

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99.009

REQUERENTE: Mo och Domsjö Aktiebolag, sueca, com sede em
S-891 80 Ornsköldsvik, Suécia

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de dióxido de
cloro"

INVENTORES: Rolf Carl August Brännland,
Sture Erik Olof Noréus,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DIÓXIDO
DE CLORO

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um processo para produzir tecnicamente dióxido de cloro que se destina ao branqueamento de polpa de celulose produzida, por exemplo, quimicamente como, por exemplo, a polpa de sulfato ou a polpa de sulfito e que envolve a utilização mais eficaz dos produtos químicos utilizados combinando o processo de fabricação com um processo electrolítico, com o fim de controlar a acidez na formação do dióxido de cloro.

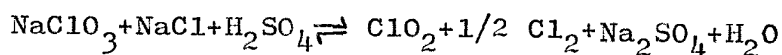
Enquadramento Técnico Geral

O dióxido de cloro é fabricado à escala técnica fazendo reagir clorato de sódio em solução aquosa com um redutor apropriado. Os redutores convencionais são dióxido de enxofre, cloreto de sódio, cloreto de hidrogénio e metanol, muito embora na literatura se mencionem também outras substâncias inorgânicas, tais como dióxido de azoto e enxofre ou substâncias orgânicas, tais como etanol e ácido oxálico. A experiência e a investigação científica mostraram que a redução do clorato se pode realizar numa solução fortemente ácida. O ácido sulfúrico ou o ácido clorídrico (cloreto de hidrogénio) são as substâncias mais vulgarmente utilizadas para efec

tuar essa acidulação.

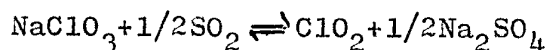
Depois de o clorato ter sido consumido, obtém-se uma solução fortemente ácida de ácido sulfúrico e sulfato de sódio ou de ácido clorídrico e cloreto de sódio, o assim chamado ácido exausto. O ácido exausto que contém enxofre foi utilizado até agora como produto químico de compensação nas fábricas de polpa, em que se tem utilizado o ácido para clivar ou libertar um sabão de óleo de pinho ("tall oil") para a produção de óleo de pinho e o sulfato de sódio é utilizado para compensar as perdas de substâncias alcalinas e de enxofre no sistema químico de cozedura das instalações de fabricação de polpa.

Uma variante moderna do processo de preparação de dióxido de cloro baseia-se na reacção de uma mistura de cloreto de sódio e clorato de sódio numa solução que é acidulada com ácido sulfúrico. A reacção efectua-se sob condições de vácuo, 10 a 57 kpa, a temperaturas compreendidas entre 45 e 85° C. Durante a reacção, forma-se uma mistura de vapor de água, dióxido de cloro e cloro. A reacção é representada pela seguinte equação química:

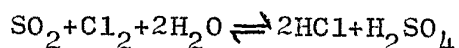


Em virtude das necessidades actuais da utilização limitada de cloro e de hipoclorito nos processos de branqueamento de polpa, é conveniente limitar a quantidade de cloro molecular formado. Isto pode conseguir-se também

utilizando dióxido de enxofre como agente redutor, de acordo com a seguinte equação química:



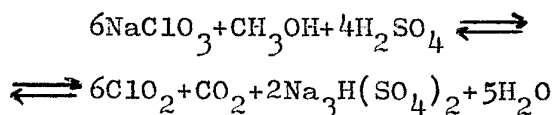
Também pode utilizar-se dióxido de enxofre para absorver numa solução aquosa cloro gasoso que não se dissolveu na torre de lavagem com água para produzir solução aquosa de dióxido de cloro. Isto tem como resultado a obtenção de um ácido misto de acordo com a seguinte equação química:



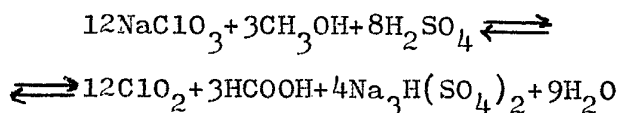
Este ácido misto pode ser reciclado para o reactor do dióxido de cloro. Correntes de clorato de sódio, de cloreto de sódio e de ácido sulfúrico são alimentadas ao reactor. Os produtos da reacção constituídos por dióxido de cloro e cloro são absorvidos numa torre à qual se alimenta água pura e que produz uma fase líquida que contém dióxido de cloro e cloro. O gás residual proveniente da torre de absorção passa através de um vaso de reacção ao qual se alimenta dióxido de enxofre e água. O ácido misto resultante é reciclado para o reactor. Os cristais de sulfato de sódio (Na_2SO_4) formados no reactor do dióxido de cloro são bombeados para um filtro e rejeitados, enquanto as águas-mães são recicladas para o reactor.

De acordo com uma forma de realização alternativa, emprega-se metanol como agente redutor, que é

alimentado ao reactor em conjunto com clorato de sódio e ácido sulfúrico. O dióxido de cloro gasoso assim formado passa para uma torre em que o gás é absorvido com água e o líquido de branqueamento resultante passa para a instalação de branqueamento. Os cristais de sesquí-sulfato de sódio ($\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) formados no reactor do dióxido de cloro são bombeados para um filtro e rejeitados, enquanto as águas-mães são recicladas para o reactor. As seguintes equações químicas representam as reacções que se passam nesta forma de realização:



respectivamente



Descrição da Invenção

O Problema Técnico

Nos últimos tempos, os sistemas químicos das fábricas de polpa caracterizam-se por uma reciclagem muito completa e a necessidade de consumo de produtos químicos de compensação tem diminuído por isso. Ao mesmo tempo, a utilização de dióxido de cloro tem aumentado muito consideravelmente substituindo o cloro, entre outros, por dióxido de cloro

em grande proporção, por razões de poluição do ambiente.

Isto tem como resultado um desequilíbrio que, por seu lado, teve como resultado a obtenção de um excesso de ácido exausto. A situação foi ligeiramente aliviada com a introdução de métodos em que o sulfato formado, em alguns casos sesqui-sulfato, $(\text{Na}_3\text{H}\text{SO}_4)_2$, e, em outros casos, sulfato neutro, (Na_2SO_4) , foram separados do líquido formado sob a forma de cristais sólidos. Isto permite que se economize uma certa quantidade de ácido e também limite o carregamento da instalação de formação da polpa com enxofre indesejável.

Uma outra complicação que se verifica com esta diminuição de consumo de cloro é que o hidróxido de sódio que se forma em quantidades equivalentes das do cloro na electrólise do cloreto de sódio (sal de cozinha) se tornou insuficiente. Portanto, é necessário procurar processos alternativos para produzir hidróxido de sódio.

A solução

A presente invenção resolve estes problemas e refere-se a um processo para produzir dióxido de cloro reduzindo uma solução de clorato na presença de iões hidrogénio, a um pH inferior a 7, com a utilização de um ou mais agentes redutores e de um composto que contém enxofre sob a forma de um agente redutor e/ou de um ácido, caracterizado pelo facto de se manter a concentração de iões hidrogénio (a acidez) no processo que origina a formação de dióxido de

cloro completa ou parcialmente com o auxílio do ácido obtido na electrólise de uma solução de sulfato de sódio, (Na_2SO_4 ou $\text{Na}_3\text{H}\text{SO}_4$), produzido por cristalização e redissolução do sulfato de sódio formado durante o processo de produção de dióxido de cloro, sendo a electrólise restringida apenas à parte do sulfato de sódio que é reciclada para o processo de produção de dióxido de cloro juntamente com o ácido formado.

Os cristais de sulfato de sódio formados no processo de produção de dióxido de cloro são separados num filtro e redissolvidos e passam para a câmara anódica e aí são submetidos a electrólise em, por exemplo, uma célula de electrólise de membrana dotada com uma membrana unipolar selectiva de catiões parte dos iões sódio presentes na solução de sulfato de sódio é obrigada a passar através da membrana e forma-se hidróxido de sódio na câmara catódica, sendo este hidróxido de sódio retirado da referida câmara e utilizado preferivelmente na operação de branqueamento alcalino da instalação de fabricação da polpa. A solução de sulfato ácido/ácido sulfúrico restante é retirada. Parte desta solução ácida é descarregada do sistema e utilizada, por exemplo, para a produção de óleo de pinho ("tall oil") na instalação de sulfato e o seu correspondente teor de sódio é utilizado, por exemplo, para compensar as perdas de metais alcalinos no sistema químico da instalação de cozedura.

A parte restante desta solução ácida é

preferivelmente submetida a evaporação de maneira a manter o balanço da água no sistema. Depois da evaporação, a solução ácida é reciclada para o gerador de dióxido de cloro e é aí utilizada para controlar a acidez do processo.

A fim de utilizar a água vaporizada, é conveniente fazer passar este vapor de água para o vaso de dissolução dos cristais. Além disso, a água pode ser vaporizada a um nível de pressão tal que o vapor formado possa ser usado para aquecer a solução no gerador de dióxido de cloro.

A fim de economizar ainda mais produtos químicos, o ácido misto formado por redução do cloro gasoso com dióxido de enxofre pode ser utilizado para acidular a polpa antes da primeira fase de branqueamento, nos casos em que o cloro foi substituído em grande parte por dióxido de cloro e a acidez inicial no processo de branqueamento é demasiadamente pequena. O ácido misto utilizado para esta finalidade pode ser substituído no processo de produção de dióxido de cloro por ácido isento de cloro produzido na célula de electrólise.

Regulando a quantidade retirada de sulfato de sódio, de ácido e de material alcalino em relação à quantidade produzida de dióxido de cloro, cozimento de óleo de pinho ("tall oil") e perdas de produtos químicos na instalação de fabricação da polpa, é possível, em cada caso individual, minimizar a quantidade total de produtos químicos utilizados e controlar a acidez no processo de produção do

dióxido de cloro de maneira satisfatória. Parte do ácido necessário para controlar a acidez pode ser proveniente de uma fonte externa a fim de aumentar a flexibilidade do sistema.

Efectuaram-se ensaios práticos com uma célula de membrana simples dotada de um cátodo de ferro, ânodo de titânio platinado e uma membrana unipolar selectiva de catiões feita de ácido perfluoro-sulfónico ou de ácido perfluoro-carboxílico, isto é, do tipo que tem sido utilizado na produção de cloro e de hidróxidos alcalinos por decomposição electrolítica de cloreto de sódio. Estes ensaios mostraram que o sulfato de sódio obtido sob a forma de cristais no processo de produção de dióxido de cloro pode ser processado de maneira surpreendentemente simples. O sal é dissolvido em água pura de maneira a obter-se uma concentração igual a cerca de 400 g/l de Na_2SO_4 , sendo esta solução continuamente alimentada à instalação de electrólise.

Em princípio, é possível decompor completamente o sulfato de sódio com obtenção de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio, muito embora os ensaios de ordem prática tenham demonstrado ser apropriado limitar o grau de decomposição (o grau de transformação) de modo a ter um valor compreendido entre 40 e 80%, visto que o rendimento corrente diminui com os teores mais elevados de ácido e de solução alcalina nas câmaras anódica e catódica respectivamente. A concentração de ião hidrogénio do líquido retirado da câmara anódica está então compreendida entre 2 e 5 moles/litro. Por

razões semelhantes, é apropriado adicionar água em uma quantidade tal que se limite a concentração de hidróxido de sódio a 100 - 200 gramas/litro de NaOH.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o vaso de electrólise é dividido por meio de uma membrana numa câmara para a zona catódica e numa câmara para a zona anódica. A solução de sulfato de sódio é alimentada através de uma canalização e a solução final que contém ácido sulfúrico, possivelmente com sulfato de sódio residual não transformado, é retirada por meio de outra canalização. No ânodo, liberta-se oxigénio gasoso. Os iões sódio difundem-se através da membrana selectiva de catiões, de modo que eles formam hidróxido de sódio no cátodo e ao mesmo tempo se liberta hidrogénio gasoso. Alimenta-se água pura através de uma conduta e o hidróxido de sódio formado é retirado através de outra conduta. É também possível empregar outros tipos de células de electrólise, muito embora a eficácia destas células seja ligeiramente menor.

Vantagens

A presente invenção permitiu reduzir consideravelmente o consumo de ácido e de produtos alcalinos numa instalação de fabricação de polpa combinando os processos que consomem ácido e álcalis com um processo electrolítico em que os sais que se formam no processo de produção de dióxido de cloro são decompostos nos seus constituintes individuais e novamente utilizados. Ao mesmo tempo, obtêm-se como

subprodutos oxigénio gasoso e hidrogénio gasoso, que podem ser utilizados no processo de fabricação de polpa para o branqueamento e para a produção de vapor de água, respectivamente.

Além disso, a presente invenção permite variar o quociente entre as necessidades de ácido na produção de óleo de pinho ("tall oil") e as necessidades de sulfato para compensar perdas no ciclo dos produtos químicos de cozedura, de acordo com as condições locais. Também têm um grande valor os produtos químicos formados de acordo com a presente invenção hidróxido de sódio, oxigénio gasoso e hidrogénio gasoso, que podem ser utilizados no processo de fabricação da polpa.

Esta reutilização de produtos químicos melhora a economia da fabricação de polpa e também diminui a agressão provocada sobre o meio ambiente pela emissão de produtos químicos não consumidos.

Descrição Resumida dos Desenhos

A Figura 1 representa um diagrama de fluxo que se refere a uma forma de realização preferida da presente invenção. A Figura 2 representa mais pormenorizadamente a construção de uma célula electrolítica apropriada.

Melhor Maneira de Realização da Invenção

Em seguida, descrevem-se formas de realização preferidas da presente invenção com referência às

Figuras e apresenta-se também uma descrição dos resultados obtidos no processo de acordo com a presente invenção.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Realizaram-se ensaios de acordo com a presente invenção, utilizando uma instalação de produção de dióxido de cloro que, em princípio, trabalha de acordo com o diagrama de fabrico representado na Figura 1, com utilização de cloreto de sódio como agente redutor do clorato, no reactor 1, e com dióxido de enxofre como agente redutor na torre de absorção 3.

O reactor 1 foi operado de acordo com as seguintes condições:

Temperatura	70°C
Pressão	30,7 kPa
Acidez	4,4 mol/l
Quantidade de clorato alimentado (4)	1300 kg/h (NaClO_3)
Quantidade de cloreto alimentado (5)	585 kg/h (NaCl)
Quantidade de dióxido de cloro produzido (9)	800 kg/h (ClO_2)
Quantidade de cloro produzido	361 kg/h (Cl_2)
Concentração de cristais (cristais de Na_2SO_4)	10%

Quantidade de cristais separados 2141 kg/h (Na_2SO_4)
Quantidade de vapor de água alimentado 6500 kg/h

A mistura de dióxido de cloro e cloro gasoso assim formada foi transportada para a torre de absorção 2 com o auxílio de vapor de água e à qual se alimentou 100 m³/hora de água fria (10° C) por intermédio da tubagem 8. Praticamente todo o dióxido de cloro foi dissolvido nesta água, muito embora apenas se tenham dissolvido 168 kg/hora de cloro gasoso e a solução foi bombeada para o departamento de branqueamento da instalação através da tubagem 9. O cloro gasoso restante, 193 kg/hora, passou para o reactor 3, em que o cloro gasoso reagiu com 170 kg/hora de dióxido de enxofre, alimentado através da tubagem 7, e 1100 litros/hora de água, alimentada através da tubagem 11. Do ácido misto formado, 720 litros/hora foram reciclados para o reactor 1 através da tubagem 12, enquanto se fez passar 380 litros/hora para a acidulação da corrente de montante de polpa não branqueada através da tubagem 13 do primeiro andar de branqueamento. O gás residual foi retirado através da tubagem 10.

Do circuito de circulação 16, retiraram-se 2141 kg/hora de cristais de sulfato de sódio através do filtro 14 e foram dissolvidos em 5352 litros/hora de água no vaso 23, sendo esta água principalmente fornecida do evaporador 29 através da tubagem 28. A solução assim obtida foi alimentada à instalação de electrólise 27, que foi operada

de tal maneira que 75% do sulfato fosse transformado em ácido sulfúrico e em hidróxido de sódio e sendo o ácido sulfúrico obtido em mistura com o sulfato de sódio na câmara anódica e descarregado através da tubagem 24. A composição da solução ácida era a seguinte:

Na_2SO_4 79 gramas por quilograma de solução,

H_2SO_4 163 gramas por quilograma de solução.

Alimentou-se água pura à câmara catódica através da tubagem 25 e retirou-se um caudal de 9000 litros/hora de hidróxido de sódio tendo uma concentração de 10% que corresponde a 904 quilogramas/hora de NaOH através da tubagem 26. Além disso, na câmara anódica, formaram-se ainda 127 m³/hora de oxigénio gasoso (181 kg/hora) e, na câmara catódica, formaram-se 253 m³/hora de hidrogénio gasoso (22,6 kg/hora).

Bombeou-se a solução de ácido através da tubagem 24 para o vaso de evaporação 29, que foi operado sob condições de vácuo, 50 kpa e 82° C. Evaporaram-se 4614 kg/hora de água e passaram-se para o tanque de dissolução 23. O ácido concentrado tinha agora a seguinte composição:

Na_2SO_4 225 gramas por quilograma de solução,

H_2SO_4 465 gramas por quilograma de solução.

Desta solução, passaram-se 5% para o departamento de recuperação de óleo de pinho ("tall oil") da

instalação de sulfato por intermédio da tubagem 30, para a decomposição do sabão de óleo de pinho e 95% para o gerador de dióxido de cloro através da tubagem 31.

Como resultado desta recirculação de ácido, foi possível manter a acidez no gerador do dióxido de cloro sem necessidade de fornecer ácido de uma fonte externa. Foi possível realizar as seguintes economias neste Exemplo:

Ácido sulfúrico	1108 kg/h
Hidróxido de sódio	904 kg/h
Oxigénio gasoso	181 kg/h
Hidrogénio gasoso combustível	22,6 kg/h
Sulfato de sódio	24 kg/h

A potência eléctrica consumida pelo processo da electrólise foi igual a 3460 kw, com a densidade de corrente de 30 A/dm², a 70° C e com as concentrações mencionadas de ácido e de substância alcalina.

Exemplo 2

De acordo com uma outra forma de realização da presente invenção, utilizou-se de maneira semelhante cloreto de sódio como agente redutor do clorato no reactor 1 e dióxido de enxofre como redutor na torre de absorção 3, muito embora com a diferença, em relação ao Exemplo 1, de



que se recirculou para o reactor 1 solução da torre de absorção 3.

Fez-se funcionar o reactor 1 de acordo com as seguintes condições:

Temperatura	70°C
Pressão	30,7 kPa
Acidez	4,2 mol/l
Quantidade de clorato alimentado (4)	1300 kg/h (NaClO_3)
Quantidade de cloreto alimentado (5)	702 kg/h (NaCl)
Quantidade de dióxido de cloro produzido (9)	800 kg/h (ClO_2)
Quantidade de cloro produzido	432 kg/h (Cl_2)
Concentração de cristais (cristais de Na_2SO_4)	9%
Quantidade de cristais separados	3436 kg/h (Na_2SO_4)
Quantidade de vapor de água alimentado	7000 kg/h

A mistura de dióxido de cloro e de cloro gasoso assim obtida foi transportada para a torre de absorção 2 com o auxílio de vapor de água, à qual se alimentaram 90 m³/hora de água arrefecida (10° C) através da tubagem 8. Praticamente todo o dióxido de cloro se dissolveu nesta água mas apenas se dissolveram 170 kg/hora de cloro gasoso e a solução aquosa foi bombeada para o departamento de branqueamento da instalação de fabricação de polpa através da tubagem 9. O restante cloro gasoso, 262 kg/hora, foi depois pas-

sado para o reactor 3, em que reagiu com 236 kg/hora de dióxido de enxofre, alimentado através da tubagem 7, e com 1500 litros/hora de água, alimentada através da tubagem 11. Do ácido misturado assim formado, utilizaram-se 500 l/hora para acidular polpa não branqueada a montante do primeiro andar de branqueamento e foram retirados através da tubagem 13, enquanto o restante passou para uma saída de descarga a seguir à neutralização com pó proveniente do filtro do forno de cal.

Retiraram-se 3436 kg/hora de cristais de sulfato de sódio do circuito de circulação 16 por meio do filtro 14 e dissolveram-se em 8590 l/hora de água no vaso 23, sendo a maior parte desta água fornecida pelo evaporador 29 através da tubagem 28. Alimentou-se a solução resultante à instalação de electrólise 27, que foi posta em funcionamento de maneira que 50% do sulfato fosse transformado em ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, o ácido sulfúrico da qual foi obtido em mistura com o sulfato de sódio na câmara anódica e descarregada através da tubagem 24. A composição da solução ácida era então a seguinte:

Na_2SO_4	152 gramas por quilograma de solução,
H_2SO_4	105 gramas por quilograma de solução.

Alimentou-se água pura à câmara catódica através da tubagem 25 e descarregaram-se 9600 kg/hora de hidróxido de sódio tendo uma concentração de 10% corresponden-

tes a 968 kg/hora de NaOH, através da tubagem 26. Além disso, formaram-se 135 m³/hora de oxigénio gasoso (194 kg/hora) na câmara anódica e 271 m³/hora de hidrogénio gasoso (24,2 kg/hora) na câmara catódica.

Bombeou-se a solução ácida através da tubagem 24 para o vaso de evaporação 29, que funcionou em condições de vácuo de 50 kPa e a 82° C. Evaporaram-se 7071 kg/hora de água e alimentaram-se ao tanque de dissolução 23. O ácido concentrado tinha agora a seguinte composição:

Na ₂ SO ₄	399 gramas por quilograma de solução,
H ₂ SO ₄	275 gramas por quilograma de solução.

Recirculou-se esta solução para o gerador do dióxido de cloro através da tubagem 31. Esta reciclagem do ácido permitiu que se mantivesse a acidez do processo de formação do dióxido de cloro sem necessidade de se alimentar ácido de uma fonte externa. No Exemplo, verificou-se ser possível realizar as seguintes economias:

Ácido sulfúrico	1186 kg/h
Hidróxido de sódio	968 kg/h
Oxigénio gasoso	194 kg/h
Hidrogénio gasoso (combustível)	24,2 kg/h

A energia eléctrica consumida pelo processo de electrólise foi igual a 2880 kW com a densidade de corrente de 30 A/dm² à temperatura de 70° C e com obtenção

das concentrações de ácido e de produto alcalino mencionadas.

Exemplo 3

De acordo com uma terceira forma de realização da presente invenção, utilizou-se metanol como agente redutor do clorato de sódio no reactor 1 mencionado antes, que funcionou nas seguintes condições:

Temperatura	70° C
Pressão	30,7 kPa
Acidez	6,1 mol/l
Quantidade de clorato alimentado (4)	1300 kg/h (NaClO_3)
Quantidade de metanol alimentado (17)	98 kg/h (CH_3OH)
Quantidade de dióxido de cloro produzido (9)	800 kg/h (ClO_2)
Concentração de cristais (cristais de $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$)	10%
Quantidade de cristais separados	2133 kg/h ($\text{Na}_3\text{H}[\text{SO}_4]_2$)
Quantidade de vapor de água alimentado	6000 kg/h

De maneira semelhante à que se descreveu no Exemplo 1, o dióxido de cloro gasoso foi transportado por meio de vapor de água para a torre de absorção 2, muito embora, como o gás era praticamente isento de cloro, não fosse necessária qualquer fase de redução com SO_2 e não se tenha produzido ácido misto neste caso.

Separaram-se 2133 kg/hora de cristais do circuito de circulação 16 por intermédio do filtro 14 e dissolveram-se no vaso 23 em 4335 l/hora de água, que foi fornecida principalmente a partir do evaporador 29. Alimentou-se a solução resultante à instalação de electrólise 27, que funcionou de modo que 50% do teor de sódio do sulfato fosse transformado em hidróxido de sódio. Este formou-se na câmara catódica, enquanto se adicionaram 4800 litros/hora de água e se descarregou com uma concentração igual a 10% através da tubagem 26, correspondendo a uma quantidade igual a 488 kg/hora de hidrogénio gasoso (12,2 kg/hora) na câmara catódica e 68 m³ de oxigénio gasoso (98 kg/hora) na câmara anódica.

A composição da solução ácida depois da electrólise é a seguinte:

Na_2SO_4	143 gramas por quilograma de solução,
H_2SO_4	164 gramas por quilograma de solução.

Bombeou-se esta solução através da tubagem 24 para o vaso de evaporação 29, que funcionou sob condições de vácuo de 50 kpa e a 82° C. Evaporaram-se 3348 kg/hora de água e alimentaram-se ao tanque de dissolução 23. O ácido concentrado tinha a seguinte composição :

Na_2SO_4	321 gramas por quilograma de solução,
H_2SO_4	369 gramas por quilograma de solução.

Este ácido foi alimentado ao reactor 1 atra

vés da tubagem 31. Esta recirculação de ácido permitiu manter a acidez do processo de preparação de dióxido de cloro sem alimentação de ácido de uma fonte externa. No entanto, pode alimentar-se ácido de uma fonte externa através da tubagem 6, se isso for considerado conveniente. O Exemplo permitiu realizar as seguintes economias:

Ácido sulfúrico	598 kg/h
hidróxido de sódio	488 kg/h
Oxigénio gasoso	98 kg/h
Hidrogénio gasoso (combustível)	12,2 kg/h

A electrólise teve um consumo de energia eléctrica igual a 1650 kW com a densidade de corrente de 30 A/dm², à temperatura de 70° C e obtiveram-se as concentrações de ácido e de produto alcalino referidas antes.

A presente invenção não se limita aos casos descritos nos Exemplos 1 a 3 mas também pode incluir os processos de fabricação de dióxido de cloro que se baseiam em redutores diferentes dos mencionados na presente memória descritiva, ou em combinações de processos de fabricação, por exemplo redução com dióxido de enxofre numa primeira fase, seguida de uma segunda fase com a redução do cloreto, depois da qual se separa sulfato de sódio por cristalização.

A Figura 2 ilustra uma forma de realização preferida da célula de electrólise 27, que possui um cátodo

de ferro 18, um eléctrodo de titânio platinado 19 e uma membrana unipolar selectiva de catiões 20. O hidrogénio gasoso 21 é libertado no cátodo e o oxigénio gasoso 22 é libertado no ânodo. Alimenta-se uma solução de sulfato de sódio à câmara anódica por intermédio da tubagem 23 e retira-se o ácido formado através da tubagem 24. Alimenta-se água pura à câmara catódica através da tubagem 25 e retira-se o hidrogénio de sódio formado através da tubagem 26.

De acordo com a presente invenção, os consumos de produtos químicos da instalação de sulfato podem ser provenientes dos caudais retirados dos diferentes pontos do sistema, quer separadamente quer em combinação. Pode retirar-se uma massa de cristais de sulfato de sódio por intermédio da tubagem 15 a fim de satisfazer a necessidade de sódio e de enxofre da instalação de fabricação de polpa. Através da tubagem 30, pode retirar-se uma solução ácida muito concentrada de ácido sulfúrico e de sulfato de sódio para a fabricação de óleo de pinho ("tall oil"). Pode recuperar-se uma solução diluída com a correspondente composição apropriada nos casos em que a capacidade de evaporação se encontra disponível em qualquer outro sítio da instalação, através da tubagem 32.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de dióxido de cloro por redução de uma solução de clorato na presença de iões hidrogénio a um pH menor do que 7, utilizando um ou mais agentes redutores e um composto que contém enxofre sob a forma de um redutor e/ou um ácido, caracterizado pelo facto de se manter a concentração do ião hidrogénio a acidez durante a preparação de dióxido de cloro, completa ou parcialmente, com o auxílio do ácido obtido por electrólise de uma solução de sulfato de sódio $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ ou } \text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2]$ produzida por cristalização e redissolução de sulfato de sódio formado no processo de preparação de dióxido de cloro, restringindo-se a electrólise à parte do sulfato de sódio que é reciclada para o processo de libertação de dióxido de cloro juntamente com o ácido formado.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se limitar a decomposição electrolítica do sulfato de sódio de maneira que a concentração do ião hidrogénio na solução que sai da célula de electrólise seja no máximo igual a 5 moles/litro, preferivelmente 2 a 4 moles/litro.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de se realizar a electrólise numa célula dotada com uma membrana selectiva dos catiões, em que a solução de sulfato de sódio é alimentada à câmara anódica e em que se forma ácido e se liberta oxigénio no ânodo e hidrogénio gasoso no cátodo, enquanto simultaneamente se alimenta água pura à câmara catódica de modo a formar hidróxido de sódio.

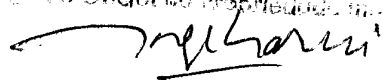
4.- Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se reciclar a solução ácida formada na câmara anódica para o gerador de dióxido de cloro, sendo a água fornecida pela dissolução do sulfato de sódio eliminada por evaporação da água quer a partir da solução ácida ou a partir da solução de sal do gerador de dióxido de cloro ou a partir destas duas soluções.

5.- Processo de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se retirar do sistema uma quantidade

de sulfato que corresponde à quantidade de enxofre fornecida ao sistema, compreendendo esta quantidade de sulfato quer a quantidade de sulfato de sódio retirada antes da operação de electrólise ou o sulfato ácido de sódio depois da operação de electrólise.

Lisboa, 19 de Setembro de 1991

Dr. António José de Almeida



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DIÓXIDO DE
CLORO"

A libertação contínua de dióxido de cloro por redução de clorato de sódio com dióxido de enxofre, cloreto de sódio, metanol ou outro agente redutor apropriado requer a presença de condições de reacção ácidas. De acordo com a presente invenção, a acidez é mantida, completa ou parcialmente, com ácido produzido por electrólise de uma solução de sulfato de sódio [Na_2SO_4 ou $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$]. Este sulfato é obtido por cristalização e redissolução do sulfato de sódio formado no processo de libertação de dióxido de cloro. A electrólise do sulfato de sódio é limitada por razões de eficiência de tal maneira que apenas uma parte do sulfato é decomposta com formação de ácido, enquanto a parte restante é reciclada juntamente com o ácido para o reactor em que se liberta dióxido de cloro. Durante o processo de electrólise também se forma hidróxido de sódio, oxigénio gasoso e hidrogénio gasoso e são utilizados no processo de fabricação de polpa.

Lisboa, 19 de Setembro de 1991

