de un equivalente de peroxodisulfato no transformado (respecto al dióxido de cloro formado). Ya que la estabilidad de dióxido de cloro en la disolución se reduce generalmente mediante la presencia de otros componentes (si bien también mediante peroxodisulfato solo en medida reducida), mediante la proporción molar entre 1 y 2 descrita anteriormente se obtiene una disolución de dióxido de cloro que presenta una estabilidad acrecentada.

En otra forma preferente de realización de la presente invención, las sustancias de partida se emplean en una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita mayor que 2, de modo especialmente preferente mayor que 4, de modo aún más preferente mayor que 10. Además es posible emplear una proporción de peroxodisulfato respecto a clorita de hasta aproximadamente 100. En esta forma de realización se emplea peroxodisulfato en un exceso mayor respecto a clorita, para obtener de este modo una conversión más rápida, o bien completa, de la clorita empleada para dar dióxido de cloro.

Mediante el cumplimiento de la proporción molar según la invención, la reacción transcurre acelerada y casi cuantitativamente. De modo especialmente preferente, en el procedimiento según la invención se obtiene un rendimiento de más de aproximadamente un 80 %, en especial más de aproximadamente un 90 %, de modo especialmente preferente más de un 95 %, referido a la cantidad de empleada. En las condiciones de reacción según la invención tampoco se observan reacciones secundarias.

Además se determinó que para una reacción efectiva de clorita y peroxodisulfato para dar dióxido de cloro no es necesario ajustar la disolución de reacción a un determinado valor de pH mediante adición de un tampón. Más bien se descubrió que, mediante la adición del tampón, en la disolución acuosa se introducen otras sustancias ajenas, que reducen la velocidad de reacción para dar dióxido de cloro y la estabilidad del dióxido de cloro en la disolución. Por consiguiente, según la invención, para la producción de la disolución de dióxido de cloro acuosa no se añade ningún tampón. Por lo tanto, en la producción no se añade ningún tampón adicional. No obstante, esto no significa que la disolución obtenida no contiene ningún tampón. A modo de ejemplo, durante la reacción se puede formar un tampón hidrogenosulfato/sulfato a partir del sulfato formado durante la reacción.

Un tampón aplicado habitualmente para la estabilización de dióxido de cloro es una mezcla de sustancias constituida por al menos un ácido débil y su base conjugada. Se consideran ácidos débiles en el sentido de la presente invención ácidos que tienen un valor de  $pK_a$  en el intervalo de aproximadamente -2 a aproximadamente 12 en agua. Mediante adición de un tampón se mantiene esencialmente constante el valor de pH de una disolución acuosa dentro de un intervalo de pH. Por consiguiente, cada sistema tampón tiene un intervalo de pH, dentro del cual el valor de pH no varía esencialmente en el caso de adición de un ácido fuerte. Son ácidos fuertes aquellos que se presentan completamente disociados en disolución acuosa.

Según la invención, en especial no se emplea ningún tampón seleccionado a partir del grupo constituido por un tampón acetato, un tampón fosfato, un tampón borato, un tampón citrato y un tampón carbonato. Según la invención, en especial no se emplea ningún hidrogenocarbonato o carbonato.

De modo especialmente preferente, a la disolución de clorita acuosa puesta a disposición en el paso (a) no se añade ningún tampón que tampone la disolución en un intervalo de pH de 9 a 12. Preferentemente, tampoco a una disolución de peroxodisulfato acuosa puesta a disposición en el paso (b) se añade ningún tampón que tampone la disolución en un intervalo de pH de 3 a 9.

En una forma preferente de realización de la presente invención, la disolución de dióxido de cloro se produce reuniéndose una disolución de clorita con una disolución de peroxodisulfato. En este caso, la disolución de peroxodisulfato se emplea preferentemente de modo que ésta presente un valor de pH en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. En una forma de realización preferente, el valor de pH de la disolución de peroxodisulfato asciende a aproximadamente 4 hasta aproximadamente 6, en otra forma de realización preferente, el valor de pH asciende a aproximadamente 6 hasta aproximadamente 8. Además, la disolución de clorita se emplea preferentemente concentrada, de tal modo que ésta presente un valor de pH en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 12. De modo especialmente preferente, la disolución de peroxodisulfato presenta preferentemente un valor de pH de aproximadamente 5, y la disolución de clorita presenta un valor de pH de aproximadamente 11.

Si se reúnen las disoluciones acuosas de clorita y peroxodisulfato descritas anteriormente, el valor de pH de la disolución durante la reacción de clorita con peroxodisulfato para dar dióxido de cloro se ajusta preferentemente a un valor de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 4, es decir, el valor de pH de la disolución acuosa se estabiliza en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 con finalización creciente de la reacción de clorita con peroxodisulfato para dar dióxido de cloro. Es especialmente preferente que el valor de pH se ajuste a un intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3. De modo aún más preferente se emplean clorita y peroxodisulfato en una cantidad y concentración tal que, durante la reacción, el valor de pH de la disolución reunida se estabiliza en un valor de aproximadamente 2,5.

A las disoluciones de dióxido de cloro obtenidas se puede añadir un tampón tras su producción, preferentemente un tampón que tampona en un intervalo de pH de aproximadamente 2 a 4.

5 El procedimiento según la invención se puede realizar a cualquier temperatura apropiada. No obstante, es ventajoso que la reacción de clorita y peroxodisulfato se lleve a cabo a temperatura relativamente reducidas, en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C. En contrapartida, en procedimientos convencionales, generalmente son necesarias temperaturas más elevadas, por encima de 25°C, para obtener una reacción acelerada de clorita con peroxodisulfato para dar dióxido de cloro. En una forma preferente de realización de la presente invención, la reunión de peroxodisulfato y clorita se realiza a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C, de modo especialmente preferente en un intervalo de aproximadamente 2°C a aproximadamente 20°C. De modo muy especialmente preferente, el paso (c) se realiza a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 5°C a aproximadamente 15°C. Se ha manifestado que, a temperaturas más elevadas (es decir, mayores que aproximadamente 25°C), se producen reacciones secundarias, que conducen a productos secundarios no deseados. La formación de productos secundarios es desfavorable, ya que éstos reducen la estabilidad de la disolución de dióxido de cloro según la invención.

15 En este caso es asimismo ventajoso que este intervalo de temperaturas se cumpla no solo durante la reunión del componente de clorita con el componente de peroxodisulfato, sino hasta que la reacción de clorita con peroxodisulfato para dar dióxido de cloro sea sensiblemente completa. A tal efecto, las disoluciones acuosas empleadas se llevan a la correspondiente temperatura antes de la reunión, y a continuación se mantienen en este intervalo de temperaturas hasta que la reacción para dar dióxido de cloro es sensiblemente completa. Además del temperado de las disoluciones empleadas, también es ventajoso temperar el entorno a los intervalos preferentes descritos anteriormente durante la reunión y hasta completar la reacción. A modo de ejemplo, esto se puede efectuar en una nevera, un almacén frigorífico o un tanque refrigerador. En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención se reúnen una disolución de clorita y una disolución de peroxodisulfato bajo refrigeración a una temperatura en el intervalo de 5°C a aproximadamente 15°C, y después se dejan reaccionar en este intervalo de temperaturas hasta la reacción completa para dar dióxido de cloro.

20 En otra forma de realización preferente, la disolución de dióxido de cloro obtenida mediante el procedimiento según la invención se puede mantener, o bien almacenar, en este intervalo de temperaturas también una vez completada la reacción. El dióxido de cloro puro tiene un punto de ebullición de 11°C a 1013 mbar. Por lo tanto, la disolución de dióxido de cloro acuosa obtenida mediante el procedimiento según la invención se almacena a menos de aproximadamente 11°C, en especial a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 11°C.

25 Si la reunión de clorita y peroxodisulfato se realiza en el intervalo de temperaturas preferente de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C, preferentemente mayor que 0°C a aproximadamente 11°C, se puede evitar esencialmente la aparición de reacciones secundarias y, por lo tanto, de productos secundarios no deseados, como cloro, hipoclorito y clorato, durante la formación de dióxido de cloro. Por lo tanto, la disolución de dióxido de cloro producida con el procedimiento según la invención contiene menos sustancias ajenas, lo que sigue aumentando la estabilidad de la disolución de dióxido de cloro según la invención.

30 El procedimiento según la invención se realiza preferentemente bajo exclusión de luz. De este modo, se descubrió que en presencia de radiación UV, o bien luz solar, es posible la formación de productos secundarios. La formación de productos secundarios es desfavorable, ya que se descubrió que los productos secundarios, o bien las sustancias ajenas, desestabilizan la disolución de dióxido de cloro según la invención. Cuantos menos productos secundarios se encuentren en la mezcla de reacción, tanto más estable a largo plazo es la disolución obtenida.

35 Mediante la reunión de clorita y peroxodisulfato en el paso (c) del procedimiento según la invención se produce la reacción entre estos dos componentes, formándose dióxido de cloro (véase la anterior ecuación aditiva (2)). Con el procedimiento según la invención es posible obtener una conversión de clorita para dar dióxido de cloro casi cuantitativa en el intervalo de aproximadamente 72 horas (es decir, una conversión de más de un 95 %). Preferentemente se obtiene una conversión casi cuantitativa ya después de 48 horas, de modo especialmente preferente ya después de 24 horas. En especial para disoluciones al 0,3 hasta al 0,6 % en peso se obtiene una conversión casi cuantitativa ya después de 48 horas, preferentemente ya después de 24 horas. Para disoluciones más altamente concentradas (a modo de ejemplo para concentraciones de un 1 % en peso o más), el tiempo de reacción hasta la consecución de una conversión cuantitativa se puede reducir a pocos minutos, preferentemente a 30 minutos o menos, de modo especialmente preferente a 15 minutos o menos. A temperatura constante y en proporción constante de peroxodisulfato-clorita, la reacción es tanto más rápida cuanto más elevada sea la concentración de clorita. A concentración constante de clorita y peroxodisulfato, la reacción se efectúa tanto más rápidamente cuanto más elevada sea la temperatura. Finalmente, un aumento de la proporción de peroxodisulfato para dar clorita a temperatura constante conduce igualmente a una reacción más rápida.

En contrapartida, en el estado de la técnica (véase a modo de ejemplo el documento WO-A-96/33947) se describen tiempos de reacción hasta transformación cuantitativa de aproximadamente 12 días para la producción de disoluciones de dióxido de cloro de concentración más elevada.

5 Tras el paso (c), el procedimiento según la invención contiene preferentemente el paso adicional de reacción de clorita con peroxodisulfato hasta la clorita ha reaccionado completamente (es decir, más de un 95 % de la clorita empleada) para dar dióxido de cloro. En una forma de realización especialmente preferente, tras el paso (c), el procedimiento según la invención contiene el paso adicional de reacción de clorita con peroxodisulfato durante un tiempo de al menos 12 horas, preferentemente durante un tiempo de al menos 24 horas, de modo aún más preferente durante un tiempo de al menos 36 horas. En otra forma de realización especialmente preferente, tras el  
10 paso (c), el procedimiento según la invención contiene el paso adicional de reacción de clorita con peroxodisulfato durante un tiempo de 12 a 48 horas, y preferentemente durante un tiempo de 24 a 36 horas.

Con el procedimiento según la invención se pueden producir disoluciones de dióxido de cloro con una concentración de dióxido de cloro de un 0,3 a un 4,5 % en peso. De modo preferente, con el procedimiento según la invención se producen disoluciones hasta aproximadamente al 2 % en peso, de modo preferente aproximadamente al 1 % en peso de dióxido de cloro. Debido a la solubilidad limitada de dióxido de cloro en agua, son más difíciles de obtener, pero aún así se pueden realizar disoluciones de dióxido de cloro de concentración más elevada. En el caso de empleo de concentraciones de clorita más elevadas para la producción de las disoluciones de dióxido de cloro según la invención, en especial en el caso de empleo de concentraciones de clorita en el intervalo de la solubilidad de saturación de la correspondiente sal de clorita, se pueden producir disoluciones acuosas de dióxido de cloro con una concentración de hasta aproximadamente un 4,5 % en peso. El valor de aproximadamente un 4,5 % en peso representa en este caso el límite de saturación de dióxido de cloro en agua a 5°C y presión normal, determinado en la práctica. Bajo presión elevada se pueden generar incluso fases de dióxido de cloro libres en agua.

Tales mezclas contienen habitualmente más de aproximadamente un 4,5 a aproximadamente un 12 % de dióxido de cloro, referido a la cantidad total de dióxido de cloro y agua. La solubilidad de dióxido de cloro en agua es influenciada decisivamente por las sustancias ajenas disueltas en agua, que reducen la solubilidad de dióxido de cloro. Esto significa que la solubilidad en agua es tanto más elevada cuanto menos sustancias ajenas estén contenidas en la disolución. Ya que con el procedimiento según la invención se obtienen disoluciones de dióxido de cloro con una menor proporción de sustancias ajenas, también la solubilidad de dióxido de cloro en las disoluciones según la invención es más elevada que en disoluciones de dióxido de cloro convencionales.

30 Además, las disoluciones de dióxido de cloro son convenientemente manejables y no muestran una tendencia a la explosión mediante descomposición espontánea, incluso a concentraciones relativamente elevadas, de hasta aproximadamente un 12 % en peso, y de modo preferente de hasta aproximadamente un 2 % en peso de dióxido de cloro. No obstante, por motivos de seguridad, con el procedimiento según la invención se producen preventivamente, de modo preferente, disoluciones de dióxido de cloro con una concentración de hasta  
35 aproximadamente un 2,5 % en peso, de modo especialmente preferente hasta aproximadamente un 1 % en peso, y en especial aproximadamente un 0,6 % en peso de dióxido de cloro. En contrapartida, en el estado de la técnica se describe que las disoluciones de dióxido de cloro son tanto más estables cuanto más diluidas se presenten. Por lo tanto, en el estado de la técnica se describen generalmente concentraciones de no más de un 0,3 % en peso. No obstante, con el procedimiento según la invención también es claramente posible producir disoluciones de dióxido de cloro de menor concentración, en caso deseado. A modo de ejemplo, esto se puede efectuar también produciéndose en primer lugar disoluciones de dióxido de cloro de concentración más elevada, con concentraciones preferentemente en el intervalo de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 4,5 % en peso, mediante el procedimiento según la invención, y diluyéndose éstas a continuación a las concentraciones menores deseadas, a modo de ejemplo en el intervalo de aproximadamente un 0,003 a aproximadamente un 1 % en peso.

45 En el ámbito de la presente invención se producen disoluciones con una concentración de dióxido de cloro en el intervalo de un 0,3 % en peso a un 4,5 % en peso, preferentemente en el intervalo de un 0,3 % en peso a aproximadamente un 2,5 % en peso, de modo aún más preferente en el intervalo de aproximadamente un 0,3 a un 1 % en peso, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de más de un 0,3 % en peso a aproximadamente un 0,6 % en peso, y en especial de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 0,6 % en peso. Son especialmente ventajosas disoluciones correspondientes con una concentración de dióxido de cloro de más de un 0,3 % en peso a aproximadamente un 0,6 % en peso, ya que éstas son claramente más concentradas que las disoluciones de dióxido de cloro convencionales, y aún así son estables al almacenaje, así como convenientemente manejables. En este caso, la concentración apropiada depende esencialmente del empleo previsto, y se puede seleccionar correspondientemente por un especialista. También se pueden obtener disoluciones menos concentradas – como se describen ya anteriormente – sin mayor problema a partir de disoluciones de dióxido de  
50 cloro mediante correspondiente dilución.  
55

Con el procedimiento según la invención se puede producir dióxido de cloro continuamente en funcionamiento de flujo, o bien por cargas en funcionamiento discontinuo. Si el procedimiento según la invención se realiza en

funcionamiento de flujo, es especialmente ventajoso poner a disposición clorita, así como peroxodisulfato, en forma de disoluciones acuosas.

En otra forma preferente de realización de la presente invención, la disolución obtenida tras la reunión en el paso (c) se carga en un depósito, en el que se puede almacenar y/o transportar la disolución. Si la disolución se carga en el depósito, la reacción para dar dióxido de cloro no debe haber concluido aún. Por lo tanto, es igualmente posible que la finalización de la reacción de clorita y peroxodisulfato para dar dióxido de cloro se efectúe solo después de que la disolución se transfiera al depósito previsto para el almacenaje o el transporte de la disolución. Por lo tanto, el paso de envasado se puede efectuar antes o después del otro paso opcional de reacción de clorita con peroxodisulfato. En otra forma de realización preferente, la reunión en el paso (c) se efectúa ya en el depósito previsto para el almacenaje o para el transporte de la disolución. Esta variante es especialmente ventajosa, ya que en este caso no es necesario transferir de nuevo la disolución de dióxido de cloro acabada. A continuación se describen depósitos apropiados.

El procedimiento según la invención para la producción de una disolución de dióxido de cloro, y las disoluciones de dióxido de cloro obtenibles a partir de la misma, presentan numerosas ventajas en comparación con el estado de la técnica. De este modo, el procedimiento según la invención posibilita la producción de una disolución de dióxido de cloro bajo condiciones de reacción extremadamente suaves (en especial a una baja temperatura) bajo empleo de solo dos componentes. Además, se requiere solo un gasto en instalaciones reducido, ya que, a modo de ejemplo, no es necesario un calentamiento de la mezcla de reacción. Además, con el procedimiento según la invención se puede obtener una reacción casi cuantitativa del componente de cloro en tiempos de reacción relativamente cortos, sin que se deba añadir un activador o catalizador (generalmente sales de metales pesados), o emplear un sistema tampón definido.

Debido a la reacción sencilla y completa, la disolución resultante no contiene apenas otros componentes, o bien sustancias ajenas (como por ejemplo sustancias de partida no transformadas, productos secundarios no deseados, tampones, activadores o catalizadores), sino casi exclusivamente dióxido de cloro. Ahora se descubrió sorprendentemente que esta ausencia de sustancias ajenas en la disolución de dióxido de cloro mejora significativamente la estabilidad de la disolución de dióxido de cloro. De este modo se determinó que la estabilidad de la disolución de dióxido de cloro es tanto más elevada, y la tendencia a la descomposición de la disolución de dióxido de cloro es tanto más reducida cuanto más elevada sea la pureza de la disolución de dióxido de cloro. De ello resulta que se obtiene una estabilidad acrecentada de una disolución de dióxido de cloro si el dióxido de cloro se produce con un empleo lo menor posible de productos químicos, lo que se posibilita mediante el procedimiento según la invención. Se descubrió que los aditivos conducen obviamente a la desestabilización de la disolución.

Debido a la reacción extremadamente selectiva, en la disolución de dióxido de cloro según la invención solo están presentes cantidades reducidas de hipoclorito, cloro y clorato como sustancias ajenas, si las hubiera. Por lo tanto, se reduce considerablemente el peligro de descomposición de dióxido de cloro mediante eventuales reacciones redox con estos componentes. Por este motivo, la disolución de dióxido de cloro según la invención es almacenable de manera duradera, en especial durante al menos un año, sin que se pueda observar una descomposición significativa de dióxido de cloro. Por lo tanto, tampoco es necesaria la adición de un estabilizador a la disolución de dióxido de cloro según la invención.

Para asegurar una pureza más elevada de la disolución de dióxido de cloro, en el procedimiento según la invención no se emplea ningún tampón para la producción de la disolución de dióxido de cloro. En una forma de realización preferente, el procedimiento según la invención está limitado además al empleo del componente de clorita, así como del componente de peroxodisulfato, no empleándose, es decir, no añadiéndose a las sustancias de partida o a la disolución de dióxido de cloro resultante otros componentes seleccionados a partir del grupo constituido por activadores, catalizadores y estabilizadores, para la producción de la disolución de dióxido de cloro. Los activadores pueden ser, a modo de ejemplo, iniciadores radicalarios. En una forma de realización especialmente preferente, en el procedimiento según la invención no se emplea ningún tipo de catalizadores. Los catalizadores pueden ser en especial sales de metales de transición, como por ejemplo halogenuros de plata, manganeso, cobre y hierro, o alcalino y alcalinotérreos. En especial se ha mostrado que la adición de bromuros y yoduros alcalino y alcalinotérreos es desfavorable, ya que ésta conduce a la descomposición de dióxido de cloro a través de la formación de bromo y yodo. Los estabilizadores pueden ser, a modo de ejemplo, sales de EDTA. En otra forma de realización preferente, en el procedimiento según la invención tampoco se emplean sustancias auxiliares, como por ejemplo sorbitol, almidón, polietilenglicol, benzoato sódico o sustancias aromatizantes. En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento según la invención, el procedimiento está limitado además al empleo del componente de clorita, así como del componente de peroxodisulfato, no empleándose ningún otro componente para la producción de la disolución de dióxido de cloro.

Por el contrario, en el estado de la técnica se describe que únicamente concentraciones elevadas de dióxido de cloro aceleran la descomposición, y que son necesarias adiciones de tampón, o bien estabilizadores, para el aumento de la estabilidad. Ahora se pudo refutar este prejuicio. Debido a esta estabilidad elevada, las disoluciones

de dióxido de cloro según la invención no solo se pueden almacenar de manera duradera, sino que también ofrecen una disolución transportable. En comparación con el estado de la técnica, con el procedimiento según la invención ahora ya no es necesario producir in situ la disolución de dióxido de cloro directamente solo antes de la aplicación prevista. En realidad, también se puede producir y envasar una disolución de dióxido de cloro en mayores cantidades, y solo entonces transportar al lugar de aplicación previsto. Además, una aplicación del procedimiento según la invención es posible sin problema y sin peligro en cualquier orden de magnitud, es decir, de cantidades en el intervalo de miligramos hasta aplicaciones a gran escala en el intervalo de varios cientos de metros cúbicos. La disolución está directamente lista para empleo una vez concluido el procedimiento de producción según la invención, no es necesaria otra elaboración, a modo de ejemplo a través de columnas de absorción, desalinización, mezclados con otras disoluciones, etc. La presente invención se refiere además a una disolución de dióxido de cloro acuosa, que contiene dióxido de cloro en una cantidad de más de un 0,3 % en peso a un 4,5 % en peso, situándose el valor de pH de la disolución acuosa en el intervalo de 2 a 3, y no conteniendo la disolución ningún tampón. Es preferente una disolución de dióxido de cloro con una concentración de dióxido de cloro en el intervalo de más de un 0,3 a aproximadamente un 0,6 % en peso. La disolución según la invención es especialmente ventajosa, ya que es claramente más concentrada que las disoluciones de dióxido de cloro convencionales, y aún así es estable al almacenaje, así como convenientemente manejable. La disolución de dióxido de cloro acuosa obtenible con el procedimiento según la invención puede contener dióxido de cloro junto con el radical hidrosulfato en forma de un asociado de par de radicales, no conteniendo la disolución ningún tampón. En una forma de realización preferente, esta disolución de dióxido de cloro según la invención no contiene otros componentes seleccionados a partir del grupo constituido por activadores, catalizadores y estabilizadores. Estas disoluciones de dióxido de cloro tienen las ventajas descritas anteriormente de una estabilidad elevada incluso a concentraciones elevadas, y la almacenabilidad prolongada vinculada a la misma, así como transportabilidad.

Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención son pobres en corrosión debido a su valor de pH, apenas ligeramente ácido, y presentan además, en comparación con disoluciones de dióxido de cloro convencionales, un potencial de oxidación adicional para la protección de la disolución debido al radical hidrosulfato contenido adicionalmente en las disoluciones (véase la anterior ecuación aditiva (2)) o a un producto derivado resultante del mismo.

Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención son almacenables, o bien resistentes, de manera duradera, al menos un año, es decir, dentro de este intervalo de tiempo no se puede observar una descomposición significativa del dióxido de cloro. Preferentemente, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención son almacenables de manera ilimitada. Para aumentar la estabilidad al almacenaje de las disoluciones de dióxido de cloro según la invención, éstas se almacenan preferentemente refrigeradas, de modo preferente a una temperatura en el intervalo de más de 0°C a aproximadamente 25°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de aproximadamente 2°C a aproximadamente 20°C, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de aproximadamente 5°C a aproximadamente 15°C.

Además es ventajoso que las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se almacenen bajo exclusión de luz. No obstante, ya que se determinó sorprendentemente que el dióxido de cloro en disolución acuosa es claramente más estable frente a radiación UV, o bien luz solar, que en la fase gaseosa, según una forma de realización preferente es suficiente proteger la fase gaseosa que se encuentra sobre la disolución dentro del depósito, en el que se almacenan las disoluciones, de la luz incidente. A tal efecto se puede emplear, a modo de ejemplo, una lámina opaca, o bien un depósito opaco, o bien un envase opaco.

Las disoluciones acuosas de dióxido de cloro según la invención son auténticas disoluciones de dióxido de cloro en agua, no hidrolizándose el dióxido de cloro. La presión de vapor de las disoluciones se ajusta a la ley de Henry, es decir, la suma de presiones parciales proporciona la presión total. La presión de vapor de dióxido de cloro es dependiente de la temperatura, y aumenta con temperatura creciente. El dióxido de cloro en forma pura, no acuosa, tiene un punto de ebullición de 11°C a 1013 mbar. El dióxido de cloro es soluble en agua en concentraciones sorprendentemente elevadas, sin que éste reaccione con agua. La solubilidad en agua desciende con temperatura ambiental creciente, y el dióxido de cloro se comporta cada vez más como un gas ideal en la fase gaseosa, comportándose el dióxido de cloro en la fase gaseosa sobre la disolución de dióxido de cloro acuosa de manera tanto más real cuanto más se aproxime la temperatura ambiente al punto de ebullición, o incluso supere éste.

No obstante, por diversos motivos es deseable mantener la presión de vapor de las disoluciones de dióxido de cloro según la invención tan reducida como sea posible. De este modo, una presión de vapor elevada de dióxido de cloro conduce a que una parte del dióxido de cloro se evapore de la disolución, lo que reduce la concentración de dióxido de cloro empleable. Esto puede conducir entonces especialmente a pérdidas significativas de dióxido de cloro si el depósito de almacenamiento para la disolución de dióxido de cloro según la invención se ventila o está abierto. De este modo, el dióxido de cloro puede pasar paulatinamente de la disolución a la fase gaseosa, y evaporarse entonces del depósito. Además, el dióxido de cloro en la fase gaseosa es menos estable frente a radiación UV, o bien luz solar, que en forma disuelta. Por consiguiente, con proporción de dióxido de cloro creciente en la fase gaseosa se pueden producir reacciones de descomposición acrecentadas, lo que reduce la concentración y la

pureza del dióxido de cloro en la disolución según la invención. Además, el dióxido de cloro en la fase gaseosa es claramente más peligroso, y con ello más difícil de manejar, debido a su tendencia a la explosión.

5 Por lo tanto es ventajoso almacenar las disoluciones acuosas de dióxido de cloro según la invención por debajo de su temperatura de ebullición de 11°C, en especial a una temperatura en el intervalo de más de 0°C a 11°C, de modo especialmente preferente a una temperatura en el intervalo de 5°C a 11°C.

10 No obstante, también el empleo de una sobrepresión es ventajoso respecto a la reducción de la presión de vapor de dióxido de cloro. A modo de ejemplo, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden someter a una sobrepresión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 bar, en caso dado bajo gases inertes, como nitrógeno o similares, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 bar, mediante lo cual se sigue reduciendo la presión de vapor de dióxido de cloro. No obstante, también sobrepresiones a temperaturas por encima del punto de ebullición conducen a un resultado similar. Por consiguiente, las disoluciones según la invención se pueden almacenar también a temperaturas hasta 40°C, en tanto las disoluciones se sometan simultáneamente a una sobrepresión apropiada, para reducir la cantidad de dióxido de cloro en la fase gaseosa.

15 Por consiguiente, según la invención se ha demostrado que las disoluciones de dióxido de cloro, tanto según la invención como también convencionales, se pueden almacenar ventajosamente en un depósito bajo presión. La presión es preferentemente 0,01 a aproximadamente 10 bar, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 bar.

20 En una forma especialmente preferente de realización de las disoluciones de dióxido de cloro según la invención, éstas se almacenan a una temperatura en el intervalo de más de 0°C a aproximadamente 15°C, con alimentación de presión simultánea en el intervalo de aproximadamente 0,1 bar a aproximadamente 1 bar.

En otra forma preferente de realización de la presente invención, las disoluciones de dióxido de cloro se pueden almacenar también bajo una atmósfera de gas inerte.

25 Como depósitos apropiados entran en consideración, a modo de ejemplo, bidones de material sintético o metálicos convencionales, botellas con tapa a presión, bidones, botellas de vidrio y similares. Respecto al material no existe ningún tipo de limitación, siempre que éste presente un comportamiento inerte frente a dióxido de cloro y sea sensiblemente resistente a la corrosión. Preferentemente se emplean depósitos de vidrio, metal o material sintético, en especial de HDPE, LDPE, PVC, PTFE o polímeros mixtos. En una forma preferente de realización de la presente invención, el depósito previsto para el mezclado, transporte y/o almacenamiento, es preferentemente opaco.

30 Asimismo, respecto a los depósitos para el almacenamiento de las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se debe considerar de nuevo la ley de Henry, que describe las proporciones dependientes de la temperatura de las solubilidades de dióxido de cloro en la fase gaseosa y en la fase líquida tras ajuste de equilibrio. En especial, desde el punto de vista del cálculo teórico, a menores niveles de carga, a modo de ejemplo tras un consumo parcial de las disoluciones de dióxido de cloro según la invención, en el depósito se encuentra más dióxido de cloro en la fase gaseosa que en el líquido. Esto también explica generalmente las pérdidas principales de principio activo en disoluciones de dióxido de cloro. Fugas en los depósitos de reserva conducen a la regulación posterior continua del equilibrio y, por consiguiente, a la pérdida completa de principio activo. La velocidad de ajuste de equilibrio se ajusta a la superficie presente, dependiendo el paso de dióxido de cloro de la fase líquida a la fase gaseosa de la superficie de la disolución, y en especial del espacio gasométrico libre. Si se cubre la superficie de un depósito, cerrado por lo demás, por ejemplo mediante un cuerpo flotante mas o menos ajustado, la velocidad de ajuste de equilibrio de dióxido de cloro en la fase gaseosa se reduce considerablemente respecto al líquido. Por lo tanto, el depósito previsto para el almacenaje y/o transporte de la disolución según la invención comprende preferentemente un cuerpo flotante. De este modo es posible reducir la superficie de la disolución de dióxido de cloro a niveles reducidos, en tanto la presión de vapor de dióxido de cloro se mantenga reducida, y también se pueden utilizar cargas residuales de manera segura.

45 En una forma de realización, el valor de pH de las disoluciones de dióxido de cloro obtenidas mediante el procedimiento según la invención se sitúa en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4, y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2,5 a 3. Este intervalo de pH es especialmente ventajoso respecto a la estabilidad de la disolución según la invención. En contrapartida, las disoluciones de dióxido de cloro convencionales presentan habitualmente un valor de pH mayor que 4, obteniéndose este valor de pH mediante un sistema tampón apropiado. Según una forma de realización de la presente invención, esta disolución de dióxido de cloro no contiene ningún tampón. En una forma de realización preferente, esta disolución de dióxido de cloro según la invención no contiene otros componentes seleccionados a partir del grupo constituido por activadores, catalizadores y estabilizadores.

55 Además de dióxido de cloro, la disolución de dióxido de cloro obtenible mediante el procedimiento según la invención contiene al menos otro radical. En este caso, de la ecuación aditiva (2) es evidente que se supone que, mediante la reacción de un equivalente de clorita con un equivalente de peroxodisulfato, además de un equivalente

de dióxido de cloro se forma también un equivalente de un radical hidrogenosulfato, como se describe anteriormente. Por consiguiente, el otro radical es preferentemente un radical hidrogenosulfato o un producto derivado de éste, que se obtuvo mediante reacción con el radical hidrogenosulfato.

- 5 Debido al otro radical presente en la disolución, esta disolución de dióxido de cloro comprende otro agente oxidante fuerte y, por consiguiente, presenta una acción oxidante adicional, mediante la cual se inhibe o se reduce la descomposición autocatalítica. Como consecuencia, esta disolución de dióxido de cloro es ventajosa en comparación con disoluciones de dióxido de cloro convencionales.

Además se describe un kit, que comprende, además de la disolución de dióxido de cloro según la invención, un agente reductor apropiado separado, como una disolución de sulfito, disulfito, tiosulfato, sulfuro o nitrito separada. La disolución de sulfito es preferentemente una disolución de sulfito sódico. Alternativamente, también se puede emplear sulfito sólido. Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden destruir de modo sencillo y seguro en un tiempo breve mediante adición de cantidades suficientes de sulfito. La adición de una disolución acuosa de sulfito sódico a la disolución de dióxido de cloro según la invención destruye inmediatamente el dióxido de cloro contenido en la fase acuosa y aérea. El empleo del kit simplifica el transporte, el manejo, así como la destrucción de dióxido de cloro, y posibilita un manejo sin peligro de la disolución de dióxido de cloro según la invención. El kit de destrucción posibilita además la aplicación de disoluciones con concentraciones más elevadas en dióxido de cloro, con destoxificación definida subsiguiente, en el empleo. La destrucción de dióxido de cloro tiene la ventaja adicional de que se forma únicamente cloruro no tóxico y, en el caso de empleo de sulfito, sulfato no tóxico. La presente invención se refiere además al empleo de la disolución de dióxido de cloro acuosa descrita anteriormente como agente desinfectante, como agente oxidante o de blanqueo y/o como agente desodorante. En este caso, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear, a modo de ejemplo, para la desinfección de aire, suelo y agua, como agua potable, agua de baño, agua residual, agua de servicio, etc, en medicina, en filtros o biopelículas. Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear además como agente oxidante, o bien de blanqueo, a modo de ejemplo en diversos procedimientos técnicos, como producción de papel, producción de productos alimenticios, etc, en la elaboración de residuos y lodos de clarificación, o en agentes de limpieza. Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear además como agente desodorante, a modo de ejemplo en el tratamiento de olores, como en un canal de aguas residuales, en procesos industriales, en el hogar, etc, en productos sólidos, suspensiones y agentes de limpieza. No obstante, las aplicaciones citadas anteriormente no deben representar una lista concluyente. Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden aplicar más bien en todos los sectores apropiados, en los que sea útil su acción desinfectante, oxidante y desodorizante. La disolución de dióxido de cloro según la invención se puede emplear además para transformar cuantitativamente dióxido de cloro de esta disolución en disolventes orgánicos mediante extracción con disolventes orgánicos, como éteres, hidrocarburos, etc. De este modo, el dióxido de cloro es accesible para otras reacciones, limitadas a disolventes orgánicos apropiados. En consecuencia, se puede emplear en sectores de trabajo en los que el agua es inconveniente o contraproducente (a modo de ejemplo debido a corrosión en base a la humedad del aire, etc). La disolución de dióxido de cloro acuosa obtenible mediante el procedimiento según la invención se puede emplear además para la desinfección de aguas potables y de baño, o para la elaboración de aguas de servicio y residuales. La disolución de dióxido de cloro acuosa obtenible mediante el procedimiento según la invención se puede emplear además para la desinfección de aguas potables y de baño, para la elaboración de aguas de servicio y residuales, o para el combate efectivo de biopelículas, comprendiendo la disolución dióxido de cloro junto con el radical hidrogenosulfato en forma de un asociado de par de radicales. A continuación se indican de nuevo empleos especialmente preferentes de las disoluciones de dióxido de cloro según la invención. De este modo, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear en procesos técnicos. Los procesos técnicos citados de manera ejemplar comprenden la higienización no destructiva (esterilización) de instalaciones de membrana, a modo de ejemplo de instalaciones RO, también en el sector médico; la eliminación de musgo de cualquier tipo de materiales; la eliminación de capas, a modo de ejemplo en vehículos, barcos, aviones; el tratamiento de olor en procesos de producción; el tratamiento industrial de aguas residuales para la esterilización del agua residual, separación de agua físico-química y reutilización de sustancias residuales; la protección anticorrosión en sistemas que conducen aguas residuales; la protección superficial de barnices, revestimientos de cualquier tipo, materiales sintéticos, madera, metal, cerámica, piedra; la eliminación de gérmenes con acción duradera; la destoxificación de superficies y espacios (fase gaseosa); la depuración del aire; aplicaciones cosméticas o médicas, a modo de ejemplo como colutorio, para el tratamiento de verrugas, para la eliminación de ácaros, para la destrucción de células selectiva, para la aplicación externa e interna o para la aplicación contra gérmenes patógenos; la oxidación de sustancias residuales (medicamentos, agentes de contraste de rayos X, productos de oxidación, cianuros, etc.) en aguas residuales (AOP) tras instalaciones depuradoras; la oxidación de productos gaseosos ( $H_2S$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ , así como sustancias orgánicas); así como la esterilización a bajas temperaturas, por ejemplo material OP. Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear igualmente para la elaboración oxidativa de metales pesados.

Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear además para el tratamiento de agua potable, a modo de ejemplo en centrales abastecedoras de agua para la desinfección permanente de agua potable, para la degradación de la biopelícula en tuberías de agua en forma de una desinfección de estado o en forma de

una desinfección permanente. Además, las disoluciones de dióxido de cloro se pueden emplear además para la cloración de emergencia, o bien la desinfección de agua potable, a modo de ejemplo tras lluvias torrenciales, tras irrupción de contaminación bacteriana (por ejemplo tras una contaminación bacteriana de una reserva de agua potable de aguas subterráneas, superficiales o de servicio, y para la eliminación de gérmenes patógenos, a modo de ejemplo ántrax, cólera, etc.), o tras catástrofes naturales, para poner a disposición agua potable desinfectada de este modo, o bien para mantener un abastecimiento de agua potable también a partir de aguas superficiales de baja calidad. Finalmente, las disoluciones de dióxido de cloro se pueden emplear en edificios (por ejemplo clínicas, hospitales, asilos, edificios de administración, edificios de oficinas, edificios residenciales), piscinas, vehículos (por ejemplo coches, ferrocarriles, barcos, aviones) para la desinfección de tuberías de agua caliente y fría, sistemas de climatización, instalaciones de tratamiento de aguas, calderas, sistemas de alcantarillado, o del agua de baño en piscinas, para eliminar de este modo en especial legionelas y otros gérmenes, así como biopelículas, o bien para suprimir la formación de biopelículas. La disolución de dióxido de cloro según la invención se emplea preferentemente en forma de una desinfección de estado o en forma de una desinfección permanente para la eliminación de biopelículas, legionelas u otros gérmenes en tuberías de agua potable, sistemas de climatización, instalaciones de tratamiento de aguas, calderas o piscinas.

Representan otras aplicaciones apropiadas en este sector la sustitución para desinfecciones de emergencia, la desinfección de tanques subterráneos y sobreelevados, la desinfección de griferías y tuberías, la desinfección tras rotura de tuberías, la desinfección de emergencia tras recontaminación, el combate de biopelícula y la profilaxis de biopelícula, el tratamiento de aguas residuales de residuos medicamentosos, así como la eliminación de gérmenes multiresistentes.

En sistemas de climatización y torres de refrigeración, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear para la eliminación de la biopelícula a partir de intercambiadores de calor y tuberías, para la eliminación de contaminaciones, como por ejemplo legionelas, para la desinfección de estado, permanente o de choque, y para la protección anticorrosión.

En la producción de productos alimenticios, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear para el tratamiento de aguas del agua de producción y lavado, para el mantenimiento de la higiene en el proceso de producción, para la esterilización de vehículos de transporte, para la cría de animales, para la eliminación, combate y profilaxis de focos de infección, y para el mantenimiento de la higiene en el sector de carnicería, a modo de ejemplo durante la elaboración, el envasado o la limpieza.

En el caso de fruta, frutos y semillas, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear para el mantenimiento de la higiene durante la fase de crecimiento, durante y tras la cosecha, para el mantenimiento de la higiene en la elaboración, durante el envasado para la prolongación de la durabilidad, para el mantenimiento de la higiene en el almacenamiento de semillas, para la inhibición de la capacidad germinativa de semillas, para la desinfección o para la esterilización con acción duradera.

En ferrocarriles, aviones o barcos, las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden emplear para el mantenimiento de la higiene de sectores sanitarios, sistemas de climatización, para el tratamiento de olor, para la eliminación de vegetación ecológica duradera, a modo de ejemplo del sector ferroviario, de señalizaciones, etc, para la desinfección de barcos, para el tratamiento de aguas residuales, para el tratamiento de aguas grises, amarillas o negras, para la esterilización de agua potable, y para la obtención de agua potable a partir de agua marina.

Las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se pueden aplicar de modo especialmente conveniente para la eliminación de olor, por ejemplo en sistemas que conducen aguas residuales, también canales. Éstas sirven además como protección anticorrosión en estos sistemas que conducen aguas residuales, ya que detiene el proceso de descomposición de manera duradera. La eliminación de biopelículas con esta disolución se puede aplicar muy convenientemente como protección superficial para barnices, revestimientos de cualquier tipo, materiales sintéticos, madera, metal, cerámica, piedra. En este caso, la disolución aplicada es eficaz de modo especialmente duradero, con acción prolongada. La acción prolongada es resultado de la eliminación completa de la biopelícula de la superficie. La disolución se puede emplear igualmente para la destoxificación de superficies y espacios (fase gaseosa), también para la purificación del aire. La disolución de dióxido de cloro se puede emplear para la limpieza, desinfección, así como esterilización duradera de membranas. Los radicales estables permiten más ampliamente el empleo en aplicaciones médicas, por ejemplo como colutorio, para el tratamiento de verrugas, la eliminación de ácaros, destrucción de células selectiva, además generalmente para la desinfección externa y para la destrucción de patógenos.

La presente invención se refiere además a un dispositivo para la producción de la disolución de dióxido de cloro descrita anteriormente. Este dispositivo para la producción de la disolución de dióxido de cloro según la invención es motivado por la idea de que el procedimiento según la invención para la producción de una disolución de dióxido de cloro se puede realizar no solo a gran escala industrial, sino que también es apropiado para la aplicación a menores escalas. Por lo tanto, un correspondiente dispositivo para la realización del procedimiento según la invención puede

estar presente también, a modo de ejemplo, en casas unifamiliares o edificios de apartamentos, para poner a disposición continuamente en éstos las cantidades de dióxido de cloro requeridas, a modo de ejemplo, para la desinfección de aguas potables y de baño.

5 A la vista de estos antecedentes, el dispositivo según la invención (1) para la producción de la disolución de dióxido de cloro según la invención comprende

(a) al menos un depósito de reserva para un componente de clorita (2),

(b) al menos un depósito de reserva para un componente de peroxodisulfato (3),

10 (c) al menos un depósito de mezclado (4), que está conectado o es conectable al depósito de reserva, al menos uno, para un componente de clorita (2) a través de un tubo de alimentación para el componente de clorita (5), y que está conectado o es conectable al depósito de reserva, al menos uno, para un componente de peroxodisulfato (3) a través de un tubo de alimentación para el componente de peroxodisulfato (6),

(d) al menos un depósito de reserva para la disolución de dióxido de cloro (7), que está conectado o es conectable al depósito de mezclado (4) a través de al menos un tubo de alimentación para la disolución de dióxido de cloro (16),

15 (e) un dispositivo de dosificación (18), que está colocado en el depósito de reserva, al menos uno, para la disolución de dióxido de cloro (7), y

(f) un cuerpo flotante (20), que está configurado para cubrir la superficie de la disolución de dióxido de cloro en el depósito de reserva (7).

20 A continuación se describe de manera ejemplar el dispositivo según la invención con relación al dibujo complementario de una forma de realización preferente, ya que las tareas, las características y las ventajas del dispositivo según la invención son más fáciles de entender por medio de la siguiente descripción detallada, así como del dibujo complementario. En este caso, estos se entenderán de modo que la forma de realización representada en el dibujo se representa también con características únicamente preferentes, que no se deben presentar obligatoriamente.

25 La figura 1 muestra una forma de realización preferente del dispositivo según la invención para la producción de una disolución de dióxido de cloro.

30 En este caso, el dispositivo 1 comprende un depósito de reserva para un componente de clorita 2. Este depósito de reserva 2 está configurado de modo que éste puede almacenar el componente de clorita, a modo de ejemplo, en forma sólida y como disolución acuosa. En una forma preferente de realización del dispositivo según la invención, el depósito de reserva 2 puede comprender también un dispositivo de mezclado, o bien agitación 8, de modo que, en el depósito de reserva 2, se puede generar un componente de clorita acuoso mediante disolución de clorita sólida en agua, facilitándose esta disolución mediante el dispositivo de mezclado, o bien agitación 8. En otra forma de realización preferente, el depósito de reserva 2 contiene una o varias células de medición 9, que están configuradas para determinar la cantidad, o bien concentración de clorita en el depósito de reserva 2. Éstas pueden ser, a modo de ejemplo, células de medición apropiadas para la conductividad, para el valor de pH, para el valor redox, células de medición amperométricas, o combinaciones de las mismas.

40 El dispositivo 1 comprende además un depósito de reserva para un componente de peroxodisulfato 3. Este depósito de reserva 3 está configurado de modo que éste puede almacenar el componente de peroxodisulfato, a modo de ejemplo, en forma sólida y como disolución acuosa. En una forma preferente de realización del dispositivo según la invención, el depósito de reserva 3 puede comprender también un dispositivo de mezclado, o bien agitación 10, de modo que, en el depósito de reserva 3, se puede generar un componente de peroxodisulfato acuoso mediante disolución de peroxodisulfato sólida en agua, facilitándose esta disolución mediante el dispositivo de mezclado, o bien agitación 10. En otra forma de realización preferente, el depósito de reserva 3 contiene una o varias células de medición 11, que están configuradas para determinar la cantidad, o bien concentración de peroxodisulfato en el depósito de reserva 3. Éstas pueden ser, a modo de ejemplo, células de medición apropiadas para la conductividad, para el valor de pH, para el valor redox, células de medición amperométricas, o combinaciones de las mismas.

45 El dispositivo 1 comprende además un depósito de mezclado 4, que está conectado o es conectable al depósito de reserva, al menos uno, para un componente de clorita 2 a través de un tubo de alimentación para el componente de clorita 5, y que está conectado o es conectable al depósito de reserva, al menos uno, para un componente de

peroxodisulfato 3 a través de un tubo de alimentación para el componente de peroxodisulfato 6. Los tubos de alimentación 5 y 6 están configurados para alimentar el componente de clorita, o bien peroxodisulfato, de los depósitos de reserva 2 y 3 al depósito de mezclado 4. En una forma de realización preferente, los tubos de alimentación 5 y 6 están provistos de dispositivos de dosificación 12 y 13, que están configurados para regular la cantidad de clorita, o bien peroxodisulfato, a alimentar, y también interrumpir completamente la alimentación de clorita, o bien peroxodisulfato. En una forma de realización especialmente preferente, los tubos de alimentación 5 y 6 están provistos de dispositivos de dosificación 12 y 13, que están configurados para regular la cantidad de clorita y peroxodisulfato a alimentar, de modo que se alimente peroxodisulfato y clorita en una proporción  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  mayor que 1 al depósito de mezclado 4.

El depósito de mezclado 4 comprende preferentemente un dispositivo de mezclado, o bien agitación 14, que está configurado para mezclar entre sí los componentes de clorita y peroxodisulfato alimentados. Además, el depósito de mezclado 4 comprende preferentemente una o varias células de medición 15, que están configuradas para determinar la cantidad, o bien la concentración de dióxido de cloro y/o de clorita y peroxodisulfato en el depósito de mezclado 4. Mediante las correspondientes células de medición 15 es posible seguir el desarrollo de la reacción de clorita y peroxodisulfato para dar dióxido de cloro. Asimismo, el depósito de mezclado 4 está configurado preferentemente de modo que se pueda alimentar agua al mismo. Esto es significativo en especial si ambos componentes se alimentan en forma sólida al depósito de mezclado 4.

El dispositivo 1 según la invención comprende además uno o varios depósitos de reserva para la disolución de dióxido de cloro 7. En una forma de realización preferente, el dispositivo 1 según la invención comprende al menos dos depósitos de reserva para la disolución de dióxido de cloro 7a y 7b. El depósito de reserva 4, al menos uno, está conectado o es conectable al depósito de mezclado 4 a través de al menos un tubo de alimentación 16. El depósito de reserva 7, al menos uno, está configurado para almacenar la disolución de dióxido de cloro producida mediante el procedimiento según la invención, hasta que se requiera ésta para la aplicación concreta. En una forma preferente de realización del dispositivo según la invención, el depósito de reserva 4, al menos uno, está provisto de un dispositivo para la regulación de presión 17, que está configurado para medir la presión en el depósito de reserva 7, al menos uno, así como someter a presión el depósito de reserva 7, al menos uno. Esto es ventajoso respecto a la reducción de la presión de vapor de la disolución de dióxido de cloro. El depósito de reserva 7, al menos uno, comprende además un cuerpo flotante 20, que está configurado para cubrir la superficie de la disolución de dióxido de cloro en el depósito de reserva 7. Esto es ventajoso respecto a una reducción de la presión de vapor de la disolución de dióxido de cloro, en especial en el caso de bajos niveles de carga del depósito de reserva.

El dispositivo 1 según la invención comprende además un dispositivo de dosificación 18, que está colocado en el depósito de reserva, al menos uno, para la disolución de dióxido de cloro 7. Este dispositivo de dosificación 18 está configurado para regular la extracción de disolución de dióxido de cloro del depósito de reserva 7, al menos uno. El dispositivo de dosificación 18 puede ser, a modo de ejemplo, una bomba de dosificación. Si el dispositivo 1 comprende al menos dos depósitos de reserva para la disolución de dióxido de cloro 7a y 7b, de este modo es ventajoso que el dispositivo de dosificación 18 esté configurado de modo que con éste se pueda extraer disolución de dióxido de cloro del depósito de reserva 7a, o bien del depósito de reserva 7b. Además, el depósito de reserva 7 comprende preferentemente una o varias células de medición 19, que están configuradas para determinar la cantidad, o bien concentración de dióxido de cloro y/o de clorita y peroxodisulfato en el depósito de reserva 7. De este modo es posible determinar la concentración de dióxido de cloro, así como su pureza en la disolución de dióxido de cloro, en cualquier momento.

El dispositivo según la invención posibilita producir y proporcionar disolución de dióxido de cloro en cantidades variables. El almacenamiento en al menos dos depósitos de reserva 7a y 7b posibilita además la extracción continua de disolución de dióxido de cloro acabada. De este modo, el depósito de reserva 7b se puede rellenar de nuevo, por ejemplo, durante la extracción de la disolución del depósito de reserva 7a, y viceversa.

En una forma de realización preferente, el dispositivo según la invención comprende además un depósito de maduración, que está dispuesto entre el depósito de mezclado 4, así como el depósito de reserva 7. Este depósito de maduración está configurado ventajosamente de modo que recoja y aloje las disoluciones reunidas en el depósito de mezclado 4 hasta que la reacción de clorita y peroxodisulfato para dar dióxido de cloro sea completa. En una forma de realización especialmente preferente, el depósito de maduración comprende igualmente un dispositivo para la regulación de presión.

El dispositivo según la invención comprende preferentemente una unidad de control de proceso automatizada, que está conectada o es conectable, a modo de ejemplo, a las células de medición 9, 11, 15 y 19, los dispositivos para la regulación de presión 17, así como los dispositivos de dosificación 12 y 13. Mediante esta unidad de control de

proceso automatizada se puede regular, a modo de ejemplo, la cantidad y la concentración de la disolución de dióxido de cloro a producir mediante control de las cantidades de clorita y peroxodisulfato a alimentar.

5 En otra forma de realización preferente, el dispositivo 1 según la invención está configurado de modo que la producción, así como el almacenamiento de la disolución de dióxido de cloro, se efectúa bajo exclusión de aire. Esto se puede realizar, a modo de ejemplo, presentando los depósitos y tubos de alimentación configuración opaca. No obstante, también es posible que el dispositivo 1 esté dispuesto en un cajón, o bien en una caja, que es opaca.

10 En otra forma de realización preferente, el dispositivo 1 según la invención es temperable. En este caso es especialmente preferente que el dispositivo 1 esté configurado de modo que, en especial, el mezclado de ambos productos de partida, así como el almacenamiento de las disoluciones de dióxido de cloro acabadas, se pueda efectuar a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C. Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante dispositivos de refrigeración apropiados, que refrigeran los depósitos de mezclado, o bien reserva individuales. No obstante, también es posible que el dispositivo 1 total esté dispuesto en una especie de nevera.

15 En otra forma de realización preferente, el dispositivo 1 según la invención está configurado para producir la disolución de dióxido de cloro continuamente en operación de flujo. En otra forma de realización preferente, al dispositivo 1 según la invención está configurado para producir la disolución de dióxido de cloro por cargas en funcionamiento discontinuo.

20 En una forma de realización preferente, el dispositivo según la invención está configurado para empleo como instalación pequeña en una casa unifamiliar o un edificio de apartamentos. A modo de ejemplo, esto es ventajoso para poner a disposición en éstos las cantidades de dióxido de cloro requeridas para la desinfección de aguas potables y de baño, continuamente o por cargas, en caso necesario. En otra forma preferente de realización, el dispositivo según la invención para la producción de una disolución de dióxido de cloro presenta configuración transportable, estando alojado en una carcasa. La carcasa puede ser cualquier carcasa apropiada para el transporte, a modo de ejemplo una carcasa de metal o material sintético. El dispositivo transportable es preferentemente un dispositivo con un peso de menos de 500 kg, de modo especialmente preferente de menos de 25 100 kg. De este modo es posible transportar el dispositivo según la invención y, por consiguiente, aplicar el procedimiento según la invención solo en el lugar de empleo de la disolución de dióxido de cloro. Éste puede ser, a modo de ejemplo, en forma de instalaciones pequeñas en una casa unifamiliar o un edificio de apartamentos.

30 En otra forma de realización preferente, el dispositivo según la invención está configurado para empleo como gran instalación industrial, a modo de ejemplo como instalación de tanque. A modo de ejemplo, esto es ventajoso para producir en grandes cantidades, y envasar entonces, en caso dado en depósitos menores, y distribuir, o bien transportar la disolución de dióxido de cloro según la invención. Esto tiene la ventaja de que la disolución de dióxido de cloro según la invención no se tiene que producir in situ.

En lo sucesivo, la invención se explica más detalladamente por medio de ejemplos.

### 35 **Ejemplos**

Analítica:

40 La concentración de dióxido de cloro en las disoluciones de dióxido de cloro según la invención se puede determinar mediante diferentes métodos de medición. La concentración de dióxido de cloro se puede determinar en especial mediante amperometría, fotometría, yodometría, mediante titración de la disolución de dióxido de cloro con una disolución de sulfito, o mediante cromatografía iónica.

Los métodos de análisis se describen detalladamente en las hojas de trabajo de la Sociedad Alemana para Gas y Agua (DVGW) W224 (febrero 2010), páginas 18 y siguientes, con referencia a la norma DIN 38408-5.

45 En los siguientes ejemplos se emplearon en especial la fotometría para la determinación de la concentración de dióxido de cloro, así como la cromatografía iónica para la determinación de otras proporciones, como clorito, clorato, perclorato, hipoclorito y dióxido de cloro.

En la fotometría se considera plenamente la ley de Lambert-Beer. Para la determinación de la concentración de dióxido de cloro con la fotometría se mide a la longitud de onda 360 nm. El coeficiente de extinción molar asciende a 1100+/-50 [l/mol\*cm].

Con la cromatografía iónica se determinan numéricamente las proporciones, como clorito, clorato, perclorato, hipoclorito y dióxido de cloro. Las condiciones son conocidas en el estado de la técnica, y se describen, a modo de ejemplo, en Petra Hübenbecker, Dissertation Bonn, 2010: "Untersuchung zur Entstehung von Desinfektionsnebenprodukten bei der Aufbereitung von Trinkwasser an Bord schwimmender Marineeinheiten unter Anwendungsbedingungen".

**Ejemplo 1: producción de 60 litros de una disolución de dióxido de cloro acuosa aproximadamente al 0,6 %**

En un bidón de 60 litros se pesan 56,530 g de agua desmineralizada. Por separado se pesan en depósitos separados 1970 g de una disolución técnica de clorita sódica al 24,5 % y 1.500 g de peroxodisulfato sódico (al 99 %). El peróxido y la clorita se disuelven por separado en una cantidad de agua suficiente a partir del bidón. Tras introducción de la disolución de clorita sódica se carga la disolución de peroxodisulfato sódico y se deja reposar 24 a 48 h a 12°C. Los rendimientos en dióxido de cloro ascienden a un 88 hasta un 98 %, referido al empleo de clorita sódica.

**Ejemplo 2: producción de 50 botellas con tapa a presión, respectivamente con 0,2 litros de disolución de dióxido de cloro aproximadamente al 0,6 %**

En un cubo de 10 litros se pesan 9,65 litros de agua desmineralizada. Por separado se pesan 100 g de una clorita sódica en forma de polvo al 80 % (que contiene un 20 % de cloruro sódico), y separadamente 250 g de peroxodisulfato sódico. Ambos productos sólidos se disuelven por separado con una cantidad suficiente de agua procedente del cubo. La disolución de clorita sódica se añade al agua residual del cubo y se mezcla con la disolución de peróxido bajo agitación breve.

La mezcla acabada se envasa en botellas y se almacena cerrada 2 a 3 días en la nevera a 5 hasta 10°C. Los rendimientos en dióxido de cloro ascienden a un 85 hasta un 99 %, referido al empleo de clorita sódica.

**Ejemplo 3: producción de un litro de una disolución de dióxido de cloro al 0,3 %**

Se disuelven 500 mg de clorita sódica (al 80 %) en 500 ml de agua desmineralizada y se mezclan con una disolución de 2500 mg de peroxodisulfato sódico en 497 ml de agua desmineralizada. Se cierra la botella y se deja reposar en una nevera 24 h. El rendimiento asciende a > 85 %, referido al empleo de clorita sódica.

**Ejemplo 4: producción de un litro de una disolución de dióxido de cloro al 0,6 %**

Se disuelven 10,00 g de clorita sódica (al 80 %) en 100 ml de agua desmineralizada. Asimismo se disuelven 105,00 g de peroxodisulfato sódico (al 99 %) en 100 ml de agua desmineralizada. Se añaden ambas disoluciones a 685 ml de agua desmineralizada. Se cierra la botella y se deja reposar en una nevera 3 h. El rendimiento asciende a > 95 %, referido al empleo de clorita sódica.

**Ejemplo 5: producción de un litro de una disolución de dióxido de cloro al 0,6 %**

Se disuelven 10,00 g de clorita sódica (al 80 %) en 40 ml de agua desmineralizada. Asimismo se disuelven 330 g de peroxodisulfato sódico (al 99 %) en 620 ml de agua desmineralizada. Se cierra la botella y se deja reposar en una nevera 30 minutos. El rendimiento asciende a > 98 %, referido al empleo de clorita sódica.

Se determinó que todas las disoluciones de dióxido de cloro producidas en los ejemplos 1 a 5 son estables al almacenaje, es decir, después de un año no se puede observar una descomposición significativa (> 5%) de dióxido de cloro. Además se demostró que las disoluciones son tanto más estables cuanto menos productos secundarios se encuentren en la mezcla de reacción.

Se descubrió que el producto acabado puede pasar a través de membrana como asociado de par de radicales, y este asociado de par de radicales presenta propiedades físicas modificadas (presión de vapor, solubilidad, etc.).

Para la presión de vapor de una disolución de dióxido de cloro al 0,6 % se determinaron los siguientes valores:

Temperatura [°C]	Concentración de gas real [g/ClO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	Concentración de ClO <sub>2</sub> calculada [mbar]	Presión total incluyendo vapor de agua [mbar]
10	96	33	5
20	114	41	67

## ES 2 725 548 T3

Temperatura [°C]	Concentración de gas real [g/ClO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ]	Concentración de ClO <sub>2</sub> calculada [mbar]	Presión total incluyendo vapor de agua [mbar]
30	147	54	140
40	171	65	185
50	209	82	301

Según la literatura (DVGW W224/1986 página 5), se advierte de una tendencia a la explosión de la disolución a partir de una concentración de ClO<sub>2</sub> de 100 mbar (= 10 % en volumen, 300 g de ClO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>).

5 En contrapartida, se descubrió que las disoluciones según la invención son convenientemente manejables y no muestran ninguna tendencia a la descomposición espontánea, o bien explosión. Incluso a temperaturas elevadas de 50°C, el producto reacciona lentamente para dar clorato, rápidamente a temperaturas de 80 a 90°C. En este caso, la disolución no es inflamable en ningún momento. Esto se analizó también con concentraciones de dióxido de cloro de hasta un 4,5 % en peso. Si se producen disoluciones de dióxido de cloro con concentraciones de más de un 2,5 % en peso, esto conduce a un aumento de presión en el depósito de reacción, que es calculable aproximadamente según la ley de gases ideales. A concentraciones de más de aproximadamente un 4,5 %, el dióxido de cloro precipita como líquido oleaginoso.

10 Si se pone en contacto disoluciones con concentraciones de principio activo de dióxido de cloro de un 0,01 a un 4,5 % en peso con objetos en llamas/fuego abierto, estos objetos se apagan incluso en disoluciones de ClO<sub>2</sub> al 4,5 %; no obstante, la fase gaseosa se descompone en este caso. En disoluciones con < 1 % de ClO<sub>2</sub>, la reacción con la fase gaseosa no es perceptible.

15 Lista de signos de referencia

- 1           Dispositivo para la producción de la disolución de dióxido de cloro según la invención
- 2           Depósito de reserva para un componente de clorita
- 3           Depósito de reserva para un componente de peroxodisulfato
- 20 4           Depósito de mezclado
- 5           Tubo de alimentación para el componente de clorita
- 6           Tubo de alimentación para el componente de peroxodisulfato
- 7, 7a, 7b Depósito de reserva para la disolución de dióxido de cloro
- 8           Dispositivo de mezclado, o bien agitación
- 25 9           Célula de medición en el depósito de reserva para un componente de clorita
- 10          Dispositivo de mezclado, o bien agitación
- 11          Célula de medición en el depósito de reserva para un componente de peroxodisulfato
- 12          Dispositivos de dosificación para el componente de clorita
- 13          Dispositivos de dosificación para el componente de peroxodisulfato
- 30 14          Dispositivo de mezclado, o bien agitación en el depósito de mezclado
- 15          Célula de medición en el depósito de mezclado
- 16          Tubo de alimentación al depósito de reserva, al menos uno, para la disolución de dióxido de cloro
- 17          Dispositivo para la regulación de presión
- 18          Dispositivo de dosificación

- 19 Célula de medición
- 20 Cuerpo flotante

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la producción de una disolución de dióxido de cloro, con una concentración de dióxido de cloro de un 0,3 a un 4,5 % en peso, que comprende los siguientes pasos:
- 5 (a) puesta a disposición de clorita,  
 (b) puesta a disposición de peroxodisulfato,  
 (c) reunión de clorita y de peroxodisulfato en un sistema acuoso y en una proporción molar de peroxodisulfato respecto a clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  mayor que 1, bajo formación de la disolución de dióxido de cloro acuosa, no añadiéndose ningún tampón adicional para la producción de la disolución de dióxido de cloro acuosa.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, siendo la proporción molar entre peroxodisulfato y clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  mayor que 2.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, situándose la proporción molar entre peroxodisulfato y clorita  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  entre 1 y 2.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, poniéndose a disposición clorita y peroxodisulfato en forma sólida, o en forma de una disolución acuosa en los pasos (a) y (b), disolviéndose, en el paso (c),
- 15 (c1) ambos componentes en agua antes de la reunión, si ambos componentes se ponen a disposición en forma sólida, o
- (c2) introduciéndose ambos componentes en forma sólida en un disolvente acuoso de manera simultánea o sucesiva, o
- 20 (c3) reuniéndose ambas disoluciones si ambos componentes se ponen a disposición en forma de disoluciones acuosas, o
- (c4) poniéndose a disposición ambos componentes en disolución acuosa, e introduciéndose éstos en un disolvente acuoso de manera simultánea o sucesiva,
- para producir la disolución de dióxido de cloro acuosa.
- 25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, poniéndose a disposición tanto peroxodisulfato como también clorita en forma de disoluciones acuosas, mediante lo cual la disolución de peroxodisulfato presenta un valor de pH en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 6, y la disolución de clorita presenta un valor de pH en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 12.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, realizándose la reunión de peroxodisulfato y clorita a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C.
- 30 7.- Disolución de dióxido de cloro acuosa, que contiene dióxido de cloro en una cantidad en el intervalo de más de un 0,3 a un 4,5 % en peso, situándose el valor de pH de la disolución en el intervalo de 2 a 3, y no conteniendo la disolución ningún tampón.
- 8.- Empleo de la disolución de dióxido de cloro acuosa según la reivindicación 7 como agente desinfectante, como agente oxidante o de blanqueo y/o como agente desodorizante.
- 35 9.- Empleo según la reivindicación 8, empleándose la disolución de dióxido de cloro en forma de una desinfección de estado o en forma de una desinfección permanente para la eliminación de biopelículas, legionelas u otros gérmenes en tuberías de agua potable, sistemas de climatización, instalaciones de tratamiento de aguas, calderas o piscinas.
- 10.- Dispositivo (1) para la producción de la disolución de dióxido de cloro según la reivindicación 7, que comprende
- 40 (a) al menos un depósito de reserva para un componente de clorita (2),
- (b) al menos un depósito de reserva para un componente de peroxodisulfato (3),
- (c) al menos un depósito de mezclado (4), que está conectado o es conectable al depósito de reserva, al menos uno, para un componente de clorita (2) a través de un tubo de alimentación para el componente de

clorita (5), y que está conectado o es conectable al depósito de reserva, al menos uno, para un componente de peroxodisulfato (3) a través de un tubo de alimentación para el componente de peroxodisulfato (6),

5 (d) al menos un depósito de reserva para la disolución de dióxido de cloro (7), que está conectado o es conectable al depósito de mezclado (4) a través de al menos un tubo de alimentación para la disolución de dióxido de cloro (16),

(e) un dispositivo de dosificación (18), que está colocado en el depósito de reserva, al menos uno, para la disolución de dióxido de cloro (7), y

(f) un cuerpo flotante (20), que está configurado para cubrir la superficie de la disolución de dióxido de cloro en el depósito de reserva (7).

10 11.- Dispositivo (1) para la producción de una disolución de dióxido de cloro según la reivindicación 10, estando configurado el dispositivo para empleo como instalación pequeña en una casa unifamiliar o un edificio de apartamentos, o como gran instalación industrial.

12.- Dispositivo (1) para la producción de una disolución de dióxido de cloro según la reivindicación 10, presentando el dispositivo configuración transportable, siendo éste alojable en una carcasa.

15 13.- Dispositivo (1) para la producción de una disolución de dióxido de cloro según una de las reivindicaciones 10 a 12, estando provistos los tubos de alimentación (5) y (6) de dispositivos de dosificación (12) y (13), que están configurados para regular la cantidad de clorita y peroxodisulfato a alimentar de modo que se alimente peroxodisulfato y clorita en una proporción  $[S_2O_8^{2-}] / [ClO_2]$  mayor que 1 al depósito de mezclado 4.

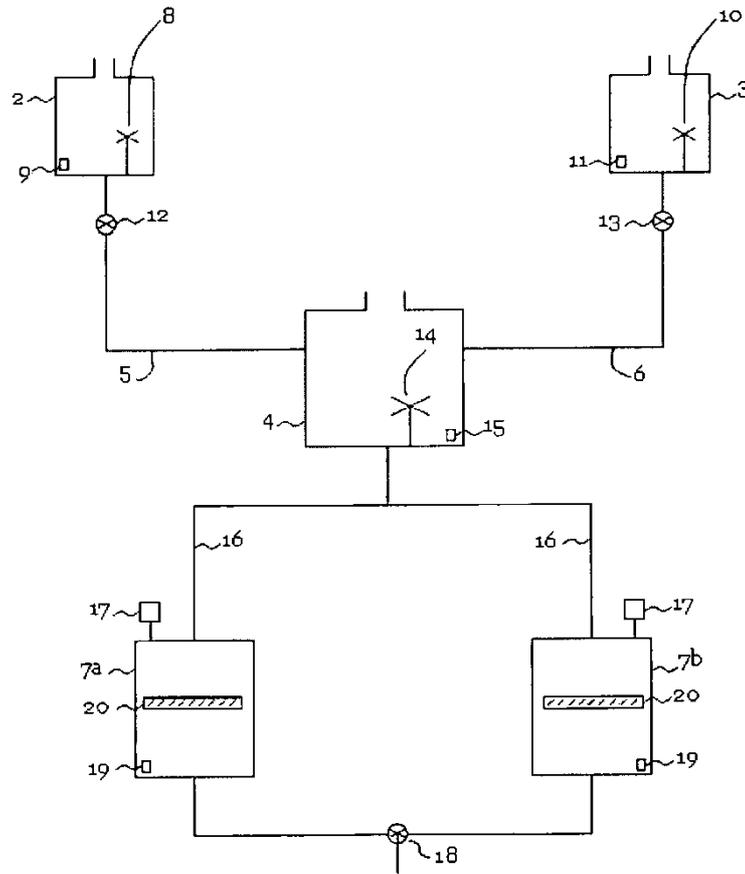


Figura 1