



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 019**

51 Int. Cl.:
C01B 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02795029 .4**

86 Fecha de presentación : **20.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1494967**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2005**

54 Título: **Procedimiento y kit para la producción de dióxido de cloro en mezcla con oxígeno.**

30 Prioridad: **24.12.2001 DE 101 64 106**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

73 Titular/es: **Hosni Khalaf**
Fasanenstrasse 1
30900 Wedemark, DE

72 Inventor/es: **Khalaf, Hosni**

74 Agente: **Zuazo Araluze, Alexander**

ES 2 275 019 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).

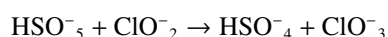
DESCRIPCIÓN

Procedimiento y kit para la producción de dióxido de cloro en mezcla con oxígeno.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de dióxido de cloro y a un kit para la producción de dióxido de cloro a partir de reactivos confeccionados utilizables.

10 El dióxido de cloro es el óxido de cloro de mayor significado técnico y se utiliza predominantemente para blanquear, desinfectar y desodorizar, sin embargo es difícil de manipular, dado que el ClO₂ en forma de gas se escapa fácilmente de la disolución y es explosivo a partir de una presión de vapor parcial de 100 mbar (20°C).

15 Ya se conoce a partir del documento DE 195 29 504 A1 un procedimiento para la producción de disoluciones de dióxido de cloro acuosas mediante la oxidación de un clorito con oxoácidos y/o aniones de oxoácidos de potenciales redox adecuados en un medio acuoso tamponado. A este respecto, se mezcla en un sistema tamponado a un valor de pH una disolución que contiene oxoácido con un valor de pH menor o igual a 5 con una disolución de clorito acuosa. Para tamponar se usan preferiblemente tampones fosfato muy problemáticos desde el punto de vista técnico en el medio ambiente. El uso descrito del ácido fosfórico como regulador de pH tiene lugar en una concentración de aproximadamente 8 g de H₃PO₄/l, lo que según los conceptos de hoy día es demasiado. El procedimiento debe realizarse en calderas con agitación o en reactores tubulares de corriente, pudiendo obtenerse las sustancias de partida
20 hipoclorito de sodio y ácido fosfórico sólo en forma líquida. El procedimiento no es adecuado de ese modo para la utilización a pequeña escala con medios fácilmente manejables. La disolución de dióxido de cloro producida con el procedimiento según los ejemplos, contiene hipoclorito, lo que echa a perder la ventaja del dióxido de cloro. Además, el procedimiento presenta la desventaja agravante de que se forman cloratos en el modo de procedimiento expuesto y en las condiciones expuestas, por ejemplo en la conducción conjunta de la disolución de hipoclorito con ácido fosfórico. Tal como se confirma experimentalmente con gran exactitud por D'Ans, J. y Freund, H.E.Z., Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61 10 (1957), la presencia simultánea de iones de hipoclorito y ácido hipoclorado libre a pH de 6,2 a 7 conduce a la formación de cloratos. Por tanto, contienen clorato tanto las disoluciones de partida de hipoclorito/hipocloradas acidificadas con ácido fosfórico como la preparación de dióxido de cloro que contiene hipoclorito/ácido hipoclorado, lo que sin embargo debe evitarse. También en la oxidación de un clorito por medio de peroxomonosulfato (mencionada como alternativa) se forman cloratos tal como se describe en la literatura:
30



35 El documento DE 195 18 464 describe comprimidos para la producción de dióxido de cloro mediante reacciones secuenciales, en las que en primer lugar se oxida el cloruro por medio de peroxomonosulfato para dar cloro y después se oxida clorito mediante el cloro formado para dar dióxido de cloro. En el documento DE 195 184 64 se usan aditivos básicos compatibles, tales como hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio decahidratado e hidrogenofosfato de disodio dodecahidratado (véase columna 2, líneas 18, 19). El dato del componente ácido "hidrogenosulfato metálico" con un contenido del 15% (véase columna 2, línea 22) se basa en que se ha expuesto convertido el contenido porcentual del Caroat en hidrogenosulfato de potasio. Esto significa que no se ha añadido adicionalmente hidrogenosulfato de sodio. Los componentes básicos mencionados anteriormente según la enseñanza del documento DE 195 194 64 neutralizan estequiométricamente al hidrogenosulfato de potasio del Caroat, de tal modo que el valor de pH de la disolución de reacción se encuentra aproximadamente en el intervalo neutro. En el caso de pH 7, la razón de concentración de inicio del clorito con respecto al ácido cloroso ascendería a 100.000:1. Sin embargo, el ácido peroxomonosulfúrico es estable sólo en el intervalo ácido y de lo contrario se desproporciona para dar ácido sulfúrico y oxígeno, por tanto el valor de pH debe permanecer durante el procedimiento completo, pero especialmente al comienzo del procedimiento, en relación con los componentes del ácido peroxomonosulfúrico, en el intervalo ácido.
45

50 En el documento WO 96/33947 se describe un procedimiento para la producción de una disolución de dióxido de cloro mezclando una disolución de clorito con peroxodisulfato de sodio en un intervalo de pH de desde 5,5 hasta 9.

55 La invención se basa en el objetivo de poner a disposición un procedimiento que puede manejarse segura y fácilmente, con el que puede producirse el dióxido de cloro nuevo en caso necesario.

60 La reacción debería poder tener lugar con un tiempo de reacción corto a temperatura reducida, es decir, no de manera obligatoria fundamentalmente por encima de la temperatura ambiente. La formación de cloro y cloratos debe evitarse. También, el procedimiento debe ser manejable a pequeña escala con medios sencillos, para que sea adecuado a pequeña escala por ejemplo para las piscinas privadas o en el campo de la desinfección de agua potable.

65 El objetivo se soluciona por medio de un procedimiento para la producción de dióxido de cloro en mezcla con oxígeno mediante la reacción de clorito con peroxomonosulfato en presencia de peroxodisulfato, preferiblemente peroxodisulfato de sodio, como iniciador redox en disolución acuosa ácida. Las conformaciones adicionales del procedimiento se señalan en las reivindicaciones dependientes.

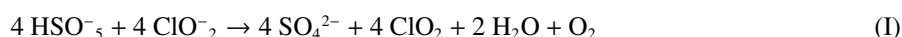
Además, se prevé para la solución del objetivo un kit para la producción de dióxido de cloro en mezcla con oxígeno, especialmente para el tratamiento del agua, que presenta disoluciones utilizables y/o composiciones secas, conteniendo una disolución utilizable o composición seca al menos una clorito y conteniendo una segunda disolución utilizable o

ES 2 275 019 T3

composición seca al menos un peroxomonosulfato en mezcla con peroxodisulfato como iniciador redox y siendo los reactivos confeccionados utilizables de tal modo, que producen mediante el mezclado una disolución acuosa ácida. Las conformaciones adicionales del kit se señalan en las reivindicaciones dependientes.

5 Por consiguiente, la invención pone a disposición un procedimiento con el que puede producirse de manera prácticamente cuantitativa dióxido de cloro tras un tiempo de reacción inferior a 30 minutos en disolución acuosa ácida a una temperatura ya por debajo de la temperatura ambiente (a partir de 10°C por debajo de 30 minutos).

10 El procedimiento utiliza la reacción de clorito con peroxomonosulfato (también denominado Caroat, sal del ácido de Caro) según la siguiente ecuación de reacción



15 en medio ácido y en presencia de un iniciador redox. Se suprimen las reacciones secundarias que concurren no deseadas.

20 La combinación peroxomonosulfato/peroxodisulfato acelera la iniciación de las reacciones redox por radicales con clorito. Los radicales formados, el anión radical de sulfato y el anión radical de peroxomonosulfato aceleran la formación de dióxido de cloro. Al final de la reacción se transforman completamente para dar sulfato o hidrogenosulfato.

25 Mediante la coordinación estequiométrica adecuada, es decir la elección de la concentración de todas las sustancias de partida, pueden mantenerse y o quedar por debajo los valores máximos en todas las sustancias/litro tras la aplicación en el agua que ha de tratarse según el reglamento del agua potable alemán (Trinkwasserverordnung) válido. Todas las sustancias de partida que se utilizan en el procedimiento pueden usarse en forma de polvo, pastillas y/o disoluciones.

El procedimiento transcurre ya sin hidrogenosulfato con rendimientos satisfactorios. Sin embargo, se prefiere la utilización de hidrogenosulfato.

30 En el caso de esta combinación tiene lugar la descomposición catalítica del producto intermedio peróxido de hidrógeno con la formación de oxígeno en estado singulete $^1\text{O}_2$ y agua con rendimientos satisfactorios y se impide la formación de cloratos.

35 La adición de hidrogenosulfato aumenta exponencialmente la acción de oxidación de peroxomonosulfato/peroxodisulfato.

En el caso del procedimiento según la invención se representa según eso el dióxido de cloro en mezcla con oxígeno mediante la reacción de clorito con peroxomonosulfato en disolución acuosa ácida en presencia del peroxodisulfato como iniciador redox, pudiéndose añadir hidrogenosulfato.

40 Como clorito se usa preferiblemente clorito de sodio, sin embargo puede usarse dado el caso otros cloritos o mezclas de los mismos.

45 Como peroxomonosulfato se usa preferiblemente peroxomonosulfato de potasio. Especialmente, puede utilizarse una sal triple de peroxomonosulfato de potasio utilizable bajo el nombre de Caroat (Degussa). Como iniciador redox se utiliza preferiblemente la sal de sodio, peroxodisulfato de sodio.

50 Como aditivos con propiedad catalítica se utilizan hidrogenosulfato, preferiblemente hidrogenosulfato de sodio. El procedimiento debe realizarse a un valor de pH entre 1,5 y 3,5. El valor de pH se ajusta preferiblemente con la ayuda del hidrogenosulfato.

55 El procedimiento puede realizarse a cualquier temperatura, preferiblemente entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición del agua, conduciendo un aumento de la temperatura a tiempos de reacción más cortos, sin embargo el ClO_2 formado también puede escaparse más fácilmente a partir de la disolución calentada. Preferiblemente, el procedimiento se realiza a temperaturas a partir de 10°C, a temperatura ambiente o a aproximadamente de 30 a 45°C. El calentamiento puede tener lugar o bien antes del comienzo de la reacción (calentamiento de las disoluciones de material de partida) o bien durante la reacción (tras la adición de las disoluciones de material de partida no calentadas). Si los reactivos se disuelven en agua caliente y no se aplica calor adicional en el transcurso de la reacción, puede ascender la temperatura de inicio del agua de manera ventajosa aproximadamente a de 75 a 95°C. Se prefiere especialmente la realización del procedimiento a la temperatura del agua como siempre del agua que va a tratarse, si ésta se encuentra a de 10 a 50°C.

65 El procedimiento descrito en este caso trabaja en medio ácido según la invención, ascendiendo el valor de pH preferiblemente a aproximadamente 2, para aumentar tanto la acción de oxidación del peroxomonosulfato, como para lograr el aumento de la concentración del ácido cloroso. La razón de concentración de inicio del clorito con respecto al ácido cloroso ($\text{P}k_a = 2$) asciende preferiblemente a 1:1. El ácido cloroso puede oxidarse de manera conocida más fácilmente que su base conjugada (clorito) para dar dióxido de cloro.

ES 2 275 019 T3

De este modo, puede eliminarse considerablemente la reacción concurrente (la formación de cloro), tal como muestran las mediciones cinéticas, que a este respecto no puede determinarse cloro. Por esta razón, no puede aumentarse el valor de pH hasta el transcurso de la reacción mediante la adición de bases.

5 Para mantener estable las disoluciones de dióxido de cloro que se obtienen a partir del procedimiento, se añade un sistema de estabilizador en el perfeccionamiento de la invención para estabilizar el valor de pH entre aproximadamente 3,5 y 6,8. A este respecto, se trata preferiblemente de al menos una de las siguientes sustancias:

10 borato, especialmente perborato, fluoruro, percarbonato, carbonato de magnesio básico o una mezcla de al menos dos de estas sustancias.

Al contrario de los procedimientos conocidos en el estado de la técnica, el procedimiento según la invención presenta muchas ventajas. La producción simultánea de oxígeno (ecuación 1) diluye el dióxido de cloro formado sin perjudicar su acción. En el procedimiento no se genera ni cloro ni cloratos, y tampoco se produce la retroconversión de clorito (mediante la reducción de dióxido de cloro para dar clorito). El procedimiento hace posible por primera vez 15 una reacción prácticamente por completo de los materiales de partida para dar dióxido de cloro; en el caso de una elección adecuada de las razones estequiométricas no pueden detectarse ni clorito ni peróxidos al final de la reacción.

También es muy ventajoso que no se usan sales de metales pesados que catalizan, que deben considerarse como 20 desventajas por su toxicidad, corrosividad, formación de depósitos poco solubles con aniones determinados o la acción de descomposición de reactivos.

En el perfeccionamiento de la invención se prevé que se produzcan disoluciones por separado de los materiales de partida y después se conduzcan juntas, produciéndose la reacción. A este respecto, una primera disolución contiene un clorito, preferiblemente clorito de sodio. Una segunda disolución contiene un peroxomonosulfato (Caroat), preferiblemente peroxomonosulfato de potasio, el iniciador redox peroxodisulfato, tal como se describió anteriormente, y dado el caso un hidrogenosulfato, con el valor de pH deseado entre 1,5 a 3,5 y puede ajustarse en cada caso de 25 manera más precisa por debajo de 5, preferiblemente hidrogenosulfato de sodio. Entonces las disoluciones se añaden juntas, se mezclan y dado el caso se calientan. A este respecto, pueden calentarse las disoluciones que se añaden juntas, o pueden calentarse las disoluciones proporcionadas por separado o producirse con agua templada o caliente y posteriormente añadirse juntas. Las disoluciones que se añaden juntas pueden removerse o agitarse para un mezclado mejor. 30

La formación simultánea del oxígeno contribuye a la dilución de la concentración de dióxido de cloro en la fase 35 gaseosa.

El dióxido de cloro en forma de gas es explosivo a partir de una concentración de 300 mg/l o al 10% en volumen. El oxígeno que se escapa diluye el dióxido de cloro en forma de gas, de tal modo que es seguro para su manipulación, especialmente en sistemas cerrados, por ejemplo reactores, recipientes de reserva. En este procedimiento se produce 40 una cantidad de oxígeno aproximadamente de 10 veces mayor, que la que corresponde a la solubilidad del oxígeno en agua (aproximadamente 0,04 g/l). La fase gaseosa (sobre la disolución de dióxido de cloro en el sistema cerrado) se compone aquí aproximadamente del 20% de oxígeno y del 80% de dióxido de cloro.

Se determinó además, que las disoluciones de dióxido de cloro, que se produjeron a temperaturas superiores a 45 30°C, presentan una durabilidad mayor o estabildades aún mejores.

Preferiblemente, o bien se calientan las disoluciones que se añaden juntas, se calientan ambas disoluciones que se proporcionan y posteriormente se añaden juntas, o bien se producen las disoluciones con agua caliente.

50 Las siguientes formas de realización se consideran como especialmente ventajosas:

- Se añaden en agua clorito, Caroat, hidrogenosulfato y peroxodisulfato y se calienta la disolución. Alternativamente, también pueden añadirse en agua de templada a caliente y posteriormente aún sólo se remueven o se mezclan. 55

- Se disuelve clorito en agua en una primera disolución, se disuelven Caroat e hidrogenosulfato en agua en una segunda disolución, se añaden juntas las dos disoluciones y se calientan. Además, se añade a la segunda disolución un peroxodisulfato.

60 - Se disuelve clorito en agua, se comprimen juntos en seco Caroat, peroxodisulfato e hidrogenosulfato, se añaden a la disolución el comprimido o la pastilla, que se calienta y dado el caso se agita.

La invención comprende además kits, en los que el procedimiento puede realizarse con ayuda de disoluciones confeccionados previamente utilizables. 65

El kit según la invención para la producción de dióxido de cloro en mezcla con oxígeno comprende disoluciones utilizables y/o composiciones secas, conteniendo una disolución utilizable o composición seca al menos un clorito y conteniendo una segunda disolución utilizable o composición seca al menos un peroxomonosulfato y un peroxodisul-

ES 2 275 019 T3

fato y siendo los reactivos confeccionados utilizables de tal modo, que producen mediante el mezclado una disolución acuosa ácida.

5 Tras el transcurso de la reacción puede aumentarse el valor de pH de la disolución final de dióxido de cloro mediante la adición de preparaciones de carbonatos alcalinos, carbonatos alcalinotérreos o fosfatos alcalinos en forma líquida, polvo o en forma de pastillas preferiblemente hasta un pH de 5,0 - 6,5.

10 Dentro del kit se encuentran las disoluciones utilizables en recipientes adecuados para ello y se mezclan en un recipiente de mezcla en caso de necesidad, para la realización del procedimiento. Como recipiente de mezcla puede preverse uno de los recipientes de disolución, en el que se añade la otra disolución. Los volúmenes de los recipientes se seleccionan correspondientemente. Los kits pueden utilizarse además muy bien en las instalaciones para la producción continua o periódica de dióxido de cloro. Esto es posible sin una adaptación especial de las instalaciones.

15 También pueden utilizarse preparaciones secas, de tal modo que el kit contiene o bien al menos dos preparaciones secas, que se disuelven en agua juntas para la realización del procedimiento o bien una preparación seca y una disolución utilizable.

20 Las preparaciones secas pueden encontrarse como comprimidos o pastillas o como polvo o producto granulado empaquetado en porciones.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de dióxido de cloro en mezcla con oxígeno mediante la reacción de un clorito con peroxomonosulfato en presencia de peroxodisulfato como iniciador redox en disolución acuosa ácida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usa como iniciador redox peroxodisulfato de sodio.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se realiza la reacción a un valor de pH entre 1,5 y 3,5.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se realiza en presencia de al menos una sal ácida, preferiblemente de un hidrogenosulfato.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se proporciona una primera disolución, que contiene un clorito, preferiblemente clorito de sodio, se proporciona una segunda disolución, que contiene un peroxomonosulfato (Caroat), preferiblemente peroxomonosulfato de potasio, peroxodisulfato y opcionalmente hidrogenosulfato, preferiblemente hidrogenosulfato de sodio, se añaden juntas y se mezclan las disoluciones.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque se calientan las disoluciones que se añaden juntas.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque se calientan y posteriormente se añaden juntas las dos disoluciones que se proporcionan.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque se producen las disoluciones con agua caliente.
- 30 9. Kit para la producción de dióxido de cloro en mezcla con oxígeno, especialmente para el tratamiento del agua, que presenta disoluciones acuosas utilizables y/o composiciones secas, que se prevén para la disolución en agua, conteniendo una disolución utilizable o composición seca al menos un clorito y conteniendo una segunda disolución utilizable o composición seca al menos un peroxomonosulfato en mezcla con al menos peroxodisulfato como iniciador redox y siendo los reactivos confeccionados utilizables de tal modo, que producen mediante el mezclado una disolución acuosa ácida.
- 35 10. Kit según la reivindicación 9, **caracterizado** porque al menos una de las disoluciones o composiciones secas contiene además hidrogenosulfato.
- 40 11. Kit según la reivindicación 9 ó 10, **caracterizado** porque se encuentran las composiciones secas en forma de comprimidos o pastillas.

45

50

55

60

65