

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 85 159

REQUERENTE: EKA NOBEL AB, sueca, com sede em S-445 01
Surte, Suécia.

EPÍGRAFE: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE DIOXIDO DE CLORO ".

INVENTORES: Maria Norell.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. Suécia 27 de Março de 1987, sob o n.º

8701291

66 398

CASE 1263/ZS/ms



PATENTE Nº. 85 159

"Processo de produção de dióxido
de cloro"

para que

EKA NOBEL AB, pretende obter pri
vilégio de invenção em Portugal.

R E S U M O

O presente invento refere-se a um processo de produção de dióxido de cloro, a partir de um clorato de metal alcalino, de um ácido mineral e de um agente redutor volátil. O processo é realizado num vaso, que opera sob pressão sub-atmosférica, e no qual a água é evaporada e retirada juntamente com o dióxido de cloro e o sal de metal alcalino é cristalizado no vaso reaccional e daí retirado. De acordo com o invento, a utilidade do agente redutor volátil é aumentada pela adição do agente à região de cristalização do vaso reaccional.



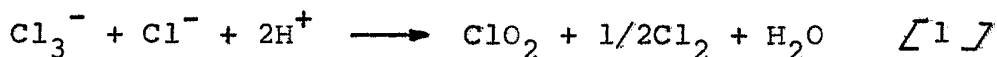
-2-

MEMÓRIA DESCRITIVA

O presente invento refere-se a um processo de produção de dióxido de cloro a partir de um clorato de metal alcalino, de um ácido mineral e de um agente redutor volátil. O processo é realizado num vaso que opera sob pressão sub-atmosférica, à qual a água é evaporada e retirada, juntamente com o dióxido de cloro, e o sal de metal alcalino do ácido mineral é cristalizado no vaso reaccional e retirado dele. De acordo com o invento a utilidade do agente redutor volátil é aumentada pela adição do agente à região de cristalização do vaso reaccional.

O dióxido de cloro, usado na forma de uma solução aquosa tem um interesse e importância comercial consideráveis, sobretudo na área do branqueamento da polpa, mas também na purificação de água, branqueamento de gorduras, remoção de fenóis dos desperdícios industriais etc. Torna-se assim desejável providenciar processos pelos quais o dióxido de cloro possa ser eficientemente produzido.

A reacção química predominante que está envolvida nesses processos, é resumida pela fórmula:



Os iões clorato são proporcionados pelo clorato de metal alcalino, de preferência clorato de sódio, os iões cloreto pelos cloretos de metal alcalino, de preferência cloreto de sódio, ou por ácido clorídrico e os iões hidrogénio por ácidos minerais, normalmente ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico.

Encontram-se descritos processos de produção de dióxido de cloro, por exemplo, nas patentes U.S. 3,563,702 e 3,864,456, as quais são aqui incluídas como referência, processos esses que compreendem a alimentação contínua, a um único vaso gerador-evaporador-cristalizador, de clorato de metal alcalino, de um cloreto de



-3-

metal alcalino e de soluções de ácido mineral em proporções suficientes para gerar dióxido de cloro e cloro, a uma temperatura compreendida entre cerca de 50 e cerca de 100 graus centígrados e a uma acidez de cerca de 2 a cerca de 12 Normal, com ou sem um catalisador, a remoção de água por evaporação induzida por vácuo a cerca de 100-400 milímetros de mercúrio absolutos, com remoção em co-corrente de dióxido de cloro e de cloro, a cristalização do sal do ácido mineral dentro do gerador e a remoção dos cristais do vaso.

Nos sistemas reaccionais em que a normalidade do ácido é mantida entre cerca de 2 e 4,8, a reacção pode ser efectuada na presença de uma quantidade relativamente pequena de um catalisador, tal como aqueles seleccionados do grupo constituído por pentóxido de vanádio, iões prata, iões manganésio, iões dicromato e iões arsénico.

Nos processos para a produção de ClO_2 existentes surge também, com frequência, uma formação de sub-produto Cl_2 , devido à utilização de iões cloreto como agentes redutores de acordo com a fórmula [1].

Produz-se também uma pequena quantidade adicional de cloro pela reacção secundária de acordo com a fórmula:

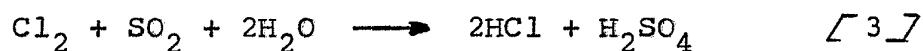


Este sub-produto cloro, era outrora utilizado como tal nas fábricas de papel como agente branqueador em solução aquosa ou era feito reagir com hidróxido de sódio para formar hipoclorito de sódio e utilizado como agente branqueador. Hoje em dia existe uma tendência para a utilização cada vez mais intensa do dióxido de cloro nos processos de branqueamento e há portanto uma necessidade decrescente de cloro e hipoclorito como agentes branqueadores. Outra desvantagem que existe com o sub-produto cloro é que a concentração da solução de cloro é muito baixa, normalmente 1-5 g/l. Devido à elevada

-4-

quantidade de água, os sistemas de branqueamento modernos não podem utilizar o sub-produto cloro na etapa de cloração. Isto significa que muitas fábricas de polpa consideram o cloro como um sub-produto de valor limitado.

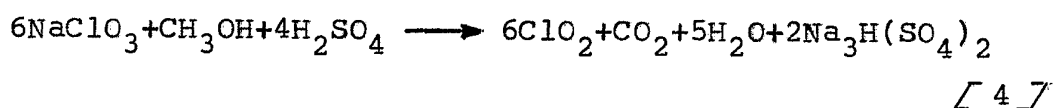
Outro processo, descrito na patente US S.N. 726,327 co-pendente, baseia-se na química da reacção [1] combinada com um reactor subsequente para conversão do Cl_2 numa mistura de ácidos que pode ser reciclada.



Este processo tem como vantagens uma elevada eficiência e a formação de quantidades reduzidas do sub-produto sulfato de sódio. Produzem-se pequenas quantidades de cloro uma vez que a absorção do ClO_2 da mistura gasosa do reactor, constituída por ClO_2 , Cl_2 e H_2O , não é completamente selectiva. Assim, é normal encontrar 0,2-2,0 g/l de Cl_2 ou mais frequentemente 1,0-1,8 g/l de Cl_2 na água de ClO_2 .

É também conhecida a utilização de outros agentes redutores que não produzem cloro como sub-produto. Na patente US 3933988 utiliza-se dióxido de enxofre como agente redutor e nas patentes US 4081520, 4145401, 4465658 e 4473540 utiliza-se metanol como agente redutor.

Estes agentes redutores são voláteis e são portanto facilmente dessorvidos devido às condições no vaso reaccional onde a água é evaporada. A vantagem de utilizar metanol num processo como o descrito, por exemplo, na patente US 4465658 é muito pequena. O consumo de metanol é de 190-200 Kg por tonelada de dióxido de cloro produzido, enquanto que a quantidade teórica é apenas de 79 Kg/ton, de acordo com a fórmula:

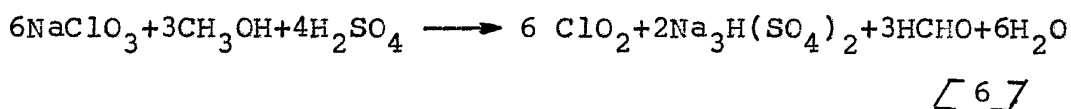
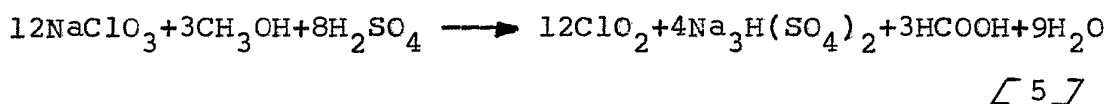


-5-

Assim, apenas cerca de 40% do metanol alimentado é utilizado eficientemente nos processos existentes.

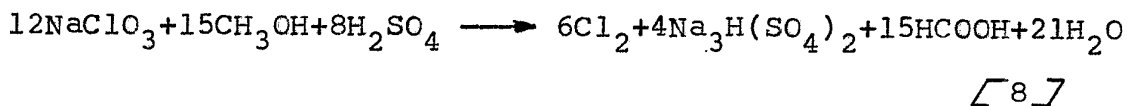
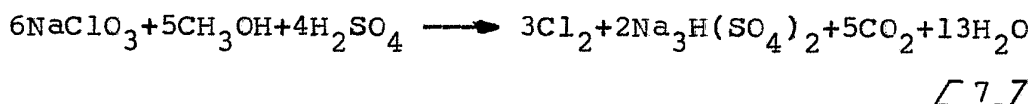
Um estudo aprofundado dos produtos de reacção dos processos da arte anterior revela que parte do metanol alimentado, abandona o reactor sem sofrer reacção. Esta perda pode ser tão elevada como 30 a 40% ou 60-80 Kg/ton ClO_2 . Este metanol não reagido será absorvido na água de ClO_2 onde pode reagir com o ClO_2 e provocar uma diminuição de eficiência total do processo.

Outra fonte de perdas são as ineficiências na oxidação do metanol que segue as reacções globais:



Estas reacções consomem respectivamente, 120 e 240 Kg de metanol por tonelada de ClO_2 .

As perdas também resultam de ineficiências na formação de ClO_2 , de acordo com as reacções globais:

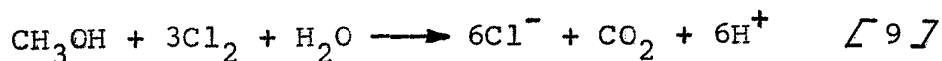


Deverá notar-se que as reacções apresentadas acima representam reacções globais e que na maior parte dos casos os mecanismos verdadeiros envolvem vários passos intermediários.

Por exemplo, as reacções directas com iões clorato e metanol são muito lentas e, neste caso, o verdadeiro agente redutor são os iões cloreto, que reagem de acordo com [1]. O cloro formado reage então com o metanol para regenerar os iões cloreto, de acordo com a re-

-6-

acção:



Assim, é frequentemente necessário adicionar continuamente uma pequena quantidade de iões cloreto, de forma a obter uma produção estacionária.

O presente invento proporciona um processo para produção de dióxido de cloro, processo este em que não há formação de cloro, ou quase não há, e em que a eficiência de um agente redutor volátil é substancialmente aumentada em comparação com a arte anterior.

O invento refere-se assim a um processo como está descrito nas reivindicações anexas.

De acordo com o invento, verificou-se que as perdas em metanol eram fortemente dependentes do modo como era feita a sua adição ao reactor. Quando se operava um reactor, de acordo com "1983 Pulpig Conference Tappi Proceedings", página 632, tendo a alimentação de metanol no mesmo ponto que a alimentação de clorato, isto é, antes do permutador de calor, que é o ponto normal de alimentação de agentes redutores nos processos existentes, a perda em metanol era de 37%. Quando se operou o mesmo reactor com a adição de metanol num ponto do corpo do reactor de acordo com o invento, o teor em metanol na mistura gasosa produzida foi analisada e a perda calculada como sendo de 3%.

O invento refere-se a um processo para a produção de dióxido de cloro, por reacção, num vaso reaccional, de um clorato de metal alcalino, de um ácido mineral e de um agente redutor volátil em proporções suficientes para gerar dióxido de cloro, num meio reaccional mantido a uma temperatura compreendida entre cerca de 50°C e cerca de 100°C e sujeito a uma pressão sub-atmosférica suficiente para se efectuar a evaporação de água, evaporação esta que permite retirar uma mistura de dió-



-7-

xido de cloro e vapor de água de uma região de evaporação do vaso reaccional, e precipitação de um sal de metal alcalino a partir do ácido mineral numa região de cristalização do vaso reaccional, sendo o agente redutor volátil introduzido na região de cristalização do vaso reaccional.

O gerador de dióxido de cloro pode ser separado em três regiões principais, dependentes dos diferentes processos físico-químicos que conduzem à formação de dióxido de cloro num processo que utiliza uma pressão sub-atmosférica para promover a evaporação de água de forma a diluir o dióxido de cloro que abandona o reactor e de forma a reduzir a quantidade de água no reactor para obter a cristalização do sal de metal alcalino do ácido mineral.

Com referência à fig.1, que é uma vista esquemática de um gerador de dióxido de cloro, a primeira região (A) é a região de permuta de calor e consiste no volume entre o ponto de alimentação de solução de clorato e o ponto de alimentação de ácido. Esta região inclui um permutador de calor onde os reagentes são aquecidos até à temperatura reaccional desejada. Na parte superior o meio reaccional encontra-se em ebulição.

A segunda região (B) é a região de evaporação e estende-se até ao nível do reactor onde cessa a ebulição do meio reaccional.

Na região B, o ácido mineral pode ser alimentado a solução quente, rica em clorato. O calor de diluição do ácido aumentará ainda mais a temperatura e em conjunto com o aumento de acidez a reactividade aumentará fortemente. Nesta região a reacção química de acordo com a fórmula [1] será também um processo predominante.

O vapor de água formado facilitará a dessorção do gás dissolvido no líquido reaccional. Para o processo



-8-

convencional, isto é quando se utiliza cloreto como a -
gente redutor, isto é benéfico uma vez que o ClO_2 e o
 Cl_2 são removidos, pelo que se evita o efeito inibidor
do Cl_2 na formação do ClO_2 e se evitam mais perdas de
 ClO_2 na solução. No entanto, no caso dos processos que
utilizam agentes redutores voláteis, estes serão desor
vidos pelo vapor de água numa extensão muito larga e
consequentemente removidos do reactor. A ebulição ocor-
re no meio reaccional quando a soma das pressões de va-
por da água, ($P_{\text{H}_2\text{O}}$), do ClO_2 e dos outros componentes vo-
láteis ($\sum P_i$) no líquido, iguala a pressão total ($P(Y)$),
isto é, quando:

$$P(Y) = P_{\text{H}_2\text{O}} + \sum P_i \quad [10]$$

A pressão no gerador será essencialmente constan-
te na fase vapor mas aumenta progressivamente no seio
da fase líquida (coordenada Y) devido à pressão estáti-
ca dos gases e do líquido e cristais do reactor.

Se P_{TOT} designar a pressão na fase vapor e $P(Y)$
a pressão num dado nível Y na fase líquida, então

$$P(Y) = P_{\text{TOT}} + \int (Y) gY \quad [11]$$

onde

$\int (Y)$ = densidade da mistura trifásica de gás, líquido e
sólidos.

Na região de evaporação, a pressão na fase líqui-
da aumenta com o quadrado da profundidade do líquido
(Y), enquanto que na região de cristalização C, a pres-
são aumenta linearmente com Y até ao ponto mais baixo
nesta região. Para uma dada temperatura, pressão da fa-
se gasosa (P_{TOT}) e concentração de sólidos, a profundi-
dade da região de evaporação pode ser calculada por pro-
cessos conhecidos.

A terceira região (C) é a região de cristalização
e é o volume do reactor em que o fluxo de líquido se
processa essencialmente num sentido vertical descenden-
te em direcção ao ponto de alimentação da solução de

-9-

clorato. Aqui os cristais de sulfato de sódio, sesqui - sulfato de sódio ou bissulfato de sódio crescerão a partir dos núcleos formados pela reacção B. A reacção do dióxido de cloro pode continuar aqui, mas o processo dominante é o crescimento dos cristais.

Com a adição do agente redutor na região de cristalização, evita-se a dessorção desnecessária do agente redutor volátil causada pelas condições de evaporação no reactor. Uma vez que o cloro se dessorve normalmente na região de evaporação foi surpreendente verificar que o meio reaccional na região de cristalização continha ainda cloro em quantidades suficientes para ser reduzido, pelo agente redutor, em iões cloreto, de acordo com [9]. Estes iões cloreto são essenciais para a produção de dióxido de cloro de acordo com [1].

Deverá entender-se que com a adição do agente redutor volátil à região de cristalização, de acordo com o invento, se deve interpretar a cristalização como sendo a reacção predominante nesta parte do vaso reaccional mas que, evidentemente, poderá existir uma pequena evaporação do meio reaccional. Adequadamente, a adição do agente redutor volátil é efectuada na parte superior da região de cristalização de forma a obter-se um longo tempo de contacto entre o agente redutor e o cloro dissolvido no meio reaccional.

O invento é aplicável a processos que utilizam agentes redutores voláteis para a redução de cloro a cloreto, tais como formaldeído, metanol, etanol, dióxido de enxôfre e outros compostos oxidáveis orgânicos ou inorgânicos. O metanol é o agente redutor preferido e será portanto referido mais adiante.

O invento aplica-se a processos adequados para a produção de ClO_2 que operam num intervalo de acidez grande, adequadamente 2-11 N.

Quando a acidez se encontra no intervalo de 0,05



-10-

a 0,3 N o ácido mineral é de preferência o ácido clorídrico. Com uma acidez mais elevada utiliza-se de preferência o ácido sulfúrico, ou uma mistura de ácido sulfúrico e ácido clorídrico.

Quando a normalidade é baixa é preferível adicionar um dos catalisadores normalmente utilizados na produção de dióxido de cloro.

Com intervalos de normalidade desde cerca de 5 até abaixo de 7, não há uma necessidade específica de um catalisador, apesar de a produção poder ser aumentada nalguns casos pela utilização deste. Por estas razões pode ser adequada a realização da reacção neste intervalo de normalidade. É vantajoso evitar uma acidez demasiado elevada no vaso reaccional, uma vez que esta aumenta a corrosão do equipamento ou requer materiais de construção mais resistentes à corrosão, o que por sua vez aumenta os custos. Outra vantagem de realizar a reacção neste intervalo de acidez é que o sal precipitado a partir do ácido mineral, contém ácido co-precipitado com valores inferiores, os quais, de outra forma, teriam que ser neutralizados antes de o sal ser rejeitado ou reutilizado na fábrica de papel.

Outra vantagem da operação com baixa acidez ocorre quando se utiliza uma corrente de alimentação de clorato que contenha crómio. É sabido que a tendência para a formação de NaHSO_4 é maior quando o crómio se encontra presente mesmo com uma acidez tão baixa como 8,5 N. Uma vez que o cristal de NaHSO_4 contém 36% de H_2SO_4 em contraste com os 18% de H_2SO_4 em $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, a obtenção daquele cristal é altamente indesejável. Não só aumenta a exigência de ácido no processo como existe também uma necessidade maior de adição de um cáustico à água ou licor preto quando se efectua a dissolução do bolo salino. Se o licor preto não se mantiver suficientemente alcalino poderá haver libertação de H_2S com

-11-

risco de fogo ou intoxicação do ambiente de trabalho.

O processo é também de fácil controlo devido às reacções serem menos rápidas e verificou-se que o risco de perda de iões cloreto no meio reaccional e subsequentes produtos finais brancos se reduz substancialmente se se operar na reacção de baixa acidez.

A uma acidez acima de aproximadamente 4,8 N e até aproximadamente 11 N os cristais formados são cristais de sesqui-sulfato de sódio, $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, com a forma de agulhas.

Estes cristais tendem a formar aglomerados "em cacho" que originam um bolo salino duro no filtro, aumentando a dificuldade em quebrar o bolo lavado, para posterior processamento.

Verificou-se, surpreendentemente, que a forma das agulhas era dependente da acidez e que as agulhas mais curtas, obtidas a uma acidez baixa, eram mais facilmente separadas no filtro uma vez que não formavam bolos de filtração tão duros como as agulhas mais longas obtidas a uma acidez elevada.

Uma operação de filtração contínua e estacionária é essencial para a confiança do processo total de produção de dióxido de cloro.

A operação de filtração é constituída por vários passos, os quais devem todos funcionar sem perturbações:

- formação do bolo salino
- remoção de água
- lavagem
- remoção de água
- libertação

Todos estes passos ocorrem continuamente, em série, no filtro rotativo de alta velocidade.

A lavagem do bolo salino mostrou ser mais eficaz no caso em que as agulhas eram mais curtas uma vez que

-12-

as agulhas longas davam origem a um bolo mais heterogéneo com maior formação de canais pela água de lavagem. Do mesmo modo, a menor acidez conduziu a uma menor contaminação do bolo salino por ácido sulfúrico, como se verifica pelo exemplo apresentado adiante.

A libertação do bolo salino do filtro é frequentemente efectuada com um jacto ou corrente de ar com o auxílio de uma faca ou raspador mecânico. Neste passo, verificou-se que o bolo salino contendo agulhas curtas se desprendia melhor e era mais facilmente partido e libertado que o bolo salino mais duro obtido com uma acidez elevada.

Uma outra vantagem da operação a baixa acidez é que os cristais mais pequenos se dissolvem mais facilmente no licor negro.

A reacção pode também ser levada a cabo a intervalos de acidez superiores a 7 N e de preferência até cerca de 10 N. A elevadas normalidades de ácido não há necessidade de utilizar um catalisador para aumentar a reactividade e os cristais são maiores e remove-se a água do filtro mais facilmente.

De acordo com o invento, obtêm-se melhores resultados na produção de cloro com a utilização de clorato de sódio, como clorato de metal alcalino, e de ácido sulfúrico como ácido mineral, a uma acidez de 5-11 N. O metanol é o agente redutor volátil preferido. A operação do vaso reaccional é adequada sob uma pressão de 60-400 mm Hg, de preferência 90-200 mm Hg e a uma temperatura de 50-90°C, de preferência 60-75°C. Para evitar as perdas de produção durante o arranque da operação ou variações na velocidade, é adequada a adição de pequenas quantidades de iões cloreto, de preferência na forma de cloreto de sódio, de forma a manter a sua concentração no reactor compreendida normalmente no intervalo

-13-

de 0,001 até 0,8 moles/l.

Obtém-se um aumento adicional na eficiência do metanol e também uma menor formação de cloro se a região da reacção se transferir para o corpo do reactor, isto é, de B para C. O cloro formado na reacção [1] será então libertado no ponto de adição do metanol e reagirá rapidamente de acordo com [9] numa região onde a dessorção não é competitiva como na região B.

Na prática a região da reacção é transferida para o corpo do reactor mudando o ponto de alimentação de ácido para este ponto.

O termo "ponto de alimentação" ou "ponto de adição" aqui utilizado não implica que os reagentes sejam alimentados através de uma conduta simples num único ponto. Pelo contrário, é de toda a vantagem para este invento que a alimentação seja efectuada de uma maneira bem distribuída.

Assim, podem existir uma ou várias condutas de alimentação no corpo do reactor, cada uma equipada com meios de distribuição da alimentação para a solução do reactor. Estes meios podem consistir em condutas ou placas, porosas ou perfuradas, injectores ou semelhantes.

Outro efeito secundário obtido com o uso do invento é que a BOD (exigência biológica de oxigénio) no efluente de branqueamento é de 0,2-1 Kg BOD por ton de redução de polpa, quando se utiliza a água de ClO_2 de acordo com o invento, devido ao reduzido teor em metanol, do que quando se utiliza para o branqueamento a água de ClO_2 dos processos tradicionais com metanol.

Verificou-se também que a oxidação do metanol a ácido fórmico pode ser favorecida pela adição ao reactor de pequenas quantidades de catalisadores. Os catalisadores activos pertencem aos grupos VB - VIIIB, IB, IVA e

-14-

VIIA da tabela periódica dos elementos. A maior actividade foi encontrada para os compostos contendo V, Nb, Cr, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Ge, Sn, Pb, Br ou I, quer separados quer em combinações.

Apesar do mecanismo exacto do aumento da eficiência destes catalisadores ainda não estar bem compreendido, crê-se que eles aumentam a reactividade da oxidação completa do metanol em dióxido de carbono. As quantidades de catalisador necessárias para um aumento significativo na eficiência do metanol variam com o tipo de catalisador, mas são tipicamente 2-1000 ppm.

Com este invento a utilidade do metanol é ainda maior e o seu consumo é reduzido. Mais ainda, o teor em ácido fórmico na água de ClO_2 é substancialmente reduzido, o que demonstrou melhorar a estabilidade da água.

O invento é ilustrado pelos seguintes exemplos:

Exemplo 1

Operou-se um gerador laboratorial de dióxido de cloro com um caudal de produção de 90 g ClO_2 /h a uma pressão de 90 mm Hg. Alimentou-se continuamente ^{ao gerador} uma solução com 550 g/l de NaClO_3 a um caudal de 270 ml/h, em conjunto com uma pequena corrente de solução de cloreto 5 M, de forma a que a concentração de cloreto no gerador fosse 0,1 M. Adicionou-se metanol em solução aquosa, a 50% em peso, com um caudal de alimentação de 25 ml/h e o ácido sulfúrico foi alimentado, numa concentração de 93% em peso, a um caudal suficiente para manter uma acidez de 9,5 N no gerador. O clorato, o cloreto e o metanol foram todos adicionados depois da região de cristalização mas antes do permutador de calor e o ácido sulfúrico foi alimentado depois do permutador de calor.

Uma mistura gasosa de cloro, dióxido de cloro, vapor de água, metanol, dióxido de carbono, ácido fórmico

-15-

co e ar abandonou o reactor e foi absorvido em água fria para originar uma água de dióxido de cloro, contendo 8 g/l ClO_2 e 0,3 g/l de Cl_2 . Analisou-se a composição da mistura gasosa que mostrou uma proporção de CH_3OH para ClO_2 de 0,047 g/g, isto é, perderam 37% do metanol total alimentado a 15,74 g/h, ou 0,17 g/g ClO_2 . A produção de cloro foi de 0,025 g/g ClO_2 e a proporção de dióxido de carbono para ácido fórmico era 0,32.

Os cristais formaram-se continuamente no gerador e foram periodicamente descarregados para manter no interior do gerador uma densidade de lama essencialmente constante. Análises dos cristais secos demonstraram que estes eram cristais de sesqui-sulfato de sódio $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. A quantidade produzida foi de 1,35 g/g ClO_2 .

Exemplo 2

O reactor laboratorial utilizado no exemplo 1 foi agora modificado para permitir a adição de metanol na região de cristalização do reactor. Neste caso, a um nível de 0,5 m abaixo da superfície do líquido, a pressão e os caudais de alimentação eram iguais aos utilizados no exemplo 1 e a altura da região de evaporação pode ser calculada em 0,2 m.

Efectuaram-se três testes diferentes. No primeiro teste o reactor foi operado a uma acidez de 4,5 N com adição de prata e manganésio como catalisadores para originar um caudal de produção de 90 g ClO_2 /h. Os cristais eram de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ e a sua quantidade 1,10 g/g ClO_2 .

No segundo teste a normalidade foi aumentada para 6,5. Os cristais formados eram cristais de $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{s})$ numa quantidade de 1,35 g/g ClO_2 .

O terceiro teste foi efectuado a uma normalidade de 9,5. Também aqui, se formou $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ e a quantidade foi de 1,35 g/g ClO_2 .

A mistura gasosa produzida em todos os testes con



-16-

tinha uma proporção de CH_3OH para ClO_2 de 0,004 g/g, isto é, perdeu-se apenas 3% do metanol alimentado. Obteve-se nos três testes a mesma proporção de CO_2 para HCOOH que no Exemplo 1.

Exemplo 3

Efectuou-se a mesma experiência que no Exemplo 2, mas agora com a utilização de um catalisador constituído essencialmente por PbI_2 numa concentração de 50 ppm.

A acidez no reactor foi de 4,9 N e as concentrações e a pressão de alimentação foram as mesmas que no Exemplo 2.

As correntes de alimentação de metanol e cloreto foram adicionadas na região de cristalização do reactor, como no Exemplo 2.

A mistura gasosa produzida continha uma proporção de CH_3OH para ClO_2 de 0,004 g/g, isto é, perdem-se 3% do metanol. A proporção de CO_2 para HCOOH era de 1,27 isto é, o metanol foi mais eficientemente convertido em CO_2 em comparação com os exemplos anteriores. A carga total de metanol foi agora 0,11 g/g ClO_2 , apenas 63% da quantidade utilizada no Exemplo 1 e apenas 69% da quantidade utilizada no Exemplo 2. Uma vez que a contaminação da água de ClO_2 por ácido fórmico foi diminuída para metade obteve-se uma estabilidade maior.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1 - Processo de produção de dióxido de cloro, por reacção num vaso reaccional de um clorato de metal alcalino, de um ácido mineral e de um agente redutor volátil, em proporções tais que permitam produzir dióxido de cloro num meio reaccional mantido a uma temperatura compreendida entre cerca de 50°C e cerca de 100°C e sujeito a uma pressão sub-atmosférica suficiente para assegurar a evaporação da água, por meio da qual se re-

-17-

tira uma mistura de dióxido de cloro e vapor de água de uma região de evaporação do vaso reaccional e precipitação de um sal de metal alcalino a partir do ácido mineral numa região de cristalização do vaso reaccional, processo este caracterizado por o agente redutor volátil ser introduzido na região de cristalização do vaso reaccional.

2 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o ácido mineral ser o ácido sulfúrico.

3 - Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por a acidez variar desde cerca de 5 até cerca de 11 N.

4 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, 2 ou 3, caracterizado por a normalidade do ácido variar desde cerca de 5 até 7.

5 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o clorato de metal alcalino ser o clorato de sódio.

6 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o agente redutor volátil ser metanol.

7 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se adicionar cloro ao meio reaccional para manter uma concentração de cloro compreendida no intervalo de 0,001 a 0,8 moles de cloro/l.

Lisboa, 24. JUN 1987

Por EKA NOBEL AB

- O AGENTE OFICIAL -

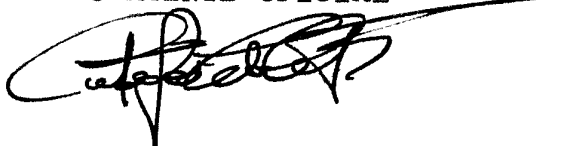


Fig. 1

